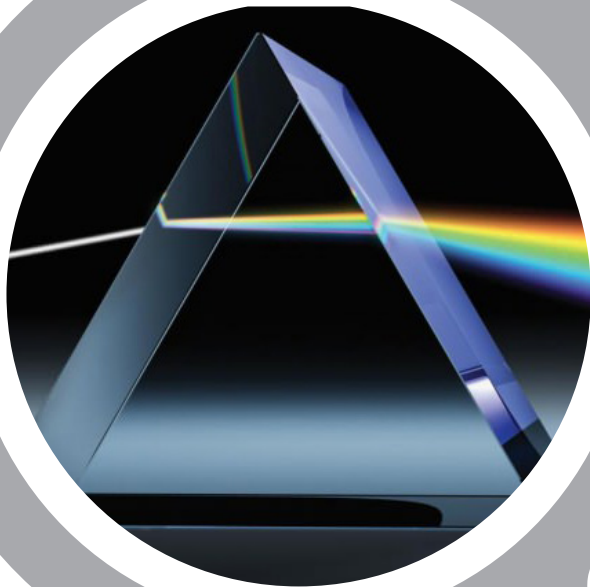




СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY



ОБРАБОТКА спектральных линий

■ Институт инженерной
физики и радиоэлектроники



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

ОБРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2022

УДК 535(07)
ББК 22.3я73
О230

Ципотан А. С.

О230 **Обработка спектральных линий:** учеб. пособие / А. С. Ципотан, С. Н. Крылова, А. С. Крылов и др. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2022. – 56 с.

Рассмотрены вопросы, посвящённые обработке спектральных линий. Дан теоретический материал об измеряемых спектральных величинах, характеристиках спектральных линий и методах аппроксимации экспериментальных данных, рассмотрен пример обработки спектров в программном пакете Wolfram Mathematica.

Предназначено для студентов магистратуры, обучающихся по специальности 16.04.01 «Техническая физика» и смежным специальностям, а также может быть полезно преподавателям вузов и специалистам в области спектроскопии.

УДК 535(07)
ББК 22.3я73

Электронный вариант издания
см.: <http://catalog.sfu-kras.ru>

© Сибирский федеральный
университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Общие сведения.....	6
1.1. Измеряемые величины.....	6
1.2. Характеристики спектрального прибора.....	9
1.3. Уширение спектральных линий прибором.....	11
2. Характеристики спектральной линии.....	13
2.1. Функция Лоренца (дисперсионный контур).....	15
2.2. Функция Гаусса.....	15
2.3. Функция Фойгта.....	17
2.4. Векторное произведение функций Гаусса и Лоренца.....	17
2.5. Функция затухающего гармонического осциллятора.....	18
2.6. Функция резонанса Фано.....	19
2.7. Функции Пирсона.....	21
3. Обработка данных Фурье-спектроскопии.....	22
3.1. Интерферограмма и восстановление оптического спектра из интерферограммы.....	22
3.2. Преобразование Фурье.....	25
3.3. Эффект ограниченной интерферограммы. Аппаратная функция Фурье-спектрометра. Аподизация.....	27
3.4. Влияние аподизации на спектральное разрешение прибора.....	32
3.5. Эффект влияния шага дискретизации. Дополнение нулями.....	34
3.6. Фазовая коррекция.....	35
3.7. Получение спектра пропускания образца.....	36
4. Аппроксимация спектральных данных.....	38
4.1. Методы нулевого порядка: минимизация методом прямого поиска.....	40
4.2. Методы нулевого порядка: метод покоординатного спуска.....	40
4.3. Методы нулевого порядка: симплексный метод.....	41
4.4. Методы нулевого порядка: случайный поиск.....	42
4.5. Методы первого порядка: градиентный метод (метод Коши).....	43
4.6. Методы первого порядка: овражный метод.....	43

4.7. Методы первого порядка: метод сопряжённых градиентов (метод Флетчера – Ривза).....	44
4.8. Методы второго порядка: метод Ньютона – Рафсона	44
4.9. Методы второго порядка: метод Ньютона – Гаусса	46
4.10. Методы второго порядка: метод Дэвидона – Флетчера – Пауэлла	47
5. Обработка спектров в программном пакете Wolfram Mathematica	48
5.1. Пример текста программы, написанной в пакете Wolfram Mathematica для обработки спектральных данных	48
Заключение	52
Список литературы	53

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия на сегодняшний день является мощным аналитическим инструментом, который можно использовать для определения идентичности, структуры и окружения атомов и молекул путём анализа испускаемого или поглощаемого ими излучения. Анализируемый спектр оказывается состоящим из дискретных линий и полос, возможно, перекрывающих континуум.

В первом приближении можно предположить, что излучение, испускаемое при переходе между уровнями, является строго монохроматическим и что спектральная линия, регистрируемая идеальным спектрометром, будет бесконечно узкой. Однако линии, наблюдаемые с помощью простого спектрометра, имеют наблюдаемую ширину, которая прямо пропорциональна ширине входной щели. Если ширину входной щели постепенно уменьшать, ширина спектральной линии в конце концов достигнет предельного значения, определяемого дифракционными или абберационными эффектами в приборе. Ширина линии также может быть уменьшена за счёт увеличения разрешающей способности до тех пор, пока при использовании инструментов с самым высоким разрешением не будет обнаружено, что каждая спектральная линия состоит из собственного распределения частот вокруг центра линии. Таким образом, измерение и обработка спектральных линий представляет собой нетривиальную задачу.

В данном пособии рассмотрены вопросы, касающиеся измеряемых спектральных величин, характеристик спектральных линий и методов аппроксимации экспериментальных данных; рассмотрен пример обработки спектров в программном пакете *Wolfram Mathematica*. Настоящее пособие может быть полезно для студентов магистратуры, обучающихся по специальности 16.04.01 «Техническая физика» и смежным специальностям, а также преподавателям вузов и специалистам в области спектроскопии.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Измеряемые величины

В спектроскопии для измерения мощности, энергии и других характеристик излучения обычно пользуются не фотометрическими единицами, традиционными для оптики, а энергетическими. Фотометрические величины связаны с энергетическими через функцию видности, которая отлична от нуля только в видимой части спектра. Поэтому в области длин волн за пределами видимого диапазона (короче 360 и длиннее 700 нм) такие понятия, как «люмен», «люкс», «стильб», теряют смысл. Тем не менее понятия «яркость», «световой поток», «освещённость» сохраняются в спектроскопии и для ультрафиолетовой, и для инфракрасной областей, несмотря на утрату их первоначального значения, связанного с визуальным восприятием. Однако в качестве единиц при спектроскопических измерениях используются либо единицы систем СИ или СГС, либо принятые в атомной физике: электрон-вольты при измерении энергии термов, число квантов в секунду при измерении величины светового потока и др. Далее приводятся основные величины, которые часто используются при спектральных измерениях, и их обозначения.

Энергетический поток является величиной, аналогичной световому потоку. По определению это количество лучистой энергии в заданном интервале длин волн (λ_1 – λ_2), протекающее в единицу времени сквозь некоторую площадку σ . Поток имеет размерность мощности и измеряется обычно в ваттах или микроваттах. Часто наряду с интегральным потоком Φ приходится иметь дело со спектральным потоком, т. е. с потоком, приходящимся на единичный интервал длин волн ϕ_λ или на единичный интервал волновых чисел ϕ_ν . Интегральный поток связан со спектральным соотношением:

$$\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_\lambda d\lambda = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \phi_\nu d\nu . \quad (1.1)$$

Освещённость E – это поток, приходящийся на единицу площади освещаемой поверхности. Освещённость измеряется в ваттах на 1 м². Ча-

сто освещённость выражается числом квантов в секунду, приходящихся на 1 м^2 .

Яркостью источника в данном направлении называется поток, посылаемый единицей видимой поверхности в пределах единичного телесного угла:

$$B_{\varphi} = \frac{d\Phi}{\sigma \cos \varphi d\Omega}, \quad (1.2)$$

где σ – площадь излучающей поверхности; $d\Omega$ – телесный угол, в котором излучается поток $d\Phi$; φ – угол между нормалью к площадке σ и направлением наблюдения.

Для широкого класса источников яркость не зависит от направления наблюдения. В этих случаях индекс φ опускается и яркость обозначается через B . Правильнее называть эту величину интегральной яркостью. Спектральная яркость b_{λ} (или b_{ν}) связана с интегральной соотношением:

$$B = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B_{\nu} d\nu. \quad (1.3)$$

Единица измерений яркости: ватт на 1 м^2 в единице телесного угла. Спектральная яркость, как и поток, относится к 1 \AA или 1 см^{-1} .

Интенсивность спектральных линий I определяется как мощность, излучаемая единицей объёма источника в интервале длин волн, соответствующем полной ширине данной спектральной линии:

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_{\lambda} d\lambda, \quad (1.4)$$

где i_{λ} – спектральная мощность излучения, соответствующая данной линии. В качестве интервала интегрирования выбирается диапазон, за пределами которого i_{λ} падает практически до нуля. Т. к. это падение происходит обычно достаточно быстро, то пределы интегрирования можно расширить и можно написать:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} i_{\lambda} d\lambda . \quad (1.5)$$

Такие пределы интегрирования обычно удобнее для теоретических расчётов, в то время как при экспериментальных измерениях можно ограничиться сравнительно небольшими расстояниями от центра линии.

Экспозиция H – это энергия, приходящаяся на единицу поверхности фотоприёмника:

$$H = Et . \quad (1.6)$$

В большинстве спектральных исследований проводятся относительные, а не абсолютные измерения и, соответственно, все величины выражаются в условной относительной шкале. В случаях абсолютных энергетических измерений пользуются обычными энергетическими единицами: Дж, эрг, Вт/м², эрг/см² и т. д.

Длина волны излучения λ является величиной, с которой наиболее часто приходится иметь дело при спектральных измерениях. Логично также для характеристики излучения пользоваться частотами $\nu = c / \lambda$, волновыми числами $\tilde{\nu} = \nu / c$ или круговыми частотами $\omega = 2\pi\nu$ (c – скорость света). Эти величины определяются только свойствами источника, в то время как длина волны зависит от показателя преломления среды. Частотами и волновыми числами обычно пользуются при исследовании радио- и инфракрасного диапазонов. Изучение этих областей развивалось значительно позднее спектроскопии видимого и ультрафиолетового излучения, для которых традиционно чаще используются длины волн, а не частоты. Все табличные данные в литературе приведены в длинах волн, а не в волновых числах. Это, в сущности, и определяет традицию употребления этой величины как основной количественной характеристики спектральных линий.

Наиболее употребительная единица для измерения длин волн – ангстрем (10^{-10} м). Система СИ предусматривает в качестве единицы измерения нанометр (10^{-9} м или 10 \AA). Наряду с этими единицами часто употребляется микрон (10^{-6} м или 10^4 \AA). Волновые числа обычно измеряют в об-

ратных сантиметрах (см^{-1}) (число длин волн, укладываемых на 1 см). Иногда эту величину называют кайзером. Частоты измеряют в с^{-1} или Гц.

1.2. Характеристики спектрального прибора

Спектральный прибор производит гармонический анализ падающего излучения. Этот анализ, как правило, в оптике осуществляется с помощью диспергирующего элемента, отклоняющего лучи разных длин волн на различные углы.

Существуют и другие принципы спектрального анализа излучения: селективные фильтры, пропускающие свет только в заданной узкой спектральной области; различные приборы, действие которых основано на многолучевой интерференции; приборы, действие которых основано на селективной частотной и амплитудной модуляции излучения (Фурье-спектрометры).

Идеальным принято считать спектральный прибор, распределение энергии на выходе которого не зависит от его конструкции и особенностей, а определяется только свойствами источника излучения. В реальном эксперименте и спектральный прибор, и приёмник излучения вносят в спектр искажения.

Рассмотрим типичную схему спектральной установки (рис. 1.1). Она содержит щель 1, диспергирующий элемент 2, фокусирующую оптику 3. Спектр, представляющий собой дискретную или непрерывную последовательность изображений щели, образованных лучами различных длин волн ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$), образуется на фокальной поверхности 4. Эти изображения попадают на приёмник 5, которым может быть глаз, фотопластинка, фотоэлемент, термопара, фотоприёмная матрица и т. д.

В зависимости от способа регистрации – визуальной, фотографической или фотоэлектрической – спектральный прибор называют спектроскопом, спектрографом или спектрометром.

Изменение угла отклонения луча $d\varphi$ с изменением длины волны $d\lambda$ характеризует угловую дисперсию прибора:

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda}. \quad (1.7)$$

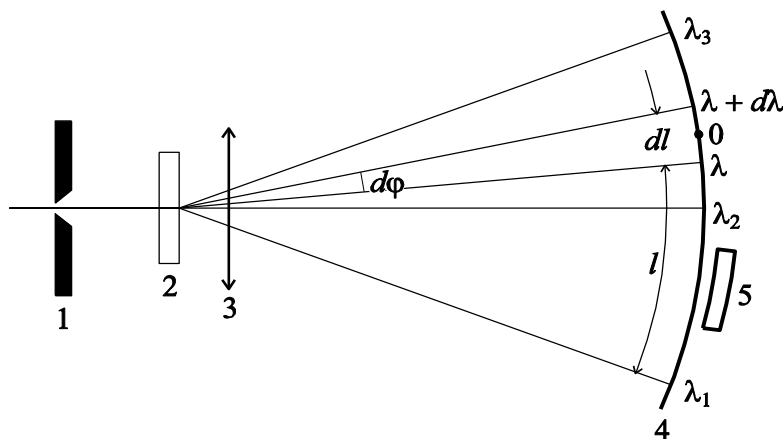


Рис. 1.1. Общая схема спектрального прибора

Прибор характеризуется также линейной дисперсией D_l , называемой также просто «дисперсией». (Термин «дисперсия» употребляется в спектроскопии также и в другом смысле: дисперсией называют зависимость показателя преломления вещества от частоты или длины волны света.)
Линейная дисперсия:

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda}, \quad (1.8)$$

где l – длина дуги, отсчитанная от какой-либо точки фокальной поверхности до места её пересечения с лучом. В некоторых случаях прибор характеризуют обратной величиной (обратной дисперсией):

$$\frac{1}{D_l} = \frac{d\lambda}{dl}. \quad (1.9)$$

Измеряется обратная дисперсия обычно в ангстремах на миллиметр.

Из общей энергии, испускаемой источником, до приёмника доходит лишь небольшая часть, пропускаемая спектральным прибором. Она характеризуется светосилой прибора, которая, как правило, различна для излу-

чений разных длин волн. Чувствительность фотоприёмников также зависит от длины волны регистрируемого светового потока.

Способность прибора разделять две близко расположенные спектральные линии определяется его разрешающей силой или разрешающей способностью. Количественное выражение для этих понятий будет дано далее.

1.3. Уширение спектральных линий прибором

Инструментальный контур

Рассмотрим идеализированный случай, когда спектр излучения состоит из конечного числа отдельных монохроматических линий. Если бы прибор не вносил искажений в спектральное распределение энергии этого идеализированного источника, то на выходе прибора мы получили бы ряд бесконечно узких спектральных линий. В реальном эксперименте образованные спектральным прибором линии, даже если они соответствуют монохроматическому излучению, всегда имеют конечную ширину. Это связано со следующими обстоятельствами:

1) спектральная линия является изображением входной щели, которая в реальном приборе всегда имеет конечную ширину;

2) дифракционные явления в приборе уширяют геометрическое изображение;

3) aberrации и дефекты оптической системы приводят к дальнейшему уширению изображения;

4) регистрирующее устройство расширяет изображение, даваемое прибором.

В зависимости от конструктивных особенностей прибора любая из этих причин может быть основной. Иногда основной вклад в уширение вносится некоторой комбинацией из них, иногда все причины действуют равноправно.

Таким образом, спектральный прибор, регистрируя даже монохроматическое излучение, записывает некоторый контур конечной ширины. Каждому элементу этого контура соответствует сигнал:

$$d\Phi = \Phi f(\lambda) d\lambda, \quad (1.10)$$

где Φ – интегральный сигнал, соответствующий полному регистрируемому потоку; $f(\lambda)$ – аппаратная функция или инструментальный контур, определяется свойствами спектрального прибора.

Аппаратная функция удовлетворяет условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} f(\lambda) d\lambda = 1. \quad (1.11)$$

В спектрографе каждой длине волны λ соответствует угол отклонения φ и определённая точка фокальной поверхности с координатой x . Поэтому аппаратная функция может быть также записана в виде $f(\varphi)$ или $f(x)$.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Решение обратной спектроскопической задачи – интерпретация спектра, получение количественной информации о спектральных параметрах линий, наблюдаемых в спектре, – важная часть работы после проведения эксперимента и получения спектров.

Первоначально нужно разложить экспериментальный спектр на отдельные спектральные линии. Для этого необходимо выбрать подходящий модельный контур спектральной линии. Выбор модельной функции спектрального контура зависит от свойств исследуемого соединения и определяется механизмами уширения линий, присутствием сильного электрон-фононного взаимодействия, частотным диапазоном и т. д. На рис. 2.1 изображён обобщённый модельный контур спектральной линии с обозначением её основных наиболее часто используемых параметров: положение линии в спектре, интенсивность, полуширина линии на полувывсоте.

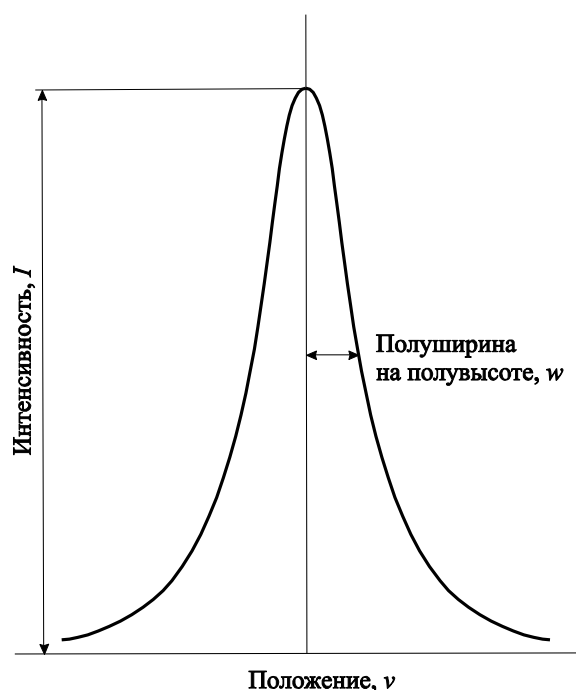


Рис. 2.1. Контур спектральной линии

При обработке спектров прежде всего измеряются значения указанных параметров для каждой линии: положение линии в спектре, которое определяется характерной частотой ν некоторого процесса в среде; интен-

сивность линии I характеризует эффективность взаимодействия этого процесса с полем световой волны. Различают пиковую интенсивность (расстояние от вершины линии до уровня фона) и интегральную интенсивность (площадь, ограниченную контуром линии). Ширина линии w (*FWHM* – *Full Width at Half Maximum*) – расстояние между точками контура линии на высоте, соответствующей половине интенсивности в максимуме. На практике часто пользуются понятием полуширины линии (*HWHM* – *Half Width at Half Maximum*) – это половина расстояния между точками контура линии на высоте половины максимума.

Говоря о положении спектральной линии (в колебательной спектроскопии используются параметры «волновое число», «частота», «рамановский сдвиг»), мы предполагаем, что это относится к максимуму её интенсивности (рис. 2.1), т. к. реальная линия не может быть строго монохроматичной и соответствующая ей энергия распределена в некотором интервале. Даже если говорить об излучении изолированного покоящегося атома, испускаемые им линии будут немонахроматичны вследствие соотношения неопределённостей – длина волны спектральной линии может быть определена лишь с соответствующей точностью. Ширина спектральной линии, заданная соотношением неопределённости, носит название естественной ширины. В большинстве задач естественной шириной можно пренебречь. Ширины спектральных линий, наблюдаемых в реальных условиях, значительно больше естественных ширин, поскольку в системах с дискретными уровнями энергии, кроме спонтанных и вынужденных переходов, существенную роль играют релаксационные безызлучательные процессы. В зависимости от конкретной ситуации, механизм таких процессов может быть связан с соударениями между молекулами газа или жидкости, бесстолкновительным взаимодействием между ионами и кристаллической решёткой. В конечном итоге происходит увеличение скорости обмена энергией между частицами, что эквивалентно уменьшению времени их жизни в возбуждённом состоянии и, следовательно, дополнительному уширению линии излучения.

2.1. Функция Лоренца (дисперсионный контур)

Форма спектральной линии, уширенной за счёт столкновений, описывается функцией Лоренца, как и при естественном уширении, только время релаксации определяется процессами столкновений:

$$I_L(i, \nu, w, x) = \frac{2}{\pi} \frac{iw}{4(x - \nu)^2 + w^2}, \quad (2.1)$$

где x – текущая частота спектра.

Все виды уширения спектральной линии, обусловленные конечным временем жизни возбуждённых состояний, относятся к однородному уширению. При однородном уширении спектральная зависимость характеризует как отдельно взятую микрочастицу, так и всю их совокупность. Другими словами, линии спектра каждой микрочастицы и всей среды в целом уширяются одинаково.

2.2. Функция Гаусса

Уширение называют неоднородным, если резонансные частоты отдельных частиц не совпадают и распределены в некотором частотном интервале, что приводит к уширению линий системы частиц в целом при значительно меньшем уширении линий отдельных частиц. Следовательно, неоднородное уширение присуще не каждой отдельно взятой частице, а проявляется как коллективное свойство, обусловленное независимым поведением частиц, находящихся в неодинаковых условиях.

Классическим примером неоднородного уширения является доплеровское уширение. Как известно, суть эффекта Доплера заключается в том, что частота излучения, воспринимаемая неподвижным приёмником, зависит от скорости и направления движения излучателя. Роль доплеровского уширения особенно значительна в оптическом диапазоне при повышенных температурах. Неоднородное уширение описывается функцией Гаусса:

$$I_G(i, \nu, w, x) = a \exp\left(-\frac{(\nu - x)^2}{2w^2}\right), \quad a = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}}. \quad (2.2)$$

В твёрдых активных средах одной из главных причин уширения спектральной линии является неоднородность кристалла активной среды, которая приводит к тому, что энергетические уровни атомов сдвигаются, причём величина сдвига уровней для атомов различна. Это приводит к тому, что атомы излучают кванты различной энергии, что в значительной степени влияет на уширение спектральной линии твёрдого активного вещества. Не менее важной причиной уширения являются тепловые колебания решётки. Чем выше температура кристалла, тем сильнее колебания. Вследствие этого ионы оказываются расположенными в переменных полях, модулирующих положение энергетических уровней и тем самым уширяющих спектральную линию. Величина теплового уширения определяется связью иона активатора с кристаллической решёткой.

Для сравнения контуры Лоренца и Гаусса изображены на рис. 2.2. Отметим, что вершина контура Гаусса более широкая и он быстро спадает в крыльях, в то время как у контура Лоренца широкие крылья и более острый пик.

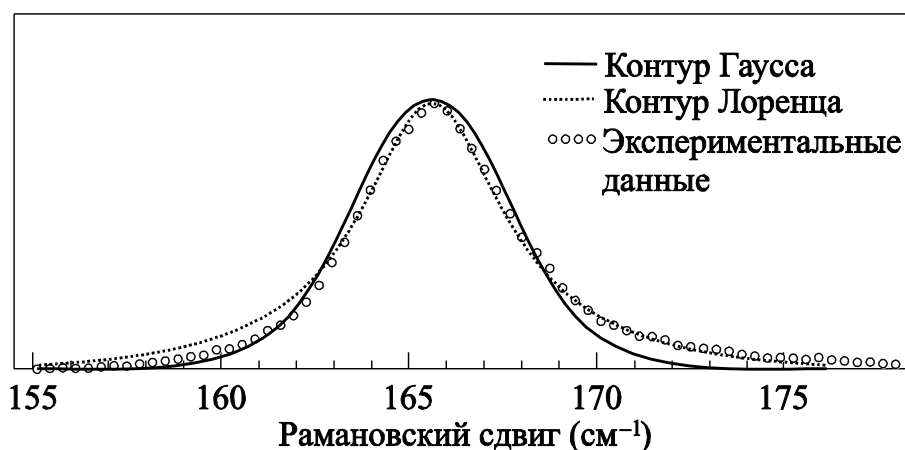


Рис. 2.2. Пример аппроксимации линии 166 см⁻¹ в спектре комбинационного рассеяния света кристалла LiGaSe₂ функциями Гаусса и Лоренца

2.3. Функция Фойгта

В реальных условиях, как правило, действует одновременно несколько механизмов уширения и большинство систем не могут быть описаны только лишь функцией Лоренца либо только функцией Гаусса. Часто используется контур, представляющий собой комбинацию обоих механизмов, – контур Фойгта. Контур Фойгта представляет собой свёртку функций Лоренца и Гаусса и содержит параметр, определяющий вклад от каждого из данных контуров в результирующий контур:

$$I_V(i, \nu, w_L, w_G, x) = a \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{w_L}{w_G} \sqrt{\log 2} \right)^2 + \left(\frac{x-\nu}{w_G} \sqrt{4 \log 2} - t \right)^2 \right]^{-1} \exp(-t^2) dt, \quad (2.3)$$

$$a = \frac{2i \log 2 w_L}{\pi^{3/2} w_G^2}.$$

Результирующая функция имеет длинные крылья, как у функции Лоренца, однако она более острая в центре линии, что отражает влияние функции Гаусса. В предельных случаях выражение для контура Фойгта переходит либо в выражение для контура Лоренца, либо для контура Гаусса. В отличие от функций Лоренца и Гаусса, контур Фойгта не может быть выражен в простой аналитической форме. Поэтому при его использовании необходимо вычислять интеграл свёртки для получения спектральных параметров в численном виде.

2.4. Векторное произведение функций Гаусса и Лоренца

Ещё одно приближение Фойгта – векторное произведение функций Гаусса и Лоренца. Эта модель сочетает в себе функции Гаусса и Лоренца в более простом мультипликативном формате:

$$I_{GLC}(i, \nu, w, m, x) = \frac{i}{1 + m \left(\frac{x-\nu}{w} \right)^2 \exp \left[\frac{1-m}{2} \left(\frac{x-\nu}{w} \right)^2 \right]}, \quad (2.4)$$

где i – амплитуда; ν – положение центра линии; w – ширина линии ($FWHM$); m – параметр формы линии. Параметр формы m изменяется от 0 до 1 (0 соответствует чистой функции Лоренца, 1 – функции Гаусса).

2.5. Функция затухающего гармонического осциллятора

Низкочастотную часть спектра комбинационного рассеяния ($< 150 \text{ см}^{-1}$) принято обрабатывать с использованием функции затухающего гармонического осциллятора (*DHO – Dumping Harmonic Oscillator*), т. к. вблизи возбуждающей линии, в отличие от высокочастотного диапазона, велико влияние температурных факторов на форму спектральной линии – по мере приближения к возбуждающей линии наблюдается сильная зависимость интенсивности линии от частоты, связанная с различием заселённости колебательных состояний. Дополнительно в конденсированных средах наблюдается взаимодействие низкочастотных колебательных и передемпфированных степеней свободы. В результате форма контура спектральной линии рассеяния на колебательном возбуждении с ненулевым затуханием приобретает вид:

$$I_{DHO}(i, \nu, \omega, x, T) = n_B(x, T) \frac{2ix\omega\nu^2}{4x^2\omega^2 + (\nu^2 - x^2)^2}, \quad (2.5)$$

где фактор Больцмана для стоксова рассеяния ($\nu > 0$):

$$n_B(x, T) = 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar x c}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.6)$$

и для антистоксова рассеяния ($\nu < 0$):

$$n_B(x, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar x c}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.7)$$

где \hbar – постоянная Планка; c – скорость света; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

На рис. 2.3 изображён пример подгонки низкочастотного участка спектра кристалла хантита $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с помощью функций *DHO*.

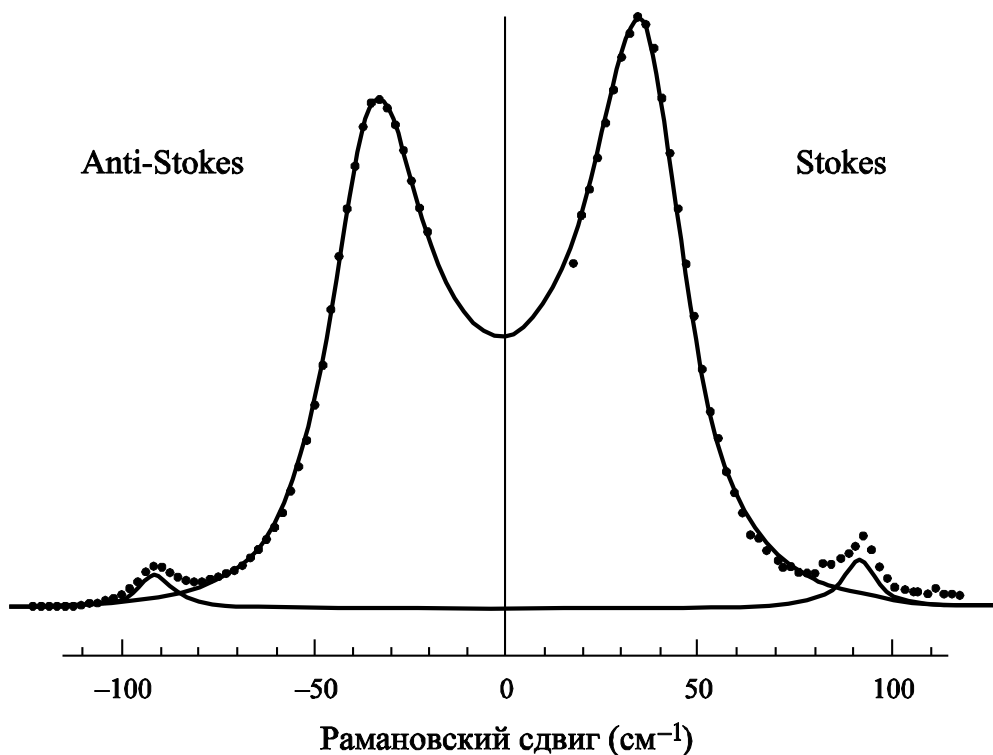


Рис. 2.3. Пример аппроксимации низкочастотного участка спектра кристалла хантита $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с помощью функций DHO (точки – экспериментальный спектр)

Необходимо отметить, что для области высоких частот ($\hbar\omega > k_B T$) аппроксимации спектра с помощью DHO и функции Лоренца совпадают в пределах экспериментальной погрешности. В общем случае учитывать зависимость от температуры с помощью введения фактора Бозе – Эйнштейна можно при использовании любого модельного контура линии. Экспериментальный спектр после деления на фактор Бозе – Эйнштейна называется приведённым (*Reduced Spectra*).

2.6. Функция резонанса Фано

Разделение сложного контура, состоящего из нескольких близколежащих спектральных линий в большинстве случаев нельзя выполнить однозначно. Зачастую асимметричная форма спектральной полосы означает присутствие в данном сложном контуре нескольких линий колебаний. Однако в колебательных спектрах систем, где присутствует сильная электрон-фононная связь, могут наблюдаться асимметричные линии, связанные с проявлением резонанса Фано (или антирезонанса). Контур такой линии называется контуром Фано:

$$I_F(i, \nu, w, x) = \frac{iw(wx^2 \cos \theta - (\nu^2 - x^2)x \sin \theta)}{(\nu^2 - x^2)^2 + w^2 x^2}. \quad (2.8)$$

Квантово-механическое описание антирезонанса сводится к рассмотрению суперпозиции процессов возбуждения электронов в состояния непрерывного континуума и их возбуждения в дискретные состояния квантовых осцилляторов (фононов), взаимодействующих с излучением в твёрдом теле. Контур линии, соответствующий возбуждению дискретных состояний, содержит параметр θ , определяющий асимметрию линии, который пропорционален отношению вероятностей возбуждения электронов в состояния континуума к вероятности возбуждения дискретных состояний. При отличии этого параметра от нуля указанные вероятности становятся близки друг к другу и контур линии дискретного состояния приобретает асимметричную форму с характерным провалом на высокочастотном (для $\theta < 0$) (рис. 2.4) либо на низкочастотном (для $\theta > 0$) крыльях.

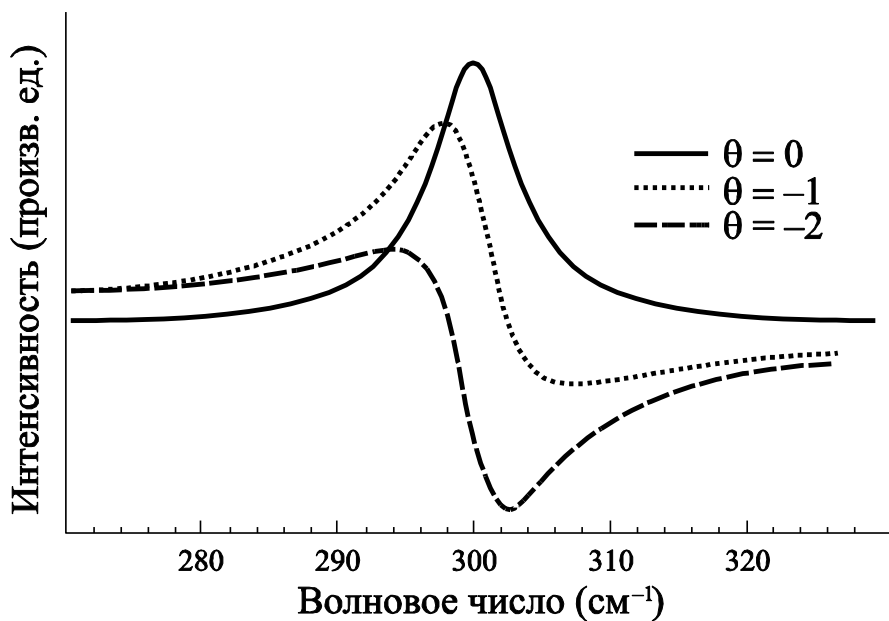


Рис. 2.4. Контуры Фано при различных значениях параметра θ

Если по каким-либо причинам переходы в состояния непрерывного спектра запрещены, параметр асимметрии равен нулю, линия дискретного перехода является симметричной и выражение для контура Фано переходит в выражение для симметричного контура затухающего гармонического осциллятора.

2.7. Функции Пирсона

Пирсон был пионером в создании системы частотных кривых, которая до сих пор широко используется. Его модели разных типов часто используются в качестве аналитического приближения для функции Фойгта. Например, функция Пирсона VII (амплитудная форма) представляет собой параметризацию функции распределения Стьюдента:

$$I_P(i, v, w, m, x) = \frac{i}{\left[1 + 4 \left(\frac{x-v}{w}\right)^2 (2^{1/m} - 1)\right]^m}, \quad (2.9)$$

где m – параметр формы контура.

3. ОБРАБОТКА ДАННЫХ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Интерферограмма и восстановление оптического спектра из интерферограммы

В основе метода Фурье-спектроскопии лежит то, что излучению каждой длины волны соответствует определённая интерференционная кривая, получаемая с помощью интерферометра при изменении в нём разности хода, например, перемещением подвижного зеркала в интерферометре Майкельсона. Таким образом, возможно выполнять исследования оптического спектра, регистрируя интерферограмму оптического сигнала. Метод Фурье-спектроскопии в настоящее время применяется в различных спектральных исследованиях, но наиболее распространён в спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения среднего ИК-диапазона.

Схема идеализированного интерферометра Майкельсона показана на рис. 3.1.

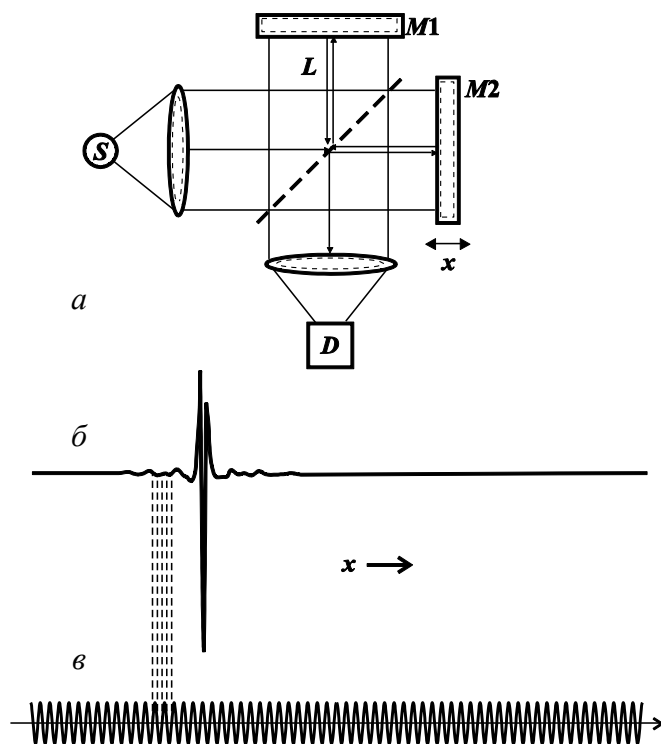


Рис. 3.1: a – схематический интерферометр Майкельсона: S – источник; D – детектор; $M1$ – неподвижное зеркало; $M2$ – подвижное зеркало; x – смещение зеркала; δ – сигнал (интерферограмма), измеренный детектором D ; v – интерференционная картина от He-Ne-лазера (её переходы через нуль определяют точки, по которым строится интерферограмма (пунктирные линии))

Инфракрасное излучение, испускаемое источником (в качестве которого в случае ИК-диапазона может использоваться глобар, раскалённая металлическая проволока и др.), направляется на светоделитель, который (в идеальном случае) половину излучения пропускает, а половину – отражает.

Отражённая часть пучка, пройдя расстояние L , попадает на неподвижное зеркало $M1$, отражается от него и вновь попадает на светоделитель, с общей длиной пробега $2L$. Аналогичное происходит с прошедшей частью пучка. Однако т. к. отражающее зеркало $M2$ не зафиксировано на расстоянии L , а может с высокой точностью перемещаться вблизи этого положения на расстояние x , общая длина пробега этого луча равна $2(L + x)$. Таким образом, когда две части исходного пучка вновь сойдутся на светоделителе, они будут обладать оптической разностью хода или оптической задержкой $2x$, а т. к. эти части исходного пучка пространственно когерентны, они при этом будут интерферировать.

Луч, вышедший из интерферометра, проходит через отсек с образцом и в конечном счёте фокусируется на детектор D . Таким образом, интенсивность, измеряемая детектором, является интенсивностью $I(x)$ интерференции ИК-лучей и зависит от смещения подвижного зеркала x – это т. н. интерферограмма (рис. 3.1, б).

Интерференционная картина, регистрируемая детектором в случае отдельной узкой спектральной линии, показана на рис. 3.2, а. В интерферометре возникают и рекомбинируют две волны, обладающие относительной разностью фаз, зависящей от смещения подвижного зеркала. Эти волны интерферируют конструктивно, т. е. вызывая максимальный сигнал детектора, если их оптическая задержка кратна длине волны λ , т. е. если

$$2x = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) . \quad (3.1)$$

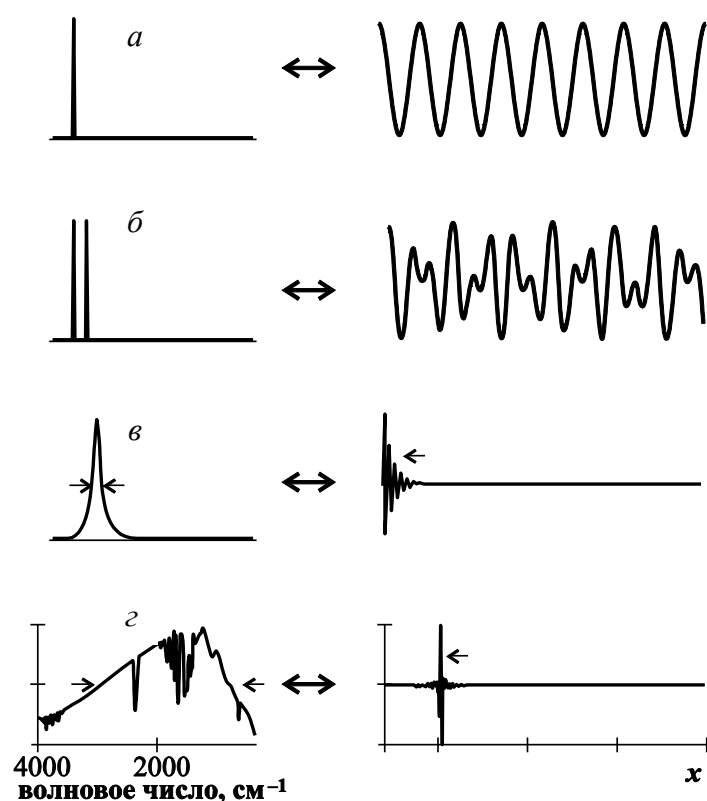


Рис. 3.2. Примеры спектров (слева) и соответствующих ему интерферограмм (справа):
a – одна монохроматическая линия; *б* – две монохроматических линии;
в – лоренцева линия; *г* – широкий спектр полихроматического источника

Минимальный сигнал детектора (разрушительная интерференция) возникает, если $2x$ является произведением $\lambda / 2$ на нечётное число. Полная зависимость $I(x)$ от x определяется функцией:

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x), \quad (3.2)$$

где $\nu = 1 / \lambda$ – волновое число; $S(\nu)$ – интенсивность монохроматической линии, соответствующей волновому числу ν .

Уравнение (3.2) широко используется при практических измерениях, т. к. позволяет с высокой точностью определить положение подвижного зеркала. Все современные Фурье-спектрометры используют интерференционную картину монохроматического излучения He-Ne-лазера для контроля оптической разности хода. Эта интерференционная картина показана на рис. 3.1, *в*. Интенсивность ИК-интерферограммы измеряется (оцифровывается) в точках x , соответствующих переходам через нуль интерферограммы излучения He-Ne-лазера. Точность интервала между выборками Δx

(т. е. равенство расстояний между двумя проходами интерферограммы через нуль) определяется исключительно точностью и стабильностью длины волны He-Ne-лазера. Т. к. интервал между выборками $\Delta\nu$ в спектре обратно пропорционален Δx , то погрешность $\Delta\nu$ того же порядка, что и погрешность Δx . Таким образом, Фурье-спектрометры обладают встроенной калибровкой волнового числа с высокой точностью (практически около $0,01 \text{ см}^{-1}$). Это их достоинство в литературе известно как преимущество Конна (*Connes Advantage*).

3.2. Преобразование Фурье

Данные, полученные в виде интерферограммы $I(\Delta x)$, должны быть преобразованы в спектр $S(\nu)$ с помощью математической операции, называемой преобразованием Фурье. В общем виде преобразование Фурье может быть записано следующим образом:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i\nu x) I(x) dx. \quad (3.3)$$

Однако полученная со спектрометра интерферограмма дискретна, т. е. записана в виде массива из N эквидистантных точек. Поэтому для вычисления спектра используется дискретное преобразование Фурье (ДПФ):

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) \exp(2\pi i k n / N), \quad (3.4)$$

где непрерывные переменные x , ν были заменены на дискретные $n\Delta x$ и $k\Delta\nu$ соответственно: $n\Delta x$ – абсцисса интерферограммы, $k\Delta\nu$ – абсцисса спектра. Спектральный интервал дискретизации $\Delta\nu$ связан с Δx соотношением:

$$\Delta\nu = 1 / (N\Delta x). \quad (3.5)$$

Получаемая в результате функция $S(k\Delta\nu)$ представляет собой набор коэффициентов (называемых коэффициентами Фурье) этого разложения. С другой стороны, если набор $S(k\Delta\nu)$ коэффициентов Фурье известен,

то можно легко восстановить интерферограмму $I(n\Delta x)$, умножая их на соответствующие синусы и косинусы и деля на нормирующий коэффициент – число точек N . Соответствующее преобразование называется обратным дискретным преобразованием Фурье (ОДФ):

$$I(n\Delta x) = (1/N) \sum_{k=0}^{N-1} S(k\Delta \nu) \exp(-i2\pi nk/N). \quad (3.6)$$

Преобразование (3.6) проиллюстрировано на рис. 3.2, *а–б* для простых спектров с одной или двумя монохроматическими линиями. Для ограниченного числа функций типа лоренцева контура (рис. 3.2, *в*) соответствующее ПФ может быть получено аналитически. Однако в общем случае ДФП и ОДФП производятся численно.

Тем не менее существуют простые и полезные закономерности, связывающие функции $I(n\Delta x)$ и $S(k\Delta \nu)$.

Как хорошо видно на рис. 3.2, *в*, конечная спектральная ширина линии (что всегда имеет место в реальном эксперименте) приводит к появлению затухания на интерферограмме – и чем шире линия, тем быстрее спадает интенсивность интерферограммы.

Сравнение ширин на половине высоты (*WHH* – *Width at Half Height*) $I(n\Delta x)$ и $S(k\Delta \nu)$ приводит к другой родственной закономерности: *WHH* «колоколообразной» линии и ширина её ПФ обратно пропорциональны. Это правило объясняет, почему на рис. 3.2, *г* интерферограмма широкой спектральной полосы имеет вид очень острого пика вблизи нулевой разности хода $x = 0$, тогда как крылья интерферограммы, которые содержат наиболее полезную информацию о форме этой полосы, имеют очень низкую амплитуду. Это приводит к необходимости использования аналого-цифровых преобразователей с широким динамическим диапазоном при получении интерферограмм.

При $n = 0$ экспонента в (3.6) равна единице. Это означает, что $I(0)$, измеренная в центре интерферограммы, равна сумме интенсивностей всех N спектральных точек, делённой на N ; иначе говоря, это средняя интенсивность спектра.

На практике уравнение (3.4) редко используется непосредственно, потому что оно весьма избыточно. Вместо него используются многочисленные варианты т. н. быстрого преобразования Фурье, наиболее распространённым из которых является алгоритм Кули – Туки (*Cooley – Tukey*). Целью этих алгоритмов является значительное сокращение количества умножений комплексных переменных и вычислений синусов и косинусов, что ведёт к значительной экономии времени вычислений. Результатом этих упрощений является то, что число точек N интерферограммы не может быть выбрано произвольно, а зависит от алгоритма. В случае алгоритма Кули – Туки, который с некоторыми модификациями используется в большинстве Фурье-спектрометров, N должно быть степенью 2. Отсюда и из отношения (3.5) следует, что спектры, полученные на Фурье-спектрометре с лазерной калибровкой, будут иметь шаг по волновому числу, равный $\Delta\nu = m$ (волновое число лазерного излучения) / 2^N .

3.3. Эффект ограниченной интерферограммы.

Аппаратная функция Фурье-спектрометра. Аподизация

Ограниченность интерферограммы возникает из-за того, что диапазон движения зеркала в интерферометре конечен, вследствие этого информация о интерферограмме может быть получена только в ограниченном диапазоне разности хода лучей. С точки зрения математики влияние ограничения длины интерферограммы на получаемый спектр удобно описывать с использованием понятия свёртки.

Математически интерферограмма $I_L(x)$, которая ограничена оптической разностью хода $x = L$, может быть получена умножением интерферограммы $I_i(x)$ бесконечной длины на прямоугольную функцию $B(x)$, которая равна нулю при $x > L$ и единице – при x , меньших или равных L , т. е.:

$$I_L(x) = I_i(x) B(x). \quad (3.7)$$

В соответствии с теоремой о свёртке, Фурье-преобразование произведения двух функций определяется свёрткой (обозначается символом \otimes) их индивидуальных Фурье-образов, т. е. если $S_i(v)$ и $b(v)$ являются Фурье-образами $I_i(x)$ и $B(x)$, соответственно:

$$\begin{aligned} S_i(v) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi vx) I_i(x) dx, \\ b(v) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi vx) B(x) dx, \end{aligned} \quad (3.8)$$

то справедливо следующее соотношение для Фурье-образа $S_L(v)$ усечённой интерферограммы $I_L(x)$:

$$\begin{aligned} S_L(v) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi vx) I_L(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi vx) I_i(x) B(x) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} S_i(k) b(v-k) dk = S_i(v) \otimes b(v). \end{aligned} \quad (3.9)$$

В соответствии с (3.9) спектр $S_L(v)$ от ограниченной интерферограммы таким образом может быть получен как свёртка спектра $S_i(v)$ интерферограммы, соответствующей бесконечной оптической разности хода и функции «инструментальной формы линии» или «аппаратной функции прибора» $b(v)$. Если естественная форма спектральной линии определяется физическими причинами, то её «инструментальная форма» определяется исключительно ограниченным разрешением Фурье-спектрометра.

Аналитический вид инструментальной формы линии, связанной с ограничением длины интерферограммы, может быть получен путём Фурье-преобразования дельта-функции на ограниченной области интегрирования. Результатом является хорошо известная функция $\text{sinc}(x)$:

$$b(v) = L \text{sinc}(2vL) = L \sin(2\pi vL) / (2\pi vL), \quad (3.10)$$

которая показана на рис. 3.3.

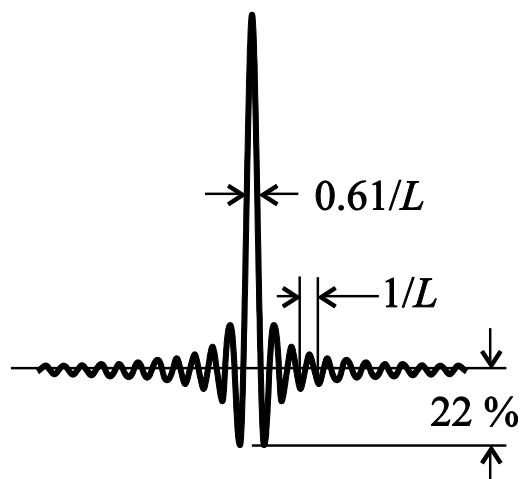


Рис. 3.3. Фурье-образ прямоугольной функции обрезания интерферограммы – sinc-функция

Видно, что кроме основного максимума, расположенного в центре около $\nu = 0$, у неё имеются многочисленные дополнительные пики, называемые боковыми лепестками (*lobes, feet*). Эти боковые лепестки вызывают «утечку» интенсивности спектральной линии: её интенсивность оказывается не локализована в пределах одного контура, но частично «перетекает» в эти боковые лепестки. Амплитуда первого, наибольшего, бокового лепестка составляет в максимуме 22 % от амплитуды центрального максимума.

Поскольку боковые лепестки не несут физически значимой информации, а представляют собой артефакт, вызванный резким обрывом интерферограммы при $x = L$, желательно понизить их амплитуду. Процедура, которая понижает их амплитуду, называется аподизацией.

Решение проблемы утечки состоит в том, чтобы обрезать интерферограмму не так резко, как это делает прямоугольная функция; иначе говоря, нужно подобрать функцию аподизации (обрезки) таким образом, чтобы её Фурье-образ содержал как можно меньшее число малоинтенсивных боковых лепестков. В настоящее время для этой цели используется большой набор таких функций; несколько примеров показано на рис. 3.4.

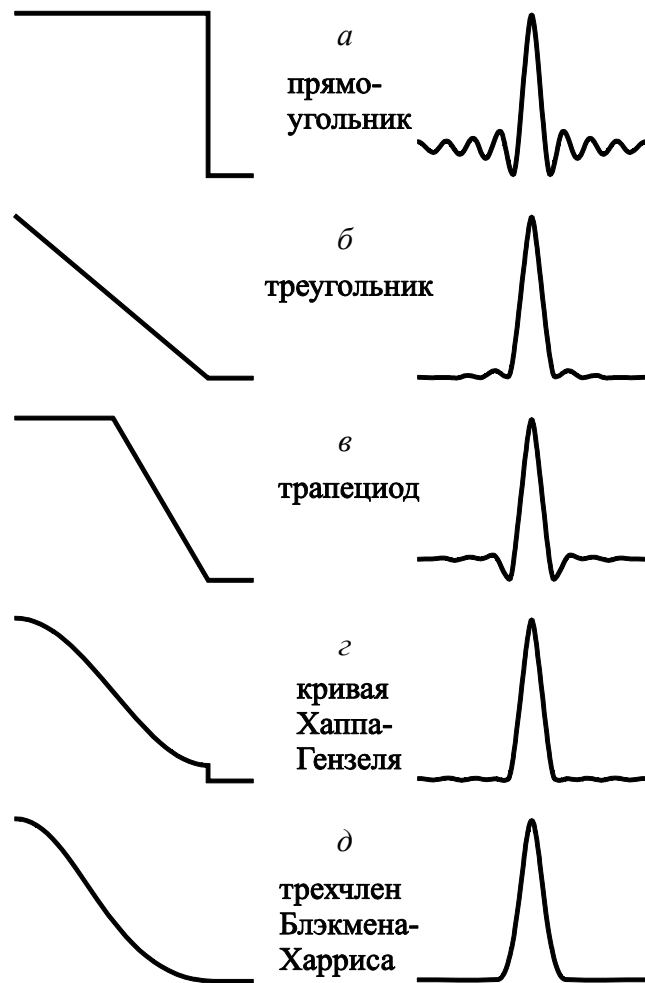


Рис. 3.4. Некоторые функции аподизации (слева) и соответствующие им инструментальные формы линий (справа). В Фурье-спектроскопии наиболее часто используются варианты a – e

Аналитический вид показанных функций аподизации

Треугольная (TR):

$$TR(x) = 1 - n / L \quad (\text{при } n = 0, 1, \dots, L). \quad (3.11)$$

Трапецевидная или четырёхточечная (FP):

$$FP(x) = \begin{cases} 1 & (\text{при } n = 0, 1, \dots, BPC) \\ 1 - \frac{(n - BPC)}{(BPD - BPC)} & (\text{при } n = BPC, \dots, BPD) \end{cases} \quad (3.12)$$

Эта функция равна единице от начала интерферограммы до первой точки обрыва BPC , затем она совпадает с треугольником между точками обрыва BPC и BPD . На рис. 3.4, c выбрано $BPD = L$.

Функция Хемминга (*Hamming*) / Хаппа – Гензеля (*Happ – Genzel (HG)*):

$$HG(x) = 0,54 + 0,46 \cos(\pi n / L) \quad (\text{при } n = 0, 1, \dots, L). \quad (3.13)$$

Это полупериод косинуса на постоянной подставке. В отличие от предыдущих функций, в этом случае амплитуда на границе интерферограммы $x = L$ является ненулевой и составляет 8 % от максимума. Коэффициенты 0,54 и 0,46 подобраны так, чтобы обеспечить максимальное подавление первого, наибольшего бокового лепестка.

Трёх- и четырёхчленная функция Блэкмана – Харриса (*Blackmann – Harris (BH)*):

$$\begin{aligned} BH(x) = & A0 + A1 \cos(\pi n / L) \\ & + A2 \cos(2\pi n / L) \\ & + A3 \cos(3\pi n / L) \end{aligned} \quad (3.14)$$

(при $n = 0, 1, \dots, L$).

Этот полином является обобщением функции Хаппа – Гензеля. Его коэффициенты были численно оптимизированы таким образом, чтобы обеспечить максимальное подавление боковых лепестков за счёт увеличения центрального максимума.

Таблица 3.1

<i>A</i>	Трёхчленный <i>BH</i>	Четырёхчленный <i>BH</i>
<i>A0</i>	0,42323	0,35875
<i>A1</i>	0,49755	0,48829
<i>A2</i>	0,07922	0,14128
<i>A3</i>	0,0	0,01168

Показанный на рис. 3.4, δ пример соответствует трёхчленной функции Блэкмана – Харриса.

3.4. Влияние аподизации на спектральное разрешение прибора

Как и ожидалось (см. рис. 3.4), все функции аподизации приводят инструментальную форму линии к виду с меньшими боковыми лепестками, чем у функции sinc . Однако в результате этого, как хорошо видно на том же рисунке, центральные максимумы всех этих инструментальных контуров оказываются уширены (рис. 3.4, *a*). Ширина на половине высоты (WHH – *Width at Half Height*) инструментальной формы линии определяет наилучшее разрешение, доступное при использовании данной функции аподизации. В соответствии с критерием Релея, чтобы две спектральные линии проявились в спектре как разрешённые (т. е. чтобы между ними наблюдался провал интенсивности), они должны отстоять друг от друга на расстояние, не меньшее их WHH . Поскольку подавление боковых лепестков всегда приводит к уширению основного максимума аппаратного контура, то снижение утечки интенсивности в боковые лепестки достигается ценой ухудшения разрешения.

Выбор конкретной функции аподизации зависит, следовательно, от того, с какой целью она применяется. Для достижения максимального разрешения $0,61 / L$ следует использовать прямоугольную обрезку (что эквивалентно отсутствию аподизации). Если считать, что потеря разрешения на 50 % (по сравнению с максимальным) допустима, то можно рекомендовать аподизацию по Хаппу – Гензелю или, ещё лучше, использование трёхчленной функции Блэкмана – Харриса. Если интерферограмма содержит сильные низкочастотные компоненты, это может привести к появлению характерных волнообразных шумов в спектре. Чтобы подавить эти волны, желательно использовать функции аподизации, которые близки к нулю в конце интерферограммы, такие как треугольная, трапециевидная или функции Блэкмана – Харриса. Поскольку инструментальный контур, соответствующий функции Блэкмана – Харриса, обладает почти той же шириной, что треугольная функция и функция Хаппа – Гензеля

(около $0,9 / L$), но в то же время она обеспечивает максимальное подавление боковых лепестков и быстро стремится к нулю на краю интерферограммы, её можно считать наилучшей из этих трёх функций аподизации.

Экспериментально измеряемая форма спектральной линии при ограниченном разрешении всегда является свёрткой естественного и инструментального контуров, что продемонстрировано на рис. 3.5, где показана одна и та же спектральная линия (с лоренцевым естественным контуром), записанная при различных разрешениях. Инструментальный контур соответствует прямоугольной функции аподизации. Как видно на рисунке, форма регистрируемой линии становится близкой к естественной только тогда, когда ширина инструментального контура становится много меньше естественной.

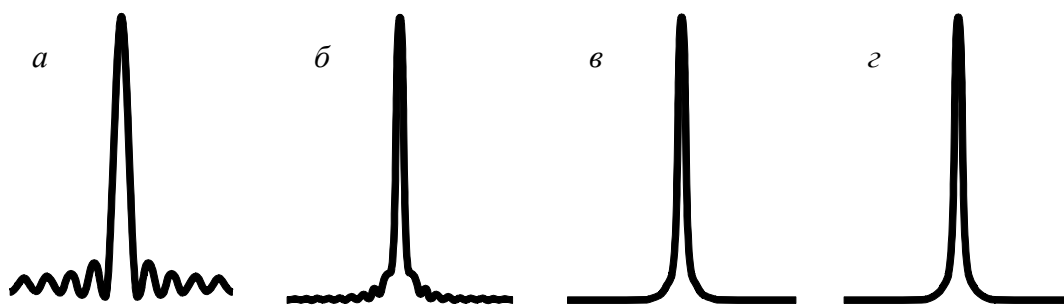


Рис. 3.5. Изменение формы регистрируемой спектральной линии в зависимости от разрешения (естественная форма регистрируемой линии – лоренцева, используется прямоугольная функция аподизации, разрешение возрастает от *a* к *г*)

Следует отметить, что инструментальная форма линии с боковыми лепестками, несомненно, также существует и у дисперсионных спектральных приборов. Аппаратный контур щели дифракционных спектрометров соответствует инструментальной функции с треугольной либо (при больших ширинах щели) трапециевидной аподизацией. Различие между Фурье- и дифракционной спектроскопией в смысле аподизации заключается в том, что Фурье-спектроскопия позволяет выбрать функцию аподизации, соответствующую специфике задачи, тогда как в дисперсионной спектроскопии она определяется конструкцией спектрального прибора.

3.5. Эффект влияния шага дискретизации. Дополнение нулями

Эффект влияния шага дискретизации обусловлен тем, что интерферограмма представлена не непрерывной функцией, а массивом эквидистантных точек, отстоящих друг от друга на величину шага дискретизации Δx . Результатом дискретного преобразования Фурье будет массив эквидистантных точек, отстоящих друг от друга на величину шага $\Delta \nu$. Промежуточные значения вычисляются путём интерполяции полиномом. В результате точность отображения узких спектральных линий может оказаться недостаточной, т. к. на одну линию будет приходиться лишь несколько расчётных точек, что недостаточно для правильного воспроизведения формы линии. Решение этой проблемы может быть достигнуто за счёт внесения дополнительных точек в интерферограмму. Величина шага дискретизации в результирующем спектре определяется как:

$$\Delta \nu = 1 / (N \Delta x). \quad (3.15)$$

Шаг дискретизации в спектре обратно пропорционален общему числу точек интерферограммы. Если экспериментально полученную интерферограмму экстраполировать на области значений $x < -L$; $x > L$, дополнив массивами, состоящими из нулей, общее число точек интерферограммы увеличится, а шаг дискретизации в расчётном спектре, соответственно, уменьшится. На рис. 3.6 показано влияние операции дополнения нулями с фактором 8.

Следует отметить, что операция дополнения нулями только улучшает качество спектра за счёт более точной интерполяции. Новой информации в интерферограмму это не вносит, она по-прежнему остаётся ограниченной при $x = L$, поэтому разрешающая способность прибора не возрастает.

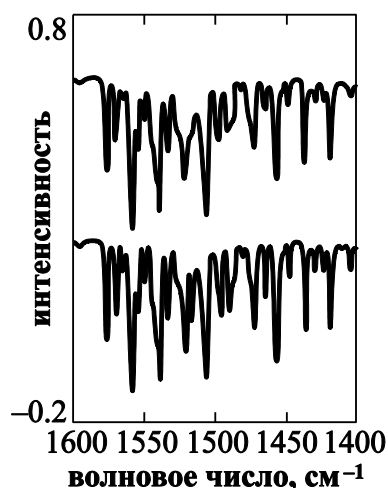


Рис. 3.6. Эффект частотокола в полосе частот водяного пара:
 верхняя часть – нет дополнения нулями, полосы частот выглядят крайне невыразительно;
 нижняя часть – спектр дополнен нулями, используя параметр заполнения нулями $ZFF = 8$

3.6. Фазовая коррекция

Ещё один вид математической обработки, который выполняется при преобразовании интерферограммы в спектр, – фазовая коррекция.

Фазовая коррекция необходима в связи с тем, что результатом ФП измеренной интерферограммы является комплексная функция спектра $C(\nu)$, а не действительная спектральная функция $S(\nu)$, получаемая при использовании традиционных дисперсионных спектрометров.

Комплексная спектральная функция $C(\nu)$ может быть представлена в виде суммы

$$C(\nu) = R(\nu) + iI(\nu) \quad (3.16)$$

её действительной $R(\nu)$ и мнимой $I(\nu)$ частей либо в виде произведения:

$$C(\nu) = S(\nu) \exp(i\varphi(\nu)). \quad (3.17)$$

Здесь амплитуда $S(\nu)$ – действительная спектральная функция, а экспоненциальный множитель содержит фазу $\varphi(\nu)$, которая в общем случае также зависит от волнового числа.

Цель фазовой коррекции заключается в том, чтобы получить амплитудный спектр $S(\nu)$ из комплексной функции $C(\nu)$ – результата Фурье-преобразования интерферограммы.

Это может быть сделано либо вычислением квадратного корня «спектра мощности» $P(\nu) = C(\nu) C^*(\nu)$:

$$S(\nu) = \left(C(\nu) C^*(\nu) \right)^{1/2} = \left(R^2(\nu) + I^2(\nu) \right)^{1/2}, \quad (3.18)$$

или умножая $C(\nu)$ на инвертированный фазовый множитель и беря действительную часть результата:

$$S(\nu) = \operatorname{Re} \left(C(\nu) \exp(-i\varphi(\nu)) \right). \quad (3.19)$$

Фаза $\varphi(\nu)$ в экспоненте $\exp(-i\varphi(\nu))$ может быть вычислена из отношения:

$$\varphi(\nu) = \arctan \left(I(\nu) / R(\nu) \right). \quad (3.20)$$

Уравнения (3.18) и (3.19) математически эквивалентны, однако выполняемые с их использованием расчёты по-разному реагируют на погрешности, которые всегда присутствуют в реальных экспериментальных данных. Вклад шумов в (3.18) всегда положителен и в наихудшем случае в $\sqrt{2}$ больше, чем полученный из выражения (3.19), в котором учитывается знак шума. Менее чувствительная к шумам процедура (3.19) известна как мультипликативная фазовая коррекция или метод Мерца (*Mertz*).

3.7. Получение спектра пропускания образца

Чтобы получить спектр пропускания, нужно выполнить три операции:

1) получить интерферограмму излучения источника без образца, что позволит определить т. н. одноканальный опорный спектр $R(\nu)$ – рис. 3.7, а;

2) получить интерферограмму с установленным образцом, что позволит определить т. н. одноканальный спектр образца $S(\nu)$ – рис. 3.7, б;

$S(\nu)$ выглядит подобно $R(\nu)$, но имеет меньшую интенсивность, что соответствует поглощению образца;

3) определить конечный коэффициент пропускания спектра $T(\nu)$ как отношение $T(\nu) = S(\nu) / R(\nu)$ – рис. 3.7, в.

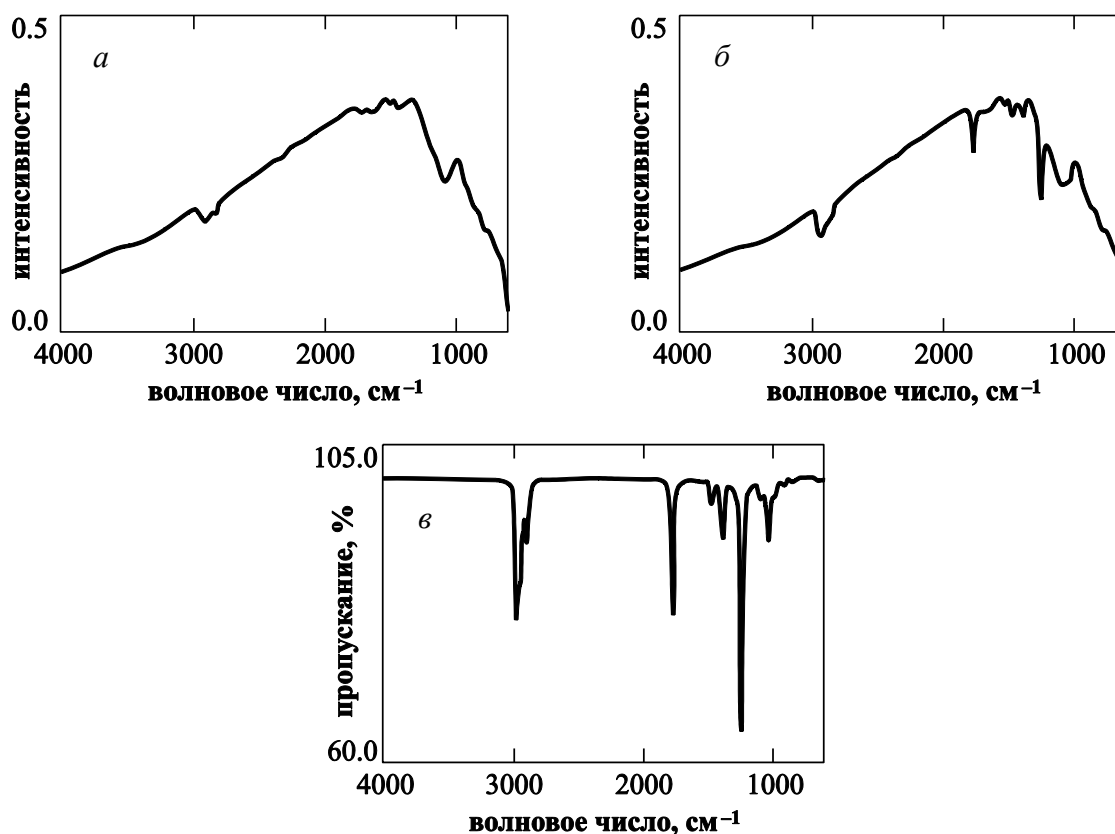


Рис. 3.7: *a* – одноканальный опорный спектр, измеренный без образца;
б – одноканальный спектр адсорбированного образца;
в – коэффициент пропускания спектра ([рис. 3.7, б] : [рис. 3.7, а])

После того как получен нормированный спектр пропускания, его дальнейшая обработка не отличается от обработки спектра, полученного с помощью дисперсионного прибора.

4. АППРОКСИМАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Полученные в ходе спектрального эксперимента данные, как правило, представляют собой набор N точек $f_i(x_i)$, где x_i – частота, волновое число или длина волны, f_i – интенсивность или пропускание, $i = 1, \dots, N$. В то же время экспериментатора интересуют не сами значения этих точек, а физические параметры спектральных линий, формирующих экспериментальный спектр. Таким образом, задача обработки спектра сводится к аппроксимации данных эксперимента некоторой функцией $F(x, \mathbf{p})$ – суммой контуров спектральных линий, где $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_a)$ – набор параметров этих контуров (в простейшем случае это интенсивности, частоты и ширины контуров). Задача аппроксимации состоит в том, чтобы найти набор параметров \mathbf{p} , при котором $F(x_i, \mathbf{p})$ удовлетворяет заданному критерию близости к $f(x)$. В зависимости от выбора функций, описывающих форму контуров спектра, и критерия близости можно построить разнообразные алгоритмы такого поиска, позволяющие решать различные практические задачи спектроскопии.

Как правило, в качестве критерия близости принимается минимизация выражения:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N (f_i - F(x_i, \mathbf{p}))^2; \quad (4.1)$$

соответствующие алгоритмы являются разновидностями **метода наименьших квадратов**.

Простейшей ситуацией при этом является случай **линейной модели**, когда

$$F(x_i, \mathbf{p}) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} F_{\alpha}(x_i). \quad (4.2)$$

Это соответствует случаю, когда положения и формы составляющих контуров $F_{\alpha}(x)$ известны заранее и неизвестными параметрами p_{α} остаются

только их интенсивности. Подобная задача возникает, например, в случае спектрального анализа смеси невзаимодействующих компонент, спектры каждой из которых известны заранее. В этом случае поиск параметров p_α , удовлетворяющих минимуму выражения (4.1), сводится к решению системы линейных уравнений:

$$\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha} = 0, \quad (4.3)$$

и проблемы возникают только при плохой обусловленности этой системы.

Но, как правило, спектры исследуемых систем не сводятся к простым выражениям вида (4.2), уравнения (4.3) оказываются нелинейными, и возникает задача минимизации функционала (4.1) в пространстве нескольких переменных p_α .

Общих методов решения таких задач в настоящее время не существует; они сильно отличаются как по своей природе, так и по математическим особенностям. В зависимости от характера доступной информации о *целевой функции* (4.1) или контуров исходных линий различают методы нулевого порядка (имеется только информация о значениях целевой функции), первого порядка (известны также значения первых производных целевой функции) и второго порядка (используются также сведения о вторых производных).

Большинство этих методов сводится к вводу некоторого начального приближения $p_\alpha^{(0)}$ для значений искомых параметров, затем по определённому алгоритму находится направление \mathbf{d} поиска минимума $S(\mathbf{p})$ в многомерном пространстве параметров p_α . В этом направлении осуществляется одномерная минимизация целевой функции. Найденные в результате значения $p_\alpha^{(1)}$ принимаются в качестве новых начальных значений параметров, и процедура повторяется до достижения заранее поставленных условий остановки. В качестве условий остановки обычно выбираются достижение достаточно малого значения целевой функции, её производных, выполнение достаточно большого количества итераций либо некоторая комбинация этих условий.

4.1. Методы нулевого порядка: минимизация методом прямого поиска

Вообще говоря, методы нулевого порядка, к которым относятся методы прямого поиска, обладают самой медленной скоростью сходимости. Однако когда число варьируемых параметров является большим, а получение значений производных целевой функции невозможно либо требует значительных вычислительных мощностей, эти методы могут дать приемлемые результаты.

Достоинством этих методов является также то, что их можно применять не только в методе наименьших квадратов, но и в задачах с другими критериями близости аппроксимирующей функции к экспериментальным точкам – например, в методе минимакса, когда целевая функция заведомо недифференцируема.

4.2. Методы нулевого порядка: метод покоординатного спуска

Метод покоординатного спуска является одним из самых простых методов нулевого порядка. Если e_α – единичные векторы пространства параметров $\{p_\alpha\}$, то на первом шаге в качестве направления поиска минимума принимается e_1 , т. е. варьируется только параметр p_1 ; достигнутое при этом значение параметров обозначим $p^{(1)}$. Затем в качестве направления поиска принимается e_2 , т. е. варьируется только p_2 , и так далее, до последнего единичного вектора e_ω (p_ω). Затем процедура повторяется. Алгоритм имеет свойство «застрывать», если в пространстве параметров имеется направление, в котором целевая функция изменяется особенно сильно (линии равных значений целевой функции имеют вид сильно вытянутого оврага). Чтобы избежать этого, Хуком и Дживсом было предложено дополнить процедуру. После итерации с некоторым заданным номером ω они предложили выполнять поиск минимума в направлении, соединяющем точки $p^{(0)}$ и $p^{(\omega)}$. После этого покоординатный поиск продолжается. Такая модификация существенно повышает эффективность метода.

Существуют также модификации метода координатного спуска, отличающиеся тем, что система единичных векторов e_α после каждого цикла тем или иным образом модифицируется таким образом, чтобы избежать «застревания» алгоритма и ускорить сходимость метода.

4.3. Методы нулевого порядка: симплексный метод

Этот метод чаще всего используется для минимизации сложных либо недифференцируемых целевых функций с большим числом параметров. По определению *симплексом* называется многогранник в ω -мерном пространстве, имеющий $\omega + 1$ вершину с координатами, равными столбцам матрицы:

$$B_{\omega, \omega+1} = \begin{pmatrix} 0 & b_1 & b_2 & \dots & b_2 \\ 0 & b_2 & b_1 & \dots & b_2 \\ 0 & b_2 & b_2 & \dots & b_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & b_2 & b_2 & \dots & b_1 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

$$b_1 = \frac{a}{\omega\sqrt{2}}(\sqrt{\omega+1} + \omega - 1),$$

$$b_2 = \frac{a}{\omega\sqrt{2}}(\sqrt{\omega+1} - 1),$$

где a – расстояние между вершинами (сторона) многогранника.

Координаты вершин такого многогранника выбираются в качестве начальных значений параметров $p_\alpha^{(0)}$.

В каждой из вершин вычисляется значение целевой функции, и точка, в которой значение этой функции максимально, отбрасывается. После этого, используя тот или иной алгоритм, строится новый симплекс.

В стандартном методе симплекса новый многогранник является отражением исходного в плоскости грани, противоположной отбрасываемой точке. В его различных модификациях используются более сложные алгоритмы, допускающие изменение размеров симплекса (увеличение после удачных итераций и сжатие после неудачных) либо его деформацию. Имеется большое количество библиотечных подпрограмм, реализующих различные варианты этого метода.

4.4. Методы нулевого порядка: случайный поиск

Эффективность методов поиска минимума целевой функции сильно зависит от того, насколько удачно выбрано начальное приближение $p_\alpha^{(0)}$. В некоторых случаях начальные значения параметров можно выбрать из физических соображений, однако иногда такой выбор неочевиден. Неудачный выбор начальных параметров поиска может привести к тому, что алгоритм окажется в окрестности локального минимума целевой функции, где большинство из них «застревает». Метод случайного поиска в некоторой степени позволяет обойти эту трудность.

Для большинства вариантов этого метода последовательность наборов параметров определяется соотношением:

$$p^{(i+1)} = p^{(i)} + \rho_i r, \quad (4.5)$$

где ρ_i – величина шага; r – случайный вектор ограниченной длины. Поиск заключается в генерации заданного числа этих случайных векторов направления поиска, определении соответствующих значений целевой функции и выборе минимального из них. Соответствующая точка принимается далее за исходную для начала следующей итерации. В простейших вариантах метода величина шага при этом остаётся неизменной, в более сложных – варьируется аналогично длине стороны многогранника в предыдущем методе. В алгоритмах *случайного поиска с адаптацией* при последующих генерациях случайных векторов увеличивается вероятность генерации векторов в направлении последнего удачного поиска.

4.5. Методы первого порядка: градиентный метод (метод Коши)

Градиентом функции является вектор её частных производных по координатам:

$$\text{grad } S(\mathbf{p}) = \left(\frac{\partial S}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial p_\omega} \right). \quad (4.6)$$

Из математического анализа известно, что вектор градиента задаёт направление наискорейшего возрастания функции. Тогда вектор $-\text{grad } S$ определяет направление её наискорейшего убывания. Градиентный метод заключается в поиске очередного набора параметров целевой функции исходя из соотношения:

$$\mathbf{p}^{(i+1)} = \mathbf{p}^{(i)} - \rho_i \text{grad } S(\mathbf{p}^{(i)}), \quad (4.7)$$

где величина шага ρ_i на каждой итерации находится одним из методов одномерной минимизации. Различные версии градиентного метода отличаются, главным образом, выбором алгоритма одномерной минимизации.

Градиентный метод является одним из самых медленных среди методов первого порядка и имеет свойство «застревать» в «оврагах» целевой функции (областях со слабой зависимостью целевой функции в одном из направлений пространства параметров), особенно если точность одномерного поиска недостаточно высока. Эта проблема характерна для задач обработки спектральных данных: очевидно, что сдвиг расчётного положения спектральной линии на 1 % радикально ухудшит целевую функцию, тогда как изменение ширины линии на 1 % изменит её незначительно. Следующий метод разработан для коррекции этого недостатка.

4.6. Методы первого порядка: овражный метод

В этом методе в случае застревания градиентного поиска в некоторой точке $\mathbf{p}^{(1)}$ производится повторный поиск из другой, близкой к исходной, начальной точки. После того как метод снова застрянет в некоторой точке $\mathbf{p}^{(2)}$, осуществляется одномерный поиск минимума вдоль прямой, проходящей через точки $\mathbf{p}^{(1)}$ и $\mathbf{p}^{(2)}$. Далее процедура повторяется.

4.7. Методы первого порядка: метод сопряжённых градиентов (метод Флетчера – Ривза)

В градиентном методе при выборе очередного направления одномерного поиска не учитывается информация о целевой функции, полученная на предыдущих итерациях. Данный метод осуществляет такой учёт. Направление поиска минимума здесь задаётся соотношением:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}^{(i+1)} &= \mathbf{p}^{(i)} - \rho_i \mathbf{g}^{(i)} + \lambda_i \mathbf{g}^{(i-1)}, \\ \mathbf{g}^{(i)} &= \text{grad } S(\mathbf{p}^{(i)}), \\ \lambda_i &= (\mathbf{g}^{(i)} \mathbf{g}^{(i-1)} - (\mathbf{g}^{(i)})^2) / (\mathbf{g}^{(i-1)})^2. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Используются и другие методы задания параметра сопряжения λ .

Метод сопряжённых градиентов сходится быстрее, чем обычный градиентный метод; он особенно эффективен на завершающих этапах минимизации, когда зависимость целевой функции от варьируемых параметров становится слабой.

4.8. Методы второго порядка: метод Ньютона – Рафсона

Разложим целевую функцию в ряд вблизи начальной точки поиска и ограничимся членами второго порядка малости:

$$S(\mathbf{p}) \approx S(\mathbf{p}^{(0)}) + (\mathbf{p} - \mathbf{p}^{(0)}) \mathbf{g}^{(0)} + \frac{1}{2} (\mathbf{p} - \mathbf{p}^{(0)}) \mathbf{H}(\mathbf{p}^{(0)}) (\mathbf{p} - \mathbf{p}^{(0)}). \quad (4.9)$$

Здесь \mathbf{H} – матрица Гессе, образованная вторыми производными целевой функции по её параметрам:

$$\mathbf{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) = \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha \partial p_\beta}. \quad (4.10)$$

Отметим, что иногда матрицей Гессе (гессианом) называют матрицу, обратную матрице вторых производных.

Условием минимума целевой функции является равенство нулю её градиента, т. е.:

$$0 = \text{grad } S(\mathbf{p}^{\min}) \approx \mathbf{g}^{(0)} + \mathbf{H}(\mathbf{p}^{(0)})(\mathbf{p}^{\min} - \mathbf{p}^{(0)}) + \dots, \quad (4.11)$$

откуда, пренебрегая высшими членами разложения:

$$\mathbf{p}^{\min} \approx \mathbf{p}^{(0)} - [\mathbf{H}(\mathbf{p}^{(0)})]^{-1} \mathbf{g}^{(0)}. \quad (4.12)$$

Отсюда следует рекуррентное соотношение поиска минимума методом Ньютона:

$$\mathbf{p}^{(i+1)} = \mathbf{p}^{(i)} - [\mathbf{H}(\mathbf{p}^{(i)})]^{-1} \mathbf{g}^{(i)}. \quad (4.13)$$

Следует отметить, что, пренебрегая высшими членами разложения в (4.11), мы предполагаем, что целевая функция зависит от варьируемых параметров квадратично, т. е. зависимости функций, описывающих форму спектральных кривых, являются линейными (см. (4.1)). Таким образом, мы свели нелинейную задачу к линейной (см. (4.2)–(4.3)) и получили выражение для её точного решения. Разумеется, в общем случае полученное решение является лишь приближённым и может рассматриваться только как выражение для итераций при поиске минимума.

Метод Ньютона сходится только вблизи точек минимума целевой функции и при положительно определённых матрицах Гессе. Кроме того, вычисление новой матрицы Гессе на каждой итерации требует значительных вычислительных затрат. В связи с этим в практике обычно применяется *обобщённый метод Ньютона*. Матрица Гессе используется для определения направления поиска:

$$\mathbf{d}^{(i)} = -[\mathbf{H}(\mathbf{p}^{(i)})]^{-1} \mathbf{g}^{(i)}, \quad (4.14)$$

которое затем используется для одномерной минимизации аналогично градиентным методам:

$$\mathbf{p}^{i+1} = \mathbf{p}^i + \rho_i \mathbf{d}^i. \quad (4.15)$$

Различные варианты обобщённого метода Ньютона отличаются используемыми алгоритмами одномерной минимизации.

Метод Ньютона является одним из наиболее эффективных алгоритмов многомерной минимизации. Для целевых функций, являющихся квадратичными формами параметров, он сходится за один шаг. Для сложных целевых функций с различной зависимостью от входящих в них параметров скорость его сходимости может оказаться в 100–1000 раз выше, чем, например, у градиентного метода или его аналогов. Недостатком метода является необходимость расчёта и обращения громоздкой матрицы Гессе на каждой итерации.

4.9. Методы второго порядка: метод Ньютона – Гаусса

С учётом выражения (4.1) для целевой функции её градиент и матрицу Гессе можно представить в виде:

$$g_{\alpha} = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - F(x_i, \mathbf{p})) \frac{\partial F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\alpha}}; \quad (4.16)$$

$$H_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\beta}} - 2 \sum_{i=1}^N (y_i - F(x_i, \mathbf{p})) \frac{\partial^2 F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\alpha} \partial p_{\beta}}. \quad (4.17)$$

Если мы находимся недалеко от минимума, а вторые производные F'' не слишком велики, то второе слагаемое в (4.17) мало и:

$$H_{\alpha\beta} \approx 2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial F(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_{\beta}}. \quad (4.18)$$

По объёму вычислений использование этого приближённого вычисления матрицы Гессе значительно лучше, чем обобщённый метод Ньютона, т. к. не требует вычисления вторых производных целевой функции, а по скорости сходимости мало ему уступает, особенно вблизи минимума.

4.10. Методы второго порядка: метод Дэвидона – Флетчера – Пауэлла

Другим методом использования сведений о форме целевой функции при сокращении вычислительных затрат на расчёты и обращение матрицы Гессе является её оценка одним из методов конечных разностей на основе сведений, полученных при расчёте целевой функции и её первых производных в нескольких точках. Метод Дэвидона – Флетчера – Пауэлла является одной из реализаций этой идеи. Для оценки матрицы, обратной матрице Гессе, здесь используется выражение:

$$(H^{-1})_{\alpha\beta}^{(i+1)} = (H^{-1})_{\alpha\beta}^{(i)} - \frac{(p_{\alpha}^{(i+1)} - p_{\alpha}^{(i)})d_{\beta}^{(i)}}{\sum_{\gamma} (g_{\gamma}^{(i+1)} - g_{\gamma}^{(i)})d_{\gamma}^{(i)}} - \frac{\sum_{\gamma} (H^{-1})_{\alpha\gamma}^{(i)}(g_{\gamma}^{(i+1)} - g_{\gamma}^{(i)}) \sum_{\gamma} (H^{-1})_{\beta\gamma}^{(i)}(g_{\gamma}^{(i+1)} - g_{\gamma}^{(i)})}{\sum_{\gamma\delta} (g_{\gamma}^{(i+1)} - g_{\gamma}^{(i)})(H^{-1})_{\gamma\delta}^{(i)}(g_{\delta}^{(i+1)} - g_{\delta}^{(i)})}, \quad (4.19)$$

и далее используется итерационная процедура, аналогичная (4.14)–(4.15). На первом шаге в качестве оценки матрицы, обратной матрице Гессе, используется единичная матрица. Таким образом, на первом шаге этот метод совпадает с градиентным (4.7), а затем, по мере приближения к точке минимума, из-за уменьшения длины одномерных итераций ρ разностная оценка (4.19) становится всё более точной и метод сводится к обобщённому методу Ньютона. Существуют разновидности этого метода, отличающиеся видом разностной схемы, которая используется для оценки матрицы Гессе, что приводит к несколько иному виду выражения (4.19); все эти алгоритмы признаны надёжным методом решения задач оптимизации, хотя и требуют достаточно больших вычислительных ресурсов на каждом шаге итерации.

5. ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ В ПРОГРАММНОМ ПАКЕТЕ WOLFRAM MATHEMATICA

В настоящее время разработан и применяется для обработки спектральных данных ряд программных пакетов, таких как *PeakFit*, *Origin* и др., в которые, как правило, включены программы, позволяющие определить параметры отдельных спектральных линий, формирующих экспериментальный спектр. Кроме очевидного удобства их применения, дополнительным достоинством является возможность использования результатов обработки предыдущего эксперимента в качестве начального приближения для обработки последующего. Одним из таких пакетов является *Wolfram Mathematica*®. Преимущество этого программного пакета заключается в именно пакетной обработке данных, т. е. в возможности обрабатывать последовательно, с помощью одного заданного начального условия сразу большое количество файлов с данными эксперимента при изменяющихся внешних параметрах (температуре, давлении) и таким образом получать зависимости спектральных характеристик от этих параметров. Для удобства и точности подгонки полученные в результате аппроксимации данные одного спектра одновременно являются начальными для обработки следующего.

5.1. Пример текста программы, написанной в пакете Wolfram Mathematica для обработки спектральных данных

При обработке спектров важную роль играет выбор модели для подгонки контуров. Ниже представлен фрагмент программы, где описывается 11 аппроксимирующих функций и два коэффициента Бозе – Эйнштейна (*nbes*, *nbeas* – для стоксовой и антистоксовой компоненты).

Самой распространённой и используемой во многих работах по спектроскопии твёрдого тела функцией, аппроксимирующей форму спектраль-

ной линии, является модель Лоренца (см. п. 2.1). Однако при использовании этой модели необходимо отдельно учитывать температурный фактор Бозе – Эйнштейна. Эксперимент проводится при ненулевой температуре – это приводит к неравномерной заселённости возбуждённых состояний и отражается в неравномерной интенсивности соответствующих спектральных линий, в частности может приводить к их асимметрии. При работе с функцией подгонки *Harmonic* (функция затухающего гармонического осциллятора) учитывать температурный фактор Бозе – Эйнштейна отдельно нет необходимости, т. к. он является одним из составляющих этой функции. Ниже мы опишем пример программы с использованием модели подгонки *Harmonic*.

Задаём (*MyPath*) и выбираем (*SetDirectory*) директорию, в которой хранится папка с нужными нам файлами с экспериментальными данными:

- 1) *MyPath*="D:/work/HoFe3(BO3)4";
- 2) *SetDirectory*[*MyPath*].

Выбираем тип и расширение файлов (*.txt):

- 1) *FileData*=*FileNames*["*.txt"];
- 2) *iName*=*FileData*.

Формируем форму вывода в файл.

Здесь задаётся модель для аппроксимации. Условие *If* присутствует вследствие того, что для функции *Harmonic* существует два варианта (для стоксовой и антистоксовой компоненты).

Задаём начальные данные для подгонки первого спектра: *i1*, *v1*, *w1* – интенсивность, частота и ширина первой линии соответственно; *i2*, *v2*, *w2* – интенсивность, частота и ширина второй линии; *c*, *b* – параметры базовой линии (наклон и начальное значение по координате). Значения *Sfrom*, *Sto* определяют частотный интервал спектра (в данном случае это 0–130 см⁻¹), *Szero* – значение начала отсчёта на оси ординат. Далее следует цикл *Do*, перебирающий по одному файлу *iName* из указанной папки за один шаг, выводится название файла.

В данном случае в цикле участвуют файлы с 1 по 100.

Производится считывание значения переменной T (температура) из имени файла ($iName$).

Выводятся значения T .

Производится считывание данных из выбранного файла и присвоение им имени $FullData$.

Выбираем нужный нам диапазон данных и присваиваем ему имя $Data$.

Функция $FindFit$ является базовой функцией подгонки в *Wolfram Mathematica*. Максимальное число итераций – 5 000.

Производится вывод на экран исходных данных ($Epilog Point [Data]$), полученных линий в отдельности (условие $If []$), подогнанного спектра ($modell/.fit$). $AxesOrigin$ – интервал значений по оси Ox ; $PlotRange$ – интервал значений по оси Oy ; $PlotStyle$ – совокупность параметров графика; $AxesTrue$ – видимость осей; $Thickness$ – толщина линий; $AxisLabel$ – подписи по осям.

Выделение подогнанных значений по точкам, соответственно данным из файла ($iName$).

Вычисляем разницу между аппроксимированными значениями интенсивности и экспериментальными данными.

Вывод на экран значения $Diff$ – погрешности подгонки $PlotRange$ – интервал значений по оси Ox ; $AxesOrigin$ – точка пересечения осей; $Filling Axis$ – заполнение цветом области под графиком.

Присвоение массиву подогнанных значений имени tmp .

Дополнение массива $ResultData$ массивом tmp на каждом шаге цикла.

Вывод на экран массива значений tmp . Окончание работы цикла. Вывод на экран полученных значений в табличной форме.

```
1 Do[{Print[iName],
2 T = ToExpression[StringSplit[iName, {"_", "K"}]][[1]]];
3 Print[T];
4 FullData = ReadList[iName, Number, RecordLists -> True];
```

```

5   Data = Select[FullData, #[[1]] > Sfrom && #[[1]] < Sto &];
6
7   fit = FindFit[Data, {model}, {
8     {i1, i1 /. fit}, {v1, v1 /. fit}, {w1, w1 /. fit},
9     {i2, i2 /. fit}, {v2, v2 /. fit}, {w2, w2 /. fit},
10    {c, c /. fit}, {b, b /. fit}}, {x},
11    {MaxIterations -> 5000}];
12
13  Print[Plot[{model /. fit,
14    If[x < 0, {nbeas[x, T] Harmonic[i1, v1, w1] + b /. fit,
15    nbeas[x, T] Harmonic[i2, v2, w2] + b /. fit}, {
16    nbes[x, T] Harmonic[i1, v1, w1] + b /. fit,
17    nbes[x, T] Harmonic[i2, v2, w2] + b /. fit }],
18    }, {x, -Sto, Sto},
19    Epilog -> Point[Data],
20    AxesOrigin -> {Sfrom, Szero},
21    PlotRange -> {0, Max[Data[[1 ;; 2]]]},
22    PlotStyle -> {Axes -> True, Thickness[0.001]},
23    AxesLabel -> {"x", "y"}]];
24
25  Eva = Evaluate[model /. fit] /. {x -> Data[[1 ;; 1]]};
26  Diff = Eva - Data[[1 ;; 2]];
27  Print[ ListLinePlot [ Diff, PlotRange -> {-1000, 1000},
28  AxesOrigin -> {0, 0}, Filling -> Axis]];
29  tmp = {T, i1, v1, w1, i2, v2, w2} /. fit ;
30  ResultData = Append[ResultData, tmp];
31  Print[tmp];
32  },
33  {iName, FileData[[1 ;; 100]]}]

```

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание учебного пособия продиктовано развитием современных экспериментальных методов спектроскопии и методов обработки спектральных линий. Авторы надеются, что изложенный в учебном пособии материал будет способствовать формированию новых профессиональных компетенций, которые позволят продолжить углубленное изучение данной области научного знания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайдель А. Н. Техника и практика спектроскопии / А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. М.: Наука, 1972. 375 с.
2. Втюрин А. Н. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии: метод. пособие / А. Н. Втюрин, А. С. Крылов, Ю. В. Герасимова. Красноярск: ИФ СО РАН, 2005. 48 с.
3. Измаилов А. Ф. Численные методы оптимизации: учеб. пособие / А. Ф. Измаилов, М. В. Солодов. М.: Физматлит, 2003. 304 с.
4. Компьютеры в оптических исследованиях / под ред. Б. Фридена. М.: Мир, 1983. 320 с.
5. Пантелеев А. В. Методы оптимизации в примерах и задачах: учеб. пособие / А. В. Пантелеев, Т. А. Летова. М.: Высшая школа, 2002. 544 с.
6. Втюрин А. Н. ЭВМ в физическом эксперименте: учеб. пособие / А. Н. Втюрин, А. Г. Агеев, А. С. Крылов. Новосибирск: СО РАН, 2003. 150 с.
7. Втюрин А. Н. Компьютерные технологии в науке и производстве: конспект лекций / А. Н. Втюрин, А. С. Крылов, Ю. В. Герасимова. Красноярск: СФУ, 2008. 124 с.
8. Творогов С. Д. Столкновительный контур спектральных линий / С. Д. Творогов, О. Б. Родимова. Томск: ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
9. Rayer P. J. Pressure Broadening of Spectral Lines. The Theory of Line Shape / P. J. Rayer. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 660 p.
10. Hartmann J.-M. Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications / J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. Amsterdam; Oxford; Cambridge, MA: Elsevier, 2021. 380 p.

Учебное издание

ОБРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Учебное пособие

Ципотан Алексей Сергеевич
Крылова Светлана Николаевна
Крылов Александр Сергеевич
Герасимова Юлия Валентиновна
Мошкина Евгения Михайловна
Втюрин Александр Николаевич

Корректор *Л. В. Боос*
Компьютерная вёрстка *И. В. Владимировой*

Подписано в печать 30.06.2022. Печать плоская. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 3,3. Тираж 100 экз. Заказ № 16435

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел.: (391) 206-26-16; <http://bik.sfu-kras.ru>;
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

Для заметок