

# МЕТОД АВТОМАТИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕРЕХОДОВ ВО ВРАЩАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛЫ

Б. А. Андреев, А. В. Буренин,  
А. Ф. Крупнов и С. М. Шапин

Описывается метод автоматической идентификации переходов во вращательном спектре молекулы. В основу положен регулярный алгоритм последовательного лавинообразного отождествления переходов, который использует грубые начальные оценки модельных параметров с указанием их точности, непрерывную запись исследуемого спектра в широком диапазоне частот и один начальный идентифицированный переход. Дается способ поиска идентификации начального перехода. В качестве иллюстрации приводятся результаты применения метода к расшифровке непрерывной записи вращательного спектра  $\text{CO}_2$  в диапазоне частот 260—370 ГГц.

Развитие молекулярной спектроскопии высокого разрешения позволило получать непрерывные записи спектров поглощения молекул, содержащие сотни и тысячи линий. Использование этих записей для решения широкого круга задач — определение параметров молекул, отыскание в наблюдаемом спектре переходов, не описываемых исходной моделью молекулы, проведение химического и изотопного анализа и т. д. — начинается с наиболее трудоемкого этапа идентификации спектра, т. е. определения квантовых чисел начального и конечного энергетических состояний для тех наблюдаемых переходов, которые описываются выбранной моделью молекулы. Большое количество экспериментальных данных, содержащееся в записи спектра, делает актуальной задачу построения достаточно общего и удобного для автоматизации метода идентификации. К настоящему времени наиболее далеко в этом отношении продвинуты методы, использующие диаграммы Лумиса—Вуда [1]. Однако их эффективность падает при переходе от спектров линейных молекул и молекул типа симметрического волчка к спектрам наиболее распространенных молекул типа асимметрического волчка. В настоящей работе излагается метод идентификации переходов во вращательном спектре молекулы любого из указанных выше типов. В основу положен легко автоматизируемый регулярный алгоритм, использующий грубые начальные оценки модельных параметров с указанием их точности, непрерывную запись вращательного спектра в достаточно широком диапазоне частот, позволяющую наблюдать его общую структуру, и один начальный идентифицированный переход. В сочетании со способом поиска идентификации начального перехода данный алгоритм полностью решает поставленную задачу.

## 1. Схема действия алгоритма лавинообразного отождествления переходов

Предположим, что: а)  $x_1, y_1; x_2, y_2 \dots$  — набор экспериментально измеренных частот и интенсивностей наблюдаемых переходов, причем случайные величины  $x_i$  и  $y_i$  независимы и распределены по нормальному

закону; б) часть этих переходов описывается в рамках некоторой теоретической модели, характеризующейся набором  $s$  феноменологических параметров  $(A_1, A_2, \dots, A_s) = A$ ; в)  $A^0$  — исходная оценка параметров модели. Величины  $A_1^0, \dots, A_s^0$  независимы и распределены по нормальному закону; г)  $\xi_1(A), \eta_1(A); \xi_2(A), \eta_2(A) \dots$  — теоретические значения частот и интенсивностей переходов.

Необходимо каждому описываемому в рамках теоретической модели переходу поставить в соответствие его теоретический аналог. Попытка использовать исходные оценки модельных параметров непосредственно при расчете спектра в прямой задаче и идентифицировать наблюдаемые переходы, сравнивая их частоты и интенсивности с частотами и интенсивностями теоретических переходов, не приведет, как правило, к успеху вследствие большой погрешности в предсказании всех теоретических частот. Таким образом, для проведения идентификации необходимы дополнительные условия.

В последней модификации метода, использующего построение диаграмм Лумиса—Вуда, частоты всех рассчитанных по параметрам  $A^0$  переходов располагаются в соответствии с заранее заданным правилом изменения совокупности квантовых чисел  $J, K_{-1}, K_{+1}$  для начального (или конечного) энергетического состояния и разностей  $\Delta J, \Delta K_{\pm 1}$ , характеризующих переход. Данные числа называются в оригинале [1] «параметрами порядка». После упорядочивания переходов строится массив разностей между каждой расчетной частотой и ближайшими экспериментальными. Если параметры  $A^0$  незначительно отличаются от правильных значений и правило изменения «параметров порядка» выбрано удачно, то ожидается, что отклонения экспериментальных частот от их теоретических аналогов будут иметь некоторую простую систематическую зависимость от «параметров порядка», что и приводит в ряде случаев к установлению правильной идентификации. Отметим, что выбор правила изменения «параметров порядка» и выделение в массиве разностей серий с достаточно простым законом изменения в общем случае далеко не тривиальны.

В настоящей работе в качестве дополнительного условия принимается, что известна идентификация хотя бы одного экспериментально наблюдаемого перехода. В этом случае, используя критерий максимального правдоподобия, можно сформулировать требование на модельные параметры в виде [2]

$$\varphi(A) = \sigma^2 \left\{ \sum_{i_k=1}^n \left[ \frac{x_{i_k} - \xi_{i_k}(A)}{\sigma_{i_k}} \right]^2 + \sum_{i=1}^s \left[ \frac{A_i^0 - A_i}{\sigma_i} \right]^2 \right\} = \min. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_{i_k}^2$  и  $\sigma_i^2$  — дисперсии случайных величин  $x_{i_k}$  и  $A^0$  соответственно; сумма по индексу « $i_k$ » берется только по идентифицированным переходам<sup>1</sup> и  $\xi_{i_k}$  — теоретический аналог экспериментально измеренной частоты  $x_{i_k}$  ( $i_k = f(i_l)$ );  $\sigma^2 = 1 \left\{ \sum_{i_k=1}^n (1/\sigma_{i_k})^2 + \sum_{i=1}^s (1/\sigma_i)^2 \right\}$  — нормировочная константа; члены, пропорциональные  $(y_{i_k} \cdot \eta_{i_l})^2$ , отсутствуют, так как точность измерения интенсивностей переходов во вращательном спектре молекулы на 4–6 порядков уступает точности измерения частот.

При явной недостаточности частоты одного идентифицированного перехода, в этом случае, для уточнения всех модельных параметров хорошо фиксируется одна их линейная комбинация вида

$$g_i^{(1)}(A_i - A_i^0) = C_1, \quad (2)$$

где  $g_1$  — некоторый ортонормированный вектор в пространстве параметров ( $|g_1| = 1$ ), а  $C_1$  — случайная нормально распределенная величина. Это соответствует выделению в пространстве параметров направ-

<sup>1</sup> При отсутствии идентифицированных переходов мы получаем тривиальное решение уравнения (1), а именно исходные оценки модельных параметров.



честве теоретической модели использовалась модель нежесткого асимметрического волчка, содержащая 9 параметров (3 вращательные и 6 центробежных констант). Начальными данными для решения обратной задачи на первом этапе были: вращательные постоянные, отличающиеся от истинных значений на относительную величину порядка  $10^{-2}$ ; центробежные постоянные, равные нулю, и частота идентифицированного перехода  $10_{1,9}-11_{2,10}$  в спектре основной изотопической разновидности молекулы  $S^{32}O_2^{16}$  в основном колебательном состоянии, равная  $323046.4 \pm 0.2$  МГц.<sup>2</sup> Расчет спектра в прямой задаче позволил выделить переходы  $4_{1,3}-5_{2,4}$ ,  $6_{1,5}-7_{2,6}$ ,  $8_{1,7}-9_{2,8}$ ,  $12_{1,11}-13_{2,12}$ ,  $14_{1,13}-15_{2,14}$ , принадлежащие

Идентификация перехода	Расчетная частота, МГц	-2	-1	0	1	2
$4_{1,3}-5_{2,4}$	$240\,873 \pm 740$			[ 1 ]		
$6_{1,5}-7_{2,6}$	$271\,079 \pm 620$			[ 2 ]		1 3
$8_{1,7}-9_{2,8}$	$298\,464 \pm 400$	5	1	[ 3 ]	5	3
$10_{1,9}-11_{2,10}$	$323\,026.4 \pm 0.2$		1 1	[ 4 ]	3	
$12_{1,11}-13_{2,12}$	$344\,914 \pm 670$		1	[ 1 ] [ 5 ]	1	6 9
$14_{1,13}-15_{2,14}$	$364\,532 \pm 1700$	[ 7	33	1	[ 6 ]	
		-2	-1	0	1	( $\nu_3 - \nu_T$ ), зГц

Рис. 2. Диаграмма разностей между расчетными частотами ( $\nu_T$ ) и ближайшими к ним экспериментальными ( $\nu_{\text{э}}$ ).

Скобками ограничены интервалы погрешностей  $\nu_T$ . Цифрами обозначены относительные интенсивности наблюдаемых переходов. Простое систематическое изменение разностей ( $\nu_{\text{э}} - \nu_T$ ) и одинаковый порядок интенсивностей позволяют отождествить отмеченные (1—6) переходы с расчетными, приведенными слева.

к одному классу с начальным, поскольку их частоты определены с наибольшей точностью. На рис. 1 приведены участки записи спектра вблизи рассчитанных частот переходов данного класса. Можно уверенно отождествить экспериментальные переходы  $298576.2 \pm 0.2$  и  $271528.9 \pm 0.2$  МГц с расчетными  $8_{1,7}-9_{2,8}$  ( $\nu_T = 298464 \pm 400$  МГц) и  $6_{1,5}-7_{2,6}$  ( $\nu_T = 271079 \pm 620$  МГц), учитывая одинаковый порядок интенсивности. По результатам расчета для переходов данного можно построить диаграмму разностей между теоретическими и ближайшими к ним экспериментальными частотами, аналогичную [1], но с указанием погрешностей теоретических частот, дающих естественный критерий правильного отождествления (рис. 2).

Уменьшение точности предсказания частот переходов в данном классе происходит, разумеется, потому, что частоты их определяются все более отличными комбинациями параметров по сравнению с (2), т. е. направления, фиксируемые в пространстве параметров переходами одного класса, хотя и близки, но не совпадают. Именно поэтому после идентификации переходов класса и приписывания им уже экспериментальных значений

<sup>2</sup> Используемая программа для ЭВМ, реализующая решение обратной задачи, работала не с функционалом (1), а только с первой его частью, при этом вероятностные свойства начальных оценок параметров не учитывались. Смещения в подпространстве, ортогональном направлению, выделенному одной экспериментальной частотой, ограничивались не точностью начальных оценок параметров, а просто выбирались значительно большими, чем для выделенного направления (в данном конкретном случае на 4 порядка).

шие итерационные алгоритмы [6] поиска ортонормированной системы собственных векторов  $\{|g_n\rangle\}$  и соответствующих им собственных значений  $\{\lambda_n\}$ .<sup>3</sup> Решение уравнения (1.П) искалось в виде

$$|a\rangle = c_n |g_n\rangle. \quad (2.П)$$

Можно показать для коэффициентов разложения « $c_n$ » следующее: а)  $c_n = \langle t_n | y_n \rangle / \lambda_n$  ( $\lambda_n \neq 0$ ); б) коэффициенты « $c_n$ » являются нормально распределенными статистически независимыми величинами с дисперсиями  $\sigma^2 / \lambda_n$ . Величина « $c_n$ », соответствующая  $\lambda_n \neq 0$ , фиксирует некоторую линейную комбинацию модельных параметров. Действительно, из (2.П) следует

$$c_n = \langle g_n | a \rangle = g_p^{(n)} a_p. \quad (3.П)$$

Такие линейные комбинации модельных параметров будем называть «определимыми». В том случае, когда используется функционал типа (1), все  $\lambda_n \neq 0$ , т. е. все линейные комбинации являются определимыми. В результате мы получаем однозначный набор модельных параметров в виде (2.П). Поскольку в общем случае направления собственных векторов отнюдь не совпадают с направлениями координатных осей, то между случайными величинами « $a_k$ » существует корреляционная связь

$$B = |a - \bar{a}\rangle \langle a - \bar{a}| = \sum_n (\sigma^2 / \lambda_n) |g_n\rangle \langle g_n|. \quad (4.П)$$

При решении прямой задачи важную роль играет оценка дисперсии определяемых характеристик спектра, связанная с ошибками в определении модельных параметров (особенно оценка дисперсии частот спектральных линий). Данная величина характеризует степень доверия к расчету. Можно показать, что

$$(\xi_i - \bar{\xi}_i)^2 = \langle \alpha^{(i)} | B | \alpha^{(i)} \rangle,$$

т. е.  $(\Delta \xi_i)^2$  существенно зависит от недиагональных элементов матрицы корреляции.

#### Литература

- [1] T. Nakagawa. 3<sup>rd</sup> Colloquium on high resolution molec. spectr, Abstracts of papers, Tours, 1973; T. Nakagawa, I. Overend. J. Molec. Spectr. 1975.
- [2] Ю. В. Линник. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Физматгиз, М., 1962.
- [3] С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. П. Казаков, Е. Н. Карякин, А. Ф. Крупнов. Письма в ЖЭТФ, 18, 285, 1973.
- [4] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [5] А. В. Буренин, А. Ф. Крупнов, А. Б. Ягнетинский. Изв. вузов, радиофизика, 17, № 8, 1974.
- [6] Общие вопросы программирования, вып. 3. Алгоритмы, под общей ред. М. И. Агеева, ВЦ АН СССР, 1966.

Поступило в Редакцию 6 июня 1974 г.

<sup>3</sup> При практических применениях данного метода в целях уменьшения величины  $\lambda_{\max} / \lambda_{\min}$  полезно так отнормировать параметры « $a_k$ », чтобы диагональные элементы оператора  $V$  были одного порядка.