

УДК 539.194

## Автоматическая обработка Фурье-спектров при использовании алгоритмов распознавания образов

Л.Н. Сеница, А.П. Щербаков, А.Д. Быков\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

Представлен программный пакет WxSpre, осуществляющий в автоматическом режиме поиск спектральных линий и восстановление их параметров (центров, интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига давлением отдельных линий или групп перекрывающихся линий). В пакете также реализован мультиспектральный подход, в котором параметры линий определяются из нескольких спектров. Разработанный программный пакет использует методы и алгоритмы теории распознавания образов и является обучаемым. Проведен численный анализ типичной ситуации, когда ширина аппаратной функции спектрометра оказывается сравнимой или даже больше, чем ширина линии. В качестве практически важного примера проведены измерения и анализ спектров поглощения чистого водяного пара в смеси с азотом в спектральной области около 0,59 мкм, представлено сравнение с результатами предыдущих измерений и расчетов.

*Ключевые слова:* Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры спектральных линий, интенсивности спектральных линий, молекула  $H_2^{16}O$ , уширение, сдвиг линий; Fourier transform spectroscopy, water vapor absorption spectra, line position, line strength, molecule  $H_2^{16}O$ , broadening, shift.

### Введение

В задачах зондирования атмосферы, в частности определения высотных профилей атмосферных и загрязняющих атмосферу газов с помощью наземных Фурье-спектрометров, накладываются весьма жесткие условия на точность спектроскопических параметров линий (центров, интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига). Кроме этого требуется учет отклонений от традиционно используемого контура Фойгта [1]. Для анализа результатов измерений спектров молекулярных газов с высоким спектральным разрешением при высокой чувствительности необходимо применять более точные модели контура, такие как контуры Раутиана и Собельмана [2], Артмана и Тран [3, 4], Кочанова [5]. Наряду с необходимостью использования форм контура, адекватных физике взаимодействия с излучением (различные процессы уширения, высокое или низкое давление буферного газа, интерференция линий и т.д., см. [6]), нужно учитывать различные факторы, обусловленные аппаратным искажением сигнала.

В реальных экспериментальных условиях для слабых линий поглощения отношение сигнал-шум зачастую оказывается малым, что при решении обратной задачи приводит к значительной корреляции

между определяемыми параметрами линий и искажению их значений. В таких случаях подход, основанный на одновременном анализе нескольких спектров, измеренных при различной оптической толщине (так называемый мультиспектральный метод, Multi-Spectrum Fit, MSF [7]), позволяет преодолеть данные трудности. В этом подходе общие параметры линии (центр линии, ее интенсивность, коэффициенты уширения и сдвига линии давлением и пр.) восстанавливаются из спектров, измеренных при различных давлениях газа, что позволяет получить значения, согласованные в широком диапазоне давления газа. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при анализе ИК-спектров поглощения молекул [8, 9]. Он оказывается особенно важным для измерений в высокочастотной области, где линии поглощения слабые, а тепловые источники излучения имеют малую интенсивность. В результате эти спектры характеризуются невысоким отношением сигнал-шум, поэтому приходится проводить их измерения при относительно небольшом спектральном разрешении. При этом ширина аппаратной функции спектрометра оказывается сравнимой с шириной спектральной линии, что приводит к значительным искажениям контура.

Также стоит отметить следующее. Измерения на современных Фурье-спектрометрах проводятся в широких спектральных диапазонах, содержащих тысячи спектральных элементов. Наличие множества линий, подлежащих анализу, приводит к большим затратам времени при «ручной обработке», когда оператор решает обратные задачи и оценивает их результат для каждой линии отдельно. Это при-

\*Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molnija2@inbox.ru); Александр Дмитриевич Быков (bykov@ Rambler.ru).

водит к необходимости разработки методов автоматического анализа спектров и пакетов программ, позволяющих в автоматическом режиме находить линии, определять их параметры и оценивать результаты. Очевидно, что такие программы должны учитывать также и различные моменты, связанные с аппаратным искажением сигнала и др.

В настоящей работе описывается инструментальная компьютерная программа, позволяющая проводить автоматический поиск линий и определять их параметры с помощью метода наименьших квадратов, проводить подгонку контуров линий по нескольким спектрам, зарегистрированным при различных условиях, в соответствии с методикой MSF. Рассматривается случай, когда аппаратная ширина спектрометра сравнима с ударной шириной спектральной линии.

## Функциональные возможности программы

**Ввод данных.** В качестве входных данных программа использует текстовые файлы, описывающие спектральную кривую. В каждой строке файла, состоящего из двух столбцов, содержатся данные — частота и коэффициент поглощения. Вместо коэффициента поглощения могут использоваться спектры пропускания. В программе имеется функция преобразования исходных данных (функция пропускания преобразуется в коэффициент поглощения). При работе со спектрами предусмотрено их масштабирование, а также возможность заносить реперные спектры в виде текстовых файлов, например из базы данных HITRAN или GEISA. Программа обучается поиску линий на примерах пользователя, а затем может проводить автоматический поиск пиков в спектральной кривой и подгонку к ним модельных контуров Фойгта, Лоренца, Доплера и ряд других. Алгоритм может автоматически распознавать спектральные линии, не имеющие явного максимума и наблюдающиеся в виде искажения крыла более сильной линии.

**Аппаратная функция.** В программе имеется возможность учета аппаратной функции спектрометра с помощью широко используемых в Фурье-спектроскопии функций

$$\text{sinc}(v) = \frac{\sin(2\pi vL)}{2\pi vL} \quad (1)$$

либо

$$\text{sinc}^2(v) = \frac{\sin^2(2\pi vL)}{(2\pi vL)^2}, \quad (2)$$

где  $L$  — максимальная разность хода подвижного зеркала интерферометра.

В качестве аппаратной функции может быть также использована численная функция, определенная из эксперимента и заданная таблично. В процессе подгонки параметров спектральных линий параметры аппаратной функции могут автоматически

корректироваться. В случае спектральной линии, зарегистрированной при нескольких давлениях, определяются параметры спектральной линии (центр линии, ее интенсивность, коэффициенты уширения и сдвига центра линии собственным давлением и давлением буферного газа), а также погрешности этих параметров; базовая линия в каждом спектре и ее наклон. И, наконец, определяются параметры аппаратной функции.

**Выходные файлы** представляют собой список спектральных линий в текстовом виде. В каждой строке перечисляются параметры линий — центр линии, ее интенсивность, полуширина и др., и оценки ошибок этих параметров. При подгонке контуров линий доступен учет аппаратной функции как для работы с одиночными спектрами, так и в режиме MSF. Программа имеет несколько встроенных типов контуров: контуры Лоренца, Доплера, Фойгта, Розенкранца, контур Фойгта с зависимостью от скорости (speed-dependent Voigt) и контур Армана—Тран. При работе с одиночными спектрами данная программа позволяет проводить и ручной, и автоматический поиск спектральных линий, а также последующую автоматическую подгонку модельных контуров к найденным пикам.

Автоматический поиск спектральных линий в данной программе построен на методе потенциальных функций, известном в теории распознавания образов [10–12]. Процедура поиска является адаптивной и содержит возможность обучения на примерах, указываемых пользователем. Ранее методы теории распознавания образов применялись в спектроскопии молекул, в качестве примера отметим работы [14–17].

**Подгонка параметров контура** спектральных линий производится методом наименьших квадратов с регуляризацией по Тихонову [13]. Для этого решается задача поиска минимума функционала

$$J(\theta) = \sum_{i=0, N_{\text{exp}}} \frac{1}{\sigma_i^2} \{f(x_i|\theta) - f_i^{\text{exp}}\}^2 + \alpha \sum_{j=1}^M \left( \frac{\theta_j - \tilde{\theta}_j}{\varepsilon_j} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\theta = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_M\}$  — вектор параметров контура спектральной линии;  $M$  — общее число параметров;  $\sigma_i$  — ошибка измерения величины  $f_i^{\text{exp}}$ ;  $f(x_i|\theta)$  — рассчитанные значения спектральной функции;  $\tilde{\theta}$  — априорные оценки подгоняемых параметров;  $\alpha$  — параметр регуляризации;  $\varepsilon_j$  — «вес» параметра с номером  $j$ . Автоматическое управление процессом подгонки основано на регуляризации вида (3), дополненной элементами локальной регуляризации для каждого параметра контура.

**Метод потенциальных функций из теории распознавания образов.** Подробное описание методов, используемых в программе, дано в статье [16]. Распознавание пиков производится перемещением сканирующего окна установленной ширины по всему спектру. Ширина окна устанавливается в зависимости от ширины искомого спектрального пика. В каждый момент времени строго фиксированное

количество  $N$  равномерно распределенных точек используется для определения значений поглощения в этих точках для формирования  $N$ -мерного нормированного на максимум вектора признаков. Вектор признаков используется алгоритмом распознавания [16]. Количество точек  $N$  в сканирующем окне всегда одинаково, а их равномерное распределение по окну производится с использованием интерполяции между точками спектра.

**Инструментальные средства.** Для создания программного пакета использовались компилятор Microsoft Visual C++ 6.0 и свободно распространяемая интерфейсная библиотека wxWidgets.

В программном пакете реализованы три режима работы: 1) автоматическая обработка; 2) ручная обработка; 3) мультиспектральная обработка. При автоматической обработке одиночного спектра задаются параметры спектра: давление, температура, молекулярный вес, вид аппаратной функции, вид контура спектральной линии. Затем производится обучение на примерах, для этого запоминается типичная ширина измеряемых линий, а также уровень шума. После этого программа обрабатывает весь спектр либо выбранный участок спектра в автоматическом режиме: отмечает центры спектральных линий и их границы, определяет параметры найденных спектральных линий (центр, интенсивность, столкновительную полуширину, а также погрешности определяемых параметров).

При ручной обработке одиночного спектра можно зафиксировать отдельные параметры линий или подгонять их в программе, включая ширину и наклон аппаратной функции, а также уровень базовой линии в спектре и ее наклон.

Мультиспектральная обработка работает так же, как и ручная, но использует одновременно несколько спектров, зарегистрированных при разных давлениях. Благодаря большому количеству точек процесс подгонки становится более устойчивым, а получаемые при этом параметры линий имеют меньшую погрешность. Пакет WxSpe имеется в свободном доступе (<https://far.sbras.ru/node/3734>).

## Тестирование пакета WxSpe

Методика и программы подгонки контуров апробировались на модельных контурах Фойгта, искаженных аппаратными функциями различного типа. В качестве аппаратной функции использовались наиболее распространенные в Фурье-спектроскопии аппаратные функции  $\text{sinc}$  (1) и  $\text{sinc}^2$  (2). Ниже приведены результаты восстановления параметров модельной линии, имеющей контур Фойгта, подвергшейся свертке с аппаратными функциями  $\text{sinc}$  и  $\text{sinc}^2$ , а затем обработанные программой WxSpe.

1. ( **$\text{sinc}-\text{sinc}$** ). Спектр поглощения определялся с аппаратной функцией  $\text{sinc}$ . Обработка спектра осуществлялась в программе WxSpe, т.е. восстановление параметров линии проводилось также с аппаратной функцией  $\text{sinc}$ . Параметры линии (интенсивность и ширина), полученные при различном

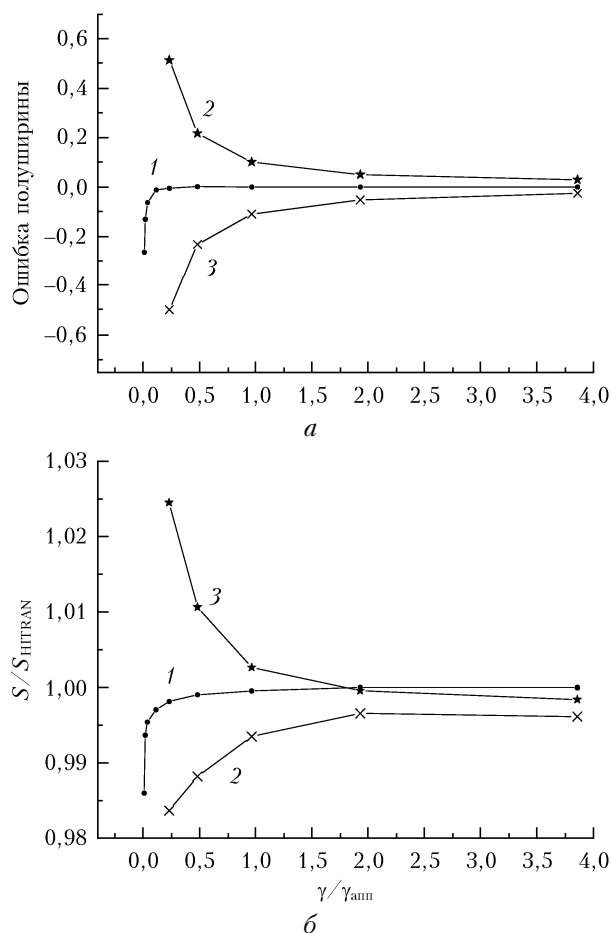


Рис. 1. Результаты восстановления параметров линии (ударной полуширины ( $a$ ) и интенсивности ( $b$ )), полученные при различном отношении ударной ширины измеряемой линии к ширине модельной аппаратной функции:  $\text{sinc}-\text{sinc}$  (1);  $\text{sinc}-\text{sinc}^2$  (2);  $\text{sinc}^2-\text{sinc}^2$  (3)

отношении ударной ширины измеряемой линии  $\gamma$  к ширине модельной аппаратной функции  $\gamma_{\text{app}}$ , представлены на рис. 1. При уменьшении отношения  $\gamma/\gamma_{\text{app}}$  восстановление ударной ширины линии происходит хорошо вплоть до  $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 0,1$  (рис. 1,  $a$ ), причем относительная ошибка в определении полуширины  $(1 - \gamma_{\text{восст}}/\gamma)$  не превышает 5%. Погрешность измерения интенсивности линии при этом не превышает 0,5% (рис. 1,  $b$ ).

2. ( **$\text{sinc}-\text{sinc}^2$** ). Спектр моделировался с аппаратной функцией  $\text{sinc}$ ; обработка в программе WxSpe с аппаратной функцией  $\text{sinc}^2$ . Здесь мы наблюдаем явное занижение полуширины линии начиная с  $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 1$ , где ошибка восстановления  $\gamma$  равна 10%; при меньших значениях отношения ошибка увеличивается, достигая 50% при  $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 0,2$ . Погрешности восстановления интенсивности линий меняются от 0,5% ( $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 1$ ) до 1,7% ( $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 0,2$ ).

3. ( **$\text{sinc}^2-\text{sinc}^2$** ). Спектр моделировался с аппаратной функцией  $\text{sinc}^2$ ; обработка в программе WxSpe с аппаратной функцией  $\text{sinc}^2$ . Здесь мы наблюдаем завышение результатов восстановления  $\gamma$  начиная с  $\gamma/\gamma_{\text{app}} = 1$ , где ошибка восстановления  $\gamma$

равна 10%; она увеличивается, достигая 50% при  $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 0,2$ . Погрешности восстановления интенсивности линий меняются от 0,3% ( $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 1$ ) до 2,5% ( $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 0,2$ ).

Таким образом, параметры модельных спектров (ширины линий и их интенсивности) достаточно хорошо восстанавливаются при обработке спектров программой WxSpre. Обработка с использованием аппаратной функции sinc позволяет это делать вплоть до  $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 0,1$ , а с использованием sinc<sup>2</sup> оказывается приемлемой вплоть до  $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 1$ , когда погрешность в определении полуширины не превышает 10%, а погрешность восстановления интенсивности 1%.

## Восстановление аппаратной функции из спектра

В реальном эксперименте аппаратная функция Фурье-спектрометра отличается от теоретической, будь то sinc или sinc<sup>2</sup>. В литературе существуют разные методы определения реальной формы аппаратной функции. Это может быть регистрация линий излучения лазера, имеющих ширину, значительно меньшую ширины линий в исследуемом спектре. В работе [18] предлагается использовать линии молекулярного газа при очень малом давлении, когда линия имеет доплеровский контур, что позволяет по искажению контура корректировать аппаратную функцию спектрометра.

В программе WxSpre предусмотрена возможность определения параметров реальной аппаратной функции из полученного на Фурье-спектрометре спектра. Для этого при обработке зарегистрированного контура спектральной линии варьируются не только параметры ее контура (центр и интенсивность линии, коэффициенты уширения и сдвига), но и параметры базовой линии в спектре (ее значение и наклон), а также параметры аппаратной функции (ее полуширина и наклон).

Для определения реальной аппаратной функции использовался спектр водяного пара в области 22000 см<sup>-1</sup>, зарегистрированный на Фурье-спектрометре IFS 125M с теоретическими аппаратными функциями sinc и sinc<sup>2</sup>. Применение мощного светодиода CREE XPE AMB в качестве источника излучения обеспечивало высокое отношение сигнала к шуму S/N = 10000 [18]. Доплеровская ширина спектральной линии в этом диапазоне составляет 0,035 см<sup>-1</sup>. Спектр водяного пара регистрировался при давлении 23 мбар, что при коэффициенте самоуширения 0,4 см<sup>-1</sup>/атм линии 22517,88 см<sup>-1</sup> давало ударную ширину линии 0,01 см<sup>-1</sup>, которая и была взята за истинную при обработке.

На рис. 2 приведены результаты подгонки отдельной линии H<sub>2</sub>O в спектре, зарегистрированном на Фурье-спектрометре IFS 125M в видимой области со спектральным разрешением 0,09 см<sup>-1</sup>. Отношение полуширин  $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 0,11$ .

1. (**sinc–sinc**). Спектры зарегистрированы с аппаратной функцией sinc; обработка в программе WxSpre с аппаратной функцией sinc.

При обработке в программе WxSpre с аппаратной функцией sinc, имеющей полуширину  $\gamma_{\text{апп}} = 0,09$  см<sup>-1</sup> ( $L = 11$  см), ошибка определения  $\gamma$  составляет 200%. Вследствие того, что реальная аппаратная функция спектрометра отличается от теоретической, ее полуширина оказывается заниженной, что компенсируется завышением значения ударной полуширины спектральной линии  $\gamma$  в программе WxSpre. Чтобы учесть увеличение аппаратной функции, мы провели обработку спектра в программе WxSpre, варьируя полуширину аппаратной функции от 0,1 до 0,5 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Оказалось, что увеличение  $\gamma_{\text{апп}}$  в программе не приводит к заметному снижению  $\gamma$  (рис. 2, а). При этом ошибка в интенсивности линии, определенная в программе, остается в пределах погрешности эксперимента 2–3% вплоть до малых отношений  $\gamma/\gamma_{\text{апп}} = 0,25$  (рис. 2, б).

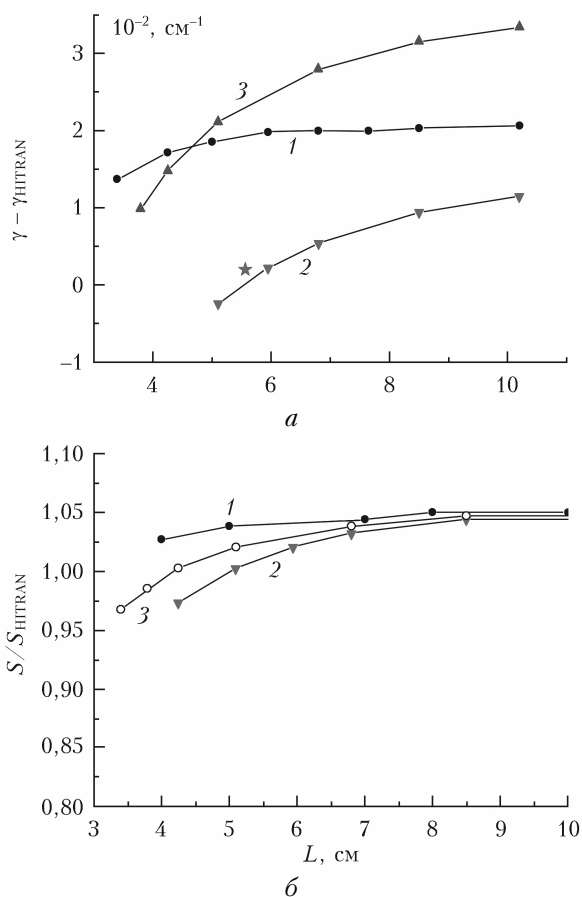


Рис. 2. Результаты подгонки отдельной линии (ударной полуширины (а) и интенсивности (б)), зарегистрированной на Фурье-спектрометре IFS 125M: sinc–sinc (1); sinc–sinc<sup>2</sup> (2); sinc<sup>2</sup>–sinc<sup>2</sup> (3). По оси абсцисс отложены значения параметра  $L$  в (1) и (2); по оси ординат – разности между полушириной линии, полученной из измененного спектра, и данными HITRAN (а) и отношение интенсивностей (б)

2. (**sinc**–**sinc**<sup>2</sup>). Спектры зарегистрированы с аппаратной функцией sinc; обработка в программе WxSpre с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup>.

Полагая, что искажения аппаратной функции скажутся и на ее форме, мы обработали этот же спектр (зарегистрированный с аппаратной функцией sinc) с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup>. В этом случае ошибка определения  $\gamma$  достигает 100% при полуширине  $\gamma_{\text{апп}} = 0,09 \text{ см}^{-1}$  ( $L = 11 \text{ см}$ ), а увеличение в программе  $\gamma_{\text{апп}}$  (от 0,09 до 0,2  $\text{см}^{-1}$ ) приводит к заметному снижению ошибки определения  $\gamma$  (со 100 до 0%). Оптимальное значение  $\gamma_{\text{апп(опт.)}}$  в этом случае равно 0,14  $\text{см}^{-1}$ , что составляет 1,3 $\gamma_{\text{апп(теор.)}}$ . Ошибка в определении интенсивности линии также уменьшается с 5 до 3%.

При варьировании параметра  $\gamma_{\text{апп}}$  программа сама находит оптимальное значение полуширины аппаратной функции, которое примерно равно оптимальному значению  $\gamma_{\text{апп}}$  (на рис. 2, а это значение отмечено звездочкой).

3. (**sinc**<sup>2</sup>–**sinc**<sup>2</sup>). Спектры зарегистрированы с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup>; обработка в программе WxSpre с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup>.

При обработке спектра, зарегистрированного на Фурье-спектрометре с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup>, в программе WxSpre с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup> с полушириной  $\gamma = 0,09 \text{ см}^{-1}$  ( $L = 11 \text{ см}$ ) ошибка определения  $\gamma$  составляет 300%, при увеличении  $\gamma_{\text{апп}}$  (от 0,1 до 0,2  $\text{см}^{-1}$ ) происходит уменьшение  $\gamma$ , однако зависимость погрешности  $\gamma$  от  $\gamma_{\text{апп}}$  слишком резкая (см. рис. 2, а), что приводит к большей погрешности определения  $\gamma$ . Интенсивность линии, определенная в программе, остается в пределах погрешности эксперимента.

Из сравнения трех способов обработки спектра, зарегистрированного на Фурье-спектрометре, когда полуширина  $\gamma$  сравнима с  $\gamma_{\text{апп}}$ , можно сделать вывод, что наименьшую погрешность в определении полуширины линии дает обработка спектра, зарегистрированного с аппаратной функцией sinc, но обработанная программой WxSpre с аппаратной функцией sinc<sup>2</sup> при уточнении  $\gamma_{\text{апп}}$ .

Таким образом, использование процедуры определения реальной аппаратной функции позволяет уменьшить ошибку определения интенсивности на 10% для линий, ширина которых сравнима с шириной аппаратной функции. При этом учет реальной аппаратной функции может приводить к двукратному уменьшению ударной полуширины спектральных линий.

## Мультиспектральный анализ спектра поглощения водяного пара в области 0,59 мкм

Интенсивности линий в области 0,59 мкм, обусловленных переходами на высоковозбужденные состояния, на 5–7 порядков меньше интенсивностей линий основных полос молекул. Для регистрации

таких слабых (типичные коэффициенты поглощения от  $10^{-7}$  до  $10^{-9} \text{ см}^{-1}$ ) спектров необходимо обеспечить высокую чувствительность регистрации по коэффициенту поглощения. Авторами предложено использовать в Фурье-спектроскопии высокояркие источники излучения на основе светодиодов, что позволяет достичь рекордного отношения сигнала к шуму (100000) даже со сравнительно небольшой многоходовой кюветой объемом 22 л [20].

Спектры поглощения водяного пара в области 16400–17100  $\text{см}^{-1}$  зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS 125M со светодиодным источником излучения CREE XPE AMB при спектральном разрешении 0,05  $\text{см}^{-1}$  с аппаратной функцией (1). Для измерений использована вертикальная многоходовая кювета типа Уайта длиной 60 см. Высокая интенсивность излучения светодиода позволила проводить измерения на длинной трассе  $L = 26,4 \text{ м}$  и обеспечить высокую чувствительность спектрометра по поглощению порядка  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Длительные измерения в течение нескольких суток, при которых идет суммирование спектров, требуют стабилизации механических узлов спектрометра. Такие условия обеспечивались температурной стабилизацией помещения, в котором размещался спектрометр, с погрешностью  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура измерений составляла 297 К, давление паров воды 16,5 мбар, давление азота варьировалось от 0 до 960 мбар. Измерение давления проводилось вакуумметром АИР-20М, обеспечивающим погрешность не более 0,1% в диапазоне 0–1000 мбар. Спектр был получен усреднением по 4184 сканам. Основные данные об условиях измерений представлены в таблице.

Условия измерений спектров поглощения водяного пара в области 0,59 мкм

Номер смеси	Давление H <sub>2</sub> O, мбар	Давление N <sub>2</sub> , мбар	Среднее отношение $\gamma_{\text{изм.}}/\gamma_{\text{апп}}$
1	16,5	0	1
2	16,5	128,3	1,4
3	16,5	400,1	1,8
4	16,5	987	2,4

Регистрируемые полуширины исследуемых линий меняются от 0,05  $\text{см}^{-1}$  при малом давлении до 0,12  $\text{см}^{-1}$  при  $P = 987 \text{ мбар}$ . При таких значениях полуширин спектральных линий заметная ошибка за счет неправильно определенной ширины аппаратной функции возникнет только при малом давлении. Поскольку при мультиспектральном анализе определение коэффициента уширения  $\gamma_0$  производится согласно соотношению  $\gamma = \gamma_0 P$  и мы заведомо полагаем нулевым значение ударной полуширины линии при нулевом давлении, то ошибка в определении  $\gamma$  при малом давлении не будет сильно сказываться на определении  $\gamma_0$ . В качестве примера на рис. 3 приведен результат обработки линии поглощения водяного пара 16714,35  $\text{см}^{-1}$ . Можно видеть, что невязка при подгонке контура спектральной линии контуром Фойгта не превышает 2%.

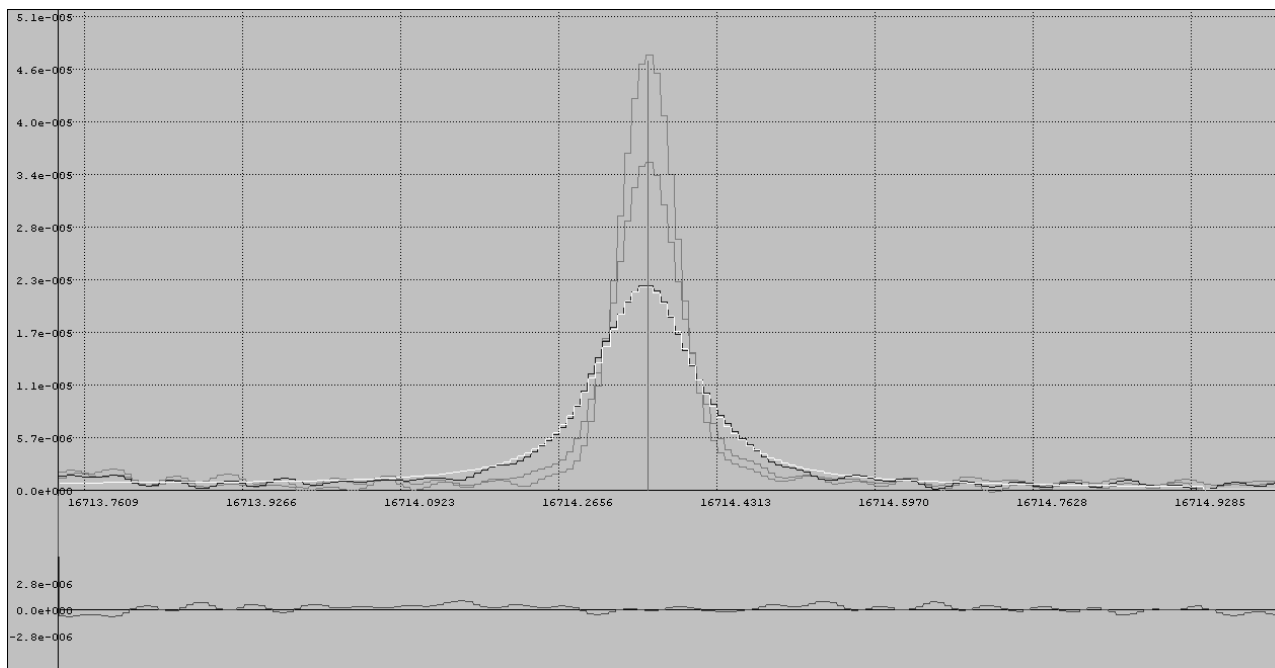


Рис. 3. Мультиспектральный анализ линии водяного пара, уширенной давлением азота. В нижней части рисунка приводится разность вычисленного и измеренного поглощений

Спектры обработаны с помощью процедуры мультиспектрального анализа как с теоретической, так и с реальной аппаратной функцией, восстановленной в программе. Использование восстановленной аппаратной функции привело к уменьшению значения интенсивности линий на 8%, а коэффициента уширения на 2% по отношению к значениям, полученным с теоретической аппаратной функцией.

Необходимо отметить, что в исследуемом спектральном диапазоне 0,59 мкм линии поглощения водяного пара очень слабые — поглощение в центре линий не превышает 3%. Несмотря на малое поглощение, использование мультиспектрального анализа с восстановленной аппаратной функцией позволило уверенно обработать линии, имеющие интенсивность на уровне  $10^{-26} - 10^{-25}$  см/мол.

На рис. 4 приведено сравнение интенсивностей 60 линий, полученных в настоящей работе, с данными HITRAN2016 [19], с измерениями [21] с помощью Фурье-спектрометра с 50-метровой многоходовой кюветой, а также с данными по интенсивностям линий, рекомендованными комиссией IUPAC [22]. Видно, что интенсивности линий, полученные в настоящей работе, согласуются в пределах 2–3% с рекомендованными данными IUPAC (дисперсия отношения интенсивностей составляет 17%), но существенно отличаются от данных HITRAN, где отношения интенсивностей  $S/S_{\text{exp}}$  достигают 200–300% (дисперсия составляет 23%), и данных [21], где  $S/S_{\text{exp}}$  достигает 500% (дисперсия — 40%).

Сравнение измеренных нами коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  давлением азота в области 0,59 мкм с литературными данными [21–23] приведено на рис. 5.

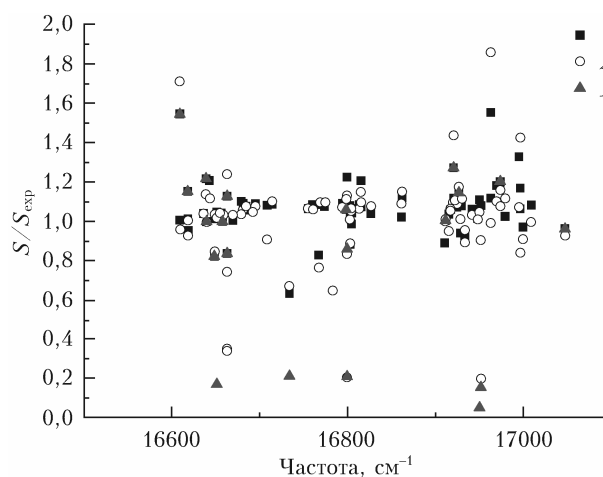


Рис. 4. Сравнение интенсивностей линий, полученных в настоящей работе, с данными IUPAC [22] (1), HITRAN [19] (2), с измерениями [21] (3)

Видно хорошее согласие полученных коэффициентов уширения (рис. 5, а) с данными измерений [21] и расчетов [24]. В частности, различие между измерениями не превышает 5%. Отличие наших коэффициентов уширения от рассчитанных в базе данных HITRAN составляет 3%, а с расчетными данными работы [24] находится в пределах 10%.

Полученные значения коэффициентов сдвига линий давлением (рис. 5, б) хорошо согласуются с измерениями и расчетами [24]. Значения коэффициентов сдвига линий давлением, приведенные в базе данных HITRAN2016, оказываются завышенными — они примерно в 2 раза превышают значения, полученные в настоящей работе и других экспериментах.

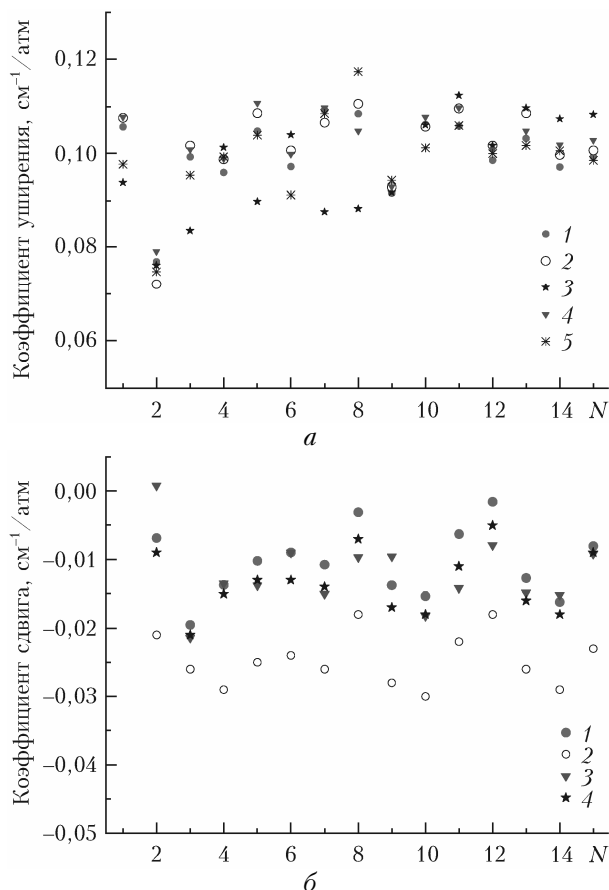


Рис. 5. Сравнение результатов по коэффициентам уширения линий (а) и по коэффициенту сдвига линий  $\text{H}_2\text{O}$  (б) давлением  $\text{N}_2$ : 1 — данные настоящей работы; 2 — HITRAN [19]; 3 — данные [24]; 4 — данные [21]; 5 — данные [23]

### Заключение

В данной работе описан программный пакет WxSpe, осуществляющий в автоматическом режиме анализ и восстановление параметров спектральных линий. В пакете применяется мультиспектральный подход, в котором параметры линий определяются одновременно из нескольких спектров, зарегистрированных при разных давлениях буферного газа. Проведен численный анализ типичной ситуации, когда ширина аппаратной функции спектрометра оказывается сравнимой или даже больше, чем ширина линии. В качестве практически важного примера проведены измерения и анализ спектров поглощения чистого водяного пара и смеси с азотом в спектральной области около 0,59 мкм, представлено сравнение с результатами предыдущих измерений и расчетов.

Разработанный программный пакет WxSpe использует методы и алгоритмы теории распознавания образов и является обучаемым. Пакет позволяет в автоматическом режиме обрабатывать большие массивы информации, находить линии в спектрах, решать обратную задачу — определять центры, интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига спектральных линий или групп перекрывающихся линий.

В пакете реализованы вычисления с различными модельными формами контура.

При анализе различных вариантов обработки спектров в предположении фойгтовского контура линии показано, что в случаях, когда ширина аппаратной функции сравнима или больше ширины спектральных линий, оптимальным приемом является использование различных модельных контуров аппаратной функции при восстановлении спектра и решении обратной задачи. Необходимо отметить, что в пакете реализована и эффективно работает процедура подгонки параметров аппаратной функции, что повышает надежность и точность получаемых параметров. Применение мультиспектрального подхода совместно с процедурой восстановления аппаратной функции позволяет в конечном итоге уменьшить погрешность определения интенсивности линии с 10 до 2%, а погрешность восстановления коэффициентов уширения линий давлением — до 3–5%.

Результаты измерений спектров водяного пара в области 0,59 мкм и сравнение с данными HITRAN и результатами предыдущих измерений [21] и расчетов [24] показывают, что спектроскопические параметры линий водяного пара в области 0,59 мкм в банке данных HITRAN должны быть уточнены, особенно коэффициенты сдвига линий, поскольку они содержат достаточно большую систематическую погрешность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00389).

1. Voigt W. Über das Gesetz Intensitätsverteilung inner halb der Linien eines Gasspektrums. München; Berlin: Sitzber. Bayr Akad., 1912. 603 p.
2. Раутиан С.Г., Собельман И.И. влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90. С. 209.
3. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 89.
4. Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra // Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. Amsterdam; Netherlands: Elsevier Science, 2008. 432 p.
5. Kochanov V.P. Combined effect of small- and large angle scattering collisions on a spectral line shape // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 159. P. 32.
6. Tennyson J., Bernath P.F., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Lisak D., Naumenko O.V., Rothman L.S., Ha Tran, Zobov N.F., Buldyreva J., Boone C.D., De Vizia M.D., Gianfrani L., Hartmann J.-M., McPheat R., Weidmann D., Murray J., Ngoc Noa Ngo, Polyansky O.K. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2014. V. 86, N 12. P. 1931–1943.
7. Benner D.C., Rinsland C.P., Malathy D.V., Devi V.M., Smith M.A.H., Atkins D. A multispectrum nonlinear least squares fitting technique // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1995. V. 53, N 6. P. 705.
8. Jacquemart D., Mandin J.-Y., Dana V., LRégalia-Jarlot. X. Thomas P., von der Heyden. Multispectrum fitting measurements of line parameters for 5- $\mu\text{m}$  cold bands of acetylene // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2002. V. 75, N 4. P. 397–422.

9. Lyulin O.M. Determination of spectral line parameters from several absorption spectra with the MultiSpectrum fitting computer code // Atmos. Ocean. Opt. 2015. V. 28, iss. 6. P. 487–495.
10. Айзерман М.А., Браверманн Э.И., Розоноэр Л.И. Метод потенциальных функций в задачах обучения машин. М.: Наука, 1970.
11. Левин Л.Л. Введение в теорию распознавания образов: учеб. пособие. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 1982. 97 с.
12. Невельсон М.Б., Хасьминский Р.З. Стохастическая аппроксимация и рекуррентное оценивание. М.: Наука, 1972. 304 с.
13. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 288 с.
14. Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980, 307 с.
15. Щербakov А.П. Применение методов теории распознавания образов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10, № 8. С. 947–958.
16. Круглова Т.В., Щербakov Т.В. Автоматический поиск линий в молекулярных спектрах на основе методов непараметрической статистики. Регуляризация в оценке параметров спектральных линий // Опт. и спектроск. 2011. Т. 111, № 3. С. 383.
17. Shcherbakov A.P., Pshenichnicov A.M. Computer-aided system for automatic peak searching and contour fitting in molecular spectra // SPIE. 2000. N 4341. P. 60–63.
18. Hase F., Blumenstock T., Paton-Walsh C.-P. Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software // Appl. Opt. 1999. V. 38, N 15. P. 3417–3422.
19. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Masie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. Vander, Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–14.
20. Serdukov V.I., Sinitza L.N. New features of an FT spectrometer using LED sources // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 248–252.
21. Coheur P.-F., Fally S., Carleer C., Clerbaux C., Colina R., Jenouvrier A., Merienne M.-F., Hermans C., Vandaele A.C. New water vapor line parameters in the 26,000–13,000 cm<sup>-1</sup> region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2002. V. 74. P. 493–510.
22. Tennyson J., Bernath P.F., Browen L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Al Derzi A.R., Fabri C., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Lod L., Mizus I.I. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 117. P. 29–58.
23. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y., Chevillard J.P., Brault J., Ramsay D.A., Verollet M., Chauville J. The high-resolution spectrum of water vapor between 16500 and 25250 cm<sup>-1</sup> // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113, N 1. P. 208–228.
24. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Sinitza L.N., Barber R.J., Tolchenov R.N., Tennyson J. Water vapor line width and shift calculations with accurate vibration-rotation wave functions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 1834.

*L.N. Sinitza, A.P. Shcherbakov, A.D. Bykov. Automatic analysis of Fourier transform spectra using algorithms for image recognition.*

The WxSpe software package is presented, which automatically analyzes and reconstructs the parameters of spectral lines based on the multispectral approach. The software package developed uses the methods of the theory of pattern recognition and is a taught. The package allows one to automatically process large amounts of information, find lines in the spectra, solve the inverse problem – determine the intensity, centers, and coefficients of broadening and shift of spectral lines or groups of overlapping lines. In the package, calculations with various model shape of the contour are performed. The numerical analysis of a typical situation is carried out, when the width of the apparatus function of the spectrometer turns out to be comparable or even larger than the line width. As a practically important example, measurements and analysis of the absorption spectra of pure water vapor and a mixture with nitrogen in the spectral range of about 0.59 μm are made; the comparison with the results of previous measurements and calculations is presented.