

А.Е. БАРОНОВ

## СНИЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ШУМОВ НА ИНТЕРПРЕТАЦИЮ СПЕКТРОВ В ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

## Введение

В настоящее время Фурье-спектрометры применяются во многих прикладных и фундаментальных исследованиях [1]. Для любых приложений принципиальным является вопрос о природе, характере шума в получаемых спектрах и методы борьбы с ними. Измеряемая Фурье-спектрометром интерферограмма представлена конечным числом дискретных значений  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , регистрируемых через равные интервалы оптической разности хода. В силу отличий реального Фурье-спектрометра от идеального данные значения отличаются от истинных  $S_1, S_2, \dots, S_n$ . Искажения интерферограммы можно разделить на систематические (воспроизводящиеся от скана к скану) и случайные (не воспроизводящиеся). В литературе большое внимание уделено борьбе с систематическими искажениями (например устранение влияния систематической ошибки определения  $i$ -той фазы [5]). Известно, что случайные искажения (шумы) могут приводить к тому, что в полученном спектре появляются коррелированные шумы. Однако обычно ограничиваются только констатацией этого факта [2]. Случай, когда шумы в разных точках скоррелированы, является нетипичным для многих приложений (например, появление такого шума в спектре, полученном на дисперсионном спектрометре, говорит о том, что прибор никуда не годится), но не для Фурье-спектроскопии. Поэтому в данной статье предлагается относительно простой метод уменьшения влияния такого шума на точность определения концентрации индивидуальных веществ по спектрам поглощения, а также несколько способов определения корреляционной функции. Улучшение точности достигается за счет того, что подгонка теоретического спектра к экспериментальному производится не непосредственно в полученном спектре, а после выполнения дискретного Фурье-преобразования. Ниже можно найти математическое обоснование такого метода, здесь же поясним смысл наших действий: пусть

исходная интерферограмма есть  $S(\delta)$ , тогда найденный спектр есть  $X(\nu)$  (Фурье-преобразование от  $S(\delta)$ ). Если заданное вещество имеет ярко выраженный спектр поглощения от  $\nu_{\min}$  до  $\nu_{\max}$ , то только спектр в этой области имеет значение для определения концентрации.  $S(\delta)$  также несет в себе всю информацию о спектре поглощения, однако в ней отделить "лишнюю часть" нужно по-другому. А именно, нужно произвести Фурье-преобразование, домножить результат на функцию, которая есть единица внутри интересующего нас интервала частот и ноль вне этого интервала (прямоугольная функция), а затем выполнить обратное Фурье-преобразование. В силу свойств Фурье-преобразования это эквивалентно свертке интерферограммы с Фурье-преобразованием от прямоугольной функции ( $\text{sinc}(z)$ ).

Теперь перед нами встает вопрос, что лучше: подгонка экспериментального спектра под теоретический спектр или подгонка экспериментальной интерферограммы к теоретической интерферограмме? И хотя с точки зрения математики это совершенно эквивалентно (спектр и интерферограмма связаны взаимнооднозначно), оказывается, что проще и быстрее второй подход, поскольку при этом мы работаем с интерферограммой, которую получаем непосредственно в эксперименте. Таким образом, именно такой анализ следует считать наиболее естественным в Фурье-спектроскопии.

## Источники шумов

Случайный процесс есть случайная функция от независимой переменной  $t$ . Для описания такого процесса удобно пользоваться корреляционной функцией [3]  $R(t_1, t_2) = M[x(t_1)x(t_2)]$ , где  $M$  означает усреднение по множеству наблюдений. Если  $R(t_1, t_2)$  есть функция от  $\tau = t_1 - t_2$ , т.е. свойства шума не зависят от начальной точки (шум типа 1) то преобразование Фурье от случайной функции  $x(t)$  есть случайная функция  $\phi(\omega)$  с корреляци-

онной функцией  $\Phi(\omega_1, \omega_2)$

$$\Phi(\omega_1, \omega_2) = \int R(\tau) \exp(-i\omega_1 \tau) d\tau \delta(\omega_1 - \omega_2) = \Phi(\omega_1) \delta(\omega_1 - \omega_2).$$

Обратно, если  $R(t_1, t_2) = R(t_1) \delta(t_1 - t_2)$  (шум типа 2), то

$$\Phi(\omega_1, \omega_2) = \int R(t) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) dt = \Phi(\omega_1 - \omega_2)$$

(соотношения Хинчина - Винера). Особо отметим случай, когда  $R(t_1, t_2) = \delta(t_1 - t_2)$  (шум типа 3 или белый шум), для которого  $\Phi(\omega_1, \omega_2) = \delta(\omega_1 - \omega_2)$ .

Применительно к Фурье-спектроскопии данные соотношения означают, что скоррелированные шумы в интерферограмме дают нескоррелированные шумы в спектре (причем средний квадрат шума может зависеть от длины волны). Наоборот, зависимость квадрата шума в интерферограмме от фазы приводит к появлению скоррелированных шумов в спектре.

Рассмотрим основные источники шумов в Фурье-спектроскопии.

1) Нелинейность регистрирующей системы. В данном случае регистрируемую интерферограмму  $I(\delta_n)$  можно представить в виде  $I_r(\delta_n) = G(I(\delta_n))$ , где  $G$  - характеристика регистрирующей системы. Если  $I_r(\delta_n)$  регистрируется с погрешностью  $\Delta I(\delta_n)$ , и  $\Delta I(\delta_n) \ll I(\delta_n)$ , то  $I_r(\delta_n) = G(I(\delta_n)) + (\partial G / \partial I)(I(\delta_n)) \Delta I(\delta_n)$ . В случае слабой нелинейности  $I_r(\delta_n) = I(\delta_n) + aI^2(\delta_n) + (1 + 2aI(\delta_n)) \Delta I(\delta_n)$ .

2) Ошибки определения оптической разности хода.  $I_r(\delta_n) = I(\delta_n + \Delta_n)$  следуя (2) представим  $\Delta_n$  в виде  $\Delta_n = \Delta^0 + \Delta_n^1 + \Delta_n^2$ ,  $\Delta^0$  - постоянный фазовый сдвиг.  $\Delta_n^1$  - случайный фазовый сдвиг.  $\Delta_n^2$  - систематическая погрешность. Приближенно  $I_r(\delta_n) = I(\delta_n) + (\partial I / \partial \delta)(\Delta^0 + \Delta_n^1 + \Delta_n^2)$ .

3) Нарушение юстировки при движении зеркала. Регистрируемую интерферограмму представим в виде  $I_r(\delta_n) = I(\delta_n) F(\delta_n)$ ,  $F(\delta_n)$  опять представим в виде суммы чисто случайной функции  $F_1(\delta_n)$  и систематической (повторяющейся от скана к скану) части  $F_2(\delta_n)$ .

4) Шумы фотосопротивления и шумы квантования АЦП будем считать их чисто случайными нескоррелированными шумами.

Таким образом можно считать, что регистрируемую интерферограмму можно представить в виде  $I_r(\delta_n) = L(I(\delta_n)) + L_1(I(\delta_n)) \Delta_n$ , где  $L, L_1$  - операторы,  $\Delta_n$  - шум, не воспроизводящийся от скана к скану и средний квадрат которого не зависит от  $n$ . Отличия  $L$  от единичного оператора может обуславливать серьезные искажения спектра (много большие, чем случайные шумы). В [5] показано как можно уменьшить такие искажения за счет анализа деформации контура хорошо известной изолированной

узкой линии. Будем считать, что  $L=1$  (т.е. либо отличие  $L$  от единицы мало, либо проделана процедура восстановления всего спектра по "хорошо известным кускам", подобная описанной в [5]). Остановимся подробнее на случайных шумах. Дополнительно предположим, что они некоррелированы, т.е. функция корреляции имеет вид  $R(\delta_i, \delta_j) = L_1^2(I(\delta_i)) \sigma^2(\Delta) \delta_{ij}$ , где  $\sigma^2(\Delta)$  - дисперсия  $\Delta$ .  $\delta_{ij}$  - дельта-символы Кронекера. Согласно соотношению Хинчина-Винера такие шумы при взятии Фурье-преобразования трансформируются в шумы с корреляционной функцией (с точностью до множителя)

$$\Phi(v_1, v_2) = \sum_n L_1^2(I(\delta_n)) \exp(-i(v_1 - v_2)\delta_n) = \Phi(v_1 - v_2).$$

Данная формула позволяет находить вид корреляционной функции при определенных предположениях относительно  $L_1$  и виде спектра. Кроме того, она показывает, что нескоррелированный шум в спектре может возникать только если  $L_1(I) = \text{const}$  (единственным примером такого шума из разобранных выше является шум квантования АЦП).

### Метод учета функции корреляции

Предположим, что необходимо измерить концентрацию вещества с известным спектром по спектру поглощения. Для этого достаточно ограничиться лишь небольшим участком спектра от  $\nu_{\min}$  до  $\nu_{\max}$ , где данное вещество имеет сильные линии поглощения. В данном диапазоне нам известен ряд экспериментальных значений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  при частоте  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$  соответственно. Обозначим значения теоретического спектра при тех же частотах за  $s_1, s_2, \dots, s_n$ . Необходимо найти с какой долей заданный спектр, т.е.  $\{s_i\}$  входит в экспериментальный, т.е.  $\{x_i\}$ .

Рассмотрим кратко математическую сторону вопроса: Пусть  $x_i = as_i + y_i$ , где  $y_i$  - нескоррелированы и распределены по Гауссу, причем дисперсия  $y_i$  есть  $\sigma_i$ . Тогда функция плотности вероятности вектора  $x$  запишется в виде [4]

$$\rho(x_1, x_2, \dots, x_n; a, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sigma_1^{-\frac{1}{2}} \sigma_2^{-\frac{1}{2}} \dots \sigma_n^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (x_i - as_i)^2\right).$$

В качестве оценки неизвестного параметра  $a$  возьмем оценку метода максимального правдоподобия. Эта оценка по определению соответствует максимуму функции плотности вероятности, что эквивалентно минимизации

$L = \sum_i b_i (x_i - as_i)^2$ , где  $b_i = 1/\sigma_i^2$  т.е. методу наименьших квадратов.

Если про вид распределения  $y_i$  ничего не известно, естественно все же попытаться минимизировать  $L$  при некоторых фиксированных весовых коэффициентах  $b_i$ . Тогда из условия обращения в ноль  $\partial L/\partial a$  получим

$$a = \frac{\sum_i b_i x_i s_i}{\sum_i b_i s_i^2}, \quad (1)$$

коэффициент  $a$ , определяемый формулой (1) можно рассматривать как случайную величину. Нетрудно найти дисперсию  $a$ . Мы найдем ее в случае, когда  $a=0$ , т.е. сигнал есть чисто случайная величина:

$$\sigma a^2 = \frac{M\left[\sum_i b_i x_i s_i^2\right]}{\left(\sum_i b_i s_i^2\right)^2} = \frac{M\left[\sum_i b_i^2 x_i^2 s_i^2 + 2\sum_i \sum_k b_i b_k x_i x_k s_i s_k\right]}{\left(\sum_i b_i s_i^2\right)^2}$$

(во втором члене суммирование только по  $i$  не равно  $k$ ), учитывая, что  $M[x_i x_j] = 0$  при  $i$  не равно  $j$ , получим в итоге

$$\sigma a^2 = \frac{\sum_i b_i^2 s_i^2 \sigma_i^2}{\left(\sum_i b_i s_i^2\right)^2} \quad (2)$$

У нас еще остался произвол в выборе  $b_i$  и его естественно использовать для снижения  $\sigma a$ . Необходимое условие минимума  $\sigma a^2$  по  $b_m$  запишется в виде:

$$\frac{\partial \sigma a^2}{\partial b_m} = \frac{2b_m s_m^2 \sigma_m^2 \sum_i b_i s_i^2 - 2s_m^2 \sum_i b_i^2 s_i^2 \sigma_i^2}{\left(\sum_i b_i s_i^2\right)^3} = 0$$

$$2 \frac{\sum_i b_i s_i^2 s_m^2 (\sigma_m^2 b_m - \sigma_i^2 b_i)}{\left(\sum_i b_i s_i^2\right)^3} = 0,$$

отсюда  $b_i = 1/\sigma_i^2$ . Формула для  $a$  приобретает вид:

$$\sigma a^2 = \sum (s_i^2 / \sigma_i^2)^{-1}. \quad (3)$$

Перейдем теперь к случаю скоррелированных шумов. Пусть  $x_i = as_i + y_i$ , где  $y_i$  - случайные скоррелированные величины с функцией корреляции  $R(y_i, y_j) = R_{ij} = R(i-j)$ . В частности  $\sigma_i^2 = R(0)$  не зависит от  $i$  и в методе наименьших квадратов естественно выбрать единичные весовые коэффициенты (хотя  $a$  уже нельзя искать по формуле (2)). Можно предложить другой подход. Применим метод наименьших квадратов не к самому спектру, а к Фурье-преобразованию от спектра. Пусть результат дискретного Фурье-преобразования от  $s$  и  $x$  есть  $S$  и  $X$  соответственно ( $S_i$  и  $X_i$  комплексные величины). Основная идея заключается в том, что после Фурье-преобразования  $y_i$  превратятся в  $Y_i$ , которые будут нескоррелированы, а  $\sigma Y_i$  согласно соотношениям Хинчина-Винера является Фурье-преобразованием от функции корреляции  $R(i-j)$ . Итак, найдем, с какой долей  $S_i$  входит в  $X_i$ . Будем искать значение  $A$ , минимизирующее функционал  $L = \sum_i B_i (X_i - AS_i)(X_i - AS_i)^*$  при фиксированных  $B_i$ . С учетом комплексности  $S_i$  и  $X_i$  формулы для  $A$  и  $\sigma A$  примут вид:

$$A = \frac{\sum B_i X_i S_i^*}{\sum B_i S_i S_i^*} \quad (4)$$

$$\sigma A^2 = \frac{\sum B_i^2 S_i S_i^* \sigma Y_i^*}{\left(\sum B_i S_i S_i^*\right)^2}. \quad (5)$$

Оптимальными являются  $B_i = 1/\sigma Y_i^2$  при этом

$$\sigma A^2 = \sum (S_i S_i^* / \sigma Y_i^*)^{-1}. \quad (6)$$

Значение  $a$ , полученное по формуле (1) с единичными весовыми коэффициентами, в силу равенства Парсеваля совпадает с  $A$ , вычисленным по формуле (4) при  $B_i = 1$ . Действительно,  $\sum X_i S_i^* = \sum x_i s_i^*$  и  $\sum S_i S_i^* = \sum s_i s_i^*$ .

Таким образом выигрыш в точности (отношение дисперсий  $\sigma a$  с единичными  $b_i$  и  $\sigma A$  с оптимальными  $B_i$ ) есть

$$\frac{\sigma a^2}{\sigma A^2} = \frac{\sum \left(\frac{S_i S_i^*}{\sigma Y_i^*}\right) \sum (S_i S_i^* \sigma Y_i^*)}{\left(\sum S_i S_i^*\right)^2}.$$

Данное отношение может принимать значения

от 1 (нет выигрыша) до  $+\infty$  в зависимости от корреляционной функции и вида  $S_1$ .

### Методы получения корреляционной функции

Отметим, что Фурье-преобразование как от получаемого, так и от искомого спектров комплексны. В то же время искомое значение  $A$  вещественно в силу физического смысла. Таким образом даже если функция корреляции шумов нам заранее неизвестна, при отсутствии в данной части спектра других веществ можно считать, что  $\text{Im}(X_i S_i^*)/|S_i|$  есть чистый шум. Функцию корреляции в таком случае можно получить разбивая сигнал на группы (содержащие достаточное число точек) и производя усреднение квадрата такого шума по каждой группе.

Другой возможный метод определения функции корреляции состоит в выборе другого участка спектра, где сигнал заведомо отсутствует (такой участок должен располагаться неподалеку от первого). Фурье-преобразование такого участка также разбивается на группы и производится усреднение по группе.

Еще один подход заключается в статистической обработке многих спектров поглощения и статистическом определении корреляционной функции. В силу того, что функция корреляции зависит не только от свойств конкретного прибора, но и от самого спектра, такие измерения необходимо проделывать всякий раз, когда вид спектра существенно меняется.

Наконец, последний метод состоит в изучении специфики конкретного прибора, нахождении источника шума и вида функционала  $L_1$  для них. В таком случае по интерферограмме можно сразу находить вид корреляционной функции.

Если функция корреляции получена, то остается применить подгонку Фурье-преобразованного спектра с оптимальными весовыми коэффициентами. Коэффициент выигрыша, однако, зависит от многих факторов (конкретной модели Фурье-спектрометра, вида экспериментального и теоретического спектров). Поэтому в качестве иллюстрации продемонстрируем применение изложенных выше принципов на примере определения концентрации угарного газа (CO) по спектру поглощения, полученному на Фурье-спектрометре ФС3-01.

Вид  $x_1$  (экспериментальный спектр в диапазоне 2072-2143 обратных сантиметров),  $s_1$  (теоретический спектр CO, Р-ветвь),  $|S_1|$  (модуль Фурье-преобразования от теоретического спектра) показаны на рис.1,2 и 3 соответственно. На рис.4 и 5 показаны  $\text{Re}(S_i^* X_i/|S_i|)$

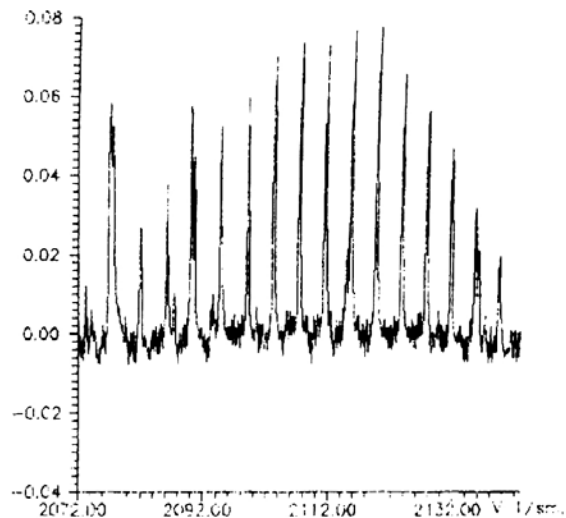


Рис.1.

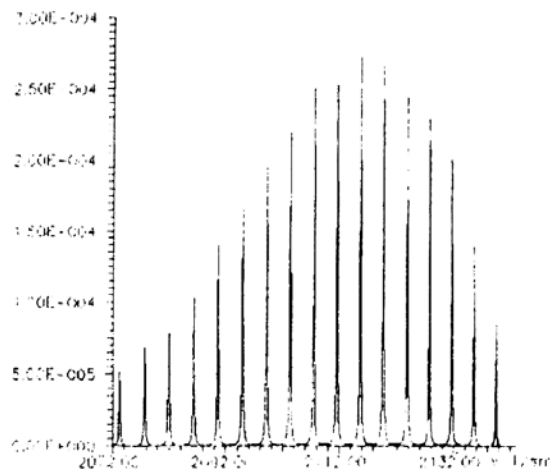


Рис.2.

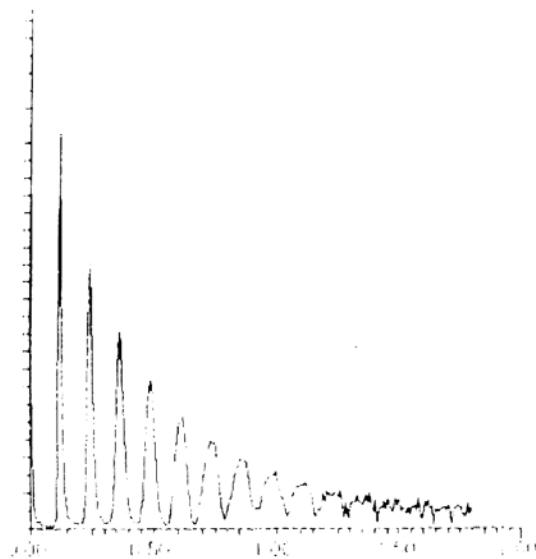


Рис.3.

и  $\text{Im}(S_i^* X_i/|S_i|)$ . Согласно вышеизложенному  $\text{Im}(S_i^* X_i/|S_i|)$  есть чистый шум. Рис.5 показывает, что амплитуда этого шума совпадает с

ростом  $i$ , что означает скоррелированность шумов в исходном спектре (т.е.  $x_i$ ). Это как раз и означает, что в данном случае точность можно улучшить, если использовать минимизацию взвешенной суммы квадратов отклонений  $X$  от  $A \operatorname{Re}(S_i^* X_i / |S_i|)$ , если весовые коэффициенты обратно пропорциональны  $\langle \operatorname{Im}(S^* X / |X|)^2 \rangle$ , где угловые скобки означают усреднение по группе из нескольких ближайших точек (мы использовали около 20-ти точек для такого усреднения, общее число точек в данной части спектра было равно 1024).

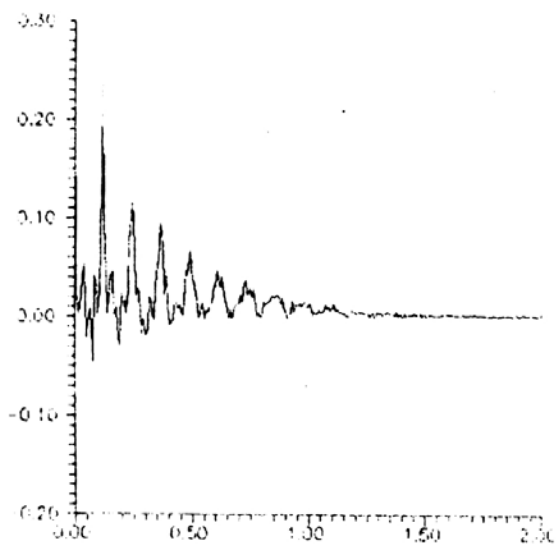


Рис. 4.

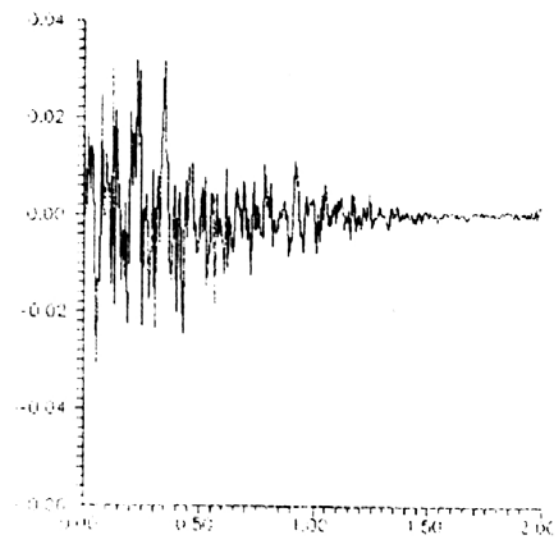


Рис. 5.

Для всех обработанных нами спектров поглощения (всего около двадцати пяти различных спектров поглощения, в которых отношение сигнал/шум менялось от 20 до 0,1) коэффициент выигрыша оказался приблизительно одинаковым и точность определения концентрации  $\text{CO}$  по методу наименьших

квадратов с единичными весовыми коэффициентами оказалась в 5-6 раз хуже, чем точность описанного нами метода. Такой выигрыш является существенным (в частности для задач экологического контроля), однако он не исчерпывает всех достоинств данного метода.

В заключение сделаем два замечания:

- 1) Регистрируемый спектр в действительности является сверткой теоретического спектра с аппаратной функцией. Для учета этого обстоятельства в предлагаемом методе необходимо домножить Фурье-преобразование от теоретического на Фурье-преобразование от аппаратной функции. (В простейшем случае - на функцию аподизации).
- 2) Данный алгоритм автоматически переносится на случай определения концентраций нескольких веществ, спектры которых в данном диапазоне перекрываются. Единственное отличие состоит в том, что первый метод определения функции корреляции уже не годится.

### Литература

- 1- Р.Дж.Белл "Введение в Фурье-спектроскопию" перевод с англ. под ред. Жижина. Москва, Мир, 1975.
- 2- "Светосильные спектральные приборы" под ред. Тарасова. Москва, Наука, 1988.
- 3- А.В.Скорород "Случайные процессы с независимыми приращениями" Москва, Наука, 1986.
- 4- Е.З.Демиденко "Оптимизация и регрессия" Москва, Наука, 1989.
- 5- Kauppinen J., Karkkainen T., Kyro E. Appl. Opt. - 1978.v.17.p.1587.