

Определение параметров спектральных линий из нескольких спектров поглощения с помощью программы MultiSpectrum Fitting

О.М. Люлин*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Поступила в редакцию 3.03.2015 г.

Представлена программа MultiSpectrum Fitting, предназначенная для получения параметров спектральных линий с помощью их одновременной подгонки к нескольким спектрам поглощения, записанным при разных условиях. Определяемыми параметрами являются положения линий, их интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига давлением и энергии нижнего состояния дипольных переходов в молекуле. Изложены основные принципы, возможности и алгоритмы программы.

Ключевые слова: симуляция спектра, параметры спектральных линий, положение линии, интенсивность, коэффициент уширения, коэффициент сдвига давлением; spectrum simulation, spectral line parameters, line position, intensity, broadening coefficient, pressure shift coefficient.

Введение

В настоящее время существует множество компьютерных программ, позволяющих выполнить подгонку профиля линии к ее образу в экспериментальном спектре. Большинство таких программ способны определять параметры линий или группы перекрывающихся линий только из одного спектра. Однако такой подход имеет ряд недостатков. Во-первых, определяется сдвинутое давлением положение линии. Для нахождения положения линии при нулевом давлении необходимо выполнить измерения при нескольких давлениях и рассмотреть зависимость этого параметра от давления, на что требуется время. В результате такого анализа могут быть получены коэффициенты сдвига давлением. Во-вторых, вследствие зашумленности спектра и частого перекрывания спектральных линий определяемая полуширина линии может сильно коррелировать с интенсивностью, а для получения коэффициента уширения опять требуется анализ результатов измерений нескольких спектров. Кроме того, из анализа одного спектра могут быть получены параметры линий в достаточно узком диапазоне интенсивностей.

Подгонка же параметров линий одновременно к группе спектров, записанных при разных условиях, позволяет избавиться от перечисленных недостатков и значительно автоматизировать работу со спектрами. В связи с тем что спектры могут отличаться друг от друга множеством параметров, например давлением или аппаратной функцией, зада-

ча мультиспектральной подгонки заметно сложнее подгонки к одному спектру. Хотя такие программы создаются спектроскопистами для решения своих частных задач, универсальной программы мультиспектральной подгонки пока не существует. Данная статья посвящена программе мультиспектральной подгонки MultiSpectrum Fitting (MSF), которая уже хорошо себя зарекомендовала в работе со спектрами ацетилена, метана, углекислого газа и двуокиси азота. Примеры можно найти в [1–4].

Программа MSF является развитием программы одновременной подгонки параметров линий к нескольким Фурье-спектрам, созданной в Париже [5], она сохранила алгоритмы симуляции спектров оригинала и частично – методику работы со спектрами. Определение параметров линий осуществляется с помощью подгонки методом наименьших квадратов симулированных спектров к экспериментальным. Программа выполнена в виде консоль-приложения, а вся управляющая информация находится в трех входных файлах. Для работы программе прежде всего необходим исходный список линий, подлежащих обработке, с приближенными значениями их положений и интенсивностей. Вся необходимая информация об обрабатываемых спектрах собрана в другом файле, а управление подгонкой осуществляется из третьего файла. Возможна работа как со спектрами пропускания, получаемыми на Фурье-спектрометрах, так и со спектрами поглощения, записанными методами CRDS-спектроскопии. На программу получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014616598 от 30 июня 2014 г.

* Олег Михайлович Люлин (ol@iao.ru).

1. Описание спектров

В общем случае спектры могут различаться молекулярным составом газа, давлением, температурой, оптической длиной пути и аппаратной функцией. Программа MSF позволяет учесть почти все перечисленные особенности каждого спектра. Однако считается, что во всех обрабатываемых спектрах основной поглощающий газ только один и имеет определенный изотопический состав. Предусмотрено наличие в газовой смеси двух посторонних уширяющих газов, что позволяет определить коэффициенты уширения и сдвига давлением этих газов. В описании основного поглощающего газа перечислены его изотопические модификации, линии которых встречаются в спектре. Для каждой изотопической модификации необходимо задать ее относительное содержание в исследуемом газе, молярную массу и, если необходимо, коэффициенты пересчета статсуммы изотопической модификации на температуры, отличные от 296 К, как это предложено в [6]. Статсумма при температуре 296 К может быть задана отдельно в тех случаях, когда она не может быть найдена с помощью приведенных констант или желательно задать ее более точное значение, например из [7].

Описание каждого спектра начинается с задания его имени, там же может быть дана краткая характеристика спектра. В имени спектра за счет специальной приставки предусмотрена возможность указания номера спектра, что позволяет сопоставить расчетные спектры с исходными. Без использования такой приставки изменение порядка или состава подгоняемых спектров изменяет содержание расчетных спектров, что не очень удобно. Далее в описании спектра указывается имя файла с экспериментальным спектром. Так как программа предназначена в основном для работы с Фурье-спектрами, предполагается, что измерения выполнены в некотором спектральном диапазоне с постоянным по частоте шагом, а в файле со спектром указаны только результаты измерения, т.е. значения пропускания или поглощения в данной точке. В результате такого подхода в описании необходимо указать волновые числа крайних точек измеренного диапазона, а также полное число экспериментальных значений, приведенных в файле. Кроме того, для каждого спектра указываются парциальные давления изучаемого газа и двух уширяющих газов и температура.

Хорошо известно, что Фурье-спектры являются сверткой реального спектра с аппаратной функцией спектрометра. Аппаратная функция в программе MSF считается так же как, в исходной программе [5, 8–10] и, следовательно, требует задания установок спектрометра, при которых проводились измерения. Таким образом, для каждого спектра нужно указать максимальную разность хода светового луча на подвижном зеркале, которая, как правило, находится как $0,9/\text{разрешение}$, радиус апертуры и фокусное расстояние коллиматора, которое обычно составляет 418 мм.

Для каждого спектра также задаются ширина расчета аппаратной функции, оптическая длина пути светового луча в газе и выбранный для данного спектра профиль спектральной линии. В настоящее время в программе возможно использование профилей Фойгта и Раутиана.

Каждый спектр имеет свою базовую линию, создаваемую оптикой спектрометра. Даже если спектр нормализован с помощью вычитания из него спектра пустой кюветы, базовая линия спектра может колебаться около единицы в случае пропускания и около нуля в случае поглощения. Кроме того, иногда требуется определить параметры линий, лежащих на крыльях мощных соседних линий. Базовая линия в MSF задается полиномом второго порядка и, как правило, варьируется вместе с другими параметрами. Однако в случае спектров с хорошей базовой линией рекомендуется ограничиться полиномами первого или нулевого порядка, чтобы избежать ее втягивания под контур, образованный в спектре подгоняемыми линиями.

Ввиду большого количества параметров, которыми описываются спектры, в программе возможно создание шаблонных описаний спектров. В этом случае для каждого спектра необходимо вводить только те параметры, которые отличаются от шаблонных.

2. Симуляция спектров

Параметры линий определяются из сравнения смоделированных и экспериментальных спектров. Для симуляции спектра строится прежде всего спектр поглощения газа. Он получается как сумма спектров поглощения отдельных линий (формулы взяты из [11]):

$$k_s(\sigma) = \sum_{n_s} k_{n_s}(\sigma), \quad (1)$$

где индекс s нумерует спектры; σ – волновое число (см^{-1}); $k_s(\sigma)$ – спектр поглощения и $k_{n_s}(\sigma)$ – спектр поглощения отдельной линии. Спектр поглощения отдельной линии находится умножением интенсивности линии в данном спектре на ее профиль:

$$k_{n_s}(\sigma) = k_{sn}^P(T_s) P_s C_i \frac{1}{\gamma_{n_s}^D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right) k_s(x_{n_s}(\sigma), y_{n_s}, z_{n_s}). \quad (2)$$

Здесь P_s – парциальное давление изучаемого газа в атмосферах; C_i – доля изотопической модификации в газе, которой принадлежит данная линия поглощения; $k_{sn}^P(T_s)$ – интенсивность линии при температуре газа T_s в $\text{см}^{-2}/\text{атм}$ для 100%-го содержания данной изотопической модификации в газе; $\gamma_{n_s}^D$ – доплеровская полуширина линии на полувысоте; $k_s(x_{n_s}(\sigma), y_{n_s}, z_{n_s})$ – нормированный редуцированный профиль линии. Доплеровская полуширина линии вычисляется по формуле

$$\gamma_{n_s}^D = 3,58 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T_s}{M_i}} \sigma_c, \quad (3)$$

где M_i – молярная масса исследуемой изотопической модификации и σ_c – центр линии. В литературе интенсивности обычно приводятся при комнатной температуре 296 К. Преобразование интенсивностей линий при комнатной температуре к температуре регистрации спектра дается выражением

$$k_{\sigma_n}^P(T_s) = k_{\sigma_n}^P(T_0) \frac{Z(T_0)}{Z(T_s)} \exp\left[\frac{hcE_n''}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_s}\right)\right]. \quad (4)$$

Здесь $T_0 = 296$ К; $Z(T)$ – статсумма изотопической модификации на температуре T ; h – постоянная Планка; c – скорость света; k – константа Больцмана и E_n'' – энергия нижнего состояния перехода. В литературе интенсивности линий часто приводят в единицах $\text{см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$. Преобразование этих интенсивностей $k_{\sigma_n}^N(T)$ к интенсивностям, выраженным в $\text{см}^{-2}/\text{атм}$, выполняется следующим образом:

$$k_{\sigma_n}^P(T) = k_{\sigma_n}^N(T) L_0 \frac{273,15}{T} \quad (5)$$

($L_0 = 2,68676 \cdot 10^{19}$ молек/см³ – число Лосмидта). С целью упрощения записи формул индексы принадлежности величин определенной спектральной линии и спектру – n_s , в последующем тексте указываться не будут.

Как уже отмечалось, в MSF в качестве профиля линии могут быть взяты профили Фойгта [12] и Раутиана [13]. Профиль Фойгта привлекателен тем, что имеет только один подгоночный параметр – полуширину профиля на полувысоте, обусловленную уширением линий давлением газа. Этот профиль хорошо описывает линии при давлениях до нескольких сотых атмосферы, а также часто используется в случаях перекрывающихся линий и зашумленных спектров. Нормированный редуцированный профиль Фойгта дается выражением

$$k(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (6)$$

где $x = \sqrt{\ln 2} \frac{(\sigma - \sigma_c)}{\gamma^D}$, σ_c – центр линии; $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma^L}{\gamma^D}$,

γ^D – полуширина на полувысоте контура Доплера и γ^L – полуширина на полувысоте контура Лоренца. При давлениях порядка десятых долей атмосферы наблюдается эффект сужения контура линий, так называемый эффект Dicke [14]. При использовании контура Фойгта для таких спектров разница между экспериментальным и смоделированным спектрами имеет вид буквы W английского алфавита. Применение более сложных профилей позволяет частично или полностью учесть этот эффект. В MSF возможно использование профиля Раутиана, который значительно улучшает согласие между экспериментальным и смоделированным профилями линий. Однако наличие дополнительного параметра z несколько затрудняет работу с большими массивами линий. На рис. 1 представлен пример подгонки контура линии CO₂ в спектре, записанном при давлении углекислого газа 0,1 атм.

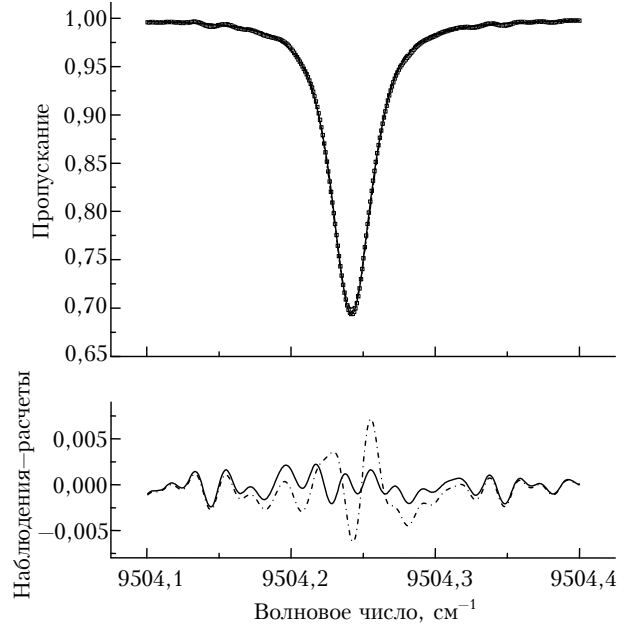


Рис. 1. Подгонка линии CO₂ с профилями Фойгта и Раутиана. Спектр углекислого газа записан при давлении 0,1 атм, оптической длине пути 612,26 м, разрешении 0,015 см⁻¹ и температуре 290 К. Прерывистой линией изображен результат подгонки с профилем Фойгта, сплошной – с профилем Раутиана и квадратами даны экспериментальные значения

В табл. 1 приведены подогнанные с разными профилями параметры линии, которые позволяют оценить погрешность получаемых значений при выборе определенного профиля.

Таблица 1

Подогнанные параметры линии углекислого газа в зависимости от выбранного профиля

Профиль	Положение, см ⁻¹	Интенсивность, см/молек	Коэффициент самоуширения, см ⁻¹ /атм
Фойгт	9504,24191(1)	9,66(1)E-26	0,0989(2)
Раутиан	9504,24191(1)	9,81(1)E-26	0,1055(2)

Полуширина на полувысоте контура Лоренца γ^L с хорошим приближением линейно зависит от давления уширяющих газов:

$$\gamma^L = \sum_i \gamma_i^{L_0} P_i. \quad (7)$$

Здесь $\gamma_i^{L_0}$ – коэффициент уширения давлением i -го газа, парциальное давление которого в смеси P_i . Температурная зависимость коэффициентов уширения давлением дается общепринятым выражением

$$\gamma_i^{L_0}(T') = \gamma_i^{L_0}(T) \left[\frac{T}{T'}\right]^{n_i} \quad (8)$$

(n_i – коэффициент температурной зависимости коэффициента уширения давлением i -го уширяющего газа).

Хорошо известно, что спектральные линии сдвигаются в результате столкновений молекул в низкочастотную область спектра. Этот сдвиг также с хорошим приближением имеет линейную зависимость от давления:

$$\sigma_c = \sigma_c^0 + \sum_i \delta_i P_i, \quad (9)$$

где σ_c^0 – центр линии при нулевом давлении газов, а δ_i – коэффициент сдвига давлением i -го уширяющего газа. Температурная зависимость коэффициентов сдвига давлением может быть описана выражением, подобным температурной зависимости коэффициентов уширения давлением (8):

$$\delta_i(T') = \delta_i(T) \left[\frac{T}{T'} \right]^{m_i} \quad (10)$$

(m_i – коэффициент температурной зависимости коэффициента сдвига давлением i -го уширяющего газа).

Перечисленные основные характеристики спектральной линии: σ_c^0 , k_{sn}^N или k_{sn}^P , γ_i^0 , δ_i и E_n'' – могут являться в MSF подгоночными параметрами. Кроме коэффициентов самоуширения и сдвига собственным давлением газа в программе могут определяться коэффициенты уширения и сдвига давлением двух буферных газов. При наличии спектров, записанных при разных температурах, возможно определение приближенного значения энергии нижнего состояния перехода (см., например, [15]). Коэффициенты температурной зависимости коэффициентов уширения и сдвига могут быть заданы в программе для пересчета коэффициентов уширения и сдвига по формулам (8), (10) на другие температуры, однако возможность их подгонки пока не предусмотрена.

Спектры, записанные методом CRDS-спектроскопии, представляют собой коэффициенты поглощения $k_s(\sigma)$ уравнения (1) при различных значениях волнового числа σ . Таким образом, для симуляции CRDS-спектров достаточно добавить к коэффициентам поглощения $k_s(\sigma)$, рассчитанным по формулам (1)–(10), базовую линию.

3. Фурье-спектры и аппаратная функция

Спектры, записанные на Фурье-спектрометрах, являются спектрами пропускания, на которые накладывается аппаратная функция спектрометра. Преобразование спектров поглощения к спектрам пропускания выполняется по закону Ламберта

$$\tau_s(\sigma) = e^{-L_s k_s(\sigma)}, \quad (11)$$

где $\tau_s(\sigma)$ – пропускание; L_s – оптическая длина пути. После умножения $\tau_s(\sigma)$ на базовую линию и последующей свертки с аппаратной функцией получаем смоделированный Фурье-спектр

$$\tau_{calc}(\sigma) = \int \tau_s(\sigma') B(\sigma') f(\sigma' - \sigma) d\sigma' \quad (12)$$

($B(\sigma)$ – базовая линия и $f(\sigma)$ – аппаратная функция).

Аппаратная функция, применяемая в MSF для моделирования Фурье-спектров, учитывает две основные причины ее возникновения – это существование максимальной разности хода световых лучей и расхождение светового луча в интерферометре Майкельсона. Регистрируемый при разности хода световых лучей Δ сигнал моделируется следующим выражением:

$$I'(\Delta) = I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta) \Pi_{\Delta_{max}}(\Delta) P_{opt}(\Delta). \quad (13)$$

Здесь $I_{0 \rightarrow \infty}(\Delta)$ – сигнал, который регистрировался бы при отсутствии ограничения на разность хода лучей; $\Pi_{\Delta_{max}}(\Delta)$ – функция, равная 1 при $0 \leq \Delta \leq \Delta_{max}$ и равная 0 в других случаях; $P_{opt}(\Delta)$ – функция оптического взвешивания, которая учитывает расхождение светового луча. Последняя имеет вид:

$$P_{opt}(\Delta) = \left| \frac{\sin x}{x} \right|, \quad x = \frac{\sigma_0 \Omega \Delta}{2}, \quad \Omega = \pi \frac{R^2}{f^2}, \quad (14)$$

где σ_0 – анализируемое волновое число; Ω – телесный угол; R – радиус апертуры; f – фокусное расстояние коллиматора. Спектр $\tau_{calc}(\sigma)$ (12) – это Фурье-образ сигнала (13), и аппаратная функция находится применением преобразования Фурье к произведению взвешивающих сигнал функций:

$$f(\sigma) = TF[\Pi_{\Delta_{max}}(\Delta) P_{opt}(\Delta)]. \quad (15)$$

Аналитический вид этой функции можно найти в работах [16–18]. На рис. 2 для примера приведена аппаратная функция для спектра CO₂, записанного в Париже при давлении 0,3 атм, разрешением 0,015 см⁻¹, температуре 297,7 К, с эффективным радиусом апертуры 0,625 мм и на оптической длине пути 20,15 м.

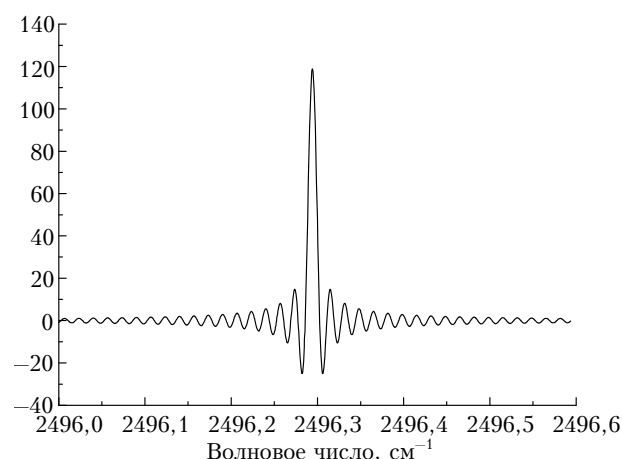


Рис. 2. Пример аппаратной функции Фурье-спектрометра

На рис. 3 приведен пример подгонки трех линий спектра с данной аппаратной функцией. Видно, что осцилляции фона вокруг линий углекислого

газа хорошо учитываются аппаратной функцией. Кроме того, разница между экспериментальным и симулированным спектрами в нижней части рисунка показывает наличие неучтенной линии в районе $2496,4 \text{ см}^{-1}$. Следует заметить, что в MSF возможно введение в уравнения (13), (15) функции численного взвешивания в виде

$$P_{num}(\Delta) = \left(1 - \frac{\Delta^2}{\Delta_{max}^2}\right)^2. \quad (16)$$

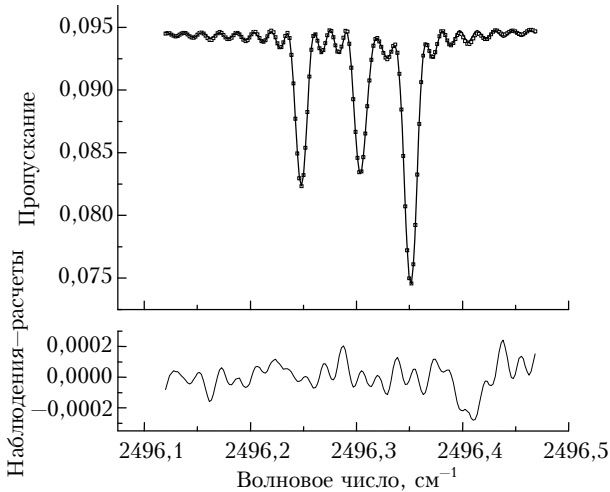


Рис. 3. Пример подгонки трех линий спектра углекислого газа с аппаратной функцией, представленной на рис. 2. Сплошной линией изображены симулированный спектр и его разница с экспериментальным. Квадратами даны экспериментальные значения

Всевозможные ошибки настройки спектрометра могут быть в значительной степени учтены введением эффективной постоянной ошибки η на разность хода световых лучей. В литературе показано, что в этом случае уравнение (12) для $\tau_{calc}(\sigma)$ остается справедливым [18, 19], но аппаратная функция берется в виде

$$f(\sigma - \sigma_0) = g(\sigma - \sigma_0)\cos\Phi + h'(\sigma - \sigma_0)\sin\Phi, \quad (17)$$

где $\Phi = 2\pi\sigma_0\eta$ — так называемая ошибка фазы g и h' — симметричная и антисимметричная части аппаратной функции соответственно, явный вид которых может быть найден в [18]. Отметим, что симметричная часть g находится в MSF из соотношения (15). В результате ненулевой ошибки фазы спектральные линии слегка сдвигаются и становятся асимметричными. В современных спектрометрах существует возможность автоматической коррекции этой ошибки в спектрах с помощью процедуры, предложенной в [20, 21]. В программе MSF также предусмотрена возможность определения ошибки фазы в виде линейной функции от волнового числа с помощью подгонки профилей некоторого количества хорошо прописанных в спектре линий. Следует отметить, что ошибка фазы сильно коррелирует с другими параметрами линий и поэтому часто определяется недостаточно уверенно. Тем не менее

в большинстве случаев определение ошибки фазы в спектре позволяет скомпенсировать асимметричность линий.

Помимо коррекции ошибки фазы аппаратная функция в программе MSF может быть уточнена путем подгонки радиуса апертуры R . Получаемый таким образом эффективный радиус апертуры определяется для каждого спектра также с помощью подгонки профилей некоторого количества хорошо прописанных линий. Как показывает опыт, эффективный радиус апертуры обычно оказывается на 20% больше реального.

4. Подгонка параметров спектральных линий

После коррекции аппаратной функции необходимо выполнить калибровку спектров. Как правило, спектры, записанные при одних и тех же настройках спектрометра, калиброваны относительно друг друга. В этом случае возможна одновременная подгонка всех спектров с учетом коэффициентов сдвига линий и определением положений линий при нулевом давлении σ_c^0 в формуле (9). Полученные значения могут быть использованы для калибровки набора спектров. Тем не менее, если необходима относительная калибровка спектров, в частности когда подгоняются спектры, записанные в разное время или на разных спектрометрах, в MSF предусмотрена возможность подгонки линии с различными значениями положений линии в разных спектрах. Остальные параметры линии в этом случае остаются общими. Относительная калибровка спектров выполняется с помощью анализа зависимости найденных положений линии в разных спектрах от давления.

Калибровка спектров выполняется сравнением измеренных положений линий с опубликованными в литературе. Одна из методик калибровки, предложенная G. Guelachvili [22], состоит в нахождении калибровочного фактора

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{эт} - \sigma_{изм}}{\sigma_{эт}}, \quad (18)$$

где $\sigma_{эт}$ — опубликованное «эталонное» положение линии, а $\sigma_{изм}$ — измеренное положение. Калибровочный фактор, если возможно, находится для нескольких десятков линий с последующим усреднением. Корректировка измеряемых положений линий с помощью этого фактора выполняется по формуле

$$\sigma_{кор} = \frac{\sigma_{изм}}{1 - \varepsilon} \approx \sigma_{изм}(1 + \varepsilon) \quad (19)$$

($\sigma_{кор}$ — калиброванное положение линии).

В любом спектре присутствуют как слабые, так и сильные линии. Вследствие сильного влияния шумов и малого количества экспериментальных точек, входящих на линию, параметры слабых линий определяются плохо. Параметры сильных, насыщенных линий также определяются плохо по причине искажения контура вблизи на-

сыщения детектора. Одно из преимуществ подгонки по многим спектрам заключается в том, что слабые или насыщенные линии в одном спектре могут иметь среднюю интенсивность в других и их параметры в результате будут уверенно определяться. В то время как слабость линии в каких-то спектрах никак не скажется на качестве подгонки, искажение контура насыщением в других спектрах будет ей сильно мешать. Для спектров пропускания в MSF есть возможность исключения из подгонки экспериментальных точек вблизи границы насыщения детектора, что позволяет в результате уверенно подгонять все линии, хорошо представленные хотя бы в одном спектре из набора включенных в подгонку спектров. Выбор подгоняемых спектров из набора описанных спектров осуществляется в MSF указанием имен выбранных спектров.

Задание исходных приблизительных значений параметров линий выполнено в виде списка линий с колонками параметров. В заголовке списка ключевыми словами указаны положение колонки и тип параметра в колонке. Возможные названия колонок даны в табл. 2. После каждого ключевого слова заголовка может быть указана ширина колонки. Таким образом, колонки могут быть представлены в любом порядке, что очень удобно. Пример исходного файла со списком линий дан в табл. 3. Обязательными являются колонки с приблизительными положениями и интенсивностями линий. Список должен быть отсортирован по позициям линий. Исходные значения коэффициентов уширения и сдвига давлением могут быть заданы по умолчанию. Если для каких-то линий они присутствуют в списке линий, то значения по умолчанию будут заменены на значения из списка. Для одновременной работы с несколькими изотопическими модификациями в списке может присутствовать колонка «IC», в которой для каждой линии указывается ее принадлежность определенной изотопической модификации в виде двузначного шестнадцатеричного числа. В процессе подгонки интенсивность определенной линии умножается на долю данной изотопической модификации в изучаемом газе. Между тем коэффициенты уширения и сдвига давлением считаются независимыми от изотопической модификации. Если подгонка спектров выполняется с пересчетом интенсивностей на другие температуры, в списке необходимо задать энергии нижних состояний переходов в колонке «Einf». Какие параметры линий варьируются, а какие фиксированы в процессе подгонки, может быть задано как для всех линий сразу, так и для каждой линии

в отдельности. При этом задание для каждой линии имеет приоритет. Для этого в списке линий может существовать колонка, заголовок которой ограничен фигурными скобками, например {PIGS}. Каждая буква указывает соответствующий параметр. Возможные буквы и их расшифровка даны в табл. 2.

Таблица 2

Колонки и ключи в фигурных скобках, которые могут присутствовать в файле со списком линий

Параметр	Название колонки	Ключ в фигурных скобках
Код линии	Code	—
Код изотопической модификации	IC	—
Идентификация	Ident	—
Положение	Pos	P
Интенсивность	Int	I
Коэффициент самоуширения	G0	G
Коэффициент уширения первым уширяющим газом	G1	A
Коэффициент уширения вторым уширяющим газом	G2	B
Коэффициент сдвига собственным давлением	SS	S
Коэффициент сдвига первым уширяющим газом	S1	X
Коэффициент сдвига вторым уширяющим газом	S2	Y
Параметр z профиля Раутмана	—	Z
Энергия нижнего состояния	Einf	E
Левая граница области подгонки	BordL	—
Правая граница области подгонки	BordR	—

Если для какой-то линии в поле под буквой стоит «0», то соответствующий параметр для данной линии не варьируется, если «1» — варьируется и если пробел или другая цифра — поведение параметра не меняется, т.е. диктуется тем, что указано для всех линий. Возможность фиксировать или освобождать параметры отдельных линий необходима при работе с сильно перекрывающимися линиями или с участками спектра, где соседствуют сильные и слабые линии. В последнем случае часто приходится фиксировать параметры слабых линий до тех пор, пока параметры сильных линий не определяются с достаточной точностью. Колонки «BordL» и «BordR» дают возможность пользователю указать соответственно левую и правую границы спектрального интервала, в котором программа будет подгонять линию. В этом случае все линии, положения которых попадают в указанный интервал, будут подгоняться одновременно с линией, для которой указан интервал.

Таблица 3

Пример заголовка файла с исходными параметрами линий

Code	IC	Ident	{PIGS}	Pos	Int	G0	BordL	BordR
0000	26	01130 1 0 0000000	P20e	1100	7000,950703	3,419E-26	0,1400	7000,770 7001,118
	26	01130 1 0 0000000	P19e	1100	7003,785306	1,262E-25	0,1400	7003,607 7004,075
	26	*****		1100	7003,955195	4,116E-26	0,1400	
	26	01130 1 0 0000000	P18e	1100	7006,568464	5,379E-26	0,1400	7006,450 7006,695

Выбор спектральных интервалов подгонки представляет собой особую проблему. Подгонка в широком спектральном интервале, содержащем большое количество линий, плохо сходится. С другой стороны, подгоняемый участок должен быть таким, чтобы подгоняемая базовая линия легла правильно, т.е. чтобы границы участка лежали на хорошо просматриваемой базовой линии. В программе MSF возможны три способа подгонки, которые различаются способом задания подгоняемых спектральных интервалов. При первом «автоматическом» способе подгонки программе указывается ширина спектральной области вокруг каждой линии, которую нужно подгонять. Такой способ удобен для редко расположенных линий. В поле «Code» списка линий любая линия может быть помечена буквенно-цифровым кодом и программе указываются начальная и конечная линии, для которых нужно выполнить подгонку параметров. Для калибровки или сравнения результатов подгонки с уже имеющимися данными часто необходимо выполнить подгонку каких-то определенных линий. Такие линии могут быть помечены какими-то символами в первой позиции поля «Code». Также есть возможность исключить из подгонки в «автоматическом» режиме ненужные линии. Область подгонки вокруг каждой линии может быть указана как общая, так и для каждого спектра в отдельности. Может быть указана также область «принятия в расчет». Линии, центры которых попадают в данную область, не подгоняются, но учитывается их вклад в поглощение в области подгонки.

Если в изучаемых спектрах линии часто соседствуют друг с другом, бывает сложно подобрать размер подгоняемой в «автоматическом» режиме области так, чтобы ее границы всегда лежали на базовой линии. В этом случае можно воспользоваться возможностью вручную указать границы подгоняемого интервала для проблемных линий с помощью колонок «BordL» и «BordR». В качестве исходных значений этих колонок могут быть взяты границы областей подгонки, полученные после запуска программы в «автоматическом» режиме.

В случае «плотных» спектров с большим количеством тесно расположенных линий приходится вручную расставлять границы интервалов подгонки. Хотя это можно сделать, как и в предыдущем случае, в списке линий, в MSF предусмотрена возможность просто указать опорные волновые числа, на которых значение поглощения или пропускания близко к базовой линии. Программе дается список таких точек с указанием, какие интервалы между ними являются подгоняемыми.

5. Вывод результатов

Полученные значения подгоняемых параметров линий выводятся в виде списка. В колонках списка даны описание линии, если оно есть в исходном

файле, кодировка подгоняемых или фиксированных параметров линии в виде последовательности 0 и 1 и колонки параметров с их статистическими ошибками, получаемыми в процессе минимизации по методу наименьших квадратов. Для всех параметров приводится абсолютная ошибка кроме интенсивности, для которой ошибка дается в процентах. Для фиксированных в процессе подгонки параметров указывается ошибка $-0,1$. При необходимости параметры линий могут быть выведены в формате HITRAN, также есть возможность вывода всех подгоняемых параметров, включая базовую линию.

Для анализа качества подгонки спектров программа MSF генерирует рассчитанные с новыми параметрами спектры, которые, как и исходные, записываются в виде файлов прямого доступа. Одновременно для каждого спектра генерируется файл прямого доступа, в котором для подгоняемых участков даны разности между наблюдаемыми и рассчитанными значениями пропускания или поглощения. Для визуализации экспериментальных и смоделированных спектров, а также разности между ними используется программа SpectraPlot [23]. Вне подгоняемых участков смоделированные спектры представляют собой усредненные по нескольким точкам соответствующие экспериментальные спектры. Это позволяет отличить их на картинке от экспериментальных. В случае необходимости спектры в подгоняемых участках могут быть выведены в текстовый файл, если будет указано имя файла.

Для прямого расчета спектров на основе известных параметров линий достаточно отключить их варьирование и подгонять только базовую линию, если расчет выполняется с целью сравнения с экспериментом. Когда необходим просто прямой расчет спектра, базовая линия задается прямой, равной единице для пропускания и нулю для поглощения.

Заключение

Результаты работы с программой MSF представлены в большом количестве публикаций. Вместе с программой SpectraPlot [23] она является мощным инструментом для работы со спектрами. На рис. 4 приведен пример одновременной подгонки множества записанных в Париже спектров углекислого газа, обогащенного ^{17}O и ^{18}O . Тем не менее, как показывает опыт, возможности программы могли бы быть существенно расширены. Прежде всего, следовало бы научить программу выполнять самую трудоемкую часть работы – автоматически выбирать участки подгонки. В последнее время в литературе предложено множество различных профилей линий, учитывающих всевозможные эффекты, влияющие на ее контур в спектрах. В будущем предполагается расширить выбор профиля линии в программе. Также предполагается включить описание исследуемой газовой смеси в описание спектров, что позволит обрабатывать одновременно спектры газов, различающихся по составу.

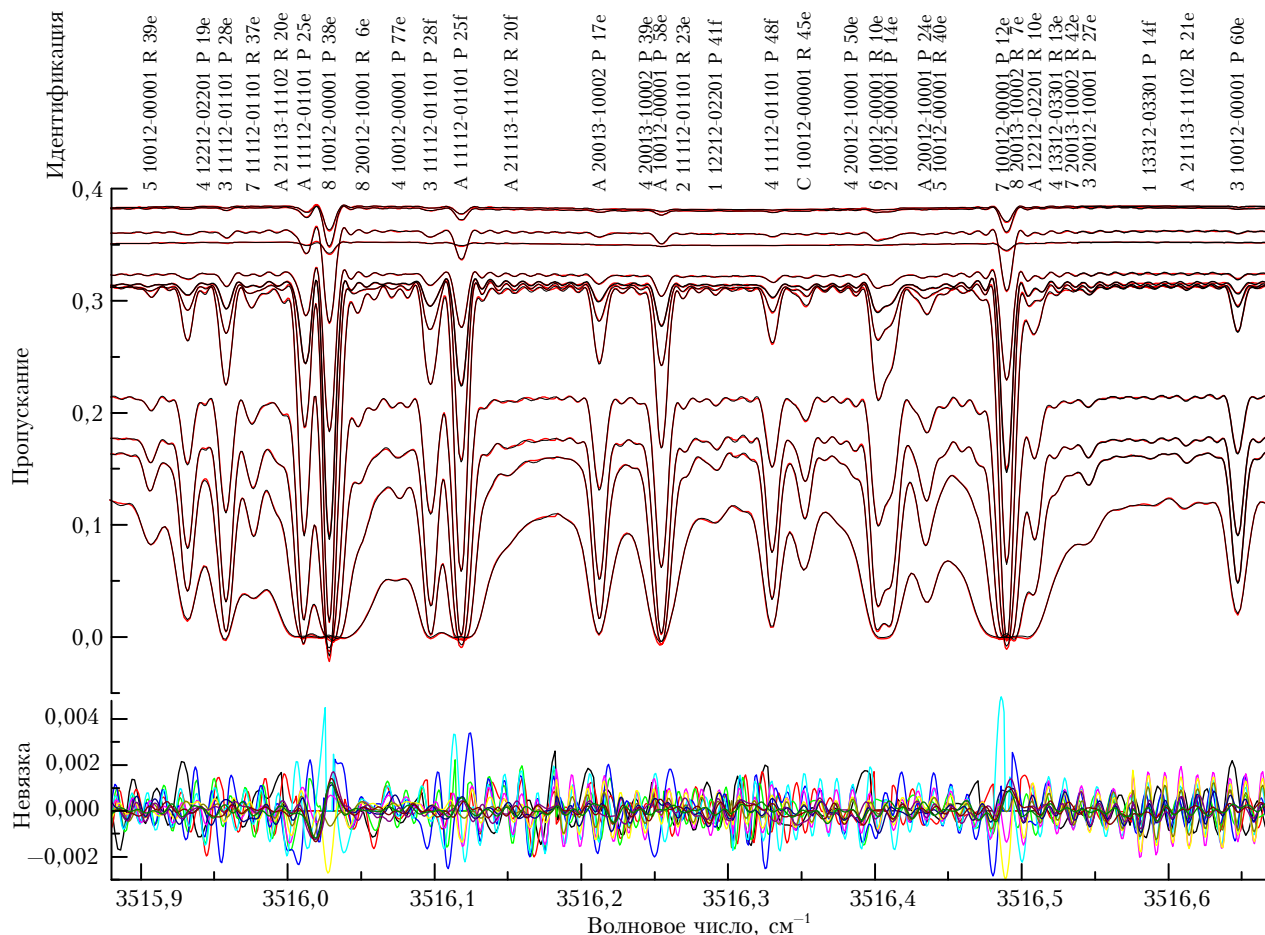


Рис. 4. Пример работы программы MSF с большим количеством спектров

Работа выполнена по программе развития конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета.

1. Lyulin O.M., Jacquemart D., Lacomme N., Perevalov V.I., Mandin J.Y. Line parameters of acetylene in the 1.9 and 1.7- μm spectral regions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 10. P. 1856–1874.
2. Lyulin O.M., Perevalov V.I., Morino I., Yokota T., Kumazawa R., Watanabe T. Measurements of self-broadening and self-pressure-induced shift parameters of the methane spectral lines in the 5556–6166 cm^{-1} range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 3. P. 531–539.
3. Borkov Yu.G., Jacquemart D., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide: Line positions and intensities in the 3200–4700 cm^{-1} region. Global modeling of the line positions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 137. P. 57–76.
4. Lyulin O.M., Jacquemart D., Lacomme N., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Line parameters of $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ from Fourier transform measurements in the 5800–7600 cm^{-1} region and global fitting of line positions from 1000 to 7600 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 3. P. 345–356.
5. Jacquemart D., Mandin J.Y., Dana V., Picque N., Guelachvili G. A multispectrum fitting procedure to

deduce molecular line parameters. Application to the 3–0 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 14, iss. 1. P. 55–69.

6. Gamache R.R., Kennedy S., Hawkins R.L., Rothman L.S. Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere // J. Mol. Struct. 2000. V. 517–518, N 1–3. P. 407–425.
7. Fischer J., Gamache R.R., Goldman A., Rothman L.S., Perrin A. Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2003. V. 82, N 1–4. P. 401–412.
8. Mandin J.Y., Dana V., Claveau C. Line intensities in the ν_3 band of acetylene $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2000. V. 67, N 6. P. 429–446.
9. Jacquemart D., Mandin J.Y., Dana V., Regalia-Jarlot L., Thomas X., Von Der Heyden. Multispectrum fitting measurements of line parameters for 5- μm cold bands of acetylene // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2002. V. 75, N 4. P. 397–422.
10. Jacquemart D., Kwabia Tchana F., Lacomme N., Kleiner I. A complete set of line parameters for CH_3Br in the 10- μm spectral region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 105, N 2. P. 264–302.
11. Jacquemart D. Devveloppement d’une procedure d’ajustement simultane de plusieurs spectres obtenus par transformation de Fourier. Determination des parametres de raies de l’acetylene dans les regions a 5 μm et 13.6 μm // These de Doctorat de l’Universite Paris VI. France. 2002.

12. *Armstrong B.H.* Spectrum line profiles: The Voigt function // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1967. V. 7, N 1. P. 61–88.
13. *Раутиан С.Г., Собыльман И.И.* Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 90, вып. 2. С. 209–236.
14. *Dicke R.H.* The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // *Phys. Rev.* 1953. V. 89, N 2. P. 472–473.
15. *Lyulin O.M., Kassi S., Sung K., Brown L.R., Campargue A.* Determination of the low energy values of $^{13}\text{CH}_4$ transitions in the $2\nu_3$ region near $1.66\ \mu\text{m}$ from absorption spectra at 296 and 81 K // *J. Mol. Spectrosc.* 2010. V. 261, N 2. P. 91–100.
16. *Dana V., Mandin J.Y.* New improvements in the determination of line parameters from FTS data // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1992. V. 48, N 5–6. P. 725–731.
17. *Hamdouni A., Barbe A., Plateaux J.J., Langlois V., Dana V., Mandin J.Y., Badaoui M.* Measurements of N_2 -induced shifts and broadening coefficients of lines in CO fundamental from Fourier transform spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V. 50, N 3. P. 247–255.
18. *Badaoui M.* Mesure des paramètres de raies d'absorption dans l'infrarouge à partir de spectres obtenus par transformée de Fourier // These de l'Université Pierre et Marie Curie. Paris, France. 1993.
19. *Guelachvili G.* Distorsions in Fourier Spectra and diagnosis / G.A. Vanasse ed. // *Spectrometric techniques.* V. II. N. Y.: Academic Press, 1981. P. 1–62.
20. *Mertz L.* Transformations in optics. N. Y.: Wiley, 1965.
21. *Griffiths P.R., de Haseth J.A.* Fourier transform infrared spectrometry. N. Y.: Wiley, 1986.
22. *Guelachvili G.* Spectrométrie de Fourier, sous vide, à 106 points. Application à la mesure absolue de nombres d'ondes et à une nouvelle détermination de c // These d'Etat. Université Paris-Sud. Orsay, France. 1973.
23. *Никитин А.В., Кочанов Р.В.* Визуализация и идентификация спектров программой *SpectraPlot* // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 11. С. 936–941.

O.M. Lyulin. Determination of parameters of spectral lines from several absorption spectra with the MultiSpectrum Fitting computer code.

In the present work, the MSF computer code is presented intended for determination of the spectral line parameters by their simultaneous fitting to the several absorption spectra recorded under different conditions. Line positions, intensities, pressure broadening and shift coefficients, and lower state energies of dipole transitions in a molecule can be determinable parameters. Basic concept, algorithm, and capabilities of the MSF computer code are outlined in the paper.