

М.Ю. Катаев, О.Ю. Никифорова

Пакет программ RELIP и его применение для определения параметров спектральных линий из оптико-акустических измерений

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 4.12.2000 г.

Описан пакет программ для определения параметров линий поглощения из данных ОА-измерений спектра или его производной по частоте. Приведено описание основных возможностей пакета для предварительной обработки экспериментальных данных, восстановления параметров линий и анализа результатов.

При решении спектроскопических задач часто [1–3] применяется оптико-акустический (ОА) метод регистрации. Для обработки результатов ОА-измерений с целью восстановления параметров контура спектральной линии можно применять универсальные пакеты программ, предназначенные для IBM-совместимых персональных компьютеров, такие как ORIGIN (с программой PeakFit), OPUS/LT (фирмы Bruker), GRAMS/32 (фирмы GALACTIC), PEAKSOLVE, FOCAS, OMNIC (фирмы NICOLET), IPLAB (фирмы Scanalytic), SCARP (фирмы PERKIN ELMER), WINFIRST (фирмы MATTSOIR) [4–7]. Существуют также специализированные пакеты программ для получения спектроскопической информации, например, INTBAT [8], OPTIMIZE [9], DECOMP [10, 11], FITMAS [12]. Однако универсальные пакеты не учитывают особенностей метода измерения, а специализированные в большинстве своем созданы для обработки спектров пропускания, поэтому нами был создан специализированный пакет программ RELIP (Retrieval Line Parameters) для восстановления полуширин и центров линий поглощения из результатов ОА-измерений, а также для накопления и анализа полученной информации [13].

Математическое наполнение предлагаемого пакета

Спектр регистрируемого ОА-сигнала $A(\nu)$ можно представить в виде свертки спектральной зависимости коэффициента поглощения наполняющего ОА-ячейку газа (или смеси газов) $k(\nu)$ и спектра возбуждающего излучения $g(\nu)$ [14]:

$$A(\nu) = \int g(\nu - \nu') k(\nu') d\nu' + \beta(\nu),$$

где $\beta(\nu)$ – фоновая составляющая, которая, как правило, присутствует в измеряемом сигнале.

Если ширина спектра возбуждающего излучения пренебрежимо мала по сравнению с шириной линии поглощения, то связь между регистрируемым сигналом и исследуемым спектром линейна:

$$A(\nu) \sim I_0 k(\nu) + \beta(\nu),$$

что является одним из достоинств ОА-метода [15]. Недостатком ОА-метода регистрации является наличие фона β , который может быть обусловлен поглощением излучения присутствующими в ячейке посторонними (мешающими) газами, окнами самой ячейки и многими другими факторами [15] и поэтому может иметь как селективный, так и неселективный характер. Для устранения вклада неселективной составляющей иногда регистрируют не сам ОА-сигнал, а его производную по частоте [16], при этом регистрируемый сигнал связан с исследуемым спектром следующим соотношением:

$$A'(\nu) = C \frac{\partial k(\nu)}{\partial \nu}.$$

В представляемом пакете предусмотрена возможность обработки результатов как самого ОА-сигнала, так и его производной.

Процедуру обработки результатов измерений можно условно разделить на три этапа: предварительную обработку, подгонку выбранной модельной функции и анализ.

Процедура предварительной обработки зарегистрированного спектра включает:

а) изменение на константу (сложение и/или вычитание, умножение и/или деление) вдоль горизонтальной или вертикальной оси и центрирование по формулам

$$\bar{A}_i = A_i - \langle A \rangle; \quad \langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i,$$

например для приведения спектра к удобному масштабу по любой из осей;

б) логарифмирование или потенцирование и интегрирование или дифференцирование для сравнения спектров, полученных разными методами, например с данными по пропуску;

в) сглаживание для удаления случайной составляющей зарегистрированного спектра, обусловленной шумом измерений (скользящим средним, Фурье- или медианным фильтрами, или сплайнами [17]);

г) удаление повторов и интерполяция для приведения спектра к равномерной сетке по частоте, приведения числа точек к заданному или получения упорядоченной (возрастающей или убывающей) последовательности по частоте;

д) коррекцию базовой линии в виде константы, линейной или квадратичной функции частоты (например, в предположении линейной частотной зависимости фоновый сигнал рассчитывается по формулам $\beta = a_1 v + a_2$; $a_1 = (A_N - A_1)/(v_N - v_1)$; $a_2 = A_1 - a_1 v_1$ и вычитается из зарегистрированного сигнала).

Если спектр возбуждающего излучения нельзя считать δ -функцией, то перед подгонкой нужно провести деконволюцию зарегистрированного спектра [18]. При восстановлении коэффициентов сдвига и уширения линий поглощения H_2O в области 0,59 мкм из измерений производной контура на двухканальном ОА-спектрометре с двухчастотным лазером [14] нами предложены два простых алгоритма деконволюции [19] в предположении, что спектр излучения можно представить в виде $g(v) = A_1 \delta(v) + A_2 \delta(v + \Delta v)$, однако в предлагаемом пакете эти процедуры отсутствуют и деконволюцию необходимо проводить предварительно независимыми способами. Для сравнения спектров, полученных с разным спектральным разрешением, иногда удобно использовать процедуру свертки одного из спектров с аппаратной функцией известного (заданного) вида [20].

В результате предварительной обработки может быть получена гладкая функция, характеризующая спектр поглощения исследуемого газа, особенности поведения которой в принципе уже можно анализировать, не применяя подгонку заданного (модельного) типа контура. Такой анализ может выявить, например, асимметрию линий исследуемого спектра.

Следующим этапом обработки, как правило, является определение параметров спектральных линий в результате подгонки выбранного модельного типа контура спектральной линии под зарегистрированный спектр [2, 21–23]. В пакете RELIP предусмотрено использование следующих типов контуров:

а) доплеровский

$$k_D(v) = \sqrt{\ln 2} / (\gamma_D \sqrt{\pi}) \exp(-x^2);$$

б) лоренцевский

$$k_L(v) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \frac{y}{y^2 + x^2};$$

в) фойгтовский

$$k_V(v) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{y^2 + (x-t)^2},$$

где $x = \sqrt{\ln 2} (v - v_0)/\gamma_D$; $y = \sqrt{\ln 2} \gamma_L/\gamma_D$; v_0 – частота центра линии поглощения, γ_L и γ_D – значения ее лоренцевской и доплеровской полуширин (HWHM).

В большинстве случаев для выполнения процедуры подгонки необходимо задать начальные параметры [9, 24, 25]. Такими параметрами являются число линий в спектре, координаты их центров, полуширины и амплитуды (и, при желании, интенсивности).

Поскольку линии поглощения в измеренном спектре могут перекрываться, то не всегда можно визуально определить их число. Для автоматического определения числа линий в спектре (пиков) существуют различные методы. В представляемом пакете использован являющийся наиболее универсальным метод производных (второй и четвертой степени [26]), который позволяет находить число линий в спектре и координаты их центров. Заметим, что при использовании этого метода остается проблема выделения сильно перекрытых или слабых линий на фоне шума.

Для оценки полуширин и амплитуд обнаруженных линий и фоновой составляющей можно использовать, например, соотношения, предложенные для определения параметров изолированной линии [17]:

$$k_0 = A_{\max} \frac{A(v_1) - A(v_2)}{k(v_1) - k(v_2)};$$

$$\beta = A_{\max} \frac{k(v_1) A(v_2) - k(v_2) A(v_1)}{k(v_1) - k(v_2)};$$

$$\gamma_L = \gamma \sqrt{\frac{A_{\max} - 2\beta}{A_{\max}}} \times \left(7,7254 - 6,7254 \sqrt{1 + \frac{0,3195}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{A_{\max}}{A_{\max} - 2\beta} \right) \frac{\gamma_D^2}{\gamma^2}} \right),$$

где $A(v)$ – форма сглаженного контура линии поглощения, нормированная на единицу; A_{\max} – максимальное значение сглаженного контура; $k(v)$ – нормированная форма контура выбранной теоретической модели линии поглощения; k_0 – значение коэффициента поглощения в центре линии; γ – полуширина на уровне $0,5 A_{\max}$ и соответствующие ей значения частот v_1 и v_2 при $A = 0,5 A_{\max}$. Предложенная формула для γ_L получена на основе известного аппроксимационного соотношения В.С. Матвеева [27].

Поскольку форма контура связана с искомыми параметрами линии $\{p_j\}$ нелинейно, то для подгонки выбран метод Левенберга – Маркуарта, который широко применяется для решения сходных задач. При этом параметры находятся из решения системы уравнений [28]:

$$\delta p = (B^T W B + \alpha I)^{-1} B^T W \delta y,$$

где $\delta p_j = p_j - p_{j0}$; $\delta y_i = A_i - k(v_i, p_j)$, $i = 1, \dots, N$; v_i – последовательность частот, на которых произведены измерения спектра A_i ; $k(v_i, p_j)$ – рассчитанный на этих же частотах спектр при начальных значениях параметров $\{p_{j0}\}$; W – матрица весовых коэффициентов, определяемая погрешностью измерений; $B_{ij} = \frac{\partial k_i}{\partial p_j}$; $\alpha > 0$ – параметр, определяемый условиями задачи; I – единичная матрица. Этот метод позволяет найти решение достаточно быстро [28], однако при слишком грубом начальном приближении и/или большом уровне шума найденное решение может оказаться недостаточно точным (т.е. локальным минимумом). Поэтому в предлагаемом пакете есть возможность использовать метод случайного поиска [29], который является модификацией метода полного перебора параметров и всегда позволяет найти устойчивое решение (глобальный

минимум) в заданном интервале, точность при этом определяется шагом перебора. Наряду с упомянутыми двумя методами поиск параметров может осуществляться вручную, основываясь на визуальном сравнении экспериментального и модельного спектров.

Для анализа качества полученного решения производится расчет абсолютной невязки.

Характеристика пакета RELIP

Пакет позволяет решать следующие задачи: 1) сбор и хранение непосредственно результатов измерений и параметров линий, полученных в процессе обработки; 2) первичная обработка результатов измерений (сглаживание, определение базовой линии, центрирование и т.д.); 3) обработка данных методами нелинейной оптимизации, случайного поиска, с целью восстановления параметров линий; 4) визуализация данных измерений и обработки в графическом и табличном виде. Восстанавливаемыми параметрами в пакете являются положение центра линии, ее столкновительная полуширина и интенсивность. Пакет программ создан в среде визуального программирования DELPHI-3 с использованием современной реализации численного языка FORTRAN PS-4 и предназначен для работы в ОС Windows95-98, NT.

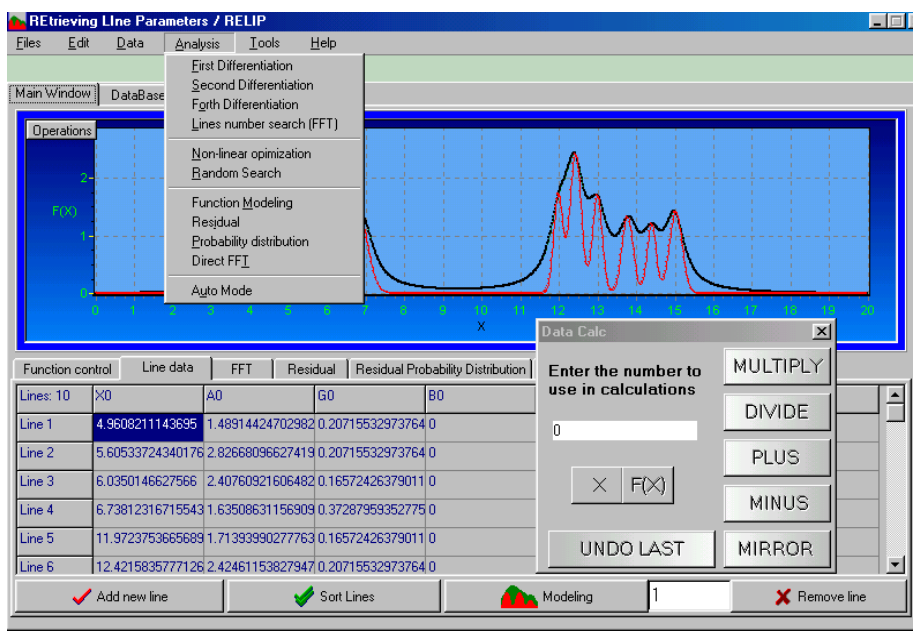
Пакет ориентирован на входной файл в формате dat, состоящий из двух столбцов чисел, первый из которых характеризует частоту (или длину волны, возможно, в относительных единицах), а второй – зарегистрированный ОА-сигнал (также в относительных единицах). Файл впоследствии может быть сохранен (вместе с полученными результатами) во внутренней базе данных пакета RELIP для дальнейшего сравнения и использования результатов при обработке последующих реализаций спектра.

При подгонке модельного контура к экспериментальной зарегистрированной зависимости параметрами являются центр линии поглощения ν_0 , ее лоренцевская полуширина γ_L и амплитуда зарегистрированного сигнала, а ин-

тенсивность линии определяется на конечном этапе путем интегрирования модельного контура с полученной амплитудой в диапазоне $\nu_0 \pm 5\gamma_L$.

Пакет предназначен для работы как с отдельной спектральной линией, так и целым участком спектра, однако если в экспериментальной реализации содержится слишком много линий поглощения, то процедура восстановления требует больше времени и ее результаты не так удобны для анализа, поэтому существует возможность выбирать для обработки отдельные фрагменты экспериментально зарегистрированного спектра, содержащие одну или несколько линий. Перед подгонкой можно отсортировать данные по частоте, усреднить повторы (или заполнить пропуски), перейдя к равномерной сетке по частоте, и удалить неселективную составляющую. Данные могут быть проинтегрированы или проинтегрированы. При необходимости можно провести предварительное сглаживание измеренного спектра. Для удобства графического представления есть возможность изменить масштаб по одной или обеим осям и т.п., преобразовать данные с помощью специализированного калькулятора (DataCalc), который позволяет производить действия со всей последовательностью данных $\{v_i\}$ или $\{A_i\}$ (умножать, делить, складывать и вычитать заданные числа). Кроме того, для работы с отдельными элементами последовательности в пакете имеется обычный инженерный калькулятор.

Выбор начального приближения можно производить автоматически или вручную, непосредственно набирая значения с клавиатуры в соответствующие клетки таблицы базы данных, основываясь на представленном на экране графике. Способ определения параметров вручную является более наглядным, однако если обрабатываемый участок спектра содержит большое количество линий или линии сильно перекрываются, то лучше использовать автоматический режим обработки, который определит количество линий и найденные значения заполнят таблицу базы данных, а на графике совместно с экспериментальными данными появится линия, изображающая расчет по параметрам таблицы.



Пакет программ RELIP и его применение для определения параметров спектральных линий из ОА-измерений

Реализованная в пакете система хранения полученных значений позволяет считывать и обрабатывать одну и ту же последовательность данных несколько раз разными методами и сравнивать результаты между собой. Подгонку можно провести методом Левенберга – Маркуарта или методом случайного поиска. Первый метод хорошо зарекомендовал себя для малого числа параметров (т.е. малого количества обрабатываемых линий) при достаточно точно найденном начальном приближении и при малом уровне шума измерений. Метод случайного поиска требует больше времени, но позволяет определять с приемлемой точностью искомые параметры для более широкого круга экспериментальных данных. Во время работы программы модельный спектр представлен в графическом виде, а его параметры – в таблице (рисунок). Для контроля за точностью обработки рассчитывается невязка. Вычисление плотности вероятности по невязке позволяет делать вывод о наличии некоторой систематической составляющей в измерениях, о неправильно выбранной модели или других проблемах в обработке. В качестве проверки эффективности применения пакета для обработки результатов ОА-измерений выборочно были восстановлены значения полуширины и сдвига нескольких линий поглощения H₂O из экспериментально зарегистрированных спектра и производной спектра ОА-сигнала. Найденные значения в пределах ошибок восстановления совпали с полученными ранее данными [14, 30], наглядность процесса подгонки и анализа результатов делают пакет удобным и надежным средством при определении параметров линий из экспериментально зарегистрированных спектров.

Авторы благодарят В.А. Капитанова и В.В. Лазарева за любезно предоставленные экспериментальные данные и А.В. Грязнова и Е.В. Захаренко за активное участие в развитии пакета RELIP.

1. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
2. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. Т. 3. 247 с.
3. Катаев М.Ю., Мицель А.А. Деп. Изв. вузов. Физика. 1992. № 10. Пер. № 4063–99.
4. www.nicolet.com
5. www.perkin-elmer.com
6. www.spss.com
7. www.mattsonir.com
8. Johns J.W.C. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 125. P. 442–464.
9. Heyner Y., Steier O. et al. Evolution strategies applied to least-squares curve fitting of spectroscopic data // J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer. 1996. V. 56. № 5. P. 769–782.
10. Polyansky O.L., Busler J.R. et al. The emission of hot water in the region between 370 and 930 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176. P. 305–315.
11. Ram R.S., Bernath P.F. Fourier transform IR emission spectroscopy of ND and PH // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 176. P. 329–336.

12. Schreier F., Schimpf B., and Birk M. FITMAS – least squares fitting of molecular line parameters from high resolution FTIR spectra // XIII Colloc. on High Res. Mol. Spectrosc. Riccione, 1993.
13. Kataev M.Yu., Nikiforova O.Yu. The RELIP software for the photo-acoustic spectroscopy data processing // XIII International Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk. July 4–6, 1999.
14. Капитанов В.А., Катаев М.Ю., Никуфорова О.Ю. Восстановление коэффициентов сдвига и уширения из измерений производной контура линии поглощения с двухволновым лазером // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 7. С. 926–932.
15. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
16. Быков А.Д., Капитанов В.А. и др. Регистрация и анализ полосы поглощения 5ν₃ HD¹⁶O // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 2. С. 151–163.
17. Катаев М.Ю., Лазарев В.В., Никуфорова О.Ю., Пташник И.В. Применение сплайн-функций для обработки результатов измерений полуширины и сдвига спектральных линий // Тез. докл. I Межресп. симп. «Оптика атмосферы и океана». Томск, 1994. С. 32.
18. Jiyao X., Yingjian W. Deconvolution method of atmospheric absorption spectra // JQSRT. 1992. V. 48. № 4. P. 419–426.
19. Kataev M.Yu., Mitsel' A.A., Nikiforova O.Yu., Fedorov V.A. Retrieval of an absorption line contour from measurements of its derivative with the PA-spectrometer with a two-frequency laser // SPIE Proc. 1996. V. 3090. P. 319–322.
20. Madden H.H. Comments on the Savitzky–Golay convolution method for least-squares fit smoothing and differentiation of digital data // Analyt. Chem. 1978. V. 50. № 9. P. 1383–1384.
21. Avetisov V.G., Nadezhinskii A.N., Khusnutdinov A.N., Omarova P.M., Zyrianov M.V. Diode laser spectroscopy of water vapor in 1.8 μm: line profile measurements // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. № 2. P. 326–334.
22. Grossman B.E., Browell E.W. Spectroscopy of water vapour in the 720 nm wavelength region: line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of linewidths and shifts // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264–294.
23. Grossman B.E., Browell E.W. Line-shape asymmetry of water vapor absorption lines in the 720-nm wavelength region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1991. V. 45. P. 339–348.
24. Premoli A., Rastello M.L. A mixed linear/nonlinear least-squares method for determining line parameters from noisy spectra // Appl. Spectr. 1989. V. 43. № 3. P. 539–566.
25. Benner D.C., Rinsland C.P., Devi V.M. et al. A multispectrum nonlinear least squares fitting technique // JQSRT. 1995. V. 53. № 6. P. 705–721.
26. Fleissner G., Hage W., Hallbrucker A. et al. // Improved curve resolution of highly overlapping bands by comparison of fourth-derivative curves // Appl. Spectr. 1996. V. 50. № 10. P. 1235–1243.
27. Матвеев В.С. Приближенное описание коэффициента поглощения и ширины спектральной линии для контура Фойгта // ЖПС. 1972. Т. 16. 228 с.
28. Деннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решение нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. 440 с.
29. Алгоритмы и программы случайного поиска / Под ред. Л.А. Растрьгина. Рига: Знание, 1969. 372 с.
30. Катаев М.Ю., Лазарев В.В., Никуфорова О.Ю., Пташник И.В. Автоматизация определения полуширины и сдвига спектральной линии поглощения из оптико-акустических измерений // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 9. С. 1297–1300.

M.Yu. Kataev, O.Yu. Nikiforova. RELIP software and its application to retrieval of the spectral line parameters from photo-acoustic measurement data.

RELIP software is described for retrieval of absorption line parameters from photoacoustic measurement data on spectrum or its frequency derivative. The main functions of the software are listed to be used in preliminary processing of experimental data, line parameters retrieval, and analysis of results.