

ТВОРЧЕСТВО МОЛОДЫХ

Эдуард Эдуардович КОЛМАКОВ —
аспирант кафедры химической физики
физического факультета

УДК 543.42.062

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОБРАБОТКИ ИЗМЕРЕНИЙ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ SPECORD-75IR

АННОТАЦИЯ. Описывается автоматизированная система регистрации инфракрасных спектров поглощения. Выполнена модернизация установки на основе спектрофотометра SPECORD-75IR, для чего были разработаны дополнительные электронные и механические узлы, а также программное обеспечение для введенной в систему управляющей ЭВМ. Некоторые известные методы обработки спектральных данных адаптированы для использования в данной системе.

Automated absorption spectrum registration system is described. Installation equipped with spectrophotometer SPECORD-75IR updated using specially designed additional electronic and mechanical units. Software for control computer, to which system is connected also developed. Some known spectrum processing and analyzing methods adapted for use with this system.

ИК — спектроскопия, как, впрочем, и все спектральные методы исследования, является одной из тех областей, где методы и средства собственно измерения в свое время сильно опередили средства и методы, обеспечивающие регистрацию, последующую обработку и интерпретацию результатов. Как следствие, главным недостатком почти всех спектральных приборов, выпускавшихся еще совсем недавно, была высокая трудоемкость обработки полученных с их помощью данных. В связи с этим весьма немаловажной задачей является автоматизация процесса измерения и обработки спектральной информации. Автоматизированное выполнение измерений, как правило, включает решение следующих задач: 1) регистрацию значений всех необходимых величин (собственно измерение); 2) обработку и интерпретацию результатов. Так как ЭВМ является наиболее быстрым и удобным средством обработки данных, лучший вариант регистрации спектрограммы — немедленное преобразование получаемой информации в цифровую форму и передача ее в память машины. Конечно, в большинстве современных спектральных приборов эта задача уже решена, они являются автоматизированными устройствами и рассчитаны для работы совместно с ЭВМ. К сожалению, современные приборы достаточно дороги, однако, как правило, по своим спектральным характеристикам мало отличаются от своих предшественников. Поэтому достаточно естественным выглядит желание использовать уже имеющийся спектральный прибор, к тому же обладающий вполне хорошей разрешающей способностью.

За основу описываемой системы был взят спектрофотометр SPECORD-75IR — морально устаревший прибор, имеющий, тем не менее, весьма высокую разрешающую способность. Этот прибор позволяет исследовать спектры поглощения различных веществ в инфракрасной области (от 400 до 40000 см⁻¹). SPECORD-75IR имеет два измерительных канала, в один из которых помещается кювета с исследуемым веществом, а в другой — кювета сравнения. ИК — излучение от одного источника — делится на два луча и пропускается через обе кюветы, после чего эти лучи, с помощью зеркальной системы подаются через модулятор на термоэлектрический приемник. Синхронизированная с модулятором электросхема спектрофотометра вы-

полняет усиление и вычитание сигналов, получаемых с каналов сравнения и измерения. Результирующий сигнал, пропорциональный разности интенсивностей в рабочей и контрольной кюветах, управляет движением пера встроенного планшетного самописца. Перо самописца соединено с прецизионным потенциометром, выход которого предназначался для подключения к нему внешнего самописца или другого регистрирующего прибора. Планшет встроенного самописца механически связан со сканирующей системой, выполняющей развертку спектра. Сканирующая система спектрофотометра также имеет узел для подключения внешней угломерной системы (фактически — вал, соединенный с механизмом сканирования).

Конфигурация разработанной системы во многом определялась особенностями самого спектрофотометра, так как требовалось свести к минимуму любые изменения в его конструкции.

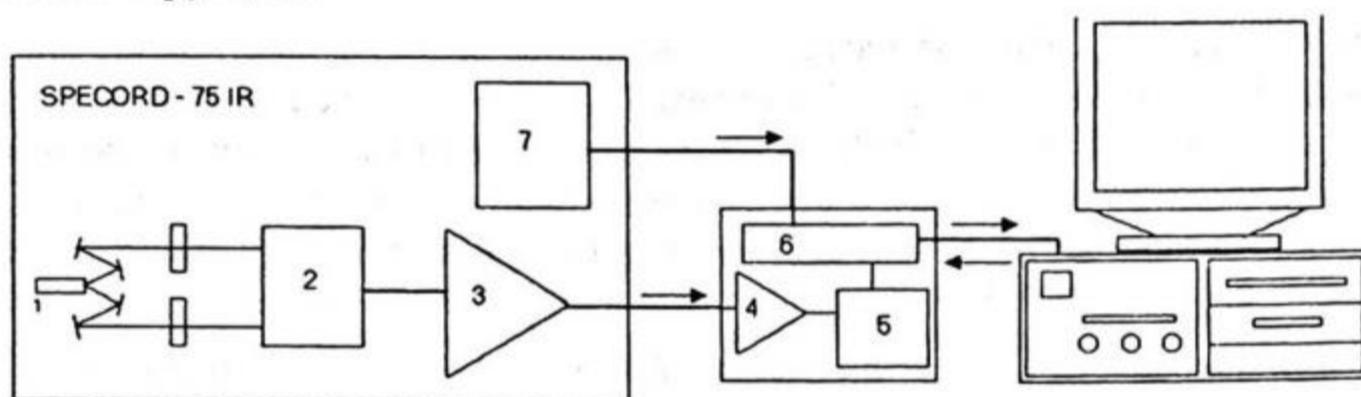


Рис. 1. Блок-схема установки (1 — источник ИК-излучения, 2 — приемник, 3 — усилитель-вычитатель, 4 — вх. фильтр-усилитель, 5 — АЦП, 6 — блок управления и коммутации, 7 — датчик синхронизации)

Кроме спектрофотометра, в состав установки входит персональный компьютер класса АТ486 и блок сопряжения, включающий в себя усилитель, аналого-цифровой преобразователь, цифровые блоки управления и порт для связи с компьютером. К сканирующему механизму вместо угломерной системы подсоединено оптоэлектронное синхронизирующее устройство — диск с отверстиями, вращающийся между светодиодами и фотодиодом. Сигнал с потенциометра SPECORDa подается на усилитель 4, который усиливает амплитуду сигнала с 0.5 в. до 15 в., а затем — на вход АЦП 5. Блок сопряжения подключается к ЭВМ через параллельный порт по стандартному интерфейсу CENTRONICS. АЦП разработан на основе микросхемы прецизионного цифро-аналогового преобразователя КР572ПА1, имеет программно изменяемую разрядность до 10 бит (максимум определяется разрядностью ЦАП), и работает в соответствии с алгоритмом последовательных приближений. Время преобразования при работе в 10-битовом режиме составляет менее 10^{-4} секунды.

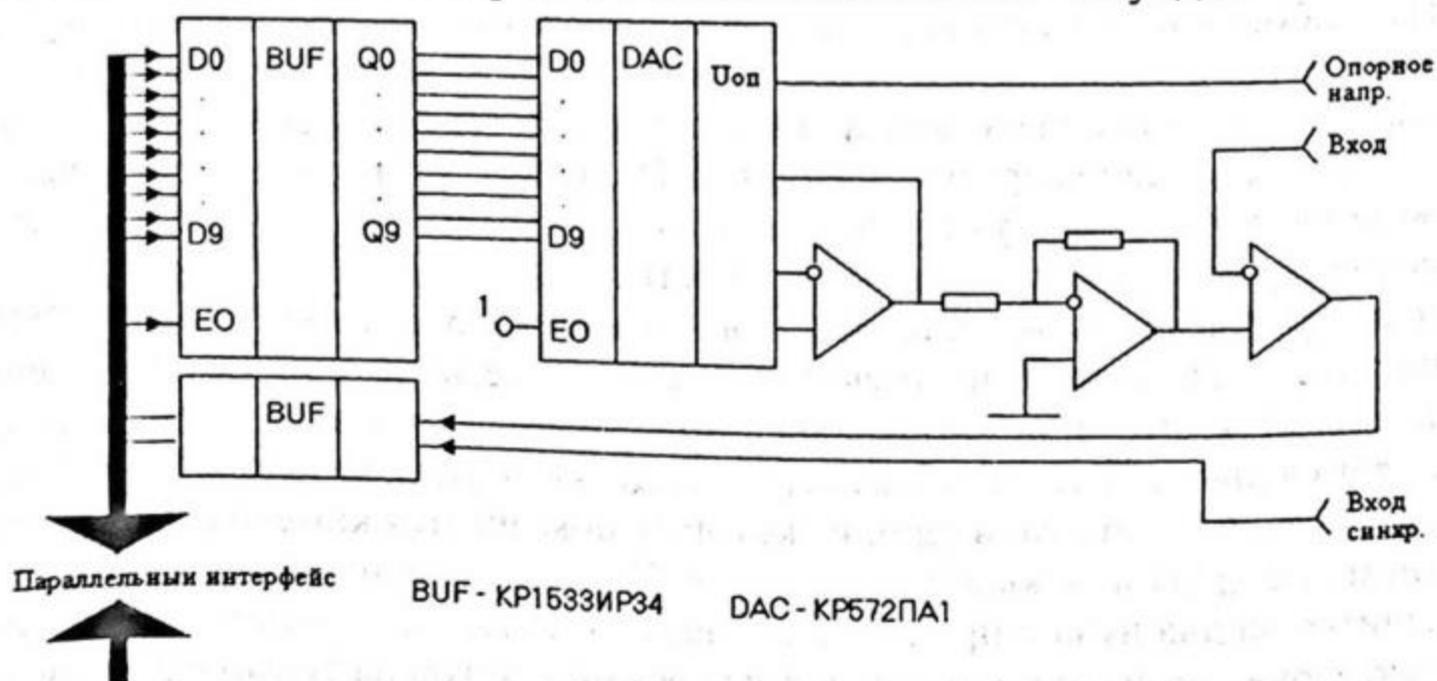


Рис. 2. Схема аппаратной части аналого-цифрового преобразователя

В целях упрощения электронной схемы, блок последовательных приближений реализован программно, как часть основной управляющей программы, чем и обеспечивается возможность быстрого изменения числа разрядов АЦП.

Для управления этой системой разработана программа, позволяющая выполнять регистрацию спектрограммы как в автоматическом, так и в полуавтоматическом режиме. В автоматическом режиме от пользователя требуется подготовка спектрофотометра, установка кювет с веществом, сообщение программе сведений об исследуемом образце (концентрация раствора, толщина кюветы и т. д.) и подача сигнала к началу измерения с помощью выносной кнопки. Калибровка усилителя по уровню сигнала осуществляется перед началом каждого измерения путем непродолжительной регистрации выходного сигнала спектрофотометра при полностью перекрытом измерительном канале (100%-е поглощение). Дальнейший процесс измерения происходит автоматически и заканчивается либо по команде оператора, либо по достижении сканирующей системой спектрофотометра заданной частоты. В полуавтоматическом режиме не используется автосинхронизация выборок АЦП со сканирующей системой спектрофотометра, поэтому оператору приходится смотреть на шкалу частоты и ставить отметки вручную, с помощью той же выносной кнопки. Полученная спектрограмма может быть записана на магнитный носитель и подвергнута дальнейшей обработке.

В процессе регистрации спектра программа фиксирует временную зависимость отсчетов АЦП, пропорциональных мгновенному значению интенсивности ИК-излучения, а также моменты поступления сигналов синхродатчика, согласованных с движением сканирующей системы. Сопоставление этих данных позволяет построить спектрограмму в координатах интенсивность–частота. Процессы, протекающие в камере спектрофотометра, в силу большой инерционности используемого датчика, являются сравнительно медленными, поэтому при достаточно высокой частоте дискретизации каждые несколько последовательных отсчетов АЦП имеют весьма близкие значения, различающиеся на величину, не большую 1 мзр АЦП (мзр — младший значащий разряд). То есть погрешность, связанную с квантованием сигнала, можно считать равной нулю. Постоянная времени термодатчика — порядка нескольких секунд, а используемая частота дискретизации составляет 94 замера в секунду (больше — нет необходимости). В таких условиях можно очень эффективно осуществлять последующую фильтрацию случайных помех путем статистического усреднения, так как уровень регистрируемого сигнала остается неизменным на протяжении, как минимум, нескольких десятков последовательных замеров. В данной системе использована кусочно-параболическая аппроксимация по точкам, получаемым методом бегущего среднего с интервалом в несколько десятков точек. При этом точки, сильно отклоняющиеся от аппроксимируемой функции, из рассмотрения исключаются. Заметим, что часто используемый в данном случае метод наименьших квадратов требует значительно большего объема вычислений (начинать эксперименты пришлось на 386SX без сопроцессора) и что в нашем частном случае результат работы этих методов один и тот же. Учитывая медленное изменение как сигнала, так и его первой производной на любом участке кривой, в качестве сглаживающей функции могла быть использована практически любая гладкая функция, например полином любой степени (начиная со второй). Парабола $f(t)=a*t^2+b*t+c$ была выбрана как наиболее простая из удовлетворяющих нашим условиям функций.

Коэффициенты параболы определяются следующим образом:

$$a = \frac{\left(y_3 - y_1 + (t_1 - t_3) * \left(\frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} \right) \right)}{t_3^2 - t_1^2 - (t_1 - t_3) * (t_1^2 - t_2^2) / (t_2 - t_1)} \quad (1)$$

$$b = \frac{y_2 - a * t_2^2 - y_1 + a * t_1^2}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

$$c = y_1 - a * t_1^2 - b * t_1. \quad (3)$$

Здесь t — время (в дальнейшем ему сопоставляется частота). При этом $t_2 = t_1 + \Delta t_1$, а $t_3 = t_2 + \Delta t_2$, а $\Delta t_1 = t_2 - t_1$ и $\Delta t_2 = t_3 - t_2$ — параметры, определяющие усреднение. t_1 с каждой итерацией изменяется как $t_1 := t_1 + \Delta t_1$. Значения y_1 , y_2 и y_3 определяются как средние значения $I(t)$ на промежутках $[t_1 - (\Delta t_1/2) \dots t_1 + (\Delta t_1/2)]$, $[t_2 - (\Delta t_1/2) \dots t_2 + (\Delta t_1/2)]$ и $[t_3 - (\Delta t_1/2) \dots t_3 + (\Delta t_1/2)]$ соответственно. Параметры усреднения Δt_1 и Δt_2 задаются оператором и могут быть изменены, а кривая может быть заново пересчитана в любой момент, так как программа сохраняет и исходный вид спектрограммы. Как правило, следует выбирать $\Delta t_1 = \Delta t_2$, так как в противном случае, кроме сглаживания, будет наблюдаться и сдвиг кривой по оси t (и, соответственно, по частоте). Переход от времени к частоте выполняется в предположении, что между двумя последовательными синхроимпульсами сканирующая система спектрофотометра движется с постоянной скоростью (при исправном приборе это предположение совершенно справедливо).

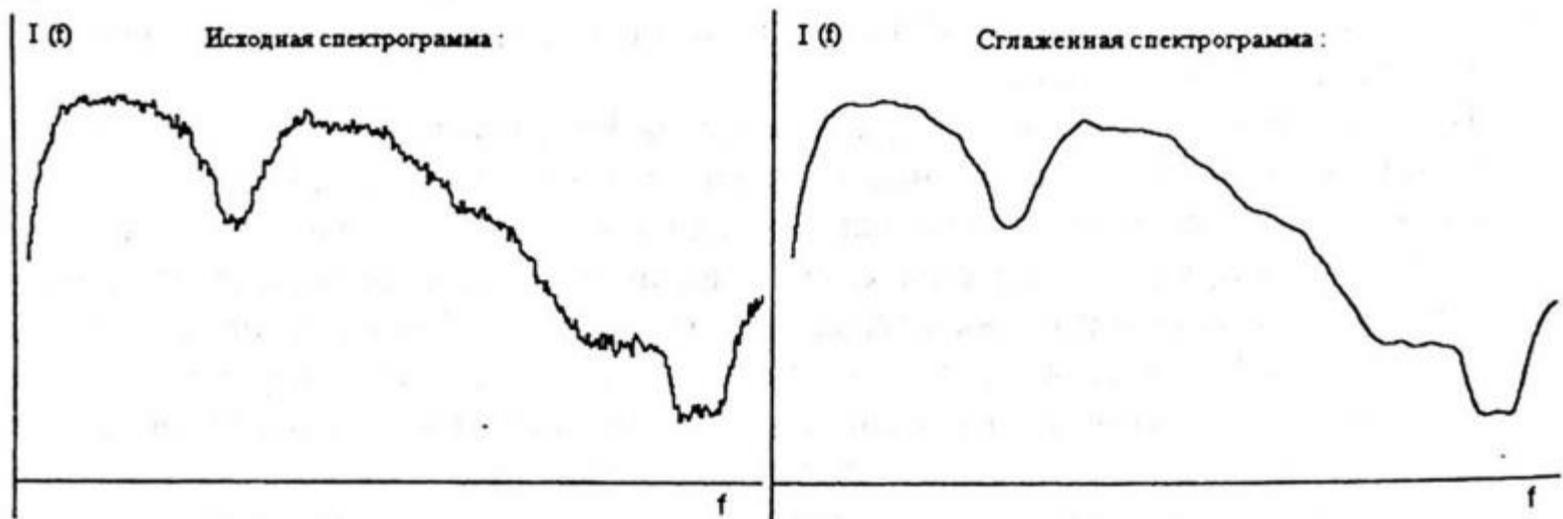


Рис. 3. Пример сглаживания спектрограммы

Следующим шагом обработки является вычисление коэффициента экстинции $\epsilon = \frac{\ln(I_0 / I_1)}{c * d}$. В нашем случае $I_0 = I_{\max} - I_{\min}$, $I_1 = I - I_{\min}$, где I_{\max} — максимальное значение сигнала, полученное во время измерения (находится по предварительно сглаженной кривой), I_{\min} — минимальное значение сигнала, полученное при полностью перекрытом канале (соответствует 100%-му поглощению), c и d соответственно — концентрация вещества и толщина кюветы.

К сожалению, достаточно редко интересующие нас спектральные полосы на спектрограмме получаются отдельными. В этом случае приходится выполнять операцию разделения полос. Разложение функции $\epsilon(I)$ на N функций $\epsilon_j(I)$, где каждая из ϵ_j соответствует отдельной спектральной полосе, выполняется с помощью метода наименьших квадратов для функции $\epsilon(f) = \sum_{j=1}^N \epsilon_j(f)$, где каждая из ϵ_j считается известной с точностью до коэффициентов функцией (в нашем случае это может быть, например, распределение Гаусса, функция Лоренца или функция Фойгта). Метод наименьших квадратов заключается в отыскании минимума следующего выражения:

$$\sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^m \epsilon_j(\alpha_1 \dots \alpha_m, x_i) - y_i \right) \quad \text{или, что, в общем, то же самое, решение системы } m$$

уравнений вида $\frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\sum_{i=1}^N \epsilon_i(\alpha_1 \dots \alpha_m, x_i) - y_i \right)^2 = 0$.

В случае функции распределения Гаусса, имеющей вид: $F = \frac{B}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{\sigma^2}}$, получается следующий функционал: $F = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m \frac{B_j}{\sigma_j\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x_i-a_j)^2}{\sigma_j^2}} - y_i \right)^2$. (4)

После дифференцирования по всем коэффициентам a_j, B_j, σ_j , мы имеем 3m уравнений:

$$F_B(k) = 2 \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m \frac{B_j}{\sigma_j} e^{-\frac{(x_i-a_j)^2}{\sigma_j^2}} - y_i \right) \frac{1}{\sigma_k} e^{-\frac{(x_i-a_k)^2}{\sigma_k^2}} = 0 \quad (5)$$

$$F_\sigma(k) = 2 \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m \frac{B_j}{\sigma_j} e^{-\frac{(x_i-a_j)^2}{\sigma_j^2}} - y_i \right) \left(\frac{2B_k(x_i-a_k)^2}{\sigma_k^4} e^{-\frac{(x_i-a_k)^2}{\sigma_k^2}} - \frac{B_k}{\sigma_k^2} e^{-\frac{(x_i-a_k)^2}{\sigma_k^2}} \right) = 0 \quad (6)$$

$$F_a(k) = 4 \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{B_j}{\sigma_j} e^{-\frac{(x_i-a_j)^2}{\sigma_j^2}} \right) \frac{B_k(x_i-a_k)}{\sigma_k^3} e^{-\frac{(x_i-a_k)^2}{\sigma_k^2}} = 0. \quad (7)$$

Во всех уравнениях $k=1 \dots m$, где m — заданное число, равное числу спектральных полос, подлежащих разделению, а n есть число точек на спектрограмме. Здесь в уравнениях отсутствует корень из числа π , однако это учитывается в значении коэффициента B . Решение этих уравнений выполняется численно, с помощью метода Ньютона. Перед запуском итерационного процесса задаются начальные значения коэффициентов a_k, B_k, σ_k , а последующие приближения вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_k &:= \alpha_k - F_\alpha(k)/\delta F_\alpha(k); \quad k=1 \dots m; \\ B_k &:= B_k - F_B(k)/\delta F_B(k); \quad k=1 \dots m; \\ \sigma_k &:= \sigma_k - F_\sigma(k)/\delta F_\sigma(k); \quad k=1 \dots m; \end{aligned}$$

Здесь $\delta F_j(k,j) = (F_j(k,j) - F_j(k,j+\delta j))/\delta j$; $k=1 \dots m$; $j = B, \alpha, \sigma$.

Процесс заканчивается, как только выражение (4) принимает достаточно малое значение.

Первоначально была сделана попытка использовать аналитические выражения для производных в методе Ньютона (фактически — вторых производных распределения Гаусса). Для этого использовался математический пакет Waterloo Maple V. Однако, после упрощения и приведения к общему виду полученных выражений, формулы оказались чрезвычайно громоздкими и требовали для своего применения, как ни странно, ничуть не меньших вычислительных ресурсов, чем численное нахождение вторых производных непосредственно в ходе итерационного процесса. (Алгоритм изначально рассчитывался на возможность работы с любым, неизвестным на момент его создания, числом спектральных полос).

В таких условиях, в качестве начального значения a_k задается предполагаемое положение центра полосы на оси частот, B_k и S_k задаются из условия невыхода получающегося начального контура за контур спектрограммы. Слишком малые начальные значения B_k и S_k увеличивают количество итераций, требующееся для достижения решения, а слишком большие могут привести к сильным осцилляциям функционала (4) или даже к расхождению итерационного процесса. Значения приращений коэффициентов, используемые при численном дифференцировании, не влияют на число итераций и время вычислений и должны выбираться наименьшими, допускаемыми машинной точностью. Что касается функционала (4), фактически имеющего смысл среднеквадратического отклонения, умноженного на объем выборки, то процесс можно останавливать при его значении $\sim 0.1 \dots 1$ или даже больше, в зависимости от требуемой точности и приемлемого времени вычислений.

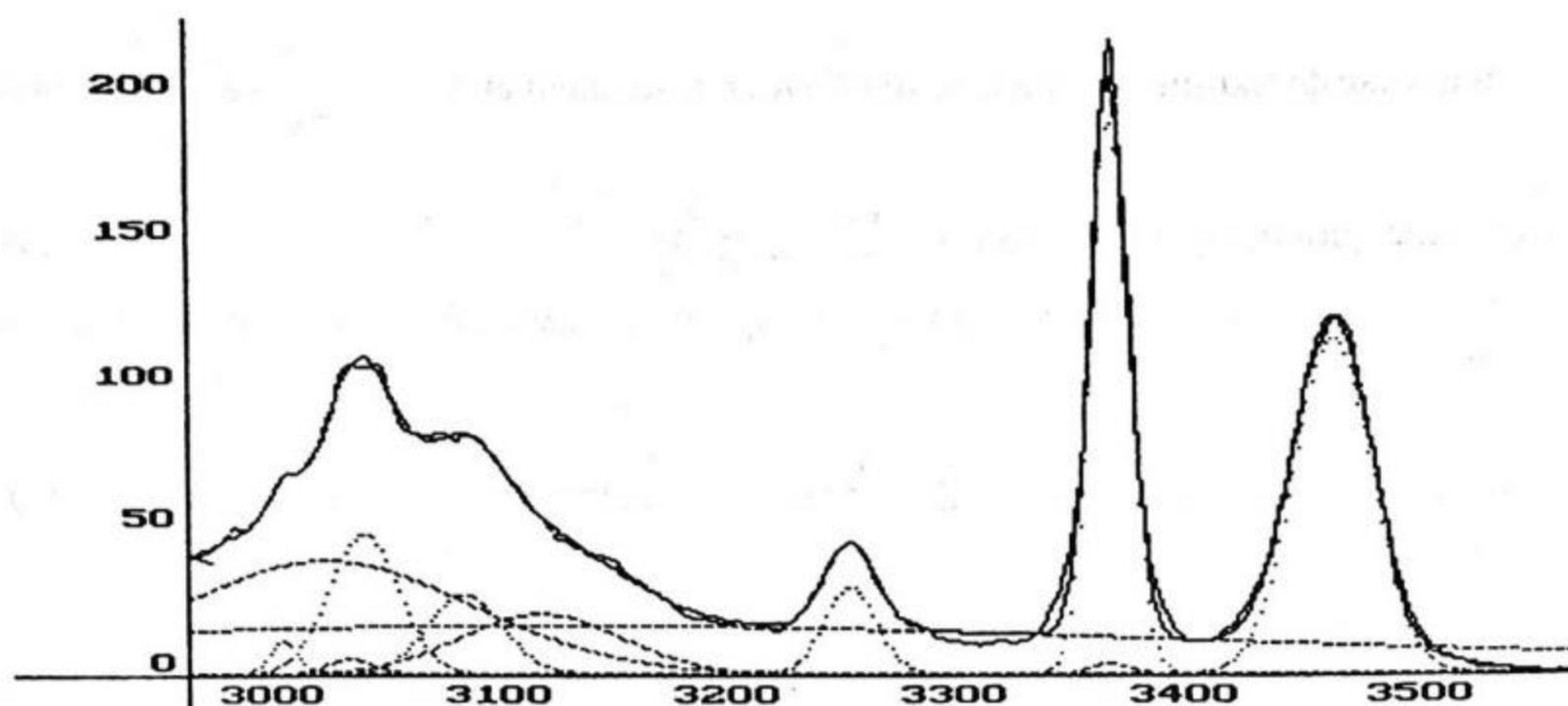


Рис. 4. Результат работы программы разделения. Штриховыми линиями показаны выделенные спектральные полосы, сплошными — их сумма, а также экспериментальная кривая, которые почти слились

Совершенно аналогичным способом выполняется аппроксимация контура спектральной линии с помощью распределения Лоренца и распределения Фойгта. На начальном этапе работы разделение полос выполнялось с помощью программы *Microcal Origin*, сейчас описанный выше алгоритм включен в основную программу обработки.

После разделения спектральных полос из спектрограммы уже может быть извлечена интересующая информация. В частности, определяются спектральные моменты:

$$M^0 = \int \epsilon_v dv = \Delta v \sum_{i=1}^N \epsilon_{v_i} \quad (8)$$

$$M_1 = \frac{\int \epsilon_v v dv}{M^0} = \frac{\sum_{i=1}^N \epsilon_{v_i} v_i \Delta v}{M^0} \quad (9)$$

$$M_2 = \frac{\int (v - M^1)^2 v dv}{M^0} = \frac{\sum_{i=1}^N (v_i - M^1)^2 v_i \Delta v}{M^0}, \quad (10)$$

где буквой v обозначена частота.

Нулевой спектральный момент M_0 характеризует интегральную интенсивность спектральной линии ϵ . Первый спектральный момент M_1 определяет центр тяжести линии, который в случае ее полной симметричности совпадает в положении максимума поглощения (здесь и далее предполагается, что мы имеем дело со спектром поглощения). Вторым спектральным моментом M_2 связан с эффективной полушириной спектральной линии $\Delta v = 2 \cdot (M_2)^{1/2}$. Погрешности моментов вычисляются по формулам [9]:

$$\Delta M^0 = \Delta(\epsilon_f \Delta f) \sqrt{N} \quad (11)$$

$$\Delta M^1 = \frac{\Delta(\epsilon_f \Delta f)}{M^1} \sqrt{\frac{\Delta^2}{12} + \delta^2} \quad (12)$$

$$\Delta M^2 = \frac{\Delta(\epsilon_f \Delta f) \sqrt{N}}{M^0} \sqrt{\frac{1}{80} \Delta^4 + \frac{1}{2} \Delta^2 \delta^2 + \delta^4 - M^2 \left(\frac{1}{6} \Delta^2 + 2\delta^2 \right) - (M^2)^2}. \quad (13)$$

Здесь N — число спектральных полос, Δ — расстояние между пределами интегрирования, δ — расстояние между центром полосы и ее центром тяжести M_1 .

Частота максимума поглощения и полуширина линии являются непосредственно получаемыми из спектральной кривой величинами, причем именно они нас и инте-

ресуют в первую очередь, однако в случае асимметрии спектральных линий их прямое определение становится невозможным. Асимметричные полосы представляются в виде суммы нескольких функций, на этапе разделения трактуемых как отдельные спектральные линии. Затем производится объединение нужных полос, выбираемых исходя из общего вида спектральной кривой с учетом уже известных сведений о веществе и условиях эксперимента. Искомые характеристики для объединенных линий находятся из соответствующих моментов.

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

- Создана компьютеризированная автоматическая система регистрации инфракрасных спектров поглощения на основе спектрофотометра SPECORD-75IR.
- Разработаны программы для первичной обработки сигнала и расчета спектральных моментов, а также программа автоматического деления спектральных полос, адаптированные для работы совместно со спектрофотометром SPECORD-75IR.
- Данная система обеспечивает автоматическую регистрацию спектрограммы и приемлемое время ее обработки. От начала регистрации до получения выходных данных проходит порядка 15 минут (10 из них занимает измерение), в то время как при ручной обработке требуется нескольких часов. При этом какие-либо изменения в конструкцию самого спектрофотометра не вносились.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасов К. И. Спектральные приборы. Л., 1968.
2. Большаков В. Д. Теория ошибок наблюдений. М., 1983.
3. Лукьянец В. М. Программы обработки спектроскопических измерений на ЭВМ «Наири-К». Львов, 1980.
4. Терушкин Б. А. Оптимизация спектральных методов определения термодинамических параметров равновесия и спектров участвующих в них форм: Дис. ... канд. ф.-м. наук. Л., 1983.
5. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., 1976.
6. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск, 1978.
7. Бахвалов Н. С., Лапин А. В., Чижонков Е. В. Численные методы в задачах и упражнениях. М., 2000.
8. Бахвалов Н. С. Численные методы. М., 1973.
9. Щепкин Д. И. Анггармонические эффекты в спектрах комплексов с водородной связью. Л., 1987. Деп. ВИНТИ №7511-В87.

*Павел Иванович РЮМИН —
аспирант кафедры моделирования
физических процессов и систем
физического факультета*

УДК 519.7

ТРЕХМЕРНОЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

АННОТАЦИЯ. Построена трехмерная модель течения жидкости на основе клеточных автоматов. Рассмотрен вариант взаимодействия частиц. Предложено описание некоторых граничных условий.

Three-dimensional fluid flow model has been built. We consider a variant of particles interaction and some boundary conditions.