

УДК 535.33+517.615.5

ОБРАБОТКА ДИСКРЕТНЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМА ИНТЕГРАЛЬНОЙ АППРОКСИМАЦИИ

А.В. Кривых, В.С. Сизиков

Рассматривается обратная задача спектроскопии – восстановление дискретных спектров по измеренному спектру и аппаратной функции спектрометра путем решения системы линейно-нелинейных уравнений алгоритмом интегральной аппроксимации. Приведен численный пример, показывающий, что эффективное решение данной задачи позволяет повысить разрешающую способность спектрометра.

Ключевые слова: обратная задача спектроскопии, система линейно-нелинейных уравнений, алгоритм интегральной аппроксимации, разрешающая способность спектрометра, дискретные спектры.

Введение

Спектральный анализ широко используется для качественного и количественного исследования веществ [1–7]. Он основан на изучении спектров излучения, поглощения, отражения, комбинационного рассеяния света и люминесценции. Области его применения являются физика, астрофизика, томография, металлургия, химия и т.д.

Под спектром $u(\nu)$ подразумевается зависимость интенсивности излучения u от частоты ν . Спектры бывают непрерывные, дискретные, полосатые и комбинированные. Для разложения излучения в спектр и его регистрации используются оптические спектральные приборы [2, С. 703].

Чтобы повысить разрешающую способность спектрометра, а значит, и качество спектрального анализа, можно использовать физико-техничко-коммерческий путь (использовать более совершенный и дорогой спектрометр) или более экономичный математико-компьютерный путь (выполнить обработку результатов измерений).

Целью данной работы является разработка методики и программного обеспечения для обработки дискретных спектров (решения обратной задачи спектроскопии) – восстановления истинного дискретного спектра по измеренному спектру и известной аппаратной функции спектрометра путем решения системы линейно-нелинейных уравнений (часть неизвестных входит в систему линейно, а часть – нелинейно) алгоритмом интегральной аппроксимации в рамках системы MatLab.

Задача восстановления спектра называется обратной задачей спектроскопии [1, 3, 4, 6, 7] или задачей редукции к идеальному спектру [1, 4, 7] и является одним из вариантов редукционной проблемы Рэлея [4, 7].

Постановка задачи

Измеренный спектрометром (например, интерферометром Фабри–Перо [2, 5]) спектр $u(\nu)$ обычно отличается от истинного спектра $z(\nu)$, во-первых, большей сглаженностью (не разрешены близкие линии – результат воздействия аппаратной функции спектрального прибора $K(\nu, \nu')$ [3–5, 7]), а, во-вторых, зашумленностью (слабые линии «тонут» в шуме – результат случайных погрешностей измерений [1, 3, 4, 7]).

Можно дать следующее определение аппаратной функции [1; 2, С. 704; 4–7]. Аппаратной функцией, АФ (спектральной чувствительностью, функцией пропускания, частотной характеристикой), спектрометра $K(\nu, \nu')$ называется реакция спектрометра (в виде измеренной интенсивности) на дискретную линию единичной интенсивности и частоты ν' при настройке спектрометра на частоту ν .

Фиксируя ν и изменяя ν' , получим некоторую зависимость $K(\nu, \nu')$ в виде кривой (рис. 1). Аналогичные кривые получим для других значений ν . В результате получим двухмерную функцию $K(\nu, \nu')$.

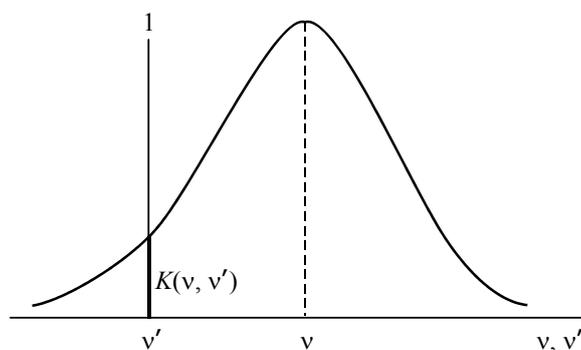


Рис. 1. Зависимость $K(\nu, \nu')$ при некотором фиксированном ν

Чем шире $K(v, v')$, тем более заглаженным будет измеренный спектр $u(v)$ по сравнению с истинным спектром $z(v)$. В случае дискретного спектра, когда искомый спектр $z(v)$ состоит из отдельных почти монохроматических спектральных линий, характеризуемых их частотами и интенсивностями, задача восстановления истинного спектра описывается следующими соотношениями:

$$\sum_{j=1}^n K(v_i, v'_j) z_j + F = \tilde{u}(v_i), \quad i = \overline{1, m}, \quad c \leq v_i \leq d, \quad (1)$$

где z_j – амплитуда (интенсивность) j -й линии; v'_j – ее частота; n – число линий; v_i – дискретный отсчет частоты настройки спектрометра v ; m – число отсчетов; $[c, d]$ – диапазон частот; $\tilde{u}(v_i) = u(v_i) + \delta u(v_i)$, δu – случайная компонента шума измерений; F – детерминированная компонента шума (фон).

В (1) известны $\tilde{u}(v_i)$, $K(v, v')$, v_i , c , d , m , а искомыми являются z_j , v'_j , n , F . Соотношения (1) образуют систему линейно-нелинейных уравнений (СЛНУ), поскольку часть неизвестных (z_j и F) входит линейно, а часть (v'_j) – нелинейно.

Система (1) может рассматриваться и как система нелинейных уравнений (СНУ) и в этом случае ее можно решать известными методами решения СНУ – методом Ньютона–Канторовича, градиента, хорд, проекций градиента, оврагов и др. [8, 9]. Однако эти методы не учитывают специфику системы (в результате потребуются повышенное компьютерное время и память для ее решения, повысится вероятность появления ложных линий – корней нелинейной системы и т.д.) и оставляют открытым вопрос о числе спектральных линий n .

Для решения системы (1) можно воспользоваться методами, предназначенными для решения СЛНУ, например, методом Прони [10], алгоритмом Пиблза–Берковича [11], алгоритмом Фальковича–Коновалова [12], но они либо ориентированы на специальный тип СЛНУ, либо оказываются весьма неточными, либо являются слишком громоздкими.

Можно использовать так называемый метод переменных проекций (the variable projection method) Голуба–Хегланда–Муллена [13], в котором также решается СЛНУ, однако для отыскания частот используется нелинейный метод (типа Гаусса–Ньютона).

Алгоритм интегральной аппроксимации

Для эффективного решения СЛНУ (1), учитывающего ее специфику, воспользуемся алгоритмом интегральной аппроксимации [4, 7, 14–16], который учитывает особенности этой системы и который уже продемонстрировал свою эффективность в обработке сигналов [15]. Согласно данному алгоритму, реализуется следующая последовательность действий.

1. Решается интегральное уравнение (ИУ) Фредгольма I рода

$$\int_a^b K(v, v') z(v') dv' = \tilde{u}(v), \quad c \leq v \leq d \quad (2)$$

методом регуляризации Тихонова [4, 17] с заниженным значением параметра регуляризации α (это необходимо для разрешения близких линий). В результате будет получено решение $z_\alpha(v')$, в котором могут разрешиться близкие линии, но из-за пониженности α также возникнут ложные флуктуации–линии.

2. В полученном решении $z_\alpha(v')$ на основе дополнительной информации выделяется ограниченное количество ($L \leq N$) наиболее мощных максимумов, причем N задается так, чтобы $N \geq n$, где n – предполагаемое число линий. Фиксируются частоты наиболее мощных максимумов \tilde{v}'_j , $j = \overline{1, L}$.

3. Решается уточняющая система линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)

$$\sum_{j=1}^L K(v_i, \tilde{v}'_j) \tilde{z}_j + \tilde{F} = \tilde{u}(v_i), \quad i = \overline{1, m}, \quad c \leq v_i \leq d, \quad (3)$$

методом наименьших квадратов Гаусса относительно L , интенсивностей \tilde{z}_j и фона \tilde{F} .

4. Оставляются лишь те линии, значения интенсивностей \tilde{z}_j которых преодолели некоторый априори заданный барьер Z (обычно ложные максимумы принимают отрицательные значения или значения, близкие к нулю).

Достоинством алгоритма является то, что наиболее сложная часть задачи – определение значений нелинейно входящих параметров (частот спектральных линий \tilde{v}'_j) – решается линейно, а именно, путем решения линейного ИУ (2).

Метод регуляризации Тихонова

Задача решения уравнения (2) является некорректной [3, 4, 7, 17] (если решать уравнение (2), например, методом квадратур, то в качестве решения получим так называемую «пилу» [4, С. 182; 7, С. 205] – крайне неустойчивое решение). Исходя из этого, для его устойчивого решения необходимо применение устойчивых методов, например, метода регуляризации Тихонова [3, 4, 7, 9, 17].

Применительно к интегральному уравнению Фредгольма I рода (типа (2))

$$Ay \equiv \int_a^b K(x,s)y(s)ds = f(x), \quad c \leq x \leq d,$$

метод регуляризации Тихонова сводится к решению интегрального уравнения

$$\alpha y_\alpha(t) + \int_a^b R(t,s)y_\alpha(s)ds = F(t), \quad a \leq t \leq b,$$

где $\alpha > 0$ – параметр регуляризации, а новое ядро и новая правая часть равны

$$R(t,s) = R(s,t) = \int_c^d K(x,t)K(x,s)dx, \quad F(t) = \int_c^d K(x,t)f(x)dx.$$

Численный пример

В рамках системы MatLab7 разработано программное обеспечение для восстановления дискретных спектров, реализующее алгоритм интегральной аппроксимации, а также решен модельный пример [4, С. 89; 7, С. 220].

В нем истинный спектр задавался в виде семи дискретных спектральных линий с амплитудами (в условных единицах) $z_1 = 4,4, z_2 = 4,6, z_3 = 1,1, z_4 = 3,2, z_5 = 3,2, z_6 = 2,8, z_7 = 3,6$ и частотами (также в условных единицах) $\nu'_1 = 2,28, \nu'_2 = 2,36, \nu'_3 = 2,95, \nu'_4 = 3,02, \nu'_5 = 3,56, \nu'_6 = 3,64, \nu'_7 = 3,69$.

АФ спектрометра задавалась частотно-неинвариантной (ширина K уменьшается с увеличением частоты настройки спектрометра ν) функцией

$$K(\nu, \nu') = 0,9 \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu')^2}{2\sigma^2(1 - 0,16\nu)}\right),$$

где $\sigma = 0,05$. Значение детерминированной компоненты шума (фона) было взято $F = 0,2$, а случайная компонента шума измерений имела среднеквадратическое отклонение (СКО) [18], равное 0,05 (2%).

На рис. 2 представлены истинный дискретный (линейчатый) спектр $z(\nu)$, состоящий из 7 линий, измеренный (экспериментальный) спектр без шума $u(\nu)$ и с шумом $\tilde{u}(\nu)$, а также АФ спектрометра $K(\nu, \nu')$ на низкой и высокой частотах. Видим, что истинный спектр $z(\nu)$ содержит близкие линии (две слева, две посередине и три справа), которые в измеренном спектре $u(\nu)$ не разрешаются.

Применив алгоритм интегральной аппроксимации для восстановления истинного спектра, сначала решаем ИУ (2) методом регуляризации Тихонова при $\alpha = 10^{-6}$. Полученное регуляризованное решение $z_\alpha(\nu)$ приведено на рис. 3. В нем разрешились все истинные спектральные линии, однако появилось много ложных линий (максимумов).

Взяв в регуляризованном решении $z_\alpha(\nu)$ первые $L = 12$ наиболее мощных максимумов, решаем уточняющую СЛАУ (3) относительно $L + 1 = 13$ неизвестных (12 амплитуд \tilde{z}_j и фона F) методом наименьших квадратов Гаусса. На рис. 3 отмечены полученные значения \tilde{z}_j . Видим, что все ложные максимумы получили отрицательные значения или значения, близкие к нулю (в качестве барьера для отфильтровывания ложных линий использовался порог Z , равный 20% от полученного значения фона F , т.е. $Z = 0,2F$), а истинные максимумы получили значения \tilde{z}_j , весьма близкие к точным значениям амплитуд z_j .

В результате можно констатировать, что в модельном примере все 7 спектральных линий разрешились и с приемлемой точностью определились их частоты $\tilde{\nu}'_j$ и интенсивности \tilde{z}_j , причем ни одна линия не потерялась и ни одна ложная линия не появилась, хотя помехо-сигнальная ситуация была выбрана специально сложной, чтобы продемонстрировать возможности алгоритма интегральной аппроксимации.

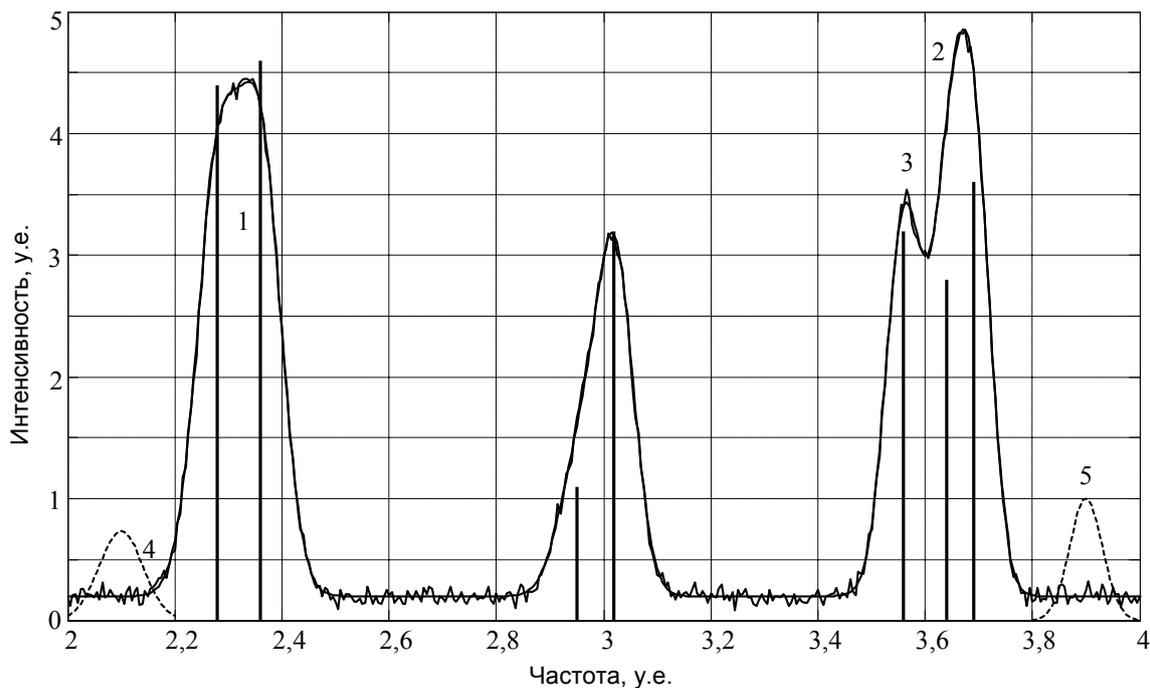


Рис. 2. Численный пример. Прямая задача. По оси абсцисс – частота ν , по оси ординат – z, u, \tilde{u} и K (в условных единицах): 1 – истинный дискретный спектр $z(\nu)$; 2 – заглаженный спектр $u(\nu)$; 3 – заглаженный и зашумленный спектр $\tilde{u}(\nu)$; 4 – $K(2,1, \nu')$ – АФ на низкой частоте; 5 – $K(3,9, \nu')$ – АФ на высокой частоте

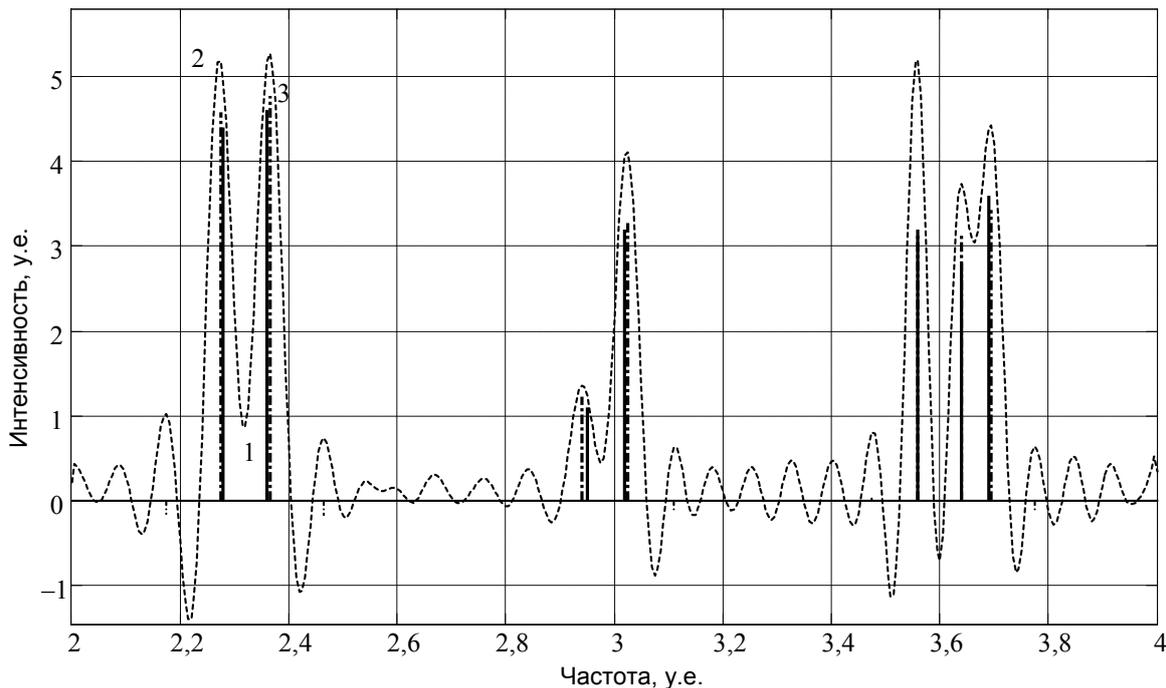


Рис. 3. Численный пример. Обратная задача. По оси абсцисс – частота ν , по оси ординат – z (в условных единицах): 1 – истинный спектр $z(\nu)$ (вертикальные сплошные линии); 2 – регуляризованное решение $z_\alpha(\nu)$ (пунктир); 3 – восстановленный спектр $z_j(\nu)$ (вертикальные штрих-пунктирные линии)

Заключение

Решение модельных примеров демонстрирует большие возможности и высокую эффективность примененной методики. В результате имеет место повышение разрешающей способности спектрометра, а, значит, и качества спектрального анализа (разрешение близких линий, выделение слабых линий из шума и т.д.) путем математико-компьютерной обработки спектров. Спектрометр может быть состыкован

с компьютером с заложенным в него программным обеспечением или дополнен специализированным вычислительным устройством, реализующим рассмотренный алгоритм обработки спектров. При этом можно использовать несовершенный (и недорогой) спектрометр, но за счет математико-компьютерной обработки получить практически столь же качественные результаты, как с помощью более совершенного (и более дорогого). Под термином «более совершенный» подразумевается спектрометр с более узкой аппаратной функцией, что позволяет разрешать близкие и (или) слабые линии в спектре без его математической обработки.

Следует отметить, что примененный алгоритм решения обратной задачи спектроскопии в случае дискретных спектров является универсальным и может быть использован для восстановления заглаженных и зашумленных спектров в различных областях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00034).

Литература

1. Раутиан С.Г. Реальные спектральные приборы // Успехи физических наук. – 1958. – Т. 66. – Вып. 3. – С. 475–517.
2. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – 944 с.
3. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 204 с.
4. Сизиков В.С. Математические методы обработки результатов измерений. – СПб: Политехника, 2001. – 240 с.
5. Ландсберг Г.С. Оптика: Учебное пособие для вузов. – 6-е изд. – М.: Физматлит, 2006. – 848 с.
6. Сизиков В.С., Кривых А.В. Использование способа моделирования при решении обратной задачи спектроскопии методом регуляризации // Изв. вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 44–51.
7. Сизиков В.С. Обратные прикладные задачи и MatLab. – СПб: Лань, 2011. – 247 с.
8. Химельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 536 с.
9. Гончарский А.В., Черепашук А.М., Ягола А.Г. Численные методы решения обратных задач астрофизики. – М.: Наука, 1978. – 336 с.
10. Кей С.М., Марпл С.Л. Современные методы спектрального анализа (обзор) // Труды Ин-та инж. по электротехнике и радиоэлектрон. – 1981. – Т. 69. – № 11. – С. 5–51.
11. Пиблз, Беркович. Многолучевой моноимпульсный радиолокатор // Зарубежн. радиоэлектроника. – 1969. – № 10.
12. Фалькович С.Е., Коновалов Л.Н. Разрешение неизвестного числа сигналов // Радиотехника и электроника. – 1982. – Т. 27. – № 1. – С. 92–97.
13. Mullen K.M., van Stokkum I.H.M. The variable projection algorithm in time-resolved spectroscopy, microscopy and mass spectrometry applications // Numerical Algorithms. – 2009. – V. 51. – № 3. – P. 319–340.
14. Сизиков В.С. О моделировании некоторых некорректных задач с использованием принципов подобия // Электрон. моделирование. – 1981. – № 6. – С. 3–8.
15. Сизиков В.С. Обобщенный метод редукции измерений. I, III // Электрон. моделирование. – 1991. – Т. 13. – № 4. – С. 7–14; № 6. – С. 3–9.
16. Верлань А.Ф., Сизиков В.С., Мосенцова Л.В. Метод вычислительных экспериментов для решения интегральных уравнений в обратной задаче спектроскопии // Электрон. моделирование. – 2011. – Т. 33. – № 2. – С. 3–12.
17. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. – Киев: Наукова думка, 1986. – 544 с.
18. Дайнеко М.В., Сизиков В.С. Восстановление смазанных под углом и зашумленных изображений без учета граничных условий // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2010. – № 4 (68). – С. 28–32.

Кривых Александр Владимирович – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, krivykh1987@mail.ru

Сизиков Валерий Сергеевич – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, sizikov2000@mail.ru