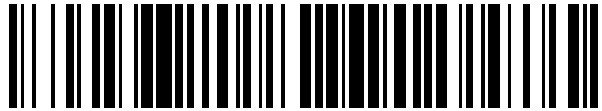


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 231**

51 Int. Cl.:

G01J 3/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09012524 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2287580**

54 Título: **Método de calibración de espectrógrafos de tratamiento de imagen**

30 Prioridad:

14.08.2009 US 541586

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2016

73 Titular/es:

**ROPER SCIENTIFIC, INC. (100.0%)
3660 Quakerbridge Road
Trenton, NJ 08619, US**

72 Inventor/es:

MCCLURE, JASON

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 569 231 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de calibración de espectrógrafos de tratamiento de imagen.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método mejorado para la calibración de espectrógrafos ópticos, y en particular espectrógrafos ópticos que tengan detectores de matriz de plano focal.

Antecedentes

Un espectrógrafo dispersa espacialmente la luz enfocada en una hendidura sobre un plano focal de salida, donde puede ser detectada por un detector. Un espectrógrafo está calibrado cuando la posición espacial de los diversos componentes de longitud de onda de la luz dispersada en el plano focal de salida es conocida con algún grado de precisión. Un espectrógrafo con detector de matriz en plano focal puede calibrarse mediante la colocación de una fuente de luz con una pluralidad de longitudes de onda de emisión conocidas frente a la hendidura de entrada, girando el enrejado en algún ángulo y anotando la(s) posición(es) en la matriz en las que el detector se ilumina.

Los métodos de calibración tradicionales requieren sustanciales entradas por parte del usuario, suponen una sofisticación por parte del usuario, y proporcionan una realimentación limitada sobre la precisión de la calibración a través del intervalo espectral. Además, la precisión de las rutinas tradicionales está parcialmente limitada por el número de líneas de emisión observadas (a las que en el presente documento se hace referencia como observables) en un ángulo de la rejilla dado, como resultado de la cuantificación de la calibración en el espacio de longitud de onda, por ejemplo, una correlación directa de longitud de onda a coordenadas del píxel del detector. Además, es fácil para un usuario recoger datos con un instrumento no calibrado. En el mejor de los casos la calibración espectral posterior a la adquisición es tediosa; en el peor de los casos, los datos no son válidos y el experimento debe ser repetido. Patentes y publicaciones en este campo incluyen las Patentes de Estados Unidos n.º 7.339.665; 6.876.448; 6.700.661, y 6.362.878; y la publicación de a Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2006/0290929.

Técnicas de calibración adicionales para espectrógrafos de tratamiento de imagen, las cuales se basan en una calibración en un espacio de longitud de onda, son descritas por P. Bristow et ál. en "Proc. SPIE", volumen 7014, 2008, págs. 70143X-1 a 70143X-9, por P. Bristow et ál. en "Messengers ESO Germany", n.º 131, 2008, págs. 2 a 6, y por G. Thomson et ál. en "Review of scientific instruments", volumen 73, 2002, págs. 4326 a 4328.

Existe por lo tanto una necesidad, de un método de calibración mejorado para espectrógrafos ópticos.

Breve resumen de la invención

Se desvela un método para la calibración de espectrógrafos ópticos y en particular espectrógrafos ópticos que tienen detectores de matriz de plano focal. La invención se define por las reivindicaciones adjuntas. En particular, el método incluye las etapas de: detección de un espectro observado de una fuente conocida, por ejemplo, una emisión de fuente en línea, un espectro Raman o fluorescente previamente calibrado, o un espectro a partir de una norma de intensidad calibrada NIST; hacer referencia a una tabla de longitudes de onda de líneas de emisión conocidas e intensidades relativas conocidas, o frecuencias de vibración Raman e intensidades relativas conocidas, o espectro de intensidad conocido a partir de una norma standard de intensidad calibrada NIST; deducción de un modelo espectrográfico en términos de parámetros del instrumento basándose en las propiedades físicas del espectrógrafo para aproximar el espectro observado; formación de una función de intensidad basándose en los parámetros del espectrógrafo modelo lo cual conduce a intensidades espectrales para cada píxel en el detector de matriz y refinado de los parámetros del modelo de espectrógrafo con una función residual para minimizar la diferencia residual entre las intensidades espectrales observadas y las intensidades espectrales calculadas basándose en la función de intensidad. En una realización, el espectrógrafo óptico comprende detectores de matriz de plano focal.

En una realización adicional, la etapa de detección de un espectro observado incluye la medición de un número de observables igual al número de píxeles en el plano horizontal.

En una realización adicional la etapa de refinado de los parámetros del modelo de espectrógrafo comprende el uso de una técnica de ajuste de función que funciona en el espacio de intensidad.

En una realización adicional, los parámetros del modelo variable de espectrógrafo comprenden longitud focal del espectrógrafo, ángulo de inclusión, y ángulo de inclinación del detector.

En una realización adicional, la función residual se resuelve para obtener parámetros del modelo que minimicen la diferencia residual a través del espectro observado.

En una realización adicional, la función de intensidad representa una correlación de longitud de onda a localización del píxel.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La invención se describirá en conjunto con los siguientes dibujos en los cuales que números de referencia iguales designan elementos iguales y en los que:

La Fig. 1 es un esquema de un espectrógrafo de tratamiento de imagen;

La Fig. 2 es un diagrama ampliado del plano de imagen de la Fig. 1; y

La Fig. 3 es un diagrama de flujo de un método de ejemplo de calibración de un espectrógrafo de tratamiento de imagen.

5

Descripción detallada de la invención

10

Se desvela un método para la calibración de espectrógrafos ópticos y en particular espectrógrafos ópticos que poseen detectores de matriz de plano focal. El método comprende las etapas de detectar el espectro de una fuente conocida, hacer referencia a una tabla de longitudes de onda e intensidades relativas conocidas, y deducir un modelo de espectrógrafo basándose en las propiedades físicas del espectrógrafo para aproximar el espectro observado, en el que técnicas de optimización no lineal refinan los parámetros del modelo teórico, minimizando de ese modo la diferencia residual entre las intensidades espectrales observadas y calculadas en un proceso iterativo produciendo un conjunto de parámetros del modelo físico que describen mejor el espectrógrafo modelizado para calibración de adquisiciones espectrales subsiguientes.

15

La etapa de determinación de los parámetros del modelo que describen mejor el instrumento físico es realizado mediante el uso de una técnica de ajuste de función que funciona en espacios de intensidad en donde el número de observables es siempre igual al número de píxeles en el plano horizontal del detector. El número de píxeles (de centenares a millares) es siempre mayor que el número de parámetros del modelo variable (cifras simples), permitiendo así un modelizado más preciso del espectro observado. Esto se aparta de los métodos tradicionales donde el número máximo de observables es igual al número de líneas de emisión observadas en un único espectro. Un método similar, usado en el campo del modelizado de estructuras cristalinas es la técnica de refinamiento de Rietveld. Véase, la patente de Estados Unidos n.º 7.184.517. Tanto la técnica de Rietveld como el presente método realizan el refinado a través del espacio de intensidad. Ambos métodos hacen esto por las mismas razones, para maximizar el número de observables con relación a los parámetros variables.

20

25

Se deduce una función de intensidad que describe el espectro completo a ser medido por el instrumento cuando es adquirido por un detector de matriz colocado en el plano focal del espectrógrafo. La función de intensidad incluye un cierto número de parámetros usados para modelizar el espectrógrafo. Por ejemplo, tres de tales parámetros podrían ser el ancho del píxel del detector, el orden de difracción y el espacio de ranura de la rejilla. Una función residual se refiere a las diferencias de intensidad entre la intensidad calculada en cada píxel usando la función de intensidad y la intensidad real tal como se observó. La función residual se minimiza con respecto a los parámetros del modelo dando así un conjunto de parámetros del modelo que reducen las diferencias residuales entre el espectro calculado y el observado. Con los parámetros del modelo calculado, insertados dentro de la función de intensidad, la función de intensidad contiene una correlación de longitud de onda a píxel que se usa entonces para corregir las mediciones tomadas por el espectrómetro.

30

35

El método desvelado normalmente da como resultado un orden de magnitud de calibración mejor para ciertos instrumentos sobre los métodos tradicionales.

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un espectrógrafo por tratamiento de imagen. Los elementos referenciados se definen como sigue:

40

El trayecto de luz en el espectrógrafo por tratamiento de imagen diagramado se describe en términos de sus componentes físicos listados en la tabla siguiente. La luz incidente sobre la hendidura de entrada ES se colima mediante el espejo M1 que tiene una longitud focal f sobre la rejilla G. Los rayos difractados que salen de la rejilla forman una imagen de longitud de onda dispersa de la ranura de entrada en el plano de imagen IP mediante reflexión en el espejo de enfoque M2 que tiene una longitud focal f .

45

La imagen formada en IP se modeliza en términos de un conjunto de parámetros del instrumento. La luz colimada que sale de M1 forma un ángulo α con respecto a la normal de la rejilla. El ángulo de la rejilla ψ se mide con relación a la línea que divide en dos el espectrógrafo y la normal a la rejilla. La luz difractada por la rejilla que tiene una longitud de onda de difracción central λ_c forma un ángulo β con respecto a la normal de la rejilla e incide en el centro de IP. El ángulo que relaciona α y β se denomina γ , el ángulo de inclusión, en el que $\gamma = \alpha + \beta$. La luz difractada en cualquier longitud de onda distinta de λ_c se denomina λ' y forma un ángulo β' con respecto a la normal a la rejilla y difiere de β en el ángulo ξ . El ángulo ξ se refiere a las coordenadas del píxel del detector n , ancho de píxel x , ángulo de IP δ , y longitud focal del espejo f tal como se muestra por la ecuación 1.

50

Componentes físicos:

ES	Hendidura de entrada
M1	Espejo de colimación
M2	Espejo de enfoque
G	Rejilla
IP	Plano de imagen

55

Parámetros instrumentales con relación al método de refinado

α	Ángulo de incidencia de la luz
ψ	Ángulo de la rejilla
γ	Ángulo de inclusión*
β	Ángulo de difracción central
β'	Ángulo de difracción dispersa

ξ	Ángulo entre el rayo de difracción central y el rayo dispersado
δ	Ángulo del plano de imagen*
λ_c	Longitud de onda del rayo difractado central
λ'	Longitud de onda del rayo difractado en las coordenadas n del píxel
f	Longitud focal instrumental*
n	Número de coordenada de píxel del detector
x	Ancho de píxel del detector

Los apartados marcados con un asterisco (*) indican parámetros del modelo variables en la función de intensidad, ecuación 2, a continuación, que se ajustan en el método de refinamiento.

5 En el método de calibración de ejemplo, se aplica un proceso que refina un modelo generalizado de un espectrógrafo de tratamiento de imagen de tipo Czerny-Turner usando unas técnicas de optimización no lineal. Los parámetros del modelo de espectrógrafo se relacionan con las propiedades físicas del instrumento tales como, la longitud focal de los espejos (f), ángulo incluido entre los espejos de enfoque primario y colimación (γ), y la inclinación con el plano de imagen (δ). Se deduce como ecuación 1 una relación entre la longitud de onda de la luz dispersada (λ') y las coordenadas del píxel (n). Ciertos parámetros del modelo tales como f, γ , y δ se varían usando métodos de optimización
10 no lineal hasta que se consigue la mejor coincidencia entre las intensidades espectrales calculada y observada.

$$(1) \quad \lambda'(n, \psi; f, \gamma, \delta) = \left(\frac{d}{m} \right) \left\{ \text{sen} \left(\psi - \frac{\gamma}{2} \right) + \text{sen} \left(\psi + \frac{\gamma}{2} + \xi \right) \right\}$$

$$\text{sen}^{-1} \left(\frac{m \lambda_{c_i}}{2d \cos \left(\frac{\gamma}{2} \right)} \right) \quad \text{y} \quad \xi = \tan^{-1} \left(\frac{nx \cos \delta}{f + nx \text{sen} \delta} \right)$$

En la que: $\psi_i =$

15 Se deduce una función de intensidad que describe el espectro completo adquirido por un detector de matriz colocado en el plano focal del espectrógrafo para un ángulo de rejilla particular ψ_j . La función de intensidad, listada como ecuación 2, contiene todos los parámetros del modelo físico anteriormente mencionados que describen el espectrógrafo. Las longitudes de onda (λ_i) y las intensidades relativas ($I_{rel,i}$) usadas en la función de intensidad corresponden a longitudes de onda e intensidades relativas de la fuente conocida y se almacenan en una tabla de búsqueda.

$$(2) \quad I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f, \gamma, \delta)) = I_o + \sum_{i=1}^n I_{rel,i} e^{-\frac{(\lambda'(n) - \lambda_i)^2}{2\sigma^2}}$$

En la que: σ = FWHM (anchura a media altura) de las características espectrales observadas

λ_i = longitud de onda de la i-ésima característica espectral desde la tabla de búsqueda

$I_{rel,i}$ = intensidad relativa de la i-ésima característica espectral desde la tabla de búsqueda

25 Mediante la variación de los parámetros del modelo, la función de intensidad es afectada globalmente y por lo tanto las posiciones de pico de todas las características espectrales calculadas son asimismo afectadas. Desde este punto de vista, se realiza un método para la calibración de un espectrógrafo utilizando todo el espectro observado.

Una función residual $d\beta_k$, señalada como ecuación 3, se refiere a la diferencia de intensidad entre el espectro calculado y observado y se evalúa en cada píxel k en la matriz de detectores para un ángulo de rejilla ψ_j particular.

$$(3) \quad d\beta_k = I_{obs} - I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f, \gamma, \delta))$$

En la que:

$$35 \quad d\beta_k = A_{kl} d\phi.$$

En cada iteración de refinado, debe calcularse la cantidad y dirección con la que ajustar los parámetros del modelo para que $d\beta_k$ se minimice. La matriz jacobiana de la función de intensidad, A_{kl} , señalada como ecuación 4, se deduce para todos los parámetros del modelo variables ϕ y se evalúa para todos los píxeles en la matriz del detector.

$$(4) \quad A_{kl} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_1} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_1} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \varphi} \right)_{n_1} \\ \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_2} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_2} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \varphi} \right)_{n_2} \\ \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial f} \right)_{n_k} & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \gamma} \right)_{n_k} & \dots & \left(\frac{\partial I_{calc}}{\partial \varphi} \right)_{n_k} \end{pmatrix}$$

En la que:

$$5 \quad I_{calc} = I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f, \gamma, \delta))$$

Finalmente, la función residual en la ecuación 3 se resuelve para $d\varphi$ conduciendo a los ajustes necesarios para los parámetros del modelo por iteración listados como ecuación 5.

$$10 \quad (5) \quad \begin{bmatrix} df \\ d\gamma \\ \vdots \\ d\varphi \end{bmatrix} = (A'_{kl} \cdot A_{kl})^{-1} A'_{kl} \begin{bmatrix} \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_1)) \\ \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_2)) \\ \vdots \\ \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_k)) \end{bmatrix}$$

En la que:

$$15 \quad \Delta I_{\psi_j}(\lambda'(n_1)) = I_{obs} - I_{\psi_j}(\lambda'(n, \psi; f, \gamma, \delta))$$

La función de intensidad resultante contiene implícitamente ahora una correlación de longitud de onda a píxel de detector que se extrae para calibración de las mediciones espectrales subsiguientes. Adicionalmente, se determinan parámetros del modelo preciso que se usan para modelizar espectros observados en ángulos de rejilla arbitrarios.

20 El movimiento de la rejilla del espectrógrafo a ángulos diferentes, permitiendo de ese modo diferentes intervalos de longitudes de onda a ser muestreados, disminuye la precisión con la que la longitud de onda central (λ_c en la ecuación 1) es conocida debido a las incertidumbres en el sistema de accionamiento mecánico. Adicionalmente, el proceso de refinamiento produce cambios en la longitud de onda central calculada que deben corregirse después de cada ciclo de refinado. Este problema se evita mediante un proceso de búsqueda/coincidencia que determina el ángulo de rejilla físico y de ese modo la longitud de onda central λ_c .

25 En el proceso de búsqueda/coincidencia, la función de intensidad (ecuación 2), es tratada como un vector ortonormal que se extiende en todo el espacio de longitud de onda accesible para el espectrógrafo. Una vez normalizada para un ángulo de rejilla particular ψ_j , la función de intensidad se deduce como la ecuación 6.

$$30 \quad (6) \quad I_o + \sum_{i=1}^n I_{rel_i} e^{-\frac{(\lambda'(n) - \lambda_i)^2}{2\sigma^2}} \Rightarrow |I\rangle_{\psi_j}$$

$$\langle I_{\psi_i} | I_{\psi_j} \rangle = 1$$

$$\text{En la que: } \langle I_{\psi_i} | I_{obs} \rangle = P(\psi)$$

35 El producto interior de esta función de intensidad con un espectro observado devuelve ahora la probabilidad P de que esté en un ángulo de rejilla ψ dado. Esta operación se extiende a través del intervalo de todos los ángulos de rejilla posibles, y da como resultado una distribución de probabilidad centrada alrededor del ángulo de rejilla más probable. Se obtiene el valor más probable para ψ y el valor se actualiza en el modelo.

40 La figura 3 es un diagrama de flujo de un método de ejemplo tal como se ha descrito anteriormente. La línea discontinua indica procedimientos que se realizan en conjunto con el proceso de refinamiento. Antes de que comience el refinamiento, se leen los parámetros del modelo por defecto del firmware del espectrógrafo o tabla de búsqueda 10, se obtiene el ángulo de rejilla actual 20, y se carga una tabla de líneas de emisión o espectro calibrado 30. La primera etapa en el proceso es la construcción de la función de intensidad 40. Esta etapa corresponde matemáticamente a las ecuaciones 1 y 2 en la deducción previa. A continuación, se adquiere un espectro 50 y se muestra como un bloque de proceso adyacente fuera del grupo del proceso de refinamiento (línea discontinua). Se calcula entonces la función residual 60. A partir de la función residual, se determinan la magnitud y la dirección de ajuste de los parámetros del

5 modelo 70. Tras la aplicación de los ajustes, ecuaciones 4 y 5, se realiza una comprobación para determinar la precisión del ajuste global 80, 85. En este punto el proceso de refinamiento o bien termina con el mejor conjunto de parámetros del modelo 110 y se actualiza la calibración del espectrógrafo 110 o bien se actualizan los parámetros del modelo 90 y el proceso de refinamiento continúa en el proceso de búsqueda/coincidencia 95. Esta etapa, 95, es añadida para tener en cuenta el hecho de que dado que los parámetros del modelo cambian durante el proceso de refinamiento, la longitud de onda de difracción central calculada cambiará como resultado. A continuación de la etapa 95, se determina un ángulo de rejilla refinado, la función de intensidad se reconstruye, y se repite el proceso. Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a ejemplos específicos de la misma, será evidente para un experto en la materia que se pueden realizar varios cambios y modificaciones.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para la calibración de un espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen que posee propiedades físicas y un detector de matriz colocado en un plano focal del espectrógrafo de tratamiento de imagen y que posee un plano horizontal y un número predeterminado de píxeles en el plano horizontal situados en coordenadas de píxel (n), que comprende las etapas de:
- 5 detectar un espectro de una fuente conocida;
 hacer referencia a una tabla de longitudes de onda de líneas de emisión conocidas e intensidades relativas conocidas, o frecuencias de vibración de Raman e intensidades relativas conocidas, o un espectro de intensidad conocido a partir de la norma de intensidad calibrada NIST; y
- 10 la deducción de un modelo del espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen, presentando dicho modelo parámetros del modelo de espectrógrafo basándose en las propiedades físicas del espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen, para aproximar el espectro detectado;
- 15 **caracterizado porque**
 dicho modelo del espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen se deduce usando una técnica de ajuste de función que opera en un espacio de intensidad en donde el número de observables es siempre igual al número de píxeles en el plano horizontal y siendo mayor el número de píxeles que el número de parámetros del modelo variables; en el que
- 20 dicho método de calibración de un espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen comprende las etapas adicionales de:
 formación de una función de intensidad que incluye dichos parámetros del modelo de espectrógrafo, por el que dicha función de intensidad describe el espectro a ser medido por el espectrógrafo óptico de tratamiento de imagen según lo detecta el detector de matriz, y
- 25 refinado de dichos parámetros de modelo del espectrógrafo con una función residual que minimiza una diferencia residual entre las intensidades espectrales detectadas y las intensidades espectrales calculadas basándose en dicha función de intensidad, representando una correlación de longitud de onda a localización de píxel.
2. El método de la Reivindicación 1, en el que dichos parámetros de modelo del espectrógrafo comprenden la longitud focal de los espejos del espectrógrafo (f), el ángulo incluido entre un espejo de enfoque primario y un espejo de colimación (γ), y la inclinación respecto a un plano de imagen (δ).
3. El método de la Reivindicación 1, en el que dicha función residual se resuelve para obtener parámetros del modelo del espectrógrafo que minimizan las diferencias residuales a través de dicho espectro detectado.
- 35 4. El método de la Reivindicación 1, en el que dicha fuente conocida se selecciona del grupo que consiste en una fuente de líneas de emisión, un espectro de Raman o fluorescencia previamente calibrado, y un espectro a partir de la norma standard de intensidad calibrada NIST.

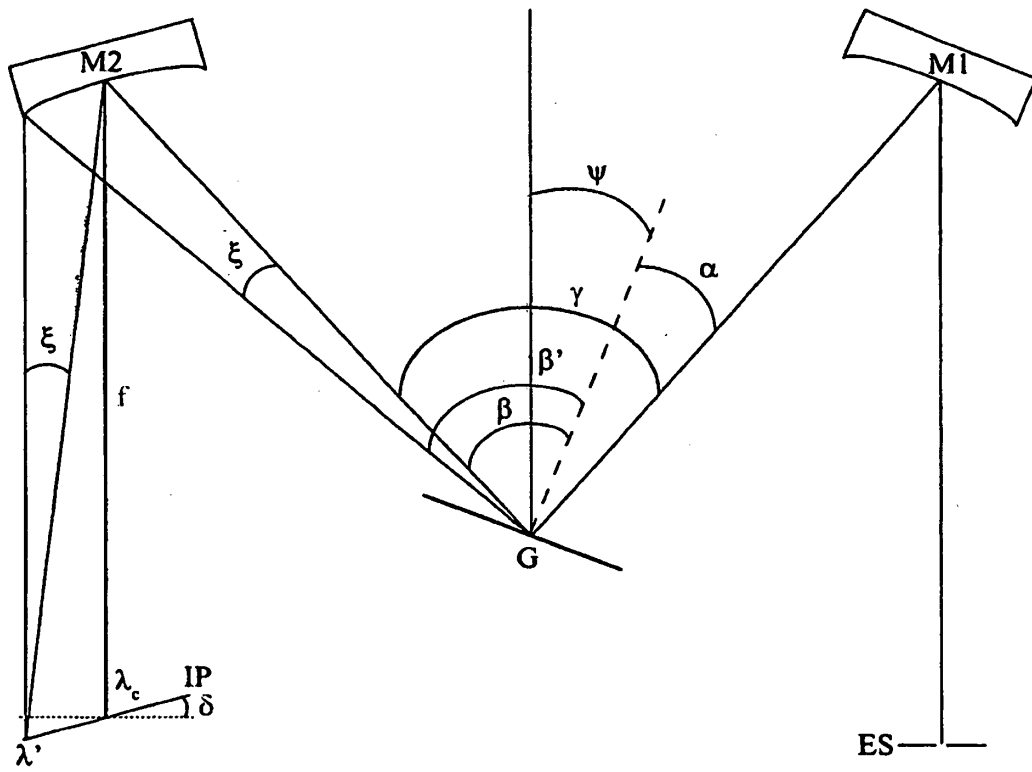


Figura 1

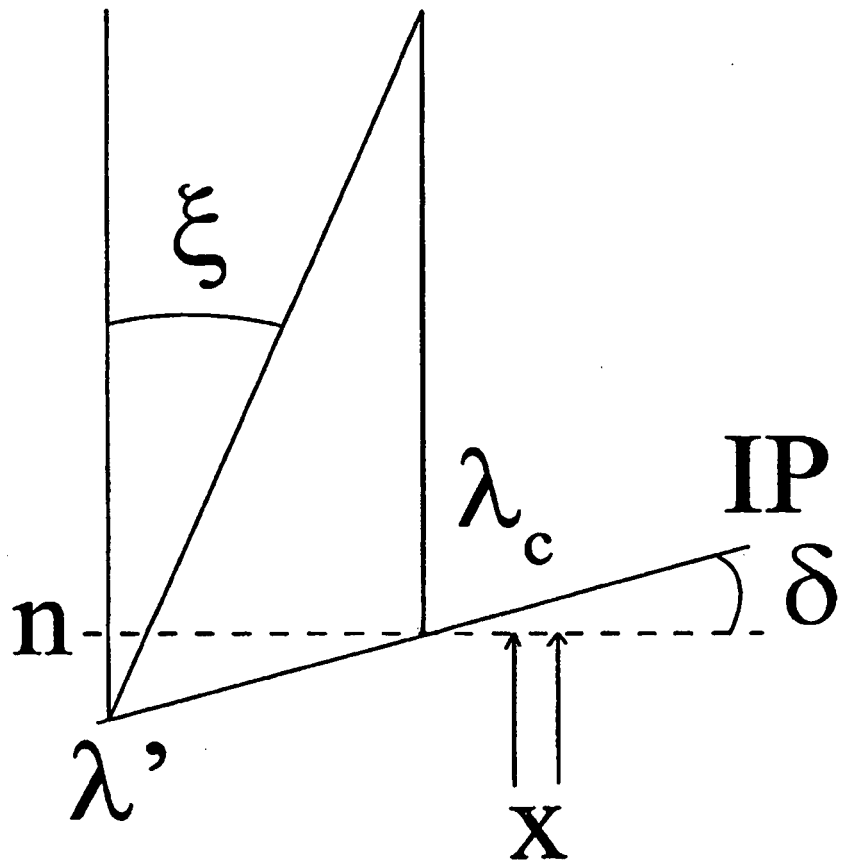


Figura 2

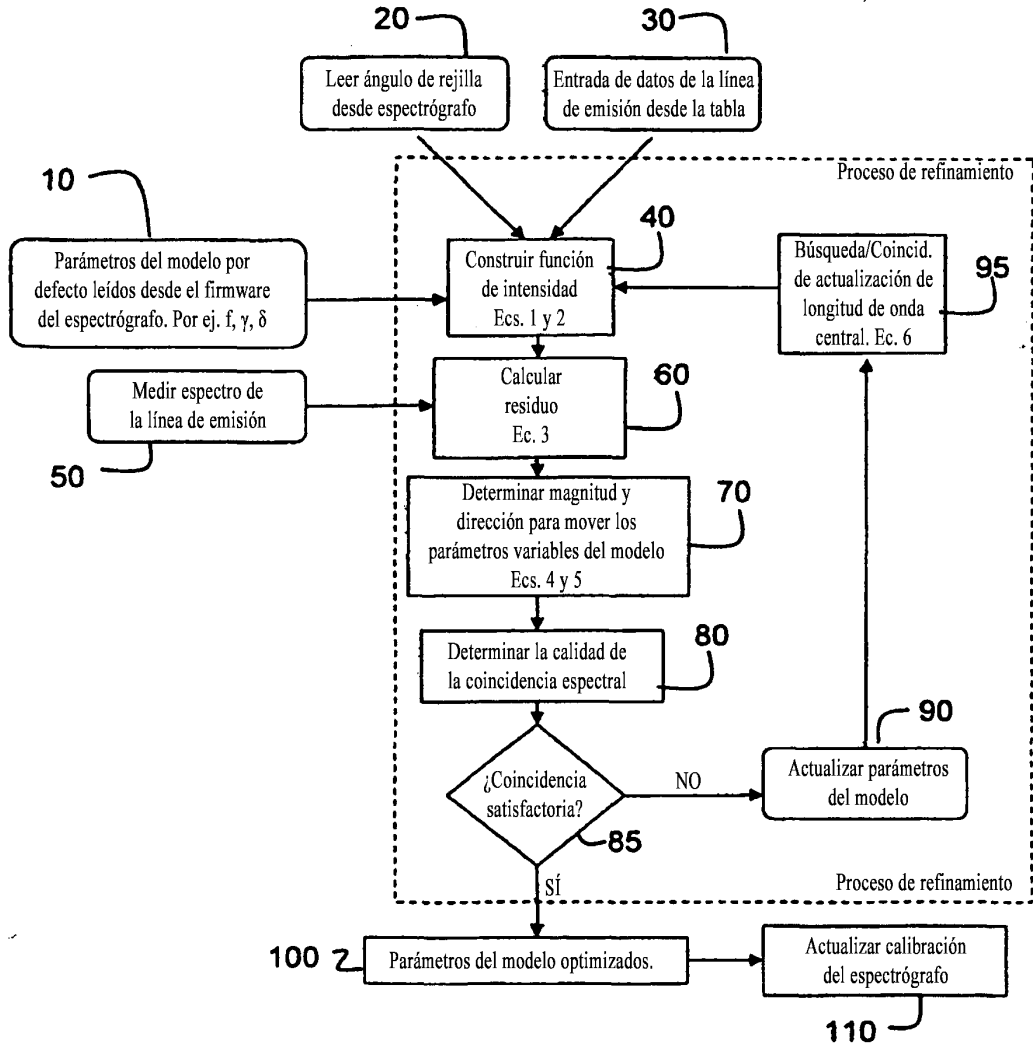


Figura 3

DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPO no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

Documentos de patente indicados en la descripción

- US 7339665 B [0003]
- US 6876448 B [0003]
- US 6700661 B [0003]
- US 6362878 B [0003]
- US 20060290929 A [0003]
- US 7184517 B [0014]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- **P. BRISTOW et al.** *Proc. SPIE*, 2008, vol. 7014, 70143X-1-70143X-9 [0004]
- **P. BRISTOW et al.** *Messengers ESO Germany*, 2008, vol. 131, 2-6 [0004]
- **G. THOMSON et al.** *Review of scientific instruments*, 2002, vol. 73, 4326-4328 [0004]