

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ

В. М. Осипов, Н. Ф. Борисова и Т. А. Шереметьева

Развит минимизационный метод определения параметров линий колебательно-вращательного спектра в предположении, что контур линий является дисперсионным, а аппаратная функция прибора имеет треугольную форму. Приведена обработка участка спектра CO_2 в области 2.06 мкм. Сравнение результатов расчета с данными, полученными другими методами, показывают, что предложенный метод является достаточно надежным.

К настоящему времени разработано довольно много способов определения параметров спектральных линий по экспериментально полученным спектрам колебательно-вращательных полос газов в ИК области спектра. Наиболее широкое применение нашли метод «кривых роста» [1] и метод прямых измерений [2, 3]. Оба метода предполагают с помощью различного рода поправок. Первый из этих методов чрезвычайно трудоемок, второй требует большой подготовительной работы и пригоден лишь для строго заданной аппаратной функции, используемой при вычислении величин поправок. Между тем аппаратная функция ряда современных ИК спектрометров в значительной степени зависит от качества юстировки прибора и вследствие этого может изменяться при работе с прибором. Кроме того, ошибки в определении базовой линии по-прежнему остаются главным источником погрешностей при определении параметров линий.

В последнее время интенсивно развиваются способы восстановления истинного вида спектра с помощью метода статистической регуляризации [4-6]. Этот метод дает непараметрическое решение задачи восстановления спектра и не устраняет принципиальных трудностей, связанных с определением параметров перекрывающихся линий из восстановленного спектра и с учетом ошибок в определении базовой линии. Вследствие этого в задачах ИК спектроскопии газов метод статистической регуляризации, как нам кажется, более целесообразно применять для решения специфических вопросов определения вида контура линии или вида аппаратной функции прибора, как это было сделано в работе [7].

В данной работе развивается минимизационный метод определения параметров спектральных линий, предложенный ранее в работах [8, 9]. Основные достоинства метода состоят в возможности определения параметров перекрывающихся линий, а также в его гибкости, позволяющей учитывать различные виды ошибок, возникающих при регистрации спектра.

1. Спектральное поглощение $A(\nu)$, зарегистрированное на выходе спектрометра, записывается с помощью следующего выражения:

$$A(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} A^*(\nu') a(\nu - \nu') d\nu' + \varepsilon(\nu), \quad (1)$$

где $A^*(\nu)$ — истинное поглощение на частоте ν , $a(\nu-\nu')$ — аппаратная функция спектрометра, $\varepsilon(\nu)$ — случайная функция, характеризующая ошибки измерения.

«Сглаживающее» действие аппаратной функции и наличие случайной ошибки $\varepsilon(\nu)$ приводит к неустойчивости решения уравнения (1) относительно $A^*(\nu)$, т. е. делает задачу восстановления истинного контура некорректной. Для устранения неустойчивости решения нужно наложить некоторые ограничения на класс функций, среди которых ищется решение, т. е. прибегнуть к регуляризации задачи путем ввода априорной информации об искомом решении [10]. Одна из возможностей введения априорной информации заключается в параметризации решения, основанной на физической специфике конкретной задачи.

Для ряда задач ИК спектроскопии форма контура линии известна достаточно хорошо, и цель исследований заключается в определении параметров, входящих в выражение для $A^*(\nu)$, а именно в определении положений ν_j , интенсивностей S_j и полуширин γ_j спектральных линий. Суть минимизационного метода их определения довольно проста — варьируют искомые параметры, добываясь наилучшего (в том или ином смысле) согласия рассчитанных значений функции поглощения A_i со значениями $A_{i \text{ эксп.}}$, измеренными экспериментально, для некоторого набора значений аргумента ν_i ($i=1, \dots, N$). Вследствие наличия ошибок $\varepsilon(\nu)$ можно говорить лишь о статистических оценках параметров.

Будем находить оценки параметров методом наименьших квадратов, минимизируя функционал следующего вида:

$$\varphi = \sum_{i=1}^N \left[\frac{A_{i \text{ эксп.}} - A_i}{\Delta A_i} \right]^2, \quad (2)$$

где ΔA_i — погрешность определения экспериментального значения $A_{i \text{ эксп.}}$ (используемая в качестве веса i -й точки).

Однако из-за некорректности исходной задачи могут возникнуть трудности, проявляющиеся в неустойчивости минимума функционала. Независимо от применяемого метода минимизации, неустойчивость неизбежно приведет к замедлению процесса поиска минимума и к большим ошибкам полученных оценок параметров. Поэтому при использовании минимизационного метода необходимо предварительно определить области изменения параметров и условий эксперимента, в которых полученные оценки параметров имеют малые среднеквадратичные ошибки. В данной работе исследован случай, когда контур линии является лорентцовским, а аппаратная функция имеет треугольную форму.

При сделанных предположениях выражение для A_i , входящее в функционал (2), можно записать следующим образом:

$$A_i = \int_{\nu_i - \alpha}^{\nu_i + \alpha} \left(1 - \exp \left(- \sum_{j=1}^m \frac{S_j \gamma_j}{\pi [(\nu - \nu_j)^2 + \gamma_j^2]} \right) \right) \left\{ \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} |\nu - \nu_j| \right\} d\nu. \quad (3)$$

Здесь α — ширина аппаратной функции на половине высоты, m — число линий, определяющих пропускание на частоте ν_i .

Минимизация функционала (2) проводилась по методу линеаризации, предложенному в работе [11]. Не останавливаясь на деталях метода, укажем, что созданная Силиным программа минимизации этого функционала, помимо оценок параметров, позволяет оценивать их среднеквадратичные ошибки, факторы корреляции и среднеквадратичные ошибки значений функционального аргумента A_i в точках ν_i .

Для исследования возможностей метода была использована «замкнутая» схема. С помощью выражения (3) по заданным параметрам линий строилась модель спектра, искаженная аппаратной функцией. Затем в полученные значения A_i вносилась случайная ошибка (в предположении, что значения A_i представляют собой математическое ожидание случай-

ной величины \bar{A}_i , распределенной нормально с дисперсией $(\Delta A_i)^2$. Специфика измерений спектрального поглощения в ИК области потребовала включения и систематической ошибки — уровня фона I_ϕ , — так как ошибка в определении линии 100% пропускания, как известно, является наиболее существенным источником ошибок при определении параметров спектральных линий. Полученные в результате значения функции поглощения $A'_i = (\bar{A}_i + I_\phi)/(1 + I_\phi)$ имитировали экспериментальную запись спектра и использовались для минимизационного определения параметров линий, причем начальное приближение значительно отличалось от истинных значений параметров. Представлялось интересным оценить в первую очередь точность определения параметров в зависимости от отношения ширины линии к ширине аппаратной функции и от степени перекрытия линий. Для этой цели была выбрана модель участка спектра, состоящая из 4 линий, причем параметры линий были близки к реальным параметрам линий CO_2 в области 2.0 мкм, а условия модельного эксперимента (содержание поглощающего газа, ширина аппаратной функции прибора) совпадали с реальными, имевшими место при определении параметров этих линий методом кривых роста в работе [12]. Параметры двух крайних линий фиксировались. Кроме параметров спектральных линий и уровня фона, в число неизвестных параметров в ряде случаев включалась и ширина аппаратной функции. Необходимость этого диктовалась тем обстоятельством, что при определении параметров спектральных линий из реальных записей, полученных на спектрометре [13], о чем речь будет идти ниже, ширина аппаратной функции не была нам известна с достаточной точностью.

На рис. 1 и 2 приведены примеры модельных спектров, рассчитанных для давлений $P=1$ а и 3 атм. При этом предполагалось, что ширина аппаратной функции $\alpha=0.25 \text{ см}^{-1}$, величина случайной ошибки в определении поглощения составляет 1%, величина систематической ошибки, т. е. уровень фона I_ϕ , равна 4%.

Для приведенных примеров точные значения параметров, и значения, найденные в процессе минимизации, представлены в таблице.

Параметры	Точные значения параметров	Найденные значения параметров	
		P, атм.	
		1	3
$S_1 \text{ (см}^{-1}\text{/см}\cdot\text{атм}\cdot\text{СТР)}$	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$(1.935 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(2.01 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$
$S_2 \text{ (см}^{-1}\text{/см}\cdot\text{атм}\cdot\text{СТР)}$	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$(1.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(1.91 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$
$\gamma_1^0 \text{ (см}^{-1}\text{)}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$	$(1.11 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$	$(1.14 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$
$\gamma_2^0 \text{ (см}^{-1}\text{)}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$	$(1.24 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$	$(1.11 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$
$I_\phi \text{ (%)}$	4	3.8 ± 0.4	3.8 ± 0.8

Проверка точности оценки дисперсии параметров, вычисляемой в процессе минимизации, показала, что для случая $P=1$ атм. разница между вычисляемым и выборочным (объем выборки $n=24$) значениями среднеквадратичной ошибки не превышает 8% по отношению к выборочной среднеквадратичной ошибке.

Изменение значений начального приближения S и γ на порядок практически не сказывается на точности полученных результатов, приводя лишь к незначительному увеличению времени счета.

На рис. 3 представлены зависимости среднеквадратичных ошибок определения интенсивности S и полуширины γ^0 линий от давления. (Напомним, что γ^0 — полуширина линии, приведенная к нормальному давлению P_0 и связанная с полушириной линии γ , наблюдаемой в эксперименте, известным соотношением $\gamma = \gamma^0 P/P_0$).

В области малых давлений, когда полуширина линии γ мала, ширина линии на спектрограмме определяется, по сути дела, шириной аппарат-

Рис. 1. Модель спектра при $P = 1$ атм., $U = 2510 \text{ см}^{-1}/\text{см} \cdot \text{атм.стр.}$

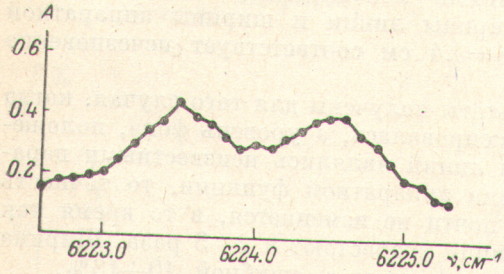
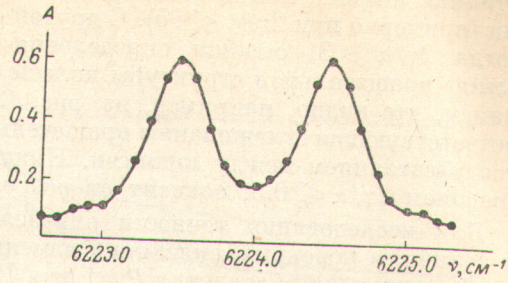


Рис. 2. Модель спектра при $P = 3$ атм., $U = 2510 \text{ см}^{-1}/\text{см} \cdot \text{атм.стр.}$

Рис. 3. Зависимости ошибок определения интенсивности (1) и полуширины (2) от давления.

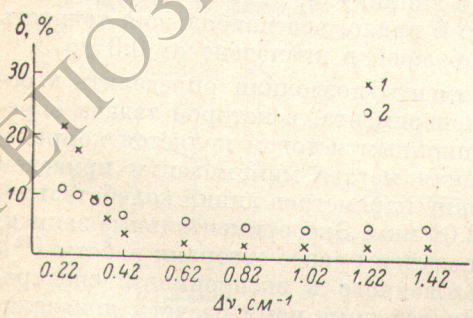
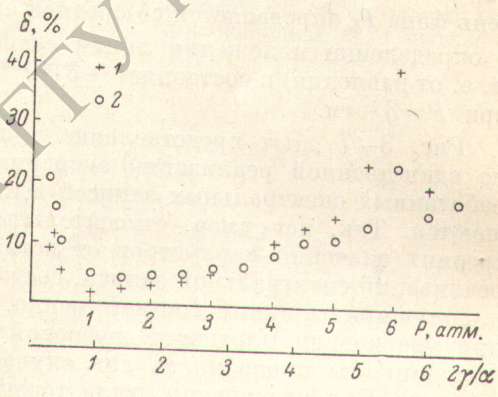


Рис. 4. Зависимость ошибки определения интенсивности (1) и полуширины (2) от расстояния между линиями.

ной функции. Поэтому понятно, что погрешность в определении полуширины и связанной с ней интенсивности линии резко возрастает, когда истинная ширина линии значительно меньше ширины аппаратной функции (примерно при $2\gamma/\alpha < 0.5$). С другой стороны, при больших давлениях (когда $2\gamma/\alpha \geq 3$) ошибки определения параметров растут из-за «размытия» вращательной структуры полосы вследствие уширения линий давлением, что видно, например, из рис. 2. Верхняя граница давления, соответствующая сглаживанию вращательной структуры полосы, определяется расстоянием между линиями. Нижняя граница, определяемая соотношением $2\gamma/\alpha \leq 0.5$, зависит от разрешающей способности прибора.

Для исследования точности определения параметров в зависимости от величины перекрытия линий изменялось расстояние между линиями при фиксированном давлении $P=1$ атм. Результаты представлены на рис. 4. Видно, что ошибки определения параметров начинают быстро расти при уменьшении расстояния между линиями менее 0.4 см^{-1} . Заметим, что при использованных значениях ширины линии и ширины аппаратной функции указанному значению $\Delta\nu=0.4 \text{ см}^{-1}$ соответствует исчезновение провала между линиями.

Приведенные на рис. 3, 4 результаты получены для того случая, когда ширина аппаратной функции α фиксировалась, а уровень фона, положения, интенсивности и полуширины линий являлись неизвестными параметрами. Если неизвестна и ширина аппаратной функции, то точность определения интенсивности линий почти не изменяется, в то время как ошибки определения полуширин линий возрастают в 2—3 раза. Ширина аппаратной функции определяется при этом с ошибкой 10—13%.

На рис. 5 ошибка определения параметров S и γ° представлена как функция величины провала между линиями $(A_{\max} - A_{\min})/A_{\max}$ (%). Уровень фона I_0 определяется со средней абсолютной ошибкой 0.5%. Ошибка в определении положения линии зависит от степени уширения линии (т. е. от давления) и составляет $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при $P=1$ атм. и $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ при $P=3$ атм.

Рис. 3—7 дают представление о точности определения параметров по единственной реализации эксперимента. При увеличении числа обработанных спектральных записей величины ошибок существенно уменьшаются. Так, например, относительные среднеквадратичные отклонения средних значений параметров от истинных, найденные обработкой пяти реализаций спектральной записи, составляют 0.5 и 1% для интенсивности и полуширины линии соответственно. Уменьшается величина ошибок и при увеличении плотности цифровой записи спектра. Нами численные эксперименты проводились для случая довольно «грубой» записи через 0.1 см^{-1} . При увеличении числа точек вдвое величины ошибок уменьшались примерно на 30%. Точность определения параметров зависит, естественно, и от величины поглощения в линии, т. е. линия не должна быть слишком сильной или слабой. Из рис. 6 видно, что наибольшая точность достигается при величине $SU/2\pi\gamma$, лежащей в диапазоне от 0.3 до 3.

2. Проведенные численные эксперименты позволили определить в основном область условий реального эксперимента, в которой задача определения параметров линий минимизационным методом является корректной. В качестве примера использования метода минимизации приведем результаты, полученные при определении параметров линий колебательно-вращательной полосы CO_2 в области 2.06 мкм. Экспериментальные записи, использованные для этой цели, были получены ранее авторами работы [12].

Вид аппаратной функции использованного в эксперименте спектрометра был исследован в работе [7]. Проведенные нами расчеты показали, что замена истинной аппаратной функции на функцию треугольного вида с той же полушириной не приводит к сколь-нибудь существенным различиям в спектральном поглощении ($\Delta A(\nu) \leq 3\%$). Поэтому в качестве аппаратной функции использовалась функция треугольного вида. Однако ширина аппаратной функции спектрометра при записи спектров, исполь-

Рис. 5. Зависимости ошибок определения параметров от величины провала между линиями.

1 — ошибки определения интенсивности при фиксированной ширине аппаратной функции, 2 — ошибки определения полуширины при фиксированной ширине аппаратной функции, 3 — ошибки определения интенсивности при нефиксированной ширине аппаратной функции, 4 — ошибки определения полуширины при нефиксированной ширине аппаратной функции.

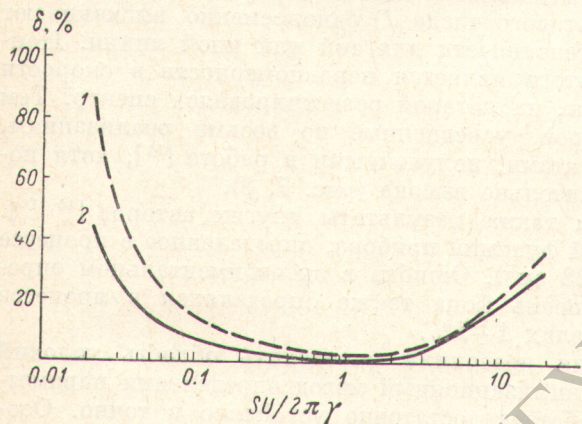
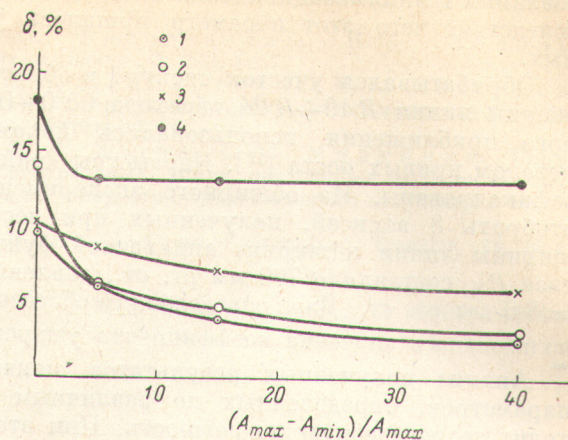


Рис. 6. Зависимость ошибки определения интенсивности (1) и полуширины (2) от величины $SU/2\pi\gamma$.

Рис. 7. Интенсивности линий R ветви полосы $00^{\circ}0 - 04^{\circ}1 \text{ CO}_2$.

1 — результаты работы [12], 2 — [10], 3 — [17], 4 — значения, полученные методом минимизации.

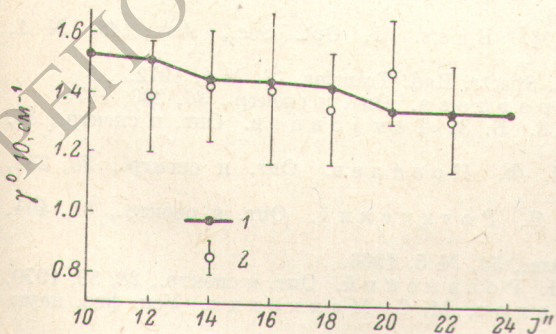
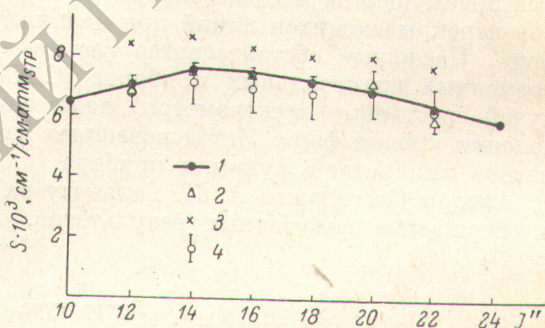


Рис. 8. Полуширины линий R ветви полосы $00^{\circ}0 - 04^{\circ}1 \text{ CO}_2$.

1 — результаты работы [12], 2 — значения, полученные методом минимизации.

зованных в минимизационном методе, была известна лишь приблизительно, вследствие чего этот параметр пришлось включить в число неизвестных.

Обрабатывался участок спектра в области $4862.6 \div 4871.0 \text{ см}^{-1}$, содержащий линии $R 10 \div R 24$ перехода $00^0 0 - 04^0 1 \text{ CO}_2$. В качестве начального приближения использовались параметры линий, определенные методом кривых роста [12]. Параметры крайних линий $R 10$ и $R 24$ были зафиксированы. Из обширного экспериментального материала удалось отобрать 8 записей, полученных при достаточно большом отношении ширины линии к ширине аппаратной функции. Давление уширяющего газа P_{N_2} составляло 760 мм рт. ст., давление поглощающего газа $P_{CO_2} = 8.6 \text{ мм рт. ст.}$ Для определения собственной полуширины $\gamma_{CO_2-CO_2}$ использовалось значение коэффициента уширения $\sigma_{CO_2-N_2} = 0.65$ [12].

Анализ полученных результатов показал, что разброс значений параметров, определенных по различным реализациям записи превосходит теоретическую погрешность. При этом характерно то обстоятельство, что из плавной последовательности значений параметров (в зависимости от вращательного квантового числа J) одновременно выскакивают значения полуширины и интенсивности для той или иной линии. Наиболее вероятной причиной этого является неравномерность в скорости протяжки диаграммной ленты, на которой регистрировался спектр. Тем не менее значения параметров, усредненные по восьми реализациям, хорошо совпадают с результатами, полученными в работе [14], хотя погрешность результатов относительно высока (рис. 7, 8).

На рис. 7, представлены также результаты других авторов [15, 16]. Значение ширины аппаратной функции прибора, определенное в процессе минимизации, составляет 0.23 см^{-1} . Ошибка в экспериментальном определении базовой линии (уровень фона также определялся в процессе расчетов) колеблется в пределах $1 \div 5\%$.

Проведенные исследования позволили определить область условий эксперимента, в которых минимизационный метод определения параметров спектральных линий работает достаточно устойчиво и точно. Особые преимущества метода связаны с возможностью определения параметров перекрывающихся линий при наличии ошибок в определении уровня фона. Последнее обстоятельство весьма важно, так как многие из современных спектральных приборов (СИСАМ с обратнокруговым ходом лучей, разровные спектрометры) дают значительные ошибки при определении уровня фона. Метод позволяет легко учитывать изменение параметров аппаратной функции прибора.

Авторы благодарны А. П. Гальцеву за постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore, S. Silverman. *Canad. J. Phys.*, **34**, № 8, 1956.
- [2] H. J. Kostkowski, A. M. Bass. *J. Opt. Soc., Am.*, **46**, № 1, 1956.
- [3] R. E. Meredith. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **12**, № 4, 1972.
- [4] В. Ф. Турчин, Л. С. Туровцева. *Опт. и спектр.*, **36**, 280, 1974.
- [5] Н. Г. Преображенский, Б. З. Тамбовцев. *Опт. и спектр.*, **35**, 946, 1973.
- [6] И. Д. Молоденкова, И. Ф. Ковалев. *Опт. и спектр.*, **36**, 288, 1974.
- [7] А. Г. Покровский, М. Я. Розинский. *Опт. и спектр.*, **31**, 464, 1971.
- [8] R. Mireles. *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, № 5, 1966.
- [9] А. Г. Покровский, М. Я. Розинский. *Опт. и спектр.*, **28**, 39, 1970.
- [10] В. Ф. Турчин, В. П. Козлов, М. С. Малкевич. *Усп. физ. наук*, **102**, 1970.
- [11] С. Н. Соколов, М. Н. Силин. Нахождение минимумов функционалов методом линеаризации. Препринт ОИЯИ, Д-840, Дубна, 1961.

- [12] К. П. Василевский, В. А. Казбанов, Т. Е. Дервиз. *Опт. и спектр.*, 23, 888, 1967.
- [13] Б. С. Непорент, К. П. Василевский, Н. А. Лапина, В. А. Фурсенков. *Опт. и спектр.*, 3, 289, 1957.
- [14] К. П. Василевский, Л. Е. Данилочкина, В. А. Казбанов. Тез. II Всесоюзн. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Новосибирск, 1974.
- [15] Н. И. Москаленко, О. В. Зотов, С. О. Мирумянц. Полуширины и интенсивности спектральных линий поглощения в полосах CO_2 . Тез. II Всесоюзн. симпозиума по распространению лазерного излучения в атмосфере. Томск, 1973.
- [16] H. D. Downing, R. H. Hunt. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 13, № 4, 1973.

Поступило в Редакцию 18 октября 1974 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скоринны