



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΠΜΣ «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

**Ανάλυση Φασματοσκοπίας και Φασματομετρίας FTIR και  
Εφαρμογή σε Μέτρηση Συγκέντρωσης Αέριων Εκπομπών  
σε Καυσαέρια από Scrubbers**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιος Ε. Κουτσουμπίδης

**Επιβλέπων:** Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2018





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΠΜΣ «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

**Ανάλυση Φασματοσκοπίας και Φασματομετρίας FTIR και  
Εφαρμογή σε Μέτρηση Συγκέντρωσης Αέριων Εκπομπών  
σε Καυσαέρια από Scrubbers**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιος Ε. Κουτσουμπίδης

**Επιβλέπων:** Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 20η Ιουνίου 2018.

.....  
Ε. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Ν. Θεοδώρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Π. Τσαραμπάρης  
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2018

.....  
Γεώργιος Ε. Κουτσομπίδης

Απόφοιτος Σχολής Ικάρων με ειδικότητα «Μηχανικός Τηλεπικοινωνιών - Ηλεκτρονικών»

Copyright © Γεώργιος Κουτσομπίδης, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περίληψη

Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας και κατ' επέκταση της φασματομετρίας FTIR (Fourier Transform Infrared - Υπέρυθρη Μετασχηματισμού Fourier), έχει οδηγήσει στην σχεδίαση και κατασκευή αποδοτικών συστημάτων μέτρησης με τεχνολογία που παρέχει αξιοπιστία και αποτελεσματικότητα, ενώ παρουσιάζει ελάχιστες αδυναμίες. Οι αισθητήρες τεχνολογίας FTIR βασίζονται στην υπέρυθρη φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό της ταυτότητας και της ποσότητας ενός συστατικού ή ενός μείγματος συστατικών. Προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της εξαιρετικής ευαισθησίας, ανάλυσης και ακρίβειας, υψηλό SNR και ταχύτατο χρόνο απόκρισης. Επιτρέπουν δε την ταυτόχρονη μέτρηση πολλαπλών αερίων, ενώ η βαθμονόμησή τους γίνεται με αυτόματο τρόπο.

Η ανάπτυξη των FTIR φασματόμετρων μπορεί να αξιοποιηθεί ικανοποιητικά σε μια πληθώρα εφαρμογών από τη βιομηχανία για την ανάλυση και μέτρηση των αερίων εκπομπών. Αυτές περιλαμβάνουν τη βιομηχανική επεξεργασία / παρακολούθηση εκπομπών σε πραγματικές συνθήκες και καταδεικνύουν αύξηση στις επιδόσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες καθιερωμένες τεχνολογίες.

Μία εφαρμογή μέτρησης της συγκέντρωσης των αερίων σε πλοία εφοδιασμένα με σύστημα απόπλυσης καυσαερίων (scrubber) περιγράφεται στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, αφού γίνει μελέτη της λειτουργίας του συμβολόμετρου και των λοιπών μετρητικών διατάξεων, αναπτύσσονται οι αρχές της φασματικής ανάλυσης αερίων με τη μέθοδο FTIR, ακολουθούν οι διαδικασίες επεξεργασίας των δεδομένων ανάλυσης και στη συνέχεια εξετάζεται η δυνατότητα ανάπτυξης και χρήσης της τεχνολογίας FTIR για μέτρηση αερίων στον εξοπλισμό ενός Συστήματος Συνεχούς Παρακολούθησης Εκπομπών (CEMS).

## Λέξεις Κλειδιά

FTIR, φασματοσκοπία, φασματομετρία, συμβολόμετρο, αισθητήρες, υπέρυθρες, CEMS, scrubber, αέρια, εκπομπές, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, ανάλυση φάσματος

## **Abstract**

The development of FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy and in addition spectrometry has led to the design and construction of effective measurement systems reliable and efficient, as far as technology is concerned, when having very few disadvantages. FTIR sensors are based on infrared optical absorption spectroscopy to determine the identity and quantity of one component or a mixture of components. They offer significant benefits, including exceptional sensitivity, resolution and accuracy, high SNR and fast response time. They allow the simultaneous measurement of multiple gases, while their calibration is automatic.

The development of FTIR spectrometers may be very effective for a great variety of industry applications which intent to analyze and measure gaseous emissions. These include industrial process / tracking of emissions in real-world conditions and demonstrate significant performance improvements compared to other established technologies.

One application for gases concentration measurement on ships equipped with a scrubber is shown in this paper. In particular, after studying the operation of the interferometer and other parts of an FTIR spectrometer, the principles of spectral gas analysis using the FTIR method are elaborated, followed by the analysis of data processing procedures. Moreover the possibility of developing and using gas measurement FTIR technology in the equipment of a Continuous Emission Monitoring System (CEMS) is being considered.

## **Keywords**

FTIR, spectroscopy, spectrometry, interferometer, sensors, infrared, CEMS, scrubber, gases, emissions, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, spectrum analysis

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Επιβλέποντα Καθηγητή Ε. Χριστοφόρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσης Διπλωματικής εργασίας καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του. Εν συνεχεία, εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου στην υποψήφια Διδάκτορα Μ. Ρεβύθη για την επίμονη και διαρκή ενασχόλησή της, επιβλέποντας και επικουρώντας την εκπόνηση της Διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα άτομα που απαρτίζουν την ομάδα του Εργαστηρίου, για την φιλικότητα και την προθυμία τους να βοηθήσουν. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τη σύζυγό μου και τους γονείς μου για την αγάπη και την υποστήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και τα παιδιά μου που με βοηθούν να ψηλαφώ το αληθινό νόημα της ζωής.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή .....	7
1.1 Ιδιότητες του φωτός - Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία .....	7
1.2 Φασματοσκοπία (Spectroscopy) .....	10
1.3 Φασματοσκοπία αερίων .....	16
1.3.1 Μοριακές ταλαντώσεις .....	16
1.3.2 Φασματοσκοπία περιστροφών – ταλαντώσεων .....	20
1.3.3 Φάσματα περιστροφών – ταλαντώσεων των αερίων .....	24
Κεφάλαιο 2 - Φασματομετρία FTIR .....	27
2.1 Συμβολόμετρα .....	27
2.1.1 Παραγωγή συμβολογράμματος (Interferogram) .....	29
2.2 Ανάλυση Διατάξεων φασματόμετρων FTIR .....	36
2.2.1 Υπέρυθρες πηγές .....	36
2.2.2 Ανιχνευτές .....	38
2.2.3 Laser .....	43
2.2.4 Οπτικά .....	46
2.3 Σφάλματα μετρητικών διατάξεων .....	50
2.3.1 Πεπερασμένη ανάλυση .....	50
2.3.2 Απόκλιση δέσμης .....	55
2.3.3 Αστοχία ευθυγράμμισης κατόπτρων .....	60
2.3.4 Αστοχία κινούμενου κατόπτρου .....	62
Κεφάλαιο 3 - Αρχές Ανάλυσης Αερίων με Μέθοδο FTIR .....	64
3.1 Γενικά .....	64
3.2 Μετασχηματισμός Fourier .....	70
3.3 Δειγματοληψία συμβολογράμματος .....	77
3.4 Σηματοθορυβικός λόγος (Signal-To-Noise Ratio - SNR) .....	85
3.5 Ποσοτική Ανάλυση .....	87
3.5.1 Νόμος του Beer .....	87
3.5.2 Φασματική αφαίρεση .....	89
3.5.3 Γραμμικά Ελάχιστα Τετράγωνα (Linear Least Squares - LLS) .....	91
3.5.4 Κλασσικά Ελάχιστα Τετράγωνα (Classical Least Squares - CLS) .....	94
3.5.5 Αντίστροφα Ελάχιστα Τετράγωνα (Inverse Least Squares - ILS) .....	98
3.5.6 Ανάλυση Κυρίαρχων Συστατικών (Principal Component Analysis - PCA) .....	100



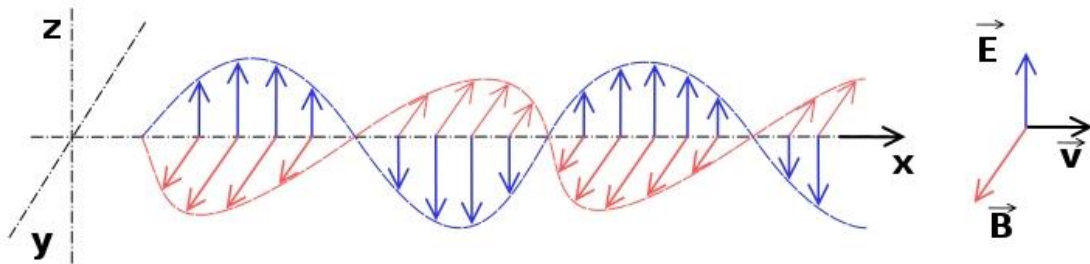
3.5.7 Παλινδρόμηση Κυρίαρχων Συστατικών (Principal Component Regression - PCR) .....	102
Κεφάλαιο 4 - Επεξεργασία Δεδομένων Ανάλυσης.....	104
4.1 Διόρθωση Βάσης (Baseline Correction) .....	104
4.2 Επιλογή Κορυφών (Peak Picking) .....	107
4.3 Φασματική Εξομάλυνση (Spectral Smoothing).....	110
4.4 Προσαρμογή Ζώνης (Band Fitting) .....	113
4.5 Παράγωγοι Φάσματος (Derivatives of Spectra) .....	114
4.6 Αναζήτηση Φάσματος (Spectral Searching).....	119
Κεφάλαιο 5 - Εφαρμογή Μεθόδου Ανάλυσης FTIR σε Συστήματα Απόπλυσης Καυσαερίων (Scrubbers) .....	123
5.1 Εισαγωγικά - Σημαντικότητα εφαρμογής .....	123
5.2 Συστήματα Απόπλυσης Καυσαερίων (Scrubbers).....	125
5.3 Προετοιμασία ανίχνευσης και μέτρησης αέριων εκπομπών σε Scrubbers .....	129
5.4 Αποτελέσματα ποσοτικών μετρήσεων αερίων σε scrubbers .....	131
5.4.1 Μεθοδολογία.....	131
5.4.2 Μετρήσεις .....	135
5.4.3 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων των μετρήσεων .....	138
Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα και Πιθανές Μελλοντικές Εργασίες.....	140
6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φασματομετρίας FTIR .....	140
6.2 Συμπεράσματα .....	141
6.3 Πρόταση για μελλοντικές μελέτες .....	143
Βιβλιογραφία .....	144



# Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή

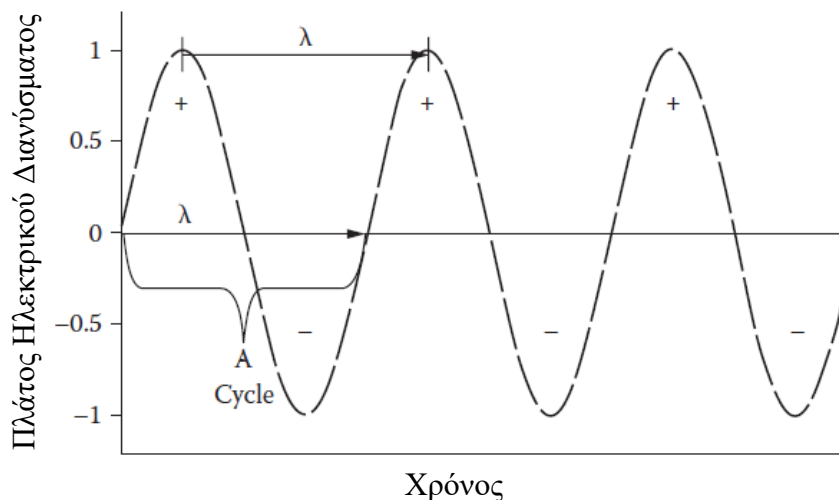
## 1.1 Ιδιότητες του φωτός - Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Ο επιστημονικός όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή του φωτός είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καλείται η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας στον χώρο υπό μορφή κυμάτων που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι συγχρονισμένα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία τα οποία ταλαντώνονται σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και κάθετα προς την διεύθυνση διάδοσης. Διαδίδονται στο κενό με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του φωτός ( $c = 299.792.458 \text{ m/s}$ ), αλλά και μέσα στην ύλη με ταχύτητα λίγο μικρότερη απ' την ταχύτητα του φωτός.



Εικόνα 1: Γραφική αναπαράσταση ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

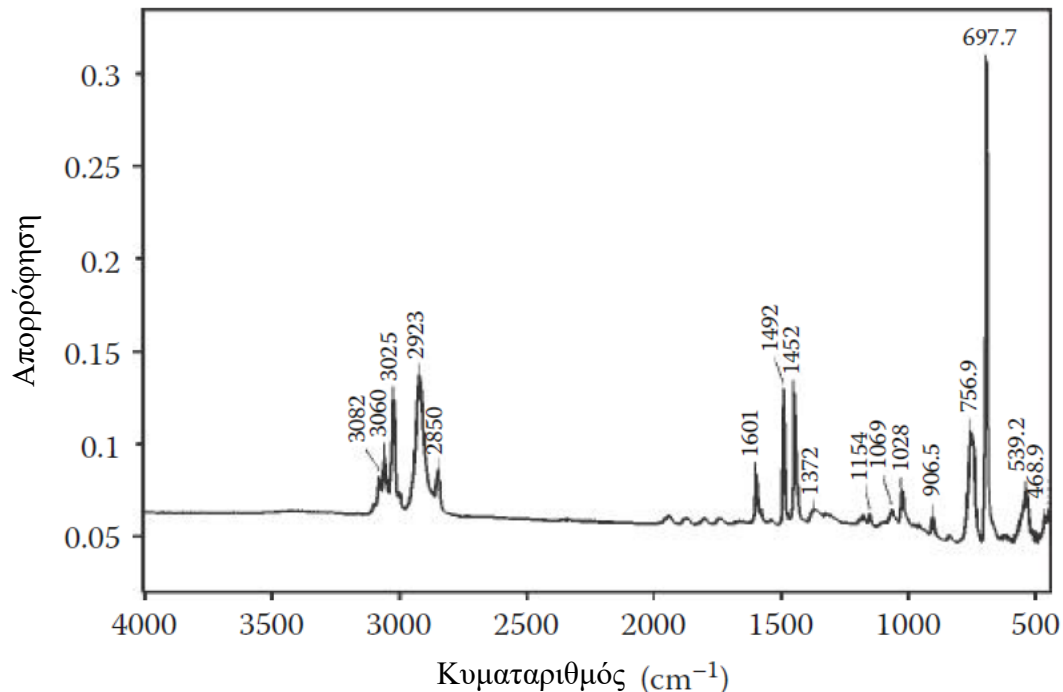
Το πλάτος του ηλεκτρικού διανύσματος μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου και έχει ημιτονοειδή μορφή όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Τα σύμβολα + και - στην Εικόνα 1 δείχνουν ότι η πολικότητα εναλλάσσεται με την πάροδο του χρόνου. Η απόσταση που διανύεται από ένα κύμα κατά τη διάρκεια ενός κύκλου-περιόδου ονομάζεται μήκος κύματος. Η μονάδα μέτρησης του μήκους κύματος είναι η απόσταση ανά κύκλο, αν και συνήθως αναφέρεται μόνο η μονάδα της απόστασης. Διαφορετικοί τύποι φωτεινών κυμάτων έχουν διαφορετικά μήκη κύματος. Για παράδειγμα, η μέση υπέρυθη ακτινοβολία που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση του υπέρυθρου φάσματος έχει μήκος κύματος περίπου  $10 \mu\text{m}$ , το οποίο είναι λίγο μικρότερο από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Ως επί το πλείστον, το ελληνικό γράμμα λάμδα ( $\lambda$ ) χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει το μήκος κύματος.



Εικόνα 2: Διάγραμμα πλάτους ηλεκτρικού διανύσματος συναρτήσει του χρόνου (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία).

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα ενός φωτεινού κύματος είναι ο κυματαριθμός, ο οποίος υποδηλώνεται με το γράμμα  $W$  ή  $\tilde{\nu}$  και χρησιμοποιείται καθολικά στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία. Ο κυματαριθμός μετράει τον αριθμό των κύκλων ενός κύματος ανά μονάδα μήκους και η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι κύκλοι ανά εκατοστόμετρο. Συχνά, για λόγους συντομογραφίας, η μονάδα μέτρησης αναφέρεται ως  $\text{cm}^{-1}$  και προφέρεται ως "αντίστροφο εκατοστό" ή απλά "κυματαριθμός". Εάν ένα φάσμα έχει κορυφή στα  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , αυτό σημαίνει ότι το προς μέτρηση δείγμα απορρόφησε υπέρυθρο φως, 3000 κύκλων ανά εκατοστόμετρο.

Τα περισσότερα φάσματα υπερύθρων απεικονίζονται από  $4000$  έως  $400 \text{ cm}^{-1}$  στον άξονα  $x$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3: Τυπικό υπέρυθρο φάσμα στην περιοχή 4000 με 400  $cm^{-1}$  (2,5 με 25 $\mu m$ ). Άξονας x: κυματαριθμός (σε  $cm^{-1}$ ), άξονας y: απορροφητικότητα.

Η σχέση του μήκους κύματος με τον κυματαριθμό είναι η εξής:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.1)$$

Όπου

- $\tilde{\nu}$  = κυματαριθμός
- $\lambda$  = μήκος κύματος

Μια ακόμη ιδιότητα του κυματαριθμού είναι ότι είναι ανάλογος με την ενέργεια του φωτεινού κύματος:

$$E = hc\tilde{\nu} \quad (1.2)$$

Όπου

- E = η φωτεινή ενέργεια σε Joules
- c = η ταχύτητα του φωτός ( $\sim 3 \times 10^{10}$  cm/sec)
- h = η σταθερά του Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  Joule-second)
- $\tilde{\nu}$  = κυματαριθμός

Είναι προφανές ότι φως μεγαλύτερου κυματαριθμού έχει περισσότερη ενέργεια από φως χαμηλότερου κυματαριθμού. Έτσι, ο άξονας x της Εικόνας 3 είναι ουσιαστικά ένας ενεργειακός άξονας με υψηλότερη ενέργεια προς τα αριστερά και χαμηλότερη ενέργεια προς τα δεξιά.

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα των φωτεινών κυμάτων είναι η συχνότητά τους, η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των κύκλων ενός κύματος ανά μονάδα χρόνου. Συχνά η

συχνότητα μετριέται σε κύκλους / δευτερόλεπτο ή Hertz (Hz) και οι μονάδες συχνά γράφονται ως  $\text{sec}^{-1}$ . Οι συχνότητες της μέσης υπέρυθρης ζώνης είναι της τάξης των  $10^{14}$  Hz ή  $\sim 10$  terahertz. Η συχνότητα αντιπροσωπεύεται διεθνώς με το  $f$  ή το ελληνικό γράμμα ( $\nu$ ).

Οι ακόλουθες σχέσεις συνδέουν τη συχνότητα με το μήκος κύματος και τον κυματαριθμό:

$$c = \nu \lambda \quad (1.3)$$

Όπου

- $c$  = η ταχύτητα του φωτός
- $\nu$  = συχνότητα σε Hz
- $\lambda$  = μήκος κύματος

$$c = \frac{\nu}{\tilde{\nu}} \quad (1.4)$$

Όπου

- $c$  = η ταχύτητα του φωτός
- $\nu$  = συχνότητα σε Hz
- $\tilde{\nu}$  = κυματαριθμός

## 1.2 Φασματοσκοπία (Spectroscopy)

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα από ακτίνες γάμμα πολύ υψηλής ενέργειας μέχρι και ραδιοκύματα πολύ χαμηλής συχνότητας. Η φύση της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα ή την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αλλά και από τις ιδιότητες της ύλης. Οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι ionίζουσες (ακτίνες  $\gamma$  και ακτίνες X), χημικές-ηλεκτρονικές (UV-ορατές), δονητικές / περιστροφικές (υπέρυθρες) ή μαγνητικές (μικροκύματα ή χαμηλότερες). Υπάρχουν πολλές διαφορετικές πτυχές της φασματοσκοπίας και το ενδιαφέρον μας στο πλαίσιο αυτής της εργασίας θα κυμανθεί στο φάσμα των υπέρυθρων συχνοτήτων και ιδιαίτερα των υπέρυθρων μέσης ζώνης.

Διάγραμμα ενός μέρους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που περιλαμβάνει τις συχνότητες υπέρυθρων μέσης ζώνης φαίνεται στην Εικόνα 4.

>14,000 cm <sup>-1</sup> Visible & UV	14,000 to 4000 cm <sup>-1</sup> Near IR	4000 to 400 cm <sup>-1</sup> Mid-Infrared	400 to 4 cm <sup>-1</sup> Far Infrared	< 4 cm <sup>-1</sup> Microwaves
Ηλεκτρικές Μεταπτώσεις	Μοριακές Δονήσεις	Μοριακές Δονήσεις	Μοριακές Δονήσεις	Μοριακές Περιστροφές

Υψηλότερος Κυματαριθμός	Μικρότερος Κυματαριθμός
Υψηλότερη Συχνότητα	Μικρότερη Συχνότητα
Υψηλότερη Ενέργεια	Μικρότερη Ενέργεια
Μικρότερο Μήκος Κύματος	Υψηλότερο Μήκος Κύματος

Εικόνα 4: Μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με κέντρο τις υπέρυθρες συχνότητες μέσης ζώνης.

Η μέση υπέρυθρη ακτινοβολία τοποθετείται σκόπιμα στο κέντρο της Εικόνας 4. Στο δεξί μέρος αυτής, δηλαδή μεταξύ 400 και 4 cm<sup>-1</sup> είναι η ονομαζόμενη υψηλή ή μακρά υπέρυθρη ζώνη. Όταν τα μόρια απορροφούν υπέρυθρο φως σε αυτές τις συχνότητες δονούνται. Μόρια που περιέχουν βαριά άτομα, συμπεριλαμβανομένων πολλών ανόργανων μορίων, απορροφούν σε αυτήν την περιοχή. Ορισμένες συσκευές FTIR λειτουργούν στην υψηλή υπέρυθρη ζώνη.

Χαμηλότερη σε ενέργεια από την υψηλή υπέρυθρη ζώνη είναι τα μικροκύματα. Όταν τα μόρια απορροφούν τα μικροκύματα περιστρέφονται γρήγορα. Σε ένα φούρνο μικροκυμάτων για παράδειγμα, τα υγρά μόρια νερού στα τρόφιμα απορροφούν αυτήν την ενέργεια και περιστρέφονται ταχέως. Συγκρούσεις με τα γειτονικά μόρια τροφίμων μεταφέρουν ενέργεια σε αυτά. Έτσι αυξάνεται η θερμοκρασία τους και το φαγητό ζεσταίνεται.

Σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με την μέση υπέρυθρη ακτινοβολία, από 14.000 έως 4.000 cm<sup>-1</sup>, βρίσκεται η χαμηλή ή εγγύς ζώνη υπέρυθρων. Τα μόρια δονούνται όταν απορροφούν την χαμηλή υπέρυθρη ακτινοβολία, αλλά τα φασματικά χαρακτηριστικά είναι λιγότερα, περισσότερο διασκορπισμένα και πιο δύσκολο να ερμηνευτούν από ό,τι στη μέση υπέρυθρη ακτινοβολία. Λόγω ορισμένων λειτουργικών πλεονεκτημάτων, η χαμηλή υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιείται συχνά για τη μέτρηση των ιδιοτήτων ενός δείγματος σε δύσκολα περιβάλλοντα όπως στο κέντρο ενός χημικού αντιδραστήρα ή ενός υγρού που ρέει μέσα σε ένα σωλήνα. Ορισμένες συσκευές FTIR λειτουργούν στο χαμηλό υπέρυθρο φάσμα.

Σε υψηλότερη ενέργεια από την χαμηλή υπέρυθρη ζώνη βρίσκεται το ορατό φως και η υπεριώδης (Ultraviolet – UV) ακτινοβολία. Αυτά τα υψηλότερης ενέργειας φωτεινά κύματα έχουν κυματαριθμούς πάνω από 14.000 cm<sup>-1</sup>. Όταν ένα μόριο απορροφά ορατό

ή υπεριώδες φως, τα ηλεκτρόνια του μορίου μεταβαίνουν από ένα χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας σε ένα υψηλότερο επίπεδο. Πολλά μόρια έχουν μετρήσιμα UV και ορατά ηλεκτρομαγνητικά φάσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση τους στα διάφορα δείγματα.

### **Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας**

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας ως τεχνική χημικής ανάλυσης αναφέρονται στον Πίνακα 1. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι γενικά και ανεξάρτητα από τον τύπο ή τη μάρκα του υπέρυθρου φασματόμετρου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ενός φάσματος.

*Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.*

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Σχεδόν καθολική μέθοδος	Κάποια μόρια δεν ανιχνεύονται
Τα φάσματα είναι πλούσια σε πληροφορίες	Μείγματα
Σχετικά γρήγορη και εύκολη τεχνική	Νερό
Σχετικά φθηνή επιλογή	
Υψηλή ευαισθησία	

Το πρώτο πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι είναι μία σχεδόν καθολική μέθοδος. Πολλά μόρια παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις στη μέση ζώνη της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία εξηγεί ένα μέρος του γιατί προτιμάται η μέτρηση των φασμάτων στην περιοχή αυτή. Σε πάμπολλους τύπους δειγμάτων που συμπεριλαμβάνουν στερεά, υγρά, αέρια, ημι-στερεά, σκόνες, πολυμερή, οργανικά, ανόργανα, βιολογικά υλικά, καθαρές ουσίες και μείγματα μπορούν να μετρηθούν τα υπέρυθρα φάσματά τους.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι το γεγονός ότι τα υπέρυθρα φάσματα είναι πλούσια σε πληροφορίες. Οι θέσεις των κορυφών δίνουν τις δομές των μορίων σε ένα δείγμα, οι εντάσεις στις κορυφές δίνουν τις συγκεντρώσεις των μορίων σε ένα δείγμα και τα πλάτη των κορυφών εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες του δείγματος συμπεριλαμβανομένου του pH και των δεσμών υδρογόνου.

Κατά τρίτον, η τεχνική της μέτρησης των υπέρυθρων φασμάτων είναι σχετικά γρήγορη και εύκολη. Φυσικά, η φύση του δείγματος και η τεχνική δειγματοληψίας που θα επιλεγεί επηρεάζει την ταχύτητα και την ευκολία της ανάλυσης, και κάποια δείγματα θα είναι πιο δύσκολο να αναλυθούν από κάποια άλλα. Ωστόσο, τα υπέρυθρα φάσματα των περισσότερων δειγμάτων μετρώνται σε πέντε λεπτά ή λιγότερο. Για ορισμένα δείγματα και τεχνικές δειγματοληψίας (π.χ. ATR), ποιοτικά φάσματα μπορούν να ληφθούν μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Αυτό υπερέχει σαφώς σε σχέση με τη χρωματογραφία αερίων και υγρών, που μπορεί να διαρκέσει από 15 έως 45 λεπτά για την ανάλυση ενός δείγματος.

Εκτός των ανωτέρω η υπέρυθρη φασματοσκοπία αποτελεί μια σχετικά φθηνή επιλογή. Ένα ποιοτικό υπέρυθρο φασματόμετρο μπορεί να κοστίζει σήμερα περίπου 15.000 \$. Όργανα όπως ο Πυρηνικός Μαγνητικός Φασματογράφος Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR), φασματογράφοι χρωματογραφίας αερίων - μάζας (Gas



Chromatography-Mass Spectrometers – GC-MS) και φασματογράφοι χρωματογραφίας υγρών - μάζας (Liquid Chromatography-Mass Spectrometers – LC-MS) κοστίζουν συνήθως περισσότερο από 100.000 \$· είναι λοιπόν αρκετές φορές πιο δαπανηρά από τις περισσότερες συσκευές FTIR.

Τέλος, μεγάλο προτέρημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι η ευαισθησία της, η οποία είναι ένα μέτρο της ελάχιστης ποσότητας υλικού που μπορεί να αποδώσει ένα χρήσιμο προς ανάλυση φάσμα. Για τον μέσο όρο δειγμάτων FTIR, η ανίχνευση χιλιοστόγραμμα (10<sup>-3</sup> γραμμάρια) και μικρογραμμάρια (10<sup>-6</sup> γραμμάρια) υλικού, είναι υπόθεση ρουτίνας. Εάν ένας χρωματογράφος αερίων συνδεθεί με μία συσκευή FTIR, νανογραμμάρια (10<sup>-9</sup> γραμμάρια) και πικογραμμάρια (10<sup>-12</sup> γραμμάρια) υλικού μπορούν να ανιχνευθούν. Η δυνατότητα ανίχνευσης πικογραμμάρια υλικού τοποθετεί την υπέρυθη φασματοσκοπία στο ίδιο επίπεδο ευαισθησίας όπως η φασματομετρία μάζας, πράγμα ιδιαίτερα σημαντικό για τον κλάδο της χημικής ανάλυσης.

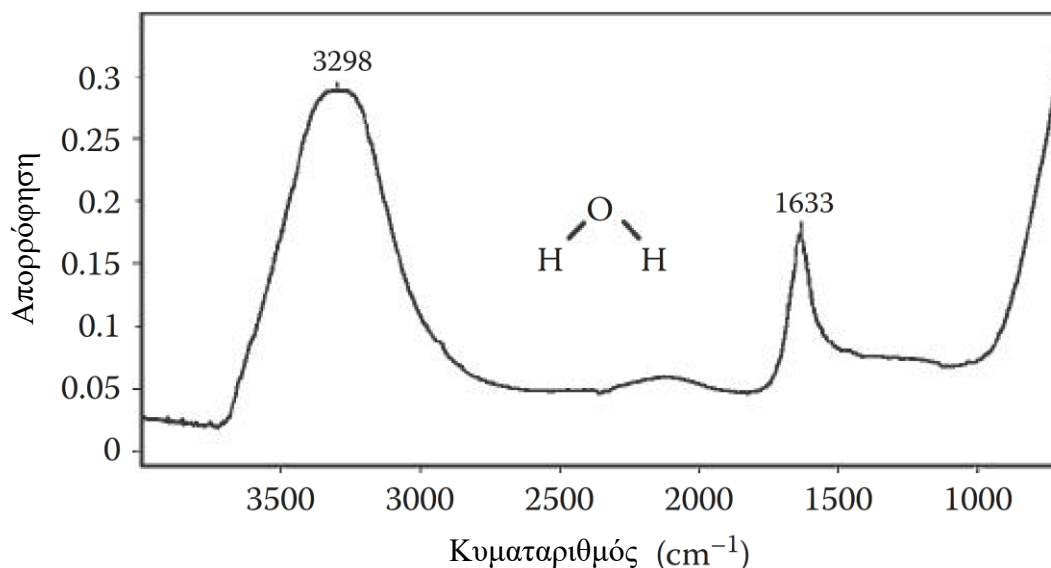
Τα μειονεκτήματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρων παρατίθενται επίσης στον Πίνακα 1. Πάλι, αυτά είναι ανεξάρτητα από τον τύπο ή τη μάρκα του υπέρυθρου φασματομέτρου που χρησιμοποιείται. Το πρώτο πρόβλημα με την υπέρυθη φασματοσκοπία είναι ότι υπάρχουν αρκετά υλικά που δεν έχουν μετρήσιμα φάσματα στη μέση υπέρυθη ζώνη ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι είναι η απορρόφηση του υπέρυθρου φωτός από τα μόρια που προκαλεί τη διέγερση και συνεπώς τις δονήσεις, χημικές ουσίες χωρίς δονήσεις δεν μπορούν να διαθέτουν και υπέρυθρο φάσμα. Μεμονωμένα άτομα, όπως τα ευγενή αέρια ηλίου και αργού, δεν παρουσιάζουν χημικό δεσμό, δεν έχουν δονήσεις, και έτσι δεν έχουν και υπέρυθρο φάσμα. Ομοίως, μονοατομικά ιόντα, δεν έχουν υπέρυθρο φάσμα επειδή δεν έχουν χημικούς δεσμούς και επομένως δεν εμφανίζουν δονήσεις. Ακόμη, τα μονοατομικά ιόντα μπορούν να επηρεάσουν το φάσμα των μορίων του διαλύτη που τα περιβάλλει. Για παράδειγμα, η παρουσία αρκετών Pb<sup>+2</sup> μπορεί να αλλάξει το φάσμα του νερού, αλλά τα μονοατομικά ιόντα δεν μπορούν να ανιχνευθούν άμεσα μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Μια άλλη ομάδα υλικών που δεν διαθέτει φάσμα στη μέση υπέρυθη ζώνη ακτινοβολίας είναι τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια. Αυτά είναι μόρια που περιέχουν μόνο δύο άτομα και τα δύο αυτά άτομα είναι πανομοιότυπα, όπως για παράδειγμα το αέριο οξυγόνο (O<sub>2</sub>) και το αέριο άζωτο (N<sub>2</sub>). Αυτά τα μόρια εμφανίζουν μόνο ένα είδος δόνησης, τη συμμετρική έκταση (symmetric stretch). Η συμμετρική έκταση ενός συμμετρικού μορίου έχει μέγιστη ένταση μηδέν, άρα και τα μόρια του οξυγόνου και του αζώτου δεν παρουσιάζουν κορυφές στη μέση υπέρυθη ζώνη ακτινοβολίας. Αυτό το γεγονός είναι πιθανώς πολύ ωφέλιμο, αφού τα δύο συγκεκριμένα αέρια αποτελούν πάνω από το 99% της γήινης ατμόσφαιρας και εάν απορροφούσαν στη μέση υπέρυθη ζώνη, τότε θα εισήγαγαν και μία εντονότατη παρεμβολή στα φάσματα των προς μέτρηση δειγμάτων.

Εμφανώς μειονεκτεί η υπέρυθη φασματοσκοπία και όσον αφορά τα μείγματα. Το πρόβλημα είναι ότι όσο πιο περίπλοκη είναι η σύνθεση ενός δείγματος, τόσο πιο σύνθετο γίνεται και το εξαγόμενο φάσμα, και επομένως τόσο πιο δύσκολο είναι να καθοριστεί ποιες κορυφές αντιστοιχούν σε ποια μόρια. Αυτή η δυσκολία αποτελεί και το μεγαλύτερο πρακτικό μειονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Ευτυχώς, υπάρχουν τρόποι ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της περιπλοκότητας των

μειγμάτων. Πρώτον, οποτεδήποτε μπορεί να πραγματοποιηθεί επεξεργασία καθαρισμού (purification) ενός μείγματος, η σύνθεσή του και επομένως και το φάσμα του μπορούν να γίνουν απλούστερα. Οποιοσδήποτε από τις τεχνικές επεξεργασίας που χρησιμοποιούν συνήθως οι χημικοί είναι δυνατό να εφαρμοστούν στα υπέρυθρα δείγματα. Για παράδειγμα, τα υγρά μείγματα μπορούν να αποσταχθούν, τα στερεά μείγματα μπορούν να επανακρυσταλλωθούν και τα ανάμικτα (στερεά / υγρά) μείγματα μπορούν να διηθηθούν. Επίσης ο φυσικός διαχωρισμός των τμημάτων ενός δείγματος αποτελεί έναν τρόπο επεξεργασίας καθαρισμού. Για παράδειγμα, εάν ένα κονιοποιημένο μείγμα έχει μαύρους και λευκούς κρυστάλλους, ένα ζεύγος λαβίδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να διαχωριστούν οι κρύσταλλοι σε μαύρους και άσπρους σωρούς. Τα φάσματα αυτών των «καθαρών» τώρα κρυστάλλων μπορούν να μετρηθούν χωριστά. Εκχυλίσεις, στις οποίες χρησιμοποιούνται διαφορές διαλυτότητας μεταξύ των υλικών για την επεξεργασία καθαρισμού τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των προς μέτρηση δειγμάτων. Τέλος, οι χρωματογραφίες είναι εξαιρετικές για τον διαχωρισμό των μειγμάτων στα συνιστάμενα συστατικά τους.

Ένας άλλος τρόπος αντιμετώπισης της συνθετότητας των μειγμάτων είναι με χρήση υπολογιστικών μεθόδων. Λογισμικά φασματικής αφαίρεσης επιτρέπουν την αφαίρεση φασμάτων καθαρών ουσιών από τα φάσματα μειγμάτων για την απλούστευση των φασμάτων των τελευταίων. Το φάσμα του υγρού νερού έχει ευρείες, έντονες κορυφές όπως φαίνεται στην Εικόνα 5 και μπορεί να καλύψει το φάσμα των περισσότερων διαλυτών ουσιών, όπως πχ το σαπούνι.



Εικόνα 5: Το υπέρυθρο φάσμα του υγρού νερού. Παρατηρούνται ευρείες κορυφές κοντά στα 3500 και τα 1600  $cm^{-1}$ .

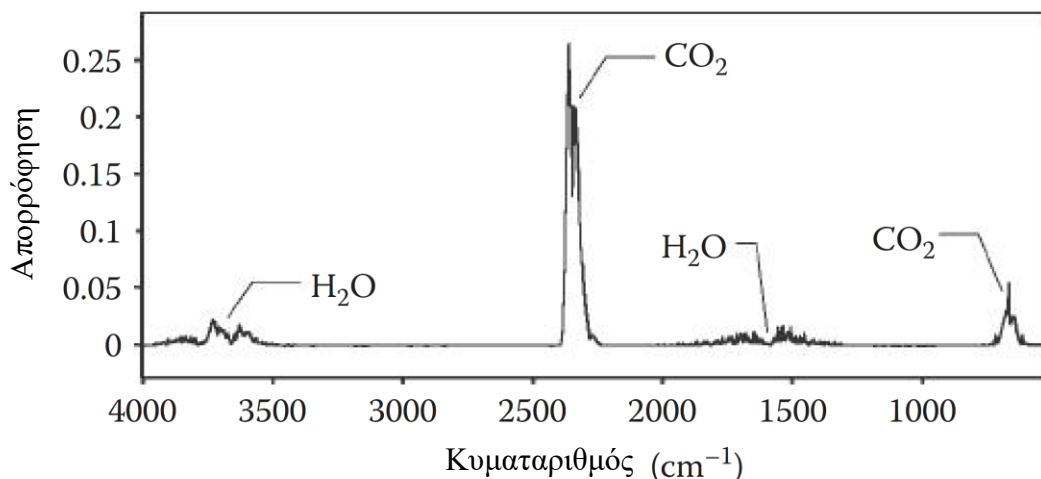
Επομένως, αφαιρώντας το φάσμα του νερού από το φάσμα ενός μείγματος σαπουνιού και νερού, οι κορυφές του νερού απομακρύνονται και οι κορυφές που προέρχονται από το σαπούνι διακρίνονται πιο εύκολα.

Ένας επιπλέον τρόπος χειρισμού των μειγμάτων είναι η χρήση βιβλιοθηκών φασμάτων. Αυτή η τεχνική στις μέρες μας χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση και την βελτίωση της ταχύτητας της διαδικασίας φασματικής σύγκρισης. Χιλιάδες φάσματα μπορούν να συγκριθούν γρήγορα με ένα συγκεκριμένο φάσμα μείγματος, το οποίο μπορεί να αποδώσει μία ή περισσότερες ταυτοποιήσεις. Αυτές οι ταυτοποιήσεις μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για να βοηθήσουν στην αναγνώριση των εκάστοτε συστατικών σε ένα μείγμα. Μερικά πακέτα λογισμικού επιτρέπουν το φάσμα της βιβλιοθήκης να αφαιρεθεί από το άγνωστο φάσμα και στη συνέχεια το αποτέλεσμα της αφαίρεσης να χρησιμοποιηθεί σε μια επακόλουθη αναζήτηση, μια τεχνική που λέγεται αφαίρεση και αναζήτηση ξανά.

Το τελευταίο μειονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι το νερό. Το υγρό νερό είναι ένα πρόβλημα επειδή οι ευρείες και έντονες κορυφές του, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, είναι εύκολο να καλύψουν τα φάσματα διαλυμένων ουσιών σε αυτό. Ακόμη και με φασματική αφαίρεση, πολλές φορές μια διαλυμένη ουσία σε υγρό νερό πρέπει να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,1% για να μπορεί να είναι ορατή. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του ζητήματος είναι η εξαγωγή των μορίων που μας ενδιαφέρουν από το νερό ή η εξάτμιση του νερού και η μετέπειτα ανάλυση του υπολείμματος. Ωστόσο, καμία από αυτές τις προσεγγίσεις δεν είναι διαδεδομένη και δεν εγγυάται τη σωστή λειτουργία.

Ένα άλλο ζήτημα με το υγρό νερό είναι ότι διαλύει ορισμένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του δείγματος για υπέρυθρη ανάλυση. Υλικά όπως το KBr και το NaCl είναι διαφανή στο μέσο υπέρυθρο φάσμα και χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν παράθυρα και κελιά για να συγκρατούν τα προς ανάλυση δείγματα. Αυτά τα υλικά είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτά και οποιαδήποτε συγκέντρωση υγρού νερού υπάρχει σε ένα δείγμα είναι ικανή να βλάψει αυτά τα κελιά ή τα παράθυρα. Υπάρχουν βέβαια υπέρυθρα διαφανή υλικά που δεν είναι υδατοδιαλυτά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά τείνουν να είναι πολύ πιο ακριβά από αυτά που κατασκευάζονται από KBr και NaCl.

Όπως και το υγρό νερό, έτσι και οι υδρατμοί μπορούν να επηρεάσουν τις υπέρυθρες αναλύσεις. Το φάσμα της ατμόσφαιρας περιέχει κορυφές από υδρατμούς όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6: Υπέρυθρο φάσμα της ατμόσφαιρας. Παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε υδρατμούς γύρω από τα 3700 και τα 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Οι υδρατμοί παρουσιάζουν μια σειρά από έντονα χαρακτηριστικά γύρω από τα 3700 και τα 1600  $\text{cm}^{-1}$  που μπορούν να δημιουργήσουν παρεμβολές στα φάσματα που μετριοούνται με συσκευές FTIR. Ο καθαρισμός της συσκευής FTIR με ξηρό άζωτο ή η στεγανοποίηση και η αφυδάτωση είναι τρόποι ελαχιστοποίησης της συγκέντρωσης υδρατμών εντός του οργάνου. Ένας ακόμη τρόπος αντιμετώπισης είναι φυσικά η αφαίρεση του φάσματος των υδρατμών από το φάσμα του δείγματος για την εξάλειψη της παρεμβολής του νερού. Ωστόσο, καμία από αυτές τις τεχνικές δεν δίνει ιδανικά αποτελέσματα. Πολλές φορές, ο έσχατος και ίσως ο καλύτερος τρόπος αντιμετώπισης των υδρατμών είναι η αναγνώριση του φάσματος που παράγουν και τελικά η αγνόηση ή και εξάλειψή του κατά την ανάλυση.

## 1.3 Φασματοσκοπία αερίων

### 1.3.1 Μοριακές ταλαντώσεις

Τα φάσματα υπερέθρων προκύπτουν από μεταβάσεις μεταξύ κβαντισμένων ταλαντωτικών καταστάσεων. Οι μοριακές δονήσεις κυμαίνονται από την απλή συζευγμένη κίνηση δύο ατόμων ενός διατομικού μορίου έως στην πιο περίπλοκη κίνηση κάθε ατόμου σε ένα μεγάλο πολυλειτουργικό μόριο. Μόρια με  $N$  άτομα έχουν  $3N$  βαθμούς ελευθερίας, τρεις από τους οποίους αντιπροσωπεύουν μεταφορική κίνηση σε αμοιβαίες κάθετες διευθύνσεις (άξονες  $x$ ,  $y$  και  $z$ ) και τρεις αντιπροσωπεύουν περιστροφική κίνηση γύρω από τους άξονες  $x$ ,  $y$  και  $z$ . Οι υπόλοιποι  $3N - 6$  βαθμοί ελευθερίας δίνουν τον αριθμό των ταλαντωτικών καταστάσεων, δηλαδή τους τρόπους ταλάντωσης των ατόμων σε ένα μη γραμμικό μόριο.

Κάθε κατάσταση περιλαμβάνει προσεγγιστικές αρμονικές μετατοπίσεις των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας τους: για κάθε κατάσταση  $i$ , όλα τα άτομα ταλαντώνονται σε μία συγκεκριμένη χαρακτηριστική συχνότητα,  $\nu_i$ . Η δυναμική ενέργεια,  $V(r)$ , ενός αρμονικού ταλαντωτή απεικονίζεται από τη διακεκομμένη γραμμή στην Εικόνα 7 ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων,  $r$ . Για κάθε κατάσταση στην οποία τα

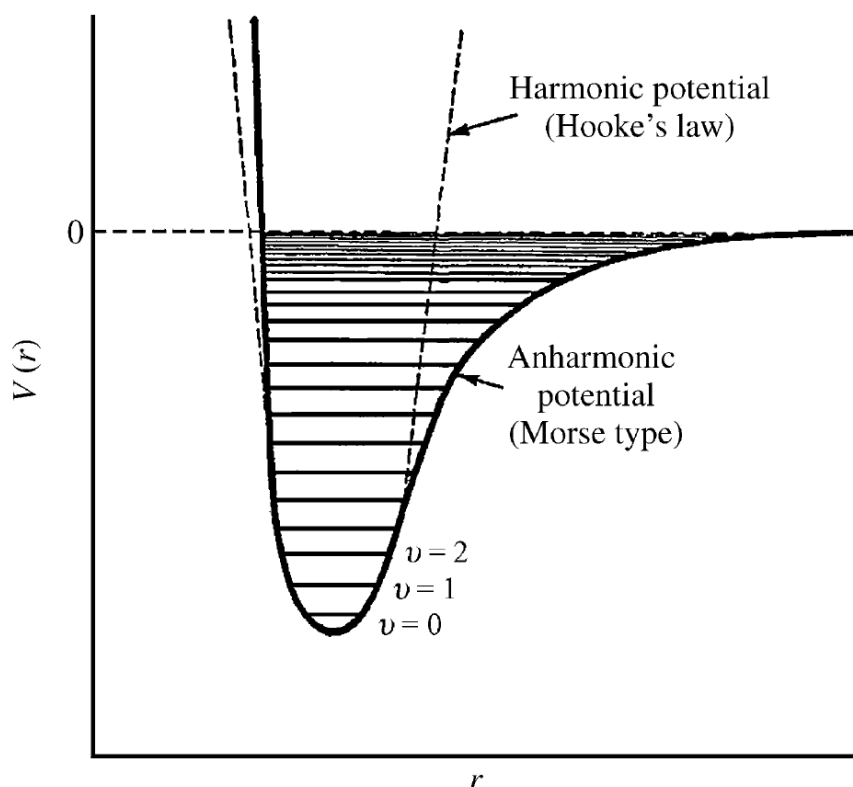
άτομα ταλαντώνονται με απλή αρμονική κίνηση (δηλαδή, υπακούοντας στον νόμο του Hooke), οι ενεργειακές καταστάσεις ταλάντωσης  $V_{iv}$ , περιγράφονται από την εξίσωση:

$$V_{iv} = h\nu_i \left( u_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.5)$$

Όπου

- $h$  είναι η σταθερά του Planck
- $\nu_i$  είναι η θεμελιώδης συχνότητα του συγκεκριμένου μορίου
- $u_i$  είναι ο κβαντικός αριθμός ταλάντωσης της  $i$ -οστής κατάστασης ( $u_i = 0, 1, 2, \dots$ )

Σημειώνεται ότι η συχνότητα είναι εκφρασμένη σε μονάδες Hz. Οι συχνότητες ταλάντωσης δίδονται συχνά σε μονάδες κυματαριθμών. Η διαφορά ενέργειας για μεταβάσεις μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης ( $u_i = 0$ ) και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης ( $u_i = 1$ ) των περισσότερων καταστάσεων ταλάντωσης αντιστοιχεί στην ενέργεια της ακτινοβολίας στο φάσμα υπερέυθρων μέσης ζώνης (400 έως 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Εικόνα 7: Δυναμική ενέργεια ενός διατομικού μορίου ως συνάρτηση της ατομικής μετατόπισης κατά τη διάρκεια ταλάντωσης, για αρμονική ταλάντωση (διακεκομμένη γραμμή) και μη αρμονική ταλάντωση (συμπαγής γραμμή).

Η κίνηση των ατόμων κατά τη διάρκεια των ταλαντώσεων περιγράφεται συνήθως με όρους της κανονικής συντεταγμένης,  $Q_i$ . Το μόριο προωθείται στην κατάσταση διέγερσης μόνο εάν η ροπή  $\mu$ , εμφανίζει αλλαγές κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης, δηλαδή με την προϋπόθεση ότι  $(\partial\mu/\partial Q_i) \neq 0$ . Για μόρια με στοιχεία συμμετρίας, κάποιες καταστάσεις ταλάντωσης μπορεί να εκφυλίζονται, έτσι ώστε περισσότερες από μία καταστάσεις να έχουν μια δεδομένη συχνότητα ταλάντωσης, ενώ άλλες μπορεί να

είναι τελείως απαγορευμένες. Έτσι, εξαιτίας του εκφυλισμού, ο αριθμός των θεμελιωδών ζωνών απορρόφησης που μπορούν να παρατηρηθούν είναι συχνά λιγότερες από  $3N - 6$ . Επειδή η περιστροφή ενός γραμμικού μορίου γύρω από τον άξονα του δεσμού δεν συνεπάγεται την μετατόπιση οιαδήποτε ατόμων, ένας από τους περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας έχει χαθεί και τα γραμμικά μόρια έχουν μια πρόσθετη κατάσταση ταλάντωσης. Επομένως, ο αριθμός των καταστάσεων για ένα γραμμικό μόριο είναι  $3N - 5$ , και ένα διατομικό μόριο ( $N = 2$ ) έχει μία μοναδική κατάσταση ταλάντωσης.

Η πραγματική μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση της μετατόπισης των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας τους απεικονίζεται ως συμπαγής γραμμή στην Εικόνα 7. Από αυτή την καμπύλη μπορεί να φανεί ότι η εξίσωση  $V_{iv} = hv_i(u_i + 1/2)$  ισχύει μόνο για χαμηλές τιμές του κβαντικού αριθμού ταλάντωσης και δεν είναι έγκυρη όταν το  $v_i$  είναι μεγάλο. Στην πράξη, η  $V_{iv}$  πρέπει να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μία μη αρμονική συνάρτηση (τύπου Morse). Αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζεται στην Εικόνα 7 ως μια συμπαγής γραμμή, και η δυναμική ενέργεια δίνεται σε μια πρώτη προσέγγιση από την εξής έκφραση:

$$V_{iv} = hv_i \left( u_i + \frac{1}{2} \right) + hv_i x_i \left( u_i + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.6)$$

Όπου,

- $x_i$  είναι μη αρμονική σταθερά (το  $x_i$  είναι αδιάστατο και συνήθως έχει τιμές μεταξύ  $-0,001$  και  $-0,02$ , ανάλογα με την κατάσταση).

Εάν οι καταστάσεις ταλάντωσης ήταν αυστηρά αρμονικές, δεν θα υπήρχαν μεταπτώσεις και συνεπώς μεταβολές στο  $v_i$  περισσότερο από  $\pm 1$ . Η επίδραση της μη αρμονικότητας έγκειται στο να χαλαρώσει αυτός ο κανόνας επιλογής (δηλαδή να επιτραπεί η δημιουργία ζωνών που προκαλούνται λόγω  $|\Delta u_i > 1|$ ). Έτσι, ο υπερτονισμός ( $\Delta u_i = 2, 3, \dots$ ) και ο συνδυασμός ( $\Delta u_i = 1, \Delta v_j = 1$ , όπου  $j$  αντιπροσωπεύει μία διαφορετική κατάσταση), επιτρέπει σε ζώνες να εμφανίζονται συνήθως ασθενώς στο μέσο υπέρυθρο φάσμα οργανικών ενώσεων μαζί με ζώνες που οφείλονται σε θεμελιώδεις μεταβάσεις ( $\Delta u_i = 1$ ).

Για πολλές καταστάσεις ταλάντωσης ισχύει ότι μόνο λίγα άτομα έχουν μεγάλες μετατοπίσεις και το υπόλοιπο του μορίου είναι σχεδόν ακίνητο. Η συχνότητα τέτοιων καταστάσεων είναι χαρακτηριστική της συγκεκριμένης λειτουργικής ομάδας στην οποία η κίνηση είναι κεντραρισμένη και επηρεάζεται ελάχιστα από τη φύση των άλλων ατόμων στο μόριο. Έτσι, η παρατήρηση των φασματικών χαρακτηριστικών σε μια συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος είναι συχνά ενδεικτική μιας συγκεκριμένης χημικής λειτουργικής ομάδας στο μόριο. Εκτεταμένα φάσματα / πίνακες συσχέτισης δομών (συχνά γνωστοί ως γραφήματα Colthup) έχουν αναπτυχθεί, ώστε να επιτραπεί στους χημικούς να εκχωρήσουν μία ή περισσότερες ζώνες απορρόφησης σε ένα δεδομένο υπέρυθρο φάσμα με τις καταστάσεις ταλάντωσης που σχετίζονται με την συγκεκριμένη λειτουργική ομάδα. Αυτοί οι πίνακες μπορούν να βρεθούν σε πολλά εγχειρίδια που ασχολούνται με την ερμηνεία των υπέρυθρων φασμάτων. Άλλες ζώνες περιλαμβάνουν τη σημαντική κίνηση μόνο μερικών ατόμων, αν και η συχνότητά τους ποικίλει από το ένα μόριο στο άλλο που περιέχει τη συγκεκριμένη λειτουργική ομάδα.

Αυτές οι καταστάσεις είναι χρήσιμες για να διακρίνουν ένα μόριο από το άλλο που περιέχει παρόμοιες λειτουργικές ομάδες και επομένως είναι συχνά γνωστές ως «ζώνες δακτυλικών αποτυπωμάτων».

Οι λεγόμενες «σκελετικές» καταστάσεις περιλαμβάνουν σημαντικές μετατοπίσεις πολλών από τα άτομα στο μόριο. Αυτές οι ζώνες σπάνια χρησιμοποιούνται για να υποδείξουν την παρουσία ή την απουσία μιας συγκεκριμένης λειτουργικής ομάδας αλλά και πάλι, μπορεί να είναι χρήσιμες ώστε να είναι εφικτή η διάκριση μεταξύ δομικά παρόμοιων ενώσεων. Η συχνότητα ταλάντωσης των σκελετικών καταστάσεων είναι συνήθως αρκετά χαμηλή. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια απορροφούν ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος που είναι συχνά κάτω από το όριο αποκοπής πολλών ανιχνευτών FTIR μέσης υπέρυθρης ζώνης. Η υψηλή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (10 έως 400  $\text{cm}^{-1}$ ) σπάνια χρησιμοποιείται για δομική διαλεύκανση, αλλά περιέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ταλάντωση των βαρέων ατόμων (ειδικά για τις ανόργανες ενώσεις) ή / και ασθενών δεσμών όπως οι δεσμοί υδρογόνου.

Κάθε μόριο έχει ελαφρώς διαφορετικές καταστάσεις ταλάντωσης από όλα τα άλλα μόρια (με εξαίρεση τα εναντιομερή). Επομένως, το υπέρυθρο φάσμα ενός μορίου είναι μοναδικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση αυτού του μορίου. Τα φάσματα υπέρυθρων δίνουν πιο λεπτομερείς πληροφορίες από την ανίχνευση της παρουσίας ή της απουσίας ορισμένων λειτουργικών ομάδων. Στο παρελθόν, πολλοί χημικοί είχαν μια σταθερή αντίληψη για το πώς να ερμηνεύσουν τα υπέρυθρα φάσματα, αλλά σήμερα η τεχνική της φασματικής ερμηνείας αρχίζει να υποχωρεί, εν μέρει λόγω της εμφάνισης των τεχνικών του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, της φασματομετρίας μάζας και της περίθλασης ακτίνων X, οι οποίες είναι ευκολότερες στην ερμηνεία. Αν και τα προγράμματα μοριακών τροχιακών αρχίζουν να επιτρέπουν τον υπολογισμό υπέρυθρων φασμάτων πολύπλοκων μορίων, η τέλεια αντιστοίχιση μεταξύ των υπολογισμένων και μετρημένων φασμάτων δεν έχει ακόμη επιτευχθεί. Σήμερα, με τη βοήθεια των υπολογιστών, η σύγκριση φασμάτων αγνώστων μορίων με μεγάλο αριθμό φασμάτων αναφοράς σε μια βάση δεδομένων (φασματική βιβλιοθήκη) έχει γίνει πολύ πιο δημοφιλής τρόπος ανίχνευσης από τη χειρωνακτική ερμηνεία για να βρει κανείς τη δομή ενός μορίου από το υπέρυθρο φάσμα του. Λόγω των λεπτών διαφορών μεταξύ των φασμάτων πολλών ενώσεων, το αποτέλεσμα μιας μηχανογραφικής φασματικής αναζήτησης δεν πρέπει ποτέ να θεωρηθεί ότι δίνει την πραγματική ταυτότητα μιας ένωσης χωρίς οπτική σύγκριση από τον χειριστή μεταξύ της καλύτερης αντιστοίχισης και του πραγματικού φάσματος του άγνωστου μορίου προς ανίχνευση - μέτρηση.

Για τις περισσότερες καθαρές ενώσεις, απαιτείται πάχος δείγματος μόλις 10  $\mu\text{m}$  περίπου, ώστε να αποδοθεί ένα φάσμα μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας για το οποίο οι ζώνες δεν είναι κορεσμένες (μέγιστη μετάδοση μικρότερη από 1%), ούτε τόσο αδύναμες ώστε να απαιτείται επέκταση των συντεταγμένων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μέτρηση του φάσματος εγγύς υπέρυθρων (NIR) μπορεί να αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα. Οι υπερτονισμένες και συνδυασμένες ζώνες (ζώνες που υφίστανται στα περισσότερα πολυατομικά μόρια και των οποίων οι ταλαντώσεις των χημικών δεσμών μπορούν να θεωρηθούν μόνο κατά προσέγγιση απλές αρμονικές λόγω της ανελαστικότητας των δομών τους) είναι συνήθως πολύ πιο αδύναμες από τις θεμελιώδεις καταστάσεις από τις οποίες προέρχονται. Η μόνη εξαίρεση σε αυτόν τον

κανόνα είναι όταν αυτές οι ζώνες ενισχύονται από τον συντονισμό του Fermi, ο οποίος εμφανίζεται όταν μία υπερτονισμένη ή συνδυασμένη ζώνη απορροφά περίπου την ίδια συχνότητα με εκείνη μιας θεμελιώδους κατάστασης που περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα από τα ίδια άτομα. Παρά το γεγονός ότι πολλές υπερτονισμένες και συνδυασμένες ζώνες απορροφούν στη μέση υπέρυθη περιοχή, ο πρώτος και ο δεύτερος υπερτονισμός ( $\Delta u_i = 2$  και  $3$ ) μόνο των ταλαντώσεων μεταξύ των C-H, O-H και N-H, ή συνδυασμού ζωνών που εμπλέκουν αυτές τις καταστάσεις, βρίσκονται πάνω από  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (δηλαδή, στην χαμηλή υπέρυθη περιοχή). Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η φασματομετρία χαμηλής υπέρυθρης περιοχής έχει γίνει τεράστιας σημασίας, σε μεγάλο βαθμό εξαιτίας της μεγάλης «αδυναμίας» αυτών των ζωνών.

### 1.3.2 Φασματοσκοπία περιστροφών – ταλαντώσεων

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της υπέρυθρης φασματομετρίας είναι ότι δείγματα από όλες τις φάσεις της ύλης μπορούν να μελετηθούν. Τα φάσματα υπέρυθρων αερίων, υγρών και στερεών έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και είναι σημαντικό να γίνουν κατανοητές αυτές οι διαφορές ώστε τα φάσματα των υλικών σε κάθε κατάσταση να μετρηθούν με τον καλύτερο τρόπο και να αποδώσουν τις περισσότερες πληροφορίες. Για παράδειγμα, τα φάσματα των μικρών μορίων στην αέρια φάση παρουσιάζουν σημαντική, λεπτή δομή επειδή οι μεταβάσεις μεταξύ των κβαντισμένων επιπέδων περιστροφικής ενέργειας εμφανίζονται ταυτόχρονα με τις μεταβολές των ταλαντώσεων. Παρόμοια χαρακτηριστικά σπάνια παρατηρούνται στα φάσματα των μεγαλύτερων μορίων στην αέρια φάση (γιατί οι μεμονωμένες περιστροφικές μεταβάσεις είναι πολύ κοντά μεταξύ τους για να μπορούν να αναλυθούν) ή σε οποιοδήποτε μόριο σε υγρή κατάσταση (επειδή οι συγκρούσεις μεταξύ τους συμβαίνουν σε μεγαλύτερη συχνότητα από την συχνότητα περιστροφής). Η πλήρης θεωρία της φασματοσκοπίας περιστροφών και ταλαντώσεων είναι αρκετά περίπλοκη και μια λεπτομερής έκθεση του θέματος είναι πέρα από το πεδίο αυτής της εργασίας. Παρ' όλα αυτά, μια σύντομη εισαγωγή στην φασματοσκοπία περιστροφών – ταλαντώσεων δίνεται παρακάτω για την πληρέστερη κατανόηση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Τα απλούστερα για ερμηνεία φάσματα περιστροφών - ταλαντώσεων είναι εκείνα των διατομικών μορίων. Τα περιστρεφόμενα επίπεδα ενέργειας των διατομικών μορίων χαρακτηρίζονται από έναν μοναδικό κβαντικό αριθμό περιστροφής  $J$ . Εάν το μόριο υποτεθεί ότι είναι ένας άκαμπτος ρότορας (δηλαδή το μήκος του δεσμού παραμένει σταθερό ανεξάρτητα από το πόσο γρήγορα το μόριο περιστρέφεται), η περιστροφική ενέργεια δίνεται από:

$$E_J = BJ(J + 1) \quad (1.7)$$

Όπου

- $B$  είναι η σταθερά περιστροφής η οποία υπολογίζεται από τον τύπο:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.8)$$

Όπου



- I είναι η ροπή αδράνειας του μορίου
- c είναι η ταχύτητα του φωτός

Ο κανόνας επιλογής για μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων περιστροφής για γραμμικά μόρια είναι:

$$\Delta J = \pm 1$$

έτσι ώστε:

$$E_J - E_{J-1} = BJ(J + 1) - BJ(J - 1) = 2BJ \quad (1.9)$$

Επομένως, για έναν άκαμπτο ρότορα, το καθαρό φάσμα περιστροφής θα αποτελείται από μια σειρά από γραμμές ίσης απόστασης  $2B$  cm. Για τα περισσότερα μόρια, το  $B$  είναι αρκετά μικρό ώστε το καθαρό φάσμα περιστροφής να βρίσκεται στην μικροκυματική περιοχή του φάσματος. Ωστόσο, για ελαφριά μόρια όπως του  $\text{HCl}$ , του  $\text{H}_2\text{O}$  ή του  $\text{CO}$ , οι περιστροφικές μεταβάσεις απορροφούν στην υψηλή υπέρυθη περιοχή.

Τα διατομικά μόρια  $X-Y$ , έχουν έναν μοναδικό θεμελιώδη τρόπο ταλάντωσης, κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_0$ , ο οποίος είναι υπέρυθρα «ενεργός», μόνο αν  $X \neq Y$ . Για οποιαδήποτε επιτρεπόμενη ταλαντωτική μετάβαση ενός αέριου διατομικού μορίου, πρέπει να υπάρχει ταυτόχρονη περιστροφική μετάβαση. Οπότε:

$$\Delta v_i = \pm 1 \text{ και } \Delta J = \pm 1$$

Έτσι, το φάσμα περιστροφών – ταλαντώσεων ενός άκαμπτου διατομικού μορίου αποτελείται από μια σειρά από ισαπέχουσες γραμμές πάνω και κάτω από το  $\tilde{\nu}_0$ , που αντιστοιχούν σε  $\Delta J = +1$  και  $\Delta J = -1$ , αντίστοιχα. Η σειρά γραμμών κάτω από το  $\tilde{\nu}_0$ , είναι γνωστή ως ο P κλάδος της ζώνης, ενώ οι γραμμές πάνω από το  $\tilde{\nu}_0$ , είναι γνωστές ως ο R κλάδος. Επειδή  $\Delta J \neq 0$ , δεν υπάρχει γραμμή απορρόφησης στο  $\tilde{\nu}_0$ <sup>1</sup>.

Στην πράξη, τα μόρια δεν συμπεριφέρονται ως άκαμπτοι ρότορες και οι φυγόκεντρες δυνάμεις προκαλούν αύξηση του μήκους του δεσμού μεταξύ X και Y καθώς αυξάνεται η γωνιακή ταχύτητα του περιστρεφόμενου μορίου. Η επίδραση της φυγόκεντρικής παραμόρφωσης συντελεί στην αύξηση της ροπής αδράνειας, μειώνοντας παράλληλα τη σταθερά περιστροφής,  $B$ . Σε μια πρώτη προσέγγιση, το αποτέλεσμα της φυγόκεντρικής παραμόρφωσης λαμβάνεται υπόψη προσθέτοντας ένα δεύτερο όρο στην εξίσωση (1.7). Συνεπώς:

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (1.10)$$

Όπου,

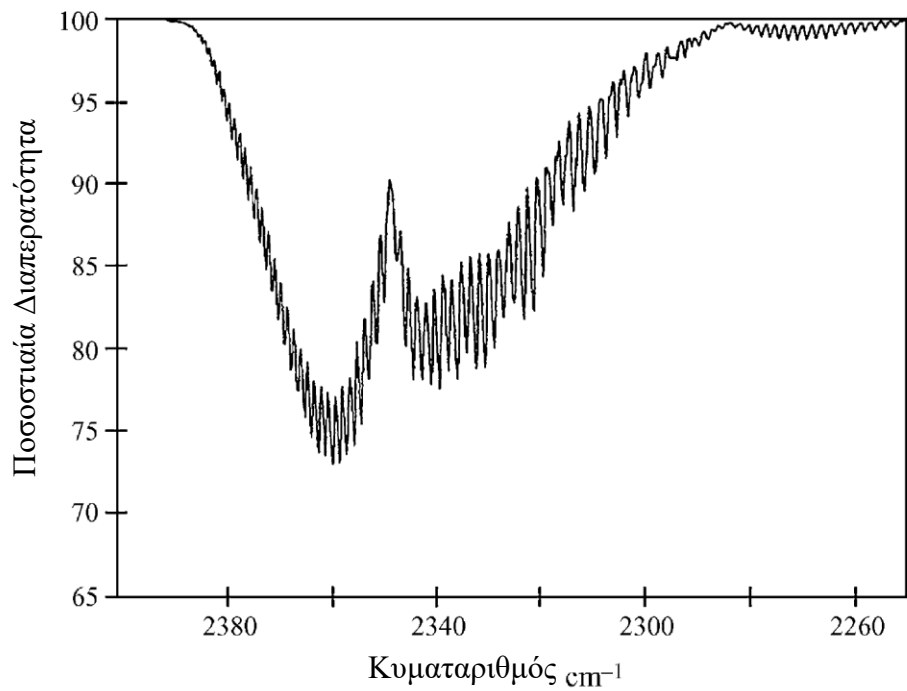
- D είναι η σταθερά της περιστροφικής παραμόρφωσης

<sup>1</sup> Υπάρχει μία εξαίρεση σε αυτόν τον «κανόνα» για τα διατομικά μόρια. Το γεγονός ότι το μονοξείδιο του αζώτου έχει μη ζευγαρωμένο το ηλεκτρόνιο στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας οδηγεί στο γεγονός ότι επιτρέπεται η μετάβαση  $\Delta J = 0$ .

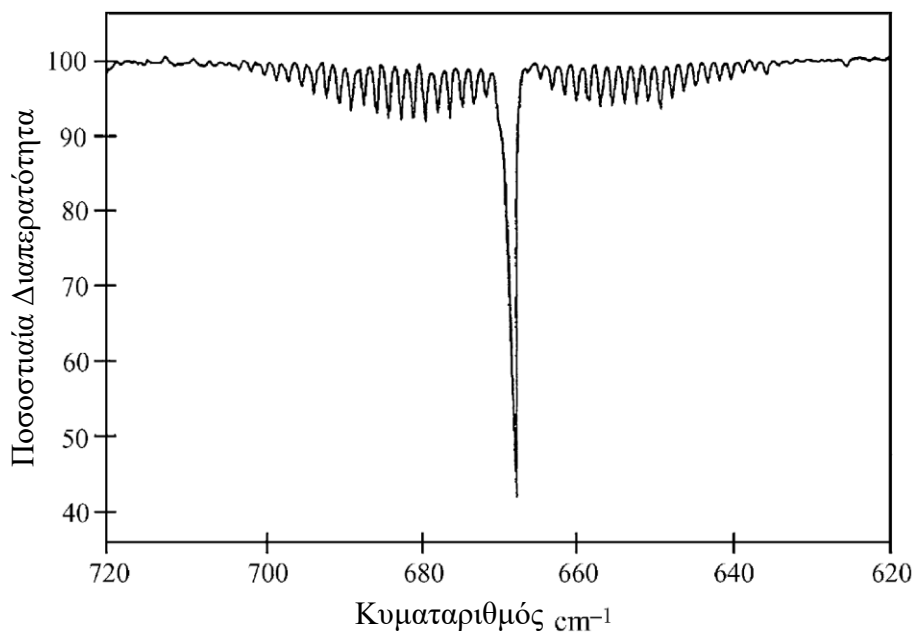
Συνήθως,  $0,1 < B < 10 \text{ cm}^{-1}$  και  $D \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Λόγω της επίδρασης της περιστροφικής παραμόρφωσης, οι αποστάσεις των γραμμών στον κλάδο P αυξάνονται όσο η απόσταση από το  $\tilde{\nu}_0$  αυξάνεται, ενώ αυτές των γραμμών στον κλάδο R μειώνονται.

Καθώς τα μόρια γίνονται μεγαλύτερα και λιγότερο συμμετρικά, οι αποστάσεις των γραμμών στα φάσματα περιστροφών - ταλαντώσεων μειώνονται και τα φάσματα γίνονται περισσότερο περίπλοκα. Για ένα γραμμικό μόριο όπως το  $\text{CO}_2$ , οι κανόνες επιλογής για κάθε κατάσταση εξαρτώνται από τη συμμετρία της ταλάντωσης. Ο συμμετρικός τρόπος έκτασης του  $\text{CO}_2$  ( $\nu_1$ ) δεν είναι ενεργός, δεδομένου ότι  $(\partial\mu/\partial Q) = 0$ . Για τον αντισυμμετρικό τρόπο έκτασης ( $\nu_3$ ), στον οποίο το μόριο παραμένει γραμμικό σε όλη τη φάση της ταλάντωσης, οι κανόνες επιλογής παραμένουν οι ίδιοι όπως για τα διατομικά μόρια και συνεπώς το φάσμα έχει παρόμοια εμφάνιση (βλέπε Εικόνα 8a). Για την (εκφυλισμένη) κατάσταση ( $\nu_2$ ), μια μεταβατική ταλάντωση χωρίς ταυτόχρονη αλλαγή στο J είναι δυνατή, οπότε:

$$\Delta_{\nu_2} = \pm 1 \text{ και } \Delta J = 0, \pm 1$$



(a)



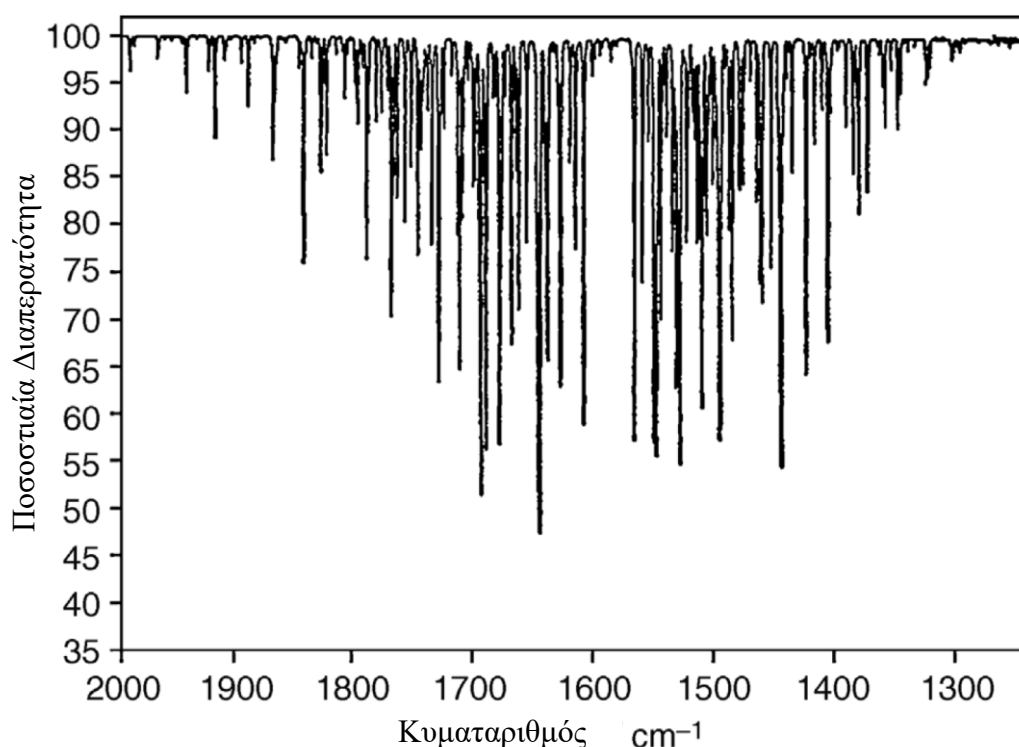
(b)

Εικόνα 8: Υπέρυθρες ενεργές θεμελιώδεις ζώνες περιστροφών – ταλαντώσεων του διοξειδίου του άνθρακα: (a) αντισυμμετρική κατάσταση έκτασης, (b) κατάσταση έκτασης καμψής.

Επομένως, υπάρχει μια ισχυρή γραμμή στο φάσμα, γνωστή ως κλάδος Q, που αντιστοιχεί σε  $\Delta J = 0$ . Ο λόγος που οι κανόνες επιλογής είναι διαφορετικοί για αυτές τις δύο καταστάσεις είναι επειδή διαφορετικά στοιχεία συμμετρίας του γραμμικού μορίου  $\text{CO}_2$  χάνονται κατά τη διάρκεια αυτών των δύο ταλαντώσεων.

Τα γραμμικά μόρια έχουν δύο ίσες κύριες ροπές αδράνειας, που αντιστοιχούν σε περιστροφή γύρω από το κέντρο της μάζας δύο αμοιβαία κάθετων αξόνων, με την τρίτη κύρια ροπή ίση με το μηδέν. Τα μη γραμμικά μόρια συνήθως έχουν τρεις διαφορετικές ροπές αδράνειας. Σε αυτή την περίπτωση, το φάσμα περιστροφών - ταλαντώσεων μπορεί να είναι πολύ πολύπλοκο, ακόμη και για ένα απλό μόριο όπως αυτό του νερού. Η περιστροφική λεπτή δομή της κατάστασης κάμψης του δεσμού H-O-H του νερού φαίνεται στην Εικόνα 9.

Τα δύο μόρια των οποίων το φάσμα περιστροφών - ταλαντώσεων φαίνεται στις Εικόνες 8 και 9, δηλαδή το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O, συχνά απαντώνται ως παρεμβολές κατά τη μέτρηση φασμάτων μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας (αν και οι γραμμές στο φάσμα του CO<sub>2</sub> συχνά δεν αναλύονται όταν η ανάλυση του φασματομέτρου είναι 4 cm<sup>-1</sup> ή χειρότερη). Στην πραγματικότητα, συνιστά καλή πρακτική, η εξάλειψη όλων των ιχνών αυτών των μορίων κατά τη διάδοση της δέσμης ενός υπέρυθρου φασματομέτρου με τον καθαρισμό του οργάνου με ξηρό αέρα χωρίς CO<sub>2</sub> ή καθαρό αέριο άζωτο, καθώς οι ζώνες που φαίνονται στις Εικόνες 8 και 9 παρατηρούνται συχνά στα υπέρυθρα φάσματα. Όπως σημειώθηκε παραπάνω, επειδή οι συγκρούσεις εμφανίζονται με μεγαλύτερο ρυθμό από την συχνότητα περιστροφής των μορίων στην υγρή κατάσταση, δεν παρατηρείται κάποια λεπτή περιστροφική δομή.



Εικόνα 9: Φάσμα περιστροφών - ταλαντώσεων της κατάστασης κάμψης του H-O-H δεσμού των υδρατμών.

### 1.3.3 Φάσματα περιστροφών – ταλαντώσεων των αερίων

Το σχήμα και το πλάτος των επιμέρους γραμμών στο φάσμα περιστροφών - ταλαντώσεων ενός αερίου εξαρτάται από την πίεση του αερίου, P. Για αέρια σε χαμηλή

πίεση (τυπικά  $P < 1$  torr), το σχήμα και το πλάτος κάθε φασματικής γραμμής καθορίζονται από το φαινόμενο Doppler (δηλαδή, από την μεταβολή της ταχύτητας κάθε μορίου στην κατεύθυνση της δέσμης). Το σχήμα μιας διευρυμένης γραμμής Doppler με κεντρικό άξονα τον αριθμό  $\tilde{\nu}_0$  έχει Gaussian μορφή. Δηλαδή, η απορρόφηση σε οποιονδήποτε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$  δίνεται από τη σχέση:

$$A(\tilde{\nu}) = A_0 \exp \left[ \frac{-4(\ln 2)(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{\gamma_D^2} \right] \quad (1.11)$$

Όπου

- $A_0$  είναι η απορρόφηση στο  $\tilde{\nu}_0$
- $\gamma_D$  είναι το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος (Full Width at Half Height - FWHH) της ζώνης και δίνεται από:

$$\gamma_D = 2 \sqrt{\frac{2(\ln 2)kT}{m} \frac{v}{c}} \quad (1.12)$$

Όπου

- $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann
- $T$  η θερμοκρασία (σε kelvin)
- $v$  συχνότητα της μετάβασης (σε hertz)
- $c$  η ταχύτητα του φωτός
- $m$  η μάζα του μορίου.

Δεδομένου ότι το  $m$  είναι ίσο με το μοριακό βάρος (σε γραμμάρια)  $M$ , διαιρούμενο με τον αριθμό του Avogadro και τη συχνότητα  $\nu$ , είναι ευθέως ανάλογο με τον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ , οπότε:

$$\frac{\gamma_D}{\tilde{\nu}} = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.13)$$

Για μία γραμμή στον H-O-H τρόπο ταλάντωσης του νερού ( $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) στους  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , το πλάτος Doppler σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) είναι περίπου  $0,0044 \text{ cm}^{-1}$ . Επομένως, απαιτούνται υψηλές αναλύσεις ώστε τα φάσματα που προκύπτουν να μπορούν να μετρηθούν με ακρίβεια.

Καθώς η συνολική πίεση του αερίου αυξάνεται πάνω από 1 torr, ο μηχανισμός της διεύρυνσης της γραμμής κυριαρχείται περισσότερο από την επίδραση των διαμοριακών συγκρούσεων παρά από το φαινόμενο Doppler. Το σχήμα των γραμμών στα φάσματα που έχουν διευρυνθεί με σύγκρουση έχει τη μορφή Lorentzian συνάρτησης:

$$A(\tilde{\nu}) = A_0 \frac{\gamma_C^2}{\gamma_C^2 + 4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2} \quad (1.14)$$

Όπου

- $\gamma_C$  είναι το πλάτος FWHH της γραμμής διευρυμένης σύγκρουσης

Αυτό είναι ευθέως ανάλογο με την πίεση του αερίου και αυξάνεται με την πολικότητα κάθε συστατικού. Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί διεύρυνσης σύγκρουσης, καθένας από τους οποίους οδηγεί σε μία ελαφρώς διαφορετική μεταβολή του συντελεστή διεύρυνσης με τη θερμοκρασία, από  $1/\sqrt{T}$  για σκληρές σφαιρικές συγκρούσεις μέχρι  $1/T$  για αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου. Για πολλά μόρια του αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο συντελεστής διεύρυνσης σύγκρουσης είναι μεταξύ  $0.1$  και  $0.2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ .

Ως εκ τούτου για μείγματα που περιέχουν ήλιο, άζωτο ή αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση μαζί με την προς μέτρηση ουσία, το  $\gamma_C$  εκάστης των περιστροφικών γραμμών είναι συνήθως μεταξύ  $0,1$  και  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Για μόρια σε πιέσεις μεταξύ περίπου ενός έως και  $100 \text{ torr}$ , το πλάτος της γραμμής προσδιορίζεται από τη διεύρυνση σύγκρουσης και το Doppler. Σε αυτή την περίπτωση, το σχήμα προκύπτει από την συνέλιξη των σχημάτων που δίνονται από τις εξισώσεις (1.11) και (1.14). Ένα τέτοιο σχήμα είναι γνωστό ως «προφίλ Voigt». Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση του αερίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η συμβολή της σύγκρουσης που διευρύνει το προφίλ Voigt. Τα προφίλ Voigt δεν μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά, καθώς προκύπτουν από την συνέλιξη μιας συνάρτησης Lorentzian και μίας Gaussian, αλλά το FWHH δίνεται με μια καλή προσέγγιση από την:

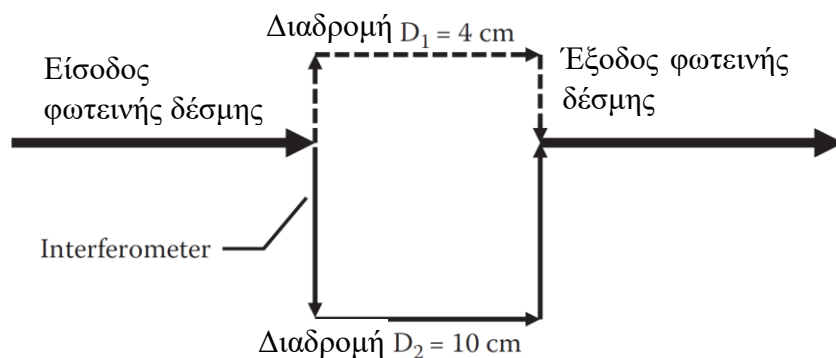
$$\gamma_V = \frac{\gamma_C}{2} + \sqrt{\left(\frac{\gamma_C}{2}\right)^2 + (\gamma_D)^2} \quad (1.15)$$

Για μεγάλα μόρια, η απόσταση των γραμμών στο φάσμα περιστροφών - ταλαντώσεων είναι συνήθως μικρότερη από  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Για τέτοια μόρια, σε αέρα μίας ατμόσφαιρας ή σε κάποιο άλλο αδρανές αέριο, η απόσταση των γραμμών είναι μικρότερη από το  $\gamma_C$ , ώστε οι γραμμές να μην είναι δυνατό να χωριστούν ανεξάρτητα πόσο υψηλή είναι η ανάλυση του φασματόμετρου και μόνο το περίγραμμα της εκάστοτε ζώνης μπορεί να μετρηθεί. Σε αυτή την περίπτωση, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του μορίου, τόσο στενότερο είναι το περίγραμμα της ζώνης. Παρ' όλα αυτά, για τα περισσότερα μόρια, το FWHH του περιγράμματος ζώνης είναι τουλάχιστον  $4 \text{ cm}^{-1}$ , αν και για την εξασφάλιση φάσματος με ελάχιστη παραμόρφωση του περιγράμματος θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια κάπως υψηλότερη ανάλυση.

# Κεφάλαιο 2 - Φασματομετρία FTIR

## 2.1 Συμβολόμετρα

Στην καρδιά κάθε φασματομέτρου FTIR βρίσκεται μια οπτική συσκευή που ονομάζεται συμβολόμετρο (Interferometer). Ένα διάγραμμα ενός συμβολόμετρου φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 10.



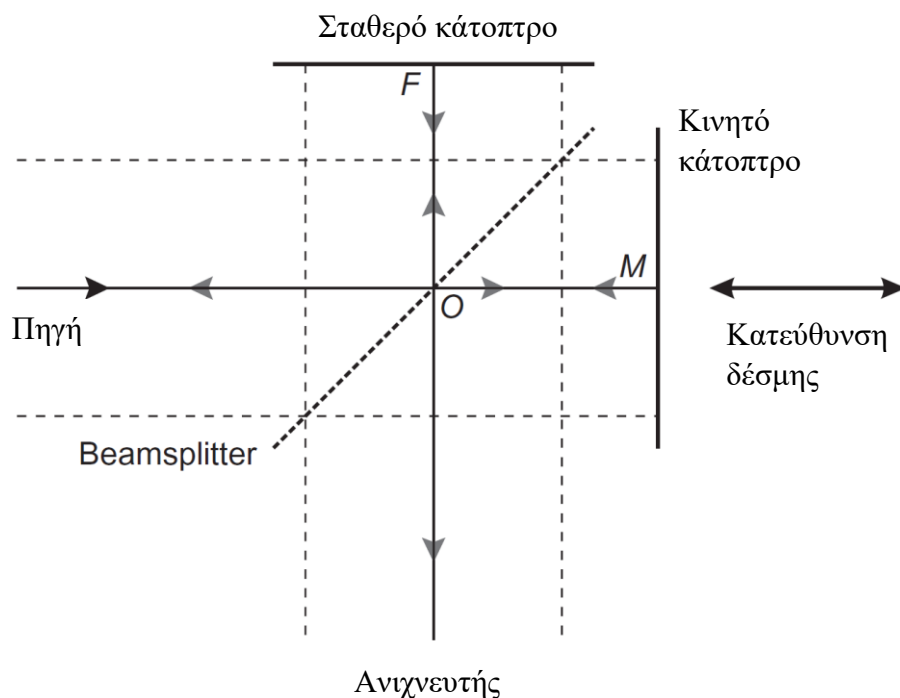
Εικόνα 10: Απλοϊκό διάγραμμα συμβολόμετρου.

Ο σχεδιασμός πολλών συμβολόμετρων που χρησιμοποιούνται για τη φασματομετρία υπερύθρων σήμερα, βασίζεται στο συμβολόμετρο διπλής δέσμης που σχεδιάστηκε αρχικά από τον Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα διπλής δέσμης έχουν σχεδιαστεί από τότε, τα οποία μπορεί να είναι πιο χρήσιμα από το συμβολόμετρο Michelson για ορισμένες συγκεκριμένες εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά, η θεωρία πίσω από όλα τα συμβολόμετρα διπλής δέσμης είναι παρόμοια, και η γενική θεωρία της συμβολομετρίας (interferometry) γίνεται πιο εύκολα κατανοητή εάν πρώτα γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο ένα απλό συμβολόμετρο Michelson μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση υπέρυθρου φάσματος.

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια συσκευή που μπορεί να διαιρέσει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο διαδρομές και στη συνέχεια να ανασυνδυάσει τις δύο δέσμες που προέκυψαν από την διαίρεση, αφού πραγματοποιηθεί και η λεγόμενη εισαγωγή διαφοράς διαδρομής. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η συμβολή των δύο δεσμών. Η μεταβολή της έντασης της δέσμης που εξέρχεται από το συμβολόμετρο μετράται ως συνάρτηση της διαφοράς διαδρομής από έναν ανιχνευτή. Η απλούστερη μορφή του συμβολόμετρου Michelson φαίνεται στην Εικόνα 11. Αποτελείται από δύο αμοιβαία κάθετα επίπεδα κάτοπτρα, ένα από τα οποία μπορεί να κινείται κατά μήκος ενός άξονα που είναι κάθετος στο ίδιο το κάτοπτρο.

Στην διχοτόμο του σταθερού και του κινητού κατόπτρου βρίσκεται ένας διαχωριστής δέσμης (beamsplitter), όπου η ευθυγραμμισμένη δέσμη ακτινοβολίας από μια εξωτερική πηγή μπορεί να ανακλαστεί μερικώς στο σταθερό κάτοπτρο (στο σημείο F για τη διάμεση ακτίνα) και επίσης να μεταδοθεί μερικώς στο κινητό κάτοπτρο (στο σημείο M). Όταν οι δέσμες επιστρέψουν στον διαχωριστή, συμβάλλονται και έπειτα

επανακλώνται και αναμεταδίδονται μερικώς. Λόγω της επίδρασης της συμβολής, η ένταση της δέσμης που διέρχεται από τον ανιχνευτή και αυτής που επιστρέφει στην πηγή εξαρτάται από τη διαφορά διαδρομής που διανύουν οι δέσμες προς τα δύο κάτοπτρα του συμβολόμετρου. Η μεταβολή της έντασης των ακτίνων που διέρχονται από τον ανιχνευτή και επιστρέφουν στην πηγή ως συνάρτηση της διαφοράς διαδρομής είναι αυτή που παράγει τελικά τις απαραίτητες φασματικές πληροφορίες για ένα φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FTIR spectrometer).



Εικόνα 11: Συμβολόμετρο Michelson. Η κεντρική ακτίνα της δέσμης αναπαρίσταται με συμπαγή γραμμή και τα όρια της με διακεκομμένες.

Η δέσμη εξόδου που επιστρέφει στην πηγή σπανίως αποτελεί κάτι ενδιαφέρον για τη φασματομετρία και συνήθως μετράται μόνο η δέσμη εξόδου που κινείται προς κάθετη κατεύθυνση με εκείνη της δέσμης εισόδου. Ωστόσο, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι και οι δύο δέσμες εξόδου περιέχουν ισοδύναμες πληροφορίες. Ο κύριος λόγος για τη μέτρηση μόνο μίας από τις δέσμες εξόδου είναι η δυσκολία διαχωρισμού της δέσμης εξόδου που επιστρέφει στην πηγή από τη δέσμη εισόδου. Σε σπάνιες περιπτώσεις, μετρώνται και οι δύο δέσμες εξόδου με τη χρήση δύο διαφορετικών ανιχνευτών ή με την εστίαση και των δύο δεσμών πάνω στον ίδιο ανιχνευτή.

Το κινητό κάτοπτρο μπορεί να μετακινείται είτε με σταθερή ταχύτητα (συνεχής σάρωσης συμβολόμετρο – continuous-scan interferometer) ή σε ισαπέχουσες θέσεις και για καθορισμένες σύντομες περιόδους (βηματικό συμβολόμετρο – step-scan interferometer). Όταν το κάτοπτρο ενός συμβολόμετρου συνεχούς σάρωσης μετακινείται με ταχύτητα μεγαλύτερη από 0.1 cm/s (που είναι και η συνήθης περίπτωση για τα περισσότερα εμπορικά όργανα), τότε το συμβολόμετρο αποκαλείται συχνά ως συμβολόμετρο ταχείας σάρωσης (rapid-scan interferometer).



### 2.1.1 Παραγωγή συμβολογράμματος (Interferogram)

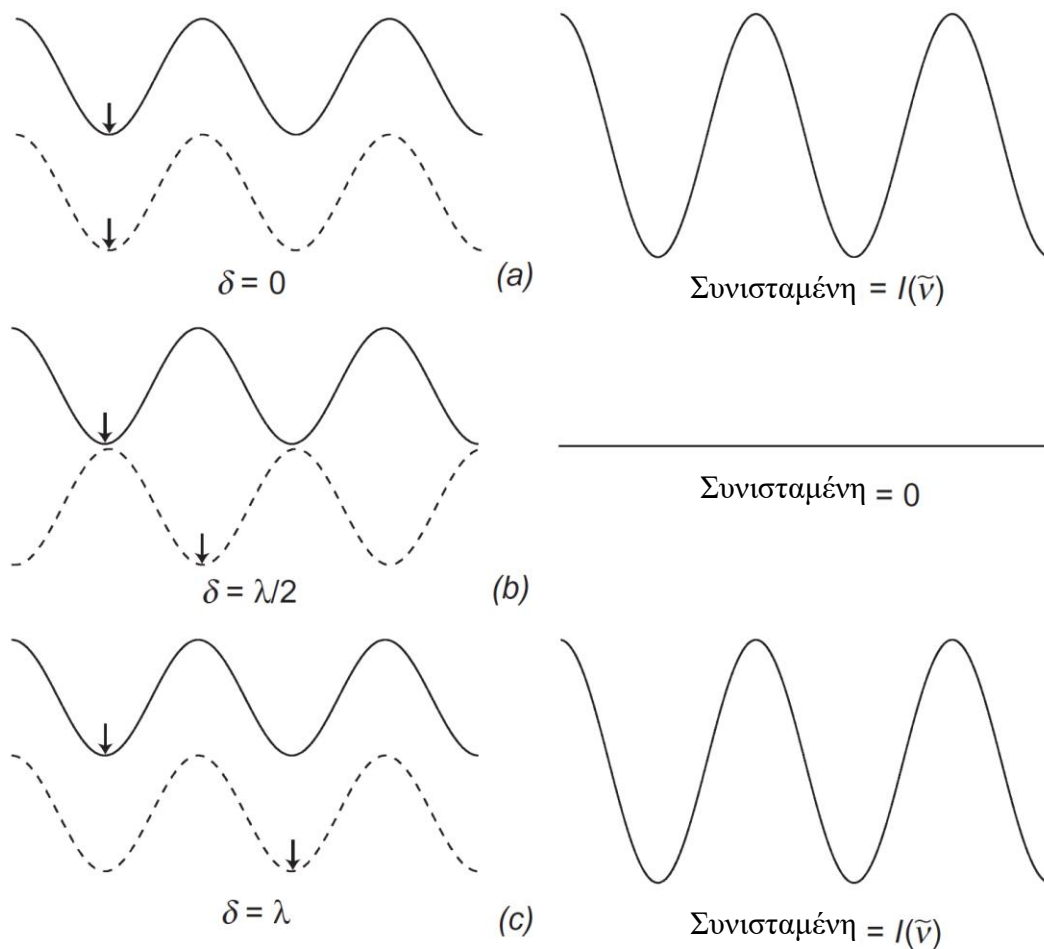
Για την καλύτερη επεξήγηση της διαδικασίας που συμβαίνει σε ένα συμβολόμετρο Michelson, θεωρείται πρώτα μια εξιδανικευμένη κατάσταση όπου μία πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας παράγει μια απείρως στενή, απόλυτα ευθύγραμμη δέσμη. Αν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι  $\lambda_0$  (σε cm), τότε ο κυματαριθμός  $\tilde{\nu}_0$  (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) είναι:

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.1)$$

Θεωρείται η ένταση της πηγής (ισχύς) σε αυτόν τον κυματαριθμό ως  $I(\tilde{\nu}_0)$ . Στην προκειμένη περίπτωση, υποτίθεται ότι ο διαχωριστής δέσμης είναι ιδανικός (δηλ. είναι ένα μη απορροφητικό φιλμ του οποίου η ανακλαστικότητα και η διαπερατότητα είναι και οι δύο ακριβώς 50%). Αρχικά εξετάζεται η ένταση της δέσμης στον ανιχνευτή όταν το κινητό κάτοπτρο κρατείται σταθερό σε διαφορετικές θέσεις.

Η διαφορά διαδρομής μεταξύ των δεσμών που οδηγούνται προς τα σταθερά και τα κινητά κάτοπτρα και πίσω στον διαχωριστή είναι  $2(\text{OM-OF})$  (βλ. Εικόνα 11). Αυτή η διαφορά οπτικής διαδρομής (Optical Path Difference - OPD) ονομάζεται καθυστέρηση και απεικονίζεται με το ελληνικό σύμβολο  $\delta$ . Δεδομένου ότι το  $\delta$  είναι το ίδιο για όλες τις παράλληλες δέσμες εισόδου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12, μπορεί να προσαρμοστεί το κριτήριο για μια απείρως στενή δέσμη εισόδου, η οποία και πάλι ιδανικά θεωρείται ευθύγραμμη.

Όταν τα σταθερά και κινητά κάτοπτρα βρίσκονται σε ίση απόσταση από τον διαχωριστή δέσμης [δηλ. μηδενική καθυστέρηση ή μηδενική διαφορά διαδρομής (Zero Path Difference - ZPD)], οι δύο δέσμες είναι τελείως συμφασικές κατά τον ανασυνδυασμό στον διαχωριστή δέσμης (Εικόνα 12). Σε αυτό το σημείο, οι δέσμες συμβάλλουν εποικοδομητικά, και η ένταση της δέσμης που διέρχεται στον ανιχνευτή είναι το άθροισμα των εντάσεων των δεσμών που διέρχονται από τα σταθερά και κινητά κάτοπτρα. Επομένως, όλο το φως από την πηγή φτάνει στον ανιχνευτή και τίποτα δεν επιστρέφει στην πηγή.



Εικόνα 12: Φάση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από σταθερά (συμπαγείς) και κινητά (με διακεκομμένη γραμμή) κάτοπτρα: (a) μηδενική διαφορά διαδρομής, (b) διαφορά διαδρομής μισού μήκους κύματος, (c) διαφορά διαδρομής ολόκληρου μήκους κύματος.

Είναι εύκολα κατανοητό το γιατί δεν επιστρέφει ακτινοβολία στην πηγή όταν υπάρχει μηδενική διαφορά διαδρομής (ZPD). Είναι γνωστό ότι μια δέσμη που ανακλάται από ένα κάτοπτρο υπό κανονικές συνθήκες υφίσταται μια αλλαγή φάσης  $180^\circ$ . Η δέσμη που αντανακλάται από έναν ιδανικό διαχωριστή (beamsplitter) υφίσταται μια αλλαγή φάσης  $90^\circ$ , ενώ η φάση της μεταδιδόμενης δέσμης παραμένει αμετάβλητη. Όσον αφορά στη δέσμη που περνά στον ανιχνευτή, οι δέσμες στα σταθερά και τα κινητά κάτοπτρα υφίστανται και οι δύο μια συνολική αλλαγή φάσης  $270^\circ$  και είναι κατά συνέπεια συμφασικές κατά τον ανασυνδυασμό τους στο διαχωριστή. Αυτές οι δέσμες λέγεται ότι συμβάλλουν εποικοδομητικά. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση της δέσμης που επιστρέφει στην πηγή. Η δέσμη που ταξιδεύει προς το σταθερό κάτοπτρο υφίσταται αλλαγή φάσης  $90^\circ$  για την πρώτη ανάκλαση από τον διαχωριστή, μια αλλαγή φάσης  $180^\circ$  κατά την αντανάκλαση από το σταθερό κάτοπτρο και μία αλλαγή φάσης  $90^\circ$  κατά την δεύτερη ανάκλαση από τον διαχωριστή. Προκύπτει συνεπώς μια συνολική αλλαγή φάσης  $360^\circ$ . Η δέσμη που ταξιδεύει προς το κινούμενο κάτοπτρο, από την άλλη πλευρά, υφίσταται αλλαγή φάσης  $180^\circ$  στο κάτοπτρο, αλλά η φάση παραμένει αμετάβλητη και για τις δύο μεταδόσεις μέσω του διαχωριστή. Έτσι, οι δύο δέσμες έχουν διαφορά φάσης  $180^\circ$  και λέγεται ότι συμβάλλουν καταστροφικά. Ως εκ

τούτου, στη μηδενική διαφορά διαδρομής, ολόκληρη η ισχύς της προσπίπτουσας δέσμης μεταδίδεται στον ανιχνευτή και δεν επιστρέφει φως στην πηγή.

Αν το κινητό κάτοπτρο μετατοπιστεί κατά μία απόσταση  $\frac{1}{4}\lambda_0$ , η καθυστέρηση είναι τώρα  $\frac{1}{2}\lambda_0$ . Τα μήκη των διαδρομών από και προς τα σταθερά και κινητά κάτοπτρα απέχουν επομένως ακριβώς μισό μήκος κύματος. Κατά τον ανασυνδυασμό στον διαχωριστή, οι δέσμες είναι εκτός φάσης και συμβάλλουν καταστροφικά (βλ. Εικόνα 12b). Σε αυτήν την περίπτωση, όλο το φως επιστρέφει στην πηγή και καθόλου δεν περνά στον ανιχνευτή. Τα φωτόνια φυσικά δεν καταστρέφονται όπως ίσως υπονοείται από τον όρο καταστροφική συμβολή. Τα φωτόνια είναι μια μορφή ενέργειας και επομένως δεν μπορούν να καταστραφούν με αυτή την έννοια. Σε περίπτωση καταστροφικής συμβολής για τη δέσμη που διέρχεται στον ανιχνευτή, τα φωτόνια απλώς κινούνται σε διαφορετική κατεύθυνση, και αυτή η κατεύθυνση είναι πίσω προς την πηγή σε ένα συμβολόμετρο Michelson.

Μια περαιτέρω μετατόπιση του κινητού κατόπτρου κατά  $\frac{1}{4}\lambda_0$  καθιστά τη συνολική καθυστέρηση  $\lambda_0$ . Οι δύο δέσμες είναι για άλλη μια φορά συμφασικές κατά τον ανασυνδυασμό τους στον διαχωριστή, και μια κατάσταση εποικοδομητικής συμβολής επιτυγχάνεται για τη δέσμη που ταξιδεύει προς τον ανιχνευτή (Εικόνα 12c). Για μονοχρωματική ακτινοβολία, δεν υπάρχει τρόπος να προσδιοριστεί αν ένα συγκεκριμένο σημείο στο οποίο μετράται το μέγιστο σήμα αντιστοιχεί σε μηδενική καθυστέρηση ή καθυστέρηση ίση με έναν ακέραιο αριθμό μηκών κύματος. Εάν το κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, το σήμα στον ανιχνευτή θα φανεί ότι κινείται ημιτονοειδώς, και ένα μέγιστο καταγράφεται κάθε φορά που η καθυστέρηση είναι ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του  $\lambda_0$ . Η ένταση της δέσμης στον ανιχνευτή που υπολογίζεται ως συνάρτηση της καθυστέρησης, συμβολίζεται με  $I'(\delta)$ . Η ένταση σε οποιαδήποτε σημείο όπου  $\delta = n\lambda$  (όπου  $n$  ακέραιος) είναι ίση με την ένταση της πηγής  $I(\tilde{\nu}_0)$ . Σε άλλες τιμές του  $\lambda_0$ , η ένταση της δέσμης στον ανιχνευτή δίνεται από τον εξής τύπο:

$$I'(\delta) = 0.5 I(\tilde{\nu}_0) \left(1 + \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0}\right) \quad (2.2)$$

ή αλλιώς

$$I'(\delta) = 0.5 I(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta) \quad (2.3)$$

Φαίνεται εύκολα ότι το  $I'(\delta)$  αποτελείται από ένα σταθερό (dc) μέρος ίσο με  $0.5 I(\tilde{\nu}_0)$  και ένα διαμορφωμένο (ac) μέρος ίσο με  $0.5 I(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0}$ . Μόνο το ac μέρος είναι σημαντικό στις φασματομετρικές αναλύσεις, και είναι αυτό το διαμορφωμένο μέρος που γενικά αναφέρεται ως συμβολόγραμμα (interferogram),  $I(\delta)$ . Το συμβολόγραμμα από μια μονοχρωματική πηγή που μετράται με ένα ιδανικό συμβολόμετρο δίνεται από την εξίσωση:

$$I(\delta) = 0.5 I(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta \quad (2.4)$$

Στην πράξη, πολλοί παράγοντες επηρεάζουν το μέγεθος του μετρούμενου σήματος στον ανιχνευτή. Πρώτον, είναι πρακτικά αδύνατο να βρεθεί ένας διαχωριστής δεσμών που έχει τα ιδανικά χαρακτηριστικά ανακλαστικότητας 50% και διαπερατότητας 50%.

Η ετερογένεια του διαχωριστή πρέπει να φαίνεται στην ανωτέρω εξίσωση πολλαπλασιάζοντας το  $I(\tilde{\nu}_0)$  με έναν εξαρτώμενο από το μήκος κύματος παράγοντα, μικρότερο από την μονάδα που αντιπροσωπεύει τη σχετική απόδοση του διαχωριστή. Δεύτερον, οι περισσότεροι ανιχνευτές υπέρυθρων δεν έχουν ομοιόμορφη απόκριση σε όλο το εύρος των μηκών κύματος. Επιπλέον, η απόκριση πολλών ενισχυτών έχει επίσης έντονη εξάρτηση από τη συχνότητα διαμόρφωσης. Συχνά οι ενισχυτές περιέχουν κυκλώματα φίλτρων σχεδιασμένα να εξαλείφουν τα σήματα από την ακτινοβολία εκτός της φασματικής περιοχής ενδιαφέροντος. Είναι αυτά τα φίλτρα που αναγκάζουν την απόκριση του ενισχυτή να εξαρτάται από τη συχνότητα και ως εκ τούτου από τον κυματαριθμό (ή αντίστοιχα το μήκος κύματος).

Συνοπτικά, το εύρος του συμβολογράμματος μετά την ανίχνευση και την ενίσχυση είναι ανάλογο όχι μόνο με την ένταση της πηγής, αλλά και με την απόδοση του διαχωριστή, την απόκριση του ανιχνευτή και τα χαρακτηριστικά του ενισχυτή. Από τους προαναφερθέντες παράγοντες, μόνο το  $I(\tilde{\nu}_0)$  ποικίλλει από τη μία μέτρηση στην άλλη για μια δεδομένη διαμόρφωση συστήματος, ενώ όλοι οι άλλοι παράγοντες παραμένουν σταθεροί. Επομένως, η εξίσωση (2.4) μπορεί να τροποποιηθεί εισάγοντας έναν μοναδικό συντελεστή διόρθωσης εξαρτώμενο από τον εκάστοτε κυματαριθμό, [συμβολίζεται με  $H(\tilde{\nu}_0)$ ], έτσι ώστε το ac σήμα,  $S(\delta)$  (σε volts), από τον ενισχυτή να είναι:

$$S(\delta) = 0.5 H(\tilde{\nu}_0) G(\tilde{\nu}_0) I(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta \quad (2.5)$$

όπου το  $G(\tilde{\nu}_0)$  είναι η απόκριση του ανιχνευτή και του ενισχυτή (σε  $V \cdot W^{-1}$ ) για ακτινοβολία του κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_0$ .

Το  $0.5 H(\tilde{\nu}_0) G(\tilde{\nu}_0) I(\tilde{\nu}_0)$  μπορεί να οριστεί και ως  $B(\tilde{\nu}_0)$ , η φασματική ένταση μονής δέσμης. Η πιο απλή εξίσωση που αντιπροσωπεύει τον παραπάνω συμβολισμό είναι επομένως:

$$S(\delta) = B(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta \quad (2.6)$$

Η παράμετρος  $B(\tilde{\nu}_0)$  δίνει την ένταση της πηγής σε έναν κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_0$ , όπως τροποποιείται με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του κάθε οργάνου.

Μαθηματικά, το  $S(\delta)$  λέγεται ότι είναι ο μετασχηματισμός Fourier συνημιτόνου του  $B(\tilde{\nu}_0)$ . Το φάσμα συνεπώς προκύπτει από το συμβολόγραμμα με τον υπολογισμό του μετασχηματισμού Fourier συνημιτόνου του  $S(\delta)$ , πράγμα που αντιστοιχεί και στο όνομα που δίνεται σε αυτή τη φασματομετρική τεχνική: Υπέρυθρη Φασματομετρία Μετασχηματισμού Fourier - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.

Στα εμπορικά διαθέσιμα συμβολόμετρα ταχείας σάρωσης τύπου Michelson, το κινητό κάτοπτρο κινείται με μία σταθερή ταχύτητα  $V'$  (cm/s). Για τα όργανα αυτά είναι σημαντικό να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο το συμβολόγραμμα διαφέρει ως συνάρτηση του χρόνου,  $S(t)$ , και όχι ως συνάρτηση της καθυστέρησης,  $S(\delta)$ . Η καθυστέρηση  $t$  δευτερολέπτων μετά το σημείο μηδενικής καθυστέρησης δίνεται από:

$$\delta = 2V't \quad (2.7)$$

Αντικαθιστώντας στην προηγούμενη εξίσωση έχουμε:

$$S(t) = B(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi\tilde{\nu}_0 \cdot 2V't \quad (2.8)$$

Οι μονάδες της τετμημένης του συμβολογράμματος (καθυστέρηση σε εκατοστόμετρα ή χρόνος σε δευτερόλεπτα) πρέπει πάντα να είναι το αντίστροφο των μονάδων του φάσματος (κυματαριθμός σε  $\text{cm}^{-1}$  ή συχνότητα σε hertz, αντιστοίχως).

Για κάθε συνημιτονοειδές κύμα συχνότητας  $f$ , το πλάτος του σήματος μετά από χρόνο  $t$  δίνεται από την εξίσωση:

$$A(t) = A_0 \cos 2\pi f t \quad (2.9)$$

όπου το  $A_0$  είναι το μέγιστο πλάτος του κύματος.

Μια σύγκριση των δύο τελευταίων εξισώσεων δείχνει ότι η συχνότητα  $f_{\tilde{\nu}}$  του συμβολογράμματος  $S(t)$  που αντιστοιχεί στην ακτινοβολία του κυματαριθμού  $\tilde{\nu}$  (γνωστή συχνά ως συχνότητα Fourier), δίνεται από τον τύπο:

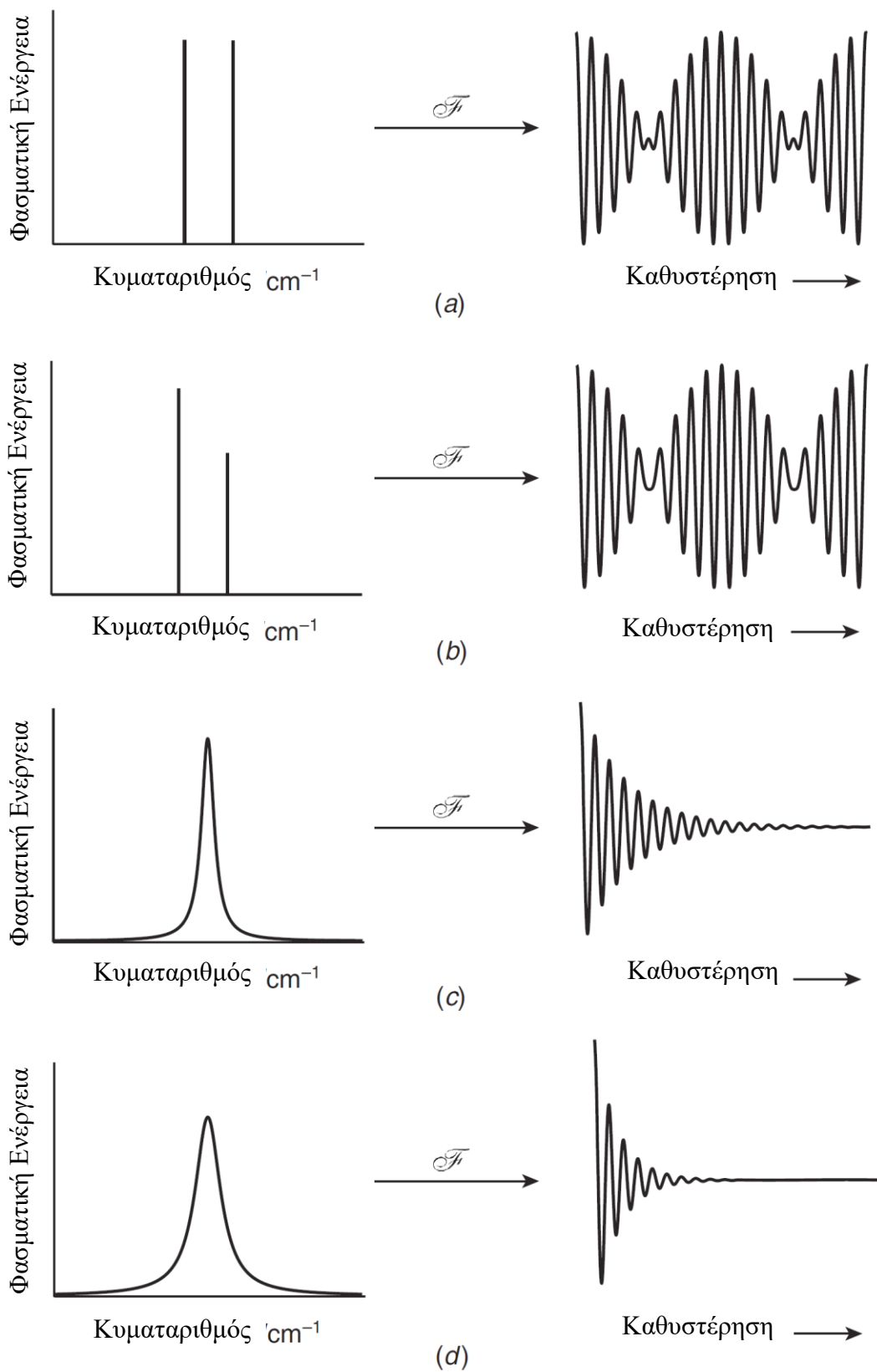
$$f_{\tilde{\nu}} = 2V'\tilde{\nu} \quad (2.10)$$

Υπάρχουν πολλοί άλλοι τύποι συμβολόμετρων διπλής δέσμης εκτός από αυτόν που αρχικά περιγράφηκε από τον Michelson. Πολλά από αυτά τα συμβολόμετρα δεν μεταβάλλουν τη διαφορά διαδρομής μεταξύ δύο δεσμών από ένα μόνο κάτοπτρο που κινείται με σταθερή ταχύτητα. Εκτός από τα σταθερά συμβολόμετρα που χρησιμοποιούνται για φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, ένα οπτικό στοιχείο ή συνδυασμός οπτικών στοιχείων μπορεί να μετακινούνται έτσι ώστε η διαφορά της οπτικής διαδρομής να αλλάζει με ένα συγκεκριμένο ρυθμό, γνωστό ως οπτική ταχύτητα ή ταχύτητα OPD και συμβολίζεται ως  $V$ . Για το συμβολόμετρο Michelson ισχύει:  $V = 2V'$ . Γενικά, η συχνότητα Fourier για την ακτινοβολία ενός κυματαριθμού  $\tilde{\nu}$  δίνεται από:

$$f_{\tilde{\nu}} = V\tilde{\nu} \quad (2.11)$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση όπου το φάσμα μιας πηγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας πρέπει να προσδιοριστεί, η εκτέλεση του μετασχηματισμού Fourier ενός υπάρχοντος συμβολογράμματος είναι μια ασήμαντη λειτουργία, καθώς το πλάτος και ο κυματαριθμός (ή το μήκος κύματος) μπορούν και οι δύο να προσδιοριστούν απευθείας από το ημιτονοειδές συμβολόγραμμα. Εάν η πηγή ωστόσο εκπέμπει είτε μερικές διακριτές φασματικές γραμμές είτε συνεχή ακτινοβολία, το συμβολόγραμμα είναι πιο περίπλοκο και απαιτείται υπολογιστής για να εκτελέσει το μετασχηματισμό.

Όταν εκπέμπεται ακτινοβολία με περισσότερα από ένα μήκη κύματος από την πηγή, το μετρούμενο συμβολόγραμμα είναι το αποτέλεσμα των συμβολογραμμάτων που αντιστοιχούν σε κάθε ένα μήκος κύματος. Για γραμμικές πηγές με πολύ απλά φάσματα, μπορούν να βρεθούν συμβολογράμματα που επαναλαμβάνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα καθυστέρησης. Μερικά απλά φάσματα και τα συμβολογράμματά τους φαίνονται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13: Απλά φάσματα και τα συμβολογράμμά τους.

Οι καμπύλες στην Εικόνα 13a και b αντιπροσωπεύουν την περίπτωση που δύο γραμμές βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι αυτή

ήταν η κατάσταση που συνέβη όταν ο Michelson εξέτασε την κόκκινη γραμμή Balmer στο φάσμα υδρογόνου. Αν και ο ίδιος δεν μπόρεσε να αναλύσει ακριβώς το κύμα υψηλής συχνότητας, παρατήρησε τον «φάκελο» ή αλλιώς την «καμπύλη ορατότητας» του συμβολογράμματος. Από αυτή την καμπύλη, κατέληξε ότι η γραμμή Balmer είναι στην πραγματικότητα διπλή. Είναι πλέον γνωστό ότι αυτή η θεώρηση ήταν σωστή, με τον διαχωρισμό των δύο γραμμών να είναι στα 0,014 nm.

Τα φάσματα στην Εικόνα 13c και d έχουν και τα δύο Λορέντζιαν προφίλ και παράγουν ημιτονοειδή συμβολογράμματα με έναν εκθετικά μειούμενο φάκελο. Όσο πιο στενό είναι το πλάτος της φασματικής ζώνης, τόσο μεγαλύτερο είναι το πλάτος του περιβλήματος του συμβολογράμματος. Για μια μονοχρωματική πηγή, ο φάκελος του συμβολογράμματος θα έχει ένα άπειρα μεγάλο πλάτος (δηλ., θα είναι ένα καθαρό συνημίτονο). Αντίθετα, για τις ευρυζωνικές φασματικές πηγές, η εξασθένιση είναι πολύ γρήγορη.

Όταν η πηγή είναι συνεχής, το συμβολόγραμμα μπορεί να αναπαρασταθεί από το παρακάτω ολοκλήρωμα:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \, d\tilde{\nu} \quad (2.12)$$

το οποίο είναι το ήμισυ ενός ζεύγους μετασχηματισμού Fourier συνημιτόνου, ενώ το άλλο είναι:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \, d\delta \quad (2.13)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι το  $S(\delta)$  είναι μια άρτια συνάρτηση, οπότε η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \, d\delta \quad (2.14)$$

Η ανωτέρω εξίσωση δείχνει ότι θεωρητικά θα μπορούσε να μετρηθεί το πλήρες φάσμα από 0 έως  $+\infty$  (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) σε απείρως υψηλή ανάλυση. Ωστόσο, δείχνει επίσης ότι για να επιτευχθεί αυτό, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σάρωση του κινούμενου καθρέφτη του συμβολόμετρου σε μια απείρως μεγάλη απόσταση, με το  $\delta$  να κυμαίνεται μεταξύ 0 έως  $+\infty$  cm. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του σήματος σε μία περιορισμένη καθυστέρηση  $\delta$  είναι η παραγωγή ενός φάσματος πεπερασμένης ανάλυσης. Στην πράξη, το σήμα πρέπει επίσης να ψηφιοποιηθεί σε πεπερασμένα διαστήματα δειγματοληψίας. Όσο μικρότερη είναι η περίοδος δειγματοληψίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η φασματική περιοχή που μπορεί να μετρηθεί.

## 2.2 Ανάλυση Διατάξεων φασματόμετρων FTIR

### 2.2.1 Υπέρυθρες πηγές

Η ιδανική πηγή συνεχούς μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι ένα μαύρο σώμα (blackbody) υψηλής θερμοκρασίας. Η φασματική πυκνότητα ενέργειας  $U_{\tilde{\nu}}(T)$  για έναν κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$  από μια πηγή μαύρου σώματος σε θερμοκρασία  $T$ , δίνεται από την εξίσωση του Planck:

$$U_{\tilde{\nu}}(T) = \frac{C_1 \tilde{\nu}^3}{\exp(C_2 \tilde{\nu}/T) - 1} \quad (Wsr^{-1} \cdot cm^2 \cdot cm^{-1}) \quad (2.15)$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  είναι η πρώτη και η δεύτερη σταθερά ακτινοβολίας με τιμές

$$C_1 = 2hc^2 = 1.191 \times 10^{-12} Wcm^{-2} \cdot sr \cdot (cm^{-1})^4$$

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1.439 K \cdot cm$$

με  $k$  την σταθερά του Boltzmann

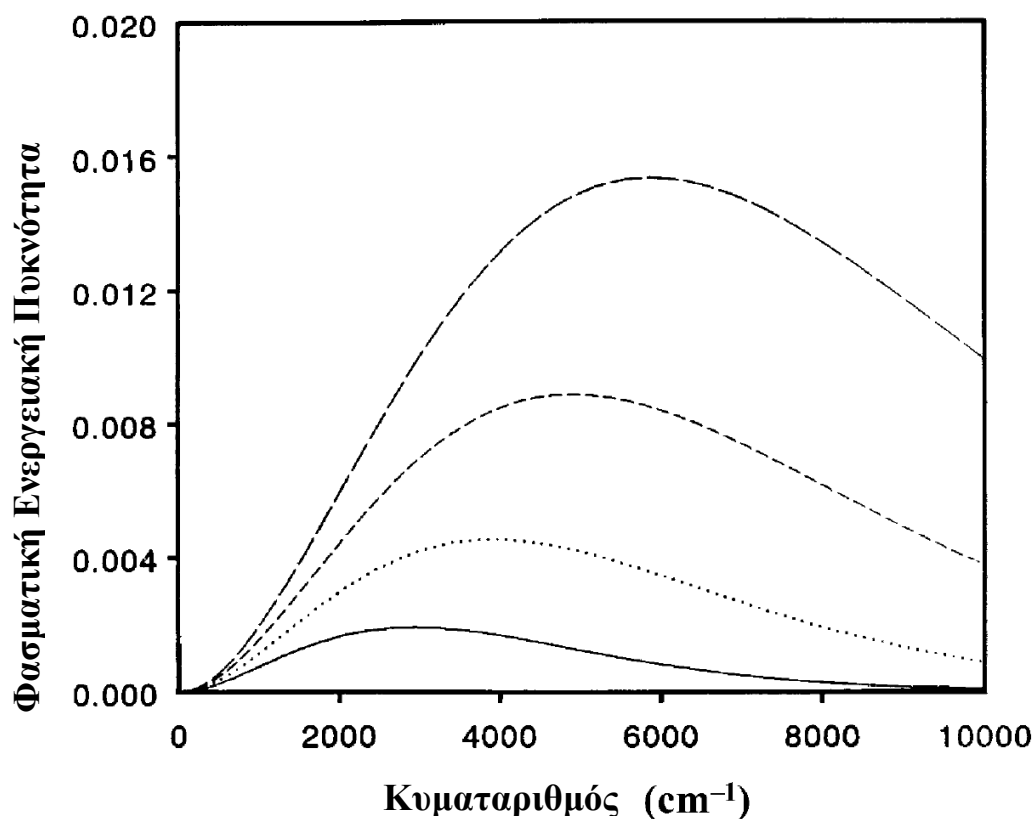
Γραφικές παραστάσεις της  $U_{\tilde{\nu}}(T)$  σε σχέση με τον κυματαριθμό για ένα μαύρο σώμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 14. Η πραγματική φασματική πυκνότητα ενέργειας οποιασδήποτε υπέρυθρης πηγής είναι το γινόμενο της ικανότητας εκπομπής  $\epsilon(\tilde{\nu})$ , με την φασματική πυκνότητα ενέργειας της πηγής μαύρου σώματος. Με μια πρώτη ματιά, φαίνεται ότι η θερμοκρασία της πηγής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη για να μεγιστοποιηθεί η τιμή του  $U_{\tilde{\nu}}(T)$ . Αυτό δεν ισχύει πάντοτε, ωστόσο. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία ενός νήματος βολφραμίου σε έναν τυπικό λαμπτήρα πυρακτώσεως είναι κοντά στους 3000 K, αλλά τα νημάτια βολφραμίου είναι σφραγισμένα σε γυάλινο λαμπτήρα έτσι ώστε να μπορούν να λειτουργούν σε συνθήκες κενού. Αφού το γυαλί δεν έχει καλά χαρακτηριστικά μετάδοσης στο μέσο υπέρυθρο φάσμα, απλοί γυάλινοι λαμπτήρες δεν χρησιμοποιούνται ποτέ ως πηγές μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας και οποιαδήποτε πηγή που επιλέγεται για αυτήν τη φασματική περιοχή πρέπει να λειτουργεί σε άμεση επαφή με την ατμόσφαιρα. Από μόνος του ο προαναφερθείς παράγοντας περιορίζει αυστηρά την υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορούν να λειτουργήσουν οι υπέρυθρες πηγές.

Ενώ η θερμοκρασία και συνεπώς η φασματική ενεργειακή πυκνότητα, από μια πηγή πυρακτώσεως μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη για να μεγιστοποιηθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο (signal-to-noise ratio – SNR) του φάσματος, πολλοί άλλοι παράγοντες εκτός από τη θερμοκρασία πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη. Αυτοί περιλαμβάνουν τη διάρκεια ζωής και τη σταθερότητα της πηγής, την πιθανότητα κορεσμού του ανιχνευτή ή του ενισχυτή, αλλά και τη δυνατότητα υπερφόρτωσης του μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό σήμα (analog-to-digital converter – ADC).

Η πιο κοινή υπέρυθρη πηγή (μέσου υπέρυθρου φάσματος) που χρησιμοποιείται στα φασματόμετρα FTIR είναι μια αντίσταση ράβδου καρβιδίου - πυριτίου, εμπορικά γνωστή ως Globar. Η τυπική θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί το Globar είναι



περίπου 1300 K. Στο παρελθόν, τα Globars ήταν πάντα υδρόψυκτα ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση των ηλεκτρικών επαφών, αλλά αρκετές άλλες κεραμικές πηγές έχουν γίνει πλέον διαθέσιμες και οι οποίες μπορούν να λειτουργούν χωρίς την ανάγκη υδρόψυξης. Ωστόσο, οι τελευταίες λειτουργούν γενικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 14: Φασματική ενεργειακή πυκνότητα πηγών μαύρου σώματος στους 1500, 2000, 2500 και 3000 °C.

Αρκετά αρχικά φασματομέτρα FTIR εξοπλίστηκαν με απλές θερμαινόμενες αντιστάσεις συρμάτινων πηνίων, όπως το νιχρώμιο ή το Kanthal. Αυτές οι πηγές δεν χρειάζονται ψύξη με νερό, αλλά έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας και χαμηλότερη ικανότητα εκπομπής από ένα Globar, και σπάνια χρησιμοποιούνται σήμερα. Μια άλλη δοκιμασμένη στο χρόνο πηγή, αν και τώρα χρησιμοποιείται όλο και λιγότερο στο μέσο υπέρυθρο φάσμα, είναι η πηγή που καλείται Nernst glower. Οι πηγές Nernst κατασκευάζονται από μείγμα πυρίμαχων οξειδίων και μπορούν να λειτουργήσουν σε μερικούς εκατοντάδες βαθμούς υψηλότερα από ένα Globar. Το κύριο τους μειονέκτημα όμως είναι το γεγονός ότι η ακτινοβολία των οξειδίων από τα οποία αποτελούνται, είναι αρκετά χαμηλή, στα 2000 cm<sup>-1</sup>. Εάν μας ενδιαφέρει μόνο η περιοχή κάτω από τα 2000 cm<sup>-1</sup>, το Nernst glower είναι προφανώς μια καλύτερη πηγή από ένα Globar. Από την άλλη πλευρά, εάν πρόκειται να μετρηθεί όλο το μέσο υπέρυθρο φάσμα με ένα Nernst glower, το SNR σε υψηλούς κυματάριθμους θα είναι χαμηλό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν η μέτρηση της πλήρους ακτινοβολίας ενός Globar γίνεται από έναν τυπικό δευτεριωμένο ανιχνευτή θειικής τριγλυκίνης (deuterated triglycine sulfate – DTGS), το SNR του συμβολογράμματος στα κέντρα των κορυφών μπορεί να πλησιάσει τα 100.000. Έτσι, για πολλές μετρήσεις που πραγματοποιούνται με ένα πρότυπο φασματομέτρο FTIR εξοπλισμένο με ανιχνευτή DTGS και ένα 16 bit ADC με ενισχυτή κέρδους, συνήθως δεν χρειάζεται καλύτερη πηγή από ένα Globar. Εάν η ενέργεια που μεταδίδεται μέσω του δείγματος και των συναφών οπτικών στοιχείων είναι χαμηλή ωστόσο, όσο περισσότερη ενέργεια εκπέμπεται από την πηγή, τόσο το καλύτερο.

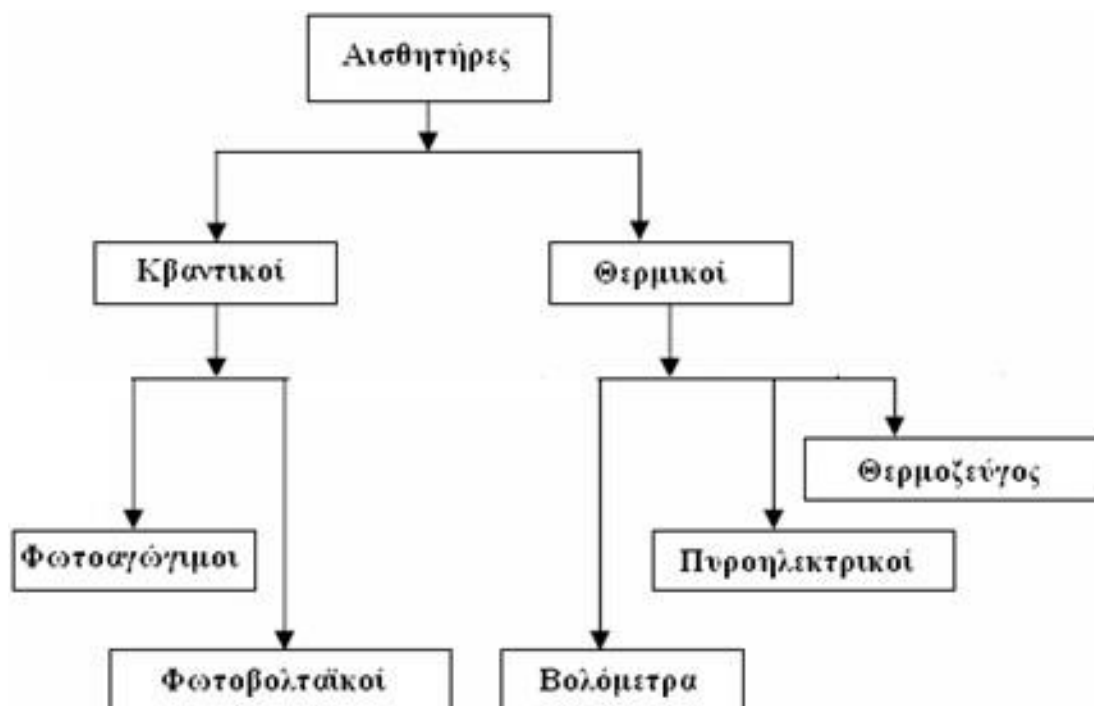
Έχουν αναφερθεί κάποιες πηγές που είναι σημαντικά θερμότερες από τις Nernst. Για παράδειγμα, έχουν αναφερθεί πηγές με ράβδους άνθρακα (30 X 8 mm) που λειτουργούν στα 3 kW και έχουν θερμοκρασία χρώματος 2500 K, όταν λειτουργούν με τη μέγιστη τάση. Αυτές οι πηγές έχουν μια τυπική διάρκεια ζωής ενός μηνός και η κατασκευή τους είναι σχετικά δαπανηρή, επειδή απαιτούν ψύξη με νερό. Η αντικατάστασή τους είναι παρ' όλα αυτά πολύ εύκολη. Όσον αφορά την φασματική ενεργειακή πυκνότητα, μια πηγή γραφίτη στους 2000 °C, στα 3100 cm<sup>-1</sup>, είναι περίπου τρεις φορές υψηλότερη από αυτή ενός Globar στους 1300 °C. Έχει επίσης αποδειχτεί ότι το SNR των φασμάτων ανάκλασης-απορρόφησης που μετράται από ένα φασματομέτρο FTIR εξοπλισμένο με αυτήν την πηγή αυξάνεται κατά περίπου αυτόν τον παράγοντα στην πράξη.

Έχουν ήδη αναφερθεί μερικές ενδιαφέρουσες πηγές για χρήση σε μελλοντικά φασματομέτρα FTIR τα τελευταία 10 χρόνια, συμπεριλαμβανομένου του synchrotron (επιταχυντής σωματιδίων) και του λέιζερ ελεύθερων ηλεκτρονίων (free electron laser - FEL). Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία από ένα synchrotron, φάσματα δειγμάτων με διάμετρο μικρότερη από 10 μm (αυτό είναι το όριο περίθλασης) μπορεί να μετρηθούν με πολύ υψηλό SNR και σε ελάχιστο χρόνο έως και ένα δευτερόλεπτο.

### 2.2.2 Ανιχνευτές

Οι ανιχνευτές υπέρυθρων μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: θερμικούς ανιχνευτές και κβαντικούς ανιχνευτές. Οι θερμικοί ανιχνευτές αντιδρούν στις θερμοκρασιακές αλλαγές που παράγονται από στιγμιαίες εκπομπές υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας θερμαίνει τον αισθητήρα και αλλάζει διάφορα φυσικά ή ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του, τα οποία μπορούν να μετρηθούν. Λόγω της αναμονής αλλαγής θερμοκρασίας, η απόκριση είναι σχετικά αργή και η ευαισθησία μικρότερη. Λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και καλύπτουν μεγάλο εύρος του φάσματος. Ο χρόνος απόκρισης και η ευαισθησία επηρεάζονται από τις δυνατότητες της δομής του αισθητήρα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Οι κβαντικοί ανιχνευτές ή ανιχνευτές φωτονίων παράγουν ηλεκτρικά φορτία μέσω της αλληλεπίδρασης με φωτόνια ή ομάδες ηλεκτρονίων. Μετατρέπουν τα φωτόνια απευθείας σε ελεύθερα ηλεκτρικά φορτία, διεγείροντας ηλεκτρόνια μέσα στο ενεργειακό κενό του ημιαγωγού. Αυτό παράγει τάση ή προκαλεί αλλαγή στην αντίσταση του αισθητήρα, ανάλογα με τον τύπο του. Η ευαισθησία των αισθητήρων αυτών βασίζεται στην φασματική απορρόφηση και φωτοδιέγερση. Η θερμοκρασία του αισθητήρα πρέπει να διατηρείται χαμηλή ώστε να μην υπάρχουν διεγέρσεις φορτίων

λόγω θερμότητας. Κάθε μεγάλη κατηγορία περιλαμβάνει επίσης υποκατηγορίες αισθητήρων όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 15:



Εικόνα 15: Διάγραμμα κατανομής ανιχνευτών – αισθητήρων.

Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά μια σύγκριση των κύριων χαρακτηριστικών των δύο μεγάλων κατηγοριών ανιχνευτών:

Πίνακας 2: Σύγκριση τύπων ανιχνευτών – αισθητήρων.

Παράμετρος	Κβαντικοί ανιχνευτές	Θερμικοί ανιχνευτές
Χρόνος απόκρισης	Γρήγορος	Αργός
Εύρος φάσματος	Στενό και επιλεκτικό	Ευρύ
Ευαισθησία	Υψηλή	Χαμηλή
Θερμοκρασία λειτουργίας	Χαμηλή και συγκεκριμένη	Δωματίου
Κόστος	Μεγάλο	Μικρό

Όπως προαναφέρθηκε, οι θερμικοί ανιχνευτές λειτουργούν ανιχνεύοντας τη μεταβολή της θερμοκρασίας ενός απορροφητικού υλικού. Η έξοδός τους μπορεί να έχει τη μορφή παραγωγής ρεύματος μέσω θερμοηλεκτρισμού (π.χ., θερμοστοιχεία), μιας μεταβολής στην αντίσταση ενός αγωγού (π.χ., βολόμετρα) ή ημιαγωγού (π.χ., βολόμετρα θερμίστορ) ή μιας κίνησης ενός διαφράγματος που προκαλείται από την εκτόνωση ενός αερίου (π.χ., πνευματικοί ανιχνευτές). Όλοι οι παραπάνω τύποι των θερμικών ανιχνευτών έχουν χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις στο μέσο υπέρυθρο φάσμα κατά τον παρελθόντα αιώνα. Ωστόσο όλοι τους έχουν μειονεκτήματα για τη φασματομετρία

FTIR, αφού ο καθένας από αυτούς έχει χρόνο απόκρισης αρκετών msec, ο οποίος κρίνεται πολύ μεγάλος για τις υψηλές συχνότητες που παράγονται από τα σημερινά φασματόμετρα FTIR.

Εάν η ταχύτητα του κατόπτρου του συμβολόμετρου είναι τέτοια ώστε η οπτική ταχύτητα να είναι 0,316 cm/s (συχνότητα HeNe λέιζερ 5 kHz), η ακτινοβολία κυματαριθμού  $4000\text{ cm}^{-1}$  διαμορφώνεται στα 1,25 kHz ( $f_{\bar{\nu}} = V\bar{\nu}$ ). Έτσι, ο χρόνος απόκρισης ενός ανιχνευτή για φασματομετρία FTIR πρέπει να είναι μικρότερος από 1 ms. Αν και αρκετοί ανιχνευτές με κατάλληλη ψύξη παρουσιάζουν τόσο χαμηλούς χρόνους απόκρισης, οι μόνοι ανιχνευτές στο μέσο υπέρυθρο φάσμα που επιδεικνύουν έναν κατάλληλο συνδυασμό υψηλής ταχύτητας, αρκετά καλής ευαισθησίας, χαμηλού κόστους, καλής γραμμικότητας, και η λειτουργία τους πραγματοποιείται σε ή κοντά σε θερμοκρασία δωματίου είναι τα πυροηλεκτρικά βολόμετρα.

Αυτοί οι ανιχνευτές ενσωματώνουν ως στοιχεία θερμικής ανίχνευσης τα σιδηροηλεκτρικά υλικά που παρουσιάζουν μεγάλη ηλεκτρική πόλωση σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο Curie. Εάν αλλάξει η θερμοκρασία των σιδηροηλεκτρικών υλικών, ο βαθμός της πόλωσης αλλάζει επίσης. Εάν τα ηλεκτρόδια τοποθετηθούν σε αντίθετες επιφάνειες μιας λεπτής φέτας υλικού για να σχηματίσουν έναν πυκνωτή, αυτή η αλλαγή στην πόλωση μπορεί να ανιχνευθεί ως ηλεκτρικό σήμα. Όταν αλλάζει η πόλωση, τα φορτία που εμφανίζονται στα ηλεκτρόδια μπορεί είτε να προκαλέσουν ροή ρεύματος μέσω ενός κυκλώματος σχετικά χαμηλής σύνθετης αντίστασης, είτε να παράγουν τάση κατά μήκος της φέτας εάν η εξωτερική σύνθετη αντίσταση είναι συγκριτικά υψηλή. Σημειώνεται ότι αυτοί οι ανιχνευτές παράγουν ένα σήμα μόνο όταν η θερμοκρασία του στοιχείου αλλάζει οπότε δεν είναι πολύ χρήσιμοι για τη μέτρηση θερμοκρασιών που δεν μεταβάλλονται.

Το αισθητήριο στοιχείο των πυροηλεκτρικών ανιχνευτών που χρησιμοποιούνταν αρχικά στα περισσότερα φασματόμετρα FTIR ταχείας σάρωσης ήταν θεϊκή τριγλυκίνη (TGS). Η θερμοκρασία Curie,  $T_c$ , του TGS είναι μόνο περίπου 39 °C. Αν η θερμοκρασία ενός πυροηλεκτρικού ανιχνευτή υπερβαίνει τη θερμοκρασία Curie, η απόκριση του πέφτει στο μηδέν. Στην περίπτωση αυτή, το στοιχείο πρέπει να επαναπολωθεί πριν να μπορέσει να ξαναχρησιμοποιηθεί. Αν και τα ηλεκτρονικά των σύγχρονων φασματόμετρων FTIR ενσωματώνουν αυτόματη επαναφορά πυροηλεκτρικών ανιχνευτών, διαπιστώθηκε ότι η δευτεριωμένη θεϊκή τριγλυκίνη (DTGS) έχει υψηλότερη θερμοκρασία Curie από την TGS ( $T_c \sim 49\text{ }^\circ\text{C}$ ) και έτσι αντικατέστησε το TGS περίπου το 1980. Πιο πρόσφατα, οι ιδιότητες της δευτεριωμένης θεϊκής τριγλυκίνης εφοδιασμένης με δευτεριωμένη l-αλανίνη (DLATGS) έχει βρεθεί ότι την καθιστούν ακόμα πιο κατάλληλη για την FTIR φασματομετρία, και πολλά σύγχρονα όργανα είναι εφοδιασμένα με ανιχνευτές DLATGS. Ένας άλλος τύπος πυροηλεκτρικών βολομέτρων που έχουν εγκατασταθεί σε μερικά φθηνά φασματόμετρα FTIR είναι ο τανταλάτης του λιθίου. Λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους σε συναγερμούς ασφαλείας, οι ανιχνευτές  $\text{LaTiO}_3$  είναι πολύ φθηνοί. Ωστόσο, η ευαισθησία τους είναι περίπου τρεις φορές χαμηλότερη από την ευαισθησία των ανιχνευτών DTGS, η οποία υπερβαίνει το πλεονέκτημα κόστους για τις περισσότερες εφαρμογές.

Το πυροηλεκτρικό στοιχείο είναι συνήθως τοποθετημένο έτσι ώστε η θερμική αντίσταση μεταξύ του στοιχείου και του περιβάλλοντος χώρου να είναι μεγάλη και η θερμική χρονική σταθερά να είναι συνεπώς μεγάλη και αυτή. Το θερμικό κύκλωμα μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα ηλεκτρικό ανάλογο που περιλαμβάνει έναν πυκνωτή και μια μεγάλη αντίσταση. Η απόκριση τάσης ενός πυροηλεκτρικού ανιχνευτή σε μια μεταβολή της θερμοκρασίας σε συχνότητα  $f$  (hertz) δίνεται από:

$$R_v = \frac{p(T)R_E}{\rho C_p d [1 + (2\pi f R_E C_E)^2]^{1/2}} \quad (2.16)$$

όπου

- $p(T)$  είναι ο πυροηλεκτρικός συντελεστής στη θερμοκρασία  $T$
- $R_E$  είναι η ανάδραση του φορτίου
- $\rho$  είναι η πυκνότητα του κρυστάλλου
- $C_p$  είναι η ειδική θερμότητά του
- $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιφανειών των ηλεκτροδίων
- $C_E$  είναι η ενεργή χωρητικότητα

Το χωρητικό στοιχείο είναι ουσιαστικά ελεύθερο από θόρυβο και η μεγάλη θερμική χρονική σταθερά οδηγεί σε χαμηλό θερμικό θόρυβο. Στην πραγματικότητα, το σύνολο του θορύβου που παρουσιάζουν τα πυροηλεκτρικά βολόμετρα DTGS εξαρτάται από τον θόρυβο των συνδεδεμένων ενισχυτών. Για μεγάλα εύρη ζώνης, όπως αυτά που συναντώνται σε φασματομέτρα FTIR ταχείας σάρωσης, ο θόρυβος που κυριαρχεί στην αντίσταση του φορτίου είναι ο θόρυβος Johnson.

Η εναλλακτική μέθοδος ανίχνευσης της υπέρυθρης ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια σε ένα στερεό υλικό, προκαλώντας τα ηλεκτρόνια να διεγείρονται σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση (πχ από μία ζώνη σθένους σε μια ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού). Αυτά τα αποτελέσματα εξαρτώνται από την κβαντική φύση της ακτινοβολίας και οι ανιχνευτές που βασίζονται σε αυτή την αρχή ονομάζονται συνήθως κβαντικοί ανιχνευτές. Η ενέργεια κάθε φωτονίου είναι άμεσα ανάλογη με τον κυματαριθμό του και μια μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη θα συμβεί μόνο αν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι μικρότερο από κάποια κρίσιμη τιμή  $\lambda_{max}$ . Η ευαισθησία των κβαντικών ανιχνευτών συνήθως αυξάνεται με το μήκος κύματος (έως το κρίσιμο σημείο), καθώς ο αριθμός των φωτονίων για μια δεδομένη ποσότητα ενέργειας αυξάνεται. Δεδομένου ότι η έξοδος ελέγχεται από τον αριθμό των διεγερμένων ηλεκτρονίων, η τάση εξόδου επίσης αυξάνεται με το μήκος κύματος. Όταν όμως το μήκος κύματος πλησιάζει το  $\lambda_{max}$ , η απόκριση πέφτει εκθετικά. Αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζει αντίθεση με αυτή των θερμικών ανιχνευτών, όπου η απόκριση ανά watt είναι σταθερή.

Για να χρησιμοποιηθούν τα κβαντικά αποτελέσματα για την ανίχνευση ακτινοβολίας, είναι απαραίτητο να μπορούν να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια από μια κατάσταση ενέργειας σε μια άλλη κατάσταση που έχει διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Ένας τρόπος είναι η φωτοεκπομπή, όπου παρέχεται αρκετή ενέργεια στα ηλεκτρόνια ώστε να διαφύγουν από την επιφάνεια οπότε παρατηρείται παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Φωτοοδηγοί και φωτοπολλαπλασιαστές εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία. Επειδή απαιτούνται υψηλές ποσότητες ενέργειας για να απελευθερωθούν ηλεκτρόνια από μια

επιφάνεια φωτοεκπομπής, αυτή η μέθοδος μπορεί ουσιαστικά να χρησιμοποιηθεί μόνο στις υπεριώδεις, ορατές και τις χαμηλά υπέρυθρες (προς  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) περιοχές.

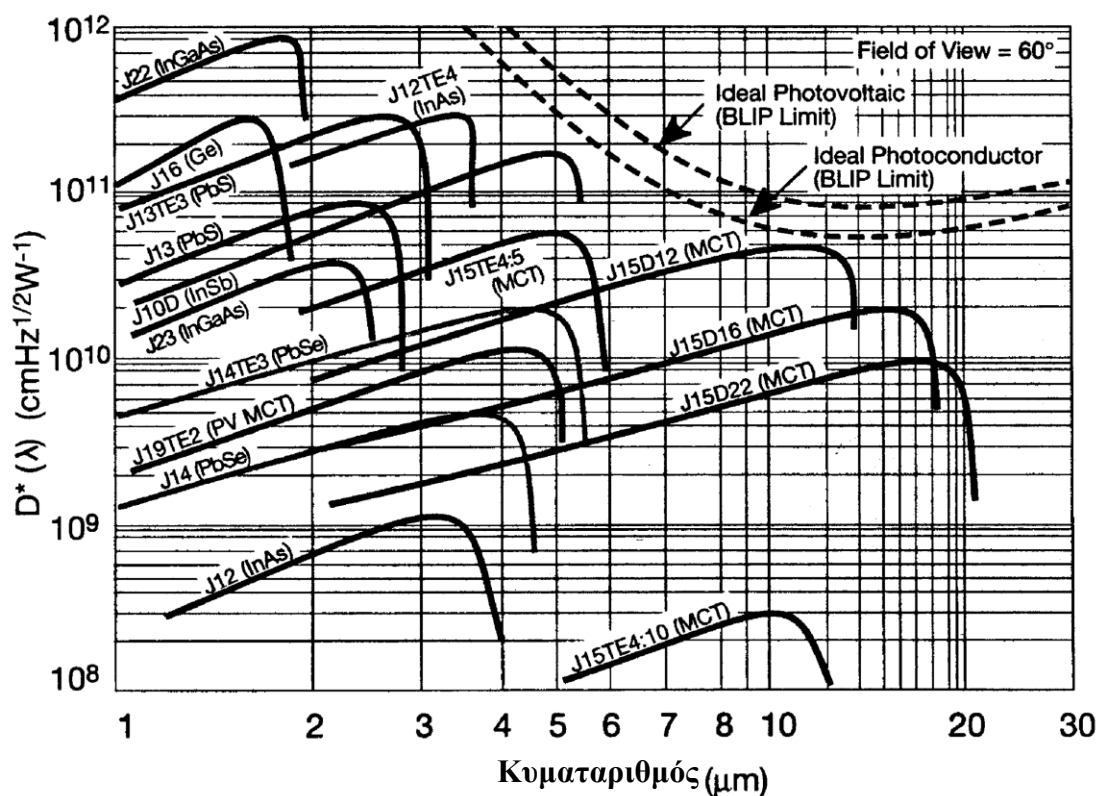
Οι ανιχνευτές ημιαγωγών χρησιμοποιούνται συχνά στη μέση και χαμηλή υπέρυθρη ζώνη. Αυτοί οι ανιχνευτές είναι γενικά ημιαγωγοί τύπου p-n. Οι ημιαγωγοί καλούνται έτσι επειδή έχουν ένα σχετικά μικρό διάκενο ζώνης (bandgap) μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εάν τα ηλεκτρόνια μπορούν να προωθηθούν από τη ζώνη σθένους σε εκείνη της αγωγιμότητας, τότε από το υλικό θα διέλθει ένα ρεύμα. Στους ανιχνευτές ημιαγωγών, η ενέργεια ενός φωτονίου είναι μεγαλύτερη από το διάκενο ζώνης και επομένως ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να προωθηθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το παραγόμενο ρεύμα χρησιμοποιείται για την καταγραφή της ανίχνευσης των φωτονίων. Συνήθως, αυτοί οι ανιχνευτές αποτελούνται από δύο «ενισχυμένους» ημιαγωγούς. Η ενίσχυση είναι η προσθήκη μικρής συγκέντρωσης ενός στοιχείου που είτε έχει περισσότερα ηλεκτρόνια από το φυσικό ημιαγωγό (τύπου n, ή δότες, ημιαγωγοί που είναι πλούσιοι σε ηλεκτρόνια), ή λιγότερα ηλεκτρόνια (τύπου p, ή δέκτες, ημιαγωγοί, οι οποίοι παρουσιάζουν έλλειψη ηλεκτρονίων). Οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια είναι ανεπαρκή είναι κοινώς γνωστές ως «οπές». Όταν οι δύο τύποι ημιαγωγών έρθουν σε επαφή, τα ηλεκτρόνια και οι οπές μετακινούνται από και προς την άλλη πλευρά έως ότου επέλθει κορεσμός που παρεμποδίζει την διάχυση ηλεκτρονίων ή οπών. Όταν ένα φωτόνιο με μεγαλύτερη ενέργεια από το διάκενο ζώνης χτυπά τον ανιχνευτή, ηλεκτρόνια εμφανίζονται στη ζώνη αγωγιμότητας και ο αριθμός των οπών αυξάνεται στη ζώνη σθένους. Ο ανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων και των οπών αποτρέπεται από ένα δυναμικό που εφαρμόζεται στον ανιχνευτή. Μόνο όταν ένα φωτόνιο χτυπά τον φωτοανιχνευτή περνάει ρεύμα. Κβαντικοί ανιχνευτές που λειτουργούν με αυτόν τον τρόπο περιλαμβάνουν τους PbS, PbSe και InSb. Άλλοι κβαντικοί ανιχνευτές περιλαμβάνουν συνδυασμούς II-VI των ημιμετάλλων, δηλαδή μείγματα μετάλλων από τις ομάδες II και VI του περιοδικού πίνακα. Ένας τέτοιος ανιχνευτής είναι το τελλουρίδιο του υδραργυρούχου καδμίου (MCT,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ), ένα μείγμα HgTe και CdTe. Η αναλογία του μείγματος καθορίζει τη φασματική ζώνη απόκρισης του ανιχνευτή.

Η πολύ χαμηλή ενέργεια των φωτονίων που πρέπει να ανιχνευτούν από τους φωτοανιχνευτές μέσης υπέρυθρης ζώνης έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόνια που μπορεί να διεγερθούν τυχαία από το υλικό, να προκαλούν θόρυβο στην έξοδο. Ο θόρυβος παράγεται επίσης από διαρροή ρεύματος μέσω του ανιχνευτή από το φωτοαγωγίμο ή φωτοβολταϊκό κύκλωμα που χρησιμοποιείται στον ανιχνευτή. Η κατάλληλη ψύξη μειώνει σημαντικά και τις δύο αυτές πηγές θορύβου.

Η ευαισθησία των υπέρυθρων ανιχνευτών συνήθως δίνεται μέσω της ειδικής τους ανιχνευσιμότητας,  $D^*$ , ανάλυση της οποίας γίνεται σε επόμενη ενότητα. Όσο υψηλότερο είναι το  $D^*$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία ενός δεδομένου ανιχνευτή. Γραφικές παραστάσεις του  $D^*$  σε σχέση με το μήκος κύματος για έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών φωτοανιχνευτών παρουσιάζεται στην Εικόνα 16. Για ένα δεδομένο υλικό, όσο υψηλότερη είναι η ευαισθησία και χαμηλότερη η τιμή του  $\lambda_{\text{min}}$  που απαιτείται, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία ο ανιχνευτής πρέπει να ψύχεται. Μερικοί ανιχνευτές, όπως το PbS και το PbSe, λειτουργούν συνήθως στους περίπου  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , και η ψύξη με θερμοηλεκτρικά μέσα (thermoelectric - TE) είναι επαρκής. Αφ' ετέρου, οι περισσότεροι από τους πιο δημοφιλείς κβαντικούς ανιχνευτές

που αποκρίνονται σε ακτινοβολίες μέσης υπέρυθρης ζώνης, συμπεριλαμβανομένων των MCT και InSb, συνήθως ψύχονται στους 77 K με υγρό άζωτο (LN<sub>2</sub>). Όπου απαιτείται εξαιρετικά μεγάλη ευαισθησία, οι ανιχνευτές ψύχονται στη θερμοκρασία υγρού ηλίου (4,2 K). Η πολύ υψηλή ευαισθησία των ανιχνευτών που ψύχονται με υγρό ήλιο, όπως το γερμάνιο ενισχυμένο με χαλκό, συχνά σημαίνει ότι το περιβάλλον πρέπει να ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (LN<sub>2</sub>) για την ελαχιστοποίηση του θορύβου που παράγεται από τυχαία εκπεμπόμενα φωτόνια.

Οι ανιχνευτές τελλουριούχου υδραργύρου-καδμίου (mercury cadmium telluride - MCT) είναι μακράν οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι φωτοανιχνευτές για φασματομετρία μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το D\* των MCT είναι ισχυρά εξαρτώμενο από τη σύνθεσή τους, αλλά τυπικά είναι περίπου 10 έως 50 φορές μεγαλύτερο από αυτό του DTGS. Το μήκος κύματος στο οποίο φτάνουν σε κορεσμό είναι συνήθως μόνο ελαφρώς μεγαλύτερο από το μήκος κύματος της μέγιστης απόκρισης τους,  $\lambda_{max}$ . Ανιχνευτές MCT που ψύχονται με LN<sub>2</sub> συνήθως ταξινομούνται πολλές φορές ως ανιχνευτές στενής ζώνης ( $\lambda_{max} \sim 12 \mu\text{m}$ ), μέσης ζώνης ( $\lambda_{max} \sim 16 \mu\text{m}$ ), και ευρείας ζώνης ( $\lambda_{max} \sim 22$  έως  $24 \mu\text{m}$ ) ανιχνευτές, αν και μπορεί να υπάρξει οποιαδήποτε τιμή  $\lambda_{max}$  μεταξύ περίπου των 12 και 24  $\mu\text{m}$ .



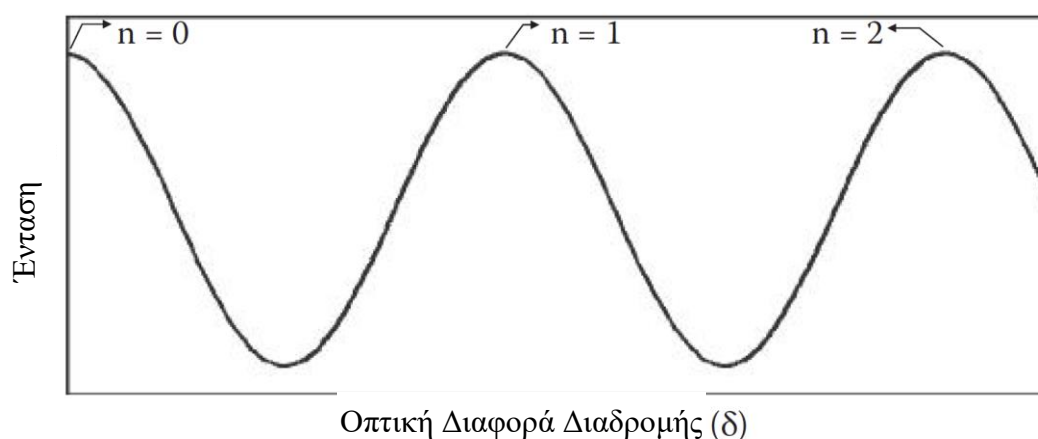
Εικόνα 16: Γραφικές παραστάσεις του  $D^*$  σε σχέση με το μήκος κύματος για έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών φωτοανιχνευτών.

### 2.2.3 Laser

Σχεδόν κάθε συσκευή FTIR περιέχει ένα λέιζερ του οποίου το φως ακολουθεί την υπέρυθρη δέσμη μέσα στο συμβολόμετρο. Τονίζεται ότι αυτό το λέιζερ φως δεν είναι η υπέρυθρη πηγή. Ένα λέιζερ εκπέμπει φως σε έναν συγκεκριμένο κυματαριθμό. Για

τη μέτρηση ενός φάσματος, απαιτούνται πολλοί κυματαριθμοί, γι' αυτό και τα λέιζερ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές FTIR. Αντ' αυτού, μετρούν τη διαφορά οπτικής διαδρομής του συμβολόμετρου. Τα περισσότερα όργανα FTIR χρησιμοποιούν λέιζερ ηλίου-νέου (He-Ne) για το σκοπό αυτό. Ο κυματαριθμός ενός λέιζερ HeNe είναι  $15,798 \text{ cm}^{-1}$  (κόκκινο ορατό φως). Το φως του λέιζερ ακολουθεί την υπέρυθρη δέσμη διαμέσου του συμβολόμετρου, και συλλέγεται από έναν ανιχνευτή λέιζερ φωτός. Κάποιες ακτίνες από τη δέσμη λέιζερ μπορεί να προσπεράσουν τον ανιχνευτή και να καταλήξουν στο δείγμα, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την ευθυγράμμιση των εξαρτημάτων ή ακόμη και για την παροχή μιας ιδέας για το πού βρίσκεται η υπέρυθρη δέσμη, αφού το ανθρώπινο μάτι δεν μπορεί να δει την υπέρυθρη ακτινοβολία.

Όλες οι συσκευές FTIR μετρούν τη διαφορά οπτικής διαδρομής στο συμβολόμετρο. Δεδομένου ότι και το λέιζερ χτυπά τον λέιζερ ανιχνευτή μετά το πέρασμα μέσω του συμβολόμετρου, το συμβολόγραμμα του λέιζερ μετράται όπως φαίνεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Μια απεικόνιση ενός συμβολογράμματος που έχει μετρηθεί από ανιχνευτή λέιζερ.

Το συμβολόγραμμα μιας δέσμης λέιζερ είναι ένα συνημίτονο κύμα, εξ' ου και η αντίστοιχη εμφάνιση στην Εικόνα 17. Επίσης είναι γνωστό ότι για το συμβολόγραμμα μιας μονοχρωματικής δέσμης φωτός, η εμφάνιση των μεγίστων γίνεται σε  $\delta = n\lambda$ . Για το συμβολόγραμμα λέιζερ είναι γνωστό το μήκος κύματος του φωτός, το οποίο για ένα λέιζερ He-Ne είναι  $0,632 \mu\text{m}$ . Εάν κατά κάποιο τρόπο ήταν γνωστό και το  $n$  για ένα δεδομένο μέγιστο στο συμβολόγραμμα, θα μπορούσε πολύ απλά να υπολογιστεί η διαφορά οπτικής διαδρομής του συμβολόμετρου. Το  $n$  μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας το μέγιστο στο συμβολόγραμμα λέιζερ καθώς το κινούμενο κάτοπτρο μετατοπίζεται. Καθώς το κάθε  $n$  καθορίζεται, πολλαπλασιάζεται με το γνωστό μήκος κύματος του λέιζερ για να δώσει την οπτική διαφορά διαδρομής του συμβολόμετρου την συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Με αυτόν το τρόπο ενεργοποιείται και η συσκευή για να μετρηθεί η ένταση του σήματος που εξέρχεται από τον ανιχνευτή υπέρυθρων. Έτσι λαμβάνονται διακριτές τιμές της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τελικά, γίνεται αντιληπτό ότι μία συσκευή FTIR μετρά δύο συμβολογράμματα κατά τη διάρκεια μίας σάρωσης. Το συμβολόγραμμα λέιζερ παρέχει τη μέτρηση διαφοράς της οπτικής διαδρομής. Ο ανιχνευτής υπέρυθρων παρέχει τα δεδομένα έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, τα οποία στη συνέχεια σχεδιάζονται σε σχέση με τη διαφορά

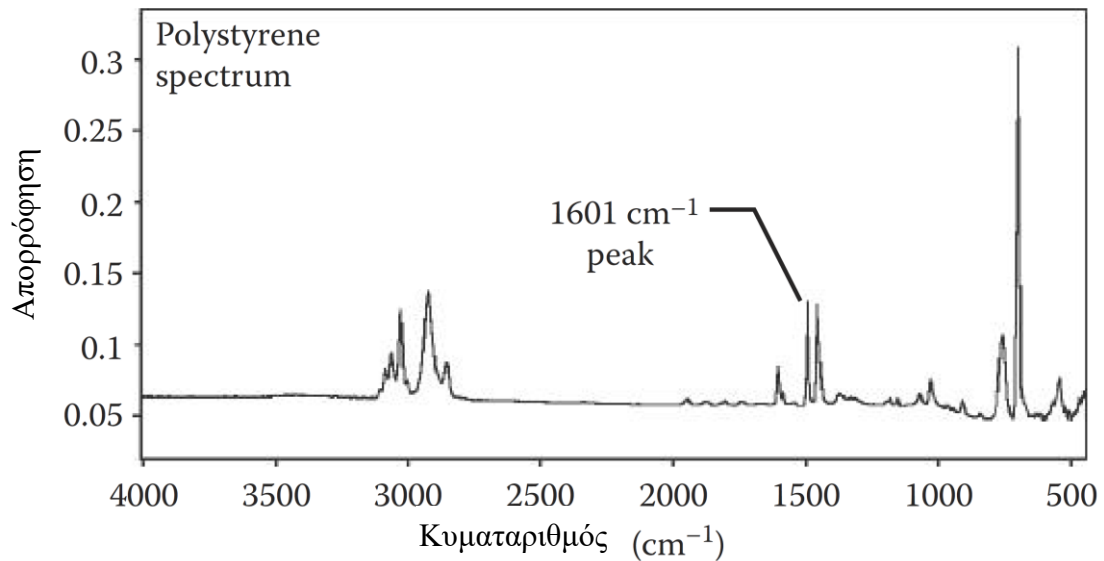


οπτικής διαδρομής ώστε να ληφθεί εν τέλει το συμβολόγραμμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Δεδομένου ότι ο ανιχνευτής της δέσμης λέιζερ μετρά τη διαφορά οπτικής διαδρομής του συμβολόμετρου, οποιαδήποτε συσκευή FTIR δεν μπορεί να μετρήσει τίποτα χωρίς το αντίστοιχο λέιζερ. Όπως και άλλες πηγές φωτός, τα λέιζερ φθείρονται με τον καιρό και η τυπική διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται στα 3-5 χρόνια. Τα τροφοδοτικά των λέιζερ φθείρονται επίσης μετά από αρκετά χρόνια και συχνά αντικαθίστανται ταυτόχρονα με το λέιζερ. Σε μια συσκευή FTIR, η υπέρυθρη πηγή, το λέιζερ και το τροφοδοτικό του, είναι τα στοιχεία που αντικαθίστανται συχνότερα.

Για τη μέτρηση ενός φάσματος σε μια ακριβή κλίμακα κυματαριθμών, πρέπει να μετρηθεί ένα συμβολόγραμμα με μεγάλη ακρίβεια στις διαφορές οπτικών διαδρομών. Για τη μέτρηση των διαφορών της οπτικής διαδρομής με ακρίβεια είναι υπεύθυνο το λέιζερ σε κάθε συσκευή FTIR ώστε να εξασφαλιστεί ακρίβεια στην εξαγωγή κυματαριθμών. Με αυτή την έννοια, το λέιζερ λειτουργεί ως εσωτερικό πρότυπο κυματαριθμού για τις συσκευές FTIR. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η πιστότητα και η ακρίβεια είναι δύο διαφορετικές έννοιες. Η πιστότητα είναι ένα μέτρο αναπαραγωγής του σφάλματος και μετράει μόνο τυχαίο σφάλμα. Η ακρίβεια είναι ένα μέτρο του πόσο μακριά είναι μια μέτρηση από την πραγματική της τιμή και χρησιμοποιείται για τυχαία και συστηματικά σφάλματα. Χάρη στο λέιζερ, η πιστότητα των μετρήσεων κυματαριθμών σε μια συσκευή FTIR είναι πολύ καλή, γενικά της τάξης των  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Η ακρίβεια των μετρήσεων κυματαριθμών σε μια συσκευή FTIR είναι  $\pm$  το ήμισυ της ανάλυσης του οργάνου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του φάσματος. Έτσι αν ένα φάσμα μετράται σε ανάλυση  $4 \text{ cm}^{-1}$ , οι κυματαριθμοί θα έχουν ακρίβεια  $\pm 2$  κυματαριθμούς.

Σε σπάνιες περιπτώσεις, το λέιζερ μπορεί να αποτύχει να κάνει σωστά τη δουλειά του, και τότε μετρούνται λανθασμένοι κυματαριθμοί. Υπάρχει λοιπόν η ανάγκη για έλεγχο βαθμονόμησης των κυματαριθμών για να βεβαιωθεί ότι το λέιζερ λειτουργεί σωστά. Αυτό γίνεται συχνά με μέτρηση του υπέρυθρου φάσματος ενός τυπικού γνωστού υλικού όπως το πολυστυρένιο. Στην πραγματικότητα, με κάθε συσκευή FTIR παρέχεται συχνά και μια ταινία πολυστυρενίου τοποθετημένη σε ένα χαρτόνι για αυτόν το σκοπό. Σε πολλά εργαστήρια, η θέση της κορυφής του πολυστυρενίου στα  $1601 \text{ cm}^{-1}$  χρησιμοποιείται ως πρότυπη κορυφή. Αυτό φαίνεται στο φάσμα του πολυστυρενίου που παρουσιάζεται στην Εικόνα 18.

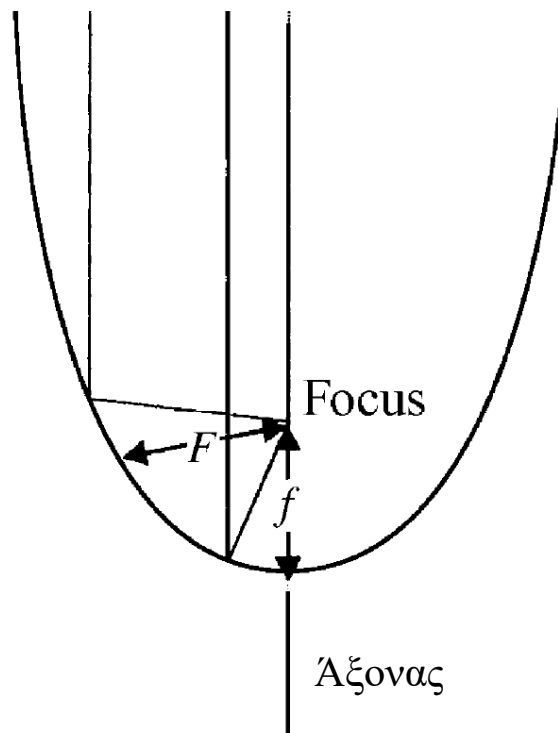


Εικόνα 18: Το υπέρυθρο φάσμα του πολυστυρενίου. Σημειώνεται η θέση της κορυφής στα  $1601\text{ cm}^{-1}$ , η οποία χρησιμοποιείται ως πρότυπος κυματαριθμός.

## 2.2.4 Οπτικά

### Παραβολικά κάτοπτρα

Στα εργαστηριακά φασματοόμετρα FTIR, η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή συλλέγεται και ευθυγραμμίζεται, περνάει μέσα από το συμβολόμετρο, εστιάζεται στο θάλαμο του δείγματος και επανεστιάζεται στον ανιχνευτή. Η δέσμη από την πηγή συνήθως ευθυγραμμίζεται με ένα παραβολικό κάτοπτρο πριν από τη διέλευσή της μέσω του συμβολόμετρου. Για να γίνει κατανοητό γιατί αυτό το είδος κατόπτρου είναι απαραίτητο να εξετασθούν οι ιδιότητες ενός δισδιάστατου κωνικού τμήματος μιας παραβολής. Κάθε γραμμή παράλληλη προς τον άξονα μιας παραβολής ανακλάται από το σημείο εστίασης της (Εικόνα 19). Η περιστροφή της παραβολής γύρω από τον άξονά της δημιουργεί ένα παραβολικό κάτοπτρο. Επομένως, οποιαδήποτε ευθύγραμμη δέσμη ακτινοβολίας είναι παράλληλη με τον άξονα ενός παραβολικού κατόπτρου, ανακλάται μέσω του σημείου εστίασής του.



Εικόνα 19: Τυπική παραβολή με εστιακή απόσταση  $f$ . Για το τμήμα εκτός του άξονα που φαίνεται στο σχήμα, το πραγματικό εστιακό μήκος είναι  $F$ .

Οι παραβολικοί καθρέπτες χρησιμοποιούνται με δύο τρόπους στα φασματομέτρα FTIR. Οποιαδήποτε δέσμη που προέρχεται από μια εστία, μπορεί να ευθυγραμμίζεται με ένα παραβολικό κάτοπτρο. Για παράδειγμα, η ακτινοβολία από την υπέρυθη πηγή ευθυγραμμίζεται από ένα παραβολικό κάτοπτρο πριν περάσει από το συμβολόμετρο. Εναλλακτικά, μια ευθύγραμμη δέσμη μπορεί να εστιαστεί από ένα παραβολικό κάτοπτρο (π.χ., το φως που εξέρχεται από το συμβολόμετρο εστιάζεται στο κέντρο του θαλάμου δείγματος από ένα τέτοιο κάτοπτρο). Είναι σπάνιο η κεντρική ακτίνα της ακτινοβολούμενης δέσμης να συμπίπτει με τον άξονα του παραβολικού κατόπτρου. Έτσι, τα τμήματα των παραβολικών κατόπτρων που χρησιμοποιούνται σε φασματομέτρα FTIR συνήθως αναφέρονται ως παραβολικά κάτοπτρα «εκτός άξονα».

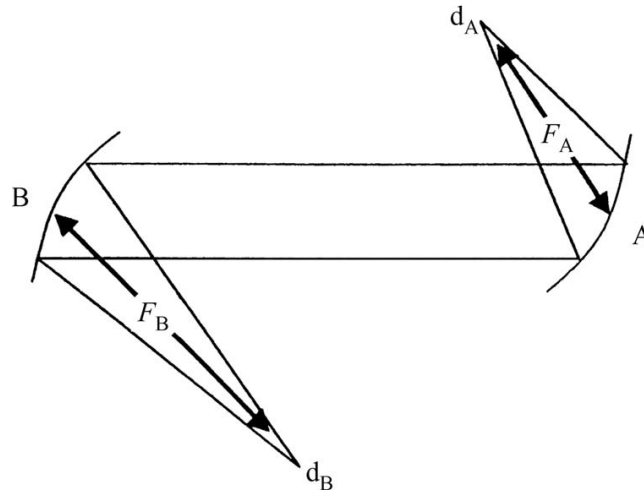
Το πραγματικό εστιακό μήκος μιας παραβολής είναι η απόσταση μεταξύ του σημείου εστίασης και της κορυφής του τριγώνου ( $f$  στην Εικόνα 19). Για ένα παραβολικό κάτοπτρο εκτός άξονα, ωστόσο, είναι πιο χρήσιμο να προσδιοριστεί το ενεργό εστιακό μήκος (Effective Focal Length – EFL), που είναι η απόσταση μεταξύ του κέντρου του τμήματος και του σημείου εστίασης. Αν οι δύο γραμμές που σχεδιάστηκαν παράλληλα προς τον άξονα στην Εικόνα 19 αντιπροσωπεύουν τις ακραίες ακτίνες μιας ευθύγραμμης δέσμης, το EFL του παραβολικού κατόπτρου για αυτή τη δέσμη είναι  $F$ . Η μεγέθυνση μιας εικόνας από ένα παραβολικό κάτοπτρο εκτός άξονα εξαρτάται από το EFL. Υποθέτουμε δύο παραβολικά κάτοπτρα, A και B, με EFLs ίσα με  $F_A$  και  $F_B$  (Εικόνα 20). Η διάμετρος στο εστιακό σημείο του κατόπτρου A,  $d_A$ , δίδεται (με προσέγγιση) από τον τύπο:

$$d_A = \frac{d_B F_A}{F_B} \quad (2.17)$$

όπου

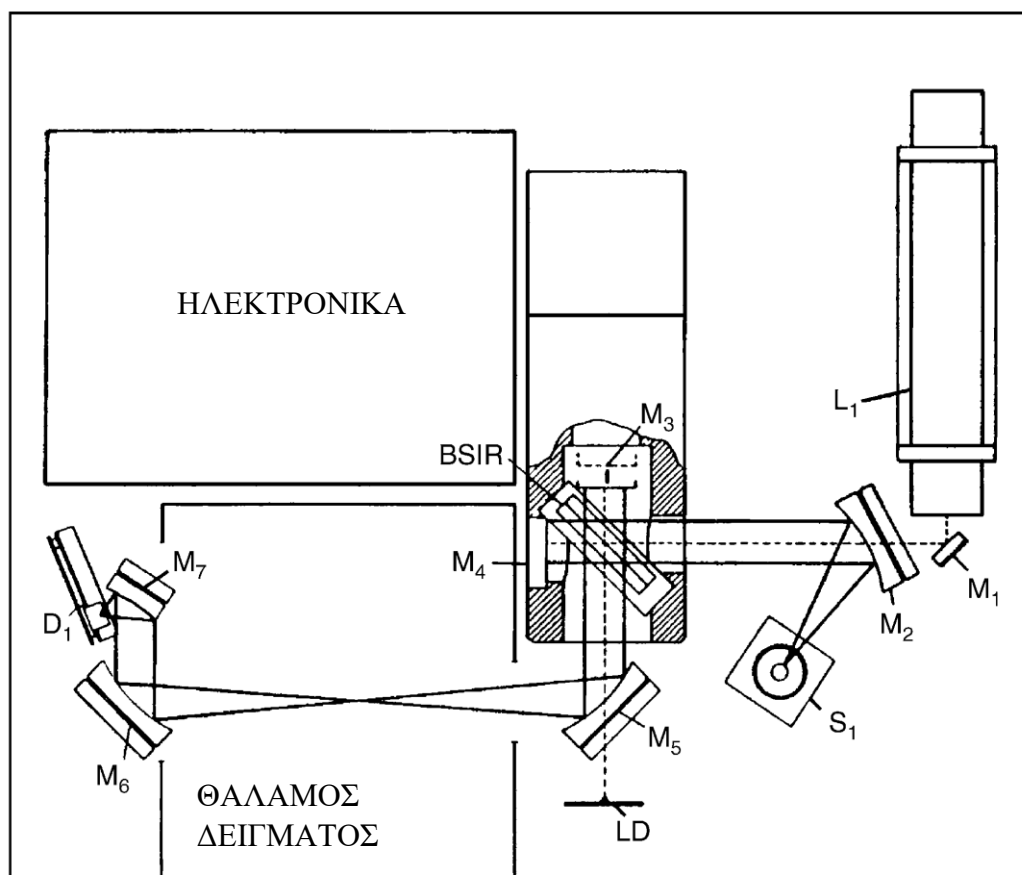
$d_B$  είναι η διάμετρος στο εστιακό σημείο του κατόπτρου B.

Έτσι, κάτοπτρα με μεγάλο εστιακό μήκος οδηγούν σε μεγαλύτερες εικόνες από εκείνες των κατόπτρων μικρού εστιακού μήκους.



Εικόνα 20: Δύο παραβολικά κάτοπτρα «εκτός άξονα», A και B, με ενεργά εστιακά μήκη,  $F_A$  και  $F_B$  αντίστοιχα. Ο λόγος της διαμέτρου των εστιακών σημείων,  $d_A / d_B$ , είναι ίσος με  $F_A / F_B$ .

Η EFL ενός συγκεκριμένου εκτός άξονα παραβολικού κατόπτρου εξαρτάται από τη λειτουργία του στο φασματόμετρο. Αυτό απεικονίζεται από το απλό σχέδιο ενός φασματόμετρου που παρουσιάζεται στην Εικόνα 20. Το EFL του κατόπτρου που χρησιμοποιείται για τη συλλογή της ακτινοβολίας της πηγής πρέπει να είναι μικρό, ώστε η απόδοση της ευθυγράμμισης να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη. Από την άλλη πλευρά, το EFL του παραβολικού κατόπτρου που χρησιμοποιείται για να φέρει τη δέσμη σε εστίαση στο θάλαμο του δείγματος είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερο από εκείνο του κατόπτρου της πηγής, επειδή ο ίδιος ο θάλαμος πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για το δείγμα και τα εξαρτήματα δειγματοληψίας. Ένα παράδειγμα όπου χρειάζονται καθρέφτες πολύ μικρού εστιακού μήκους αφορά στα οπτικά του ανιχνευτή. Η ισοδύναμη ισχύς θορύβου των ανιχνευτών υπερέθρων είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της επιφάνειάς τους (εξίσωση 3.25), οπότε το μέγεθος του στοιχείου του ανιχνευτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Για τη δημιουργία μιας τέτοιας πολύ μικρής εικόνας, το EFL του κατόπτρου του ανιχνευτή πρέπει να είναι πολύ μικρό, έτσι ώστε όλο το φως που διέρχεται από το δείγμα να επικεντρώνεται (εστιάζει) σε έναν ανιχνευτή με το μικρότερο δυνατό μέγεθος.



Εικόνα 21: Οπτικά στοιχεία ενός πολύ απλού φασματομέτρου FTIR. S1 -> πηγή, L1 -> λέιζερ HeNe, M1 -> επίπεδο κάτοπτρο. M2, M5, M6 και M7 -> παραβολικά κάτοπτρα εκτός άξονα διαφόρων εστιακών μηκών, M3 -> κινούμενο κάτοπτρο συμβολόμετρου, M4 -> σταθερό κάτοπτρο συμβολόμετρου, BSIR -> beamsplitter, D1 -> ανιχνευτής υπερόθρων, LD -> ανιχνευτής laser.

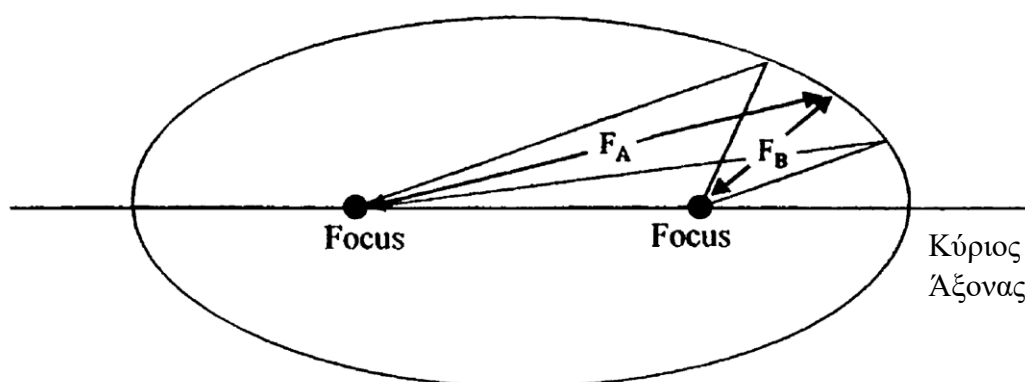
### Επίπεδα κάτοπτρα

Άλλα εξαρτήματα οπτικής που βρίσκονται σε φασματομέτρα FTIR περιλαμβάνουν επίπεδα, ελλειπτικά, δακτυλιοειδή και σφαιρικά κάτοπτρα. Ο πρωταρχικός σκοπός των επίπεδων κατόπτρων στις συσκευές FTIR είναι απλώς να επιτευχθεί μια όσο το δυνατόν πιο καλή συγκέντρωση της εκάστοτε δέσμης. Στην πράξη, τα επιχρυσωμένα κάτοπτρα συχνά έχουν ανακλαστικότητα περίπου 0,98. Μια οπτική διαδρομή που περνά από 20 κάτοπτρα, το καθένα ανακλαστικότητας 0,98, έχει μια μεταδοτικότητα  $0,98^{20}$ , ή αλλιώς 67%. Εάν η ανάκλαση κάθε κατόπτρου είναι 95%, η συνολική απόδοση είναι μόλις 36%. Έτσι, ο αριθμός των επίπεδων και άλλων καθρεφτών θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν πιο μικρός και το επίχρυσμα χρυσού θα πρέπει να εφαρμόζεται στα κάτοπτρα κάθε φορά που είναι επιθυμητή η επίτευξη υψηλής οπτικής απόδοσης.

### Ελλειπτικά, δακτυλιοειδή και σφαιρικά κάτοπτρα

Η έλλειψη έχει δύο εστιακά σημεία και κάθε γραμμή που περνά μέσα από το ένα εστιακό σημείο αντανακλάται μέσω του δευτέρου (βλ. Εικόνα 22). Τα ελλειπτικά κάτοπτρα δημιουργούνται με περιστροφή μιας έλλειψης γύρω από τον κύριο άξονα (δηλαδή τον άξονα που περιέχει τα δύο εστιακά σημεία). Ένας κώνος φωτός που εκπέμπεται από ένα εστιακό σημείο ενός ελλειπτικού κατόπτρου αντανακλάται στο

άλλο εστιακό σημείο. Επομένως, είναι πάντα εφικτή η αντικατάσταση δύο παραβολικών κατόπτρων που λαμβάνουν τη δέσμη από τον θάλαμο δείγματος προς τον ανιχνευτή (όπως φαίνεται στην Εικόνα 21) με ένα μόνο τμήμα εκτός άξονα ενός ελλειπτικού κατόπτρου (και πάλι, αυτό είναι συνήθως γνωστό ως ελλειπτικό κάτοπτρο εκτός άξονα). Οι αποστάσεις μεταξύ κάθε εστιακού σημείου ενός ελλειπτικού κατόπτρου εκτός άξονα και του κέντρου του είναι τα δύο ενεργά εστιακά του μήκη,  $F_A$  και  $F_B$  (βλέπε Εικόνα 22) και ο λόγος της μεγέθυνσης δίνεται και πάλι από την εξίσωση (2.17). Για τα περισσότερα ελλειπτικά κάτοπτρα που χρησιμοποιούνται σε φασματομέτρα FTIR, ισχύει ότι το ένα από τα εστιακά μήκη είναι συνήθως από δύο έως έξι φορές μεγαλύτερο από το άλλο. Περιστασιακά, έχουν αναφερθεί διατάξεις όπου απαιτείται ένα κάτοπτρο εστίασης με δύο περίπου ίσα εστιακά μήκη. Τα ελλειπτικά κάτοπτρα σπάνια χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση αφού ταιριάζουν καλύτερα τμήματα δακτυλιοειδών (τοροειδών) κατόπτρων.



Εικόνα 22: Έλλειψη με δύο ενεργά εστιακά μήκη,  $F_A$  και  $F_B$ . Ο λόγος της διαμέτρου των εστιών,  $d_A / d_B$ , είναι ίσος με  $F_A / F_B$ .

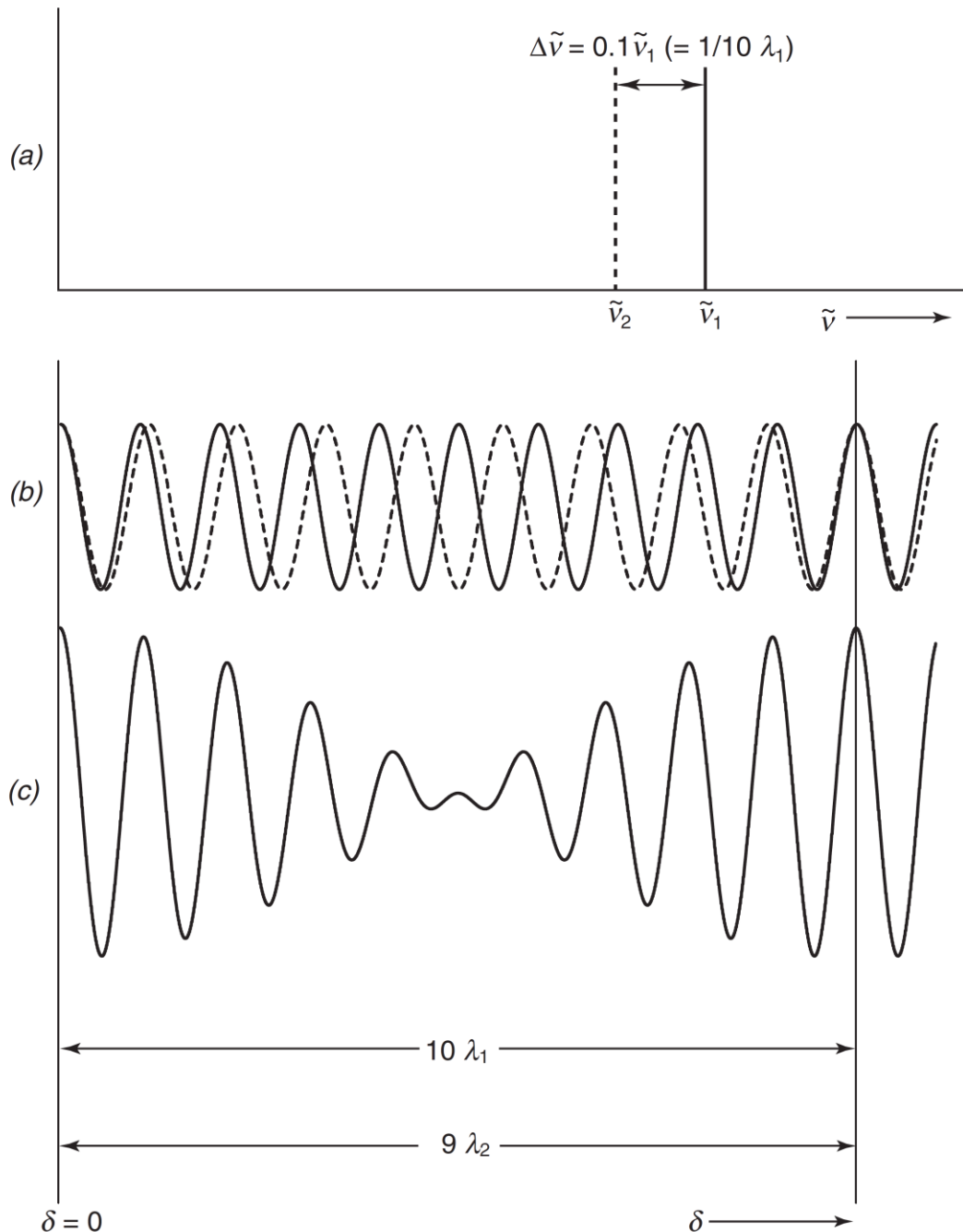
Όταν διαμορφώνονται έτσι τα τμήματα παραβολικών και ελλειπτικών κατόπτρων εκτός άξονα, ώστε η δέσμη να ανακλάται σε γωνία πολύ μεγαλύτερη από  $30^\circ$ , ή όταν η διάμετρος της δέσμης σε μια εστίαση είναι πολύ μεγάλη, η δέσμη μπορεί να παρεκκλίνει. Αυτό το αποτέλεσμα είναι μερικές φορές γνωστό ως κόμα (coma). Το κόμα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την χρήση υπολογιστή κατά τον σχεδιασμό ενός κατόπτρου και για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Η επιφάνεια ενός σφαιρικού κατόπτρου που έχει σχεδιαστεί με υπολογιστή είναι συνήθως παρόμοια με το αντίστοιχο παραβολικό ή ελλειπτικό κάτοπτρο, αλλά οι διαφορές είναι συχνά αρκετές ώστε να επιτευχθεί σημαντικά υψηλότερη απόδοση για όργανα πολύ υψηλής ικανότητας οπτικής διάδοσης.

## 2.3 Σφάλματα μετρητικών διατάξεων

### 2.3.1 Πεπερασμένη ανάλυση

Είναι αρκετά απλό να επεξηγηθεί εννοιολογικά ο τρόπος με τον οποίο εξαρτάται η ανάλυση ενός φάσματος που μετράται συμβολομετρικά εξαρτάται από τη μέγιστη καθυστέρηση της σάρωσης. Για παράδειγμα, εξετάζεται η περίπτωση ενός φάσματος που αποτελείται από ένα ζεύγος γραμμών, οι οποίες και οι δύο έχουν την ίδια ένταση.

Η Εικόνα 23a δείχνει το φάσμα και η Εικόνα 23b δείχνει το παραγόμενο συμβολόγραμμα από κάθε γραμμή. Η Εικόνα 23c δείχνει το αποτέλεσμα της πρόσθεσης αυτών των καμπύλων. Αυτή η περίπτωση είναι ίδια με την περίπτωση στην Εικόνα 13a.



Εικόνα 23: (α) Φάσμα δύο γραμμών ίσης έντασης με κυματαριθμούς  $\tilde{\nu}_1$  (συμπαγής γραμμή) και  $\tilde{\nu}_2$  (διακεκομμένη γραμμή) που απέχουν μεταξύ τους  $0,1\tilde{\nu}_1$ . (β) Συμβολογράμματα για κάθε φασματική γραμμή που φαίνονται ξεχωριστά με συμπαγή και διακεκομμένη γραμμή αντίστοιχα. (γ) Προκύπτουν συμβολόγραμμα με το πρώτο μέγιστο στο  $10/\tilde{\nu}_1$ . Για την επιτυχή ανάλυση αυτών των δύο φασματικών γραμμών, είναι απαραίτητο η οπτική καθυστέρηση να έχει τουλάχιστον αυτήν την τιμή.

Εάν οι δύο γραμμές απέχουν μεταξύ τους  $\Delta\tilde{\nu}(= \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)$ , τα δύο συνημιτονοειδή κύματα στην Εικόνα 22b βγαίνουν εκτός φάσης μετά από μια καθυστέρηση  $0,5(\Delta\tilde{\nu})^{-1}$

και γίνονται συμφασικά μετά από καθυστέρηση  $(\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ . Για μία πλήρη περίοδο επομένως, απαιτείται καθυστέρηση  $(\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ . Ένα συμβολόγραμμα που μετρήθηκε μόνο μέχρι τη μισή αυτή καθυστέρηση, δεν μπορεί εύκολα να διακριθεί από το συμβολόγραμμα μιας πηγής με το προφίλ που φαίνεται στην Εικόνα 13c. Όσο πιο στενός είναι ο διαχωρισμός μεταξύ των γραμμών, τόσο μεγαλύτερη είναι η καθυστέρηση πριν τα συνημιτονοειδή κύματα γίνουν συμφασικά. Είναι επομένως προφανές ότι η φασματική ανάλυση εξαρτάται από τη μέγιστη καθυστέρηση του συμβολόμετρου. Διαισθητικά, θα μπορούσε να βγει το συμπέρασμα ότι οι δύο γραμμές θα μπορούσαν να αναλυθούν μόνο αν η καθυστέρηση αυξανόταν μέχρι το σημείο όπου οι φάσεις των δύο κυμάτων θα συνέπιπταν για πρώτη φορά μετά από τη μηδενική καθυστέρηση, δηλαδή όπου  $\delta = (\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ . Συνεπώς, αν η μέγιστη καθυστέρηση ενός συμβολόμετρου είναι  $\Delta_{max}$ , η καλύτερη ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$  που θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο συμβολόμετρο, είναι:

$$(\Delta\tilde{\nu}) = (\Delta_{max})^{-1} \quad (2.18)$$

Παρ' όλο που το συμπέρασμα αυτό προήλθε με τρόπο διαισθητικό, είναι αναγκαία και μια αυστηρότερη μαθηματική επαλήθευση αυτού του συμπεράσματος.

Περιορίζοντας τη μέγιστη καθυστέρηση του συμβολόμετρου σε  $\Delta$  εκατοστά, πολλαπλασιάζεται όλο το συμβολόγραμμα (από  $\delta = -\infty$  έως  $\delta = +\infty$ ) με μια συνάρτηση αποκοπής  $D(\delta)$ , η οποία είναι μονάδα μεταξύ  $\delta = -\Delta$  και  $+\Delta$  και μηδέν σε όλα τα άλλα σημεία, δηλαδή,

$$D(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{αν } -\Delta \leq \delta \leq +\Delta \\ 0 & \text{αν } \Delta > |\delta| \end{cases} \quad (2.19)$$

Λόγω του σχήματος αυτής της συνάρτησης, η  $D(\delta)$  καλείται συχνά στα αγγλικά συνάρτηση αποκοπής boxcar. Σε αναλογία με την εξίσωση (2.13), το φάσμα σε αυτή την περίπτωση δίνεται από την εξίσωση:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta)D(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \, d\delta \quad (2.20)$$

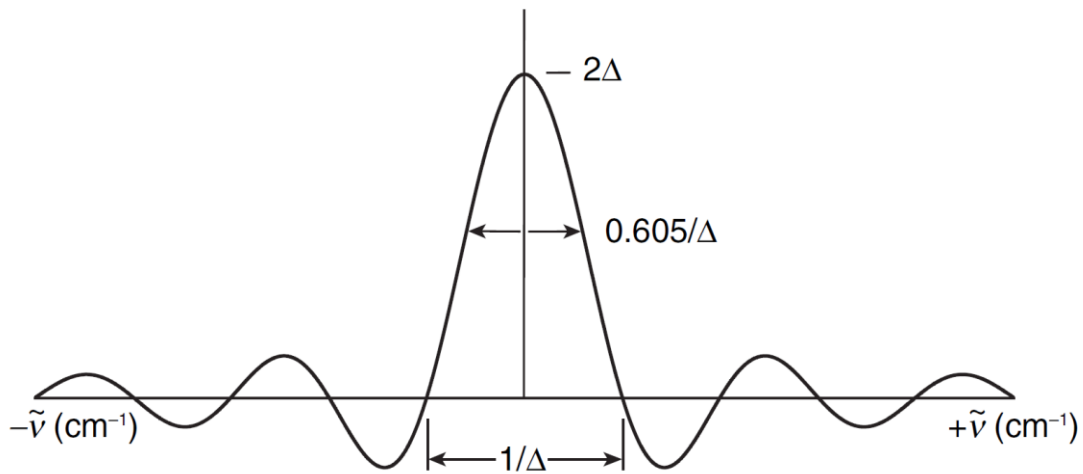
Ουσιαστικά ο μετασχηματισμός Fourier του γινομένου των δύο συναρτήσεων είναι η συνέλιξη του μετασχηματισμού Fourier κάθε συνάρτησης ξεχωριστά. Το αποτέλεσμα του γινομένου της  $S(\delta)$  με τη συνάρτηση boxcar  $D(\delta)$  είναι ένα φάσμα με μετασχηματισμό Fourier που είναι η συνέλιξη του μετασχηματισμού Fourier της  $S(\delta)$  όταν μετράται με μια απείρως μεγάλη καθυστέρηση και του μετασχηματισμού Fourier της  $D(\delta)$ . Ο μετασχηματισμός Fourier της  $S(\delta)$  είναι το πραγματικό φάσμα  $B(\tilde{\nu})$ , ενώ ο μετασχηματισμός Fourier της  $D(\delta)$ ,  $f(\tilde{\nu})$ , δίνεται από τον τύπο:

$$f(\tilde{\nu}) = 2\Delta \frac{\sin 2\pi\tilde{\nu}\Delta}{2\pi\tilde{\nu}\Delta} \equiv \text{sinc } 2\pi\tilde{\nu}\Delta \quad (2.21)$$

Αυτή η συνάρτηση φαίνεται στην Εικόνα 24. Είναι κεντραρισμένη στο σημείο  $\tilde{\nu} = 0$  και τέμνει τον άξονα  $\tilde{\nu}$  στα σημεία  $\tilde{\nu} = n/2\Delta$ , όπου  $n = 1, 2, 3, \dots$  έτσι ώστε η πρώτη τομή του άξονα να εμφανίζεται σε κυματαριθμό  $(2\Delta)^{-1}$ . Μαθηματικά, η συνέλιξη της  $B(\tilde{\nu})$  και της  $f(\tilde{\nu})$  περιγράφεται ως:



$$G(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}') f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \quad (2.22)$$

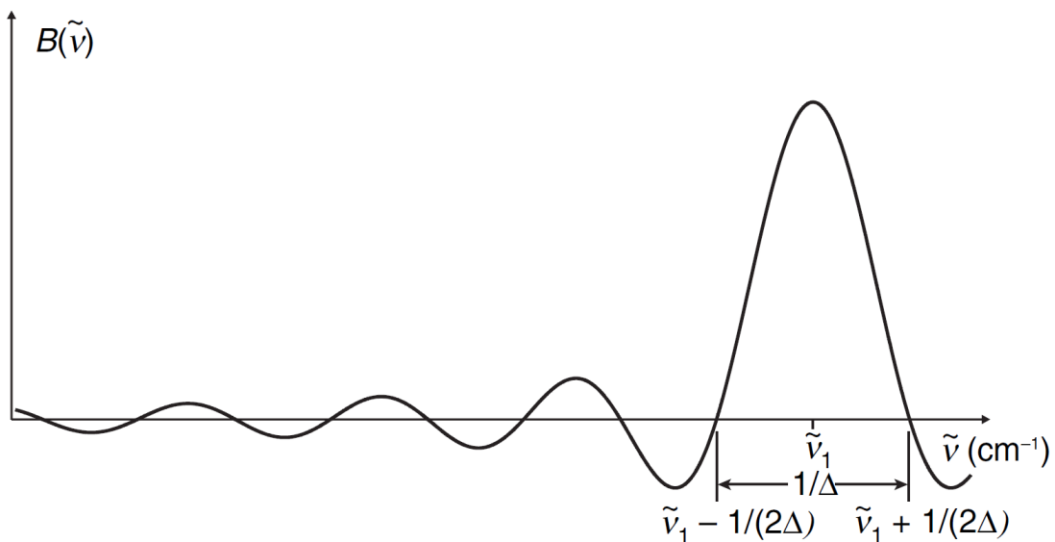


Εικόνα 24: Μετασχηματισμός Fourier μιας συνάρτησης boxcar πλάτους που εκτείνεται από  $+Δ$  ως  $-Δ$ . Αυτή η συνάρτηση έχει τη μορφή συνάρτησης  $\sin x / x$  ή  $\text{sinc } x$ .

Η  $f(\tilde{\nu})$  έχει ονομαστεί ποικιλοτρόπως, όπως συνάρτηση διαμόρφωσης οργάνου (Instrument Line Shape – ILS), συνάρτηση συσκευής ή συνάρτηση λειτουργίας, αλλά πολλές φορές προτιμάται απλά ο όρος ILS.

Όταν η συνάρτηση  $\text{sinc}$  συνελίσσεται με μία και μοναδική φασματική γραμμή κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_1$ , η γραφική της παράσταση προκύπτει από τον τύπο:

$$B(\tilde{\nu}) = 2\Delta B(\tilde{\nu}_1) \text{sinc } 2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta \quad (2.23)$$

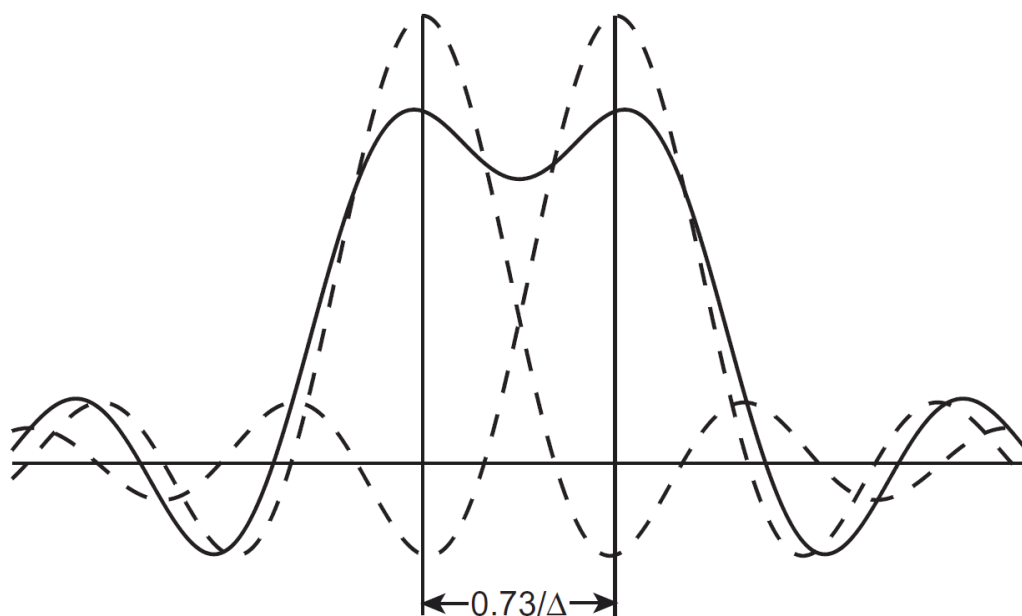


Εικόνα 25: Μετασχηματισμός Fourier ενός ημιτονοειδούς συμβολογράμματος που παράγεται από μία μονοχρωματική γραμμή κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_1$ . Η μέγιστη καθυστέρηση αυτού του συμβολογράμματος είναι  $\Delta$  εκατοστά.

Η καμπύλη παρουσιάζεται στην Εικόνα 25 και αντιπροσωπεύει την εμφάνιση μιας μόνο πολύ στενής γραμμής που μετράται συμβολομετρικά σε ανάλυση πολύ μεγαλύτερη από το μισό πλάτος της γραμμής.

Δεδομένου ότι η καμπύλη τέμνει τον άξονα των κυματαριθμών στα  $(2\Delta)^{-1} \text{ cm}^{-1}$  και στις δύο πλευρές του  $\tilde{\nu}_1$ , μπορεί να φανεί ότι δύο γραμμές οι οποίες απέχουν το διπλάσιο αυτής της απόστασης, δηλαδή κατά  $\Delta^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , μπορούν να αναλυθούν τελείως. Το αποτέλεσμα που προέκυψε νωρίτερα διαισθητικά είναι συνεπώς σωστό. Στην πραγματικότητα και δεδομένου ότι δύο γραμμές που απέχουν κατά  $\Delta^{-1}$  είναι δυνατό να αναλυθούν εντελώς, η ανάλυση πρακτικά είναι κάπως καλύτερη.

Για τον καθορισμό της πρακτικής ανάλυσης των φασματομέτρων έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά κριτήρια. Τα πιο δημοφιλή από αυτά είναι το κριτήριο Rayleigh και το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος (Full Width at Half-Height - FWHH). Το κριτήριο FWHH δηλώνει ότι δύο γραμμές ίσης έντασης και μισού πλάτους δεν διαχωρίζονται μέχρις ότου η απόσταση μεταξύ των γραμμών να είναι μεγαλύτερη από το FWHH οποιασδήποτε γραμμής. Το FWHH μιας γραμμής της οποίας το σχήμα είναι μια συνάρτηση sinc που δίνεται από την εξίσωση (2.21) είναι  $0,605 / \Delta$ , αλλά δύο γραμμές με κυματομορφές  $\text{sinc } x$  δεν αναλύονται όταν διαχωρίζονται κατά αυτήν την τιμή. Στην πράξη εμφανίζεται μια πτώση περίπου 20% εμφανίζεται όταν οι δύο γραμμές με  $\text{ILS } \text{sinc } x$ , διαχωρίζονται κατά  $0,73 / \Delta$ , όπως φαίνεται και στην παρακάτω Εικόνα.



Εικόνα 26: Το αποτέλεσμα δύο συναρτήσεων sinc των οποίων οι κορυφές απέχουν κατά  $0,73 / \Delta$ . Τα δύο φασματικά χαρακτηριστικά αναλύονται όταν υπάρχει πτώση στο κέντρο περίπου 20% από τις κορυφές.

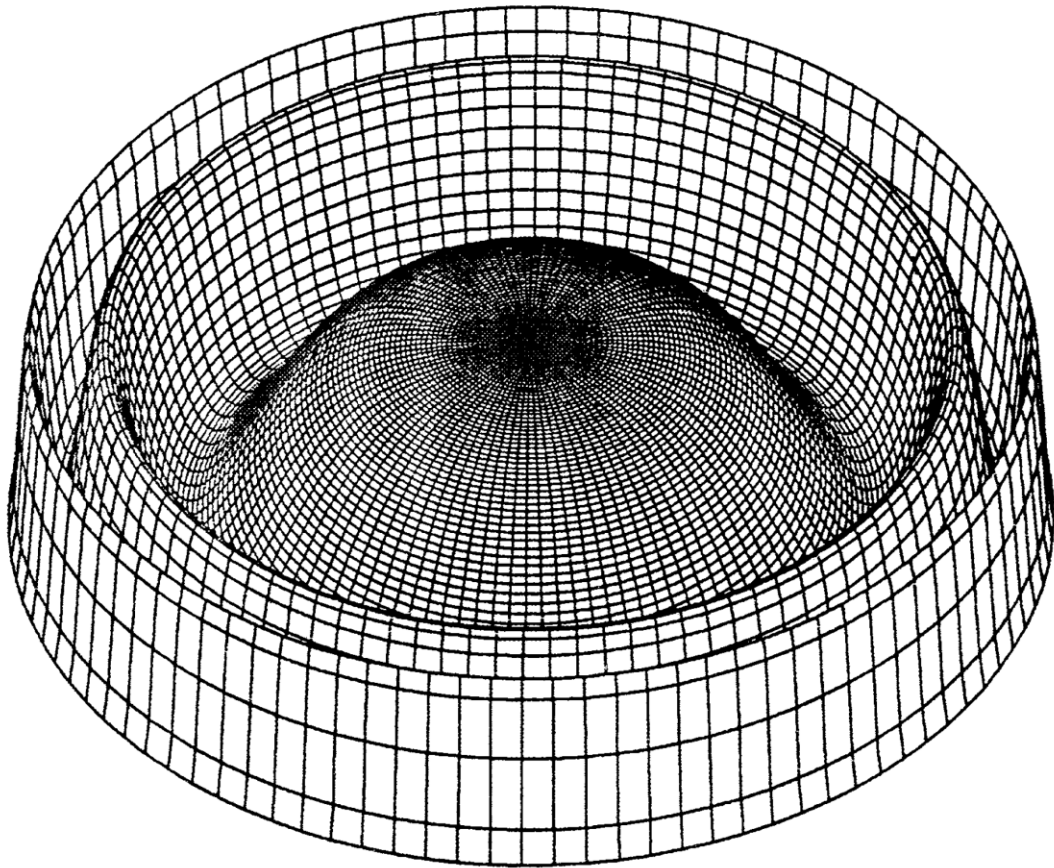
Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας δεν θα επακολουθήσει περαιτέρω επεξήγηση των κριτηρίων αυτών, γίνεται όμως σαφώς αντιληπτό ότι η πεπερασμένη ανάλυση των συσκευών FTIR δεν μπορεί να αποδώσει πλήρως το σύνολο των φασματικών χαρακτηριστικών των προς μέτρηση δειγμάτων και εφόσον υπάρχουν μείγματα, τα

επιμέρους στοιχεία μπορούν να αλλοιώνουν το ένα τα φασματικά χαρακτηριστικά του άλλου.

### 2.3.2 Απόκλιση δέσμης

Η δέσμη που διέρχεται από το συμβολόμετρο πρέπει να είναι τελείως ευθύγραμμη. Στην πράξη όμως, μια τέλεια ευθύγραμμη δέσμη μπορεί να δημιουργηθεί μόνο από μια απείρως μικρή πηγή, οπότε και δεν θα μπορούσε κανένα σήμα να μετρηθεί από τον ανιχνευτή. Για να μετρηθεί ένα σήμα στον ανιχνευτή, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια πηγή πεπερασμένου μεγέθους άρα και η ακτίνα δεν θα είναι πλέον τελείως ευθύγραμμη. Η όλη προσπάθεια έτσι επικεντρώνεται ώστε μία δέσμη με τη μεγαλύτερη δυνατή στερεά γωνία να μπορεί να περάσει μέσα από το συμβολόμετρο για να δώσει το υψηλότερο δυνατό σήμα χωρίς καμία υποβάθμιση ως προς την ανάλυση.

Αν το φως από μια μονοχρωματική πηγή περάσει από ένα συμβολόμετρο Michelson, παράγονται στο επίπεδο της εικόνας της πηγής (π.χ. της θέσης του ανιχνευτή), κροσσοί κυκλικής παρεμβολής, οι οποίοι είναι γνωστοί ως κροσσοί Haidinger. Το φαινόμενο διακρίνεται στην Εικόνα 27. Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών μεγίστων είναι μεγαλύτερη για μηδενική καθυστέρηση και η απόστασή τους μειώνεται με την αύξηση της καθυστέρησης. Όσο η καθυστέρηση αυξάνεται, η ένταση του σήματος σε οποιοδήποτε σημείο αυτού του επιπέδου μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. Αν ολόκληρη η δέσμη μπορούσε να μετρηθεί από τον ανιχνευτή, δεν θα υπήρχε καμία γενική μεταβολή της έντασης με την καθυστέρηση, και δεν θα μπορούσε να καταγραφεί κανένα συμβολόγραμμα. Έτσι, ένα άνοιγμα στο επίπεδο της πηγής, γνωστό συχνά ως παύση Jacquinet, περιορίζει την περιοχή της δέσμης στον ανιχνευτή, έτσι ώστε μόνο ο κεντρικός κροσσός του συμβολογράμματος να μπορεί να μετρηθεί. Στα φασματόμετρα FTIR χαμηλής ανάλυσης, ο ίδιος ο ανιχνευτής είναι το περιοριστικό άνοιγμα και δεν απαιτείται κάποια ξεχωριστή παύση Jacquinet.



Εικόνα 27: Σχήμα κροσσών που παρατηρείται στο κέντρο μιας μονοχρωματικής δέσμης από μια πηγή πεπερασμένου μεγέθους. Μόνο ο κεντρικός κροσσός πρέπει να παρατηρείται στην υπέρυθρη φασματομετρία μετασχηματισμού Fourier, διαφορετικά η ανάλυση του φάσματος θα υποβαθμιστεί.

Θεωρείται η διάδοση μιας μη ευθύγραμμης δέσμης μονοχρωματικού φωτός μήκους κύματος  $\lambda$  που διέρχεται μέσα από ένα συμβολόμετρο έχοντας απόκλιση μισής γωνίας  $\alpha$ . Σε μηδενική καθυστέρηση, η διαφορά διαδρομής μεταξύ της κεντρικής ακτίνας που περνάει από τα σταθερά και τα κινητά κάτοπτρα είναι μηδέν και επίσης δεν υπάρχει διαφορά διαδρομής για τις ακραίες ακτίνες. Έτσι, επιτυγχάνεται εποικοδομητική υπέρθεση και για τις δύο δέσμες. Θεωρούμε τώρα ότι ο κινητός καθρέφτης μετακινείται σε απόσταση  $l$  (Εικόνα 28). Η ακτίνα εκτός άξονα ακολουθεί μια διαδρομή προς το σημείο A. Όταν το κάτοπτρο βρίσκεται σε μηδενική καθυστέρηση, η ακτίνα ακολουθεί τη διαδρομή (path) 1, ενώ μετά την μετακίνηση του κατόπτρου, ακολουθεί τη διαδρομή 2. Πέρα από το σημείο B στη διαδρομή 1 και το σημείο C στη διαδρομή 2, οι διαδρομές των δύο ακτινών είναι ισοδύναμες. Για την ακτίνα που ακολουθεί τη διαδρομή 1, το μήκος διαδρομής AB δίνεται από:

$$AB = 2l \tan \alpha \sin \alpha \quad (2.24)$$

ή αλλιώς εφαρμόζοντας απλή τριγωνομετρική ταυτότητα:

$$AB = 2l \frac{\sin^2 \alpha}{\cos \alpha} \quad (2.25)$$

Για την ακτίνα που ακολουθεί τη διαδρομή 2, το μήκος διαδρομής AC δίνεται από:



Αν το  $\alpha$  είναι μικρό ( $< 0.1$ ) τότε:

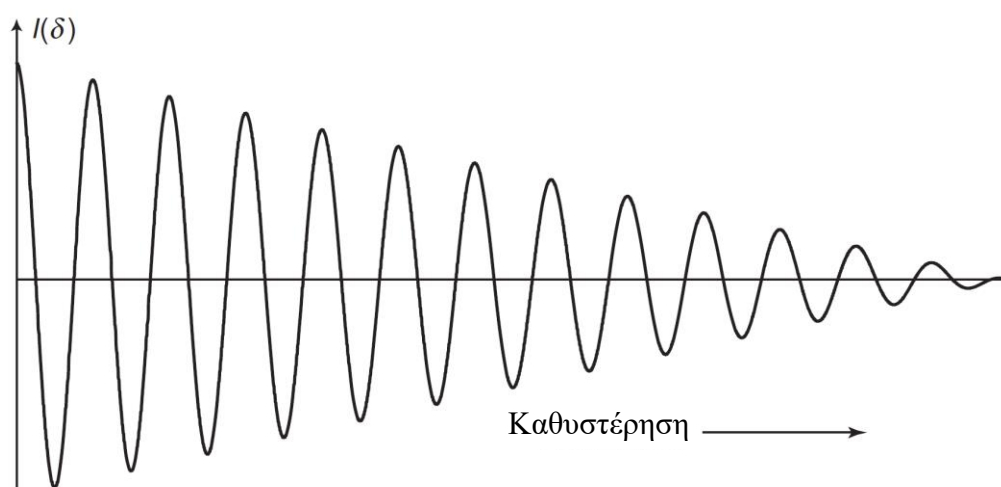
$$1 - \cos \alpha \sim \frac{1}{2} \alpha^2 \quad (2.30)$$

Επομένως:

$$x \sim 2l \cdot \frac{1}{2} \alpha^2 = l \alpha^2 \quad (2.31)$$

Καθώς το  $l$  αυξάνεται, η εξωτερική ακτίνα θα είναι για πρώτη φορά εκτός φάσης με την κεντρική ακτίνα όταν:

$$x = \frac{1}{2} l \quad (2.32)$$



Εικόνα 29: Η εμφάνιση του συμβολογράμματος μιας δέσμης μονοχρωματικής ακτινοβολίας που αποκλίνει γρήγορα καθώς περνάει από το συμβολόμετρο.

Σε αυτό το σημείο, εξαφανίζεται τελείως η αντίθεση των κροσσών στον ανιχνευτή, και οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση του  $l$  δεν θα προσθέσει άλλες πληροφορίες στο συμβολόγραμμα (Εικόνα 29). Η καθυστέρηση  $2l$  μας δίνει την υψηλότερη ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$  που μπορεί να επιτευχθεί με τη δεδομένη ημίσεια γωνία  $\alpha$  για μήκος κύματος  $\lambda$  (ή κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ ). Λόγω της εξίσωσης (2.18), το  $(2l)^{-1}$  είναι ίσο με την ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$ . Η αντίθεση των κροσσών θα είχε προφανώς χαθεί σε μικρότερες καθυστερήσεις εάν ο κυματαριθμός  $\tilde{\nu}$  αυξανόταν. Επομένως, εάν πρέπει να επιτευχθεί μια ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$  για όλους τους κυματαριθμούς σε ένα φάσμα που μετράται μεταξύ 0 και  $\tilde{\nu}_{max}$   $\text{cm}^{-1}$ , η μεγαλύτερη ημίσεια γωνία δέσμης,  $\alpha_{max}$ , που μπορεί να περάσει μέσα από το συμβολόμετρο δίνεται από:

$$l \alpha^2 = \frac{\alpha^2}{2(\Delta\tilde{\nu})} = \frac{1}{2\tilde{\nu}_{max}} \quad (2.33)$$

Συνεπώς:

$$\alpha_{max} = \left( \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

Η μέγιστη στερεά γωνία που μπορεί να γίνει αποδεκτή είναι ως εκ τούτου:

$$\Omega_{max} = 2\pi\alpha^2 = 2\pi \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}} \text{ steradians} \quad (2.35)$$

Από την τελευταία εξίσωση μπορεί να φανεί ότι η στερεά γωνία της ακτίνας που διέρχεται από το συμβολόμετρο πρέπει να μειώνεται κάθε φορά που αυξάνεται η ανάλυση (δηλ. μειώνεται το  $\Delta\tilde{\nu}$ ). Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως μειώνοντας τη διάμετρο της παύσης Jacquinet που είναι τοποθετημένη στην εστία της δέσμης.

Εκτός από τον καθορισμό ενός ορίου για την ανάλυση που μπορεί να επιτευχθεί, η απόκλιση της δέσμης συμβάλλει επίσης στη μετατόπιση του κυματαριθμού μιας υπολογιζόμενης φασματικής γραμμής από την πραγματική του τιμή. Θεωρούνται τα συμβολογράμματα λόγω της κεντρικής και των εξωτερικών ακτίνων από μία μονοχρωματική πηγή. Το φαινομενικό μήκος κύματος του συμβολογράμματος για την εξωτερική ακτίνα είναι μικρότερο από αυτό της κεντρικής ακτίνας (Εικόνα 28). Για μια συγκεκριμένη απόκλιση ημίσειας γωνίας  $\alpha$ , η διαφορά διαδρομής μεταξύ της κεντρικής και των εξωτερικών ακτίνων για καθυστέρηση  $\Delta$  δίνεται από την εξίσωση (2.31) ως:

$$x = \frac{1}{2}\alpha^2\Delta \quad (2.36)$$

Μεταξύ  $\delta = 0$  και  $\Delta$ , υπάρχουν η μέγιστα στο (συνημιτονοειδές) συμβολόγραμμα για την κεντρική ακτίνα, όπου:

$$\Delta = n\lambda = \frac{n}{\tilde{\nu}} \quad (2.37)$$

Για την εξωτερική ακτίνα, υπάρχει μια μειωμένη καθυστέρηση ( $\Delta - x$ ), και το ισχύον μήκος κύματος αυτής της ακτίνας λαμβάνει επομένως μια τιμή  $\lambda'$ , όπου:

$$\Delta - x = n\lambda' = \frac{n}{\tilde{\nu}'} \quad (2.38)$$

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις και αντικαθιστώντας το  $x$  από την εξίσωση (2.36):

$$\frac{\tilde{\nu}'}{\tilde{\nu}} = \frac{\Delta}{\Delta - x} = \frac{1}{1 - \alpha^2/2} \quad (2.39)$$

Αν το  $\alpha$  είναι μικρό ( $< 0.1$ ), τότε:

$$\frac{\tilde{\nu}'}{\tilde{\nu}} = 1 + \frac{1}{2}\alpha^2 \quad (2.40)$$

Οπότε:

$$\tilde{\nu}' = \tilde{\nu} \left( 1 + \frac{1}{2}\alpha^2 \right) \quad (2.41)$$

Με μια πρώτη προσέγγιση, ο κυματαριθμός της δέσμης που υπολογίζεται από το εν λόγω συμβολόγραμμα  $\tilde{\nu}''$ , είναι ο μέσος όρος των κυματαριθμών της κεντρικής και των εξωτερικών ακτίνων, δηλαδή:

$$\tilde{\nu}'' = \frac{\tilde{\nu} + \tilde{\nu}'}{2} = \tilde{\nu} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \right) = \tilde{\nu} \left( 1 + \frac{\Delta\tilde{\nu}}{4\tilde{\nu}_{max}} \right) \quad (2.42)$$

Μια πληρέστερη ανάλυση αυτής της μετατόπισης του μήκους κύματος οδηγεί σε μια υπολογιζόμενη μετατόπιση διπλάσια από αυτήν που δίνεται στην ανωτέρω εξίσωση, καθώς οι εξωτερικές ακτίνες έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά από τις κεντρικές ακτίνες στο συνολικό σήμα.

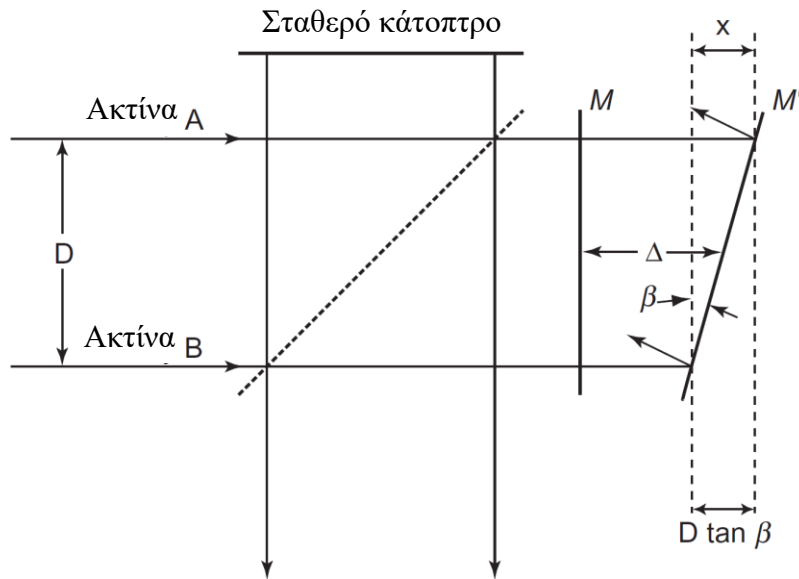
Δύο περαιτέρω συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από αυτή τη μελέτη. Τα περισσότερα σύγχρονα συμβολόμετρα ενσωματώνουν ένα λέιζερ ώστε να παράγεται ένα συμβολόγραμμα που μπορεί να ψηφιοποιηθεί σε ισοδύναμα διαστήματα καθυστέρησης. Εάν το λέιζερ αναφοράς αποκλίνει ακόμη και ελάχιστα (πράγμα που συνήθως γίνεται), ή η απόκλιση της υπέρυθρης δέσμης είναι μεγαλύτερη από εκείνη της δέσμης λέιζερ (πράγμα που πάντοτε συμβαίνει), εμφανίζεται μια μικρή μετατόπιση στους κυματαριθμούς. Επομένως, η μεγάλη ακρίβεια μήκους κύματος (κυματαριθμών) ενός φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier μπορεί να χαθεί, αν και η τετμημένη θα είναι ακόμα πολύ ακριβής. Παρ' όλα αυτά, δεδομένου ότι η μετατόπιση ποικίλει πάντα γραμμικά, είναι θεμιτό και απλό να διορθώνεται η μετατόπιση αλλάζοντας την τιμή του κυματαριθμού λέιζερ που εισάγεται στις συσκευές FTIR με μια συγκεκριμένη τιμή που προκύπτει μετά τη βαθμονόμηση με ένα κατάλληλο δείγμα. Σημειώνεται επίσης ότι ένα όργανο FTIR πρέπει να επαναβαθμονομηθεί κάθε φορά που το λέιζερ αντικαθίσταται ή αφαιρείται από το συμβολόμετρο.

Ομοίως, κάθε φορά που η ημίσεια γωνία απόκλισης της δέσμης που διέρχεται από το συμβολόμετρο αλλάζει, η κλίμακα κυματαριθμών θα μετατοπιστεί ελαφρά. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται οποτεδήποτε αλλάζει η διάμετρος του περιοριστικού ανοίγματος (που μπορεί να είναι μία παύση Jacquinet, ο ανιχνευτής, το δείγμα ή κάποιο εξάρτημα δειγματοληψίας). Σε κάποια εμπορικά διαθέσιμα φασματόμετρα, αυτή η μεταβολή στην κλίμακα τετμημένης αντισταθμίζεται στο λογισμικό του οργάνου. Μια μικρή μετατόπιση στην κλίμακα των κυματαριθμών μπορεί επίσης να εμφανιστεί όταν ένα στοιχείο δείγματος μικρότερο από την ανοικτή δέσμη του φασματόμετρου εισάγεται στο διαμέρισμα δειγμάτων ή σε ένα εξάρτημα δειγματοληψίας. Παρόμοια αποτελέσματα είναι δυνατόν να παρατηρηθούν εάν τα εξαρτήματα δειγματοληψίας δεν είναι ευθυγραμμισμένα. Λάθη στην κλίμακα κυματαριθμών εισάγονται επίσης εάν ένα δείγμα μικρής διαμέτρου δεν συγκρατείται στο κέντρο της δέσμης.

### 2.3.3 Αστοχία ευθυγράμμισης κατόπτρων

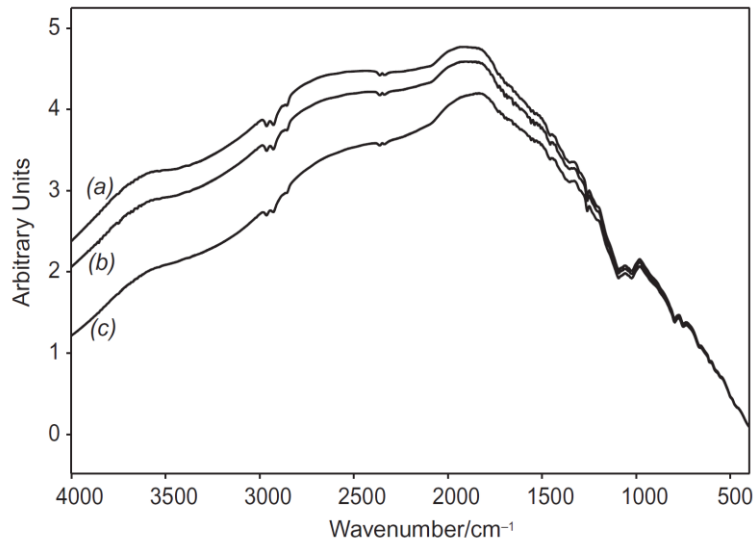
Η ποιότητα των φασμάτων που μετρούνται με συμβολόμετρα Michelson εξαρτώνται τόσο από την ευθυγράμμιση του σταθερού κατόπτρου σε σχέση με το κινούμενο κάτοπτρο και ακόμη από το πόσο ακριβές διατηρείται το επίπεδο του κινούμενου κατόπτρου κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Αυτά τα σφάλματα ανακρίβειας αναλύονται στην παρούσα και την επόμενη ενότητα αντίστοιχα.





Εικόνα 30: Επίδραση της αλλαγής του επιπέδου του κινούμενου κατόπτρου ενός συμβολόμετρου κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης. Οι ακτίνες A και B αντιπροσωπεύουν τις εξωτερικές ακτίνες της ευθύγραμμης δέσμης που διέρχεται από το συμβολόμετρο και το  $\beta$  είναι η γωνία κλίσης του επιπέδου του κινούμενου κατόπτρου.

Αν το κινούμενο κάτοπτρο συγκρατείται σε διαφορετική γωνία από το σταθερό κάτοπτρο σε σχέση με το επίπεδο του διαχωριστή δέσμης (beamsplitter), η δέσμη στο κινούμενο κάτοπτρο θα χτυπήσει το επίπεδο του ανιχνευτή σε διαφορετική θέση από τη δέσμη που έφτασε μέσω του σταθερού κατόπτρου (βλέπε Εικόνα 30). Θεωρούνται οι ομόκεντροι δακτύλιοι (κροσσοί) που σχηματίζουν την εικόνα μιας πηγής στον ανιχνευτή (Εικόνα 27). Εάν οι εικόνες από τα σταθερά και τα κινούμενα κάτοπτρα δεν είναι κεντραρισμένες στο ίδιο σημείο του ανιχνευτή, η διαφορά των κροσσών μπορεί να αλλάξει δραστικά. Δεδομένου ότι η διάμετρος κάθε δακτυλίου εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος από μία πολυχρωματική πηγή θα επηρεαστεί περισσότερο από ότι ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος.



Εικόνα 31: Τα φάσματα μιας δέσμης που μετρήθηκαν όταν (α) το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου ήταν σε καλή ευθυγράμμιση με το κινούμενο κάτοπτρο, (β) το σταθερό κάτοπτρο εμφάνιζε μία ελαφριά αστοχία ευθυγράμμισης και (γ) το σταθερό κάτοπτρο είχε μεγάλο σφάλμα ευθυγράμμισης.

Αυτό το φαινόμενο απεικονίζεται στην Εικόνα 31. Επιδεικνύονται φάσματα μονής δέσμης από μία συνεχή πηγή για τα οποία τα δύο κάτοπτρα στο συμβολόμετρο έχουν (α) καλή ευθυγράμμιση, (β) μικρό σφάλμα ευθυγράμμισης και (γ) μεγάλο σφάλμα ευθυγράμμισης. Όσο η ευθυγράμμιση του σταθερού κατόπτρου υποβαθμίζεται, τόσο το σήμα σε υψηλούς κυματαριθμούς (χαμηλά μήκη κύματος) μειώνεται. Όταν το συμβολόμετρο είναι κακώς ευθυγραμμισμένο, τότε όλες οι πληροφορίες στους υψηλούς κυματαριθμούς χάνονται. Για να ληφθούν καλά φάσματα σε μικρά μήκη κύματος, είναι ζωτικής σημασίας να διατηρούνται τα κάτοπτρα του συμβολόμετρου σε καλή ευθυγράμμιση.

Η ευθυγράμμιση των κατόπτρων ενός συμβολόμετρου είναι σχεδόν πάντα απαραίτητη όταν ο διαχωριστής δέσμης αλλάζει ή αντικαθίσταται. Είναι επίσης αναγκαίο σε μακρά χρονικά διαστήματα να γίνεται προσπάθεια για βελτίωση της απόδοσης όταν παρατηρείται μείωση της έντασης στις υψηλές συχνότητες του φάσματος. Μερικά σύγχρονα φασματομέτρα εκτελούν αυτή την εργασία αυτόματα. Η ευθυγράμμιση γενικά πραγματοποιείται ρυθμίζοντας το επίπεδο του σταθερού κατόπτρου ή το επίπεδο του διαχωριστή δέσμης, έτσι ώστε η γωνία μεταξύ του επιπέδου του σταθερού κατόπτρου και του επιπέδου του διαχωριστή να είναι ακριβώς η ίδια με αυτήν του κινούμενου κατόπτρου.

### 2.3.4 Αστοχία κινούμενου κατόπτρου

Η ποιότητα του μηχανισμού κίνησης του κινούμενου κατόπτρου καθορίζει τελικά εάν ένα συγκεκριμένο συμβολόμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση ενός φάσματος με ανάλυση που αντιστοιχεί στην μέγιστη καθυστέρηση του συμβολόμετρου. Η ανάλυση ενός φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier καθορίζεται από τη μέγιστη καθυστέρηση μόνο εάν τα επίπεδα των καθρεπτών παραμένουν σε καλή ευθυγράμμιση καθ' όλη τη διάρκεια της σάρωσης και αν η δέσμη που διέρχεται από το συμβολόμετρο είναι επαρκώς ευθυγραμμισμένη.

Το αποτέλεσμα ενός μηχανισμού κίνησης που δεν επιτρέπει το επίπεδο του κινούμενου κατόπτρου του συμβολόμετρου να διατηρήσει τη γωνία του σε σχέση με το επίπεδο του διαχωριστή δέσμης (beamsplitter) είναι κάπως ανάλογο με την επίδραση της απόκλισης δέσμης που αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα. Στην περίπτωση μιας εσφαλμένης κίνησης του κατόπτρου ωστόσο, δημιουργείται μια διαφορά οπτικής διαδρομής μεταξύ των δύο εξωτερικών ακτίνων της δέσμης που διέρχεται από το συμβολόμετρο αντί για μια διαφορά διαδρομής μεταξύ των εξωτερικών ακτίνων και της κεντρικής ακτίνας.

Θεωρείται η επίδραση μιας κλίσης ενός κατόπτρου κατά β ακτίνια σε μια ευθύγραμμη δέσμη ακτινοβολίας μήκους κύματος λ και διαμέτρου D (σε εκατοστά) (βλ. Εικόνα 30). Η αύξηση της καθυστέρησης x, για την ανώτερη ακτίνα (A) σε σχέση με την κάτω ακτίνα (B) είναι:

$$x = 2D \tan \beta \quad (2.43)$$

Εάν το β είναι μικρό (< 0.1), τότε:

$$x = 2D\beta \quad (2.44)$$

Η απώλεια της διαμόρφωσης των κροσσών αρχίζει να γίνεται εμφανής όταν  $x \sim 0,1\lambda$ . Έτσι, για να εξασφαλίσουμε ότι δεν εμφανίζεται υποβάθμιση της ανάλυσης κατά τη διάρκεια της σάρωσης, πρέπει:

$$x < \frac{\lambda_{min}}{10} = \frac{1}{10\tilde{\nu}_{max}} \quad (2.45)$$

Άρα:

$$\beta < \frac{1}{20D\tilde{\nu}_{max}} \quad (2.46)$$

όπου  $\tilde{\nu}_{max}$  είναι ο μεγαλύτερος κυματαριθμός στο φάσμα.

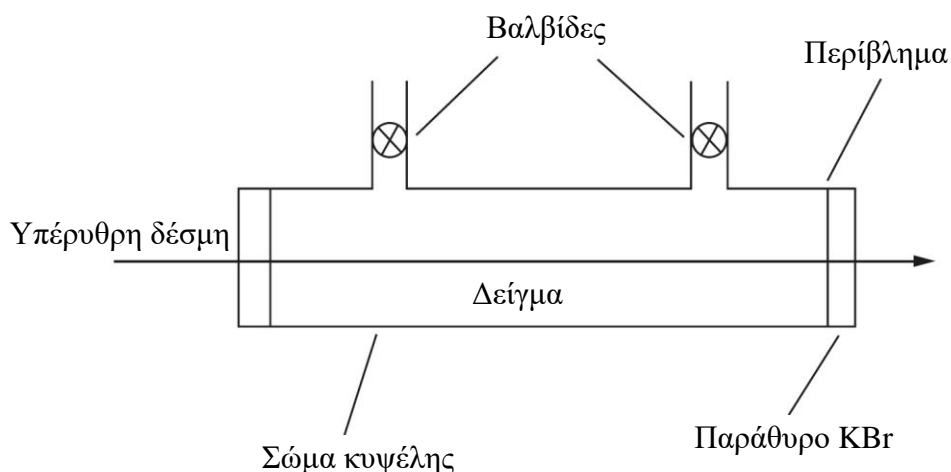
Για ένα φασματόμετρο μέσης υπέρυθρης ζώνης ακτινοβολίας με  $D = 5 \text{ cm}$  και  $\tilde{\nu}_{max} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ , το β πρέπει να είναι μικρότερο από 2,5 μrad καθ' όλη τη διάρκεια της σάρωσης. Σφάλμα ευθυγράμμισης του κινούμενου κατόπτρου σε σχέση με το σταθερό κάτοπτρο μεγαλύτερο από αυτήν την τιμή θα οδηγήσει σε απώλεια της ανάλυσης. Η ευκολία της επίτευξης τόσο μικρών ανοχών σε μεγάλες καθυστερήσεις είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που οδήγησε στην ταχεία ανάπτυξη της φασματομετρίας FTIR.

Αν διαπιστωθεί ότι η ανάλυση έχει υποβαθμιστεί λόγω κλίσης του κατόπτρου, το σφάλμα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με μείωση της διαμέτρου της δέσμης. Για παράδειγμα, εάν η επιθυμητή ανάλυση δεν επιτυγχάνεται στην περιοχή πάνω από τα  $2000 \text{ cm}^{-1}$  σε συμβολόμετρο με  $D = 5 \text{ cm}$ , τότε η δέσμη μπορεί να μικρύνει ώστε η διάμετρος να γίνει 2,5 cm. Όταν ωστόσο η διάμετρος της δέσμης μικραίνει τόσο πολύ, η ποσότητα ενέργειας που φτάνει στον ανιχνευτή μειώνεται ανάλογα με τη διάμετρο της δέσμης (στην προκειμένη υποτετραπλασιάζεται) και το SNR του φάσματος επίσης μειώνεται με την ίδια αναλογία.

# Κεφάλαιο 3 - Αρχές Ανάλυσης Αερίων με Μέθοδο FTIR

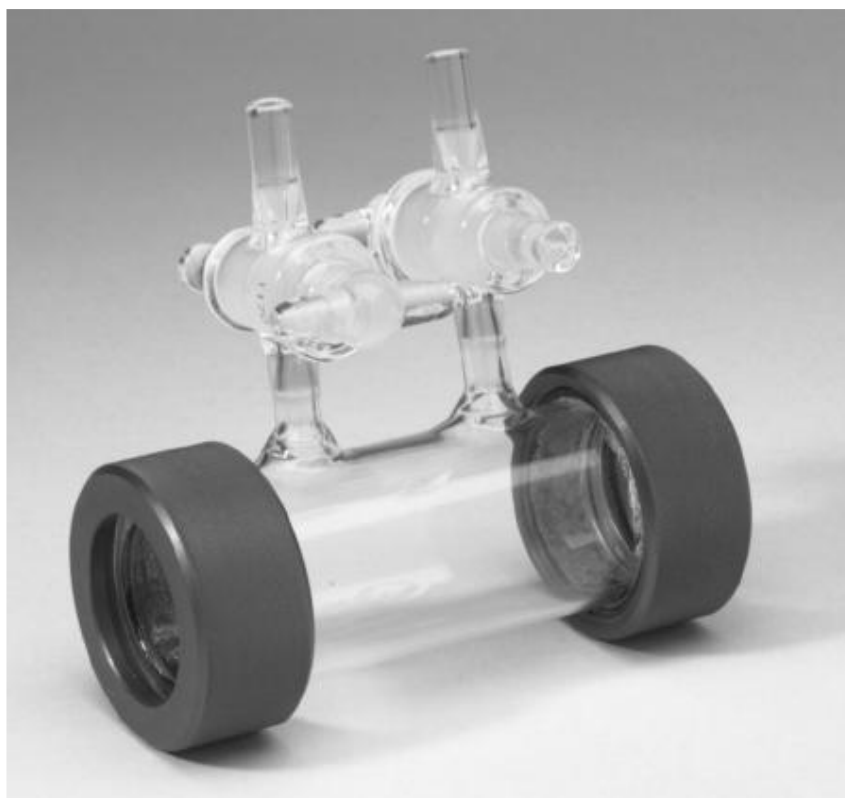
## 3.1 Γενικά

Φάσματα των αερίων και των ατμών είναι δυνατόν να μετρηθούν χρησιμοποιώντας την υπέρυθη φασματοσκοπία. Τα αέρια είναι πολύ πιο αραιά από τα υγρά και τα στερεά και συνεπώς χρειάζονται περισσότερο μήκος διαδρομής για να ληφθούν αξιοποιήσιμα φάσματα. Για τα στερεά και τα υγρά, μήκη διαδρομής της τάξεως των μικρομέτρων είναι συνήθως επαρκή. Για τα αέρια, μπορεί να είναι απαραίτητο μήκος διαδρομής της τάξης των μέτρων ή σε περιπτώσεις ακόμα και χιλιομέτρων για ένα καλό αποτέλεσμα. Για υψηλές συγκεντρώσεις αερίων (πάνω από 1%) τα δείγματα συχνά αναλύονται χρησιμοποιώντας έναν λεγόμενο "θάλαμο (ή κυψέλη) 10 cm", διάγραμμα του οποίου εμφανίζεται κάτωθι.



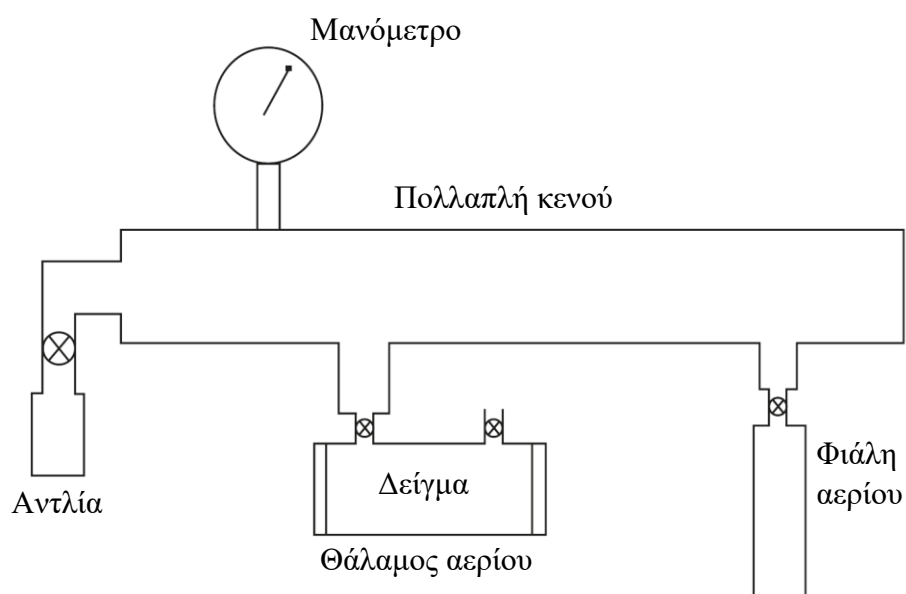
Εικόνα 32: Διάγραμμα θαλάμου (ή κυψέλης) αερίων των 10 cm.

Όπως υποδηλώνει το όνομά τους, οι συγκεκριμένοι θάλαμοι έχουν μήκος διαδρομής 10 cm και συνήθως γυάλινο ή μεταλλικό σώμα. Διαφανή στο υπέρυθρο φως παράθυρα από KBr ή άλλο υλικό που είναι τοποθετημένα σε κάθε άκρο του θαλάμου σφραγίζουν το αέριο, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν στη δέσμη υπέρυθρων να περάσει. Τα παράθυρα μπορεί να είναι μονίμως προσκολλημένα στο σώμα του θαλάμου ή μπορεί να σφραγίζονται χρησιμοποιώντας ένα δακτύλιο συγκράτησης και ένα παρέμβυσμα. Το τελευταίο επιτρέπει την αποσυναρμολόγηση του θαλάμου για καθαρισμό ή εισαγωγή δειγμάτων. Οι βαλβίδες στην κυψέλη επιτρέπουν την είσοδο και την έξοδο αερίων. Μια εικόνα ενός θαλάμου αερίων των 10 cm φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 33: Θάλαμος αερίου 10 εκατοστόν με γυάλινο σώμα, παράθυρα KBr σφραγισμένα με παρέμβυσμα (τσιμούχα), δακτυλίους συγκράτησης και υαλοβαλβίδες.

Τα αέρια που περιέχονται ήδη σε ένα δοχείο, όπως για παράδειγμα σε μια φιάλη αερίου, εισάγονται στους θαλάμους αερίων χρησιμοποιώντας μια πολλαπλή κενού, διάγραμμα της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 34.



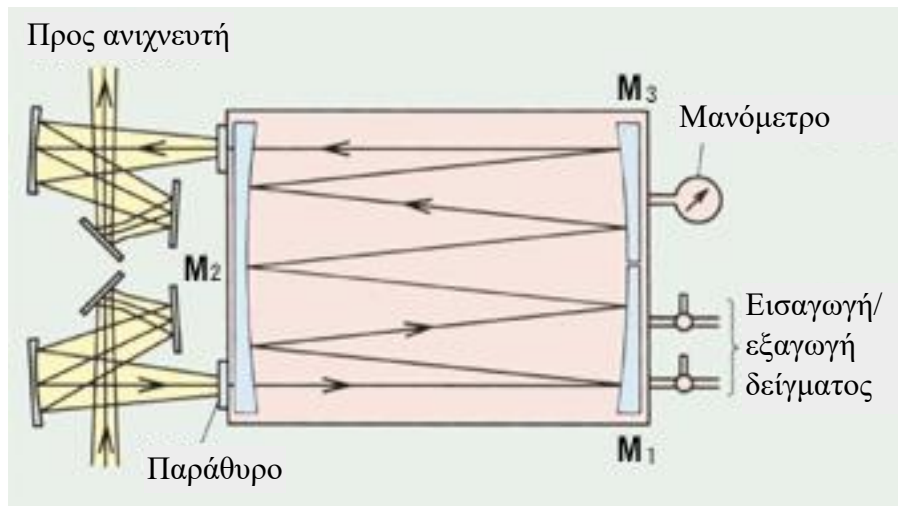
Εικόνα 34: Πολλαπλή κενού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πλήρωση και την εκκένωση θαλάμων αερίων FTIR.

Μια τυπική πολλαπλή διαχείρισης αερίου αποτελείται από μια αντλία κενού, βαλβίδες, κατάλληλους υδραυλικούς αγωγούς και έναν μετρητή πίεσης. Το δείγμα αερίου ή ατμού περιέχεται σε μια μποτίλια, γυάλινη φιάλη ή κύλινδρο αερίου και συνδέεται υδραυλικά στην πολλαπλή. Για την εισαγωγή ενός δείγματος στην κυψέλη αερίου, η πολλαπλή εκκενώνεται και στη συνέχεια η βαλβίδα που οδηγεί στο θάλαμο ανοίγει για να μπορεί επίσης να εκκενωθεί. Η βαλβίδα στην αντλία κενού στη συνέχεια κλείνει και η βαλβίδα στο δοχείο που συγκρατεί το αέριο ανοίγει. Το αέριο θα εξέλθει του δοχείου και θα γεμίσει την πολλαπλή κενού και τον θάλαμο αερίου. Ο μετρητής πίεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρακολουθείται η ποσότητα του αερίου που γεμίζει την κυψέλη. Μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση, οι βαλβίδες στον θάλαμο αερίου κλείνουν και η βαλβίδα στην αντλία κενού ανοίγει ώστε να απομακρυνθεί το περισσεύον αέριο στην πολλαπλή. Ο γεμάτος θάλαμος μπορεί τώρα να τοποθετηθεί στο διαμέρισμα δειγμάτων ενός οργάνου FTIR.

Το φάσμα υποβάθρου μπορεί να εξαχθεί σε έναν κενό θάλαμο ή σε ένα θάλαμο γεμάτο με ένα διαφανές στο υπέρυθρο φως αέριο όπως το άζωτο.

Εκτός από τη μέτρηση των φασμάτων των αερίων που περιέχονται σε ένα θάλαμο, τα φάσματα αερίων της ατμόσφαιρας μπορούν να ληφθούν με ένα θάλαμο αερίων και χρησιμοποιώντας μια διαφορετική τεχνική δειγματοληψίας (grab sampling – υφαρπαγή δείγματος). Σε αυτή την τεχνική, ένας άδειος θάλαμος αερίου τοποθετείται σε ένα σημείο όπου κάποιος επιθυμεί να μετρήσει τη σύνθεση της ατμόσφαιρας, όπως σε μια καπνοδόχο, σε σωλήνα εξάτμισης ή σε χώρο εργασίας. Η βαλβίδα στην κυψέλη αερίου ανοίγει και η διαφορά πίεσης προκαλεί την είσοδο αέρα μέσα στην κυψέλη. Μόλις το δείγμα ασφαλιστεί εντός του θαλάμου, η βαλβίδα στο θάλαμο κλείνει. Η κυψέλη αερίου μεταφέρεται έπειτα στην συσκευή FTIR και το φάσμα του δείγματος μετράται. Σε καταστάσεις όπου απαιτείται η παρακολούθηση της σύνθεσης του αερίου σε πραγματικό χρόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η διαδικασία ανάλυσης ροής. Σε αυτήν την περίπτωση, το αέριο αντλείται μέσω της κυψέλης αερίου και τα φάσματα συλλέγονται με την πάροδο του χρόνου. Η διαδικασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, για την παρακολούθηση μιας χημικής αντίδρασης.

Σε πολλές εφαρμογές αερίων υπάρχει η ανάγκη να παρακολουθούνται τα αέρια σε επίπεδα ppm (parts per million) ή ppb (parts per billion). Ορισμένοι ρύποι αποτελούν κίνδυνο για την υγεία σε αυτά τα χαμηλά επίπεδα, οπότε οι συγκεντρώσεις τους στο περιβάλλον πρέπει να παρακολουθούνται. Για την ανίχνευση αερίων σε αυτά τα επίπεδα, απαιτούνται μήκη διαδρομών κλίμακας μέτρων. Φυσικά, η χρήση μιας κυψέλης αερίου που έχει, για παράδειγμα, μήκος 10 μέτρων δεν είναι πρακτική γιατί θα πάρει πολύ χρόνο ώστε το αέριο να γεμίσει τον όγκο του θαλάμου. Εκτός αυτού, υπάρχει σαφής δυσκολία τοποθέτησης και μεταφοράς σε ένα χώρο. Τοποθετώντας όμως καθρέφτες και στα δύο άκρα μιας κυψέλης αερίου, το φως μπορεί να ανακλαστεί αρκετές φορές, επιτρέποντας τη λήψη φάσματος από μια μεγάλη μήκους διαδρομή, αλλά ταυτόχρονα από ένα θάλαμο (κυψέλη) μικρού μήκους και μικρού όγκου. Ένας τέτοιος θάλαμος ονομάζεται "Λευκή Κυψέλη" (White Cell), η οποία φέρει και το όνομα του εφευρέτη της. Ένα διάγραμμα μιας λευκής κυψέλης φαίνεται στην Εικόνα 35.



Εικόνα 35: Ένα διάγραμμα "Λευκής Κυψέλης", της οποίας ο σχεδιασμός επιτρέπει θαλάμους (κυψέλες) αερίων μεγάλου μήκους διαδρομής και μικρού όγκου.

Μια λευκή κυψέλη αποτελείται από ένα σωλήνα, τυπικά κατασκευασμένο από γυαλί ή μέταλλο, με καθρέφτες σε κάθε άκρο. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 35, το ένα άκρο του θαλάμου περιέχει ένα σφαιρικό κάτοπτρο, που ονομάζεται καθρέφτης πεδίου (field mirror – M2), και το άλλο άκρο ένα ζευγάρι σφαιρικών κατόπτρων που ονομάζονται αντικειμενικοί καθρέφτες (objective mirrors – M1, M3). Τα εστιακά μήκη αυτών των κατόπτρων είναι πανομοιότυπα και ίσα με το μήκος του σωλήνα. Για παράδειγμα, μια λευκή κυψέλη μήκους ενός μέτρου απαιτεί καθρέφτες με εστιακό μήκος επίσης ενός μέτρου. Μόλις η δέσμη υπέρυθρων εισέλθει στο θάλαμο, εστιάζεται στο επίπεδο εστίασης του καθρέφτη πεδίου. Η δέσμη εκτείνεται ώστε να καλύψει ένα από τα αντικειμενικά κάτοπτρα στο άλλο άκρο της κυψέλης. Στη συνέχεια η δέσμη εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του καθρέφτη πεδίου, αντανακλάται και καλύπτει το δεύτερο αντικειμενικό κάτοπτρο. Τέλος, η δέσμη εστιάζεται στο επίπεδο εστίασης του καθρέφτη πεδίου, και στη συνέχεια εξέρχεται του θαλάμου. Κατά το ελάχιστο λοιπόν, η υπέρυθρη δέσμη διασχίζει το μήκος της κυψέλης τέσσερις φορές πριν την έξοδό της. Επομένως, και το ελάχιστο μήκος διαδρομής για κάθε λευκή κυψέλη είναι τέσσερις φορές το μήκος της. Σε ορισμένες λευκές κυψέλες είναι δυνατή η ρύθμιση της θέσης των αντικειμενικών κατόπτρων, ώστε να αυξηθεί ο αριθμός των διελεύσεων της δέσμης διαμέσου της κυψέλης σε πολλαπλάσια του τέσσερα. Έτσι, είναι δυνατά 4 περάσματα, 8 περάσματα, 12 περάσματα κλπ. Αυτό επιτρέπει μεγάλα μήκη διαδρομής να είναι εφικτά με ένα σχετικά μικρό και συμπαγές θάλαμο. Μια εικόνα ενός ζεύγους μικρού μήκους και όγκου, πολλαπλών διελεύσεων και μεγάλου μήκους διαδρομής λευκών κυψελών με γυάλινα σώματα φαίνεται παρακάτω.



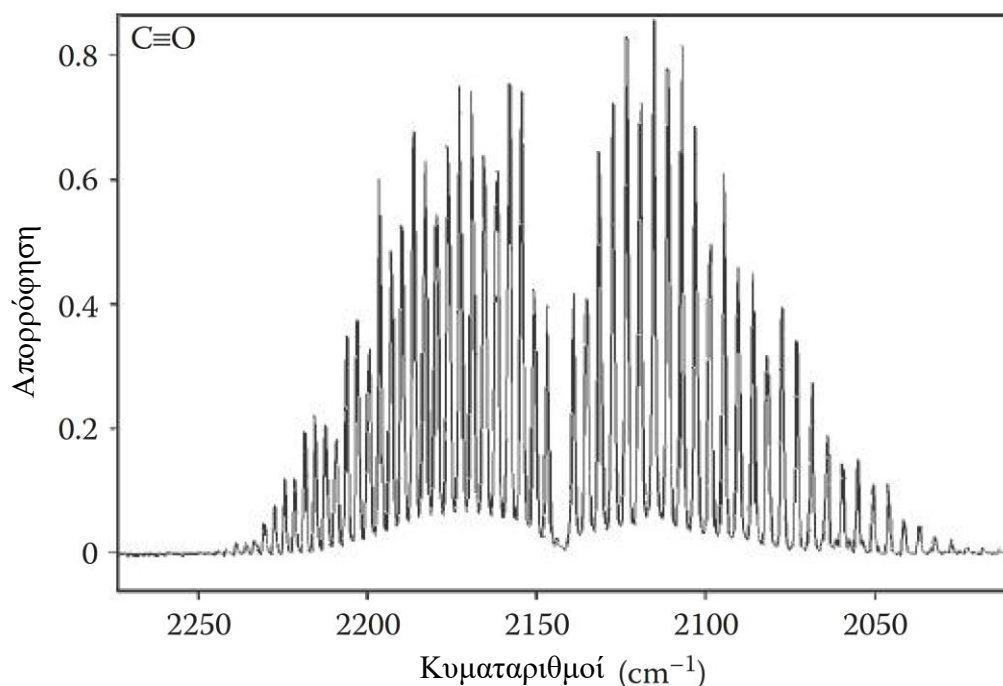
*Εικόνα 36: Ζεύγος μικρών διαστάσεων, πολλαπλών διελεύσεων και μεγάλου μήκους διαδρομής λευκών κυψελών με γυάλινα σώματα.*

Οι κυψέλες της ανωτέρω φωτογραφίας δύναται να στερεωθούν πάνω στη βάση του θαλάμου δειγματοληψίας των περισσότερων συσκευών FTIR, με την κυψέλη να βρίσκεται εκτός του θαλάμου δειγματοληψίας. Κυψέλες με αυτή τη διαμόρφωση και με μήκη διαδρομής μέχρι 16 μέτρα ή και περισσότερο είναι εμπορικά διαθέσιμες. Έχουν κατασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί λευκές κυψέλες μήκους διαδρομής έως και ενός χιλιομέτρου. Οι λευκές κυψέλες μπορούν να θερμανθούν ή να ψυχθούν εάν απαιτείται για ένα δείγμα και μπορούν να κατασκευαστούν από αδρανή υλικά για ανάλυση διαβρωτικών αερίων.

Τα φάσματα της αέριας φάσης ενός υλικού φαίνονται τελείως διαφορετικά από τα φάσματα της στερεάς και της υγρής φάσης. Τα μόρια στην αέρια φάση διαχωρίζονται σε μεγάλες αποστάσεις και όχι μόνο δονούνται, αλλά περιστρέφονται επίσης. Τα μόρια σε δείγματα υγρής και στερεής φάσης είναι πολύ κοντά μεταξύ τους για να περιστρέφονται ελεύθερα. Τόσο η δονητική όσο και η περιστροφική ενέργεια στα μόρια είναι κβαντισμένες. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια έχουν αυτό που ονομάζονται «ισομετρικά επίπεδα ενέργειας». Όταν ένα μόριο αέριας φάσης απορροφά φως μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας, προωθείται από ένα συγκεκριμένο επίπεδο περιστροφικής ενέργειας μιας χαμηλής δονητικής στάθμης σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο περιστροφικής ενέργειας στην κατάσταση διέγερσης της δονητικής στάθμης. Στην πράξη υπάρχουν χαρακτηριστικά στα φάσματα των αερίων, τα οποία δεν υπάρχουν στα



φάσματα των στερεών και των υγρών. Αυτό διακρίνεται και στο φάσμα αερίου φάσης του μονοξειδίου του άνθρακα ( $C\equiv O$ ) που φαίνεται στην Εικόνα 37.



Εικόνα 37: Το υπέρυθρο φάσμα μονοξειδίου του άνθρακα, η λήψη του οποίου έγινε σε 10 cm κυψέλη αερίου. Σημειώνεται ο μεγάλος αριθμός και η στενότητα των κορυφών.

Η σειρά των κορυφών σε αυτό το φάσμα περιλαμβάνει αυτό που ονομάζεται «ενιαία ισομετρική ζώνη». Παρατηρείται ότι οι κορυφές της Εικόνας 37 είναι σχετικά στενές. Το πλάτος της κορυφής στα υπέρυθρα φάσματα καθορίζεται, μεταξύ άλλων, από τη δύναμη των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών μορίων. Στην αέρια φάση, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι αδύναμες, επειδή τα μόρια απέχουν μεταξύ τους, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία στενών ζωνών. Αν το  $C\equiv O$  συμπυκνωθεί στην υγρή φάση και μετρηθεί το υπέρυθρο φάσμα του, η σειρά των κορυφών θα συνενωθεί σε μία ευρεία κορυφή με κέντρο κοντά στα  $2142\text{ cm}^{-1}$ . Έτσι, παρά τις διαφορές τους, υπάρχει μια σχέση μεταξύ των φασμάτων της αέριας φάσης και της φάσης συμπύκνωσης.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από τη λήψη φασμάτων των αερίων και των ατμών, οι κυψέλες αερίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη λήψη φασμάτων από ατμούς που εκπέμπονται από στερεά και υγρά. Αν το δείγμα ενδιαφέροντος περιέχεται σε ένα σφραγισμένο δοχείο, η πολλαπλή κενού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντλήσει ατμούς από το δείγμα μέσα στη κυψέλη αερίου. Εναλλακτικά, εάν διατίθεται μια κυψέλη αερίου με αφαιρούμενα παράθυρα, όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 33, το στερεό ή υγρό μπορεί να τοποθετηθεί στο θάλαμο, έπειτα ο τελευταίος να σφραγιστεί και η υπέρυθρη δέσμη να διέλθει μέσω του ατμού πάνω από το δείγμα.

## 3.2 Μετασχηματισμός Fourier

Πριν από το 1966, οι φασματοσκόποι που μετρούσαν τα φάσματα συμβολομετρικά χρησιμοποιούσαν τον ίδιο βασικό αλγόριθμο για τους υπολογισμούς τους. Αυτός αφορούσε στη χρήση αυτού που είναι τώρα γνωστός ως κλασικός, συμβατικός ή διακριτός μετασχηματισμός Fourier. Αν και αληθεύει ότι σήμερα ελάχιστα χρησιμοποιείται αυτός ο αλγόριθμος έναντι των σημαντικών πλεονεκτημάτων ταχύτητας που επιτυγχάνεται με τη χρήση της τεχνικής του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier, η κατανόηση του συμβατικού μετασχηματισμού Fourier οδηγεί σε μια καλύτερη κατανόηση της πιο προηγμένης τεχνικής.

Η έννοια του κλασικού μετασχηματισμού Fourier είναι αρκετά απλή στην κατανόηση. Ως παράδειγμα, θεωρείται η περίπτωση ενός συνημιτονοειδούς συμβολογράμματος, ψηφιοποιημένου σε ίσα διαστήματα. Για την εκτέλεση του κλασικού μετασχηματισμού Fourier, απλά πολλαπλασιάζεται κάθε σημείο με το αντίστοιχο σημείο ενός αναλυτικού κύματος συνημίτονου με μοναδιαίο πλάτος και προστίθενται οι τιμές που προκύπτουν. Για κάθε αναλυτικό κύμα του οποίου η συχνότητα είναι διαφορετική από εκείνη του συνημιτονοειδούς συμβολογράμματος, το άθροισμα θα είναι μηδέν (δηλ. τα δύο κύματα είναι ορθογώνια). Αν οι συχνότητες του συμβολογράμματος και του αναλυτικού κύματος είναι ίδιες, το αποτέλεσμα θα είναι ένας μεγάλος θετικός αριθμός, δεδομένου ότι σε κάθε σημείο που το συμβολόγραμμα παίρνει μια θετική τιμή, το αναλυτικό κύμα θα είναι επίσης θετικό, και αντίστροφα. Το μέγεθος του αθροίσματος θα είναι ανάλογο με το πλάτος του συνημιτονοειδούς συμβολογράμματος.

Για ένα αναλυτικό κύμα του οποίου η συχνότητα είναι πολύ κοντά σε εκείνη του μονοχρωματικού συμβολογράμματος, απαιτείται μεγαλύτερη καθυστέρηση ώστε το αποτέλεσμα να λάβει μηδενική τιμή από ό,τι αν οι συχνότητες των αναλυτικών κυμάτων απέχουν πολύ από εκείνες του συμβολογράμματος. Στην πραγματικότητα, αν η συχνότητα του αναλυτικού κύματος αυξάνεται βαθμιαία σε σχέση με εκείνη του συμβολογράμματος, δεν είναι πολύ δύσκολο να φανταστεί κανείς γραφικά το αποτέλεσμα, αφού θα παρατηρείται μείωση από έναν μεγάλο θετικό αριθμό (όπως είδαμε σε προηγούμενη ενότητα), πέρασμα από το μηδέν και συνέχιση σε αρνητικές τιμές οπότε και στη συνέχεια θα ταλαντεύεται μεταξύ αρνητικών και θετικών τιμών των οποίων το πλάτος μειώνεται όσο η διαφορά της συχνότητας μεταξύ του συμβολογράμματος και του αναλυτικού κύματος αυξάνεται. Οπτικά, αυτό το μοτίβο ταλαντώσεων φαίνεται στην Εικόνα 25.

Εξετάζεται τώρα ο κλασικός μετασχηματισμός Fourier από μια πιο μαθηματική βάση, θεωρώντας την περίπτωση ενός συμμετρικού συμβολογράμματος που έχει μετρηθεί από το μηδενικό σημείο καθυστέρησης. Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (2.13), όπου το  $A(\delta)$  αντιπροσωπεύει οποιαδήποτε συνάρτηση αποκοπής [που έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα ως  $D(\delta)$ ] μπορεί να γραφεί λόγω της συμμετρίας του συμβολογράμματος γύρω από το σημείο μηδενικής καθυστέρησης ως:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta)A(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \, d\delta \quad (3.1)$$

Με βάση το κριτήριο δειγματοληψίας Nyquist, αν το σήμα ψηφιοποιηθεί με ένα αρκετά μικρό διάστημα μεταξύ των σημείων δεδομένων, δεν θα χαθούν πληροφορίες από το αναλογικό σήμα. Το μέγιστο διάστημα δειγματοληψίας  $h$  δίνεται από:

$$2h = (\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min})^{-1} \quad (3.2)$$

Εάν έχει γίνει σωστή δειγματοληψία στο συμβολόγραμμα, το ολοκλήρωμα της παραπάνω εξίσωσης μπορεί να αντικατασταθεί με ένα άθροισμα και να υπολογιστεί η ένταση  $B'(\tilde{\nu}_1)$  για οποιονδήποτε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_1$ . Η καθυστέρηση σε οποιοδήποτε σημείο δειγματοληψίας δίνεται από το  $nh$ , όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός. Θεωρείται επίσης ότι  $S_\alpha(n)$  είναι η τιμή της μέτρησης του συμβολογράμματος σε κάθε σημείο. Τότε:

$$B'(\tilde{\nu}_1) = S_\alpha(0) + 2S_\alpha(1) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 h + 2S_\alpha(2) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 \cdot 2h + \dots + 2S_\alpha(N-1) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 (N-1)h \quad (3.3)$$

όπου  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός των σημείων δειγματοληψίας.

Επομένως:

$$B'(\tilde{\nu}) = S_\alpha(0) + 2 \sum_{k=1}^{N-1} S_\alpha(k) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 kh \quad (3.4)$$

Το παραπάνω άθροισμα εκτελείται για όλους τους κυματαριθμούς ενδιαφέροντος στο φάσμα. Δεν χρειάζεται, ωστόσο, να εκτελεστεί για όλους τους κυματαριθμούς από  $\tilde{\nu}_{min}$  έως  $\tilde{\nu}_{max}$ .

Ακόμη και για αρκετά μικρά φασματικά εύρη, ο χρόνος επεξεργασίας που απαιτείται για αυτή τη συνάρτηση μπορεί να είναι αρκετά υψηλός, ειδικά αν ο κάθε όρος συνημιτόνου υπολογίζεται μέσω σειράς. Πίνακες συνημιτόνων μπορούν να αποθηκευτούν στη μνήμη ενός υπολογιστή, αλλά αυτό δεν αποτελεί μια κατάλληλη λύση. Έχει βρεθεί ότι μια επιτυχής μέθοδος παράκαμψης αυτού του προβλήματος είναι η χρήση αναδρομικών σχέσεων, όπου μια τιμή  $\cos 2\pi\tilde{\nu}_1 kh$  μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή του  $\cos 2\pi\tilde{\nu}_1 h$ . Με αυτόν τον τρόπο, μόνο μία τιμή συνημιτόνου πρέπει να υπολογιστεί για κάθε κυματαριθμό στο φάσμα. Ο αναδρομικός τύπος Chebyshev,  $\cos(p+1)x = 2 \cos x \cos px - \cos(p-1)x$ , είναι αυτός που χρησιμοποιείται συχνότερα. Έχει αποδειχθεί ότι αν υπολογιστούν τα έξι πιο σημαντικά ψηφία του συνημιτόνου, η διαφορά μεταξύ της τιμής που υπολογίζεται από το ανάπτυγμα της αντίστοιχης σειράς και αυτής που υπολογίζεται μετά από 12.000 επαναλήψεις είναι μικρότερη από 1 στις 50.000. Το πρώτο συνημίτονο,  $\cos 2\pi\tilde{\nu}_1 h$ , υπολογίζεται από ένα ανάπτυγμα σειράς, και όλα τα συνημίτονα που ακολουθούν υπολογίζονται με τον αναδρομικό τύπο για κάθε νέα τιμή  $\tilde{\nu}_1$ . Κάθε μία από τις τιμές του  $S_\alpha(k) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 kh$  προστίθεται στο άθροισμα, και το αποτέλεσμα είναι ανάλογο με την τιμή του  $B'(\tilde{\nu}_1)$ .

Θεωρώντας  $N$  σημεία στο συμβολόγραμμα, εξετάζεται πόσοι υπολογισμοί απαιτούνται κατά τον μετασχηματισμό ενός συνημιτόνου. Για κάθε σημείο ενός φάσματος  $\tilde{\nu}_j$ , πραγματοποιούνται  $N$  πολλαπλασιασμοί για τον υπολογισμό του  $S_\alpha(k) \cos 2\pi\tilde{\nu}_1 kh$ . Για την πρόσθεση των τιμών, πρέπει να κάνουμε  $N-1$  προσθέσεις, οπότε συνολικά απαιτούνται  $2N$  υπολογισμοί για κάθε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_j$ . Για να εξεταστεί το πλήρες

φάσμα, πρέπει να αυτό να μετρηθεί τουλάχιστον για  $\frac{1}{2}N$  κυματαριθμούς. Έτσι, συνολικά, περίπου  $N^2$  υπολογισμοί είναι απαραίτητοι για τον συμβατικό μετασχηματισμό Fourier, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται ο χρόνος που απαιτείται για τον υπολογισμό της τιμής του συνημιτόνου.

Όσο ο αριθμός των προς μέτρηση σημείων αυξάνεται πέραν από 10.000 περίπου, ο χρόνος υπολογισμού για ένα φάσμα μπορεί να γίνει απαγορευτικός, ακόμη και για πολύ γρήγορους σύγχρονους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, για τους οποίους ο υπολογισμός αυτός μπορεί να διαρκέσει πολλές ώρες. Πριν από την ανάπτυξη των γρήγορων και ευρέως διαθέσιμων υπολογιστών, αυτό το πρόβλημα ήταν ιδιαίτερα ενοχλητικό και δεν φαίνεται να υπήρχε κάποια λύση μέχρι περίπου το 1966. Εκείνη τη περίοδο, ο Forman δημοσίευσε ένα έγγραφο σχετικά με την εφαρμογή του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier (Fast Fourier Transform - FFT) στη φασματομετρία FTIR. Αυτή η τεχνική βέβαια είχε περιγραφεί στη βιβλιογραφία από τους Cooley και Tukey ένα χρόνο νωρίτερα. Αυτός ο αλγόριθμος επέκτεινε τη χρήση της φασματομετρίας μετασχηματισμού Fourier ώστε να περιλαμβάνει δεδομένα υψηλής ανάλυσης σε όλες τις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος και περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

Ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier (FFT) είναι ένας αλγόριθμος που περιγράφηκε όπως προαναφέρθηκε από τους Cooley και Tukey, με τη χρήση του οποίου ο αριθμός των αναγκαίων υπολογισμών μειώθηκε δραστικά σε σύγκριση με τον κλασικό μετασχηματισμό Fourier. Για την κατανόηση του αλγορίθμου, το συμβολόγραμμα και το φάσμα θα πρέπει να θεωρηθούν ως ένα μιγαδικό ζεύγος:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu})e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (3.5)$$

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \quad (3.6)$$

Η πρώτη από τις παραπάνω εξισώσεις είναι ο μιγαδικός αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier του φάσματος που παράγει το συμβολόγραμμα.

Το σημείο εκκίνησης για τον FFT από τον συνεχή μετασχηματισμό Fourier είναι ο διακριτός μετασχηματισμός Fourier (Discrete Fourier Transform - DFT). Ο DFT ενός συμβολογράμματος  $N$  σημείων που παράγει ένα φάσμα  $N$  σημείων μπορεί να γραφεί ως:

$$B(r) = \sum_{k=0}^{N-1} S_0(k)e^{i2\pi rk/N} \quad \text{για } r = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.7)$$

όπου  $B(r)$  είναι το φάσμα που εκφράζεται σε διακριτούς κυματαριθμούς  $r$ . Ορίζεται μία παράμετρος  $W$  τέτοια ώστε:

$$W = e^{-i2\pi/N} \quad (3.8)$$

Με αντικατάσταση στην προηγούμενη εξίσωση:

$$B(r) = \sum_{k=0}^{N-1} S_0(k)W^{rk} \quad (3.9)$$

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να φανεί ότι κάθε διακριτή τιμή του  $B(r)$  απαιτεί  $N$  μιγαδικούς πολλαπλασιασμούς και  $N - 1$  μιγαδικές προσθήκες. Δεδομένου ότι υπάρχουν  $N$  όροι του  $B(r)$ , απαιτούνται  $N^2$  πολλαπλασιασμοί, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο FFT μετασχηματισμός βασίζεται στην ιδέα ότι η τελευταία εξίσωση μπορεί να εκφραστεί σε γενική μορφή πίνακα, και ότι ο πίνακας αυτός μπορεί να γραφεί κατά τρόπο που θα μειώσει τον συνολικό αριθμό των υπολογισμών που απαιτούνται.

Ο αλγόριθμος Cooley-Tukey είναι γενικός και μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε μετασχηματισμό Fourier, αλλά ο υπολογισμός απλοποιείται πολύ αν το  $N$  είναι ένας αριθμός με βάση το 2, δηλαδή,  $N = 2^a$ , όπου  $a$  είναι ένας θετικός ακέραιος αριθμός. Η διαδικασία παραγοντοποίησης μπορεί να αποδειχθεί εύκολα για την περίπτωση όπου  $N = 4 = 2^2$ . Για το συγκεκριμένο παράδειγμα, η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$B(r) = \sum_{k=0}^3 S_0(k)W^{rk} \quad r = 0, 1, 2, 3 \quad (3.10)$$

Η ανωτέρα μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω ως:

$$B(0) = S_0(0)W^0 + S_0(1)W^0 + S_0(2)W^0 + S_0(3)W^0$$

$$B(1) = S_0(0)W^0 + S_0(1)W^1 + S_0(2)W^2 + S_0(3)W^3$$

$$B(2) = S_0(0)W^0 + S_0(1)W^2 + S_0(2)W^4 + S_0(3)W^6$$

$$B(3) = S_0(0)W^0 + S_0(1)W^3 + S_0(2)W^6 + S_0(3)W^9$$

Το σύνολο των παραπάνω εξισώσεων μπορεί να εκφραστεί με μορφή πολλαπλασιασμού πινάκων ως εξής:

$$\begin{bmatrix} B(0) \\ B(1) \\ B(2) \\ B(3) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W^0 & W^0 & W^0 & W^0 \\ W^0 & W^1 & W^2 & W^3 \\ W^0 & W^2 & W^4 & W^6 \\ W^0 & W^3 & W^6 & W^9 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0(0) \\ S_0(1) \\ S_0(2) \\ S_0(3) \end{bmatrix}$$

ή σε μια συμπαγή μορφή:

$$\mathbf{B}(r) = \mathbf{W}^{rk} \mathbf{S}_0(k) \quad (3.11)$$

Πολλές απλουστεύσεις μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα για να μειωθεί ο αριθμός των απαιτούμενων υπολογισμών. Προφανώς, γνωρίζοντας ότι το  $W^0 = 1$ , μας γλιτώνει από τον υπολογισμό επτά εκθετικών παραστάσεων. Δύο άλλες απλουστεύσεις, οι οποίες είναι λιγότερο προφανείς, βασίζονται στην κυκλική φύση του εκθετικού όρου  $W$  (Το  $W$  είναι μια εκθετική συνάρτηση του  $2\pi$ ).

Πρώτον, ισχύει ότι:

$$W^M = W^{mod(M,N)} \quad (3.12)$$

όπου  $\text{mod}(M, N)$  είναι η ακέραια συνάρτηση ίση με  $M - (M/N)N$ . Η συνάρτηση  $\text{mod}$  υπολογίζει το υπόλοιπο μετά τη διαίρεση. Η απόδειξη της ανωτέρω εξίσωσης είναι απλή. Αν  $M = nN + k$  όπου  $M, n, N$ , και  $k$  είναι όλοι ακέραιοι, τότε:

$$W^M = e^{-\frac{i2\pi M}{N}} = e^{-\frac{i2\pi(nN+k)}{N}} = e^{-\frac{i2\pi k}{N}} e^{-i2\pi n} = e^{-\frac{i2\pi k}{N}} = W^{\text{mod}(M,N)}$$

$$= W^{\text{mod}(M,N)}$$

Επομένως, αντικαθιστώντας τον πίνακα  $\mathbf{W}^{rk}$  έχουμε:

$$\begin{pmatrix} B(0) \\ B(1) \\ B(2) \\ B(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & W^1 & W^2 & W^3 \\ 1 & W^2 & W^0 & W^2 \\ 1 & W^3 & W^2 & W^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0(0) \\ S_0(1) \\ S_0(2) \\ S_0(3) \end{pmatrix}$$

Η δεύτερη κυκλική ιδιότητα του  $W$  είναι:

$$W^{k+N/2} = e^{-i2\pi(k+N/2)/N} = e^{-i2\pi k/N} e^{-i\pi} = -e^{-i2\pi k/N}$$

$$= -W^k \quad (3.13)$$

Έτσι, η εξίσωση (3.11) μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω αντικαθιστώντας το  $W^3$  με  $-W^{-1}$  και το  $W^2$  με  $-W^0 (= -1)$ . Παρ' όλο που ο DFT μπορεί να απλοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό από αυτές τις αντικαταστάσεις και μόνο  $\frac{1}{2}N$  μιγαδικοί όροι πρέπει να υπολογιστούν, ο DFT εξακολουθεί να απαιτεί  $N^2$  πολλαπλασιασμούς για τον πλήρη υπολογισμό του  $B(r)$ .

Εξετάζοντας την εξίσωση  $B(r) = \sum_{k=0}^3 S_0(k)W^{rk}$ , βλέπουμε ότι τόσο το  $k$  όσο και το  $r$  μπορούν να αναπαρασταθούν ως δυαδικοί αριθμοί και συγκεκριμένα ως δυαδικοί αριθμοί 2-bit. Για το  $N = 4$ ,

$$k = 0, 1, 2, 3 \text{ (δεκαδικός)} \text{ ή } k = (k_1, k_0) = 00, 01, 10, 11 \text{ (δυαδικός)}$$

$$r = 0, 1, 2, 3 \text{ (δεκαδικός)} \text{ ή } r = (r_1, r_0) = 00, 01, 10, 11 \text{ (δυαδικός)}$$

Συνεπώς:

$$k = 2k_1 + k_0 \text{ και } r = 2r_1 + r_0$$

όπου το  $k$  και το  $r$  είναι οι αναπαραστάσεις των δύο αριθμών στη βάση του 10. Με τα  $k$  και  $r$  εκφρασμένα ως δυαδικούς αριθμούς, η εξίσωση  $B(r) = \sum_{k=0}^3 S_0(k)W^{rk}$  μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$B(r_1, r_0) = \sum_{k_0=0}^1 \sum_{k_1=0}^1 S_0(k_1, k_0)W^{(2r_1+r_0)(2k_1+k_0)} \quad (3.14)$$

Όταν η εξίσωση  $B(r) = \sum_{k=0}^3 S_0(k)W^{rk}$  ξαναγραφεί, πρέπει να περιέχει ένα σύμβολο άθροισης για κάθε bit του δυαδικού αριθμού. Ο FFT βασίζεται στην παραγοντοποίηση του DFT, αλλά ο εκθετικός όρος  $W$  δεν είναι ακόμη στην κατάλληλη μορφή, οπότε:

$$W^{(2r_1+r_0)(2k_1+k_0)} = W^{(2r_1+r_0)2k_1} W^{(2r_1+r_0)k_0} = W^{4r_1k_1} W^{2r_0k_1} W^{(2r_1+r_0)k_0}$$

$$(3.15)$$

$$= W^{2r_0k_1}W^{(2r_1+r_0)k_0}$$

Επομένως το προηγούμενο άθροισμα μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$B(r_1, r_0) = \sum_{k_0=0}^1 \sum_{k_1=0}^1 S_0(k_1, k_0)W^{2r_0k_1}W^{(2r_1+r_0)k_0} \quad (3.16)$$

Σε αυτό το σημείο, ο DFT έχει παραγοντοποιηθεί στη μορφή FFT. Για την εφαρμογή του FFT, είναι απαραίτητο να υπολογιστεί κάθε άθροισμα ξεχωριστά. Το εσωτερικό άθροισμα υπολογίζεται πρώτο, και το αποτέλεσμα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του εξωτερικού αθροίσματος. Το εσωτερικό άθροισμα είναι:

$$S_1(r_0, k_0) = \sum_{k_1=0}^1 S_0(k_1, k_0)W^{2r_0k_1} \quad (3.17)$$

το οποίο μπορεί να γραφεί ως:

$$S_1(0,0) = S_0(0,0) + S_0(1,0)W^0$$

$$S_1(0,1) = S_0(0,1) + S_0(1,1)W^0$$

$$S_1(1,0) = S_0(0,0) + S_0(1,0)W^2$$

$$S_1(1,1) = S_0(0,1) + S_0(1,1)W^2$$

Με βάση τις κυκλικές ιδιότητες του  $W$  όπως εξηγήθηκε προηγουμένως, τα  $S_1(0,0)$  και  $S_1(1,0)$  μπορούν να υπολογιστούν ταυτόχρονα ως:

$$S_1(1,0) = S_0(0,0) + S_0(1,0)W^2 = S_0(0,0) - S_0(1,0)W^0$$

Από τις ανωτέρω εξισώσεις προκύπτει ότι το  $S_1(1,0)$  διαφέρει από το  $S_1(0,0)$  μόνο κατά το πρόσημο του δεύτερου όρου. Έτσι, για το  $S_1(0,0)$  εκτελείται μια πρόσθεση, και για το  $S_1(1,0)$  εκτελείται μια αφαίρεση. Για ένα τέτοιο άθροισμα απαιτείται ο υπολογισμός ενός μιγαδικού όρου και δύο πολλαπλασιασμοί.

Το εξωτερικό άθροισμα χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα του εσωτερικού αθροίσματος [ή αλλιώς του  $S_1(r_0, k_0)$ ]. Οπότε έχουμε:

$$S_2(r_0, r_1) = \sum_{k_0=0}^1 S_1(r_0, k_0)W^{(2r_1+r_0)k_0} \quad (3.18)$$

Όπως και προηγουμένως, το παραπάνω άθροισμα μπορεί να γραφεί ως:

$$S_2(0,0) = S_1(0,0) + S_1(0,1)W^0$$

$$S_2(0,1) = S_1(0,0) + S_1(0,1)W^2$$

$$S_2(1,0) = S_1(1,0) + S_1(1,1)W^1$$

$$S_2(1,1) = S_1(1,0) + S_1(1,1)W^3$$

Και πάλι μόνο δύο μιγαδικοί πολλαπλασιασμοί εκτελούνται στο δεύτερο άθροισμα, πράγμα που σημαίνει ότι απαιτούνται συνολικά τέσσερις με τον αλγόριθμο FFT, σε αντίθεση με τους  $16N^2$  για τον DFT. Γενικά, ο FFT απαιτεί μόνο  $\frac{1}{2}N$  μιγαδικούς πολλαπλασιασμούς και  $N(N - 1)$  μιγαδικές προσθέσεις. Η αναλογία των πράξεων που απαιτεί ο DFT σε σχέση με τις πράξεις που απαιτούνται στον FFT μπορεί να αποδοθεί στους μιγαδικούς πολλαπλασιασμούς. Ως εκ τούτου, ισχύει για τον λόγο των πράξεων η εξής σχέση:

$$\frac{N^2}{N \alpha/2} = \frac{2N}{\alpha} \quad (3.19)$$

Σαφώς, καθώς το  $N$  μεγαλώνει, η αποτελεσματικότητα του FFT αυξάνεται δραματικά.

Ο FFT δεν ολοκληρώνεται με το δεύτερο άθροισμα στην εξίσωση (3.18) για  $N = 4$ . Το φάσμα του  $B(r) = B(r_1, r_0)$  δεν είναι ίσο με το  $S_2(r_0, r_1)$ . Η μόνη διαφορά βέβαια μεταξύ των δύο, είναι ότι τα δυαδικά ψηφία στους δείκτες των μεταβλητών έχουν αντιστραφεί, δηλαδή τα στοιχεία του  $B$  έχουν τα δυαδικά ψηφία με σειρά  $r_1, r_0$ , ενώ το  $S_2$  έχει τα δυαδικά του ψηφία με σειρά  $r_0, r_1$ . Επομένως πρέπει αυτά να αναστραφούν για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Στην γενική περίπτωση, όπου  $N = 2^a$ , απαιτείται ο DFT να παραγοντοποιηθεί σε αθροίσματα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι υπάρχουν αρκετές κανονικές μορφές του αλγορίθμου FFT. Όλες οι μορφές παράγουν τα ίδια αποτελέσματα και συνεπάγονται τον ίδιο αριθμό πράξεων, αν και κάποιες από τις μορφές που χρησιμοποιούνται είναι υπολογιστικά αποδοτικότερες. Ο λόγος για τον οποίο αυτό συμβαίνει είναι ότι οι  $W$  όροι υπολογίζονται σε σειρά οπότε η αποθήκευσή τους και η συνακόλουθη ανάγνωση και εγγραφή στη μνήμη καθίσταται περιττή. Γενικά, ο FFT μπορεί να εκτελεστεί σε οποιοδήποτε μέγεθος πινάκων, εφόσον ο αριθμός των σημείων δεδομένων στο συμβολόγραμμα είναι μια ακέραια δύναμη του 2. Κατά συνέπεια, όλα τα εμπορικά όργανα FTIR συλλέγουν συμβολογράμματα τα οποία έχουν μήκος  $2^a$  σημείων δεδομένων.

Πλεονέκτημα αποτελεί επίσης το γεγονός ότι τα συμβολογράμματα είναι πραγματικές συναρτήσεις και έτσι δεν υπάρχει φανταστική είσοδος, καθώς το φανταστικό τμήμα είναι ίσο με μηδέν. Μέσω της εκμετάλλευσης αυτού του χαρακτηριστικού μπορεί σίγουρα να εξοικονομηθεί πολύτιμος αποθηκευτικός χώρος. Υπάρχουν αλγόριθμοι όπου ένας πραγματικός πίνακας εισόδου  $N$  σημείων μετασχηματίζεται με Fourier ώστε να δώσει πραγματικούς και φανταστικούς πίνακες φάσματος  $\frac{1}{2}N$  σημείων έκαστος. Επειδή οι πίνακες φάσματος είναι συμμετρικοί, όλες οι απαιτούμενες πληροφορίες είναι παρούσες στο μισό (ή  $\frac{1}{2}N$  σημεία) του πίνακα. Ένας μιγαδικός FFT απαιτεί  $2N$  θέσεις δεδομένων στη μνήμη του υπολογιστή, ενώ μια πραγματική συνάρτηση FFT απαιτεί μόνο  $N$ . Περισσότερο σημαντικό από την εξοικονόμηση χώρου, είναι το γεγονός ότι ο αριθμός των πράξεων κατά τον υπολογισμό FFT μειώνεται περίπου στο μισό.

Ο FFT παραμένει ένας πολύ σημαντικός αλγόριθμος, ακόμα και με τους σύγχρονους ταχύτερους ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Ένα μόνο χαμηλής ανάλυσης συμβολόγραμμα μπορεί να υπολογιστεί μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα χρησιμοποιώντας



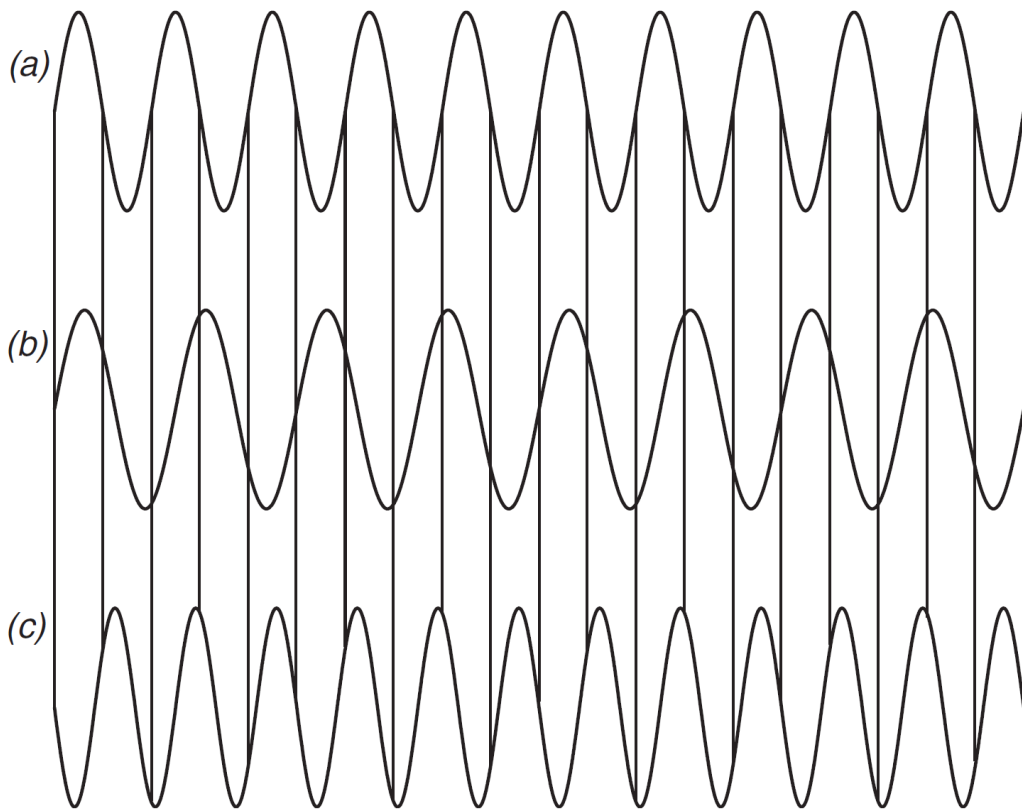
τον διακριτό μετασχηματισμό Fourier, αλλά οι υπολογιστικοί χρόνοι γίνονται απαράδεκτα μεγάλοι όταν υπολογίζονται συμβολογράμματα υψηλότερης ανάλυσης, ή πολλαπλά συμβολογράμματα υπολογίζονται διαδοχικά.

### 3.3 Δειγματοληψία συμβολογράμματος

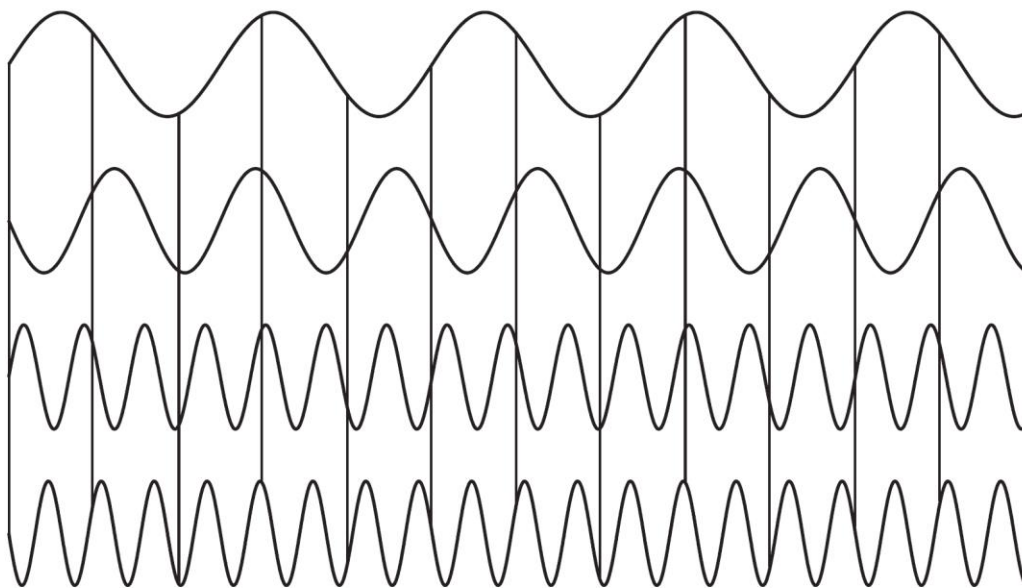
Με βάση τις εξισώσεις (2.12) και (2.13), εξάγεται το συμπέρασμα ότι για να υπολογιστεί ένα πλήρες φάσμα από 0 έως  $\infty \text{ cm}^{-1}$ , το συμβολόγραμμα θα πρέπει να δειγματοληφθεί σε απεριόριστα μικρές αυξήσεις της καθυστέρησης. Αυτό είναι φυσικά αδύνατο, αφού είναι αδύνατον να συλλεχθεί ένας άπειρος αριθμός σημείων δεδομένων. Προφανώς, τα συμβολογράμματα πρέπει να υπόκεινται σε δειγματοληψία και να ψηφιοποιούνται.

Οποιαδήποτε κυματομορφή που είναι ημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου ή της απόστασης μπορεί να δειγματοληφθεί χωρίς απώλειες, με συχνότητα ή (κυματαριθμό) δειγματοληψίας μεγαλύτερο ή ίσο με το διπλάσιο του εύρους ζώνης του συστήματος. Υπό την προϋπόθεση αυτή, η οποία είναι γνωστή ως «κριτήριο Nyquist», το αναλογικό σήμα μπορεί να ψηφιοποιηθεί χωρίς απώλεια πληροφοριών. Θεωρείται η περίπτωση ενός φάσματος στο οποίο ο υψηλότερος κυματαριθμός που φτάνει στον ανιχνευτή είναι  $\tilde{\nu}_{max}$ . Η συχνότητα του συνημιτονοειδούς κύματος του συμβολογράμματος που αντιστοιχεί στο  $\tilde{\nu}_{max}$  είναι  $V\tilde{\nu}_{max}$ , όπου  $V$  είναι η οπτική ταχύτητα [από την εξίσωση (2.11)]. Συνεπώς, το συμβολόγραμμα πρέπει να ψηφιοποιηθεί με συχνότητα  $2V\tilde{\nu}_{max}$  Hertz ή μία φορά κάθε  $(2V\tilde{\nu}_{max})^{-1}$  δευτερόλεπτα. Αυτό ισοδυναμεί με την ψηφιοποίηση του σήματος σε διαστήματα καθυστέρησης  $(2\tilde{\nu}_{max})^{-1}$  εκατοστά. Είναι βέβαια καλύτερο η δειγματοληψία να εκτελείται σε ίσα διαστήματα καθυστέρησης παρά σε ίσα διαστήματα χρόνου, διότι αν η ταχύτητα του κινούμενου κατόπτρου διαφέρει ελαφρώς κατά τη διάρκεια της σάρωσης, η δειγματοληψία εξακολουθεί να πραγματοποιείται σε σωστά χρονικά διαστήματα. Με αυτόν τον τρόπο δειγματοληψίας, μόνο πολύ μεγάλες αποκλίσεις στην ταχύτητα του κατόπτρου μπορούν να προκαλέσουν επιβλαβείς επιδράσεις στα υπολογιζόμενα φάσματα.

Το αποτέλεσμα της παραβίασης του κριτηρίου Nyquist απεικονίζεται στα κύματα της Εικόνας 38. Καθένα από αυτά τα κύματα δειγματολαμβάνεται σε συχνότητα που έχει επιλεγεί έτσι ώστε τα αντίστοιχα πλάτη να είναι τα ίδια για τα κύματα της Εικόνας 38a και b, όπως φαίνεται από τις κάθετες γραμμές. Στην Εικόνα 38a, το ημιτονοειδές κύμα έχει συχνότητα  $f$  και δειγματολαμβάνεται με συχνότητα  $2f$  (δηλαδή αυτό το κύμα υπόκειται σε δειγματοληψία με τη μεγαλύτερη δυνατή συχνότητα). Έτσι, η  $2f$  είναι η συχνότητα Nyquist. Στην Εικόνα 38b η συχνότητα του ημιτονοειδούς κύματος είναι  $f - f_1$ . Αυτό το ημιτονοειδές κύμα ψηφιοποιείται με συχνότητα μεγαλύτερη από τη διπλάσια και συνεπώς η δειγματοληψία είναι σωστή. Το ημιτονοειδές σχήμα στην Εικόνα 37c έχει συχνότητα  $f + f_1$  και μπορεί να φανεί ότι τα σημεία στα οποία ψηφιοποιείται, έχουν τιμές ακριβώς ίδιες με αυτές της Εικόνας 37b. Επομένως, όταν το σήμα υπόκειται σε δειγματοληψία με συχνότητα  $2f$ , είναι αδύνατο να γίνει διάκριση μεταξύ κυμάτων με συχνότητες  $f - f_1$  και  $f + f_1$ .



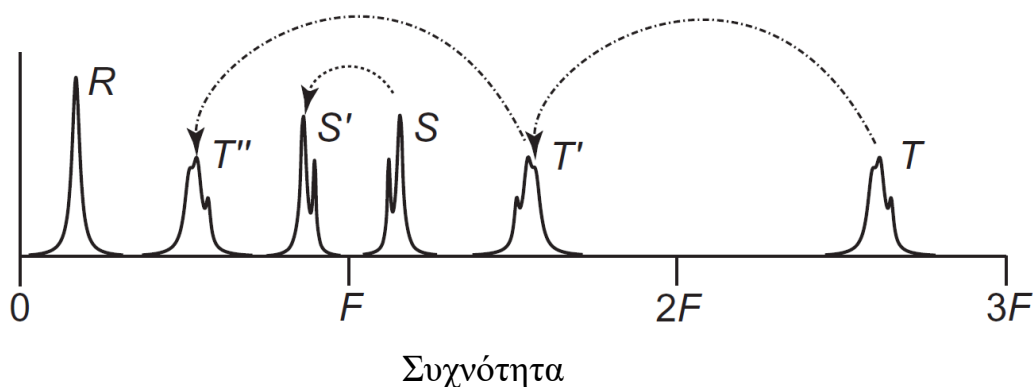
Εικόνα 38: *a)* ημιτονοειδές κύμα που δειγματολαμβάνεται με ακριβώς διπλάσια συχνότητα από τη συχνότητά του *(b)* κύμα χαμηλότερης συχνότητας που δειγματολαμβάνεται με την ίδια συχνότητα όπως στη περίπτωση *(a)* *(c)* κύμα υψηλότερης συχνότητας που δειγματολαμβάνεται με την ίδια συχνότητα όπως στη περίπτωση *(a)*.



Εικόνα 39: Πολλαπλά ημιτονοειδή κύματα, όλα με ίδια πλάτη στη συχνότητα δειγματοληψίας.

Μπορεί επίσης να φανεί ότι κύματα υψηλότερης συχνότητας μπορούν να σχεδιαστούν μέσω των σημείων δειγματοληψίας των δεδομένων (βλ. Εικόνα 39). Είναι ιδιότητα των μαθηματικών του διακριτού μετασχηματισμού Fourier ότι η πραγματική κυματομορφή του σήματος δεν μπορεί να προσδιοριστεί χωρίς αμφιβολία, εκτός εάν ληφθούν προφυλάξεις ώστε να διασφαλίζεται ότι όλες οι συχνότητες είναι μικρότερες από την  $f_{\max}$ . Στην φασματομετρία FTIR είναι συνεπώς πολύ σημαντικό να περιοριστεί η υψηλότερη συχνότητα Fourier στο σήμα που μεταβιβάζεται στον μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό (Analog-to-Digital Converter – ADC). Το μικρότερο μήκος κύματος που φτάνει στον ανιχνευτή μπορεί να περιοριστεί από ένα κατάλληλο οπτικό φίλτρο, αν και αυτό σπάνια γίνεται στην πράξη. Συνήθως, η περιοχή συχνοτήτων του σήματος και του θορύβου περιορίζεται από ένα ηλεκτρονικό βαθυπερατό φίλτρο.

Είναι σημαντικό να εξεταστεί το πώς το κριτήριο δειγματοληψίας Nyquist επηρεάζει το φάσμα. Εάν η συχνότητα δειγματοληψίας ενός κύματος είναι  $2F$ , όλα τα σήματα με συχνότητες κάτω από την  $F$  δειγματολαμβάνονται επιτυχώς. Από την άλλη πλευρά, ένα φασματικό χαρακτηριστικό, η συχνότητα του οποίου είναι υψηλότερη από την  $F$ , θα εμφανιστεί στο φάσμα σε συχνότητα κάτω από την  $F$ . Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως αναδίπλωση (folding ή aliasing). Η Εικόνα 40 απεικονίζει ένα φάσμα όπου η συχνότητα δειγματοληψίας είναι  $2F$ . Εμφανίζονται τρία χαρακτηριστικά στο φάσμα, τα R, S και T. Το R εμφανίζεται στη φυσιολογική ζώνη 0 έως  $F$  και δεν αναδιπλώνεται δεδομένου ότι υποβλήθηκε σε σωστή δειγματοληψία βάσει του κριτηρίου Nyquist. Το S αναδιπλώνεται από την περιοχή  $F$  έως  $2F$  σε  $S'$ . Το T αναδιπλώνεται από την περιοχή  $2F$  έως  $3F$  σε  $T'$  και έπειτα σε  $T''$ . Είναι κατανοητό ότι δεν υπάρχει τρόπος να διακρίνουμε ποια από τα χαρακτηριστικά είναι πραγματικά και ποια έχουν προκύψει λόγω της αναδίπλωσης. Έτσι, εάν η συχνότητα δειγματοληψίας είναι  $2F$ , οποιοδήποτε σήμα με συχνότητα στην περιοχή με εύρος ζώνης  $F$  μπορεί να εξεταστεί.



Εικόνα 40: Φάσμα με τρία χαρακτηριστικά, R, S, και T. Το R είναι εντός του κατάλληλου εύρους ζώνης για δειγματοληψία, 0 έως  $F$ , και δεν υπάρχει φαινόμενο αναδίπλωσης. Το S βρίσκεται στο εύρος ζώνης  $F$  έως  $2F$  και αναδιπλώνεται σε  $S'$ . Το T είναι στο εύρος ζώνης  $2F$  έως  $3F$  και αναδιπλώνεται σε  $T'$  στην περιοχή  $F$  έως  $2F$ , καθώς και σε  $T''$  στην περιοχή 0 έως  $F$ .

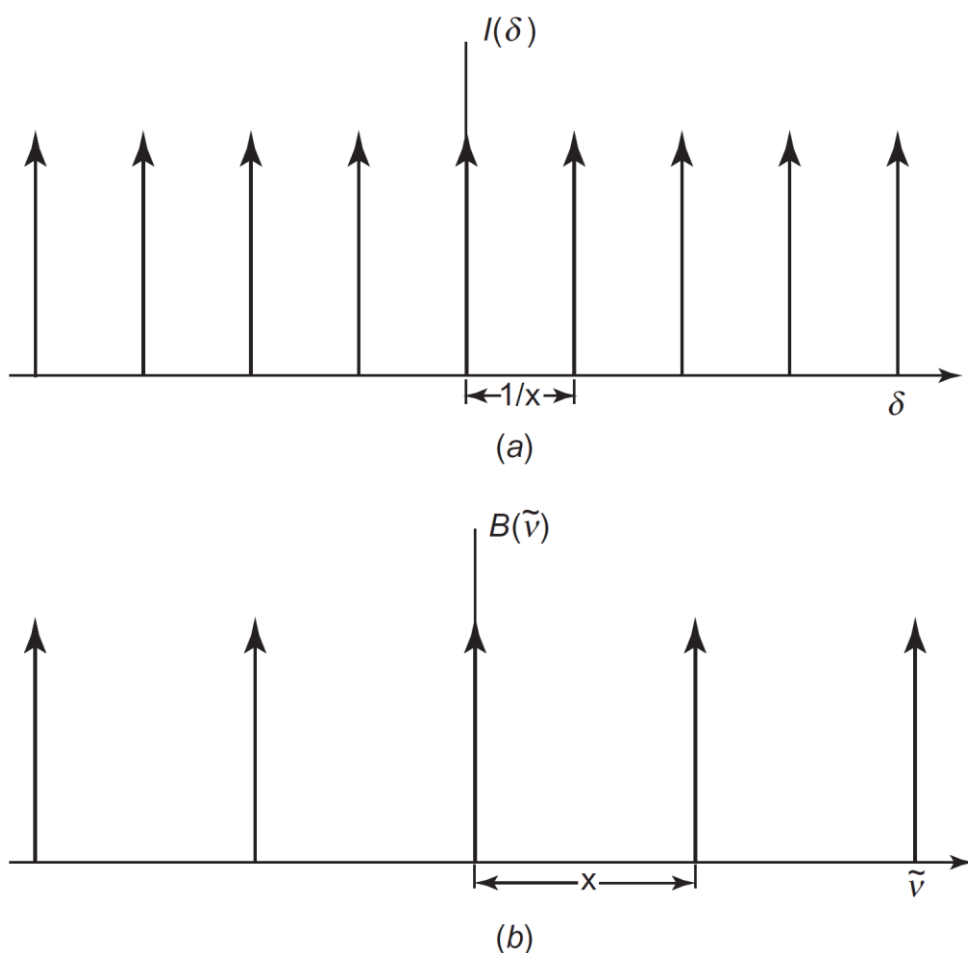
Μια μαθηματική ιδιότητα που ισχύει στον μετασχηματισμό Fourier είναι ότι ο πολλαπλασιασμός στο ένα πεδίο είναι ισοδύναμος με την συνέλιξη στο άλλο. Εάν γίνει δειγματοληψία ενός αναλογικού συμβολογράμματος σε σταθερά διαστήματα καθυστέρησης, στην ουσία πολλαπλασιάζουμε το συμβολόγραμμα με μία επαναλαμβανόμενη κρουστική συνάρτηση. Η επαναλαμβανόμενη κρουστική

συνάρτηση είναι στην πραγματικότητα μια άπειρη σειρά συναρτήσεων δέλτα Dirac με διάστημα μεταξύ τους  $1/x$ . Επομένως:

$$\mathbb{I}_{1/x}(\delta) = \frac{1}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \kappa\left(\delta - \frac{n}{x}\right) \quad (3.20)$$

όπου  $\kappa$  είναι η συνάρτηση Dirac και  $\mathbb{I}_{1/x}(\delta)$  είναι η σειρά συναρτήσεων Dirac ως συνάρτηση της καθυστέρησης  $\delta$ . Η Εικόνα 41a δείχνει μια σειρά συναρτήσεων δέλτα Dirac, όπου τα βέλη προς τα πάνω υποδεικνύουν τις κρουστικές συναρτήσεις. Ο μετασχηματισμός Fourier της σειράς Dirac είναι άλλη μία σειρά συναρτήσεων Dirac περιόδου  $x$  σε αντίθεση με το  $1/x$ . Συνεπώς:

$$\mathbb{I}_x(\tilde{\nu}) = x \sum_{n=-\infty}^{\infty} \kappa(\tilde{\nu} - nx) \quad (3.21)$$



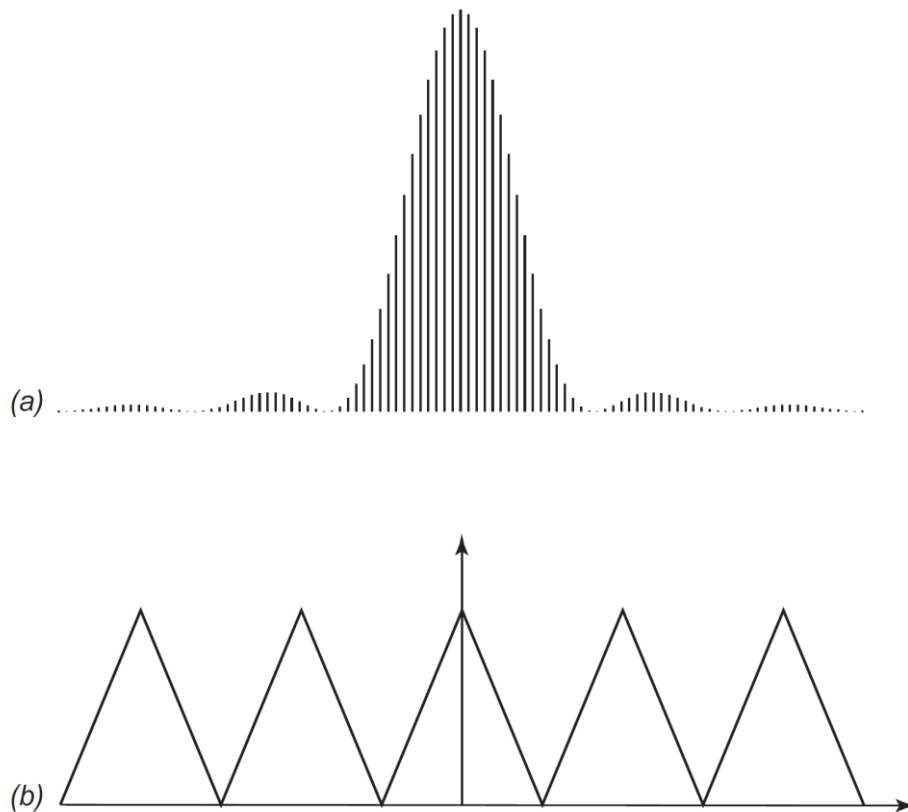
Εικόνα 41: (a) Σειρά συναρτήσεων δέλτα Dirac περιόδου  $1/x$  (b) Μετασχηματισμός Fourier της σειράς Dirac περιόδου  $x$ .

Η Εικόνα 41b απεικονίζει τη σειρά συναρτήσεων Dirac ως συνάρτηση του κυματάρθμου  $\tilde{\nu}$ . Πολλαπλασιάζοντας το αναλογικό συμβολόγραμμα με τη σειρά Dirac της προηγούμενης εξίσωσης, ο μετασχηματισμός Fourier του συμβολογράμματος (δηλαδή το φάσμα), συνελίσσεται με τη μετασχηματισμένη σειρά συναρτήσεων. Αν το

φάσμα καλύπτει ένα εύρος ζώνης 0 έως  $\tilde{\nu}_{max}$ , η μετασχηματισμένη σειρά Dirac πρέπει να έχει περίοδο τουλάχιστον  $2\tilde{\nu}_{max}$ , διαφορετικά, τα φάσματα θα επικαλύπτονται ως αποτέλεσμα της συνέλιξης. Με άλλα λόγια πρέπει:

$$x > 2\tilde{\nu}_{max} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{x} \leq (2\tilde{\nu}_{max})^{-1} \quad (3.21)$$

Η διαδικασία αυτή απεικονίζεται στην Εικόνα 42. Η Εικόνα 42a παρουσιάζει μία  $\text{sinc}^2$  συνάρτηση, η οποία έχει υποστεί δειγματοληψία σε καθυστέρηση  $(2\tilde{\nu}_{max})^{-1}$ , ενώ η Εικόνα 42b δείχνει τον αντίστοιχο μετασχηματισμό Fourier αυτής. Όπως φαίνεται σαφώς, δεν υπάρχει επικάλυψη των φασμάτων που προκύπτουν (των τριγωνικών συναρτήσεων στην προκειμένη περίπτωση). Εάν φυσικά η συχνότητα δειγματοληψίας μειωνόταν έτσι ώστε η συχνότητα δειγματοληψίας να γινόταν  $(\tilde{\nu}_{max})^{-1}$ , τα μετασχηματισμένα φάσματα, θα αλληλεπικαλύπτονταν και τα φασματικά χαρακτηριστικά θα εμφανίζονταν σε λάθος κυματαριθμούς.



Εικόνα 42: (a) Δειγματοληψία συνάρτησης  $\text{sinc}^2$ . (b) Αντίστοιχος μετασχηματισμός Fourier, μια σειρά τριγωνικών συναρτήσεων.

Η αναδίπλωση έχει μεγάλη σημασία για τη φασματομετρία υψηλής ανάλυσης. Όταν το εύρος ζώνης του φάσματος περιορίζεται με ένα οπτικό ή ηλεκτρονικό φίλτρο, μία μικρότερη συχνότητα δειγματοληψίας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από ό,τι αν μετρούνταν το πλήρες φάσμα από 0 έως  $\tilde{\nu}_{max}$ . Το φιλτράρισμα του σήματος με αυτόν τον τρόπο μειώνει τον αριθμό των σημείων δεδομένων που πρέπει να συλλέγονται για

μια δεδομένη καθυστέρηση αλλά και τον χρόνο υπολογισμού που απαιτείται για τους αντίστοιχους μετασχηματισμούς Fourier.

Συνοπτικά, όταν απαιτείται μέτρηση ολόκληρου του φάσματος από 0 έως  $\tilde{\nu}_{max}$  σε μια ανάλυση έως  $\Delta\tilde{\nu}$ , ο αριθμός των σημείων  $N_s$  προς δειγματοληψία, δίνεται από τον τύπο:

$$N_s = \frac{2\tilde{\nu}_{max}}{\Delta\tilde{\nu}} \quad (3.22)$$

Εάν πάλι η φασματική περιοχή περιορίζεται μεταξύ ενός ελάχιστου κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_{min}$  και ενός μέγιστου κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_{max}$ , ο αριθμός των σημείων που απαιτούνται είναι:

$$N_s = \frac{2(\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min})}{\Delta\tilde{\nu}} \quad (3.23)$$

Ένα πολύ σημαντικό γεγονός που πρέπει να τονιστεί όταν πρόκειται για δειγματοληψία, είναι ότι ένα σύστημα δεδομένων δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ σήματος και θορύβου, έτσι ώστε κάθε θόρυβος με συχνότητα εκτός του εύρους  $V\tilde{\nu}_{max} - V\tilde{\nu}_{min}$  αντιμετωπίζεται με τον ίδιο τρόπο όπως κάθε πραγματικό σήμα εκτός αυτού του εύρους, οπότε και θα παρατηρηθεί αναδίπλωση στο φάσμα.

Επομένως, ο θόρυβος μεταξύ των  $\tilde{\nu}_{min}$  και  $\tilde{\nu}_{max}$  θα αυξηθεί. Είναι συνεπώς πολύ σημαντικό να περιοριστεί το εύρος ζώνης του ενισχυτή έτσι ώστε μόνο οι κυματαριθμοί ενδιαφέροντος να ενισχυθούν και όλες οι άλλες συχνότητες (είτε αντιστοιχούν σε σήμα είτε σε θόρυβο) να φιλτραριστούν. Στην πράξη, μπορεί να είναι αρκετά δύσκολο να σχεδιαστεί ένα ηλεκτρονικό φίλτρο με πολύ απότομη αποκοπή, οπότε γενικά χρησιμοποιούνται υψηλότερες συχνότητες δειγματοληψίας από ό,τι απαιτούνται από τα  $\tilde{\nu}_{min}$  και  $\tilde{\nu}_{max}$ . Για παράδειγμα, πολλά φασματομέτρα FTIR μέσης υπέρυθρης ζώνης χρησιμοποιούν ένα λέιζερ HeNe για τη βαθμονόμηση των κυματαριθμών και τη δειγματοληψία του συμβολογράμματος. Ακόμη και αν η  $\tilde{\nu}_{max}$  για τη φασματομετρία στη μέση υπέρυθη ακτινοβολία είναι  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , η συχνότητα Nyquist που χρησιμοποιείται είναι συνήθως  $0,5\tilde{\nu}_{HeNe}$  ή περίπου  $7900 \text{ cm}^{-1}$ . Με αυτόν τον τρόπο, κάθε θόρυβος που αναδιπλώνεται στο φάσμα, αναδιπλώνεται σε μια περιοχή πάνω από τα  $4000 \text{ cm}^{-1}$  όπου δεν υπάρχουν χρήσιμες φασματικές πληροφορίες.

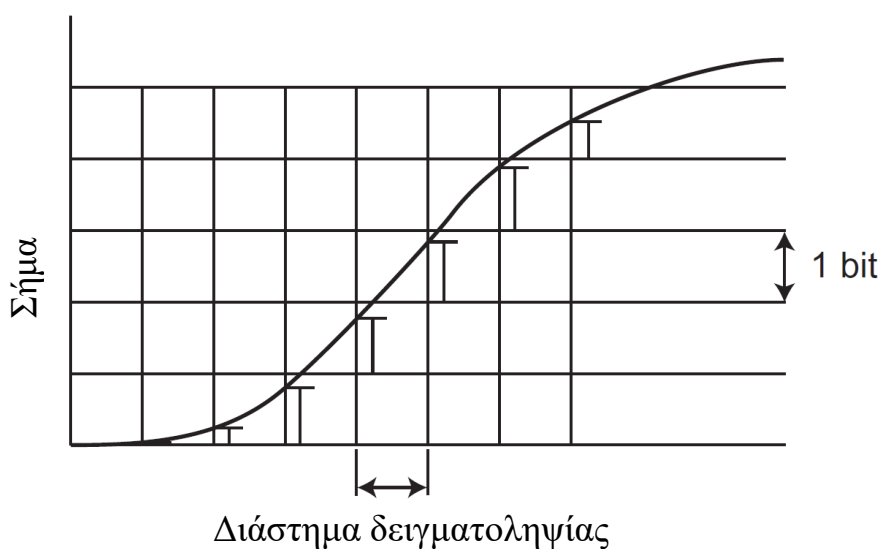
Προηγουμένως εξετάστηκε η συχνότητα με την οποία θα πρέπει να ψηφιοποιηθεί το συμβολόγραμμα. Παρακάτω θα εξεταστεί με ποια ακρίβεια θα πρέπει να γίνει η δειγματοληψία για το πλάτος του σήματος. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η ένταση του συμβολογράμματος με μηδενική καθυστέρηση αντιπροσωπεύει το άθροισμα του εύρους όλων των κυμάτων στο συμβολόγραμμα, ο λόγος σήματος προς θόρυβο (SNR) σε αυτό το σημείο μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλός όταν η μέτρηση γίνεται χρησιμοποιώντας ως πηγή, ένα λαμπτήρα πυρακτώσεως (με μεγάλο εύρος ζώνης). Από την άλλη πλευρά, το SNR στις περιοχές του συμβολογράμματος που απέχουν αρκετά από τη μηδενική καθυστέρηση μπορεί να είναι πολύ χαμηλό.

Για να γίνει αντιληπτό ένα παράδειγμα της εμβέλειας των σημάτων που υφίστανται στη συμβολομετρία, θεωρείται η περίπτωση του συμβολογράμματος μιας πηγής πυρακτώσεως μαύρου σώματος (blackbody) που παράγεται από ένα συμβολόμετρο ταχείας σάρωσης και ανιχνεύεται στο μέσο υπέρυθρο φάσμα από ένα πυροηλεκτρικό

βολόμετρο (όπως το DTGS). Ο λόγος της έντασης του σήματος σε μηδενική καθυστέρηση προς το RMS επίπεδο θορύβου (που συχνά ονομάζεται δυναμικό εύρος – dynamic range) μπορεί πολλές φορές να είναι υψηλότερος από  $10^5:1$ . Κορυφαίοι ADCs έχουν ανάλυση 18 bit, πράγμα που σημαίνει ότι το σήμα μπορεί να χωριστεί το πολύ σε  $2^{18}$  (262.144) τμήματα. (Οι περισσότεροι βέβαια εμπορικοί ADCs περιορίζονται σε 16 bits. Έτσι, το σήμα μπορεί να χωριστεί το πολύ σε  $2^{16}$  (65.536) τμήματα. Έτσι, αν το δυναμικό εύρος του συμβολόμετρου είναι 100.000, μόνο δύο από τα λιγότερο σημαντικά ψηφία του ADC χρησιμοποιούνται για την ψηφιοποίηση του επιπέδου του θορύβου. Αν το δυναμικό εύρος του συμβολογράμματος ήταν πχ μια τάξη μεγέθους υψηλότερο, το επίπεδο θορύβου δεν θα μπορούσε να ψηφιοποιηθεί επαρκώς και πραγματικές πληροφορίες θα μπορούσαν να χαθούν από το συμβολόγραμμα λόγω της διαφοράς μεταξύ των τιμών δειγματοληψίας της κυματομορφής και των πραγματικών τιμών. Ο θόρυβος που προκύπτει κατ' αυτόν τον τρόπο είναι ισοδύναμος με θόρυβο σήματος και προφανώς μετατρέπεται σε φασματικό θόρυβο.

Για ένα φάσμα που μετράται μεταξύ  $\tilde{\nu}_{max}$  και  $\tilde{\nu}_{min}$  με ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$ , υπάρχουν  $M$  στοιχεία ανάλυσης, όπου:

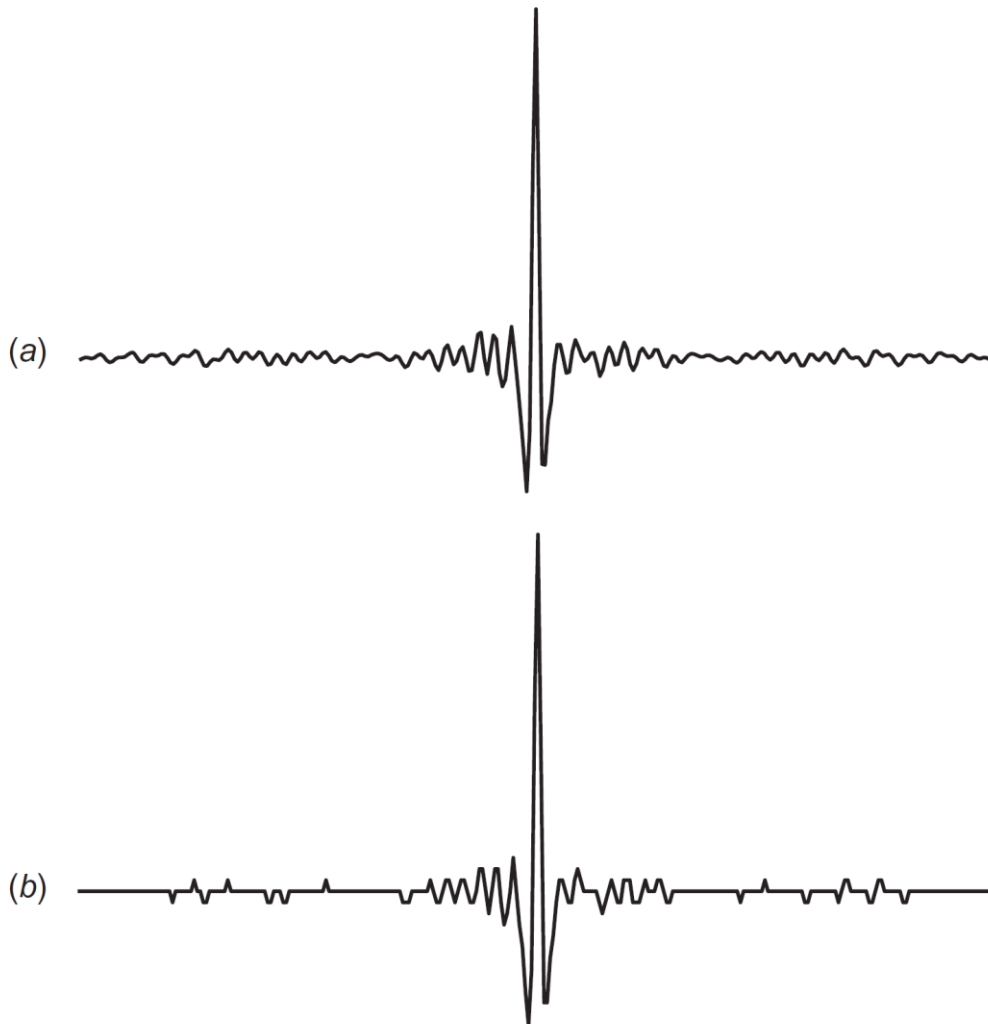
$$M = \frac{\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min}}{\Delta\tilde{\nu}} \quad (3.24)$$



Εικόνα 43: Επίδραση της ανακρίβειας της ψηφιοποίησης. Η διαφορά μεταξύ των πραγματικών τιμών του σήματος και των τιμών δειγματοληψίας φαίνεται για κάθε σημείο δεδομένων.

Θα επιχειρηθεί η εξέταση του φασματικού δυναμικού εύρους που μπορεί να επιτευχθεί από έναν 16-bit ADC. Ένας 16-bit ADC έχει ανάλυση  $2^{16}$  (65.536), αλλά απαιτείται τουλάχιστον 1 bit για την ψηφιοποίηση του θορύβου, οπότε η πραγματική ανάλυση είναι  $2^{15}$  (32.768). Ένα μέσο υπέρυθρο φάσμα με εύρος ζώνης  $3600 \text{ cm}^{-1}$  (4000 έως  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), καταγράφεται με ανάλυση  $4 \text{ cm}^{-1}$ , άρα έχει 900 στοιχεία ανάλυσης ( $3600/4$ ). Εάν θεωρηθεί ότι το φάσμα έχει την ίδια ένταση σε όλους τους κυματαριθμούς, το δυναμικό εύρος του συμβολογράμματος μπορεί να προσεγγισθεί με την τετραγωνική ρίζα του αριθμού των στοιχείων ανάλυσης ( $\sqrt{M}$ ) πολλαπλασιαζόμενη με το δυναμικό εύρος του φάσματος. Έτσι, το δυναμικό εύρος του φάσματος είναι η ανάλυση του ADC

(~30.000) διαιρούμενη με  $\sqrt{M}$  (30) ή αλλιώς 1000:1. Ανάλογα με τη φασματική δυναμική περιοχή του συμβολογράμματος, ένας ADC μπορεί να μην είναι επαρκής για την ορθή καταγραφή του φάσματος.



Εικόνα 44: (a) Συμβολογράφημα πολυστυρενίου με ADC 16-bit. (b) Συμβολογράφημα του ίδιου δείγματος με ADC 6-bit.

Το αποτέλεσμα της ανεπαρκούς ανάλυσης ενός ADC είναι αρκετά εύκολο να γίνει κατανοητό με τη σύγκριση του ίδιου συμβολογράμματος που μετράται με έναν 16-bit και έναν 6-bit ADC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 44. Μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα από τα υστερόχρονα σημεία στο συμβολόγραμμα έχουν μηδενική τιμή. Τα μόνα σημεία δεδομένων που επηρεάζουν το φάσμα είναι εκείνα με μικρή καθυστέρηση, εξηγώντας έτσι τη μειωμένη ανάλυση των φασμάτων που μετρούνται με ADCs χαμηλής δυναμικής περιοχής.



### 3.4 Σηματοθορυβικός λόγος (Signal-To-Noise Ratio - SNR)

Ένα φασματοόμετρο FTIR χρησιμοποιείται ιδανικά όταν ο θόρυβος του ανιχνευτή υπερβαίνει τις υπόλοιπες πηγές θορύβου και είναι ανεξάρτητος από το επίπεδο του σήματος. Αυτή είναι και η συνηθισμένη περίπτωση για τη φασματομετρία στη μέση υπέρυθρη ζώνη ακτινοβολίας, αλλά κάποιες φορές μπορεί να μην ισχύει το ίδιο και για πολύ μικρά μήκη κύματος. Η ευαισθησία των ανιχνευτών μέσου υπέρυθρου φάσματος εκφράζεται συνήθως σε όρους ισοδύναμης ισχύος θορύβου (noise equivalent power - NEP) του ανιχνευτή, η οποία είναι η αναλογία της RMS τάσης θορύβου  $V_n$ , σε  $V \cdot Hz^{-1/2}$ , προς την απόκριση τάσης  $R_v$  του ανιχνευτή, σε  $V \cdot W^{-1}$ . Αποτελεί ένα μέτρο της οπτικής ισχύος που δίνει ένα σήμα ίσο με το επίπεδο θορύβου. Έτσι, όσο μικρότερη είναι η NEP, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ευαισθησία του ανιχνευτή. Το NEP είναι ανάλογο με το τετράγωνο της περιοχής (εμβαδού) ανίχνευσης  $A_D$ , ενώ η σταθερά της αναλογίας που είναι γνωστή ως ειδική ανιχνευσιμότητα  $D^*$ , δίνεται από:

$$D^* = \frac{(A_D)^{1/2}}{NEP} \text{ cm} \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1} \quad (3.25)$$

(Η μονάδα  $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$  μερικές φορές ονομάζεται Jones). Η ισχύς του θορύβου  $N'$  που παρατηρείται σε χρόνο μέτρησης  $t$  (δευτερόλεπτα) δίνεται από:

$$N' = \frac{NEP}{t^{1/2}} \text{ W} \quad (3.26)$$

Για να προσδιοριστεί ο σηματοθορυβικός λόγος (SNR) που μπορεί να ληφθεί σε οποιαδήποτε μέτρηση, πρέπει να είναι γνωστή όχι μόνο η στάθμη του θορύβου, αλλά και η ισχύς του σήματος. Η φασματική φωτεινότητα δηλ. η ροή ισχύος ανά μονάδα επιφανείας ανά κυματαριθμό ανά steradian για έναν κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$  από μια πηγή μαύρου σώματος σε θερμοκρασία  $T$  δίνεται από την εξίσωση του Planck:

$$U_\nu(T) = \frac{C_1 \nu^3}{\exp(C_2 \nu/T) - 1} \text{ W sr}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1} \quad (3.27)$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  είναι η πρώτη και η δεύτερη σταθερά ακτινοβολίας, με τιμές:

$$C_1 = 2hc^2 = 1,191 \times 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \cdot \text{sr} \cdot (\text{cm}^{-1})^4$$

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1,439 \text{ K} \cdot \text{cm}$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann.

Η ισχύς που προσλαμβάνεται από έναν ανιχνευτή μέσω οποιουδήποτε οπτικού συστήματος καθορίζεται από την «οπτική απόδοση» του συστήματος, δηλαδή το γινόμενο του εμβαδού της δέσμης  $A$ , με τη στερεά γωνία αυτής στο περιοριστικό άνοιγμα,  $\Omega \cdot \text{sr}$ . Για να έχουμε βέλτιστο σχεδιασμό μιας συσκευής FTIR, η απόδοση καθορίζεται από το εμβαδό των κατόπτρων του συμβολόμετρου και τη μέγιστη επιτρεπόμενη στερεά γωνία, που δίνεται από την εξίσωση (2.15). Η ισχύς  $S'$ , που μεταδίδεται σε έναν ανιχνευτή μέσω ενός συμβολόμετρου που λειτουργεί με οπτική

απόδοση  $\Theta$ , ικανότητας  $\xi$ , σε ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$ , για τη μονάδα διαστήματος του κυματαριθμού δίνεται από:

$$S' = U_\nu(T)\Theta\Delta\tilde{\nu}\xi \quad (3.28)$$

Επομένως, το SNR ενός φάσματος που μετράται με ένα συμβολόμετρο δίνεται από τον τύπο:

$$\begin{aligned} SNR &= \frac{S'}{N'} = \frac{U_\nu(T)\Theta\Delta\tilde{\nu}t^{1/2}\xi}{NEP} \\ &= \frac{U_\nu(T)\Theta\Delta\tilde{\nu}T^{1/2}D^*\xi}{A_D^{1/2}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Η οπτική απόδοση βέβαια μπορεί να περιορίζεται είτε από τη μέγιστη επιτρεπόμενη στερεά γωνία της δέσμης, είτε από τους φυσικούς περιορισμούς των οπτικών του συστήματος, ιδίως του μεγέθους του ανιχνευτή ή του αριθμού  $f$  του οπτικού περιβλήματος του ανιχνευτή. Όταν το εμβαδό του ανιχνευτή περιορίζει την απόδοση, η τελευταία ορίζεται ως  $\Theta_D$ , όπου  $\Theta_D$  είναι ίσο με το γινόμενο της στερεάς γωνίας  $\Omega_D$  της δέσμης που εστιάζεται στον ανιχνευτή (σε steradians) και του εμβαδού του ανιχνευτή,  $A_D$  ( $cm^2$ ). Το  $\Omega_D$  δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση:

$$\Omega_D = 2\pi(1 - \cos \alpha_M) \quad (3.30)$$

όπου το  $\alpha_M$  είναι η μέγιστη ημίσεια γωνία σύγκλισης που μπορεί να επιτευχθεί από το οπτικό περίβλημα του ανιχνευτή και σπάνια υπερβαίνει τις  $45^\circ$ . Οπότε το  $\Omega_D$  είναι συνήθως μικρότερο από 2 sr.

Όταν η στερεά γωνία της δέσμης που διέρχεται μέσω του συμβολόμετρου καθορίζεται με το μέγιστο κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_{max}$  που μας ενδιαφέρει στο φάσμα, και την επιθυμητή ανάλυση  $\Delta\tilde{\nu}$ , η στερεά γωνία  $\Omega_I$  της δέσμης που διέρχεται μέσω του συμβολόμετρου, δίνεται από τον τύπο:

$$\Omega_I = \frac{2\pi\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}} \text{ sr} \quad (3.31)$$

Άρα η αντίστοιχη απόδοση είναι:

$$\Theta_I = \frac{2\pi A_M \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}} \text{ sr} \quad (3.32)$$

όπου  $A_M$  είναι η περιοχή των κατόπτρων του συμβολόμετρου που φωτίζεται.

Για να προσδιοριστεί αν πρέπει να χρησιμοποιηθεί το  $\Theta_I$  ή το  $\Theta_D$ , πρέπει να υπολογιστούν και οι δύο παράμετροι και να χρησιμοποιηθεί η μικρότερη. Αυτό είναι γενικά αρκετά εύκολο και ως παράδειγμα υπολογίζουμε τα  $\Theta_I$  και  $\Theta_D$  χρησιμοποιώντας γνωστές παραμέτρους ενός εμπορικού φασματομέτρου FTIR:

$$A_D = 0,04 \text{ cm}^2 \text{ (τετραγωνικός ανιχνευτής 2 mm)}$$

$$A_M = 19,6 \text{ cm}^2 \text{ (κάτοπτρα διαμέτρου 5 cm)}$$

$$\Delta\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1} \text{ (αυθαίρετα)}$$

$$\tilde{\nu}_{max} = 4000 \text{ cm}^{-1} \text{ (φασματομετρία στο μέσο υπέρυθρο φάσμα)}$$

$$\Omega_D = 1,5 \text{ sr (f/1 οπτικά)}$$

Με βάση τα παραπάνω έχουμε:

$$\theta_D = (0,04) \times (1,5) = 0,06 \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}$$

$$\theta_I = 2\pi(19,6) \times \left(\frac{1}{4000}\right) = 0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}$$

Δεδομένου ότι  $\theta_I < \theta_D$ , η απόδοση για μετρήσεις ανάλυσης  $1 \text{ cm}^{-1}$  περιορίζεται από τη μέγιστη επιτρεπόμενη απόκλιση της δέσμης μέσω του συμβολόμετρου και όχι από τα οπτικά του ανιχνευτή. Παρατηρείται επίσης ότι για μετρήσεις σε ανάλυση  $2 \text{ cm}^{-1}$  (για το συγκεκριμένο φασματομέτρο), ισχύει:  $\theta_I = \theta_D = 0,06 \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}$ .

## 3.5 Ποσοτική Ανάλυση

### 3.5.1 Νόμος του Beer

Μία από τις σημαντικότερες προόδους στην ποσοτική ανάλυση χημικών συστατικών ήταν η ενσωμάτωση της φασματομετρίας καθώς και πολυμεταβλητών τεχνικών. Αυτή η ενσωμάτωση έχει οδηγήσει σε μια πληθώρα τρόπων με τους οποίους δεδομένα μπορούν να εξαχθούν από τα φάσματα. Βέβαια, όλες οι πληροφορίες που εξάγονται, δεν αναγνωρίζονται άμεσα ως ποσοτικές, αλλά σχετίζονται πάντοτε με φασματικές ιδιότητες που είναι απόρροια ποσοτικών αποκρίσεων. Η φασματομετρία υπέρυθρων έχει χρησιμοποιηθεί για ποσοτικούς σκοπούς από την πρώιμη ανάπτυξή της, αλλά μόνο από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 έχει ξεκινήσει η εκτεταμένη χρήση της για την ανάλυση δειγμάτων πολλαπλών συστατικών.

Ο νόμος Bouguer-Lambert-Beer (που συνήθως ονομάζεται απλώς νόμος του Beer) είναι ο θεμελιώδης νόμος της ποσοτικής φασματοσκοπίας και δηλώνει τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης. Η διαπερατότητα οποιουδήποτε δείγματος σε έναν κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$  δίνεται από τον λόγο της ακτινοβολούμενης ισχύος  $I(\tilde{\nu})$  πριν διέλθει μέσω του δείγματος, προς την ισχύ της ακτινοβολίας  $I_0(\tilde{\nu})$ , μετά τη διέλευση αυτής μέσω του δείγματος. Η διαπερατότητα ενός καθαρού δείγματος πάχους  $b$  (cm) σε έναν κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$  δίνεται από το νόμο του Beer ως εξής:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \exp[-\alpha(\tilde{\nu})b] \quad (3.33)$$

όπου  $\alpha(\tilde{\nu})$  είναι ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης ( $\text{cm}^{-1}$ ) σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ .

Η απορρόφηση του δείγματος σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ , δίνεται από τον λογάριθμο βάσης 10 του  $1/T(\tilde{\nu})$ :

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \frac{1}{T(\tilde{\nu})} = \frac{1}{\ln 10} \alpha(\tilde{\nu})b \quad (3.34)$$

Αν το δείγμα είναι ένα μείγμα, η απορρόφηση κάθε συστατικού  $I$ , σε συγκέντρωση  $c_i$ , δίνεται από το νόμο του Beer ως:

$$(3.35)$$

$$\log_{10} \frac{1}{T(\tilde{\nu})} = A_i(\tilde{\nu}) = a_i(\tilde{\nu})bc_i$$

Οι μονάδες μέτρησης του  $a_i(\tilde{\nu})$  είναι (συγκέντρωση · μήκος κύματος)<sup>-1</sup>

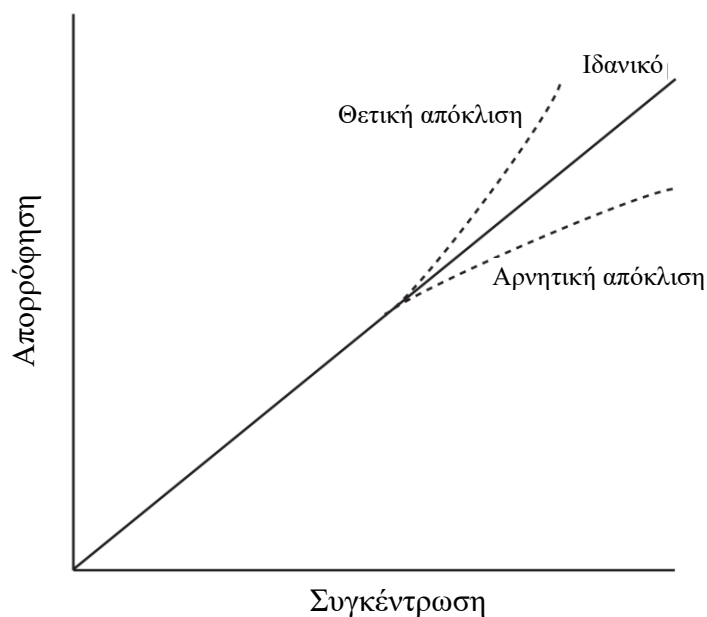
Για μείγματα Ν-συστατικών, όπου περισσότερα από ένα συστατικά απορροφούν σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ , η συνολική απορρόφηση δίνεται από τον τύπο:

$$A(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^N [a_i(\tilde{\nu})bc_i] \quad (3.36)$$

Δύο σημαντικά σημεία πρέπει να επισημανθούν. Πρώτον, η απορρόφηση, και όχι η διαπερατότητα κάθε συστατικού είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωσή του στο δείγμα. Υπέρυθρα φάσματα με γραμμική απορρόφηση σπάνια μετρούνται άμεσα. Τα φασματομέτρα FTIR μετρούν συμβολογράμματα, από τα οποία υπολογίζεται ένα φάσμα μονής δέσμης. Η ένταση του φάσματος της δέσμης  $B(\tilde{\nu})$  σε οποιοδήποτε κυματαριθμό ( $\tilde{\nu}$ ) είναι ανάλογη της ισχύος της ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή. Επομένως, για να μετρηθεί το φάσμα απορρόφησης ενός δείγματος, υπολογίζονται αρχικά ο λόγος των φασμάτων της δέσμης που διέρχεται του δείγματος και του υποβάθρου ώστε να προκύψει το φάσμα διαπερατότητας, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε απορρόφηση (όπως φαίνεται στην εξίσωση  $A_i(\tilde{\nu}) = a_i(\tilde{\nu})bc_i$ ). Το πρώτο λοιπόν βήμα πολλών από τις πιο δημοφιλείς λειτουργίες στη φασματομετρία FTIR, συμπεριλαμβανομένης της φασματικής αφαίρεσης, της ανάλυσης πολλαπλών συστατικών-ουσιών και της φασματικής αναζήτησης, είναι η μετατροπή του φάσματος που έχει μετρηθεί σε απορροφητικότητα.

Δεύτερον, η επίδραση της απώλειας λόγω της αντανάκλασης στα παράθυρα του θαλάμου έχει παραμεληθεί στις ανωτέρω εξισώσεις. Ο δείκτης διάθλασης  $n$ , των περισσότερων οργανικών δειγμάτων και των παραθύρων είναι περίπου 1,5, έτσι ώστε η ανακλαστικότητα της μπροστινής επιφάνειας να υπολογίζεται περίπου στο 4%. Εάν ο νόμος του Beer πρέπει να εφαρμοστεί με απόλυτη ακρίβεια, η απορρόφηση που προκαλείται από απώλειες λόγω ανακλάσεων (0,018 μονάδες απορρόφησης για παράθυρα με  $n = 1,5$ ) θα πρέπει πρώτα να αφαιρεθεί από το μετρούμενο φάσμα απορρόφησης.

Επίσης είναι σημαντικό όταν πραγματοποιούνται αναλύσεις που βασίζονται στο νόμο του Beer, να λαμβάνονται προφυλάξεις ώστε να διασφαλίζεται ότι υπάρχει πράγματι γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης που μετράται από το φασματομέτρο και της συγκέντρωσης, καθώς μπορεί να υπάρξουν αποκλίσεις λόγω χαρακτηριστικών του ίδιου του οργάνου ή λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων των συστατικών του δείγματος.



Εικόνα 45: Γραφική παράσταση εφαρμογής του νόμου του Beer που παρουσιάζει θετικές και αρνητικές αποκλίσεις.

### 3.5.2 Φασματική αφαίρεση

Εάν ένα φάσμα παρουσιάζει γραμμική απορρόφηση, μπορεί να προσαρμοστεί (αλλάξει κλίμακα) ώστε να αντιπροσωπεύει το δείγμα σε διαφορετική συγκέντρωση ή μήκος διαδρομής, φυσικά εντός ορισμένων ορίων. Αν ο συντελεστής με τον οποίο το φάσμα προσαρμόζεται είναι πολύ μεγάλος, οι απορροφήσεις θα επεκταθούν σε υπερβολικές τιμές. Εάν ένα γραμμικό φάσμα κλιμακωθεί σε πολύ υψηλές τιμές απορρόφησης, οι γραμμικοί άξονες δεν θα ταιριάζουν με τα μετρούμενα φάσματα, καθώς όλες οι φασματικές αφαιρέσεις θα εμφανίζουν απόκλιση στις υψηλές απορροφήσεις. Συνεπώς, ένα φάσμα που έχει προσαρμοστεί σε πολύ υψηλή απορρόφηση είναι μη ρεαλιστικό. Παρ' όλα αυτά, εάν δύο φάσματα προέρχονται από το ίδιο δείγμα και είναι και τα δύο γραμμικά σε σχέση με την απορρόφηση, αλλά αφορούν διαφορετική συγκέντρωση ή μήκος διαδρομής, τότε ισχύει:

$$A_1(\tilde{\nu}) - kA_2(\tilde{\nu}) = 0 \quad (3.37)$$

όπου  $A_1(\tilde{\nu})$  και  $A_2(\tilde{\nu})$  είναι τα δύο φάσματα απορρόφησης και το  $k$  είναι ένας συντελεστής κλίμακας.

Συγκεκριμένα, το  $A_1(\tilde{\nu})$  είναι γνωστό ως μειωτέος (minuend) και το  $kA_2(\tilde{\nu})$  είναι γνωστό ως αφαιρετέος (subtrahend). Το αποτέλεσμα θα πρέπει να είναι μηδενικό εκτός από την παρουσία οποιουδήποτε θορύβου στα δύο φάσματα. Έστω ένα φάσμα που προκύπτει από ένα μείγμα συστατικών:

$$M(\tilde{\nu}) = A_1(\tilde{\nu}) + A_2(\tilde{\nu}) + A_3(\tilde{\nu}) + \dots \quad (3.38)$$

Ένα κοινό συστατικό μπορεί να αφαιρεθεί ώστε να προκύψει φάσμα ελεύθερο από το κοινό συστατικό, οπότε:

$$M(\tilde{\nu}) - kA_2(\tilde{\nu}) = A_1(\tilde{\nu}) + A_3(\tilde{\nu}) + \dots \quad (3.39)$$

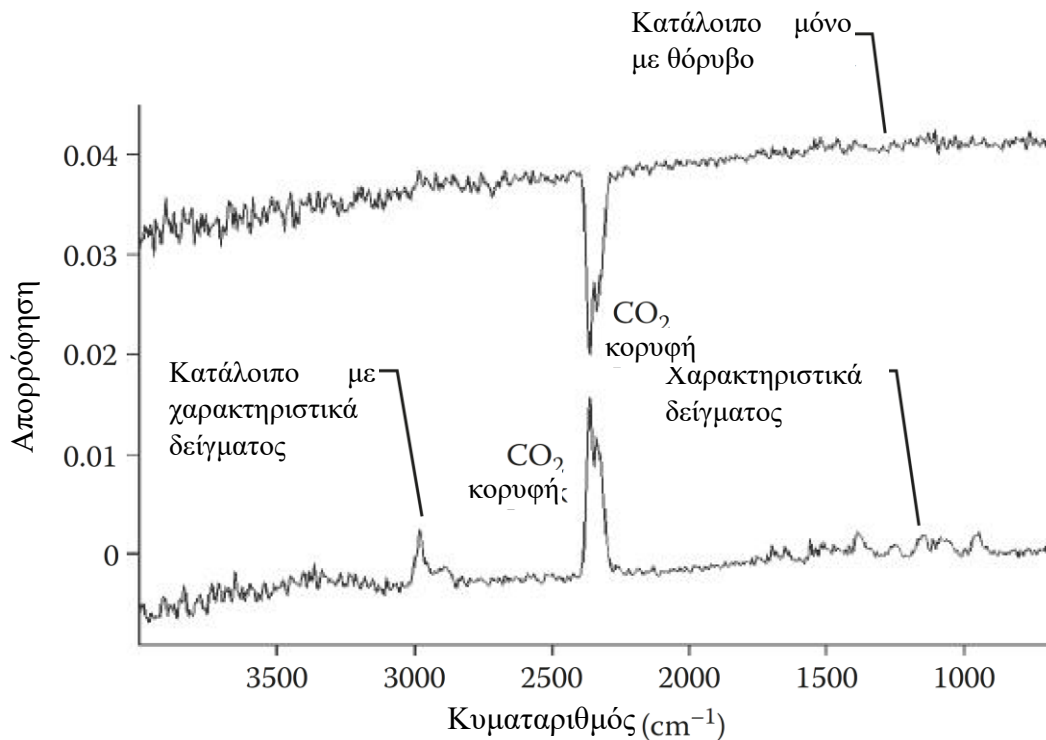
όπου το  $A_2(\tilde{\nu})$  είναι το φάσμα του κοινού συστατικού, αλλά μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετική συγκέντρωση από ό,τι αρχικά στο μείγμα.

Η ανωτέρω διαδικασία αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την αποσαφήνιση της σύνθεσης ενός μείγματος ή την επαλήθευση της ταυτότητας ενός γνωστού δείγματος. Η απάλειψη μιας κοινής συνιστώσας μπορεί να απλοποιήσει το φάσμα ενός μείγματος σημαντικά. Για ένα μείγμα δύο ή τριών συστατικών, το φάσμα που προκύπτει μετά την αφαίρεση μπορεί να είναι πιο εύκολα αναγνωρίσιμο. Διαδοχικές αφαιρέσεις μπορούν να αποδώσουν το φάσμα ενός μονού συστατικού, αλλά πρέπει να δοθεί προσοχή όταν επιχειρούνται πολλαπλές αφαιρέσεις. Εάν πραγματοποιηθεί μια αφαίρεση και η διαφορά του φάσματος δεν εμφανίζει αρνητικές ζώνες, υποτίθεται συνήθως ότι ο αφαιρετέος υπήρχε στο μείγμα. Συχνά δεν μπορεί να γίνει επαλήθευση αυτού του γεγονότος, καθώς ένα φάσμα διαφοράς δίχως αρνητικές ζώνες δείχνει μόνο ότι όλο το δείγμα απορροφά την ακτινοβολία στην περιοχή των ζωνών απορρόφησης. Αυτές οι ζώνες όμως μπορεί να οφείλονται σε εξαιρετικά επικαλυπτόμενες απορροφήσεις από πολλαπλά συστατικά. Για να πιστοποιηθεί τελικά ότι η αφαίρεση είναι έγκυρη, το φάσμα που προκύπτει από την διαφορά πρέπει να είναι τουλάχιστον αναγνωρίσιμο ή ερμηνεύσιμο.

Η αφαίρεση φασμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επαλήθευση της ταυτότητας ενός δείγματος. Εάν ένα φάσμα γνωστού συστατικού αφαιρεθεί από ένα φάσμα που φαίνεται να είναι το ίδιο συστατικό και το υπόλοιπο είναι μηδενικό, τότε τα δείγματα είναι πανομοιότυπα. Αυτό αποτελεί επίσης και χρήσιμο εργαλείο επαλήθευσης και χρησιμοποιείται για την επικύρωση της ταυτότητας ενός δείγματος μετά τη μέθοδο αναζήτησης βιβλιοθήκης.

Τεχνουργήματα ή σφάλματα παρατηρούνται συχνά στα φάσματα διαφοράς. Αν τα φάσματα των μειωτέων και των αφαιρετέων έχουν μετατοπισμένες κλίμακες κυματοαριθμών μεταξύ τους, για παράδειγμα λόγω κακής τοποθέτησης του δείγματος ή επίδρασης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, τα κέντρα των ζωνών απορρόφησης δεν θα ταιριάζουν ανεξάρτητα από το πόσο προσεκτικά ο συντελεστής κλίμακας έχει επιλεγεί.

Δεν ισχύει πάντοτε η περίπτωση ότι ο μειωτέος και ο αφαιρετέος θα έχουν τις ίδιες κυματομορφές, αφού είναι δυνατόν να υπάρχουν αλλοιώσεις λόγω διαφορετικών συγκεντρώσεων. Οι διαφορές στις κυματομορφές εμφανίζονται συχνά ως διαφορές στο εύρος ζώνης. Αν το φάσμα του μειωτέου έχει ζώνες που είναι ευρύτερες από αυτές του αφαιρετέου, ακόμη και όταν οι μέγιστες απορροφήσεις ταιριάζουν, το προκύπτον φάσμα διαφοράς θα περιέχει μικρά ζεύγη κορυφών. Η ύπαρξη αυτών των ζευγών θεωρείται συχνά ως απόδειξη μιας δευτερεύουσας συνιστώσας στον μειωτέο, αλλά στην πραγματικότητα σπάνια είναι κάτι περισσότερο από σφάλματα κατά την αφαίρεση. Αυτό το φαινόμενο είναι γενικά εμφανέστερο όταν αφαιρούνται ευρείες φασματικές ζώνες.



Εικόνα 46: Φασματικό υπόλοιπο που λαμβάνεται αφαιρώντας δύο φάσματα του ίδιου δείγματος. Πάνω: Δεν φαίνονται φασματικά χαρακτηριστικά, μόνο θόρυβος και μια κορυφή CO<sub>2</sub>. Κάτω: Τα φασματικά χαρακτηριστικά φαίνονται καθαρά.

### 3.5.3 Γραμμικά Ελάχιστα Τετράγωνα (Linear Least Squares - LLS)

Ο νόμος του Beer δηλώνει ότι η απορρόφηση σε οποιονδήποτε κυματαριθμό είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης για ένα συστατικό του δείγματος. Για ένα μόνο συστατικό είναι εύκολη η μέτρηση των απορροφήσεων από μια σειρά εξωτερικών πρότυπων συγκεντρώσεων. Βεβαίως, αυτά τα δεδομένα μπορούν να εισαχθούν σε ένα υπολογιστικό φύλλο ή να υποστούν επεξεργασία μέσω του λογισμικού ελέγχου ενός φασματομέτρου, ώστε να δημιουργηθεί μια καμπύλη που ταιριάζει καλύτερα στα δεδομένα. Για ένα μόνο συστατικό που υπακούει στο νόμο του Beer, η γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης πρέπει να είναι μια ευθεία γραμμή της μορφής:

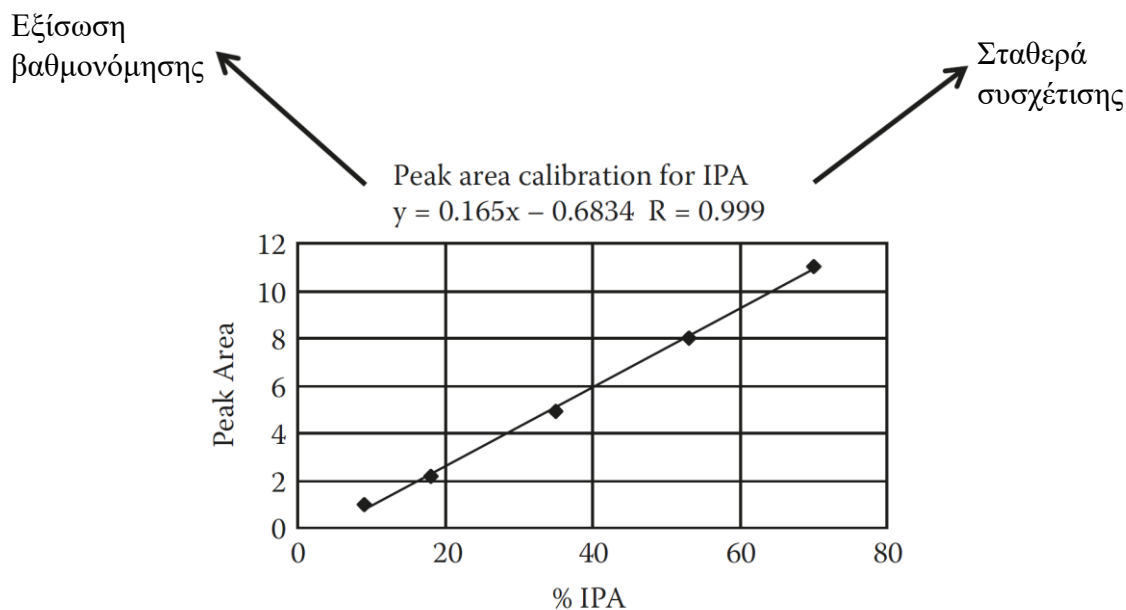
$$A(\tilde{\nu}) = mC - d \quad (3.40)$$

όπου

- $A(\tilde{\nu})$  είναι η απορροφητικότητα
- $m$  είναι η κλίση της γραφικής παράστασης
- $C$  είναι η συγκέντρωση
- $d$  είναι η απόκλιση

Στην ιδανική περίπτωση, το  $d$  θα πρέπει να είναι μηδέν, αλλά αυτό συμβαίνει σπάνια στην πράξη (π.χ. λόγω απωλειών αντανάκλασης στα παράθυρα του θαλάμου του δείγματος). Σε κάθε περίπτωση, η απορρόφηση ενός αγνώστου συστατικού μπορεί να

μετρηθεί σε κάποιον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ , και η συγκέντρωσή του μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από την εξίσωση (3.40).



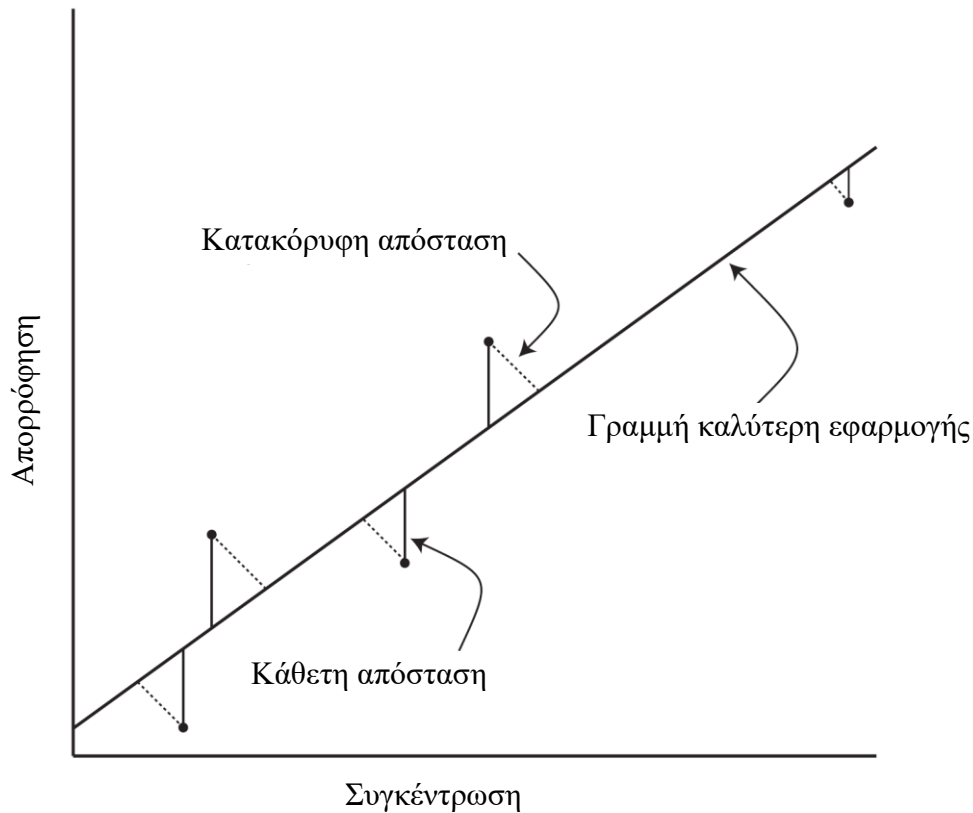
Εικόνα 47: Γραμμή βαθμονόμησης για την ανάλυση της ισοπροπανόλης (IPA) σε νερό. Ο άξονας y είναι η περιοχή της κορυφής της ισοπροπανόλης με κέντρο τα  $2973\text{ cm}^{-1}$ . Ο άξονας x αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση κατ' όγκον της ισοπροπανόλης στο νερό.

Παρά το γεγονός ότι μπορούμε να υπολογίσουμε χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία τη συγκέντρωση για ένα συστατικό, είναι σημαντικό να αναφερθούν οι μέθοδοι υπολογισμού που αποτελούν τη βάση των πολυμεταβλητών τεχνικών ανάλυσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πολυσύνθετων μειγμάτων.

Η ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τα σφάλματα των μετρούμενων δεδομένων. Είναι εξαιρετικά απίθανο ότι οποιοδήποτε σύνολο δεδομένων συγκέντρωσης θα ορίζει τέλεια μία ευθεία. Αναμφισβήτητα, θα υπάρξουν σφάλματα και στις μετρηθείσες απορροφήσεις και στις συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Η ακριβέστερη προσέγγιση είναι η μέτρηση του τετραγώνου της απόστασης από κάθε σημείο κάθετα προς τη νοητή γραμμή και κατόπιν η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων όλων των αποστάσεων. Αν και το τετράγωνο της απόστασης από το σημείο κάθετα προς τη νοητή γραμμή φαίνεται ότι αποτελεί καλύτερο μέτρο, είναι κοινή πρακτική να χρησιμοποιείται η κατακόρυφη απόσταση από το σημείο στη γραμμή. Η Εικόνα 48 απεικονίζει τη διαφορά μεταξύ των κατακόρυφων και των κάθετων αποστάσεων. Οι κατακόρυφες αποστάσεις επιλέγονται επειδή: (1) το κύριο σφάλμα πηγάζει από τη μέτρηση της απορρόφησης παρά της συγκέντρωσης, (2) η διαφορά στο αποτέλεσμα μεταξύ κάθετων και κατακόρυφων αποστάσεων είναι πολύ μικρή για πραγματικές περιπτώσεις και (3) οι μαθηματικές εκφράσεις για τις κάθετες αποστάσεις είναι μάλλον δυσκολότερο να υπολογιστούν. Επιπλέον, οι κατακόρυφες αποστάσεις μπορούν να επεκταθούν σχετικά εύκολα από τις γραμμικές και σε μη γραμμικές περιπτώσεις (πολυωνυμικές καμπύλες). Οι κάθετες αποστάσεις δεν μπορούν να επεκταθούν σε (μη γραμμικές) περιπτώσεις παραστάσεων υψηλότερης τάξης και πρέπει να υπολογίζονται ξεχωριστά για κάθε ξεχωριστή μορφή του πολυωνύμου.



Ο συντελεστής κλίσης  $m$ , ή πιο απλά η κλίση της γραμμής, μπορεί να υπολογιστεί μάλλον απευθείας από τα μεμονωμένα δεδομένα απορρόφησης και συγκέντρωσης. Μόλις αυτή η σταθερά γίνει γνωστή, η απόκλιση  $d$ , μπορεί να υπολογιστεί από τον μέσο όρο της απορρόφησης και τις μέσες τιμές της συγκέντρωσης, καθώς και τον συντελεστή κλίσης  $m$ .



Εικόνα 48: Κάθετες (διακεκομμένες γραμμές) και κατακόρυφες (συμπαγείς γραμμές) αποστάσεις για τον υπολογισμό των ελάχιστων τετραγώνων.

Αφού έχει υπολογιστεί τελικώς η καμπύλη, είναι χρήσιμο να είναι γνωστή η ακρίβεια της προσαρμογής της, η οποία συνήθως μετράται, αλλά όχι πάντα σωστά, ως ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$ . Ο συντελεστής αυτός μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από τις τιμές της απορρόφησης και της συγκέντρωσης ως εξής:

$$R^2 = \frac{(n \sum_{i=1}^n c_i a_i - \sum_{i=1}^n c_i \sum_{i=1}^n a_i)^2}{[n \sum_{i=1}^n c_i^2 - (\sum_{i=1}^n c_i)^2][n \sum_{i=1}^n a_i^2 - (\sum_{i=1}^n a_i)^2]} \quad (3.41)$$

όπου  $c_i$  είναι κάθε συγκέντρωση,  $a_i$  η αντίστοιχη απορρόφηση και  $n$  ο αριθμός των προτύπων που μετρήθηκαν βάσει του νόμου του Beer στα διαγράμματα της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Ένας μοναδιαίος συντελεστής συσχέτισης υποδεικνύει ότι όλα τα δεδομένα έχουν πέσει ακριβώς πάνω στη γραμμή. Τιμές του  $R^2$  χαμηλότερες από την μονάδα υποδεικνύουν απόκλιση από τη γραμμή και όσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής συσχέτισης, τόσο μεγαλύτερες είναι οι αποκλίσεις του κάθε σημείου. Σημειώνεται ότι μια τιμή  $R^2 < 1$  μπορεί να προκύψει είτε από θορυβώδη γραμμικά δεδομένα, είτε από μη γραμμικά δεδομένα. Ένας μηδενικός συντελεστής συσχέτισης δηλώνει ότι τα

δεδομένα ήταν πραγματικά τυχαία και δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των δεδομένων και της καμπύλης καλύτερης προσαρμογής (best fit curve). Φυσικά, είναι επιθυμητές τιμές του  $R^2$  μεγαλύτερες από 0,99 που υποδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων. Καθώς το  $R^2$  μειώνεται, η προσαρμογή χειροτερεύει και οι υπολογισμοί που βασίζονται στην καμπύλη είναι πιθανό να έχουν μεγαλύτερα σφάλματα.

Η προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων μπορεί να επεκταθεί και σε μη γραμμικές καμπύλες. Το βασικό πρόβλημα με αυτή την προσέγγιση είναι ότι η μορφή της μη γραμμικότητας είναι συχνά άγνωστη. Εάν μια καμπύλη που βασίζεται στο νόμο του Beer πράγματι αποκλίνει από τη γραμμικότητα, δεν είναι δυνατό να υποθεθεί ότι η καμπύλη θα ακολουθήσει μια απλή συνάρτηση 2<sup>ου</sup> ή 3<sup>ου</sup> βαθμού. Η μη γραμμικότητα μπορεί να είναι λογαριθμική ή οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση. Εάν δεν είναι γνωστή η μορφή της καμπύλης, η προσπάθεια προσαρμογής των δεδομένων σε μια συγκεκριμένη συνάρτηση μπορεί να μην αποφέρει καμία βελτίωση σε σχέση με την υπόθεση γραμμικής περίπτωσης. Είναι συνήθως πιο απλό και πιο ακριβές να γίνεται προσαρμογή των δεδομένων σε μια σειρά από γραμμικές συναρτήσεις και να επαναλαμβάνεται η διαδικασία μέχρι η απόκλιση να συγκλίνει στο ελάχιστο.

Στη γραμμική μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπάρχουν μόνο δύο μεταβλητές, η εξαρτημένη μεταβλητή (φασματική απορρόφηση) και η ανεξάρτητη μεταβλητή (συγκέντρωση). Αυτή η συνθήκη επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς. Πρώτα απ' όλα, η απορρόφηση στα μήκη κύματος πρέπει να σχετίζεται με ένα μόνο στοιχείο και κανένα άλλο δεν μπορεί να συμβάλει στην απορρόφηση. Πρόσθετα σφάλματα, ιδίως σφάλματα που είτε δεν είναι σταθερά είτε εξαρτώνται άμεσα από τη συγκέντρωση, εισάγουν αβεβαιότητα στο μοντέλο. Τέλος, η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων περιορίζεται σε πολύ απλά δείγματα, όπως διαλύματα ενός μόνο συστατικού ή φάσματα απλών μειγμάτων με μη επικαλυπτόμενες ζώνες. Από την άλλη πλευρά, η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων είναι πολύ εύκολη στον υπολογισμό και την κατανόηση. Για ένα απλό δείγμα, μπορεί να παρέχει ακριβείς αναλύσεις.

### **3.5.4 Κλασσικά Ελάχιστα Τετράγωνα (Classical Least Squares - CLS)**

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων περιορίζεται σε μεμονωμένα συστατικά ή απλά μείγματα όπου οι ζώνες είναι πλήρως απομονωμένες ή μία από την άλλη και δεν υπάρχει επικάλυψη στην απορρόφηση μεταξύ των συστατικών. Κάτω από αυτές συνθήκες, η μέθοδος των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων μπορεί να εφαρμοστεί ξεχωριστά για καθένα από αυτά τα συστατικά.

Στην πράξη, τα φασματικά χαρακτηριστικά σχεδόν πάντοτε αλληλεπικαλύπτονται και συνεπώς δεν είναι εφικτή η απλή προσέγγιση των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Ωστόσο, είναι δυνατή η κατασκευή ενός μοντέλου γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων για περισσότερα από ένα συστατικά εάν ο νόμος του Beer τροποποιηθεί για να αναγνωρίσει ότι η μετρηθείσα απορρόφηση είναι το άθροισμα των απορροφήσεων όλων των συστατικών στο μείγμα.

Αρχικά υποτίθεται ότι υπάρχουν δύο συνιστώσες, x και y, σε ένα μείγμα και ότι οι ζώνες απορρόφησης των συστατικών έχουν κάποια επικάλυψη. (Αγνοείται βέβαια η

περίπτωση όπου όλες οι ζώνες των δύο φασμάτων ταιριάζουν εντελώς, καθώς αυτό θα σήμαινε ότι αφορούν στο ίδιο στοιχείο). Υπό αυτές τις συνθήκες, πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστον δύο κυματαριθμοί όπου οι συγκεντρώσεις των συστατικών ποικίλλουν. Αν θεωρηθούν δύο κυματαριθμοί  $\tilde{\nu}_1$  και  $\tilde{\nu}_2$ , τότε οι απορροφήσεις στους δύο κυματαριθμούς μπορούν να γραφούν ως:

$$A_{\tilde{\nu}_1} = a_{x,\tilde{\nu}_1} b C_x + a_{y,\tilde{\nu}_1} b C_y + E_{\tilde{\nu}_1} \quad (3.42)$$

$$A_{\tilde{\nu}_2} = a_{x,\tilde{\nu}_2} b C_x + a_{y,\tilde{\nu}_2} b C_y + E_{\tilde{\nu}_2}$$

όπου  $a_{x,\tilde{\nu}_1}$  είναι η απορροφητικότητα του συστατικού x στον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_1$ ,  $a_{y,\tilde{\nu}_1}$  είναι η απορροφητικότητα του συστατικού y στον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_1$ , και ούτω καθεξής. Το μήκος διαδρομής είναι b, και  $C_x$  και  $C_y$  είναι οι συγκεντρώσεις των x και y στο μείγμα, αντίστοιχα. Οι όροι  $E_{\tilde{\nu}_1}$  και  $E_{\tilde{\nu}_2}$  αναφέρονται στα υπόλοιπα σφάλματα από τα γραμμικά ελάχιστα τετράγωνα. Παρ' όλο που τα δεδομένα δεν έχουν ακόμη προσαρμοστεί σε καμπύλη βαθμονόμησης, μια καμπύλη βαθμονόμησης θα υπολογιστεί και κάθε σετ δεδομένων θα έχει το δικό του εναπομένον σφάλμα.

Βέβαια η παραπάνω εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί. Το μήκος διαδρομής έχει σταθερή τιμή, άρα εάν οι απορροφητικότητες συνδυαστούν με το μήκος διαδρομής, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί μια νέα παράμετρος k ( $k = ab$ ), έτσι ώστε:

$$A_{\tilde{\nu}_1} = k_{x,\tilde{\nu}_1} C_x + k_{y,\tilde{\nu}_1} C_y + E_{\tilde{\nu}_1} \quad (3.43)$$

$$A_{\tilde{\nu}_2} = k_{x,\tilde{\nu}_2} C_x + k_{y,\tilde{\nu}_2} C_y + E_{\tilde{\nu}_2}$$

όπου τώρα το k ακολουθεί την ίδια σύμβαση γραφής όπως το a, οπότε  $k_{x,\tilde{\nu}_1}$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης για το συστατικό x στον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_1$ .

Η ανωτέρω εξίσωση αφορά σε ένα μείγμα και περιγράφει την απορρόφηση ενός μεμονωμένου δείγματος δύο συστατικών σε δύο διαφορετικούς κυματαριθμούς. Αυτή η εξίσωση έχει μόνο δύο γνωστούς όρους, αλλά τέσσερις αγνώστους:  $k_{x,\tilde{\nu}_1}$ ,  $k_{y,\tilde{\nu}_1}$ ,  $k_{x,\tilde{\nu}_2}$ ,  $k_{y,\tilde{\nu}_2}$ . Για να είναι δυνατός ο προσδιορισμός αυτών των τεσσάρων άγνωστων μεταβλητών, ένα άλλο μείγμα διαφορετικών συγκεντρώσεων των x και y πρέπει να προετοιμαστεί και οι απορροφήσεις σε  $\tilde{\nu}_1$  και  $\tilde{\nu}_2$  πρέπει να μετρηθούν. Κατόπιν, οι συνολικά τέσσερις εξισώσεις (δύο από την παραπάνω εξίσωση και δύο από το νέο μείγμα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των τεσσάρων αγνώστων μεταβλητών. Αν και αυτή η διαδικασία θα παράγει αξιόλογες πληροφορίες για τις απορροφητικές ιδιότητες των δύο συστατικών στα  $\tilde{\nu}_1$  και  $\tilde{\nu}_2$ , δεν μπορεί να αποτελέσει ένα καλό μοντέλο. Ουσιαστικά, υπάρχουν μόνο δύο δεδομένα, τα δύο μείγματα των δύο συστατικών. Κατά συνέπεια, μπορεί να εφαρμοστεί ακριβώς μια γραμμική έκφραση που περιγράφει αυτά τα δεδομένα. Τα υπολειπόμενα σφάλματα θα μειωθούν στο μηδέν.

Με τη μέθοδο των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων, έγινε επιλογή πολλών συγκεντρώσεων για τον υπολογισμό μιας καλής καμπύλης. Μπορεί να γίνει το ίδιο και για το μείγμα των δύο συστατικών, έτσι ώστε να υπάρχουν πολλά μείγματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, όλα μετρούμενα στους δύο επιλεγμένους κυματαριθμούς. Αντί να επιλεγεί μια μακρά σειρά εξισώσεων που να αντιπροσωπεύουν

όλα τα μείγματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός πινάκων που θα εκπροσωπεί όλους τους όρους σε μία εξίσωση. Συνεπώς:

$$\mathbf{A} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{C} + \mathbf{E} \quad (3.44)$$

όπου το  $\mathbf{A}$  αντιπροσωπεύει όλες τις τιμές απορρόφησης στους δύο κυματαριθμούς, το  $\mathbf{K}$  αντιπροσωπεύει τους συντελεστές απορρόφησης, το  $\mathbf{C}$  αντιπροσωπεύει τις συγκεντρώσεις των δύο συστατικών σε κάθε μείγμα και το  $\mathbf{E}$  είναι το σύνολο των σφαλμάτων για κάθε μέτρηση.

Αν εξεταστεί προσεκτικά η προηγούμενη εξίσωση, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει περιορισμός σε κανέναν από τους πίνακες. Το  $\mathbf{A}$  δεν περιορίζεται σε μόλις δύο κυματαριθμούς και ισχύει ακόμη και για περισσότερες τιμές. Αν φυσικά αυξηθεί ο αριθμός των κυματαριθμών στις απορροφήσεις που καταγράφονται, υπάρχει πλεόνασμα στο μοντέλο και μπορεί να υπολογιστεί καλύτερα. Δηλαδή, αν χρησιμοποιηθούν περισσότερες απορροφήσεις, προκύπτουν περισσότερες τιμές για τον υπολογισμό του μέσου όρου. Ως εκ τούτου, η ακρίβεια μπορεί να βελτιωθεί. Στην πραγματικότητα, το  $\mathbf{A}$  αντιπροσωπεύει συχνά ολόκληρο το φάσμα. Ομοίως, δεν υπάρχει περιορισμός για το  $\mathbf{C}$ . Δεν υπάρχει δηλαδή περιορισμός σε μείγματα 2 συστατικών, αλλά είναι δυνατό να υπάρχουν και περισσότερα συστατικά. Ο μόνος περιορισμός είναι ότι δεν πρέπει να είναι περισσότερες οι συγκεντρώσεις από τις απορροφήσεις. Καθώς τα  $\mathbf{A}$  και  $\mathbf{C}$  αυξάνονται ώστε να συμπεριλαμβάνουν περισσότερες απορροφήσεις και συγκεντρώσεις, οι διαστάσεις των  $\mathbf{K}$  και  $\mathbf{E}$  γίνονται μεγαλύτερες και έτσι προσαρμόζονται στις αλλαγές.

Όταν όλα τα μείγματα παρασκευαστούν και όλα τα φάσματα μετρηθούν, είναι προφανές ότι σε κάθε συστατικό εφαρμόζεται η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων και ότι τα σφάλματα  $\mathbf{E}$ , αντιπροσωπεύουν το υπόλοιπο αυτών των γραμμικών υπολογισμών. Για απλοποίηση, αν ο πίνακας  $\mathbf{E}$  εξαλειφθεί από τις εξισώσεις, η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$\mathbf{A} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{C} \quad (3.45)$$

Προτού τα δεδομένα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών σε ένα άγνωστο μείγμα, πρέπει να υπολογιστεί ο πίνακας  $\mathbf{K}$ . Ο  $\mathbf{K}$  μπορεί να προσδιοριστεί με χρήση αντίστροφου πίνακα. Επομένως:

$$\mathbf{K} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}^{-1} \quad (3.46)$$

όπου  $\mathbf{C}^{-1}$  είναι ο αντίστροφος πίνακας της συγκέντρωσης  $\mathbf{C}$ . Αυτή η εξίσωση ισχύει μόνο εάν ο  $\mathbf{C}$  είναι τετραγωνικός πίνακας, δηλαδή έχει τον ίδιο αριθμό γραμμών και στηλών και αυτό ισχύει μόνο εάν ο αριθμός των δειγμάτων είναι ίσος με τον αριθμό των συστατικών.

Όταν παράγεται μια καμπύλη βαθμονόμησης του νόμου του Beer, τα αποτελέσματα είναι πάντα καλύτερα αν ο αριθμός των δειγμάτων υπερβαίνει τον αριθμό των συστατικών. Ένας καλός κανόνας που χρησιμοποιείται για μείγματα πολλών συστατικών είναι να υπάρχουν τουλάχιστον τρεις φορές περισσότερα δείγματα (μείγματα) απ' ό,τι τα συστατικά. Όταν υπάρχουν περισσότερα στοιχεία από τα δείγματα όμως, το  $\mathbf{C}$  δεν θα είναι ένας τετραγωνικός πίνακας και ο αντίστροφός του

δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα. Αντ' αυτού, χρησιμοποιείται ο ψευδο-αντίστροφος που μπορεί να υπολογιστεί με τον ανάστροφο του C. Έτσι:

$$\mathbf{K} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}^T \cdot (\mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^T)^{-1} \quad (3.47)$$

Μόλις υπολογιστεί ο K, οι συγκεντρώσεις των συστατικών ενός άγνωστου μείγματος μπορούν να υπολογιστούν από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathbf{C}_{\text{unk}} = (\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}^T)^{-1} \cdot \mathbf{K}^T \cdot \mathbf{A}_{\text{unk}} \quad (3.48)$$

όπου το  $\mathbf{C}_{\text{unk}}$  είναι ο πίνακας που υπολογίζεται από τις απορροφήσεις του αγνώστου μείγματος  $\mathbf{A}_{\text{unk}}$  και ο πίνακας απορροφητικότητας K υπολογίζεται από την εξίσωση (3.47). Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στο άγνωστο μείγμα περιέχονται στο  $\mathbf{C}_{\text{unk}}$  ως ξεχωριστές τιμές.

Οι συναρτήσεις που περιγράφονται σε αυτή την ενότητα είναι γνωστές ως μέθοδος των κλασικών ελαχίστων τετραγώνων (Classical Least-Squares - CLS), ή μερικές φορές ως μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης του πίνακα K. Μια ενδιαφέρουσα πτυχή του CLS είναι ότι εάν το πλήρες φάσμα χρησιμοποιείται στο A, το K θα περιέχει τις απορροφητικότητες καθενός από τα καθαρά συστατικά και κάθε σειρά του K θα αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό συστατικό.

Το CLS έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Τα σημαντικότερα είναι ότι πρώτον, αποτελεί πολυμεταβλητή τεχνική και ο περιορισμός των φασματικά απομονωμένων συστατικών δεν ισχύει. Δεύτερον, ολόκληρο το φάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η χρήση ενός μεγάλου αριθμού κυματοαριθμών έχει ευνοϊκή επίδραση στα δεδομένα και τα σφάλματα μειώνονται.

Το CLS έχει όμως ένα σοβαρό μειονέκτημα: Το σύνολο των εξισώσεων πρέπει να βαθμονομείται για κάθε συστατικό του μείγματος. Αυτό είναι άμεσο επακόλουθο της σχέσης μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης. Η απορρόφηση υπολογίζεται από το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των συστατικών του μείγματος και εάν ένα ή περισσότερα συστατικά αγνοούνται, οι εξισώσεις καθίστανται άκυρες. Επομένως, αν ένα άγνωστο ή μη βαθμονομημένο συστατικό εμφανίζεται σε ένα άγνωστο μείγμα, το μοντέλο θα είναι ανίκανο να προβλέψει οποιοδήποτε από τα συστατικά.

Υπάρχουν και άλλα προβλήματα, ίσως λιγότερο σημαντικά. Εάν κάποια από τα συστατικά αλληλεπιδρούν χημικά (συμπεριλαμβανομένων των δεσμών υδρογόνου), οι ζώνες των καθαρών συστατικών στα μείγματα βαθμονόμησης θα μεταβάλλονται καθώς αλλάζει η συγκέντρωση. Αυτό τελικά είναι ισοδύναμο με την ύπαρξη ενός αγνώστου στοιχείου που πρόκειται να προκαλέσει την αποτυχία του μοντέλου. Οι συνθέσεις των μειγμάτων βαθμονόμησης πρέπει να είναι τυχαίες και να περικλείουν τις συγκεντρώσεις των άγνωστων μειγμάτων. Εάν η συγκέντρωση ενός συστατικού ενός άγνωστου μείγματος είναι μικρότερη ή υψηλότερη από όλες τις συγκεντρώσεις για το συστατικό αυτό στα μείγματα βαθμονόμησης, η μέθοδος θα αποτύχει, εκτός εάν το σύστημα είναι εντελώς γραμμικό, πράγμα εξαιρετικά δύσκολο να διασφαλιστεί.

Παρά τις ελλείψεις του CLS, παραμένει μια πολύτιμη τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αρκετά πολύπλοκα μείγματα. Οι ελλείψεις μπορούν να

ξεπεραστούν σε μεγάλο βαθμό μέσω αναδιάταξης του νόμου του Beer, όπως περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

### 3.5.5 Αντίστροφα Ελάχιστα Τετράγωνα (Inverse Least Squares - ILS)

Τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα για το CLS είναι ότι όλα τα συστατικά ενός μείγματος πρέπει να είναι γνωστά και ότι δεν μπορούν να προστεθούν νέα συστατικά σε άγνωστα μείγματα. Τα ανωτέρω μπορούν να επιτευχθούν μόνο υπό αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες και μια τέτοια κατάσταση δεν ισχύει για τα περισσότερα πραγματικά προβλήματα. Επιπλέον, μόνο ένα υποσύνολο των στοιχείων μας ενδιαφέρουν συνήθως. Ως εκ τούτου, είναι προτιμότερο μόνο αυτά τα στοιχεία ενδιαφέροντος να ενσωματώνονται στο μοντέλο. Αυτή η συνθήκη μπορεί να επιτευχθεί εάν ο νόμος του Beer αναδιαταχθεί έτσι ώστε η συγκέντρωση να είναι η εξαρτώμενη μεταβλητή και η απορρόφηση να γίνει η ανεξάρτητη μεταβλητή. Οπότε:

$$C = \frac{A(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu})b} \quad (3.49)$$

Και πάλι το μήκος διαδρομής διατηρείται σταθερό άρα μπορεί να συνδυαστεί και πάλι με την απορροφητικότητα σε μία σταθερά. Στην παραπάνω εξίσωση, ο συνδυασμός αυτός είναι ο παρονομαστής. Ως εκ τούτου μπορεί να αντικατασταθεί από μια μόνο μεταβλητή P:

$$C = PA + E_C \quad (3.50)$$

Σημειώνεται ότι έχει προστεθεί μια τιμή σφάλματος με τον ίδιο τρόπο όπως και στο CLS.  $E_C$  είναι το υπολειπόμενο σφάλμα για την εξαρτημένη μεταβλητή, δηλαδή τη συγκέντρωση (ενώ ήταν το υπολειπόμενο σφάλμα για την απορρόφηση στο μοντέλο CLS).

Αν υποθεθεί ένα μείγμα δύο συστατικών x και y, μπορεί να κατασκευαστεί ένα σύνολο εξισώσεων για δύο κυματαριθμούς  $\tilde{\nu}_1$  και  $\tilde{\nu}_2$ , με ανάλογο τρόπο που κατασκευάστηκαν οι εξισώσεις στο CLS. Για την ανακατασκευασμένη μορφή του νόμου του Beer (δηλαδή, τον αντίστροφο νόμο του Beer) ισχύει:

$$C_x = P_{x,\tilde{\nu}_1} A_{\tilde{\nu}_1} + P_{y,\tilde{\nu}_1} A_{\tilde{\nu}_2} + E_x \quad (3.51)$$

$$C_y = P_{x,\tilde{\nu}_2} A_{\tilde{\nu}_1} + P_{y,\tilde{\nu}_2} A_{\tilde{\nu}_2} + E_y$$

όπου οι ορισμοί των  $C_x$ ,  $C_y$ ,  $A_{\tilde{\nu}_1}$  και  $A_{\tilde{\nu}_2}$  είναι ίδιοι με αυτούς που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα,  $P_{x,\tilde{\nu}_1}$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης για το συστατικό x στον κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_1$ , και  $E_x$  και  $E_y$  είναι τα σφάλματα συγκέντρωσης για τα συστατικά x και y, αντίστοιχα.

Οι παραπάνω εξισώσεις αφορούν στις δύο συγκεντρώσεις των x και y και οι συγκεντρώσεις σχετίζονται με τις απορροφήσεις στα  $\tilde{\nu}_1$  και  $\tilde{\nu}_2$ . Εάν υπάρχουν άλλα συστατικά σε ένα μείγμα, οι απορροφήσεις τους δεν περιλαμβάνονται στην εξίσωση. Έτσι, μόνο τα συστατικά ενδιαφέροντος χρειάζεται να μοντελοποιούνται και το μοντέλο καθίσταται θεωρητικά άτρωτο στις υπόλοιπες προσθήκες συστατικών.

Καθώς ο αριθμός των συστατικών αυξάνεται και ο αριθμός των συμπεριλαμβανομένων απορροφήσεων επίσης μεγαλώνει, είναι πιο συνοπτικό και κατάλληλο να αναπαρασταθούν οι εξισώσεις και πάλι σε μορφή πινάκων:

$$\mathbf{C} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{E}_C \quad (3.52)$$

Με την κλασσική μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων επιτεύχθηκε αύξηση του αριθμού των απορροφήσεων (εξαρτημένη μεταβλητή) ουσιαστικά χωρίς περιορισμό, αλλά στην παρούσα περίπτωση οι απορροφήσεις είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή και ο αριθμός των απορροφήσεων δεν μπορεί να υπερβεί τον αριθμό των φασμάτων βαθμονόμησης. Συνεπώς, οι κυματαριθμοί στους οποίους μετράται η απορρόφηση πρέπει να επιλέγονται με προσοχή ώστε να εξασφαλίζεται ότι οι απορροφήσεις σε αυτούς τους κυματαριθμούς αντανακλούν τη συνολική συμβολή των εν λόγω συστατικών στο φάσμα. Μια προσεκτικότερη εξέταση των ανωτέρω εξισώσεων δείχνει ότι πρέπει να υπάρχει τουλάχιστον ένας αναλυτικός κυματαριθμός για κάθε στοιχείο.

Μόλις συγκεντρωθεί μια σειρά δειγμάτων βαθμονόμησης και μετρηθούν τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης, οι συντελεστές απορρόφησης (δηλαδή οι πίνακες  $\mathbf{P}$ ), μπορούν να υπολογιστούν ως εξής:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{A}^{-1} \quad (3.53)$$

Και επειδή ο  $\mathbf{A}$  πιθανόν δεν είναι τετραγωνικός πίνακας:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{A}^T \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T)^{-1} \quad (3.54)$$

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών ενδιαφέροντος σε ένα άγνωστο μείγμα μπορούν να καθοριστούν με άμεση εφαρμογή του τύπου:

$$\mathbf{C}_{\text{unk}} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_{\text{unk}} \quad (3.55)$$

Οι άγνωστες συγκεντρώσεις υπολογίζονται απλά με πολλαπλασιασμό των άγνωστων φασματικών απορροφήσεων ( $\mathbf{A}_{\text{unk}}$ ) με τον πίνακα  $\mathbf{P}$ .

Αυτή η μέθοδος είναι κοινώς γνωστή ως αντίστροφα ελάχιστα τετράγωνα (Inverse Least-Squares – ILS), αλλά αναφέρεται επίσης ως μέθοδος πίνακα  $\mathbf{P}$ . Η ILS είναι μια πολυμεταβλητή τεχνική που έχει κάποια πλεονεκτήματα έναντι της CLS, αλλά και η ILS έχει επίσης κάποιες ελλείψεις.

Ένα από τα προβλήματα έχει ήδη αναφερθεί. Ο αριθμός των κυματαριθμών στους οποίους μετρώνται οι απορροφήσεις δεν μπορεί να αυξηθεί για να βελτιωθεί το μοντέλο. Στην πραγματικότητα, ο αριθμός των κυματαριθμών δεν μπορεί να υπερβαίνει τον αριθμό των μειγμάτων (δηλ. φασμάτων) της συλλογής εκπαίδευσης. Ο αριθμός των στοιχείων δεν μπορεί να αυξηθεί ακόμη χωρίς επιπτώσεις. Παρ' όλο που πολλά στοιχεία μπορούν να παρακολουθούνται (στην πράξη έως και περίπου 10), μία αύξηση του αριθμού των συστατικών μπορεί να δημιουργήσει αστάθεια. Καθώς ο αριθμός των συστατικών αυξάνεται, περισσότεροι κυματαριθμοί στους οποίους μετρώνται οι απορροφήσεις ενσωματώνονται στο μοντέλο. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών και οι τιμές απορρόφησης ακολουθούν η μία την άλλη, μια κατάσταση η οποία είναι γνωστή ως συγγραμικότητα (collinearity). Δηλαδή, όλες οι απορροφήσεις

τείνουν να αυξάνονται και να συμπίπτουν με τις συγκεντρώσεις. Όταν οι πίνακες γίνουν συγγραμικοί, το μοντέλο γίνεται ασταθές και μπορεί να αποτύχει.

Η μεγαλύτερη δυσκολία στην εφαρμογή της μεθόδου ILS είναι η επιλογή των κατάλληλων κυματαριθμών (μηκών κύματος) στους οποίους πρέπει να μετρηθούν οι απορροφήσεις. Αυτή η λειτουργία είναι ενσωματωμένη στους περισσότερους εμπορικούς αλγόριθμους ILS και τυπικά το μοντέλο επαναλαμβάνεται μέχρις ότου βρεθεί ένα βέλτιστο σύνολο κυματαριθμών.

Από τη θετική πλευρά, η ILS είναι μια ισχυρή μέθοδος και δεν περιορίζεται από την απαίτηση να είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών. Έτσι, μπορούν να αναλυθούν πιο περίπλοκα μείγματα απ' ό,τι με τη CLS. Επίσης, η ILS δεν περιορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις των συστατικών στοιχείων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αντιμετωπίζονται ως προσμείξεις και αγνοούνται.

Τόσο η CLS όσο και η ILS έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και θα ήταν ιδιαίτερα επωφελής ο συνδυασμός των δυνατοτήτων τους και η εξάλειψη των αδυναμιών τους. Μια κοινώς αποδεκτή διαδικασία για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, είναι να χρησιμοποιηθεί η φασματική αποσύνθεση με τη μέθοδο της ανάλυσης κυρίαρχων συστατικών (PCA).

### **3.5.6 Ανάλυση Κυρίαρχων Συστατικών (Principal Component Analysis - PCA)**

Τα πλεονεκτήματα της CLS και της ILS μπορούν να συνδυαστούν εάν μειωθεί ο αριθμός των κυματαριθμών στους οποίους μετρώνται οι απορροφήσεις για την ILS και ταυτόχρονα διατηρηθούν τα πλεονεκτήματα της χρήσης ολόκληρου του φάσματος όπως στη μέθοδο CLS. Για να γίνει αυτό πρέπει να αξιολογηθεί τι αντιπροσωπεύει μια συλλογή φασμάτων βαθμονόμησης. Πρώτον, υπάρχουν τα καθαρά συστατικά. Τα φάσματα βαθμονόμησης αποτελούνται από διαφορετικές συγκεντρώσεις των καθαρών συστατικών, ή για τα φάσματα, διαφορετικές κλίμακες. Εάν όμως τα στοιχεία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, προκύπτουν φάσματα αλληλεπίδρασης, και αυτά θα υπάρχουν σε διαφορετικές αναλογίες στα μεμονωμένα φάσματα του μείγματος βαθμονόμησης. Επιπλέον, σε κάθε όργανο υπάρχουν τεχνουργήματα που μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη συνολική απορρόφηση, τον κυματαριθμό και ούτω καθ' εξής. Με λίγα λόγια υπάρχουν πολυάριθμοι παράγοντες που συνθέτουν καθένα από τα ξεχωριστά φάσματα βαθμονόμησης. Η μόνη διαφορά πάντως μεταξύ όλων των επιμέρους φασμάτων βαθμονόμησης είναι το ποσοστό των συστατικών.

Εάν υπήρχε ένα ιδανικό φασματοόμετρο και απολύτως καμία αλληλεπίδραση, θα ήταν δυνατή η κατασκευή των μεμονωμένων φασμάτων βαθμονόμησης μόνο από τα φάσματα των καθαρών συστατικών. Πιο σημαντικό, θα υπήρχε η δυνατότητα να αποσυντεθούν τα ξεχωριστά φάσματα βαθμονόμησης στα φάσματα των καθαρών συστατικών. Επειδή δεν υπάρχουν ιδανικά φασματοόμετρα και σπάνια υπάρχουν ιδανικά σύνολα βαθμονόμησης, η ανωτέρω υπόθεση είναι άτοπη. Παρ' όλα αυτά, αν υπήρχε η δυνατότητα, με αυτόν τον τρόπο θα ήταν δυνατή η απλή αναπαράσταση κάθε φάσματος βαθμονόμησης σε αναλογία των φασμάτων των καθαρών συστατικών. Για



παράδειγμα, εάν υπήρχαν τρία συστατικά, κάθε φάσμα βαθμονόμησης θα αποτελούνταν από τα τρία αυτά συστατικά σε διαφορετικές μεταξύ τους αναλογίες. Τρεις αριθμοί επομένως θα αντιπροσωπεύαν τις αναλογίες, ένας για κάθε συστατικό.

Το πρόβλημα που παρουσιάζεται με την ILS είναι ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσοι πολλοί κυματαριθμοί όσοι στη CLS. Στη CLS βέβαια, αυτό αποτελούσε πλεονέκτημα, καθώς η χρήση όλων των απορροφήσεων οδηγούσε σε μία πιο ακριβή πρόβλεψη. Αν στο μοντέλο ILS χρησιμοποιούνται αναλογίες στη θέση των απορροφήσεων, έχουμε περιορίσει τις εξαρτώμενες μεταβλητές σε έναν μικρό αριθμό όπως τελικά απαιτείται στην ILS.

Το πρόβλημα έγκειται στο πώς μπορεί να γίνει η εξαγωγή καθαρών συστατικών από ένα σύνολο πραγματικών δεδομένων. Στην πράξη αυτό είναι δύσκολο, και η ανάκτηση των φασμάτων των καθαρών συστατικών δεν είναι ούτε απαραίτητη ούτε συχνά επιθυμητή. Είναι περισσότερο σημαντικό να γίνει αποσύνθεση ενός μόνο συνόλου φασμάτων βαθμονόμησης σε σημαντικούς παράγοντες που ονομάζονται επίσης κυρίαρχα συστατικά, ιδιοδιανύσματα, φορτία, φασματικά φορτία ή διανύσματα φορτίων. Για λόγους συνέπειας, χρησιμοποιείται ο όρος κυρίαρχα συστατικά.

Τα κυρίαρχα συστατικά δεν είναι καθαρά φασματικά συστατικά αλλά περιέχουν τμήματα από όλα τα καθαρά χημικά συστατικά, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χημικών συστατικών και τα τεχνουργήματα του οργάνου. Τα κυρίαρχα συστατικά καθορίζονται με μια επαναληπτική διαδικασία με την οποία το πιο σημαντικό κυρίαρχο συστατικό καθορίζεται πρώτο και τα μετέπειτα βασικά συστατικά έχουν διαδοχικά μικρότερη συνεισφορά.

Υπάρχουν πολλοί αλγόριθμοι για τον υπολογισμό των κυρίαρχων στοιχείων, (NIPALS, SVD, SAO κλπ) και κάθε αλγόριθμος έχει τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το πρώτο κυρίαρχο στοιχείο είναι ακριβώς ο μέσος όρος όλων των φασμάτων στο σύνολο βαθμονόμησης. Κάθε μεμονωμένο φάσμα ποικίλλει ανάλογα με τον μέσο όρο, οπότε το μέσο φάσμα είναι το κυρίαρχο στοιχείο όλων των μεμονωμένων φασμάτων. Στην πραγματικότητα, αυτό το στοιχείο είναι τόσο μεγάλο που συχνά απομακρύνεται από τα φάσματα βαθμονόμησης πριν επιχειρηθεί οποιαδήποτε ανάλυση. Καθώς κάθε φάσμα βαθμονόμησης είναι διαφορετικό, η συμβολή του πρώτου κυρίαρχου συστατικού σε κάθε φάσμα είναι διαφορετική. Το σύνολο διακρίβωσης περιλαμβάνει τώρα τα υπολειπόμενα στοιχεία.

Το επόμενο μεγαλύτερο κύριο συστατικό υπολογίζεται στη συνέχεια και μπορεί να θεωρηθεί ως ο μέσος όρος όλων των υπολοίπων. Το δεύτερο κυρίαρχο συστατικό αφαιρείται από όλα τα υπόλοιπα και το σύνολο γίνεται στη συνέχεια το δεύτερο υπόλοιπο. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί μέχρι να υπάρξουν τόσες πολλές βασικές συνιστώσες όσες και τα φάσματα βαθμονόμησης. Αυτή η τεχνική είναι γνωστή ως ανάλυση κυρίαρχων συστατικών (Principal Component Analysis – PCA).

Δεν είναι σημαντικά όλα τα βασικά συστατικά. Κατά συνέπεια, μόνο ένα υποσύνολο όλων των κυρίαρχων συστατικών είναι απαραίτητο. Ενώ εκτελείται η PCA, καταγράφεται η συμβολή του κάθε κυρίαρχου συστατικού σε ολόκληρο το σύνολο δεδομένων βαθμονόμησης. Αυτές οι συνεισφορές είναι γνωστές ως ιδιοτιμές. Τα υπόλοιπα κυρίαρχα στοιχεία θεωρούνται απλά θόρυβος και αγνοούνται. Αφού

προσδιοριστούν τα σημαντικά κυρίαρχα συστατικά και τα βάρη τους, αποθηκεύονται για να αντιπροσωπεύουν πλέον τα φάσματα απορρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:

$$\mathbf{A} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E}_A \quad (3.56)$$

όπου  $\mathbf{A}$  είναι ο πίνακας απορρόφησης (τα φάσματα βαθμονόμησης),  $\mathbf{S}$  ο πίνακας των βαρών των κυρίαρχων συστατικών,  $\mathbf{F}$  ο πίνακας των κυρίαρχων συστατικών και  $\mathbf{E}_A$  ο πίνακας που περιγράφει τα σφάλματα, που συχνά αναφέρεται ως η μήτρα των υπολοίπων φασμάτων.

Η PCA υπέδειξε έναν τρόπο με τον οποίο μπορεί να ληφθεί ένα σύνολο βαθμονόμησης των φασμάτων απορρόφησης, να αποσυντεθεί σε ένα μικρό αριθμό κύριων συνιστωσών (κυρίαρχων συστατικών) και τα υπολογιζόμενα βάρη να χρησιμοποιηθούν σε κάποιο μοντέλο CLS ή ILS.

### 3.5.7 Παλινδρόμηση Κυρίαρχων Συστατικών (Principal Component Regression - PCR)

Η παλινδρόμηση κυρίαρχων συστατικών (PCR) είναι ο αλγόριθμος με τον οποίο χρησιμοποιείται η PCA για ποσοτική ανάλυση και περιλαμβάνει μια διαδικασία δύο βημάτων. Το πρώτο είναι να αποσυντεθεί ένα σύνολο δεδομένων βαθμονόμησης με PCA για τον υπολογισμό όλων των σημαντικών βασικών στοιχείων, και το δεύτερο είναι να χρησιμοποιηθούν τα βάρη των συγκεντρώσεων για τον υπολογισμό των συντελεστών βαθμονόμησης των συστατικών. Γενικά, το μοντέλο ILS προτιμάται, καθώς δεν απαιτείται γνώση της πλήρους σύνθεσης όλων των φασμάτων. Επομένως, εάν επιλεγεί το μοντέλο ILS χρησιμοποιώντας τον συντελεστή βαρών  $\mathbf{S}$ , αντί της απορροφητικότητας  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{E}_C \quad (3.57)$$

όπου  $\mathbf{X}$  είναι ο πίνακας των συντελεστών βαθμονόμησης των συστατικών. Το  $\mathbf{S}$  μπορεί να προσδιοριστεί από τον πίνακα των κύριων συστατικών  $\mathbf{F}$ , και ο πίνακας απορρόφησης  $\mathbf{A}$ , από την:

$$\mathbf{A} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E}_A \quad (3.58)$$

Ένα χαρακτηριστικό του πίνακα των κυρίαρχων συστατικών είναι ότι είναι ορθογώνιος πίνακας. Όταν πολλαπλασιάζεται με τον ανάστροφό του, το αποτέλεσμα είναι ο πίνακας ταυτότητας  $\mathbf{I}$ . Επομένως:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{S} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{S} \quad (3.59)$$

δηλαδή:

$$\mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}^T \quad (3.60)$$

Τώρα που έχει γίνει γνωστό το  $\mathbf{S}$ , το  $\mathbf{X}$  μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\mathbf{X} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^T)^{-1} \quad (3.61)$$

Για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των συστατικών σε ένα άγνωστο μείγμα, πρέπει πρώτα να υπολογιστούν τα βάρη για το άγνωστο φάσμα του μείγματος. Οπότε:

$$\mathbf{S}_{\text{unk}} = \mathbf{A}_{\text{unk}} \cdot \mathbf{F}^T \quad (3.62)$$

Έπειτα οι συγκεντρώσεις μπορούν να υπολογιστούν απ' ευθείας ως:

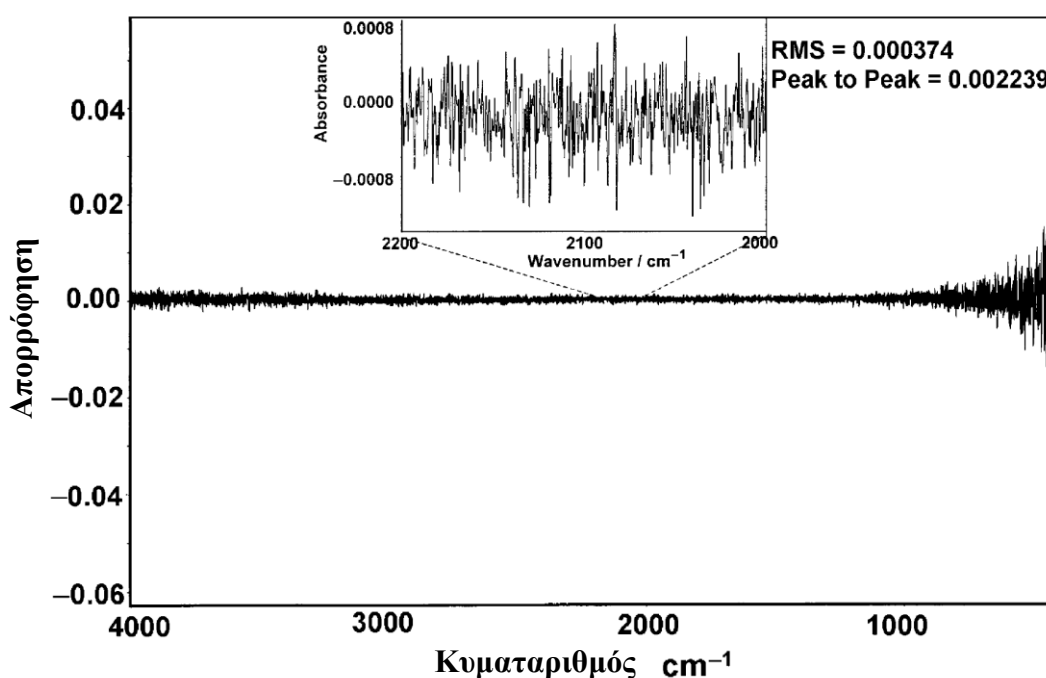
$$\mathbf{C}_{\text{unk}} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_{\text{unk}} \quad (3.63)$$

Ο στόχος του να βρεθεί μια μέθοδος που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σύνθετα μείγματα για τα οποία δεν είναι γνωστά όλα τα συστατικά έχει πλέον επιτευχθεί. Επιπλέον, είναι δυνατή η χρήση του συνόλου των φασματικών δεδομένων για τη βελτίωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Η PCR ενσωματώνει τα πλεονεκτήματα της CLS και της ILS, αλλά έχει λίγα, αν υπάρχουν, από τα μειονεκτήματά τους.

# Κεφάλαιο 4 - Επεξεργασία Δεδομένων Ανάλυσης

## 4.1 Διόρθωση Βάσης (Baseline Correction)

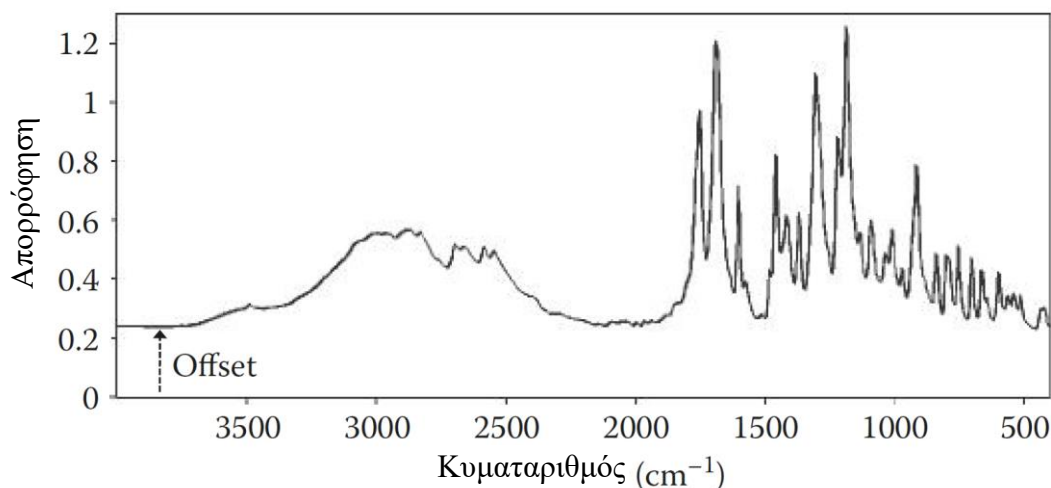
Σε ένα ιδανικό υπέρυθρο φάσμα, η γραμμή βάσης είναι επίπεδη, είτε σε 100% διαπερατότητα είτε σε μηδενική για ένα φάσμα απορρόφησης. Σε απουσία δείγματος, οι γραμμή βάσης συχνά πλησιάζει το ιδανικό. Μια γραμμή βάσης σε απουσία δείγματος φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 49. Όταν εισάγεται ένα δείγμα, μπορεί να μεταβληθεί η γραμμή βάσης λόγω των επιδράσεων της σκέδασης, της αντανάκλασης, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης, ή των ανωμαλιών του οργάνου. Συχνά είναι δουλειά του χειριστή της συσκευής να διορθώσει τη γραμμή βάσης των φασμάτων και να αφαιρέσει αυτές τις ανωμαλίες.



Εικόνα 49: Τυπική γραμμή βάσης. Διαπιστώνεται αυξημένος θόρυβος κοντά στο τέλος του φάσματος (μικροί κυματαριθμοί). Η περιοχή μεταξύ 2200 και 2000  $\text{cm}^{-1}$  έχει μεγεθυνθεί. Η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής στην περιοχή αυτή είναι το σφάλμα από κορυφή σε κορυφή.

Η απλούστερη μορφή σφάλματος γραμμής βάσης είναι η αντιστάθμιση (offset). Για παράδειγμα, το δείγμα μπορεί να εξασθενήσει τη δέσμη του φασματομέτρου κατά την ίδια τιμή σε όλα τα μήκη κύματος και συνεπώς να αυξήσει την απορρόφηση του δείγματος σε σχέση με το υπόβαθρο. Η αντιστάθμιση εκδηλώνεται ως μια σταθερά που προστίθεται στην απορρόφηση. Για τη διόρθωση της αντιστάθμισης, μια σταθερά (τυπικά η ελάχιστη τιμή στο φάσμα απορρόφησης) αφαιρείται από όλα τα σημεία φασματικών δεδομένων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αφαίρεση της αντιστάθμισης

έτσι ώστε η γραμμή βάσης να επαναφέρεται σε μηδενική απορρόφηση. Αυτή η διαδικασία είναι συχνά γνωστή ως διόρθωση γραμμής βάσης ενός σημείου (one-point baseline correction).

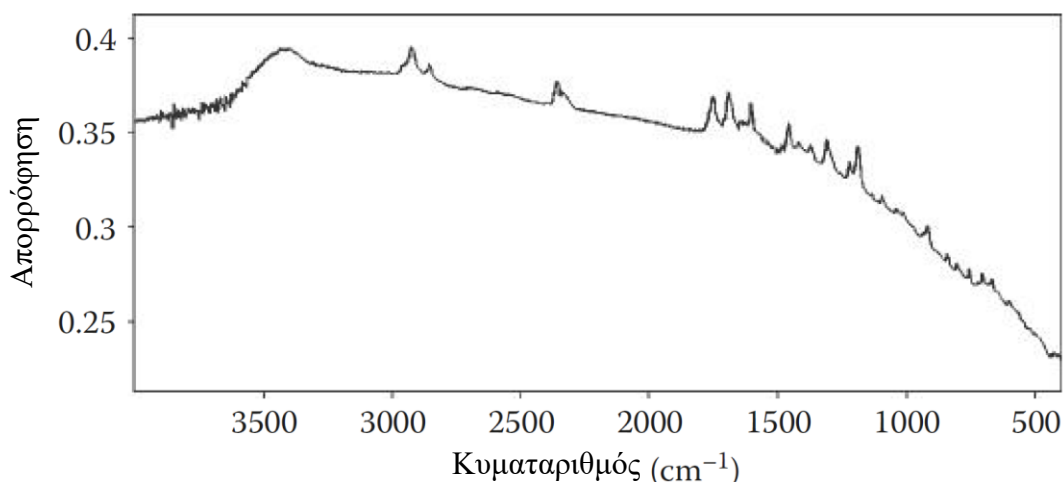


Εικόνα 50: Ένα παράδειγμα ενός υπέρυθρου φάσματος (ασπιρίνη), του οποίου η γραμμή βάσης έχει αντιστάθμιση ~0,2 μονάδες απορρόφησης.

Μια κεκλιμένη γραμμή βάσης, η οποία έχει γραμμική κλίση από το ένα άκρο του φάσματος στο άλλο, μπορεί να διορθωθεί απλά με αφαίρεση μιας γραμμικής συνάρτησης από το φάσμα απορρόφησης (διόρθωση γραμμής βάσης δύο σημείων). Οι περισσότερες συσκευές ενσωματώνουν αυτήν τη διόρθωση στο λογισμικό τους και ο χρήστης επιλέγει απλά ένα σημείο στη γραμμή βάσης στο ένα άκρο του φάσματος και ένα δεύτερο σημείο στο άλλο άκρο. Μια γραμμική παρεμβολή γίνεται μεταξύ των δύο σημείων και η προκύπτουσα γραμμή αφαιρείται από το φάσμα.

Δυστυχώς, οι ανωμαλίες βάσεις δεν είναι συχνά απλές αντισταθμίσεις ή γραμμικές κλίσεις, αλλά περισσότερο πολύπλοκες συναρτήσεις.

Μια επέκταση της διόρθωσης γραμμής βάσης δύο σημείων είναι η διόρθωση μιας μη γραμμικής γραμμής βάσης με μια σειρά γραμμικών παρεμβολών. Αν η κλίση της γραμμής βάσης αλλάζει αργά, αυτή η μέθοδος μπορεί να δώσει αποδεκτά αποτελέσματα. Αρκετά σημεία λαμβάνονται κατά μήκος της γραμμής βάσης και έπειτα πραγματοποιείται γραμμική παρεμβολή σε τμήματα μεταξύ κάθε ζεύγους σημείων. Στη συνέχεια, κάθε τμήμα αφαιρείται από το φάσμα. Εάν η γραμμή βάσης δεν έχει κλίση που αλλάζει αργά, μπορεί να προκύψει καμπύλη ή κυματοειδής γραμμή βάσης. Επιπλέον, μπορεί να προκύψουν ασυνέχειες ή απότομες αλλαγές στη σχετική κλίση. Παρ' όλα αυτά, η διόρθωση που μόλις περιγράφηκε είναι πολύ χρήσιμη εάν η αρχική γραμμή βάσης μεταβάλλεται αργά.



Εικόνα 51: Παράδειγμα φάσματος με κεκλιμένη καμπύλη γραμμής βάσης. Η σκέδαση της φωτεινής δέσμης αυξάνεται με τον κυματαριθμό προκαλώντας παραμόρφωση της γραμμής.

Οι μη γραμμικές βασικές ανωμαλίες διορθώνονται καλύτερα με την αφαίρεση μιας μη γραμμικής συνάρτησης διόρθωσης από το μετρούμενο φάσμα. Η δημιουργία αυτής της συνάρτησης μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε περαιτέρω ανωμαλίες. Η γενική ιδέα είναι να τοποθετηθεί / προσαρμοστεί μια πολυωνυμική ή άλλη συνάρτηση υψηλότερης τάξης στη γραμμή βάσης του αρχικού φάσματος και κατόπιν να αφαιρεθεί η προσαρμοσμένη συνάρτηση. Πολυωνυμικές ή (σπανιότερα) εκθετικές συναρτήσεις είναι γενικά κατάλληλες για προσαρμογή σε σημεία φασματικών δεδομένων όπου το δείγμα έχει ελάχιστη απορρόφηση. Τα πολυώνυμα συνήθως περιορίζονται σε συναρτήσεις πέμπτης ή έκτης τάξης, καθώς συναρτήσεις υψηλότερης τάξης μπορούν να έχουν υπερβολικά μέγιστα και ελάχιστα.

Η χειρωνακτική διόρθωση γραμμής βάσης εξαρτάται συνήθως από τον χειριστή που υποδεικνύει τα σωστά μήκη κύματος ως σημεία βάσης. Περιστασιακά, μπορεί να επιλεγούν λανθασμένα σημεία, με αποτέλεσμα την απώλεια πραγματικών φασματικών πληροφοριών. Για παράδειγμα, αν η αναλυόμενη ουσία παρουσιάζει δεσμό υδρογόνου, ευρεία φασματικά χαρακτηριστικά παρατηρούνται στην περιοχή έκτασης του O-H ( $3800$  έως  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) που μπορεί να παρερμηνευτεί ως κλίση γραμμής βάσης. Συνεπώς, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή για τη σωστή διόρθωση της γραμμής βάσης οποιουδήποτε φάσματος.

Πολλές αυτόματες ρουτίνες διόρθωσης γραμμής βάσης μπορούν να εφαρμοστούν συνήθως στις συσκευές, χωρίς επιπλέον χειρισμό. Οι αυτόματες βασικές λειτουργίες συνήθως χρησιμοποιούν προσαρμογή γραμμικής ή πολυωνυμικής γραμμής βάσης σε περιοχές του φάσματος όπου δεν ανιχνεύονται κορυφές. Στις περιοχές όπου υπάρχουν κορυφές, επιχειρείται είτε διόρθωση μέσω μιας παρακείμενης περιοχής ή γίνεται μια γραμμική παρεμβολή μεταξύ των διπλανών ήδη διορθωμένων κατά γραμμή βάσης φασματικών περιοχών.

## 4.2 Επιλογή Κορυφών (Peak Picking)

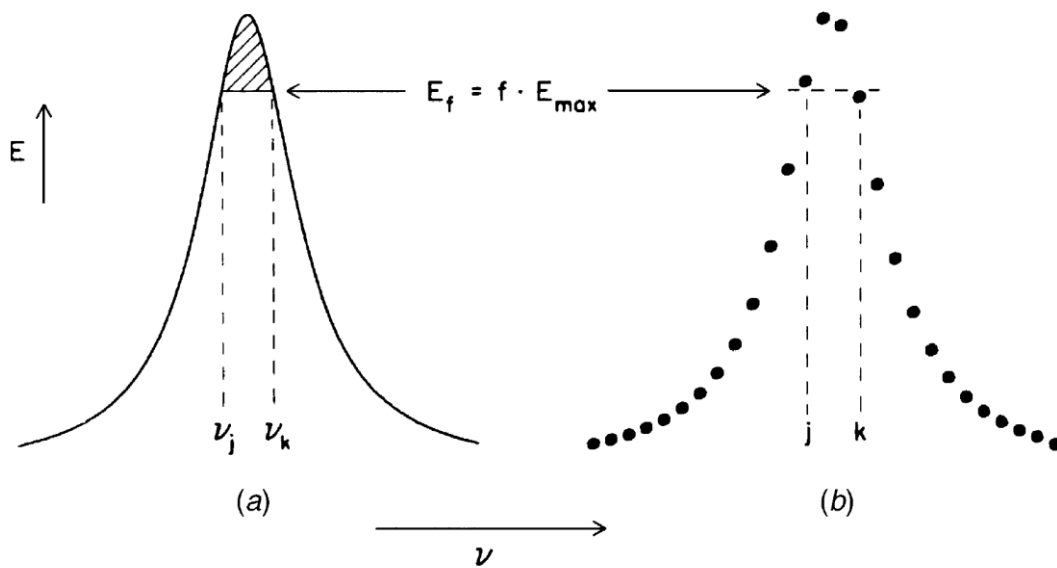
Η αυτοματοποιημένη επιλογή κορυφών περιλαμβάνει δύο βήματα: (1) την αναγνώριση των κορυφών και (2) τον προσδιορισμό των κυματαριθμών στη μέγιστη απορρόφηση. Συνήθως ρυθμίζεται μια τιμή κατωφλίου απορρόφησης έτσι ώστε να μην μετρώνται ζώνες χαμηλής έντασης. Σε πολλά λογισμικά, υπολογίζεται έπειτα η πρώτη παράγωγος του φάσματος σε εκείνες τις φασματικές περιοχές όπου η απορρόφηση υπερβαίνει το όριο κατωφλίου. Τα μέγιστα των ζωνών σε κάθε περιοχή μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα από την αλλαγή προσήμου της κλίσης.

Το αποτέλεσμα που αναφέρεται ως κυματαριθμός κορυφής είναι συχνά η τιμή του κυματαριθμού του μέγιστου διακριτού σημείου, που σπάνια όμως αντιστοιχεί στο ακριβές κέντρο της ζώνης. Δεν είναι ασυνήθιστο αυτές οι τιμές να αναφέρονται με τέσσερα ή πέντε δεκαδικά ψηφία, καθώς αυτή είναι η ακρίβεια με την οποία καταγράφεται ο κυματαριθμός κάθε σημείου δεδομένων. Η χρήση του μέγιστου σημείου δεδομένων για τον κυματαριθμό μιας ζώνης είναι κατάλληλη μόνο για μη κρίσιμες πληροφορίες. Το πραγματικό κέντρο ζώνης μπορεί να είναι σημαντικά εκτοπισμένο από το μέγιστο σημείο δεδομένων.

Τα πραγματικά κέντρα των κορυφών μπορούν να υπολογιστούν αποτελεσματικά είτε με μέθοδο κέντρου βάρους είτε με μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Στη μέθοδο κέντρου βάρους, χρησιμοποιείται το φάσμα στην περιοχή όπου η απορρόφηση  $E(\tilde{\nu})$  της κορυφής υπερβαίνει ένα ορισμένο κλάσμα  $f$  της μέγιστης τιμής κορυφής. Το κέντρο βάρους  $\tilde{\nu}_{CG}$  στην περιοχή αυτή, δίνεται για συνεχές φάσμα από την εξίσωση:

$$\tilde{\nu}_{CG} = \frac{\int_{\tilde{\nu}_j}^{\tilde{\nu}_k} \tilde{\nu} [E(\tilde{\nu}) - E_f] d\tilde{\nu}}{\int_{\tilde{\nu}_j}^{\tilde{\nu}_k} [E(\tilde{\nu}) - E_f] d\tilde{\nu}} \quad (4.1)$$

όπου  $\tilde{\nu}_j$  και  $\tilde{\nu}_k$  είναι οι τιμές των κυματαριθμών εκεί όπου  $E(\tilde{\nu}) = E_f$ .



Εικόνα 52: Δεδομένα υπολογισμών του κέντρου βάρους. Κλάσμα της μέγιστης τιμής κορυφής  $f$  για (α) μία συνεχή συνάρτηση και (β) την ίδια συνάρτηση ψηφιοποιημένη σε διαστήματα σταθερής συχνότητας.

Για ένα φάσμα που ψηφιοποιείται σε σταθερά διαστήματα, το  $\tilde{\nu}_{CG}$  μπορεί να υπολογιστεί από το ακόλουθο άθροισμα:

$$\tilde{\nu}_{CG} = 0,5 \frac{\sum_{i=j}^k \tilde{\nu}_i (E_i - E_k)}{\sum_{i=j}^k (E_i - E_k)} + \frac{\sum_{i=j}^{k-1} \tilde{\nu}_i (E_i - E_j)}{\sum_{i=j}^{k-1} (E_i - E_j)} \quad (4.2)$$

όπου  $E_j \geq E_k$  και  $E_k$  είναι η πιο κοντινή στην  $E_f$  τιμή του  $E(\tilde{\nu})$ . Εάν η κορυφή είναι συμμετρική, το  $\tilde{\nu}_{CG}$  θα είναι ο κυματαριθμός της μέγιστης τιμής κορυφής. Για ασύμμετρες κορυφές, το  $\tilde{\nu}_{CG}$  θα διαφέρει από την πραγματική μέγιστη τιμή κορυφής κατά μία ποσότητα που εξαρτάται από το  $f$ , καθώς και από τον βαθμό ασυμμετρίας. Η επιλογή του  $f$  δεν είναι πολύ κρίσιμη βέβαια αν η κορυφή είναι αρκετά συμμετρική.

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η προσαρμογή ενός πολυώνυμου,  $y = f(x)$ , στο υψηλότερο σημείο της κορυφής και στη συνέχεια η επίλυση για  $dy/d\tilde{\nu} = 0$ . (βλ. Εικόνα 53). Γενικά, χρησιμοποιούνται εξισώσεις τρίτης ή τέταρτης τάξης, αφού τα πολυώνυμα υψηλότερης τάξης σπανίως οδηγούν σε αυξημένη ακρίβεια. Η πρώτη παράγωγος ενός πολυωνύμου τέταρτης τάξης της μορφής:

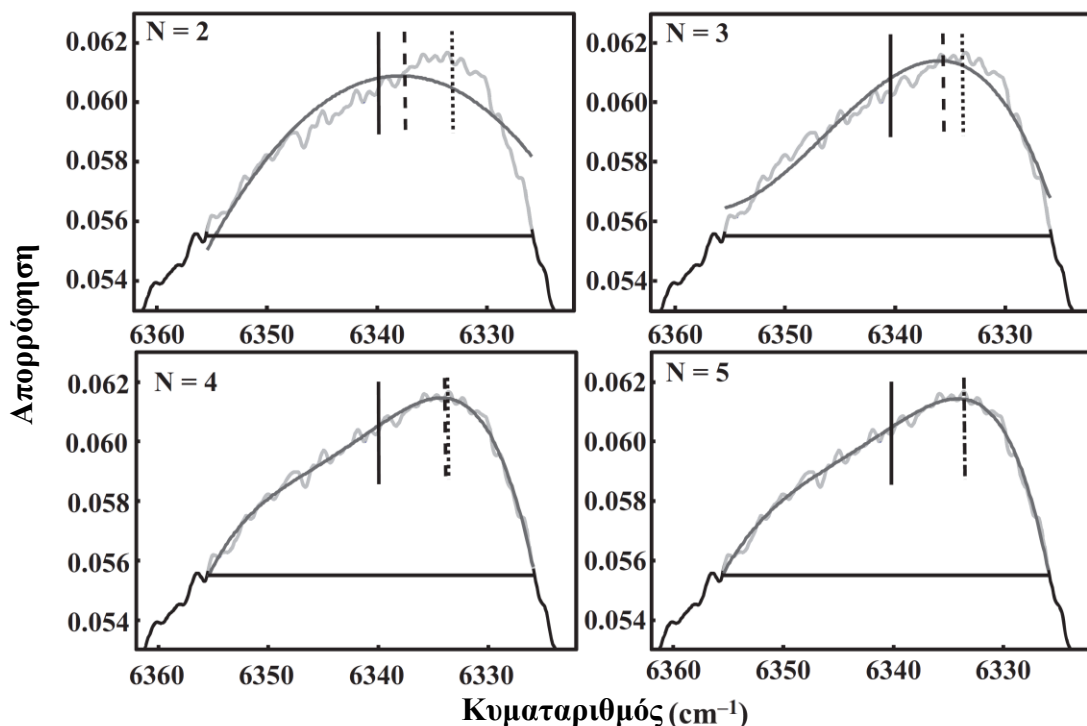
$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d$$

δίνεται από την:

$$\frac{dy}{dx} = 3ax^2 + 2bx + c \quad (4.3)$$

η οποία λύνεται εύκολα για  $dy/dx = 0$ .





Εικόνα 53: Αποτέλεσμα της τοποθέτησης μιας ασύμμετρης ευρείας ζώνης με πολώνυμα διαφορετικών βαθμών ( $N=2$ ,  $N=3$ ,  $N=4$  και  $N=5$ ). Η γραμμή με θόρυβο είναι το φάσμα που μετράται και η ομαλή καμπύλη γραμμή είναι το πολώνυμο που προσαρμόζεται καλύτερα στα δεδομένα πάνω από την οριζόντια γραμμή, η οποία αντιπροσωπεύει το 20% της μέγιστης τιμής. Οι κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν το κέντρο βάρους (συμπαγής γραμμή), το μέγιστο του πολωνύμου (διακεκομμένη γραμμή με παύλες) και την καλύτερη εκτίμηση του πραγματικού μεγίστου της ζώνης με βάση το μέγιστο για ένα πολώνυμο πέμπτης τάξης (διακεκομμένη γραμμή με τελείες).

Μπορεί να φανεί ότι οι δύο προσεγγίσεις δίνουν πολύ παρόμοιες τιμές για το κέντρο συμμετρικών ζωνών. Η κύρια διαφορά είναι ότι στο κέντρο βάρους, όλα τα σημεία σταθμίζονται εξίσου, ενώ στην πολωνυμική προσέγγιση, η στάθμιση ενός δεδομένου σημείου εξαρτάται από τη θέση του σε σχέση με το κέντρο ζώνης. Για ασύμμετρες ζώνες, οι δύο προσεγγίσεις δίνουν ελαφρώς διαφορετικές τιμές για το κέντρο ζώνης.

Ο ακριβής προσδιορισμός του εύρους ζώνης μπορεί επίσης να είναι πολύ σημαντικός. Αν και τα εύρη ζώνης συχνά αναφέρονται στο μισό ύψος, μπορεί συχνά να είναι καλύτερο να γίνει ο προσδιορισμός σε κάποιο άλλο κλάσμα  $f$  της μέγιστης τιμής της κορυφής. Η μέγιστη τιμή της κορυφής μπορεί να οριστεί ως  $E_{max} - E_{ref}$ , όπου το  $E_{ref}$  είναι ένα αυθαίρετα επιλεγμένο σημείο μηδέν και  $\tilde{\nu}_{max} = \tilde{\nu}_{ref}$ . Το κλασματικό πλάτος  $\Delta\tilde{\nu}_f$  μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$\Delta\tilde{\nu}_f = \left| \tilde{\nu}_{k-1} + \frac{\Delta\tilde{\nu}[f(E_{max} - E_{ref}) - E_{k-1}]}{E_k - E_{k-1}} - \tilde{\nu}_j + \frac{\Delta\tilde{\nu}[f(E_{max} - E_{ref}) - E_j]}{E_{j+1} - E_j} \right| \quad (4.4)$$

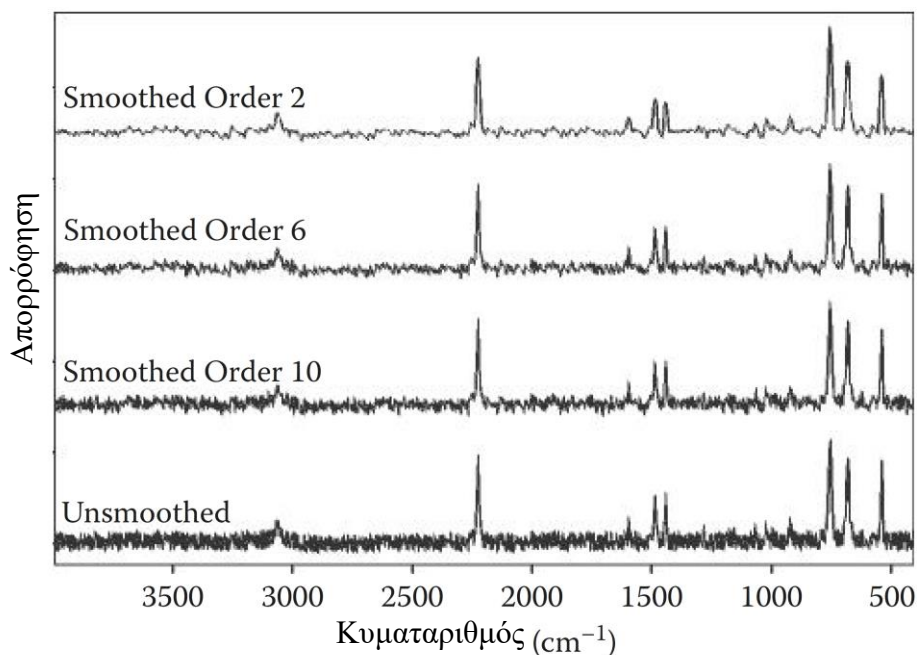
όπου  $E_j < f(E_{max} - E_{ref}) < E_{j+1}$  και  $E_k < f(E_{max} - E_{ref}) < E_{k+1}$ .

## 4.3 Φασματική Εξομάλυνση (Spectral Smoothing)

Συχνά διαπιστώνεται ότι ο λόγος σήματος προς θόρυβο (SNR) ενός φάσματος είναι μικρότερος από το ιδανικό. Ο καλύτερος τρόπος βελτίωσης του SNR είναι η προετοιμασία ενός καλύτερου δείγματος ή η χρήση μιας καλύτερης τεχνικής δειγματοληψίας. Εναλλακτικά, το φάσμα μπορεί απλώς να μετρηθεί ξανά με μεγαλύτερο αριθμό σαρώσεων. Ίσως όμως οι προαναφερθείσες επιλογές να είναι αδύνατες ή ανεπιθύμητες (για παράδειγμα, λόγω χρονικών περιορισμών). Υπάρχουν διαδικασίες επεξεργασίας δεδομένων που μπορούν να βελτιώσουν το SNR και αναφέρονται ως φασματική εξομάλυνση, αλλά η εφαρμογή τους γίνεται σε βάρος της φασματικής ανάλυσης. Ανεξάρτητα από το πώς εφαρμόζεται η εξομάλυνση, οι ζώνες θα γίνουν ευρύτερες και τα χαρακτηριστικά μπορεί να είναι λιγότερο αναλυτικά.

Πολλοί αλγόριθμοι εξομάλυνσης έχουν παρουσιαστεί ήδη από την εποχή των φασματόμετρων διασποράς. Για τα όργανα αυτά, οι λειτουργικές παράμετροι συχνά ρυθμίζονται έτσι ώστε η διάρκεια του θορύβου να είναι πολύ μικρότερη από την ανάλυση του φασματόμετρου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η εξομάλυνση θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά τη φασματική ποιότητα. Αυτό δεν ισχύει όμως για την φασματομετρία FTIR, όπου η περίοδος του θορύβου είναι πάντα ακριβώς ίδια με την ανάλυση. Δεδομένου ότι η ανάλυση χάνεται αμέσως μετά την εφαρμογή οποιουδήποτε αλγορίθμου εξομάλυνσης στην φασματομετρία FTIR, είναι πολύ πιο αποτελεσματικό η μέτρηση να γίνεται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο επίπεδο θορύβου, ακόμη και με κόστος μειωμένης ανάλυσης ή αυξημένου χρόνου ανάλυσης, παρά να εξομαλύνεται υπολογιστικά το φάσμα μετά τη μέτρηση. Με αυτόν τον τρόπο, ο λόγος σήματος προς θόρυβο μπορεί να βελτιωθεί χωρίς να εισαχθούν σφάλματα λόγω επεξεργασίας δεδομένων. Παρ' όλα αυτά, κάποιες φορές οι αλγόριθμοι εξομάλυνσης μπορεί να φανούν χρήσιμοι γι' αυτό και ενσωματώνονται στο λογισμικό πολλών φασματόμετρων FTIR.

Ένας τρόπος λοιπόν για να βελτιωθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι μέσω της συνέλιξης του φάσματος με μια κατάλληλη συνάρτηση, όπως boxcar, Lorentzian, ή Gaussian. Όσο πιο ευρεία είναι η συνάρτηση συνέλιξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμόρφωση του φάσματος. Η πιο συνηθισμένη τέτοιου είδους μετατροπή είναι ο αλγόριθμος εξομάλυνσης Savitzky-Golay.



Εικόνα 54: Ένα παράδειγμα για το πώς τα αποτελέσματα εξομάλυνσης μεταβάλλονται, αλλάζοντας την τάξη του πολωνύμου στην εξομάλυνση Savitsky-Golay. Στο κάτω φάσμα δεν έχει γίνει εξομάλυνση, ενώ τα τρία υπόλοιπα φάσματα εξομαλύνθηκαν χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Savitsky-Golay, με πολωνυμική τάξη 10, 6 και 2 αντίστοιχα. Σημειώνεται πώς η εξομάλυνση αυξάνεται καθώς η πολωνυμική τάξη κατεβαίνει.

Μια άλλη μέθοδος με την οποία μπορεί να επιτευχθεί φασματική βελτίωση SNR είναι η λεγόμενη εξομάλυνση Fourier. Η πιο συμπτυκνωμένες κατά φάση υπέρυθρες φασματικές ζώνες έχουν σχήμα που μοιάζει πολύ σε μια Lorentzian συνάρτηση:

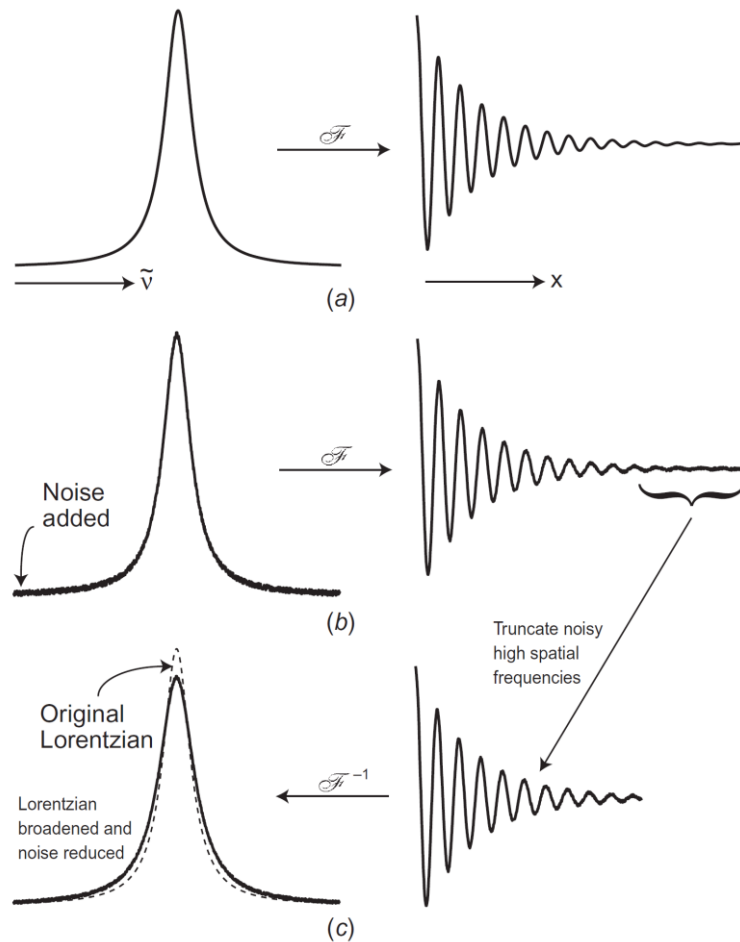
$$A(\tilde{\nu}) = A_{peak} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2} \quad (4.5)$$

όπου  $A_{peak}$  είναι η μέγιστη απορρόφηση της ζώνης,  $\gamma$  είναι το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος (FWHM) για τη ζώνη, και  $\tilde{\nu}_0$  είναι ο κυματαριθμός του κέντρου της ζώνης. Ο μετασχηματισμός Fourier του  $A(\tilde{\nu})$  δίδεται από:

$$\begin{aligned} y(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} A(\tilde{\nu}) \exp(+2\pi i x \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\ &= \frac{1}{4} (\gamma A_{peak}) \exp(-2\pi i x \tilde{\nu}_0 |x|) \exp(-\pi \gamma |x|) \end{aligned} \quad (4.6)$$

όπου το  $x$  αναφέρεται ως «χωρική συχνότητα». Στην πραγματικότητα, το  $x$  είναι το ίδιο με την οπτική διαφορά διαδρομής ενός συμβολογράμματος, αλλά ονομάζεται έτσι για να φανεί ότι η προέλευσή του δεν είναι οπτική.

Η ανωτέρω εξίσωση περιγράφει μία ημιτονοειδή καμπύλη,  $\exp(-2\pi i x \tilde{\nu}_0 |x|)$ , που αντιστοιχεί σε μια ζώνη σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_0$ , με εκθετική μείωση  $\exp(-\pi \gamma |x|)$ .

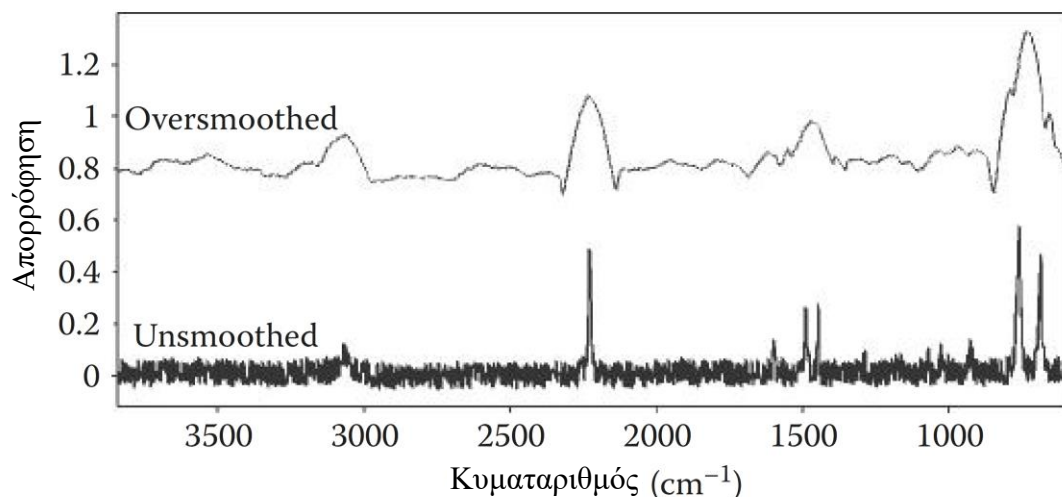


Εικόνα 55: (a) Ζώνη Lorentzian και ο Fourier μετασχηματισμός της. (b) Ίδια καμπύλη όπως στην πρώτη περίπτωση αλλά με παρουσία μικρής ποσότητας θορύβου. Ο θόρυβος είναι ιδιαίτερα αισθητός στην χαμηλή περιοχή. (c) Αποτέλεσμα της περικοπής για την απομάκρυνση της περιοχής χαμηλού SNR και μετασχηματισμός στο πεδίο συχνοτήτων. Ο θόρυβος της ζώνης Lorentzian μειώθηκε σε βάρος όμως της ανάλυσης.

Μια ζώνη Lorentzian και ο Fourier μετασχηματισμός της παρουσιάζονται στην Εικόνα 55α. Παρατηρείται ότι το σήμα ελαττώνεται σχεδόν στο μηδέν καθώς το  $x$  αυξάνεται. Ο θόρυβος από την άλλη πλευρά δεν έχει μια ξεχωριστή κυματομορφή. Ο μετασχηματισμός Fourier του θορύβου είναι και πάλι θόρυβος. Σε ένα συμβολόγραμμα και ένα φάσμα μιας δέσμης, ο θόρυβος είναι περίπου σταθερός. Σε ένα φάσμα διαπερατότητας ή απορρόφησης, ο θόρυβος εμφανίζεται σε όλους τους κυματαριθμούς, αν και το μέγεθος του θορύβου μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον κυματαριθμό. Ο θόρυβος μετράται πιο εύκολα στη γραμμή βάσης, όπου η απορρόφηση είναι μηδέν, καθώς δεν υπάρχουν κορυφές που να τον αποκρύπτουν. Όταν εξετάζεται ο μετασχηματισμός Fourier ενός θορυβώδους φάσματος, ο θόρυβος είναι πιο εμφανής εκεί όπου το σήμα είναι χαμηλό, δηλ. όπου το SNR μειώνεται. Μια θορυβώδης ζώνη Lorentzian και ο Fourier μετασχηματισμός της απεικονίζονται στην Εικόνα 55b.

Σαφώς, το SNR του σήματος στο πεδίο του χρόνου αλλάζει ως συνάρτηση του  $x$ . Αν το σήμα Fourier του πεδίου χρόνου αποκοπεί, έτσι ώστε η χαμηλή περιοχή SNR να αφαιρεθεί και το αποκομμένο σήμα να μετασχηματιστεί εκ νέου στο πεδίο συχνοτήτων, ο λόγος σήματος προς θόρυβο του φάσματος είναι καλύτερος από ό,τι ήταν αρχικά,

αλλά το φάσμα έχει χάσει πλέον την ανάλυσή του (βλ. Εικόνα 55c). Συνοπτικά, εάν η φασματική εξομάλυνση εφαρμοστεί σε ένα φάσμα, η ανάλυση θα μειωθεί και η κυματομορφή θα αλλάξει. Ο μόνος τρόπος ώστε αυτές οι παράμετροι να μην αλλάξουν και το SNR να είναι μεγαλύτερο, είναι να αυξηθεί ο αριθμός των σαρώσεων ή να επανασχεδιαστεί το πείραμα.



Εικόνα 56: Κάτω: Ένα θορυβώδες φάσμα. Πάνω: Το ίδιο φάσμα εξομαλυμένο υπερβολικά. Σημειώνεται ότι εκτός από διεύρυνση, ορισμένες κορυφές έχουν υποστεί και συγχώνευση.

## 4.4 Προσαρμογή Ζώνης (Band Fitting)

Τα φασματικά χαρακτηριστικά στην υπέρυθη φασματική περιοχή προκύπτουν συχνά από επικάλυψη δύο ή περισσότερων ζωνών με αποτέλεσμα πιθανές ανωμαλίες ή ασυμμετρίες. Μπορεί να είναι επιθυμητή η ανάλυση όλων των αλληλεπικαλυπτόμενων χαρακτηριστικών ώστε να υπάρχει μια ακριβής ανάλυση του φάσματος. Ένας τρόπος είναι να επιχειρηθεί να πραγματοποιηθεί η συλλογή του φάσματος σε υψηλότερη ανάλυση. Κάθε ζώνη σε ένα υπέρυθρο φάσμα έχει ένα συγκεκριμένο πλάτος και μια αύξηση στην ανάλυση του φασματόμετρου δεν αναλύει περισσότερα χαρακτηριστικά, μόλις η ανάλυση αυτή γίνει αριθμητικά μικρότερη από το FWHH των συνιστωσών. Η επίδραση της αυξημένης ανάλυσης του φασματόμετρου χωρίς μια σημαντική αύξηση στον χρόνο της μέτρησης οδηγεί μόνο στην αύξηση του θορύβου στο φάσμα.

Ένας ακόμη τρόπος για την ανάλυση των επιμέρους ζωνών είναι η εφαρμογή της λεγόμενης «προσαρμογής ζώνης». Είναι ουσιαστικά μια διαδικασία όπου ο χειριστής προσπαθεί να δημιουργήσει ένα σύνολο ζωνών που δίνουν μαζί το ίδιο περίγραμμα με το χαρακτηριστικό που αλληλοεπικαλύπτεται. Για να γίνει αυτό, ο χειριστής πρέπει να κάνει υποθέσεις σχετικά με το φάσμα και τη φύση των επικαλυπτόμενων κορυφών, αλλά και τον αριθμό των ζωνών. Πρέπει επίσης να εκτιμήσει ένα αρχικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί για τη διαδικασία προσαρμογής ζώνης. Μόλις κατασκευαστεί το αρχικό μοντέλο, ένας αλγόριθμος προσαρμογής ζώνης βελτιστοποιεί το μοντέλο για να ταιριάζει καλύτερα στα αρχικά δεδομένα. Για να προσδιοριστεί αν το μοντέλο συγκλίνει σε μια καλύτερη προσαρμογή, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια διαδικασία που

να καθορίζει ποσοτικά πόσο καλή είναι μια προσαρμογή. Μια κοινή διαδικασία είναι η χρήση της μεθόδου Levenberg-Marquardt. Η μέτρηση  $\chi^2$  (chi-squared) που αναπτύχθηκε για τη διαδικασία Levenberg-Marquardt είναι μια πολύ χρήσιμη μέτρηση της καλής προσαρμογής:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=j}^n [(A_{meas_i} - A_{calc_i}) / RMSnoise]^2}{n - j + 1 - f} \quad (4.7)$$

όπου  $A_{meas_i}$  είναι οι απορροφήσεις στους κυματαριθμούς που αντιστοιχούν στην αλληλοεπικαλυπτόμενη ζώνη του μετρούμενου φάσματος,  $A_{calc_i}$  είναι οι απορροφήσεις στους κυματαριθμούς του υπολογιζόμενου αθροίσματος όλων των επιμέρους ζωνών του μοντέλου,  $RMSnoise$  είναι ο RMS θόρυβος όπως υπολογίζεται από το μετρούμενο φάσμα,  $f$  είναι ο συνολικός αριθμός των μεταβλητών από όλες τις ζώνες και  $j$  και  $n$  είναι η αρχική και τελική τιμή κυματαριθμών για την αλληλεπικαλυπτόμενη ζώνη, αντίστοιχα. Έτσι, το  $n - j + 1 - f$  αντιστοιχεί με τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας. Η τιμή  $\chi^2$  δείχνει αν το υπολογιζόμενο μοντέλο συγκλίνει με το πραγματικό φάσμα. Δεν δείχνει τον αριθμό των ζωνών ή αν το μοντέλο είναι σωστό. Απλά υποδεικνύει πόσο καλά το συγκεκριμένο μοντέλο ταιριάζει με το μετρημένο φάσμα. Μια τέλεια σύγκλιση έχουμε όταν το  $\chi^2$  ισούται με μηδέν.

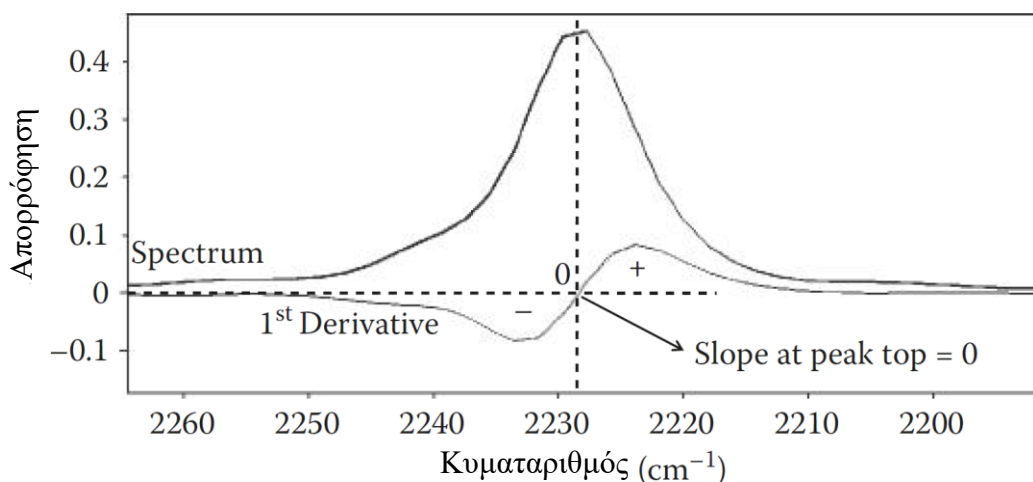
Τα προβλήματα της μεθόδου προσαρμογής ζώνης είναι βέβαια πολλά. Αναμφισβήτητα, καθώς ο αριθμός των ζωνών στο μοντέλο αυξάνεται, η σύγκλιση μεταξύ του μετρούμενου και του υπολογιζόμενου φάσματος γίνεται καλύτερη. Ένας τρόπος είναι να αυξηθεί ο αριθμός των ζωνών έως ότου επιτευχθεί μια σχεδόν τέλεια σύγκλιση. Στην πραγματικότητα, όλα τα μοντέλα μπορεί να βελτιωθούν με την προσθήκη περισσότερων ζωνών, ανεξάρτητα από το εάν αυτές οι ζώνες είναι αληθινές. Στην πράξη, ο αριθμός των ζωνών που υπάρχουν στο αλληλεπικαλυπτόμενο χαρακτηριστικό πρέπει να καθοριστεί με κάποια βεβαιότητα πριν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος προσαρμογής ζώνης.

Το πραγματικό σχήμα των ζωνών στο μετρούμενο φάσμα πιθανώς δεν είναι γνωστό, ούτε φυσικά τα πλάτη, τα ύψη ή οι κεντρικοί κυματαριθμοί και αλλαγές στις αρχικές παραμέτρους μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα. Κατά συνέπεια, μια αλλαγή στα σχήματα των ζωνών στο αρχικό μοντέλο ή διαφορετική επιλογή παραμέτρων εκκίνησης, μπορεί επίσης να βελτιώσει την προσαρμογή. Το σχήμα της ζώνης μπορεί να υπολογιστεί μερικές φορές από μεμονωμένες ζώνες στο φάσμα και το εύρος ζώνης μπορεί επίσης να εκτιμηθεί περιστασιακά από άλλες ζώνες. Τελικά, σύγκλιση μεταξύ των μετρούμενων και των υπολογισμένων φασμάτων δεν υποδεικνύει με κανέναν τρόπο ότι έχει βρεθεί σίγουρα ένα σωστό μοντέλο. Επομένως, η προσαρμογή ζώνης πρέπει να εφαρμόζεται με επιφύλαξη και μόνο όταν υπάρχουν πρόσθετες πληροφορίες.

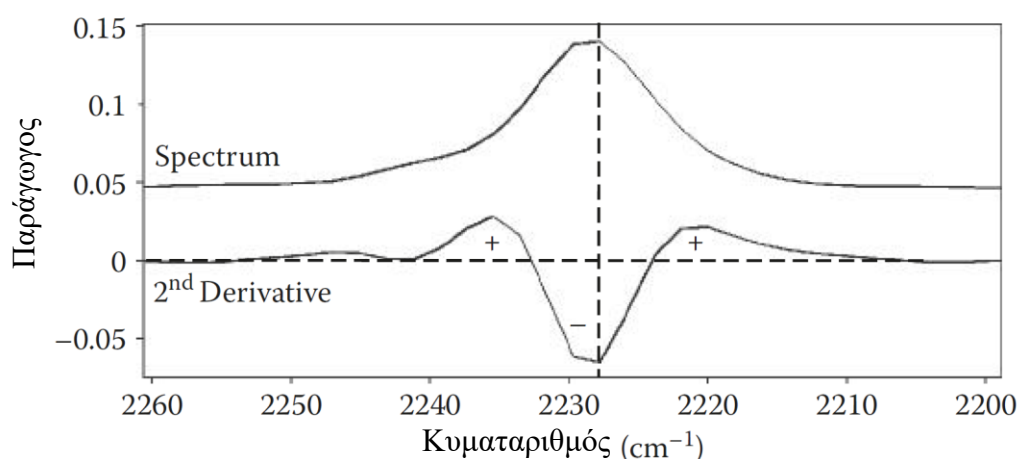
## 4.5 Παράγωγοι Φάσματος (Derivatives of Spectra)

Η κλίση οποιασδήποτε μαθηματικής συνάρτησης μπορεί να καθοριστεί από τον υπολογισμό της πρώτης παραγώγου. Δεδομένου ότι ένα υπέρυθρο φάσμα είναι

ουσιαστικά μια μαθηματική συνάρτηση, μπορούν να υπολογιστούν παράγωγοι του υπέρυθρου φάσματος, όπως απεικονίζεται στις παρακάτω Εικόνες 57 και 58.

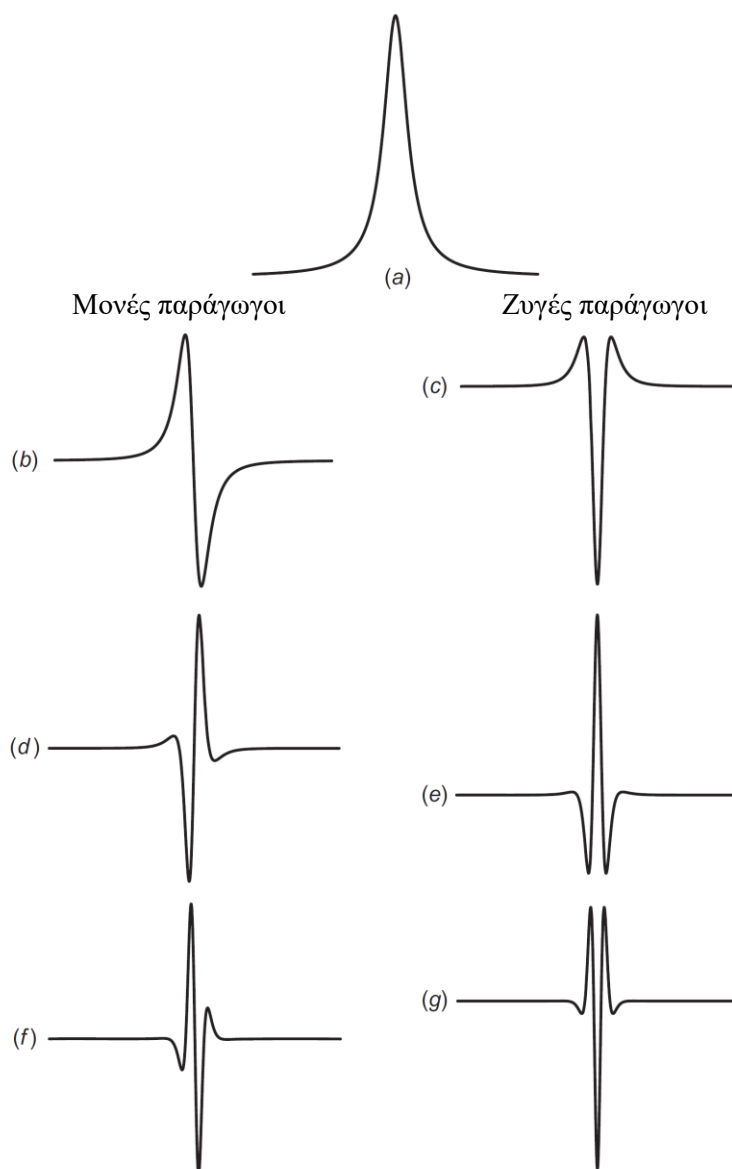


Εικόνα 57: Πρώτη παράγωγος ενός φάσματος βενζονιτριλίου (αλγόριθμος Savitsky-Golay). Οι διασταυρούμενες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν ότι η κορυφή της ζώνης απορρόφησης έχει μηδενική κλίση.



Εικόνα 58: Δεύτερη παράγωγος ενός φάσματος βενζονιτριλίου (αλγόριθμος Savitsky-Golay).

Η χρήση των παραγώγων ενός φάσματος γίνεται για την ανάλυση αλληλεπικαλυπτόμενων ζωνών. Οι παράγωγοι μιας ζώνης Lorentzian παρουσιάζονται στην Εικόνα 59. Όπως μπορεί να φανεί από την ακολουθία των παραγώγων, όλες οι μονές παράγωγοι έχουν διασκορπιστικό χαρακτήρα, ενώ όλες οι ζυγές παράγωγοι έχουν συμμετρικό χαρακτήρα. Μερικές από τις ζυγές παραγώγους είναι αρνητικές σε σύγκριση με την αρχική ζώνη Lorentzian.



Εικόνα 59: (α) Ζώνη Lorentzian. Οι μονές παράγωγοι (δηλαδή η πρώτη, η τρίτη και η πέμπτη παράγωγος) φαίνονται στα σχήματα (b), (d) και (f). Οι ζυγές παράγωγοι (η δεύτερη, η τέταρτη και η έκτη παράγωγος) απεικονίζονται στα (c), (e) και (g).

Αυτό δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα ωστόσο, και μπορεί να επιλυθεί μέσω ενός αλγορίθμου που υπολογίζει την παράγωγο με αντιστροφή προσήμου. Η παραγωγή είναι όπως προαναφέρθηκε, ένας τρόπος με τον οποίο επικαλυπτόμενες ζώνες μπορούν να αναλυθούν. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μορφή επαύξησης της ανάλυσης καθώς η εγγενής κυματομορφή των φασματικών χαρακτηριστικών μεταβάλλεται σε μια στενότερη κυματομορφή και η επίδραση της επικάλυψης ζώνης γίνεται λιγότερο σοβαρή. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι καθώς η τάξη παραγωγίσης αυξάνεται, η ζώνη γίνεται περισσότερο περίπλοκη. Αν και οι κύριες ζώνες στενεύουν, οι πλευρικές ζώνες μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένη ερμηνεία του φάσματος. Ατυχής επικάλυψη δύο πλευρικών ζωνών από διαφορετικές ζώνες μπορεί να οδηγήσουν στην υπόθεση παρουσίας μιας τρίτης ζώνης.



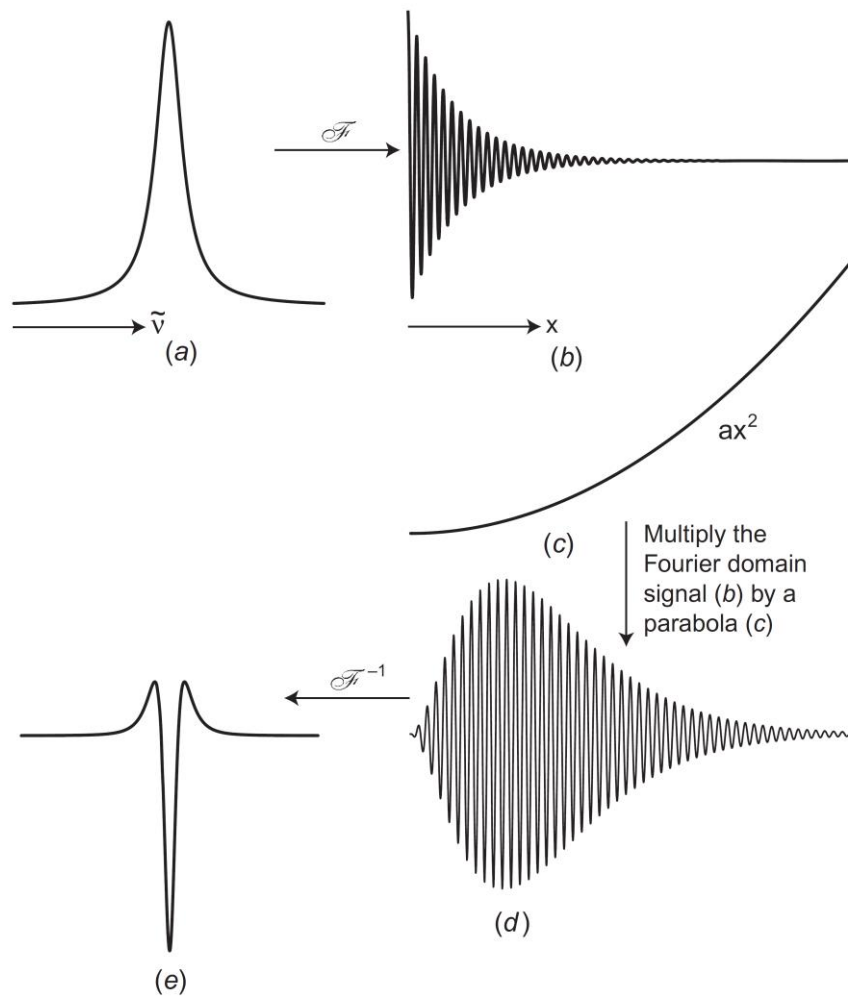
Οι παράγωγοι των φασμάτων απορρόφησης μπορούν να υπολογιστούν με διάφορους τρόπους. Ο απλούστερος τρόπος υπολογισμού της παραγώγου είναι μέσω της μεθόδου διαδοχικών διαφορών. Για μια σειρά διαδοχικών δεδομένων, όπως ένα φάσμα, η πρώτη παράγωγος μπορεί να υπολογιστεί με την αφαίρεση κάθε δεδομένου από την προηγούμενη τιμή,  $A_{i-1} - A_i$ . Με την αύξηση της διαφοράς μεταξύ δύο κυματαριθμών  $\tilde{\nu}_{i-1}$  και  $\tilde{\nu}_i$ , και την πρόσθεση διαδοχικών σημείων δεδομένων σε ένα τμήμα του φάσματος, το SNR μπορεί να αυξηθεί με κόστος τη μείωση της φασματικής ανάλυσης. Αν και αυτή η μέθοδος διαδοχικών διαφορών είναι απλή στην έννοια, εισάγει κάποια σφάλματα στη λειτουργία, καθώς προκαλεί μια μετατόπιση του κέντρου κορυφής. Αυτή η μετατόπιση προλαμβάνεται από τον υπολογισμό της δεύτερης παραγώγου  $2A_i - A_{i-1} - A_{i+1}$ . Ο αλγόριθμος Savitzky-Golay που χρησιμοποιείται για τη φασματική εξομάλυνση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή.

Η παραγωγή Fourier είναι μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται λιγότερο συχνά, αλλά έχει το πλεονέκτημα της υψηλότερης υπολογιστικής ταχύτητας από τον αλγόριθμο Savitzky-Golay και μεγαλύτερης ακρίβειας από τη μέθοδο διαδοχικών αφαιρέσεων. Σε αυτή την προσέγγιση, ο Fourier μετασχηματισμός ενός φάσματος απορρόφησης πολλαπλασιάζεται με μια συνάρτηση της μορφής:

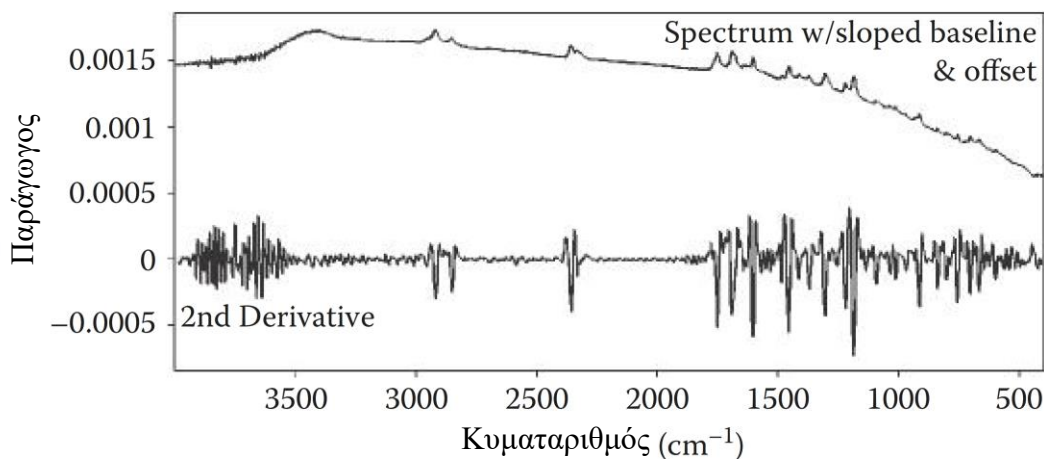
$$F(x) = ax^n \quad (4.8)$$

όπου  $a$  είναι μια σταθερά (τυπικά  $\pi$ ) και  $n$  είναι θετικός ακέραιος.

Το πλάτος των συναρτήσεων που προκύπτουν από την ανωτέρω εξίσωση αυξάνεται με τη συχνότητα. Ως εκ τούτου, το γινόμενο της παραγώγου και του σήματος θα δώσει έμφαση στις περιοχές υψηλών συχνοτήτων. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα πτώση του SNR του φάσματος της παραγώγου. Συνεπώς, και ο θόρυβος σε ένα φάσμα θα υποστεί παραγωγή μαζί με τα φασματικά χαρακτηριστικά. Επομένως το SNR του φάσματος θα μειωθεί καθώς υπολογίζονται οι παράγωγοι υψηλότερης τάξης. Μια απεικόνιση της διαδικασίας υπολογισμού της δεύτερης παραγώγου ενός φάσματος φαίνεται στην Εικόνα 60.



Εικόνα 60: Παραγωγή Fourier για τον υπολογισμό ενός φάσματος δεύτερης παράγωγου. (α) ζώνη Lorentzian, (β) μετασχηματισμός Fourier της ζώνης, (δ) γινόμενο πολλαπλασιασμού της (β) με μία παραβολή (c), (ε) αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier του (d) δίνει τη δεύτερη παράγωγο της αρχικής ζώνης Lorentzian.



Εικόνα 61: Πάνω: Ένα φάσμα απορρόφησης με κλίση και αντιστάθμιση (offset). Κάτω: Η δεύτερη παράγωγος αυτού του φάσματος. Σημειώνεται ότι η δεύτερη παράγωγος δεν εμφανίζει κλίση ή αντιστάθμιση.

## 4.6 Αναζήτηση Φάσματος (Spectral Searching)

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα με τα ψηφιοποιημένα φάσματα είναι η δυνατότητα εκτέλεσης συγκρίσεων μεταξύ αγνώστων φασμάτων και των φασμάτων αναφοράς σε μια βιβλιοθήκη. Η φασματική αναζήτηση δεν ξεκίνησε σοβαρά μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1970, όταν ισχυροί υπολογιστές άρχισαν να εμφανίζονται στα εργαστήρια. Την εποχή εκείνη ξεκίνησαν να γίνονται πλήρεις φασματικές αναζητήσεις με συμπίεση ολόκληρου του φάσματος μιας βιβλιοθήκης σε μια μικρή σειρά σημείων δεδομένων και πραγματοποιώντας σύγκριση ευκλείδειας απόστασης με το άγνωστο και όμοια συμπίεμένο φάσμα. Η μέθοδος της ευκλείδειας απόστασης κωδικοποιούσε ολόκληρο το φάσμα σε ένα διάνυσμα και συνέκρινε όλες τις θέσεις κορυφής και τις σχετικές εντάσεις τους ταυτόχρονα. Αυτό σήμαινε ότι έπρεπε να γίνει μόνο μία αναζήτηση στη βάση δεδομένων και η μέθοδος της άμεσης σύγκρισης ήταν ένας απλός αλγόριθμος που απαιτούσε πολύ μικρό υπολογιστικό χρόνο.

Η ευκλείδεια απόσταση  $E_d$ , υπολογίζεται από τον τύπο:

$$E_d = \sqrt{\sum (x_i - r_i)^2} \quad (4.9)$$

όπου  $x_i$  είναι η φασματική ένταση για τον κυματαριθμό  $i$  στο δείγμα και  $r_i$  είναι η αντίστοιχη τιμή από το φάσμα της βιβλιοθήκης. Και τα δύο φάσματα πρέπει να κανονικοποιηθούν πριν υπολογιστεί η ευκλείδεια απόσταση. Διαφορετικά, τα αποτελέσματα θα αποκλίνουν από τις σχετικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Η κανονικοποίηση προσαρμόζει την κλίμακα, ώστε το μήκος του φάσματος να είναι μονάδα. Ένα πρόγραμμα αναζήτησης φάσματος εμφανίζει ένα ποσοστό ομοιότητας ως το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών:

$$M_{SQ} = \left(1 - \frac{N}{D}\right) \times 100 \quad (4.10)$$

όπου  $N = \sum |x_i - r_i|^2$  και  $D = \sum (x_i)^2$

Δεδομένου ότι οι τιμές των τετραγώνων συχνά αυξάνουν τη βαρύτητα στις υψηλές ζώνες, το άθροισμα των απόλυτων διαφορών  $M_{AB}$ , μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα:

$$M_{AB} = \left(1 - \frac{N}{D}\right) \times 100 \quad (4.11)$$

Σε αυτήν την περίπτωση όμως:  $N = \sum |x_i - r_i|$  και  $D = \sum |x_i|$ .

Όλοι οι αλγόριθμοι αναζήτησης ενσωματώνουν έναν δείκτη ποιότητας για να μπορούν να υποδείξουν ποιο φάσμα είναι η καλύτερη επιλογή. Στην πραγματική ευκλείδεια απόσταση μέτρησης, όπου τα φάσματα κανονικοποιούνται στη μονάδα, η μέτρηση θα αναφέρει μια τιμή μεταξύ μηδέν και 1, όπου η τιμή μηδέν αντιπροσωπεύει μία τέλεια αντιστοιχία. Βέβαια, το λογισμικό των συσκευών συχνά προσαρμόζει την κλίμακα μέτρησης ποιότητας, αλλά ο αλγόριθμος σύγκρισης που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν πανομοιότυπος.

Σε παλαιότερες εκδόσεις αναζητήσεων ευκλείδεια απόστασης, τα φάσματα συμπίεζονταν με κανονικοποίηση σε μια σταθερή μέγιστη απορρόφηση και ρυθμίζοντας τα δεδομένα απορρόφησης σε ακρίβεια 8-bit. Επίσης, η ανάλυση του συνόλου του φάσματος μειωνόταν σε  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Από τη δεκαετία του 1980 όμως, και λόγω της αξιοσημείωτης βελτίωσης των ηλεκτρονικών υπολογιστών, οι αρχικοί περιορισμοί δεν υφίστανται πλέον. Η συμπίεση των φασμάτων δεν είναι πλέον απαραίτητη και οι απορροφήσεις κωδικοποιούνται σε ακρίβεια 32-bit. Η ανάλυση του φάσματος των βιβλιοθηκών είναι υψηλότερη από ό,τι ήταν αρχικά και συχνά φτάνει τα  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ο αλγόριθμος ευκλείδεια απόστασης βασίζεται στην συνολική ένταση του φάσματος και αν οι εντάσεις ζώνης σε μία περιοχή του φάσματος είναι πολύ υψηλότερες από ό,τι στο υπόλοιπο φάσμα, τα αποτελέσματα θα εμφανίζουν απόκλιση από τα φάσματα αναφοράς που έχουν υψηλές τιμές απορρόφησης στην περιοχή αυτή.

Καθώς τα συστήματα αναζήτησης εξελίχθηκαν, άρχισαν να προστίθενται νέες δυνατότητες και διορθώσεις, όπως είναι η αυτόματη διόρθωση της γραμμής βάσης. Όταν η γραμμή βάσης δεν είναι μηδέν, κάποιες φορές είναι καλύτερο να χρησιμοποιηθεί το φάσμα της πρώτης παραγώγου αντί για το μετρούμενο φάσμα απορρόφησης. Όταν χρησιμοποιείται το φάσμα της πρώτης παραγώγου, η αντιστάθμιση μειώνεται στο μηδέν, και η κλίση γίνεται μια σταθερά.

Μια άλλη συνήθης τροποποίηση του αρχικού αλγόριθμου ευκλείδεια απόστασης είναι αυτή που αναφέρεται ως «αλγόριθμος συσχέτισης», ένας όρος που στην πραγματικότητα αναφέρεται σε πολλές διαφορετικές μεθόδους φασματικής σύγκρισης. Ο πρώτος αλγόριθμος περιλαμβάνει το κεντράρισμα μέσου, δηλαδή τόσο τα άγνωστα φάσματα όσο και τα φάσματα της βιβλιοθήκης μετρώνται από τους αντίστοιχους μέσους. Αυτός ο αλγόριθμος είναι σχετικά μη ευαίσθητος στις αντισταθμίσεις της γραμμής βάσης. Ο δεύτερος αλγόριθμος συσχέτισης χωρίζει την πρώτη παράγωγο του φάσματος σε διάφορες διακριτές περιοχές και εκτελεί μία ξεχωριστή μέτρηση ευκλείδεια απόστασης σε κάθε περιοχή του άγνωστου φάσματος και τις αντίστοιχες

περιοχές των φασμάτων της βιβλιοθήκης. Ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων όλων των περιοχών υπολογίζεται για να αποδώσει ένα τελικό αποτέλεσμα. Ένας ακόμη αλγόριθμος συσχέτισης έχει χρησιμοποιηθεί σε φάσματα παραγώγων του τύπου που χρησιμοποιούνται συνήθως στη φασματοσκοπία της εγγύς υπέρυθρης ζώνης:

$$M_{CR} = \frac{N}{D} \times 100 \quad (4.13)$$

όπου  $N = \sum(y_i \times s_i) \times \sum(y_i \times s_i)$  και  $D = \sum(y_i \times y_i) \times \sum(s_i \times s_i)$ , όπου που  $y_i = x_i - x_{i+1}$  και  $s_i = \Gamma_i - \Gamma_{i+1}$ .

Ένας άλλος αλγόριθμος συσχέτισης που αναπτύχθηκε από την Galactic Industries είναι ο HQI που υπολογίζεται ως εξής:

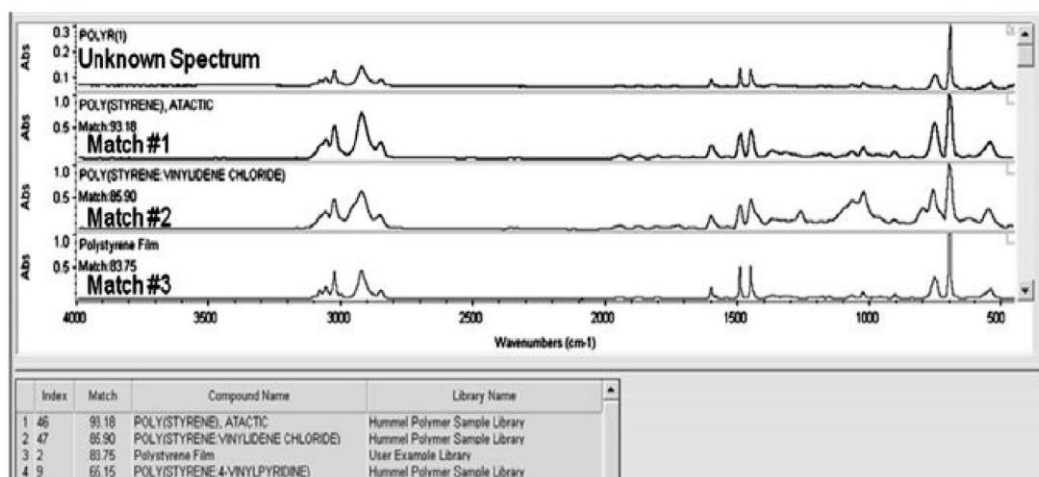
$$HQI = 1 - \frac{(Lib_m \times Unkn_m)^2}{(Lib_m \times Lib_m)(Unkn_m \times Unkn_m)} \quad (4.14)$$

Τα διανύσματα στον ανωτέρω αλγόριθμο συσχέτισης ορίζονται ως:

$$Lib_m = Lib - \frac{\sum_{i=1}^n Lib_i}{n} \quad (4.15)$$

$$Unkn_m = Unkn - \frac{\sum_{i=1}^n Unkn_i}{n} \quad (4.16)$$

Οι δείκτες ποιότητας που υπολογίζονται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι ανεξάρτητοι από την κανονικοποίηση των φασμάτων.



Εικόνα 62: Αναφορά αναζήτησης βιβλιοθήκης, όπου χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος συσχέτισης HQI.

Τα συστήματα αναζήτησης βιβλιοθήκης είναι ισχυρά εργαλεία, αλλά όπως ισχύει και για τους περισσότερους αλγόριθμους επεξεργασίας δεδομένων που περιγράφηκαν σε αυτήν την ενότητα, πρέπει να δίνεται πολλή προσοχή όταν χρησιμοποιούνται. Τα άγνωστα φάσματα, καθώς και τα φάσματα της βιβλιοθήκης πρέπει να υπακούουν στο νόμο του Beer. Η σωστή βαθμονόμηση κυματαριθμών ενός οργάνου είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς μπορεί να υπάρχουν μετατοπίσεις κυματαριθμών μεταξύ των αγνώστων φασμάτων και των φασμάτων της βιβλιοθήκης. Οι αλγόριθμοι

αντισταθμίζουν τις φασματικές αποκλίσεις σε κάποιο βαθμό, αλλά δεν μπορούν να τα καταφέρουν σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, επισημαίνονται δύο σημαντικά στοιχεία: (1) μια αναζήτηση βιβλιοθήκης δεν μπορεί να αναγνωρίσει ένα άγνωστο φάσμα αν αυτό το άγνωστο φάσμα δεν υπάρχει στη βιβλιοθήκη και (2) μια υψηλή τιμή του δείκτη ποιότητας δεν αποτελεί απαραίτητα ένδειξη σωστής αντιστοίχισης. Σχεδόν πάντα απαιτείται οπτική σύγκριση των φασμάτων, ώστε να προσδιοριστεί αν είναι όντως πανομοιότυπα. Στην πραγματικότητα, η καλύτερη δοκιμή είναι η εκτέλεση φασματικής αφαίρεσης μεταξύ του αγνώστου και της αντιστοιχίας της βιβλιοθήκης για να διαπιστωθεί αν υπάρχει μη μηδενικό υπόλοιπο. Τέλος, θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι η φασματική ομοιότητα δεν σημαίνει δομική ομοιότητα. Σίγουρα, μερικές ομάδες σε δομικά όμοια μόρια θα είναι ίδιες, αλλά η συνολική δομή ενός αγνώστου και οι καλύτερες αντιστοιχίες των αποτελεσμάτων μιας αναζήτησης μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικές.

# Κεφάλαιο 5 - Εφαρμογή Μεθόδου Ανάλυσης FTIR σε Συστήματα Απόπλυσης Καυσαερίων (Scrubbers)

## 5.1 Εισαγωγικά - Σημαντικότητα εφαρμογής

Σύμφωνα με στοιχεία της EUROSIF (European Sustainable Investment Forum - Ευρωπαϊκό Φόρουμ για τις Αειφόρες Επενδύσεις), τα πλοία εκπέμπουν ετησίως το 8% των συνολικών εκπομπών οξειδίων του θείου (SO<sub>x</sub>) και το 15% των συνολικών εκπομπών NO<sub>x</sub>, ενώ αποτελούν, λόγω των καυσίμων τους, σοβαρή πηγή εκπομπής μικροσωματιδίων PM (Particulate Matter) (Αnon., 2009). Αυτό το τελευταίο αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα στις περιοχές γύρω από τους μεγάλους λιμένες, αφού συνιστούν ιδιαίτερος βλαπτικό παράγοντα της υγείας των ανθρώπων. Η ατμοσφαιρική ρύπανση από τα πλοία βαίνει συνεχώς αυξανόμενη. Εάν συνεχιστεί ο ρυθμός αυτός χωρίς διορθωτική επέμβαση, το 2020 η ναυτιλία θα αναδειχθεί στην πρώτη πηγή εκπομπής τέτοιων ρύπων στην Ευρώπη ξεπερνώντας όλες τις άλλες πηγές μαζί. Ενώ οι εκπομπές από επίγειες δραστηριότητες τείνουν μειούμενες, οι εκπομπές της ναυτιλίας ακολουθούν την αντίθετη πορεία και αναμένεται να αυξηθούν το 2020 κατά 5% λόγω των μεγαλύτερων θαλάσσιων μεταφορών στο βόρειο ημισφαίριο. Σύμφωνα με στοιχεία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για τις δαπάνες υγείας, οι οποίες οφείλονται στην αέρια ρύπανση, ενώ παρουσιάζουν πτώση για την περίοδο 2000 – 2020, οι προερχόμενες από την ρύπανση των αερίων της ναυτιλίας αναμένεται να αυξηθούν κατά 7% (από E58,4m σε E64,1m), ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο οι θάνατοι από PM της ναυτιλίας θα φτάσουν τις 60.000 άτομα επικεντρωμένοι σε παράκτιες περιοχές των κύριων ναυτικών οδών (Αnon., 2013). Άρα, ο υπ' αριθμόν ένα «αντίπαλος» της πράσινης ναυτιλίας είναι τα καύσιμα των πλοίων, τα οποία καιόμενα παράγουν όλα αυτά τα επιβαρυντικά αέρια για την ατμόσφαιρα, το κλίμα και την ζωή.

Το βαρύ μαζούτ (Heavy Fuel Oil - HFO), το οποίο περιέχει πολλές ακαθαρσίες συμπεριλαμβανομένου του θείου και μεταλλικών σωματιδίων, χρησιμοποιείται σχεδόν από όλα τα μεσαία και μεγάλα πλοία λόγω της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας. Εκτιμάται ότι η ετήσια κατανάλωση καυσίμων είναι σχεδόν 290 εκατομμύρια τόνοι παγκοσμίως, εκ των οποίων περίπου το 80% του καυσίμου που καταναλώνεται από τον παγκόσμιο στόλο πλοίων είναι HFO. Το HFO είναι το κύριο καύσιμο για το 95% των δίχρονων κύριων κινητήρων χαμηλής ταχύτητας και για το 70% των τετράχρονων κινητήρων μέσης ταχύτητας. Αυτό καθιστά τα θέματα που αφορούν στις εκπομπές περισσότερο κρίσιμα, ειδικά σε περιβάλλοντα λιμένων.

Πίνακας 3: Χημική σύσταση και ιδιότητες του καυσίμου HFO.

Παράμετρος	Μονάδες	Μέθοδος	Μέτρηση
Density at 15 <sup>0</sup> C	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675	986.2
Viscosity at 50 <sup>0</sup> C	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3140	377
Flash point	°C	ISO 2719	118.5
Water	% Vol	ISO 3733	0.2
Sulphur	% mass	ISO 2719	3.13
Ash	% mass	ISO 6245	0.064
Carbon residue	% mass	ISO 10370	14.65
Total sediment	% mass	ISO 10307	0.03
Calorific value	MJ/kg	IP 501	40.22
Asphaltenes	% mass	IP 143	7.42
Silicon	mg/kg	IP 501	9
Aluminium	mg/kg	IP 501	6
Vanadium	mg/kg	IP 501	141
Sodium	mg/kg	IP 501	41
Iron	mg/kg	IP 501	14
Lead	mg/kg	IP 501	0
Nickel	mg/kg	IP 501	34
Calcium	mg/kg	IP 501	10
Zinc	mg/kg	IP 501	1
Potassium	mg/kg	ASTM	0.8

Η θέσπιση των περιοχών ECA (Emission Controlled Areas – Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών) στις ΗΠΑ και την Ευρώπη, οι οποίες, όπως όλα δείχνουν, αναμένεται σύντομα να επεκταθούν (Κίνα), όπου οι εκπομπές SO<sub>x</sub> οφείλουν να μειωθούν δραστικά, άνοιξε για την ναυτιλία την συζήτηση για τους τρόπους επίλυσης του προβλήματος: χρήση υφιστάμενων καυσίμων, αλλά με ένα πρόσθετο σύστημα για την κατακράτηση και την επεξεργασία SO<sub>x</sub> και μικροσωματιδίων ή νέων καυσίμων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο είτε νέες, εναλλακτικές προτάσεις (LNG, ethanol, biodiesel, ηλιακή / αιολική ενέργεια).

Η πρόσφατη κοινοτική οδηγία για μείωση των ορίων εκπομπών SO<sub>2</sub> για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε Περιοχές Ελεγχόμενων Εκπομπών Θείου (SECA) και η οποία έχει τεθεί σε εφαρμογή από 1η Ιανουαρίου 2015, απαιτεί τη χρήση καυσίμων με μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε θείο 0,1%, ή μια τεχνολογία που μπορεί να μειώσει τις εκπομπές σε ισοδύναμο επίπεδο.

Επίσης ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (International Maritime Organization – IMO) αποφάσισε τον Οκτώβριο του 2016 να εφαρμοσθεί από 1/1/2020 η απαίτηση χρήσης ναυτιλιακού καυσίμου περιεκτικότητας σε θείο 0,5% ή λιγότερο (εκτός των Περιοχών Ελέγχου Εκπομπών - ECAs). Η περίοδος μέχρι και το 2020 είναι κρίσιμη προκειμένου αυτή η ριζική αλλαγή σε καθαρότερα καύσιμα να εφαρμοστεί ομαλά και με εναρμονισμένο τρόπο. Αυτές οι κανονιστικές ρυθμίσεις αποτελούν σημαντική αλλαγή για τους πλοιοκτήτες φέρνοντάς τους αντιμέτωπους με μεγάλες προκλήσεις.



## 5.2 Συστήματα Απόπλυσης Καυσαερίων (Scrubbers)

Τα περισσότερα καύσιμα χαμηλών επιπέδων θείου είναι αποστάγματα (π.χ. Marine Gas Oil – MGO), τα οποία είναι πιο ακριβά από τα υπόλοιπα καύσιμα που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά από πλοία (π.χ. Heavy Fuel Oil – HFO). Η χρήση συσκευών καθαρισμού καυσαερίων (scrubbers) σε συνδυασμό με καύσιμο HFO έχει γίνει αποδεκτή ως εναλλακτικό μέσο για τη μείωση των εκπομπών θείου.

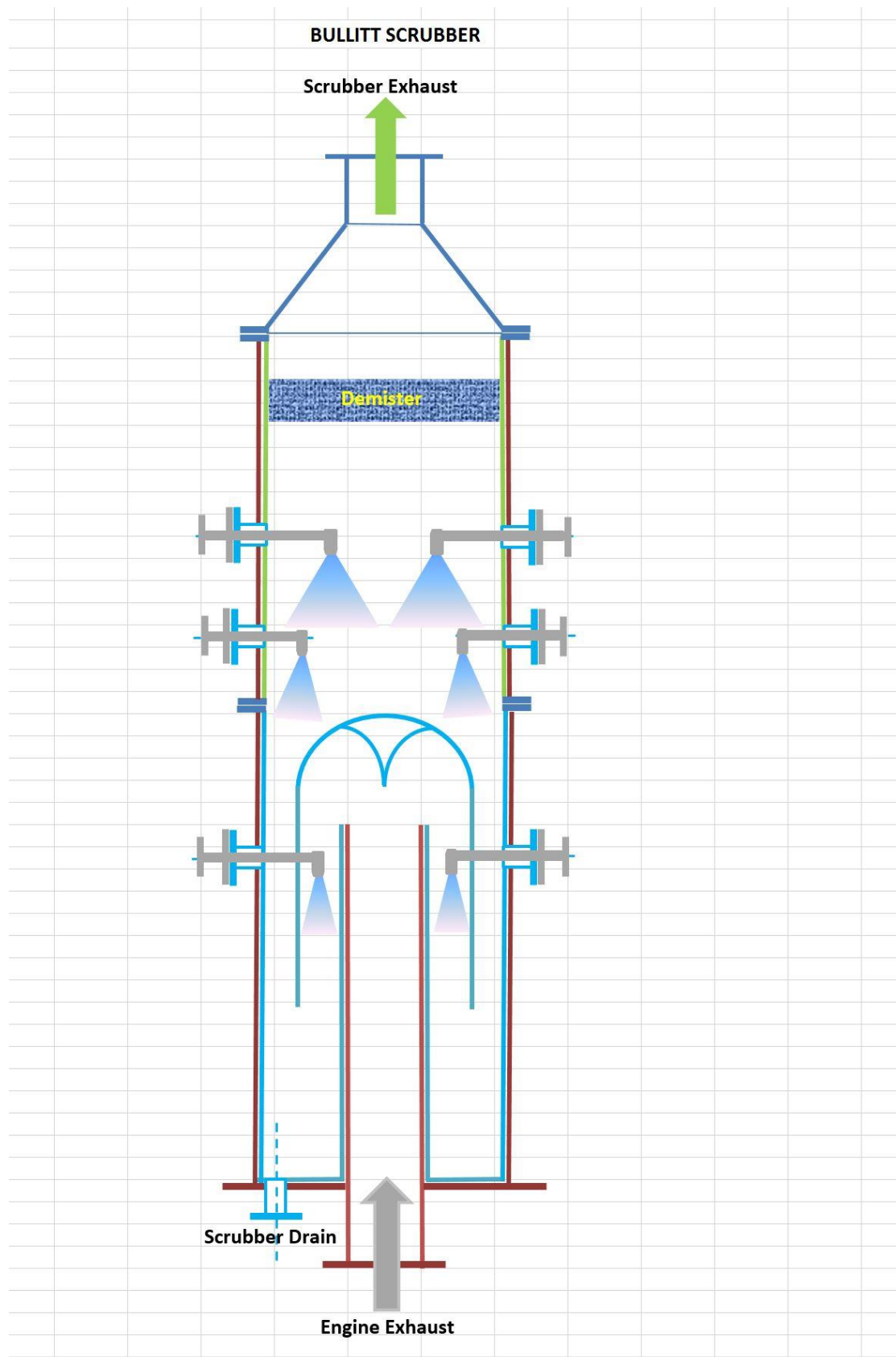
Τα scrubbers αποτελούν μία επαναστατική μέθοδο απόπλυσης των καυσαερίων από μεγάλες μηχανές εσωτερικής καύσεως (ΜΕΚ) που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται στην ναυτιλία, ως κύριες μηχανές πρόωσης των πλοίων, καθώς επίσης και για την κίνηση των μεγάλων ηλεκτρογεννητριών που χρησιμοποιούνται από τους παρόχους ηλεκτρικού ρεύματος (πχ ΔΕΗ) στα νησιά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται, χωρίς καμία δαπάνη προσαρμογής της ΜΕΚ και χωρίς τη χρήση καυσίμου ντίζελ χαμηλού θείου, το επιτρεπτό επίπεδο εκπομπών σε SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> και σωματιδίων, όπως αυτό έχει καθοριστεί βάσει των Θεσμικών Πλαισίων.

Συγκεκριμένα, η κοινοτική απαίτηση επιβάλλει την χρήση καυσίμου χαμηλού θείου με περιεκτικότητα σε θείο 1,5% για την ναυτιλία και 1% για την Βιομηχανία / ΔΕΗ. Με την εφαρμογή της τεχνολογίας των scrubbers, οι εκπομπές δίνουν αποτελέσματα ανάλογα με αυτά της χρήσης καυσίμου χαμηλού θείου με περιεκτικότητα σε θείο 0,1%.

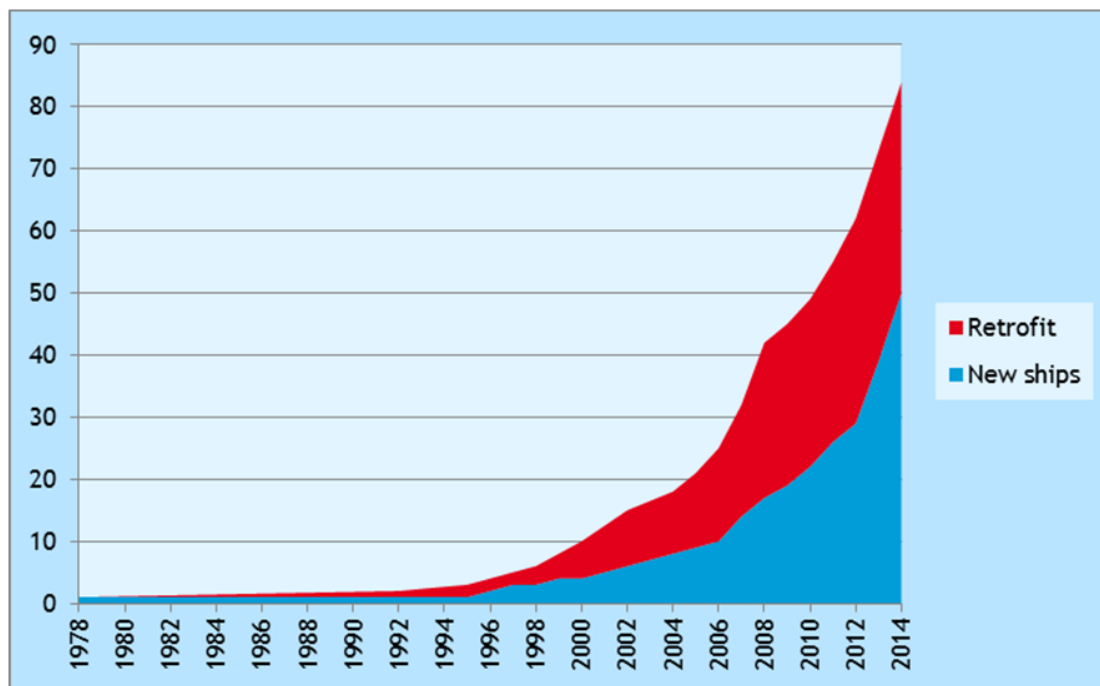
Σήμερα υπάρχουν διαθέσιμα τέσσερα (4) διαφορετικού είδους scrubbers:

1. Scrubbers θαλάσσιου νερού (ανοικτός βρόχος), οι οποίοι χρησιμοποιούν μη επεξεργασμένο θαλασσινό νερό, αξιοποιώντας τη φυσική αλκαλικότητα του για την εξουδετέρωση του θείου από τα καυσαέρια.
2. Scrubbers γλυκού νερού (κλειστός βρόχος), οι οποίοι δεν εξαρτώνται από τον τύπο του νερού στο οποίο λειτουργεί το σκάφος, επειδή τα καυσαέρια εξουδετερώνονται με καυστική σόδα, η οποία προστίθεται στο γλυκό νερό σε κλειστό σύστημα.
3. Υβριδικό scrubbers, οι οποίοι δίνουν τη δυνατότητα χρήσης τεχνολογίας είτε κλειστού είτε ανοικτού βρόχου.
4. «Ξηροί» scrubbers, οι οποίοι δεν χρησιμοποιούν καθόλου υγρά, αλλά μόνο ενυδατωμένους κόκκους ασβέστη.



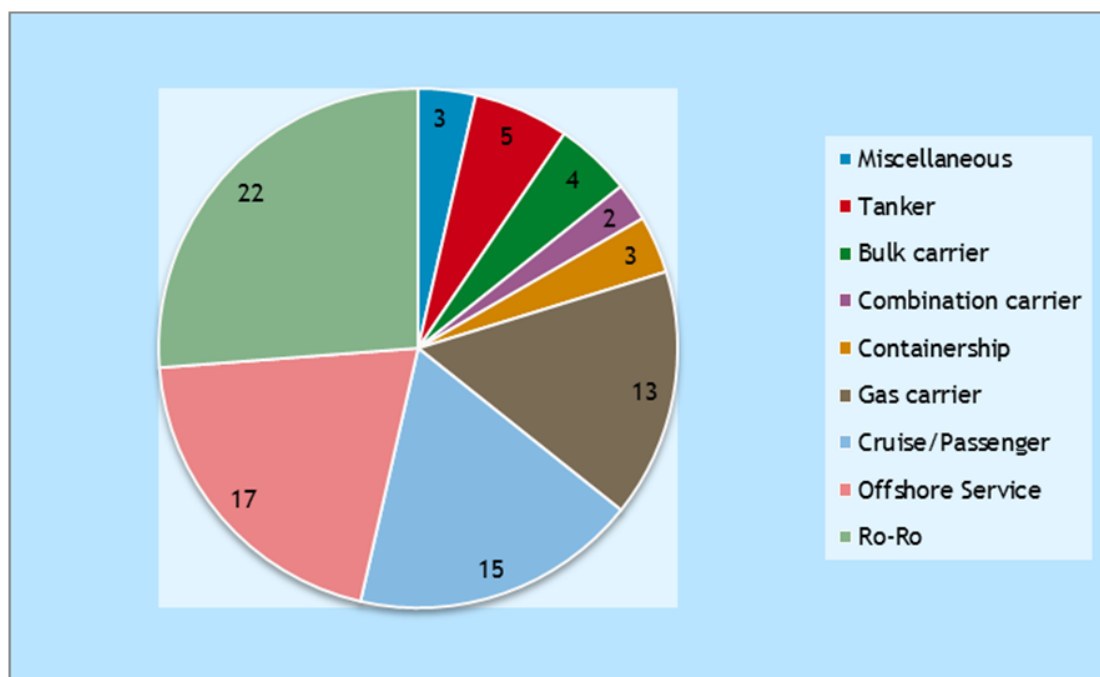
Εικόνα 63: Τυπικό σύστημα Scrubber (θαλάσσιου ή γλυκού νερού).

Το ενδιαφέρον για τα scrubbers έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, ως αποτέλεσμα της βαθμιαίας μείωσης της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων των πλοίων, λόγω του κανονισμού του 0,1%S που τέθηκε σε λειτουργία τον Ιανουάριο του 2015. Η Εικόνα 64 παρέχει μία επισκόπηση του αριθμού των scrubber που εγκαταστάθηκαν στον παγκόσμιο στόλο τα τελευταία 27 έτη. Η Εικόνα 64 δείχνει ότι τα scrubbers εγκαθίστανται και σε νέα πλοία καθώς και σε ανακατασκευασμένα.



Εικόνα 64: Ανάπτυξη του παγκόσμιου στόλου με εγκατεστημένα scrubbers (CE Delft, 2015).

Οι συσκευές πλύσης είναι ως επί το πλείστον εγκατεστημένες σε πλοία Ro-Ro (Roll-on / Roll-off – φορτηγά πλοία), πλοία ανοικτής θαλάσσης, κρουαζιερόπλοια / επιβατηγά πλοία και αερομεταφορείς (βλ. Εικόνα 65). Ειδικότερα, τα πλοία Ro-Ro και τα πλοία ανοικτής θαλάσσης συνήθως λειτουργούν σε περιοχές SECA.



Εικόνα 65: Κατανομή των scrubbers σε διάφορους τύπους πλοίων (CE Delft, 2015).

Ένα τυπικό σύστημα scrubber θαλασσινού νερού αποτελείται γενικά από τη μονάδα καθαρισμού καυσαερίων που επιτρέπει το ρεύμα καυσαερίων από τον κινητήρα ή τον λέβητα να αναμιχθεί πλήρως με νερό, θαλασσινό, γλυκό ή και τα δύο. Λόγω περιορισμών χώρου και πρόσβασης, οι μονάδες καθαρισμού καυσαερίων τείνουν να είναι ψηλά στο πλοίο, μέσα ή γύρω από την περιοχή του φουγάρου.

Στο θάλαμο καθαρισμού, το SO<sub>2</sub> μετατρέπεται σε θειικό οξύ. Αναλυτικά, οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που σημειώνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποθείωσης είναι οι ακόλουθες (για scrubbers θαλασσινού νερού):



Το SO<sub>2</sub> που απορροφάται από το θαλασσινό νερό αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματίσει θειικά ιόντα και ιόντα υδρογόνου. Η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου σημαίνει αύξηση στην οξύτητα και μειωμένο pH. Διτανθρακικά ιόντα (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) από το θαλασσινό νερό αντιδρούν με ιόντα υδρογόνου και επομένως εξουδετερώνουν την οξύτητα και αυξάνουν πάλι το pH. Εκτός από τη δέσμευση του SO<sub>2</sub>, ορισμένα NO<sub>x</sub> δύναται να αφαιρεθούν από τα καυσαέρια στο scrubber. Είναι κυρίως το NO<sub>2</sub> που συλλέγεται, το οποίο θα απομακρυνθεί με το νερό πλύσης ως νιτρικό κατάλοιπο.

Ακόμη, πέραν της κεντρικής μονάδας απορρύπανσης των καυσαερίων, συμπεριλαμβάνονται τροφοδοτικές αντλίες, οι οποίες παρέχουν νερό, ώστε να διασφαλίζουν την απορρόφηση του SO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια των μηχανών. Μετά τον καθαρισμό των καυσαερίων, το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την απόπλυση περνάει από το σύστημα επεξεργασίας νερού του scrubber. Η διαδικασία επεξεργασίας περιλαμβάνει συνήθως έναν κυκλωνικό διαχωριστή παρόμοιο με εκείνον που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του νερού από το καύσιμο πριν την εισαγωγή στον

κινητήρα. Βαρύτερα σωματίδια μπορεί επίσης να παγιδευτούν σε μία δεξαμενή καθίζησης για μετέπειτα απόρριψη. Οι τροφοδοτικές αντλίες του συστήματος δουλεύουν επίσης και σαν πηγή παροχής αντιδραστηρίου, το οποίο προστίθεται στο νερό της απόπλυσης. Με αυτό τον τρόπο παράγεται καθαρό νερό, του οποίου το pH είναι κοντά στο 7. Το νερό αυτό επιστρέφει πάλι στη θάλασσα. Το σύστημα επεξεργασίας νερού είναι σχεδιασμένο να απομακρύνει τα εγκλωβισμένα σωματίδια και τα κατάλοιπα λαδιού, τα οποία βρίσκονται μέσα στο νερό απόπλυσης. Τα σωματίδια, τα οποία απομακρύνθηκαν από την εξαγωγή της μηχανής συγκεντρώνονται στη βάση του συστήματος απορρύπανσης και προωθούνται σε μια δεξαμενή συλλογής υπολειμμάτων. Η χρήση χημικών είναι απαραίτητη, για να διατηρείται το pH στη δεξαμενή στο 7. Τα σωματίδια συγκεντρώνονται στη βάση της δεξαμενής και το νερό αποβάλλεται στη θάλασσα. Το περιεχόμενο της δεξαμενής χρειάζεται να απομακρύνεται, όταν αυτή αρχίζει να γεμίζει.

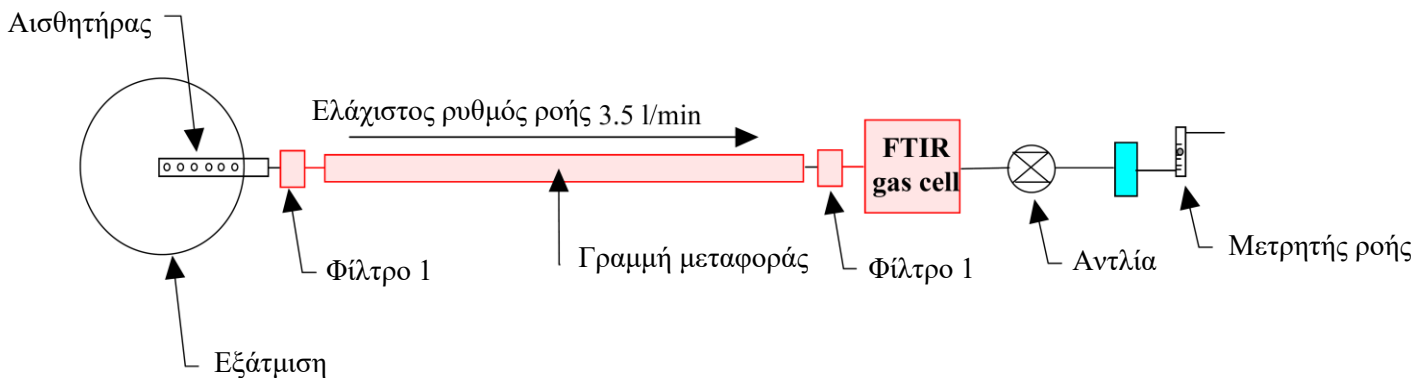
### **5.3 Προετοιμασία ανίχνευσης και μέτρησης αέριων εκπομπών σε Scrubbers**

Ένα σημαντικό κομμάτι της συνολικής εγκατάστασης ενός scrubber είναι το σύστημα παρακολούθησης, το οποίο μετρά τις εκπομπές καυσαερίων στην ατμόσφαιρα. Ειδικά όσον αφορά στα πλοία, απαιτείται να παρέχει μία ακριβή μέθοδο μέτρησης των εκπομπών στον αέρα και να μην χρειάζεται συχνή συντήρηση, ώστε να μπορεί να καλύψει μεγάλα και χρονοβόρα θαλάσσια ταξίδια.

Συνήθως η ανίχνευση και ανάλυση των υπόψη αερίων εντάσσεται στα πλαίσια χρήσης ενός Συστήματος Συνεχούς Παρακολούθησης Εκπομπών (Continuous Emission Monitoring System - CEMS). Ένα CEMS ορίζεται ως ο συνολικός εξοπλισμός που είναι αναγκαίος για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης αερίων ή σωματιδιακών ουσιών κάνοντας χρήση γραφημάτων ή προγράμματος υπολογιστή για την παραγωγή αποτελεσμάτων σε μονάδες μέτρησης του ισχύοντος κανονισμού ή προτύπου εκπομπών. Ένα τυπικό σύστημα CEM αποτελείται από έναν αισθητήρα δείγματος, φίλτρο, γραμμή δειγματοληψίας, σύστημα κλιματισμού αερίων, σύστημα βαθμονόμησης αερίων καθώς και μια σειρά αναλυτών αερίων που αντικατοπτρίζουν τις παραμέτρους που παρακολουθούνται. Οι τυπικές παρακολουθούμενες εκπομπές περιλαμβάνουν: διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, υδροχλώριο, αιωρούμενα σωματίδια, υδράργυρο, πτητικές οργανικές ενώσεις και οξυγόνο. Γενικά, τυπικά συστήματα CEM μπορούν επίσης να μετρήσουν τη ροή αέρα, την αδιαφάνεια των καυσαερίων και την υγρασία. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ένα όργανο ανάλυσης FTIR κρίνεται ιδανικό για την ενσωμάτωση και χρήση του σε ένα σύστημα CEM.

Το περιβάλλον στο οποίο εκτελούνται οι μετρήσεις συγκέντρωσης των αερίων προκαλεί επιπλέον κάποιες δυσκολίες. Εκτός του ότι το καυσαέριο περιέχει σωματίδια και υδρατμούς, επίσης τα αέρια SOx και NOx είναι διαβρωτικά. Για την αντιμετώπιση όλων αυτών των ζητημάτων εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές:

- Νερό: Καθώς τα καυσαέρια περιέχουν υδρατμούς, σταγονίδια νερού θα μπορούσαν να σχηματιστούν στον εξοπλισμό μέτρησης και να προκαλέσουν σφάλματα στην ανάλυση. Για να εξασφαλιστεί ότι αυτό δεν συμβαίνει, ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός είναι εφοδιασμένος με στοιχεία θέρμανσης, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία πάνω από το σημείο δρόσου.
- Σωματίδια (Particulate Matter - PM): Αυτό το πρόβλημα λύνεται τοποθετώντας ένα μεταλλικό φίλτρο στο εξωτερικό άκρο του εξοπλισμού συλλογής των καυσαερίων. Τα καυσαέρια μπορούν να περάσουν, ενώ το μεγαλύτερο μέρος των PM δεν μπορεί.
- Διάβρωση: Για να εξασφαλιστεί περιορισμένη αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών στον αισθητήρα και π.χ. του SO<sub>x</sub>, χρησιμοποιείται γυαλί φθοριούχου ασβεστίου και το περίβλημα είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα.
- Βαθμονόμηση: όπως προβλέπεται από τον κανονισμό MEPC 184 (59), ένα CEMS πρέπει να έχει εγκατεστημένο σύστημα αυτόματης βαθμονόμησης. Ένα σχέδιο αυτόματου ελέγχου της ακρίβειας του αισθητήρα είναι συνήθως μέρος της μονάδας ελέγχου προγραμματισμού της συσκευής.



- θερμαινόμενο μέρος του συστήματος δείγματος: θερμοκρασίες  $\geq 150$  °C
- σύστημα παγίδευσης νερού

Εικόνα 66: Block διάγραμμα προτεινόμενου συστήματος δειγματοληψίας αερίων.

Για τη βέλτιστη προετοιμασία μιας συσκευής δειγματοληψίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των αερίων, χρειάζεται να τηρηθούν οι κάτωθι προδιαγραφές:

- Το σημείο συλλογής των υπό ανίχνευση ουσιών στην εξαγωγή των καυσαερίων πρέπει να τοποθετείται σε απόσταση τέτοια ώστε το μείγμα των αερίων να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενές και να μην παρεμβάλλεται η ροή του.
- Η απόσταση μεταξύ του σημείου συλλογής και της εξαγωγής των καυσαερίων πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε να αποφεύγονται τυχόν συμπυκνώσεις.
- Ένα φίλτρο πρέπει να τοποθετείται μεταξύ του σημείου συλλογής και της γραμμής μεταφοράς. Ένα επιπλέον φίλτρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεταξύ

της γραμμής μεταφοράς και του θαλάμου αερίων ώστε να προστατεύεται ο θάλαμος από την εισαγωγή μικροσωματιδίων.

- Ο μετρητής ροής πρέπει να τοποθετείται μετά την αντλία και ακόμη να χρησιμοποιείται ένα σύστημα αφαίρεσης τυχόν νερού μεταξύ της αντλίας και του μετρητή ροής.
- Οι θερμοκρασίες στα φίλτρα, την γραμμή μεταφοράς και τον θάλαμο αερίων πρέπει να είναι όσο περισσότερο όμοιες γίνεται.

## 5.4 Αποτελέσματα ποσοτικών μετρήσεων αερίων σε scrubbers

### 5.4.1 Μεθοδολογία

Αφού πραγματοποιηθεί σωστή προετοιμασία για την δειγματοληψία των καυσαερίων, κατόπιν για την ανάλυση των εκπομπών SO<sub>x</sub> και NO<sub>x</sub>, ισχύουν και χρησιμοποιούνται οι ίδιες αρχές ανάλυσης αερίων που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3.

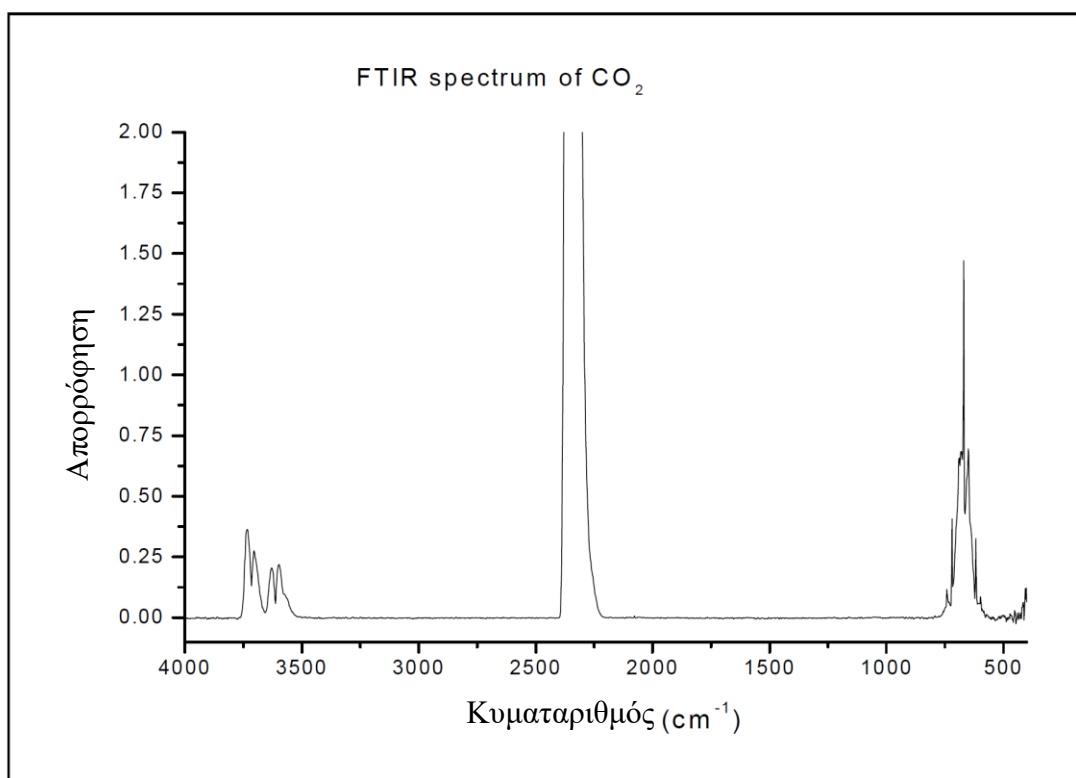
Για την εξαγωγή ενός βέλτιστου φάσματος απορρόφησης που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική μέτρηση των αερίων ενδιαφέροντος, ακολουθούνται και εφαρμόζονται οι μέθοδοι επεξεργασίας δεδομένων που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 4.

Στη συνέχεια και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα καυσαέρια αποτελούν ένα μείγμα αερίων, πρέπει να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος για την ποσοτική ανάλυση και μέτρηση των συγκεντρώσεων των αερίων. Η μέθοδος των γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων – LLS δεν μπορεί να εφαρμοστεί εφόσον πρόκειται όπως προαναφέρθηκε για μείγμα αερίων και υπάρχει πιθανή αλληλοεπικάλυψη στην απορρόφηση μεταξύ των συστατικών. Εκτός αυτού, αν θεωρηθεί ότι είναι άγνωστα κάποια από τα συστατικά του αέριου μείγματος, η μέθοδος κλασσικών ελαχίστων τετραγώνων – CLS δεν προτιμάται αν και έχει το πλεονέκτημα ότι ολόκληρο το φάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή των δειγμάτων βαθμονόμησης οπότε και τα σφάλματα μπορούν να μειωθούν όσο τα δείγματα αυξάνονται. Εφόσον αυτό που ενδιαφέρει είναι η μέτρηση συγκεκριμένων αερίων (SO<sub>x</sub> ή/και NO<sub>x</sub>), είναι δυνατή η χρησιμοποίηση της μεθόδου των αντίστροφων ελαχίστων τετραγώνων – ILS με το μειονέκτημα ότι δεν μπορεί να αυξηθεί ο αριθμός των κυματαριθμών στους οποίους μετρώνται οι απορροφήσεις για να βελτιωθεί το μοντέλο. Αυτό σημαίνει ότι είναι σημαντική η επιλογή κατάλληλων κυματαριθμών (μηκών κύματος) στους οποίους πρέπει να μετρηθούν οι απορροφήσεις, λειτουργία η οποία είναι συνήθως ενσωματωμένη στους περισσότερους εμπορικούς αλγόριθμους ILS. Η παλινδρόμηση κυρίαρχων συστατικών – PCR είναι επίσης μία μέθοδος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί καθώς ενσωματώνει τα πλεονεκτήματα της CLS και της ILS με το μειονέκτημα ότι είναι περισσότερο περίπλοκη και χρονοβόρα για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Ένα ισχυρό εργαλείο για την αποσαφήνιση της σύνθεσης ενός μείγματος και την απάλειψη των συνιστωσών που μπορούν να απλοποιήσουν το συνολικό φάσμα σημαντικά είναι η φασματική αφαίρεση. Αποτελεί επίσης και χρήσιμο εργαλείο

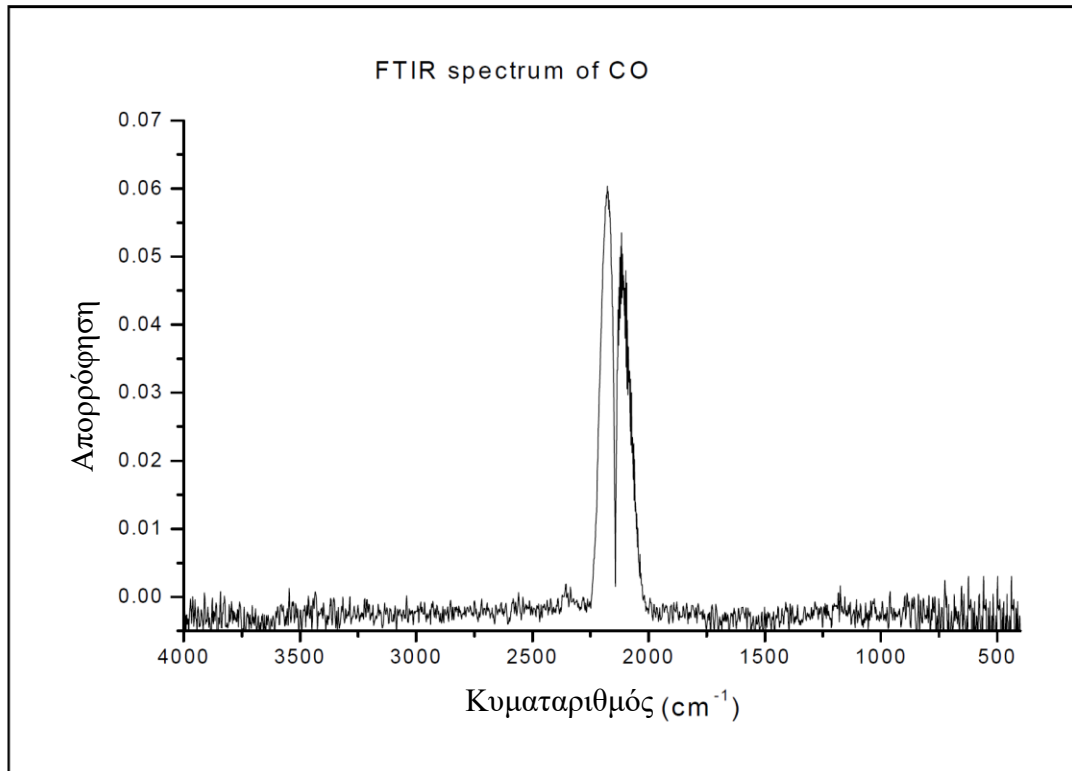
επαλήθευσης για την επικύρωση της ταυτότητας ενός δείγματος μετά τη μέθοδο αναζήτησης βιβλιοθήκης.

Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα αναφοράς των αερίων που μας ενδιαφέρουν για ποσοτική μέτρηση, καθώς και επιπλέον φάσματα αναφοράς συστατικών, των οποίων η παρουσία είναι κοινή σε ένα μείγμα καυσαερίων και για τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της φασματικής αφαίρεσης ή να αγνοηθούν οι κορυφές απορρόφησής τους ως θόρυβος.

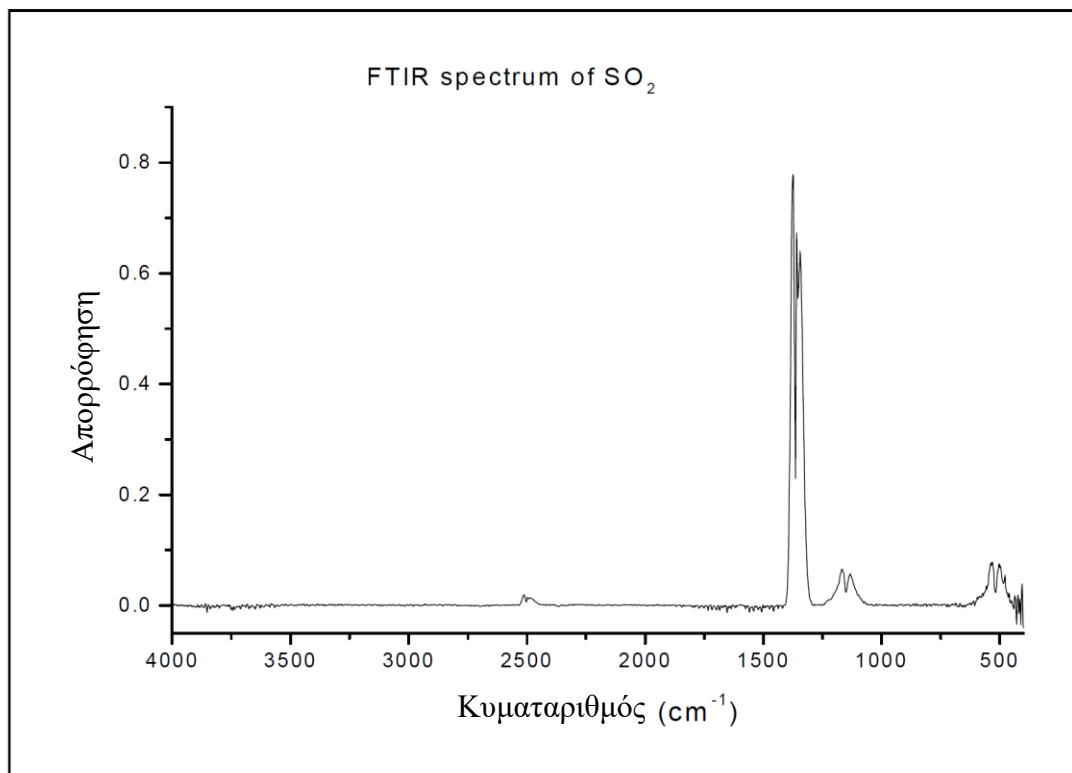


Εικόνα 67: Φάσμα αναφοράς FTIR του διοξειδίου του άνθρακα.

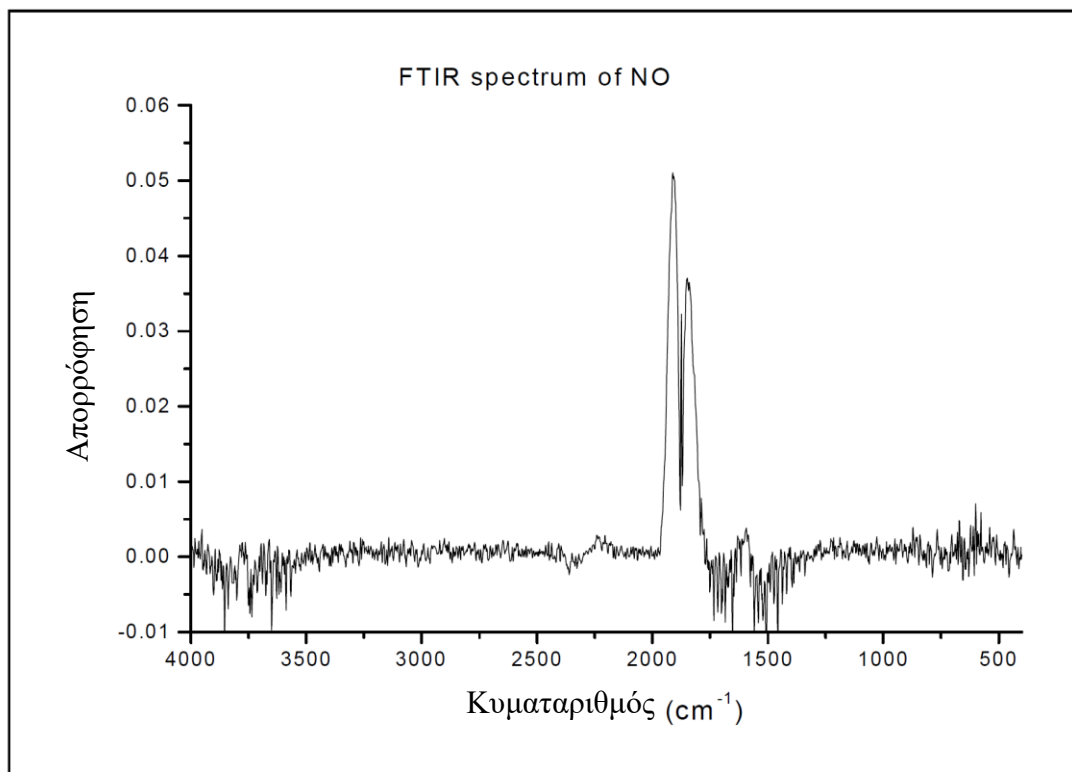




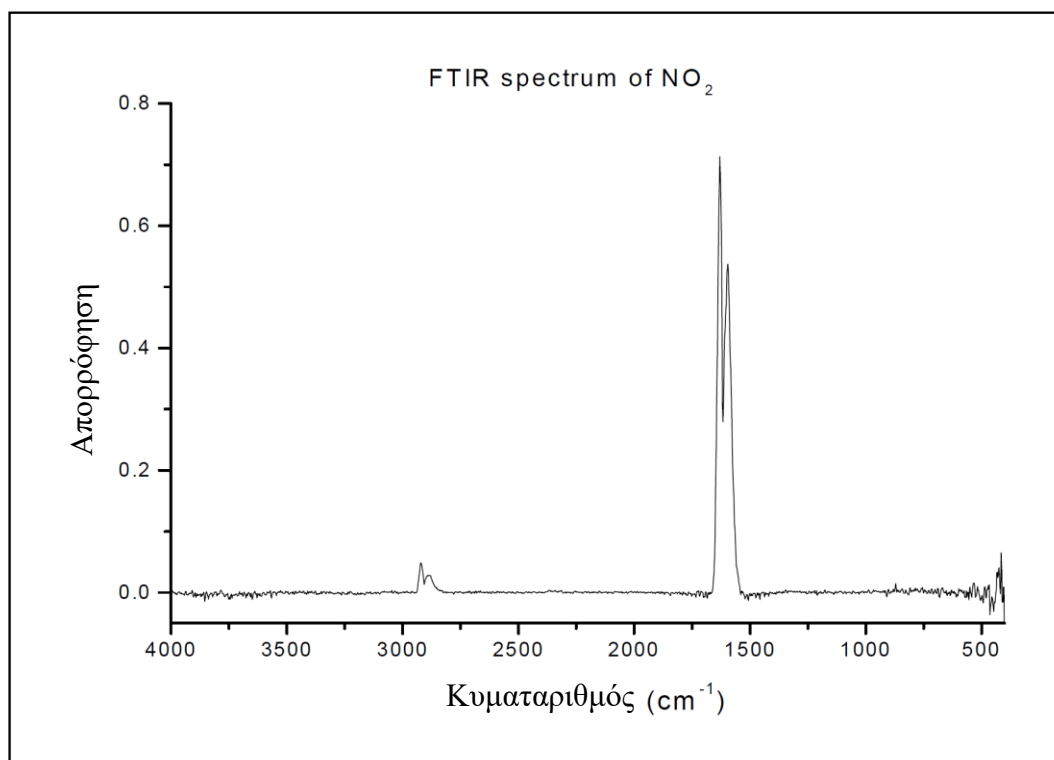
Εικόνα 68: Φάσμα αναφοράς FTIR του μονοξειδίου του άνθρακα.



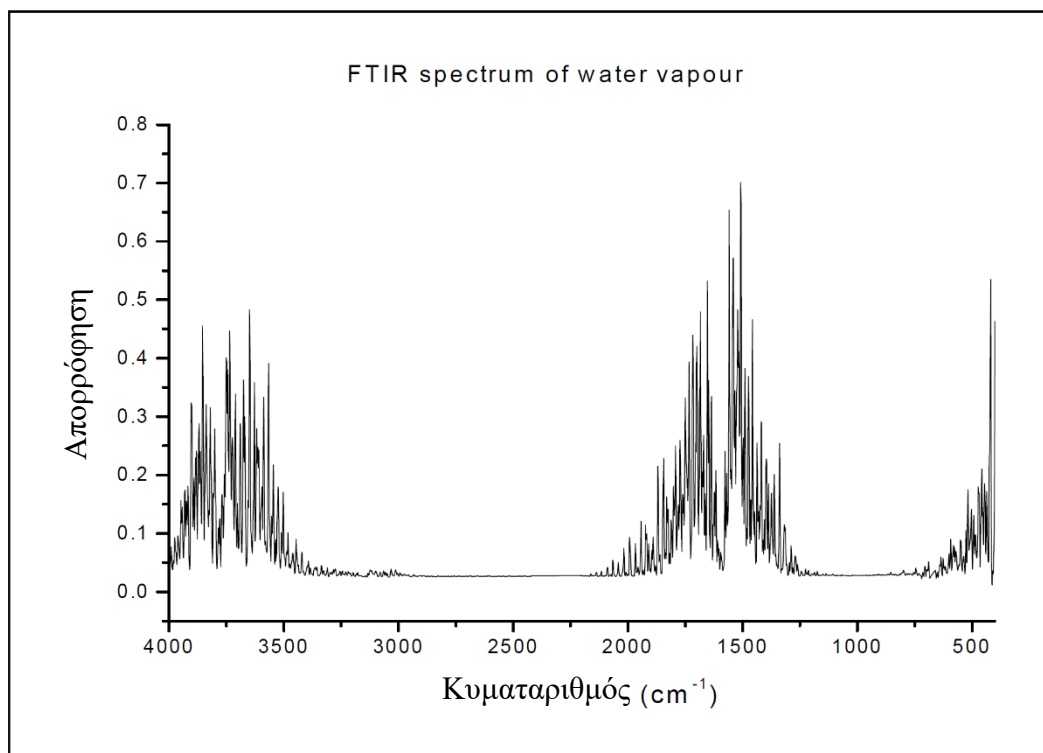
Εικόνα 69: Φάσμα αναφοράς FTIR του διοξειδίου του θείου.



Εικόνα 70: Φάσμα αναφοράς FTIR του μονοξειδίου του αζώτου.



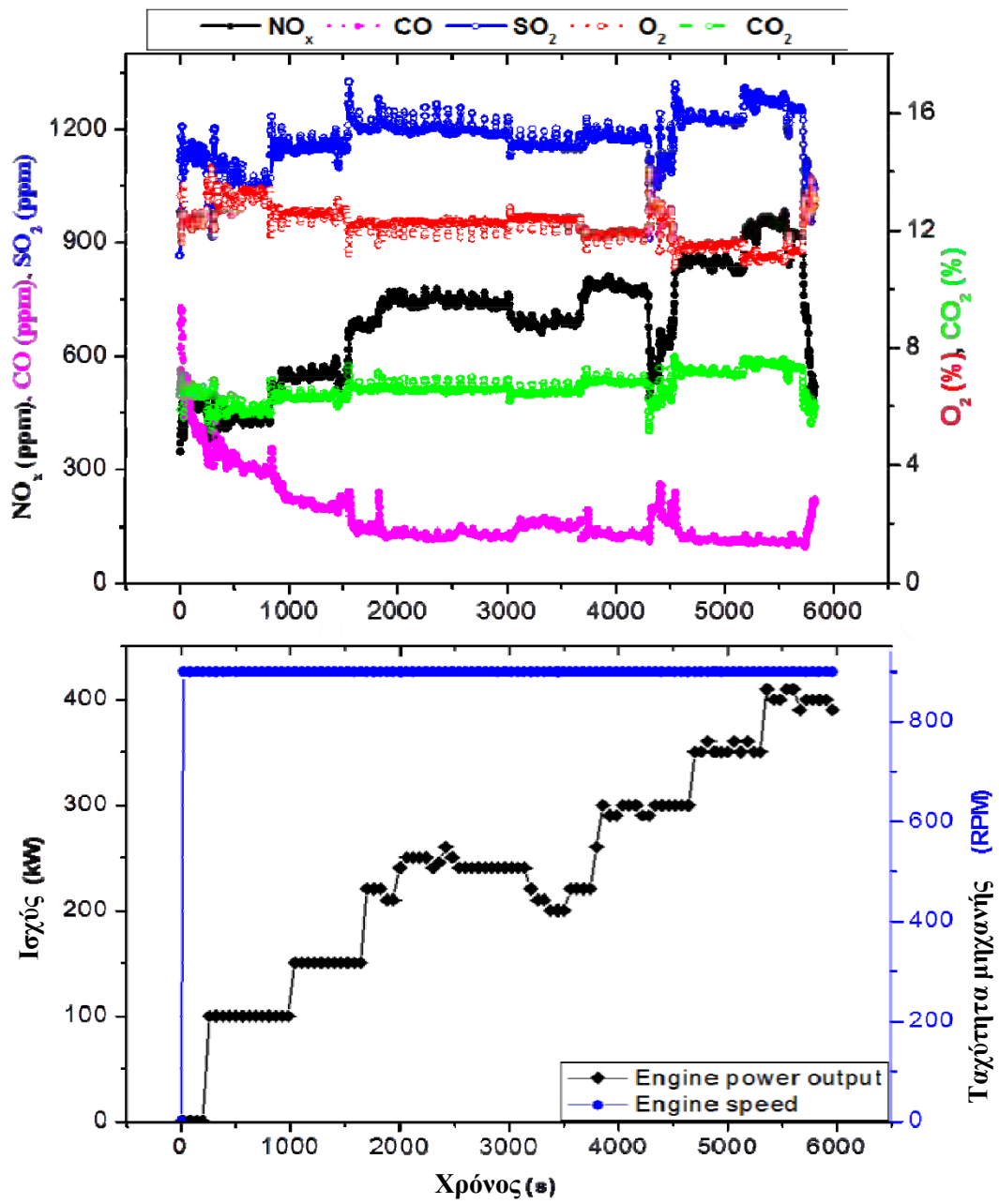
Εικόνα 71: Φάσμα αναφοράς FTIR του διοξειδίου του αζώτου.



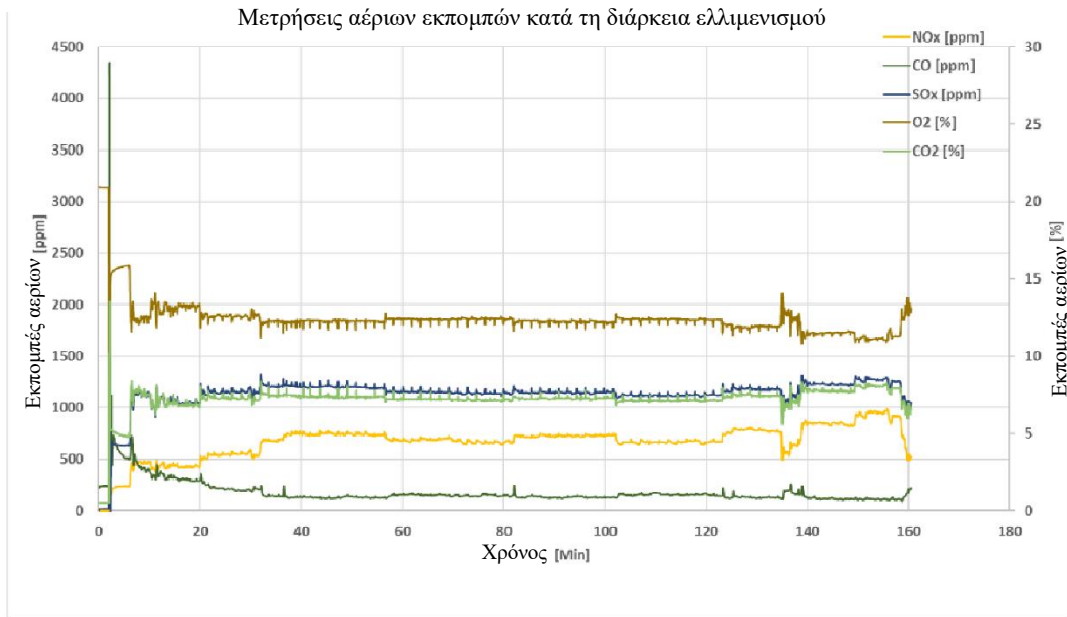
Εικόνα 72: Φάσμα αναφοράς FTIR των υδρατμών.

### 5.4.2 Μετρήσεις

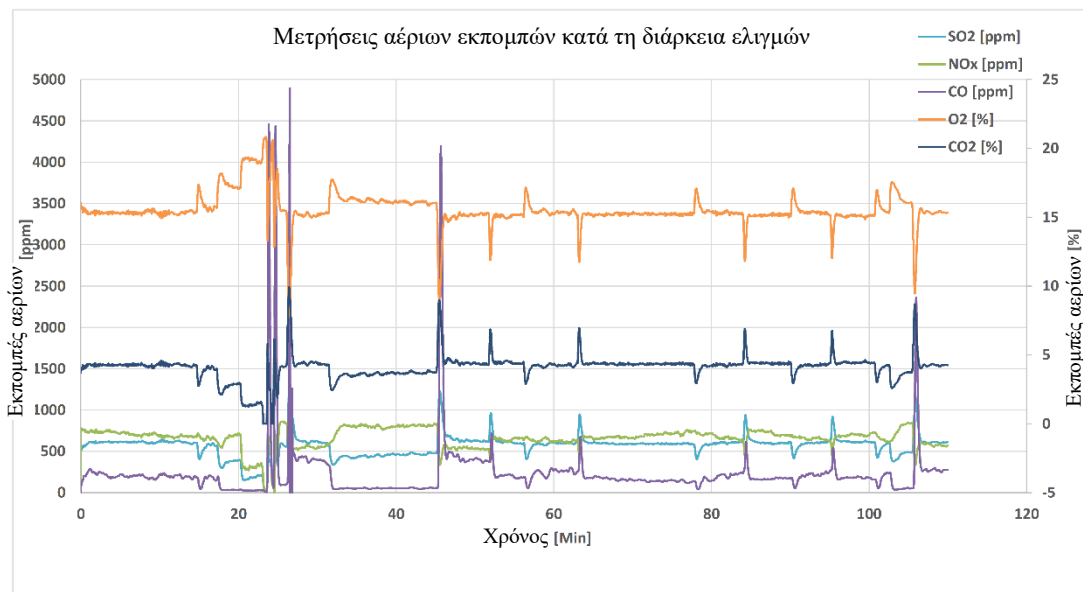
Μετά την εφαρμογή των τεχνικών επεξεργασίας δεδομένων για την εξαγωγή όσο το δυνατόν καλύτερων φασμάτων απορρόφησης από την FTIR συσκευή, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα επιλεγμένη μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης και μέτρησης (ILS) και προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις των αέριων εκπομπών:



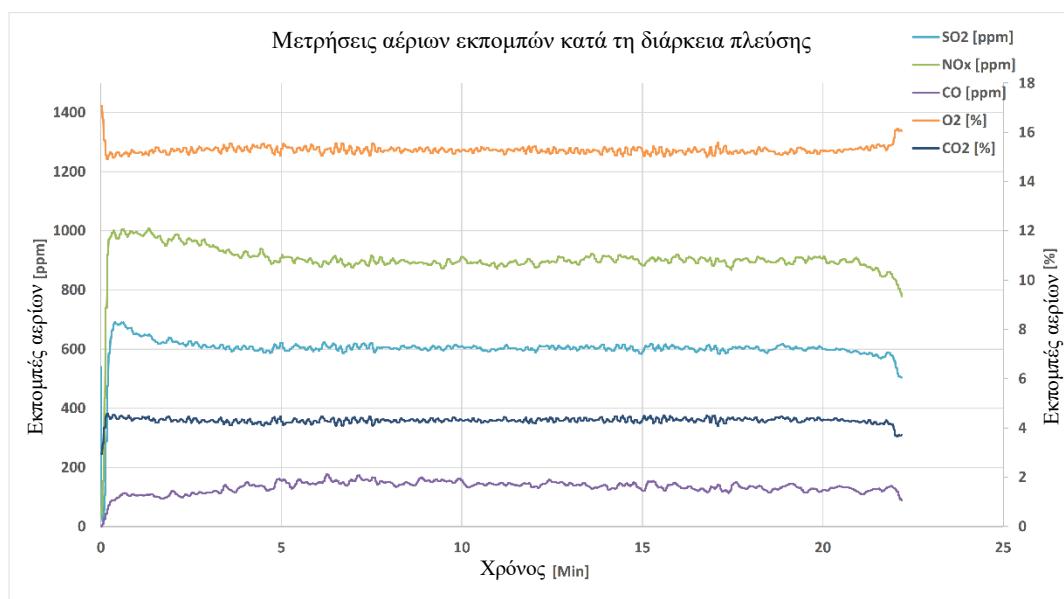
Εικόνα 73: Μετρήσεις συγκεντρώσεων αερίων σε σχέση με την ταχύτητα και την ισχύ της μηχανής.



Εικόνα 74: Μετρήσεις των αέριων συστατικών κατά τη διάρκεια ελλιμενισμού.



Εικόνα 75: Μετρήσεις των αέριων συστατικών κατά τη διάρκεια ελιγμών.



Εικόνα 76: Μετρήσεις των αέριων συστατικών κατά τη διάρκεια πλεύσης.

Μετά την εγκατάσταση και λειτουργία του συστήματος απόπλυσης καυσαερίων (scrubber) πραγματοποιήθηκαν εκ νέου οι μετρήσεις των αέριων εκπομπών κάνοντας χρήση της μεθόδου FTIR. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> πριν και μετά την εφαρμογή του scrubber, καθώς και η ποσοστιαία μείωση την υπόψη εκπομπών. Σημειώνεται ότι οι υπόλοιπες εκπομπές που δεν αναφέρονται δεν επηρεάζονται από τη λειτουργία του scrubber.

Πίνακας 4: Σύγκριση των μέσων τιμών SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> πριν και μετά την εφαρμογή του Scrubber.

Συγκέντρωση αέριων εκπομπών	Μέση μετρηθείσα τιμή πριν την εφαρμογή του scrubber	Μέση μετρηθείσα τιμή μετά την εφαρμογή του scrubber	Ποσοστιαία μείωση
SO <sub>2</sub> - ppm	526	31,9	93,9%
NO <sub>x</sub> - ppm	754	713	5,4%

### 5.4.3 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων των μετρήσεων

Οι κύριες εκπομπές αερίων που εμφανίζουν ενδιαφέρον από τα καυσαέρια του κινητήρα είναι τα NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO και CO<sub>2</sub>. Η μέτρηση σε πραγματικό χρόνο των εν λόγω αερίων επί του σκάφους που φαίνεται στην Εικόνα 73 καταδεικνύει τη σχέση μεταξύ των μεταβολών των εκπομπών με το χρόνο και την ισχύ εξόδου του κινητήρα, ενώ η ταχύτητα διατηρείται σε σταθερή τιμή. Παρατηρείται μια αρχική αιχμή στη συγκέντρωση CO κατά την έναρξη της μέτρησης, γεγονός που οφείλεται στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και στο χαμηλό φορτίο του που οδηγεί σε ατελή καύση και βοηθά την αύξηση των επιπέδων του μονοξειδίου του άνθρακα. Η συγκέντρωση του CO στη συνέχεια μειώθηκε σημαντικά και πέτυχε μια σταθερή τιμή όταν το φορτίο του κινητήρα ανέβηκε σε υψηλό επίπεδο. Παρατηρείται επίσης μια σημαντική πτωτική τάση των εκπομπών O<sub>2</sub> με την ισχύ. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη σταθερή περιστροφή του κινητήρα, η οποία καθιστά με τη σειρά της σταθερή την ποσότητα του αέρα κατά την αύξηση του φορτίου του κινητήρα. Έτσι απαιτούνται περισσότερα

καύσιμα και επιτυγχάνεται μια κατάσταση καύσης με πλούσιο μείγμα καυσίμου και αέρα. Οι εξαρτώμενες από το καύσιμο εκπομπές SO<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> είναι γενικά ανάλογες με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άνθρακα και θείο και ως εκ τούτου φαίνεται να διατηρούνται σταθερές όπως και αναμενόταν. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> παρουσιάζουν εξάρτηση από τη θερμοκρασία του κινητήρα και συνεπώς η Εικόνα 73 δείχνει μια εξάρτησή τους από το φορτίο του κινητήρα. Υψηλότερο φορτίο στον κινητήρα παράγει και υψηλότερες εκπομπές.

Μετρήσεις έγιναν επίσης σε πραγματικές συνθήκες κατά τον ελλιμενισμό του πλοίου, σε κατάσταση ελιγμών και κατά τη διάρκεια πλεύσης. Η Εικόνα 74 δείχνει την ποσότητα των μετρημένων αέριων συστατικών ενώ το πλοίο βρίσκεται στη θέση αγκυροβόλησης. Εκτός από την αρχική κορυφή που οφείλεται στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα, η ποσότητα των εκπομπών παραμένει σταθερή, αφού ο κινητήρας λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες. Οι εκπομπές κατά τη διάρκεια των ελιγμών διαφέρουν από αυτές του ελλιμενισμού (και της πλεύσης) και επηρεάζονται σημαντικά από τις απότομες αλλαγές στην ταχύτητα και την ισχύ του κινητήρα. Τέλος, όταν το πλοίο βρίσκεται σε κανονική ταχύτητα πλεύσης, οι εκπομπές διατηρούνται σταθερές όσο ο κινητήρας λειτουργεί φυσιολογικά.

Ολοκληρώνοντας, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν μετά την εγκατάσταση και εφαρμογή του scrubber και οι τιμές των αέριων εκπομπών που παρουσίασαν μεταβολή αποτυπώνονται στον Πίνακα 4 μαζί με το ποσοστό της μεταβολής αυτής. Όπως ήταν αναμενόμενο, η λειτουργία του scrubber πέτυχε σχεδόν την απαλοιφή του SO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια του πλοίου, ενώ και η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> ελαττώθηκε σε κάποιο μικρότερο βαθμό.

# Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα και Πιθανές Μελλοντικές Εργασίες

## 6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φασματομετρίας FTIR

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συσκευών FTIR σε σχέση με άλλα υπέρυθρα φασματόμετρα είναι η ικανότητα μέτρησης φάσματος με υψηλούς λόγους σήματος προς θόρυβο (SNR). Η ανίχνευση του σήματος σε ένα φασματόμετρο εξαρτάται από την ποσότητα φωτός που χτυπάει τον ανιχνευτή. Η ικανότητα διάδοσης είναι ένα μέτρο της ποσότητας του φωτός από την πηγή που μπορεί να φτάσει στον ανιχνευτή. Η δέσμη των υπέρυθρων ακτίνων σε άλλες συσκευές μέτρησης υπέρυθρων μπορεί να περάσει μέσα από σχισμές, πρίσματα και πλέγματα που μειώνουν την ένταση της και έτσι ελαττώνουν και την ικανότητα διάδοσης. Στις συσκευές FTIR, μια υπέρυθρη ακτίνα υψηλής έντασης προσκρούει σε επίσης υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτές χωρίς τους ανωτέρω περιορισμούς, αυξάνοντας έτσι το επίπεδο του σήματος και τελικά του SNR. Το πλεονέκτημα αυτό είναι γνωστό ως πλεονέκτημα Jacquinet.

Ένα δεύτερο πλεονέκτημα που απολαμβάνουν τα φασματόμετρα FTIR είναι το λεγόμενο πλεονέκτημα Fellgett. Έχει αποδειχθεί ότι το SNR μιας φασματικής περιοχής είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου που δαπανάται για τη μέτρηση της έντασης του φωτός στην περιοχή αυτή. Ο χρόνος μέτρησης τώρα καθορίζεται από τον συνολικό αριθμό των μετρήσεων  $N$  και μάλιστα είναι ανάλογος προς αυτόν, οπότε και ο σηματοθορυβικός λόγος εξαρτάται από τον αριθμό των μετρήσεων ως εξής:

$$SNR \propto N^{1/2} \quad (6.1)$$

Λόγω του γεγονότος ότι όλες οι συχνότητες μετρούνται ταυτόχρονα στην φασματοσκοπία FTIR, γίνεται αντιληπτό το τεράστιο κέρδος στην ταχύτητα των συσκευών FTIR έναντι των λοιπών φασματόμετρων για την επίτευξη του ίδιου SNR στις μετρήσεις.

Στην πράξη τα ανωτέρω πλεονεκτήματα της φασματομετρίας FTIR λόγω υψηλού SNR σημαίνουν ακόμη ελαχιστοποίηση της ποσότητας του δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί, μεγάλη ακρίβεια στις ποσοτικές μετρήσεις και παράλληλα ακριβείς προσδιορισμοί των συγκεντρώσεων σε μείγματα.

Ένα τρίτο πλεονέκτημα των φασματόμετρων FTIR είναι η ακρίβεια κυματαριθμών. Είναι ζωτικής σημασίας οι κυματαριθμοί, και κατά συνέπεια οι θέσεις των κορυφών σε ένα υπέρυθρο φάσμα να μπορούν να μετρηθούν σωστά και με επαναληψιμότητα. Οι συσκευές FTIR, όπως έχει αναφερθεί, ενσωματώνουν ένα λείζερ που λειτουργεί ως εσωτερικό πρότυπο ακρίβειας των κυματαριθμών. Αυτό επιτρέπει σε ένα μετρούμενο φάσμα, οι κυματαριθμοί να μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .



Ένα ακόμη πλεονέκτημα για τις συσκευές FTIR θεωρείται η αυτόματη βαθμονόμηση κυματαριθμών που μπορεί να επιτευχθεί μέσω του λέιζερ αναφοράς και πολλές φορές αναφέρεται ως πλεονέκτημα Connes.

Παρά τα πολλά τους προτερήματα, οι συσκευές FTIR δεν είναι τέλεια όργανα. Το μεγαλύτερο τους μειονέκτημα είναι η παρουσία σφαλμάτων (artifacts). Αυτά είναι χαρακτηριστικά που υπάρχουν στο φάσμα ενός δείγματος, τα οποία όμως δεν προέρχονται από το ίδιο το δείγμα. Κοινά παραδείγματα σφαλμάτων σε φάσματα FTIR περιλαμβάνουν τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα. Ακόμη και με μεθόδους αποφυγής των σφαλμάτων όπως είναι η μέθοδος της φασματικής αφαίρεσης όπου το φάσμα του υποβάθρου που περιέχει κυρίως υδρατμούς και CO<sub>2</sub> αφαιρείται από το φάσμα του δείγματος, τα σφάλματα δεν είναι δυνατόν να αφαιρεθούν τελείως. Για παράδειγμα, λόγω του ότι οι μετρήσεις πρέπει να γίνουν σε διαφορετικά χρονικά σημεία, μια αλλαγή στη συγκέντρωση των υδρατμών ή του CO<sub>2</sub> μπορεί να αφήσει ανεπιθύμητα σφάλματα.

Φυσικά και εξαιτίας των πολλών τους πλεονεκτημάτων, τα φασματομέτρα FTIR αποτελούν εξαιρετικά όργανα για την ανάλυση των περισσότερων δειγμάτων. Ο Πίνακας 3 συνοψίζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των φασματομέτρων υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier.

*Πίνακας 5: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φασματομετρίας FTIR.*

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Μεγάλη ικανότητα διάδοσης – ευαισθησία	Παρουσία σφαλμάτων (artifacts)
Ταχύτητα	
Υψηλό SNR	
Ακρίβεια μέτρησης κυματαριθμών	
Αυτόματη βαθμονόμηση	

## 6.2 Συμπεράσματα

Οι επιπτώσεις των εκπομπών από πηγές καύσης στην υγεία και το περιβάλλον είναι στο στόχαστρο της επιστημονικής κοινότητας. Καθώς διεξάγεται εντατική έρευνα για τις επιπτώσεις των εκπομπών, είναι εμφανής η ανάγκη εφαρμογής μιας ενιαίας πολιτικής ποσοτικοποίησης και περιορισμού των εκπομπών. Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO), μέσω της Διεθνούς Σύμβασης για την Πρόληψη της Ρύπανσης από τα Πλοία (MARPOL), έχει ήδη εφαρμόσει διεθνείς κανονισμούς που αφορούν στα όρια εκπομπών των SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> από τα πλοία καθώς και των σωματιδίων στις Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών (ECAs). Στις πρόσθετες προσπάθειες των Ηνωμένων Πολιτειών περιλαμβάνεται ο νόμος για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία (AAPS) και οι κανονισμοί EPA (Environmental Protection Agency - Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος) για τον περιορισμό των εκπομπών από τα σκάφη με σημαία Η.Π.Α. Όλες οι παραπάνω πολιτικές προσβλέπουν σε μια δομή ολοένα και αυστηρότερων ορίων εκπομπών σε παγκόσμιο επίπεδο καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη για

εφαρμογές αποδοτικών και αξιόπιστων συστημάτων μέτρησης αέριων και σωματιδιακών εκπομπών.

Η αποτελεσματική μέτρηση των αερίων που σχετίζονται με την παρακολούθηση των βιομηχανικών διεργασιών / εκπομπών γίνεται όπως προαναφέρθηκε όλο και πιο σημαντική, καθώς κρίνεται επιτακτική η αναγκαιότητα βελτίωσης της απόδοσης στη ροή και τον έλεγχο των διεργασιών. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια τίθενται σε ισχύ νέες και ποικίλες νομοθεσίες για τις εκπομπές. Αέρια όπως τα NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO και H<sub>2</sub>O χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρακολούθηση των ορίων εκπομπών και υπάγονται στη νομοθεσία για τις εκπομπές που προκύπτει από τις διεθνείς συμφωνίες και συμβάσεις. Η ανάλυση και μέτρηση αυτών των αερίων βασίστηκε παραδοσιακά σε μια σειρά ποικίλων τεχνολογιών όπως αισθητήρες υπερύθρων χωρίς διασπορά (NDIR), και χημειοφωταύγειας. Οι τεχνικές χημειοφωταύγειας, για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μέτρηση του NO<sub>2</sub> και επιτρέπουν έμμεσα τη μέτρηση του NO. Ωστόσο, η τεχνολογία δεν μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί για την ανίχνευση άλλων αερίων, απαιτεί δειγματοληψία εκχύλισης, αραίωση δειγμάτων και έχει εγείρει ανησυχίες σχετικά με την αντιπροσωπευτική μέτρηση. Η Χωρίς Διασπορά Υπέρυθρων – Non-Dispersive Infrared (NDIR) τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί πιο εύκολα στην ανίχνευση περισσότερων αερίων, ωστόσο παρουσιάζει συνήθως χαμηλότερη ανάλυση και ευαισθησία σε συνδυασμό με τις αλληλοεπικαλυπτόμενες παρεμβολές στις ζώνες απορρόφησης. Οι αισθητήρες βασισμένοι στην φασματοσκοπία / φασματομετρία FTIR μπορούν να ξεπεράσουν σχεδόν όλα τα ανωτέρω προβλήματα και εναρμονίζονται πλήρως με τις υπάρχουσες ανάγκες της βιομηχανίας.

Στην παρούσα εργασία, αφού μελετήθηκαν διεξοδικά οι αρχές και τεχνικές ανάλυσης και μέτρησης στην φασματοσκοπία FTIR, περιγράφηκαν οι δυνατότητες ανάπτυξης και χρήσης της τεχνολογίας FTIR στον εξοπλισμό ενός Συστήματος Συνεχούς Παρακολούθησης Εκπομπών (CEMS) με στόχο την αποτελεσματική, ακριβή και ταχύτερη ανάλυση και μέτρηση των εν λόγω αέριων εκπομπών.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τις επιβλαβείς επιπτώσεις των εκπομπών SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>, η χρήση των scrubber φαίνεται να είναι εξαιρετικά ωφέλιμη: το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του θείου εξουδετερώνεται και εμφανίζεται επίσης μείωση των οξειδίων του αζώτου κατά 5%. Έτσι, ευσταθεί ο ισχυρισμός ότι τα scrubber συμβάλουν ισχυρά:

- α) στην προστασία του περιβάλλοντος
- β) στην ικανοποίηση των απαιτήσεων που απορρέουν από διεθνείς κανονισμούς και συμβάσεις και αφορούν στον περιορισμό των εκπομπών SO<sub>2</sub> (και NO<sub>x</sub>), χωρίς την ανάγκη μετατροπής των κινητήρων και ντιζελογεννητριών από υψηλού σε χαμηλού θείου
- γ) στην σημαντική εξοικονόμηση πόρων λόγω της δυνατότητας τροφοδοσίας με καύσιμο χαμηλότερου κόστους

## 6.3 Πρόταση για μελλοντικές μελέτες

Δεδομένου ότι οι εκπομπές σωματιδίων επιφέρουν με τη σειρά τους μόλυνση του αέρα και σε μεγάλες ποσότητες είναι επιβλαβείς στην ανθρώπινη υγεία, σε κτίρια και οικοσυστήματα, αντικείμενο μελλοντικής έρευνας θα μπορούσε να αποτελέσει η ενδεδειγμένη ανάλυση και ποσοτική μέτρηση της συγκέντρωσής τους.

Επιστημονικό ενδιαφέρον θα είχε επίσης και η σύγκριση διαφόρων μεθόδων μέτρησης της συγκέντρωσης στην φασματομετρία FTIR, όπως η παλινδρόμηση κυρίαρχων συστατικών (PCR) με τις μεθόδους των κλασσικών ελαχίστων τετραγώνων (CLS) και αντιστρόφων ελαχίστων τετραγώνων (ILS), αλλά και νέων μεθόδων ποσοτικής μέτρησης π.χ. με χρήση νευρωνικών δικτύων (Neural Networks).

Τέλος, η περαιτέρω διερεύνηση της αλληλοεπικάλυψης στην απορρόφηση μεταξύ των συστατικών των προς ανάλυση συστατικών θα μπορούσε να οδηγήσει στην εξαγωγή αποτελεσμάτων μεγαλύτερης ακρίβειας κατά την μέτρηση των συγκεντρώσεων των αερίων μειγμάτων.

# Βιβλιογραφία

- [1] Peter Griffiths, James A. De Haseth, “Fourier Transform Infrared Spectrometry” - Wiley-Interscience (2007)
- [2] Brian C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Second Edition” - CRC Press (2011)
- [3] Barbara Stuart, “Infrared Spectroscopy - Fundamentals and Applications” – Wiley (2005)
- [4] Joe Van Gompel, “The Fundamentals of Infrared Spectroscopy” (2016)
- [5] Robert John Bell, “Introductory Fourier Transform Spectroscopy” (1972)
- [6] Jack Chou, “Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications” (2000)
- [7] Yannick LeTallec, Margaret Simonson, Jan Laperre, Peter Fardell, Tuula Hakkarainen, “Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy” (1999)
- [8] Walter M. Doyle, “Principles and Applications of Fourier Transform Infrared (FTIR) Process Analysis” - Technical Note AN-906 Rev. C (2017)
- [9] Howard D. Hesketh, Kenneth C. Schiffner, “Wet Scrubbers, Second Edition” (1996)
- [10] Vikram Garaniya, Australian Maritime College, “Development of a Methodology to Measure and Assess Ship Emissions” - IAMU (2016)
- [11] Eelco den Boer, Maarten 't Hoen, “Scrubbers – An economic and ecological assessment” - Delft (2015)
- [12] Alistair Ritchie, Emily de Jonge, Christoph Hugi, David Cooper, “European Commission Directorate General Environment Service Contract on Ship Emissions: Assignment, Abatement and Market-based Instruments” - Entec (2005)
- [13] Σ. Θεοδωρίδης, Κ. Μπερμπερίδης, Λ. Κοφίδης, “Εισαγωγή στη Θεωρία Σημάτων και Συστημάτων”, Εκδόσεις Τυπωθήτω - Γιώργος Δαρδανός, Αθήνα (2003)
- [14] Brigitte Behrends, Gerd Liebezeit, “Reducing SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> Emissions from Power Plants & Ships by a Seawater Scrubber” - Research Centre Terramare (2003)
- [15] James J. Corbett, James J. Winebrake, Erin H. Green, Prasadka Sibhatla, Veronika Eyring, Axel Lauer, “Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment” - College of Marine and Earth Studies, University of Delaware (2007)

