

## Acelerando em 10 Vezes a Espectroscopia de FTIR

Alice V. Kageyama<sup>1</sup> Eduardo X. Miqueles<sup>2</sup> Raul O. Freitas<sup>3</sup>  
LNLS/CNPEM, Campinas, SP

O presente projeto teve como objetivo a otimização do tempo de coleta e processamento de dados para espectroscopia no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Dentro do LNLS, a linha de luz IMBUIA (*Infrared Multiscale Beamline for Ultra-resolved Imaging Applications*) é a responsável por espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); uma técnica utilizada para identificação de materiais baseada na irradiação de um feixe de luz infravermelho (IR) em amostras a fim de observar suas propriedades químicas em um espectro de absorção e emissão.

O equipamento utilizado para essa técnica de espectroscopia consiste, fundamentalmente, em um interferômetro de Michelson, no qual a medida depende do deslocamento de um espelho móvel. A movimentação desse espelho define um limite mínimo para o tempo de duração para a aquisição de cada medida, e pode ainda amplificar a presença de ruídos nos dados coletados pelo detector após a incidência de um raio emitido por uma fonte sobre o compartimento de amostra [3].

Devido ao ruído ambiente e ao advindo do próprio equipamento, é preciso realizar múltiplas medidas para a obtenção de um espectro passível de análise. Na linha de luz IMBUIA, são usualmente feitas 60 a 80 medidas, demandando no total cerca de 5 minutos para aferir um espectro em uma resolução razoável (3 a 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Assim, o projeto foi centrado na redução do tempo de coleta de dados, pensando em uma abordagem com menos interferogramas distintos, mas ainda obtendo um resultado final de qualidade. Tal redução é interessante por viabilizar, por exemplo, análises de processos em tempo real, ou mesmo imagens bidimensionais; o *FTIR imaging*.

O nome da técnica, FTIR, referencia o uso da transformada de Fourier, a qual descreve diretamente a relação entre o domínio do interferograma (que representa a distância do caminho óptico percorrido) e o do espectro, que fornece informações sobre os comprimentos de onda em que há absorção e emissão em IR na amostra analisada. Dessa maneira, esse processo pode ser descrito como um problema inverso, expresso por um sistema linear discreto de forma

$$Ax + n = y, \quad (1)$$

onde o operador linear  $A \in \mathbb{C}^{m \times m}$  corresponde à matriz da transformada de Fourier discreta, o vetor  $x$  ao espectro "verdadeiro" e desconhecido a ser estimado,  $y \in \mathbb{C}^m$  ao interferograma (ou, no caso, à média dos interferogramas processados), e  $n$  representa um ruído indefinido.

Inicialmente, foi tomada como inspiração a ideia de *Compressed Sensing* [2], com o objetivo de reconstruir um sinal a partir de uma quantidade reduzida – e, *a priori*, insuficiente – de dados e uma descrição similar do problema a ser resolvido. No entanto, também foi considerada uma abordagem com o método de quadrados mínimos, assim como o uso da regularização de Variação Total (TV), resultando finalmente na função objetivo utilizada, formulada:

$$\min_{\bar{x} \in \mathbb{C}^m} \|A\bar{x} - y\|_{l_2} + \epsilon \|\bar{x}\|_{TV}, \quad (2)$$

sendo  $\epsilon$  um parâmetro para controle do peso da penalização que garante a esparsidade de  $x$ .

<sup>1</sup>alice.kageyama@lnls.br

<sup>2</sup>eduardo.miqueles@lnls.br

<sup>3</sup>raul.freitas@lnls.br

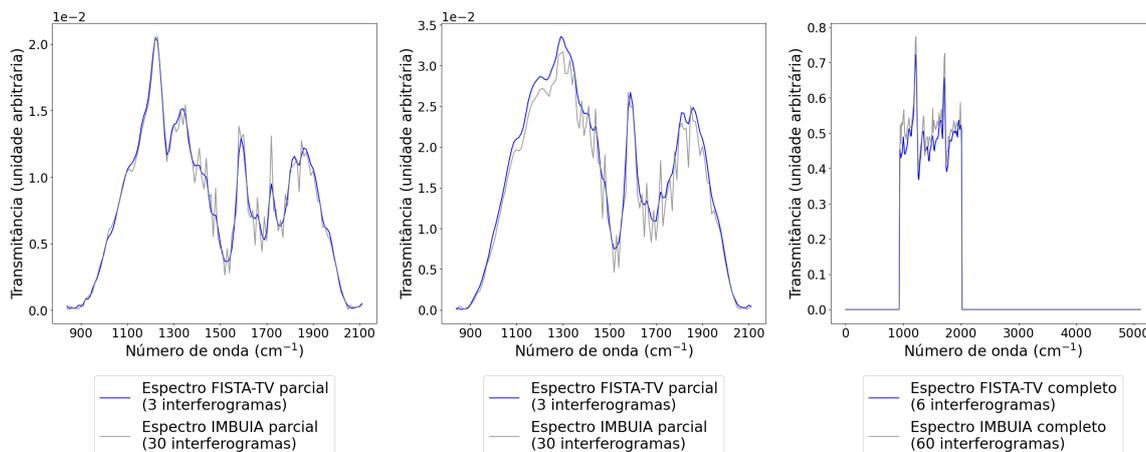


Figura 1: Comparação entre espectros processados pela linha IMBUIA contando com 100% dos interferogramas, em cinza, e o espectro recuperado através do FISTA-TV para apenas 10% dos inteferogramas, em azul. (a) e (b) representam a região de interesse de espectros parciais, enquanto (c) mostra o espectro completo resultante. Fonte: das/os autoras/es.

Para a resolução dessa formulação, foi utilizado um algoritmo do tipo FISTA (*Fast Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm*), método iterativo rápido de encolhimento e limiarização para problemas inversos lineares [1]. Com esse modelo, foi possível recuperar um espectro bastante acurado a partir de apenas um décimo do número de interferogramas usualmente medido, como verificado na Figura 1, comprovando a redução ambos o tempo de aquisição e quantidade de dados necessária em 90% e mantendo a precisão da localidade dos picos do espectro.

Como perspectivas futuras, resta explorar métricas mais adequadas que descrevam a acurácia da localização dos picos do espectro, e possivelmente otimizar ainda mais os resultados obtidos a partir da investigação de outros métodos alternativos.

## Agradecimentos

Agradeço aos dois grupos envolvidos que acompanharam o desenvolvimento do presente projeto: o Grupo de Computação Científica (GCC) e a linha de luz IMBUIA (Infrared Multiscale Beamline for Ultra-resolved Imaging Applications), ambos parte do Sirius, ou LNLS/CNPEM. Também agradeço à Isadora M. A. F. Lopes, previamente envolvida e colaboradora em pesquisas anteriores.

## Referências

- [1] A. Beck e M. Teboulle. “A Fast Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm for Linear Inverse Problems”. Em: **SIAM Journal on Imaging Sciences** 2.1 (jan. de 2009), pp. 183–202. DOI: <https://doi.org/10.1137/080716542>.
- [2] E. J. Candes e M.B. Wakin. “An Introduction To Compressive Sampling”. Em: **IEEE Signal Processing Magazine** 25.2 (mar. de 2008), pp. 21–30. DOI: <https://doi.org/10.1109/msp.2007.914731>.
- [3] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman e M. A. Rahman. “Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy”. Em: **Membrane Characterization** (2017), pp. 3–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2>.