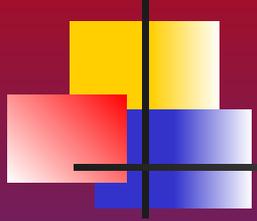


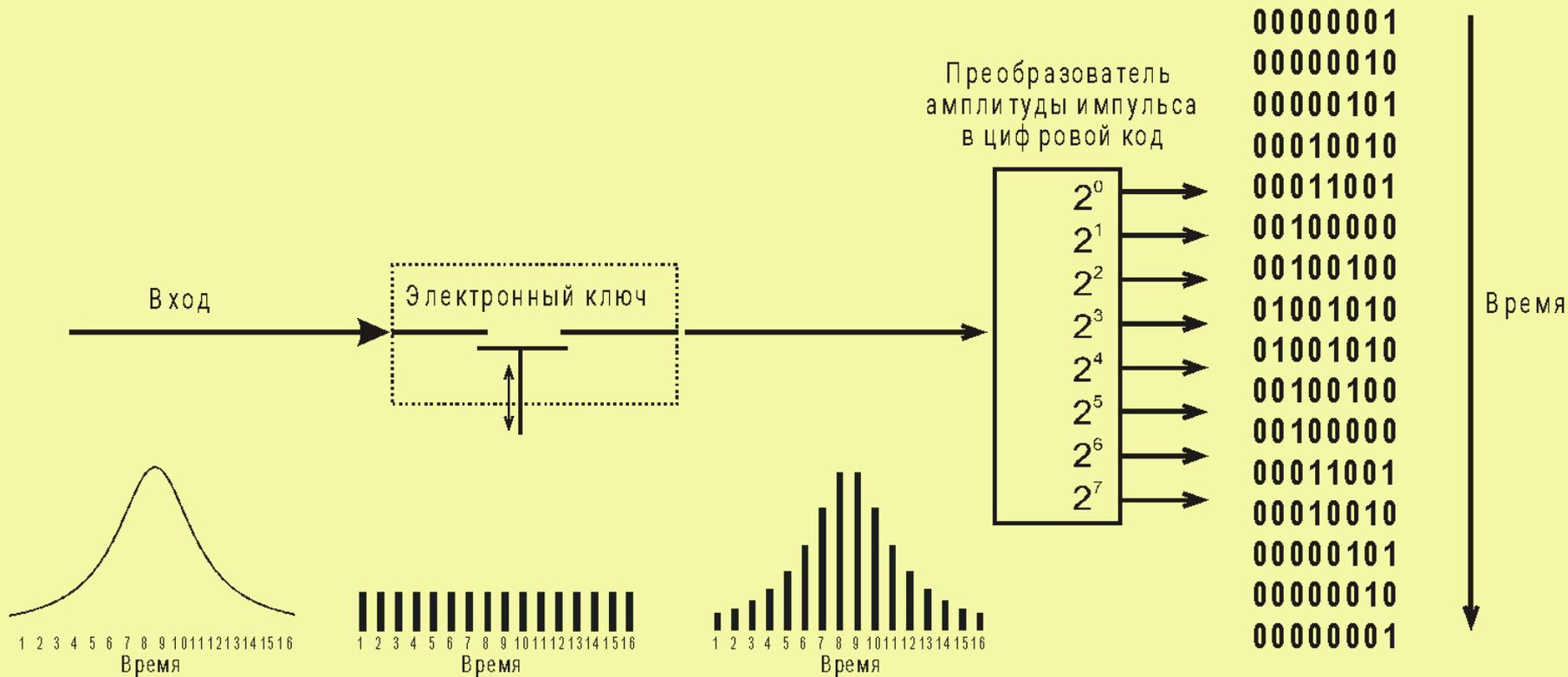
## *Тема № 2*

---



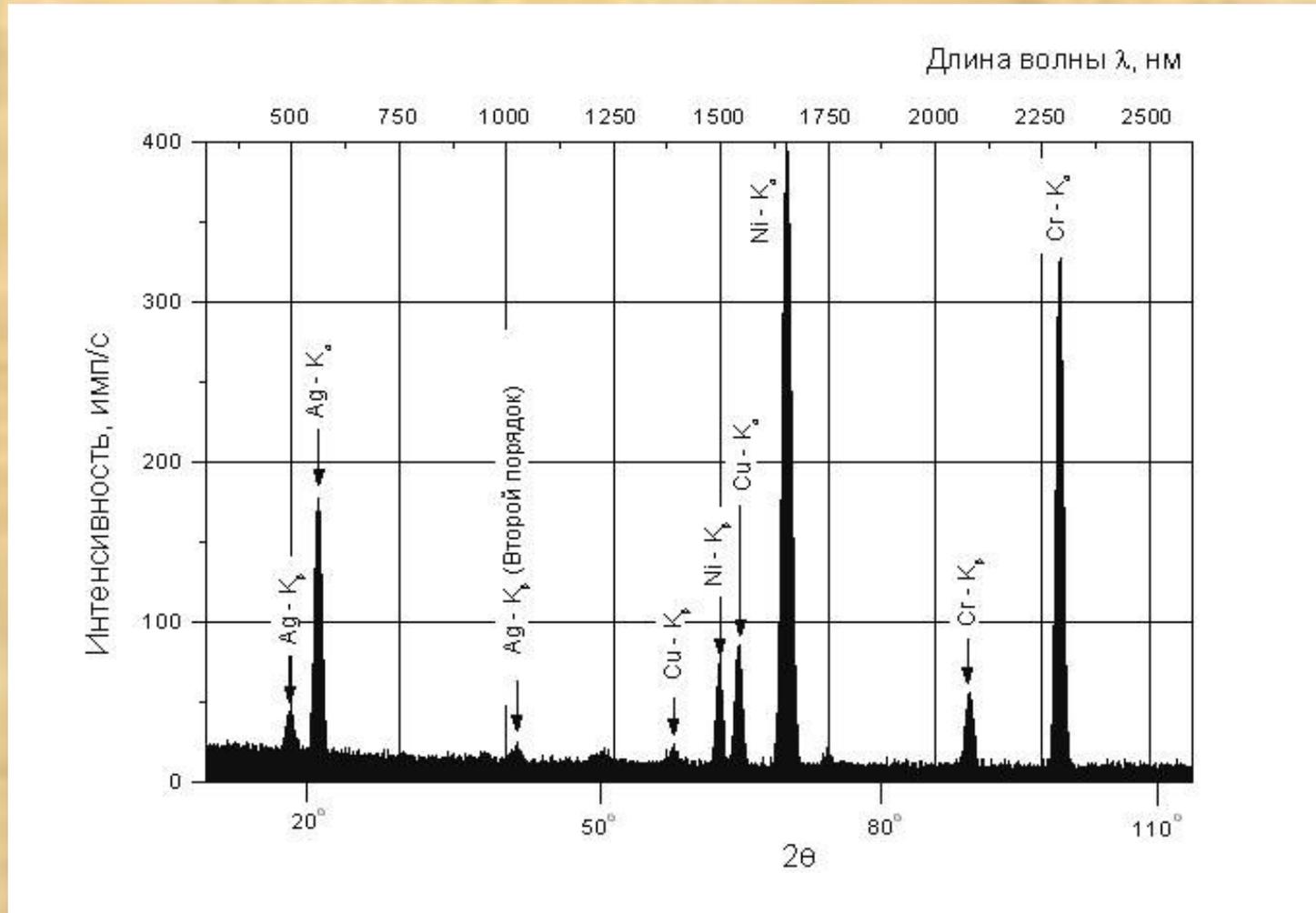
# Методы математической обработки спектральных данных

# Иллюстрация работы АЦП



# Примеры спектров для различных видов спектроскопий

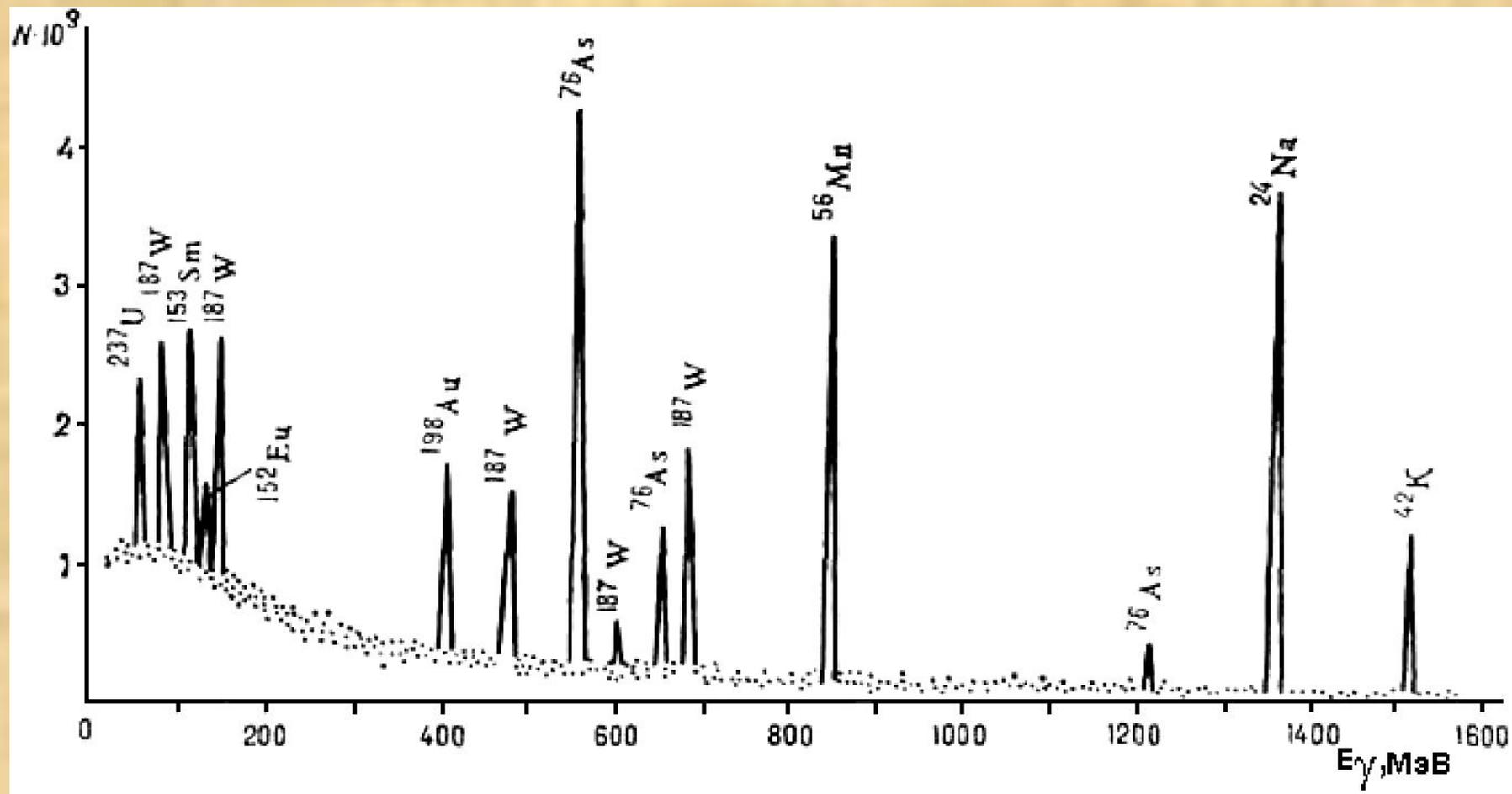
Спектр рентгеновской флуоресценции сплава серебра и меди с покрытием никеля и хрома





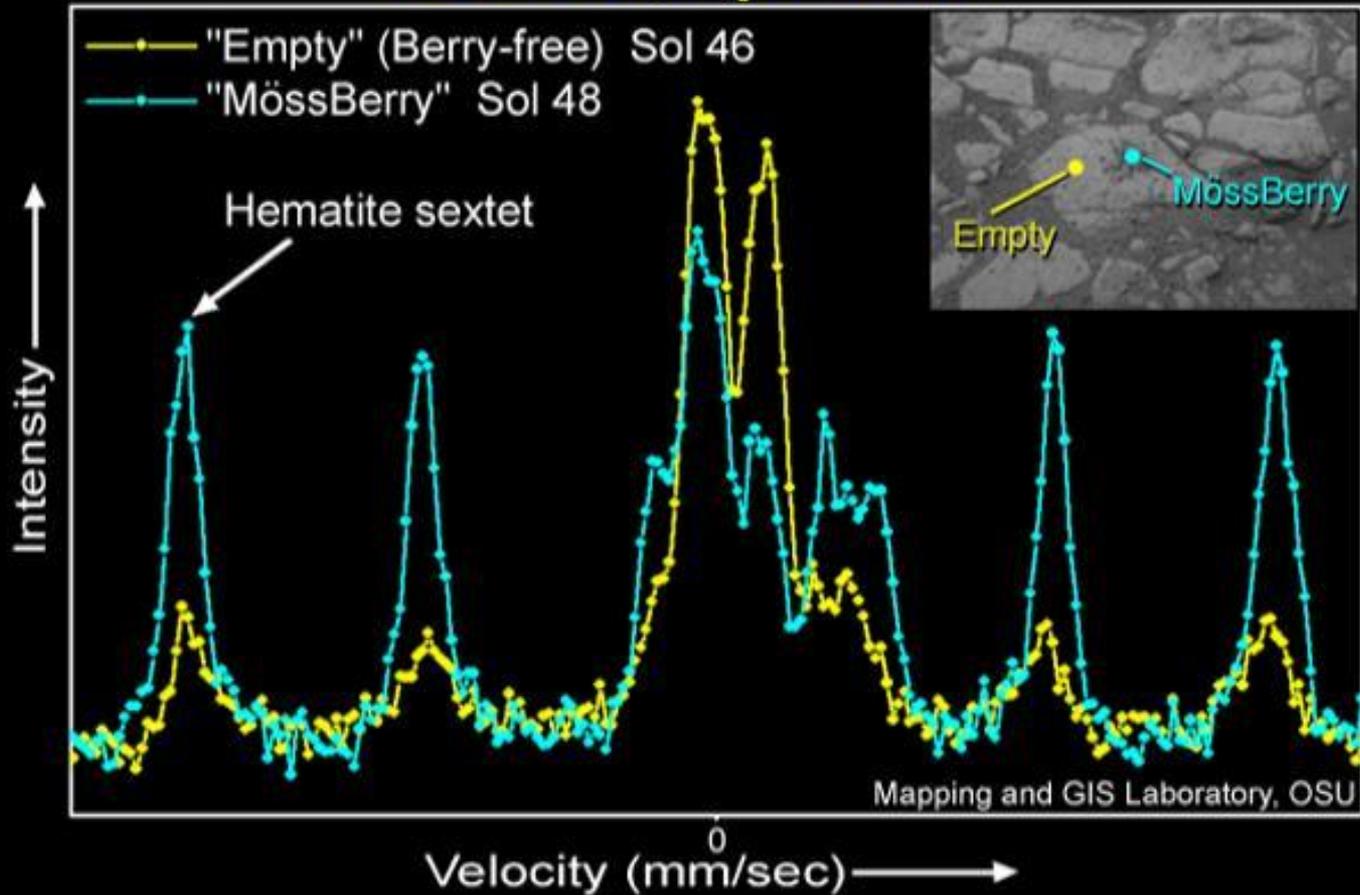
# Примеры спектров для различных видов спектроскопий

## Идентификация элементов и их количественный анализ по спектру $\gamma$ -излучения

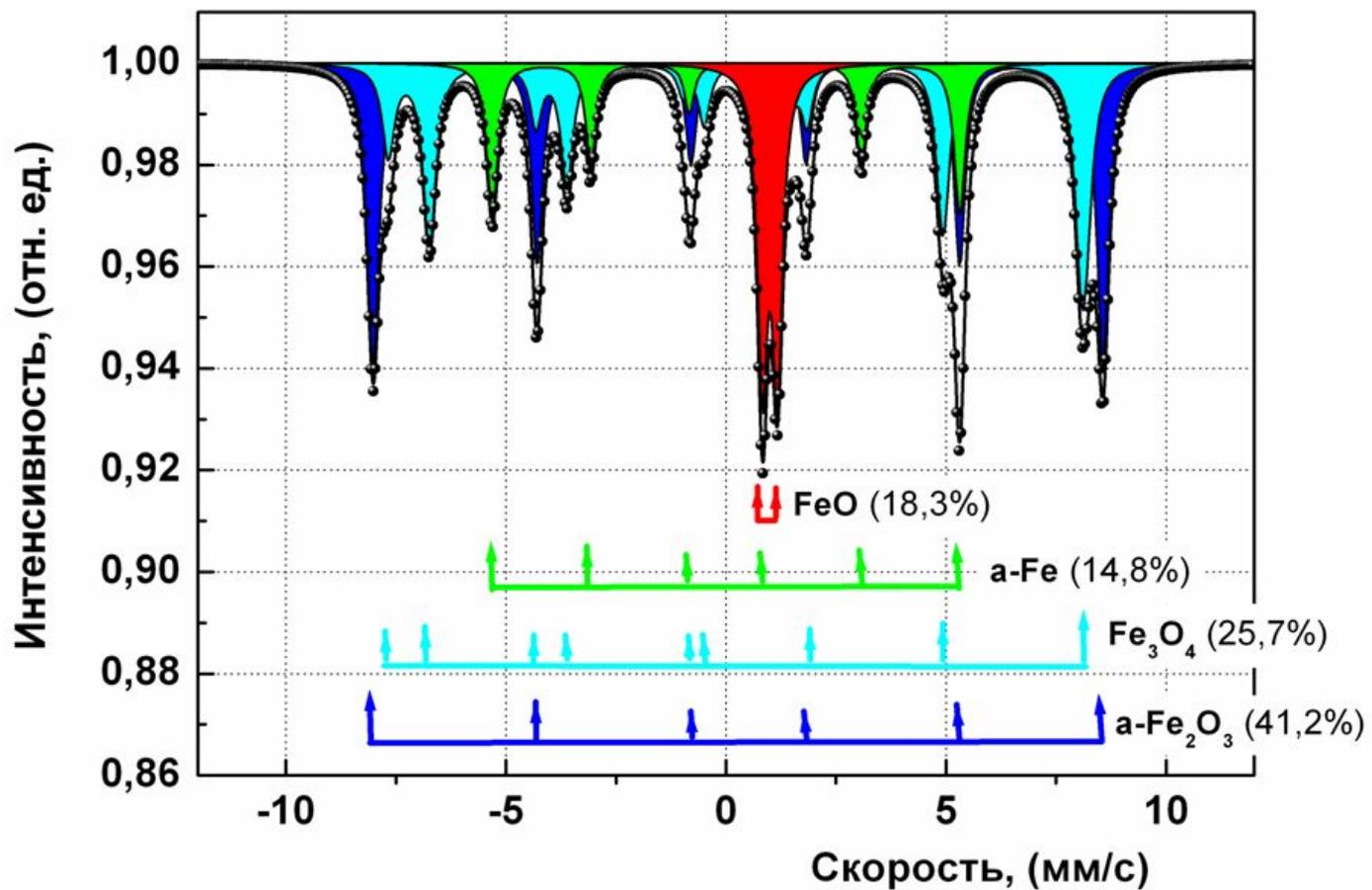


# Примеры спектров для различных видов спектроскопий

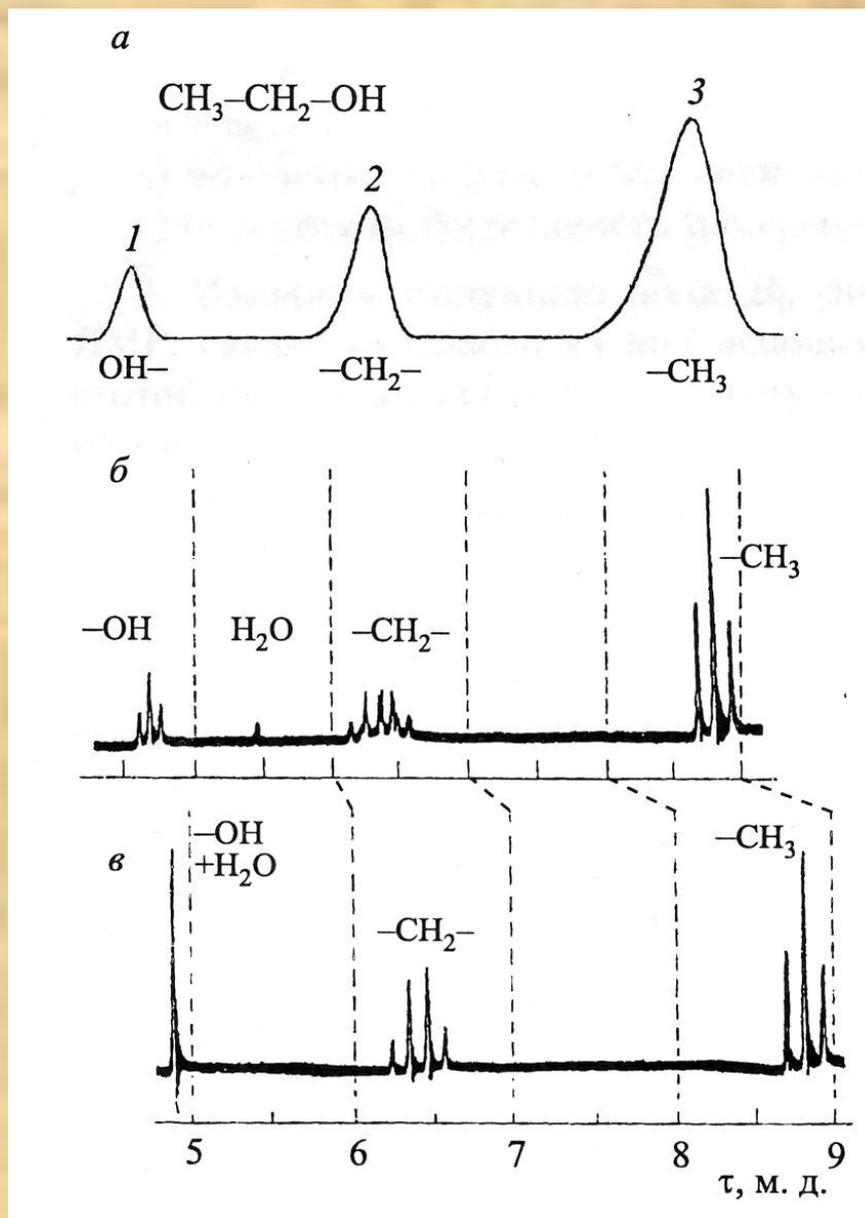
## Mössbauer spectra of the BlueBerry Bowl



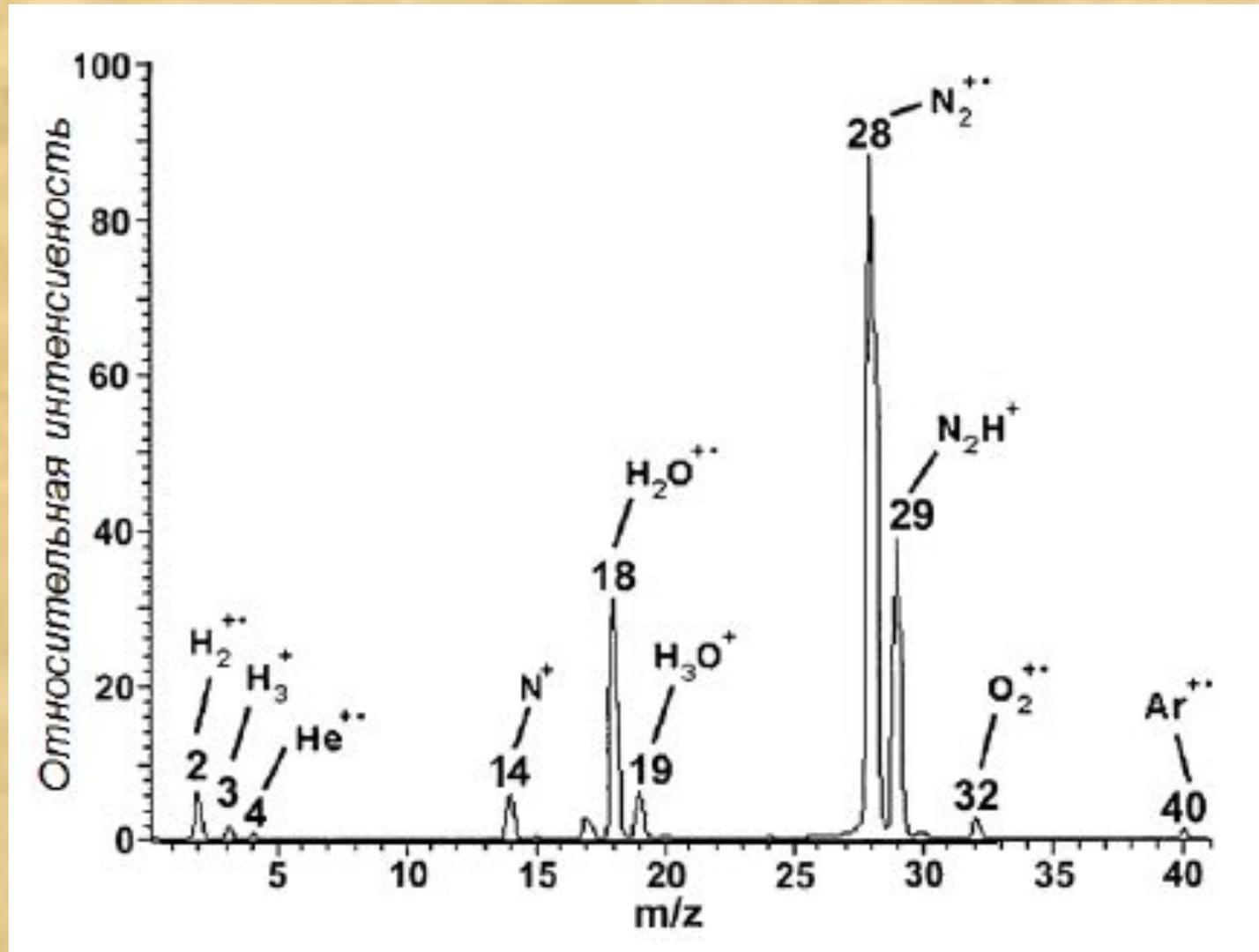
# Мессбауэровский спектр железной руды



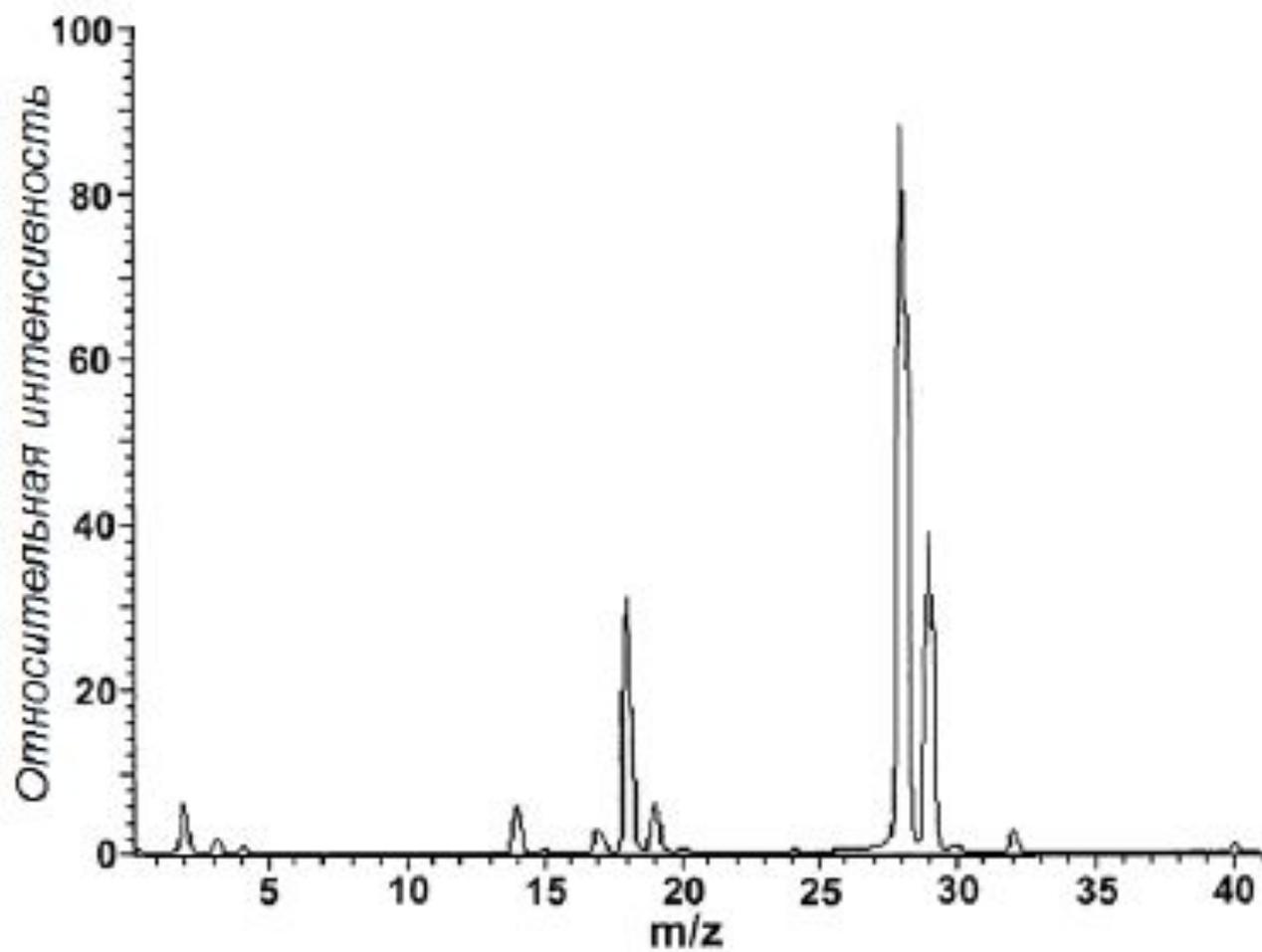
# Протонные ЯМР спектры, полученные при различной разрешающей способности спектрометра



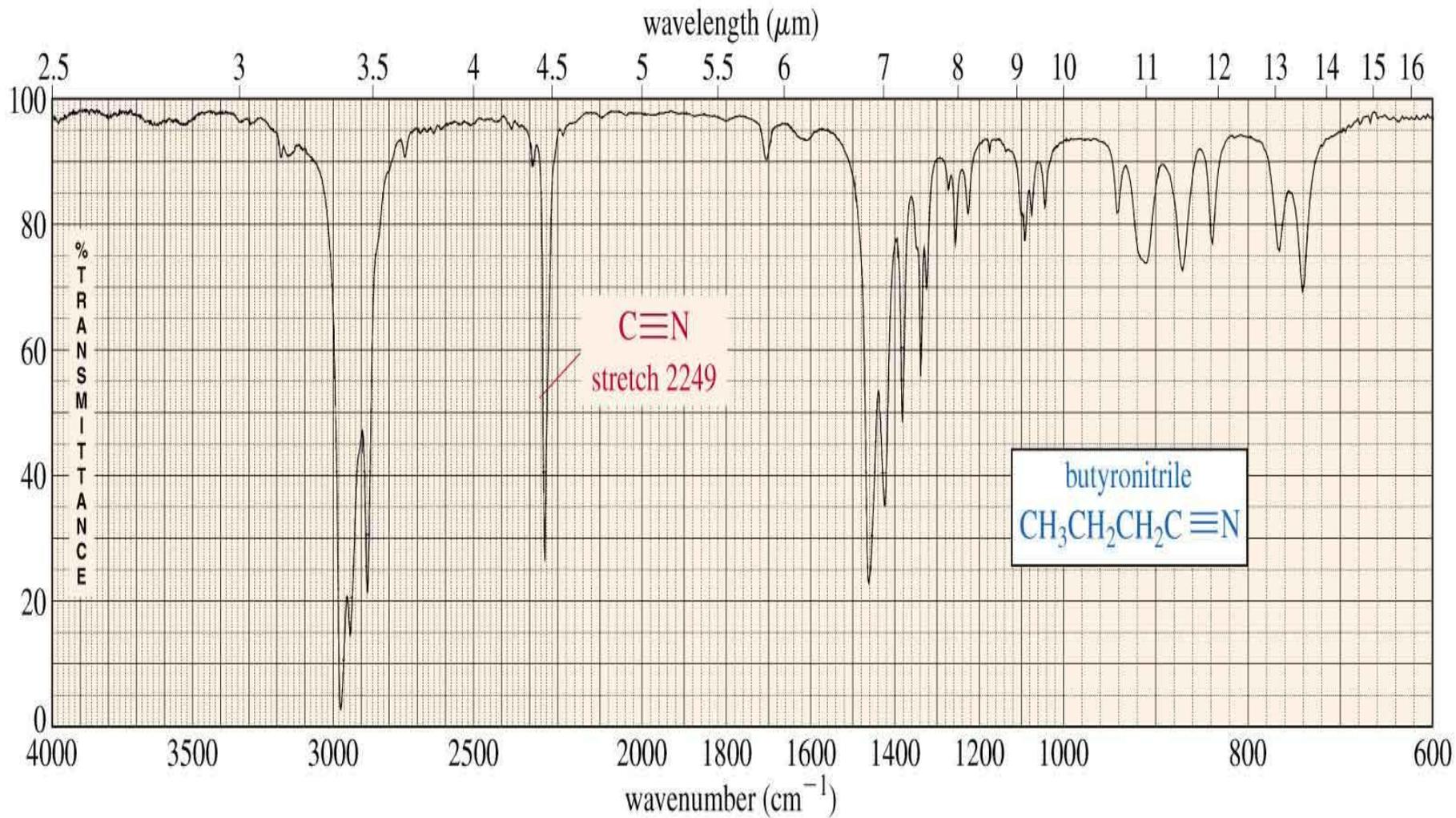
# Масс-спектр смеси газов



# Масс-спектр



# ИК-спектр нитрилов



# **План лекции по методам математической обработки**

**Введение**

**Понятие прямой и обратной спектральной задачи**

**Методы предварительной математической обработки спектральных данных (фильтрация, сглаживание)**

**Метод наименьших квадратов (МНК) (линейный случай, нелинейный случай)**

**Разновидности МНК**

**Метод покоординатного спуска**

**Метод Монте-Карло**

**Практические примеры обработки**

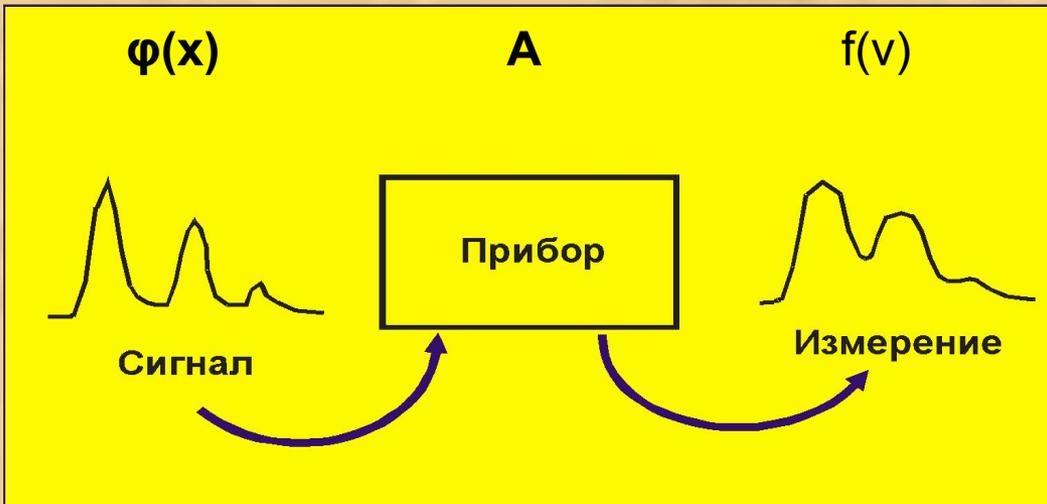
# Понятие прямой и обратной задачи спектрального анализа

**Прямая задача спектроскопии** — предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе и прочем. Решение прямой задачи – это алгоритм, позволяющий по жестко определенному конечному набору параметров вычислять опять же жестко определенный конечный набор величин.

Параметры анализируемого объекта обозначим как -  $\varphi(x)$ .

Взаимодействие излучения с анализируемым объектом и прибором обозначим оператором -  $A$

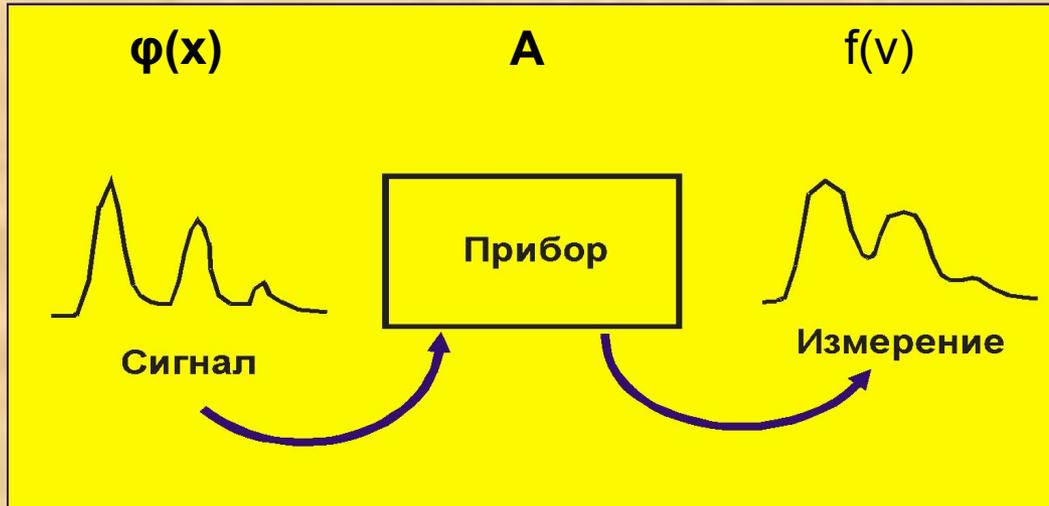
Результат измерения на выходе прибора –  $f(v)$ .



Формально прямая задача может быть записана в виде общего операторного уравнения:

$$f(v) = B(v, \varphi(x), A(v, x))$$

**Обратная задача спектроскопии** — определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов).



$$f(v) = B(v, \varphi(x), A(v, x))$$

Обратные задачи могут быть **первого типа** и **второго типа**.

В задачах первого типа по известной функции  **$f(v)$**  ищется  **$\varphi(x)$** .

В задачах второго типа по известной функции  **$f(v)$**  ищется  **$A$** .

## Формирование АС в процессе измерения.

ИП – измерительный прибор;

$x(t)$  – измеряемая величина;

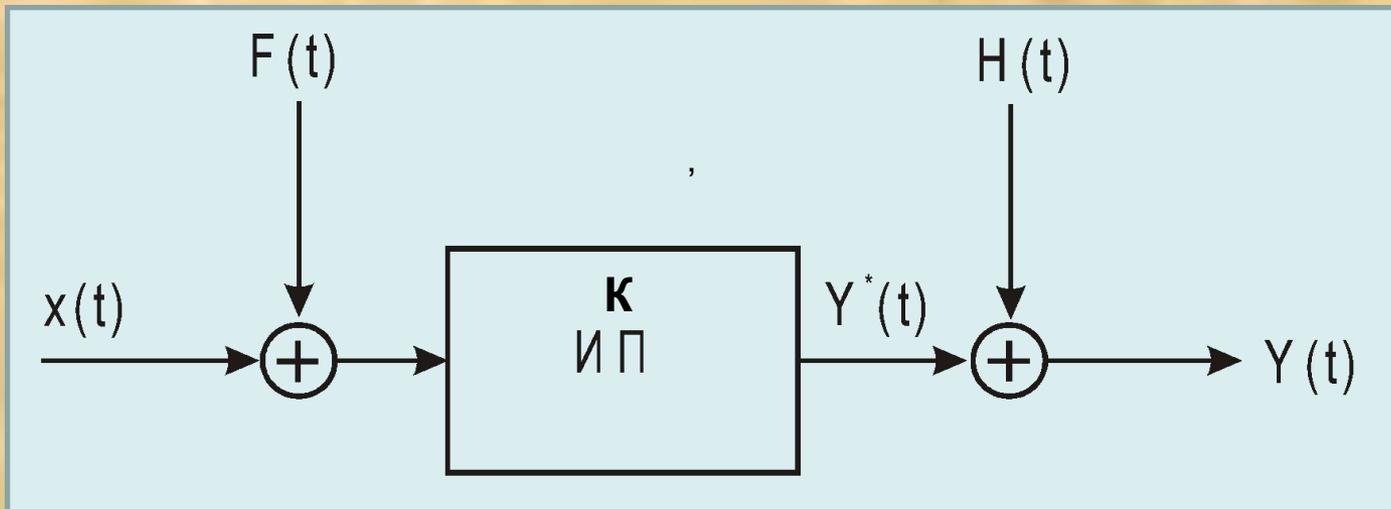
$F(t)$  – случайное возмущение, действующее на входе измерительного прибора;

$Y^*(t)$  – сигнал на выходе ИП;

$H(t)$  – случайное возмущение, действующее на выходе измерительного прибора;

$Y(t)$  – результирующий АС

$K$  – коэффициент передачи измерительного прибора (аппаратная функция прибора).



$$Y(t) = Y^*(t) + H(t)$$

$$Y^*(t) = K \cdot (F(t) + x(t))$$

Влияние аппаратной функции – общее свойство любой измерительной системы.

Например, в спектральных методах аппаратная функция, зависящая от ширины щелей, приводит к уширению пиков и уменьшению их интенсивности.

Для рассмотренной модели формирования АС влияние аппаратной функции на АС описывается в виде свертки (конволюции) двух функций – измеряемой величины  $x(t)$  и аппаратной функции  $K(t)$ :

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t - \tau) \cdot x(\tau) d\tau + \varepsilon(t) = Y'(t) + \varepsilon(t)$$

где  $\varepsilon(t)$  - обобщенный шум на выходном сигнале, обусловленный случайными возмущениями  $F(t)$  и  $H(t)$ .  $Y'(t)$  – результат свертки исходного сигнала с аппаратной функцией.

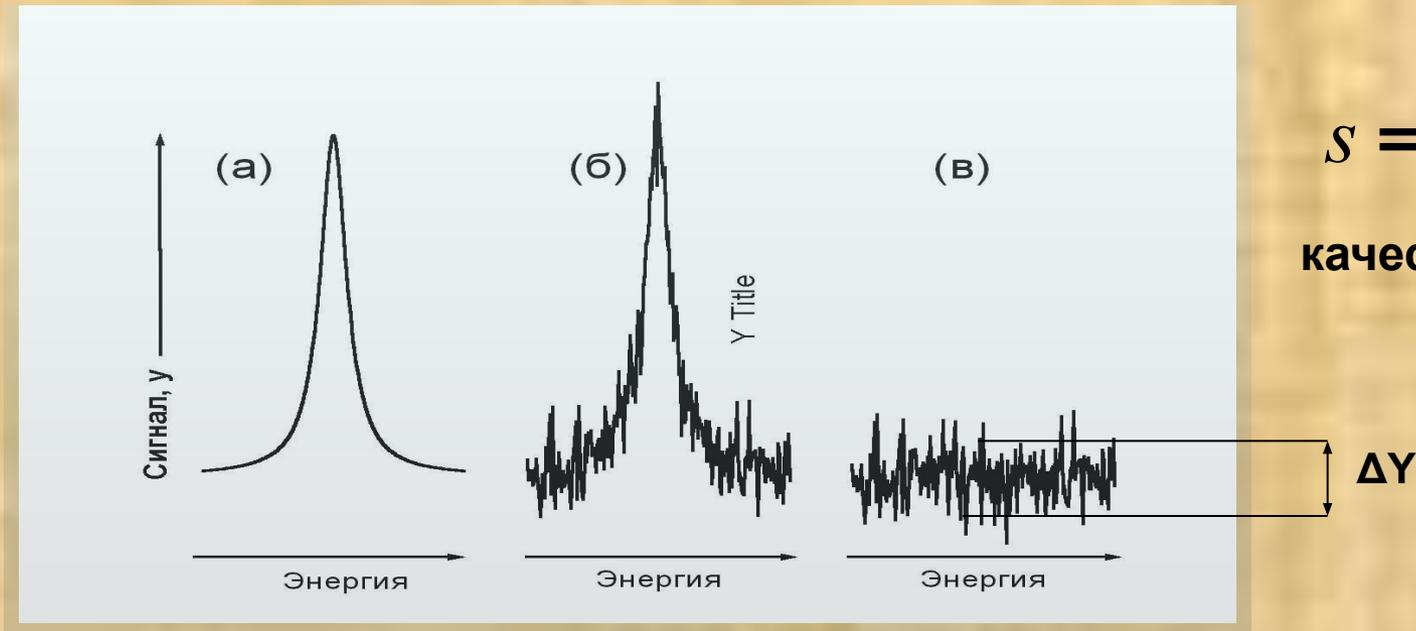
## Влияние аппаратной функции, имеющей вид гауссовского распределения, на форму исходного сигнала



Воздействие аппаратной функции приводит не только к уширению линий в результирующем спектре, но и уменьшает амплитуды линий в нем. Если спектр содержит много близко расположенных друг от друга линий, то это воздействие приводит к ухудшению их разрешения.

# Методы предварительной математической обработки спектральных данных (цифровая фильтрация, сглаживание)

Главными целями предварительной обработки в спектральных методах являются снижение влияния искажений в спектрах и повышение разрешения спектральных линий для выделения вкладов отдельных составляющих.



$$s = Y / \Delta Y \quad -$$

качество спектра

Влияние шумов, имеющих статистический характер, на аналитический сигнал (АС), имеющий форму гауссовского пика.

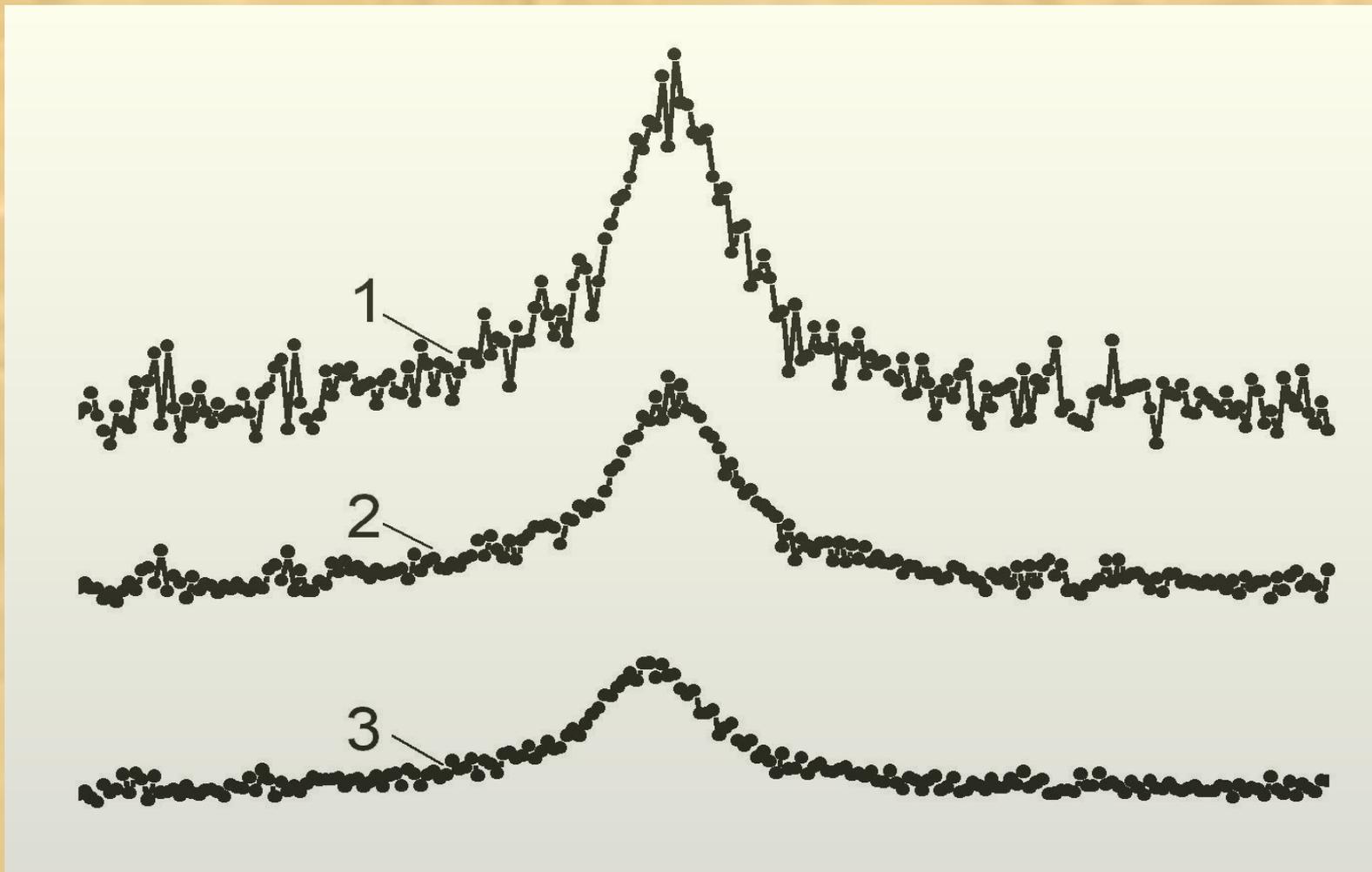
**Цифровая фильтрация заключается в замене значения в  $i$ -ой точке экспериментального спектра на средневзвешенное значение в соседних точках, прилегающих к нему (включая и рассматриваемое):**

$$Y_c(i) = \frac{\sum_{j=-k}^{j=k} \omega_j Y(i + j)}{\sum_{j=-k}^{j=k} \omega_j}$$

где  $Y(i)$  – значение сигнала в  $i$ -ой точке экспериментального спектра,  $Y_c(i)$  – новое значение в  $i$ -ой точке сглаженного спектра,  $\omega_j$  – веса, с которыми соседние точки входят в сглаженный спектр, выбираемые обычно так, что  $\omega_j$  быстро падает при удалении  $j$  от  $i$  и  $\omega_j = \omega_{-j}$ . Если все  $\omega_j = 1$ , метод фильтрации называется методом скользящего среднего.

# Сглаживание данных методом скользящего среднего.

- 1 – исходный спектр с межточечной линейной интерполяцией,
- 2 – 3-х точечный фильтр,
- 3 - 5-ти точечный фильтр.

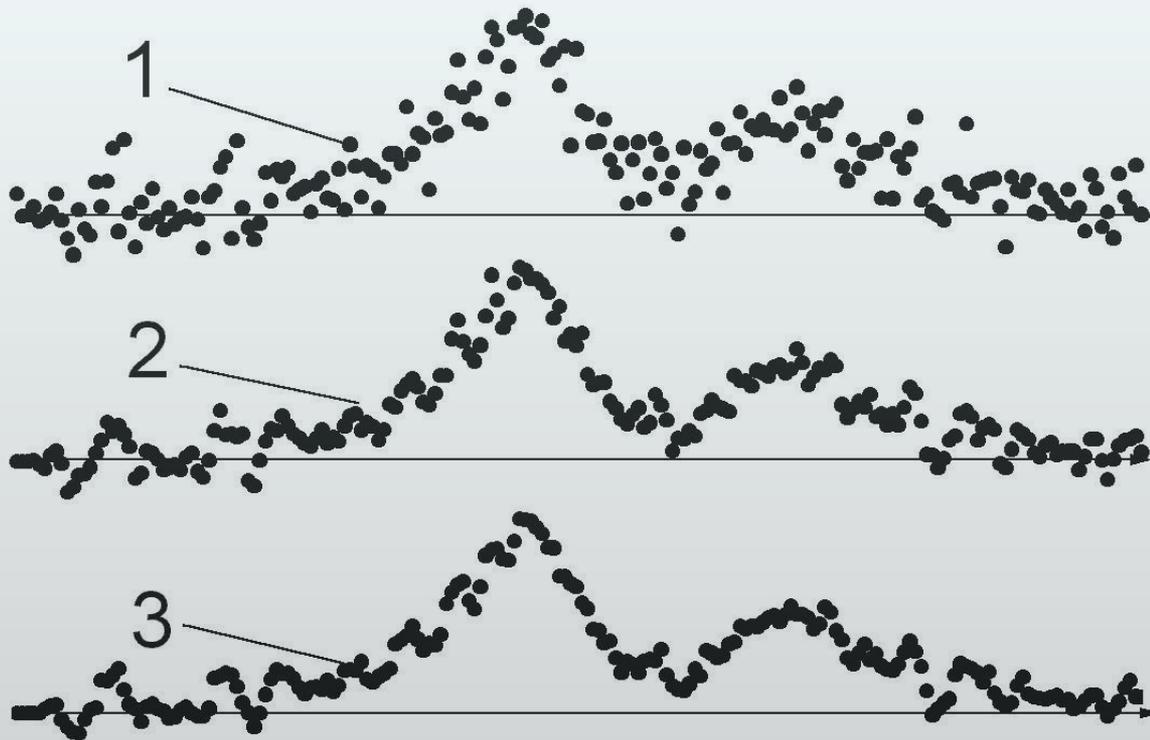


Более эффективного сглаживания можно добиться при помощи цифрового фильтра, использующего взвешенное среднее, в котором веса  $\omega_j$  в пределах задаваемого окна аппроксимируют данные полином второй или третьей степени. Этот метод называется фильтрацией Савицкого-Голея.

Ширина окна фильтра (число точек)	15	13	11	9	7	5
-7	-78					
-6	-13	-11				
-5	42	0	-36			
-4	87	9	9	-21		
-3	122	16	44	14	-2	
-2	147	21	69	39	3	-3
-1	162	24	84	54	6	12
0	167	25	89	59	7	17
1	162	24	84	54	6	12
2	147	21	69	39	3	-3
3	122	16	44	14	-2	
4	87	9	9	-21		
5	42	0	-36			
6	-13	-11				
7	-78					
$\sum_{j=-k}^{j=k} \omega_j$	105	143	429	231	21	35

# Сглаживание данных фильтром Савицкого-Голея.

1 - экспериментальный спектр, 2,3 – сглаженные спектры с шириной окна из 5-ти и 7-ми точек соответственно.



## **Еще один способ сглаживания заключается в дискретном преобразовании Фурье.**

**В этом случае операцию сглаживания можно представить как пропускание исходного спектра через линейный фильтр, спектральная характеристика пропускания которого  $L(\omega)$  отлична от нуля в интервале  $(-\omega_0, \omega_0)$  и не содержит высоких частот, соответствующих вкладкам от случайного шума и временного дрейфа. Если исходный спектр, представляет из себя последовательность из  $n$  значений сигнала  $f(t_k)$ , измеренного через равные интервалы времени  $\Delta t$ , тогда независимую переменную  $t_k$  ( $k$ - номер канала) можно интерпретировать как время. Прямое преобразование Фурье – это преобразование исходного спектра из шкалы времени в шкалу частот, которое осуществляется как:**

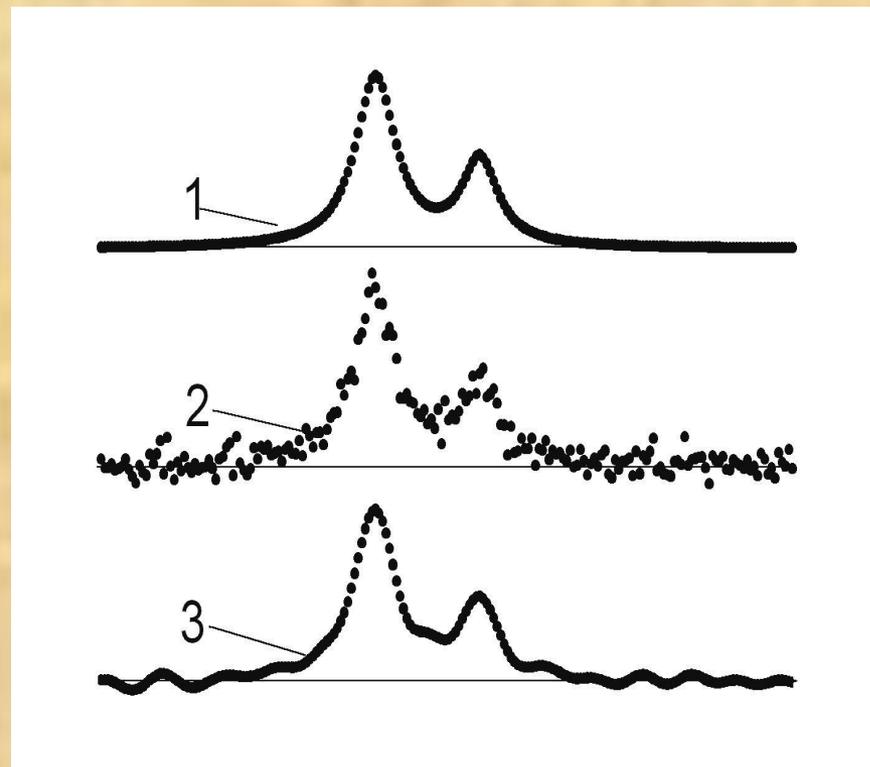
$$F(\omega) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n f(t_k) \cdot e^{-(2\pi i \omega t / n)}$$

**Полученная в результате преобразования функция  $F(\omega)$  имеет действительную и мнимую составляющие. Действительная составляющая соответствует спектру в шкале частот, т.е. набору гармонических составляющих, присутствующих в исходном временном спектре каждая со своим весом.**

Преобразование из спектра в шкале частот в шкалу времени осуществляется с помощью обратного преобразования Фурье:

$$f(t) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n F(\omega_k) \cdot e^{(2\pi i \omega t / n)}$$

Для осуществления процедуры Фурье-фильтрации сигнал, преобразованный в шкалу частот  $F(\omega)$  умножают на подходящую фильтрующую функцию  $L(\omega)$  и затем снова преобразуют в шкалу времени  $f(t)$ . Фильтрующую функцию подбирают так, чтобы она подавляла высокочастотные и низкочастотные составляющие, обусловленные, как правило, вкладами от случайного шума и временного дрейфа, соответственно.



Пример Фурье-фильтрации.  
1 – теоретический исходный сигнал без шумов;  
2 – экспериментальный спектр;  
3 – экспериментальный спектр после Фурье-фильтрации.

## Метод наименьших квадратов (МНК) (линейный и нелинейный случаи)

Методом наименьших квадратов называется способ подбора параметров регрессионной модели, исходя из минимума суммы квадратов отклонений между экспериментальными и модельными значениями отклика для каждого независимого переменного.

### Линейный случай:

В этом случае предполагается, что функция  $x(t)$  линейно зависит от вектора искомых параметров  $\theta$  (одномерная модель) или является линейной комбинацией набора функций (многомерная модель), которая является аппроксимирующим многочленом для  $x(t)$ .

Связь между зависимыми и независимыми переменными в этом случае будет иметь вид:

$$Y_i = \sum_{j=1}^k \theta_j \cdot f_j(t) + \varepsilon(t_i)$$

$i=1, \dots, n$ .

где  $k$  – число параметров или число функций, линейно входящих в аппроксимирующий многочлен.

Наилучшими значениями искоемых параметров или весов функций аппроксимирующего многочлена будут те, которые минимизируют сумму квадратов:

$$\sum_{i=1}^n \left[ Y_i - \sum_{j=1}^k \theta_j \cdot f_j(t_i) \right]^2 = \Phi \rightarrow \min_{\theta}$$

В наиболее удобном, с точки зрения общности написания, матричном виде это выражение можно записать как:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{\Theta} + \boldsymbol{\varepsilon},$$

где  $\mathbf{Y}$  – матрица из зависимых переменных (отклика),  $\mathbf{F}$  – матрица линейного преобразования значений параметров в значения функций,  $\mathbf{\Theta}$  – матрица искоемых коэффициентов линейной зависимости,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  – матрица случайного шума.

Минимизируемая квадратичная форма  $\Phi$  в матричном представлении имеет вид:

$$\Phi = (\mathbf{Y} - \mathbf{F} \cdot \Theta)^T (\mathbf{Y} - \mathbf{F} \cdot \Theta),$$

где верхний символ  $T$  означает операцию транспонирования. Чтобы получить минимум  $\Phi$ , необходимо её продифференцировать по параметру  $\Theta$  и полученные производные приравнять нулю. Тогда МНК оценки искомых параметров  $\Theta$  могут быть записаны в виде:

$$\bar{\Theta} = (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F})^{-1} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{Y}$$

Для проверки правильности выбранной линейной функции (гипотезы) как правило пользуются оценкой  $s^2$ , которая определяется по остаточной сумме квадратов

$$s^2 = (\mathbf{Y} - \mathbf{F} \cdot \Theta)^T (\mathbf{Y} - \mathbf{F} \cdot \Theta) / (n-k).$$

где  $n$  – число точек в которых проводились измерения,  $k$  – число искомых параметров, а  $(n-k)$  – называется числом степеней свободы.

Нелинейная модель – это такая модель, в которой зависимая переменная  $Y(t)$  нелинейно зависит от искомых параметров  $\theta$ . В матричном виде нелинейная модель будет иметь вид:

$$Y(t) = x(t, \theta) + \varepsilon.$$

Раскладывая  $x(t, \theta)$  в ряд Тейлора в окрестности начального приближения вектора искомых параметров  $\theta_0$  и, ограничиваясь двумя первыми членами разложения, нелинейную модель можно переписать следующим образом:

$$\hat{Y} = \psi \Delta \theta + \varepsilon,$$

где

$$\hat{Y} = Y - x(\theta_0), \quad \|\psi_{js}\| = \left. \frac{\partial x_j}{\partial \theta_s} \right|_{\theta=\theta_0}, \quad \Delta \theta^{(0)} = \theta - \theta_0.$$

Полученная модель эквивалентна линейной модели относительно поправок  $\Delta\theta$  на искомые параметры  $\theta$ , а МНК оценка поправок  $\Delta\theta$  будет равна:

$$\Delta\bar{\theta} = (\Psi^T \cdot \Psi)^{-1} \cdot \Psi^T \cdot \hat{Y}$$

Итерационный процесс прекращается, когда относительное изменение каждого из параметров на очередном шаге станет меньше заданного порогового значения  $\beta$ :

$$\left| \frac{\Delta\theta_s}{\theta_s} \right| \leq \beta$$

Обычно величину  $\beta$  выбирают порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$ .