

О.К. Войцеховская, В.Е. Зуев, Вл.Г. Тютерев

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ АТМОСФЕРЫ

В работе обсуждаются современное состояние и перспективы развития многоцелевой и многофункциональной информационной системы по молекулярной спектроскопии атмосферы. Определены требования, предъявляемые к программным комплексам, осуществляющим накопление, хранение, обработку спектральной информации и реализацию математических моделей расчета спектральных характеристик атмосферных газов.

Рассмотрены основные функциональные возможности и области применения системы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения благодаря созданию широкополосных фурье-спектрометров, лазерных перестраиваемых спектрометров, новой техники в микроволновом диапазоне, а также новым возможностям в исследовании высоковозбужденных состояний, возникшим в связи с развитием флуоресцентной, внутривибрационной спектроскопии, спектроскопии двойного резонанса и т. д., привело к лавинообразному росту информации по параметрам спектральных линий.

Экспериментально исследованные линии в спектрах только атмосферных газов и типичных загрязнителей атмосферы исчисляются сотнями тысяч. Помимо этого существуют многочисленные расчетные данные, основанные на различных теоретических моделях и обладающие различной степенью достоверности.

В этих условиях создание атласов спектральных линий, банков спектроскопической информации и автоматизированных информационных систем является необходимым этапом для обеспечения возможности достаточно полного использования результатов спектроскопии в прикладных задачах. Информационные системы первого поколения были ориентированы на формирование баз параметров спектральных линий (ПСЛ) и разрабатывались в связи с необходимостью систематизации и анализа накопленных в литературе данных по спектрам поглощения [1–2].

Создание «баз рекомендованных значений параметров спектральных линий» высокого уровня требует:

- эффективного обеспечения хранения, систематизации и оперативного доступа к соответствующей информации;
- проведения селекции разнородных данных и автоматизированного контроля их достоверности;
- обеспечения возможности экстраполяции данных по ПСЛ на экспериментально не исследованные диапазоны со статистически достоверной оценкой точности.

Подчеркнем, что при компилятивном подходе к формированию ПСЛ возможности решения двух последних задач крайне ограничены. Отсюда следует, что информационная система, формирующая базы ПСЛ и отвечающая перечисленным выше требованиям, должна содержать программные блоки обработки спектроскопической информации, решения прямых и обратных спектроскопических задач, статистического анализа и т. д.

Способ организации системы, при котором «потребитель» имеет доступ только к базе рекомендованных значений ПСЛ, записанной в виде таблиц на магнитных носителях либо на бумаге (будем называть далее такие информационные системы закрытыми), существенно ограничивает возможности использования богатой информации, содержащейся в спектрах молекул, поскольку предусмотреть заранее в базах ПСЛ потребности всех разнообразных конкретных задач представляется нереальным. В особенности ограничены возможности использования таких систем в фундаментальных исследованиях по спектроскопии, в частности для получения информации о потенциале взаимодействия ядер и электрооптических характеристиках.

Развитие этого направления приводит к постановке новой задачи – создания информационных систем спектроскопии высокого разрешения широкого назначения, которые можно условно назвать информационными системами второго поколения.

Речь идет о многоцелевой и многофункциональной информационной системе открытого типа, которая может быть использована для автоматизации фундаментальных исследований в области спектроскопии, физики и химии молекул и в разнообразных прикладных задачах.

В этой работе мы рассмотрим некоторые проблемы создания такой системы, а также отдельные ее элементы и связи, разработанные и программно реализованные в ИОА СО АН СССР [3–6].

II. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ВОЗМОЖНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ «ИДЕАЛЬНОЙ» СИСТЕМЫ

А. Общая структура системы

Принципиальная схема многофункциональной информационной системы, предназначенной для проведения как прикладных исследований, так и исследований собственно в области молекулярной спектроскопии и физики молекул, изображена на рис. 1. В ней выделены три основных уровня.

Первый уровень связан с формированием, хранением, систематизацией ПСЛ, классификацией источников, организацией выборки по требуемым характеристикам.

Второй уровень соответствует организации обработки спектроскопической информации, включающей блоки программной реализации обратных спектроскопических задач, статистического анализа, синтеза информации и оценки достоверности данных.

Третий уровень отвечает реализации математических моделей, описывающих проявления внутримолекулярных взаимодействий в спектрах и их связь с фундаментальными характеристиками молекул в виде программных средств.

Ряд элементов на рис. 1 представляют собой отдельные сложные подсистемы с развитой структурой и специфической формой организации. Исторически часть из них разрабатывалась независимо для решения различных задач спектроскопии и доведена до уровня уникальных программных комплексов, не имеющих аналогов, как например, система аналитических вычислений (САВ) [7, 9].

Для эффективного использования заложенного в них потенциала необходимо обеспечить стыковку всех компонентов системы и их совместное или последовательное функционирование с помощью общей системы управления, что является одной из наиболее сложных в техническом отношении задач.

Б. Блок математических моделей

Блок математических моделей, описывающих проявления внутримолекулярных взаимодействий в спектрах, играет центральную роль в рассматриваемой системе, поскольку фактически определяет уровень теоретической обоснованности статистической обработки экспериментальных данных и возможность экстраполяции данных на неисследованные диапазоны.

Кроме того, выбор модели в принципе определяет связь между экспериментальными ПСЛ и структурными, силовыми и электрооптическими характеристиками молекул. Корректная, с физической и математической точек зрения, модель позволяет найти наиболее близкие к истинным значения молекулярных констант, составляющих содержание архивных модулей.

Идеальная модель должна удовлетворять следующим условиям:

- а) достаточно полно учитывать физические взаимодействия в рассматриваемой квантовой системе;
- б) обеспечивать воспроизведение экспериментальных ПСЛ на уровне экспериментальной точности с числом варьируемых параметров, намного меньшим числа обрабатываемых данных;
- в) параметры должны быть стабильными, статистически надежно определяемыми и не иметь сильных корреляций;
- г) модель должна иметь корректное асимптотическое поведение и обеспечивать разумную экстраполяцию (предсказание) на не участвующие в обработке ПСЛ;
- д) расчеты должны быть устойчивыми;
- е) если модель формулируется с использованием последовательных приближений, то соответствующие разложения должны быть сходящимися.

Математической основой для формулировки теоретических моделей молекулярной спектроскопии служит аппарат эффективных гамильтонианов [10–12]. Для каждого электронного или колебательного состояния либо группы сильно взаимодействующих близко расположенных состояний записывается эффективный гамильтониан H^{eff} , форма которого и зависимость от динамических переменных определяется типом состояния, его симметрией, кратностью вырождения, характером резонансных взаимодействий и т.д.

Задачи, связанные с формированием блока моделей, разделяются на два этапа. Наиболее серьезные трудности, в особенности для высоковозбужденных состояний, представляет создание теоретических моделей, в достаточно хорошем приближении удовлетворяющих пп. а–е.

Эти задачи выходят за рамки информационных и составляют предмет фундаментальных исследований в области молекулярной спектроскопии. Тем не менее для обеспечения эффективного функционирования системы их необходимо решать.

Следующим этапом является программная реализация теоретических моделей в виде пакетов программ, связанная с нахождением собственных значений эффективных гамильтонианов H^{eff} (уровней энергии), собственных функций и матричных элементов переходов. Трудности здесь носят преимущественно технический характер.

Рассмотрим типичные проблемы, характерные для первой группы задач.

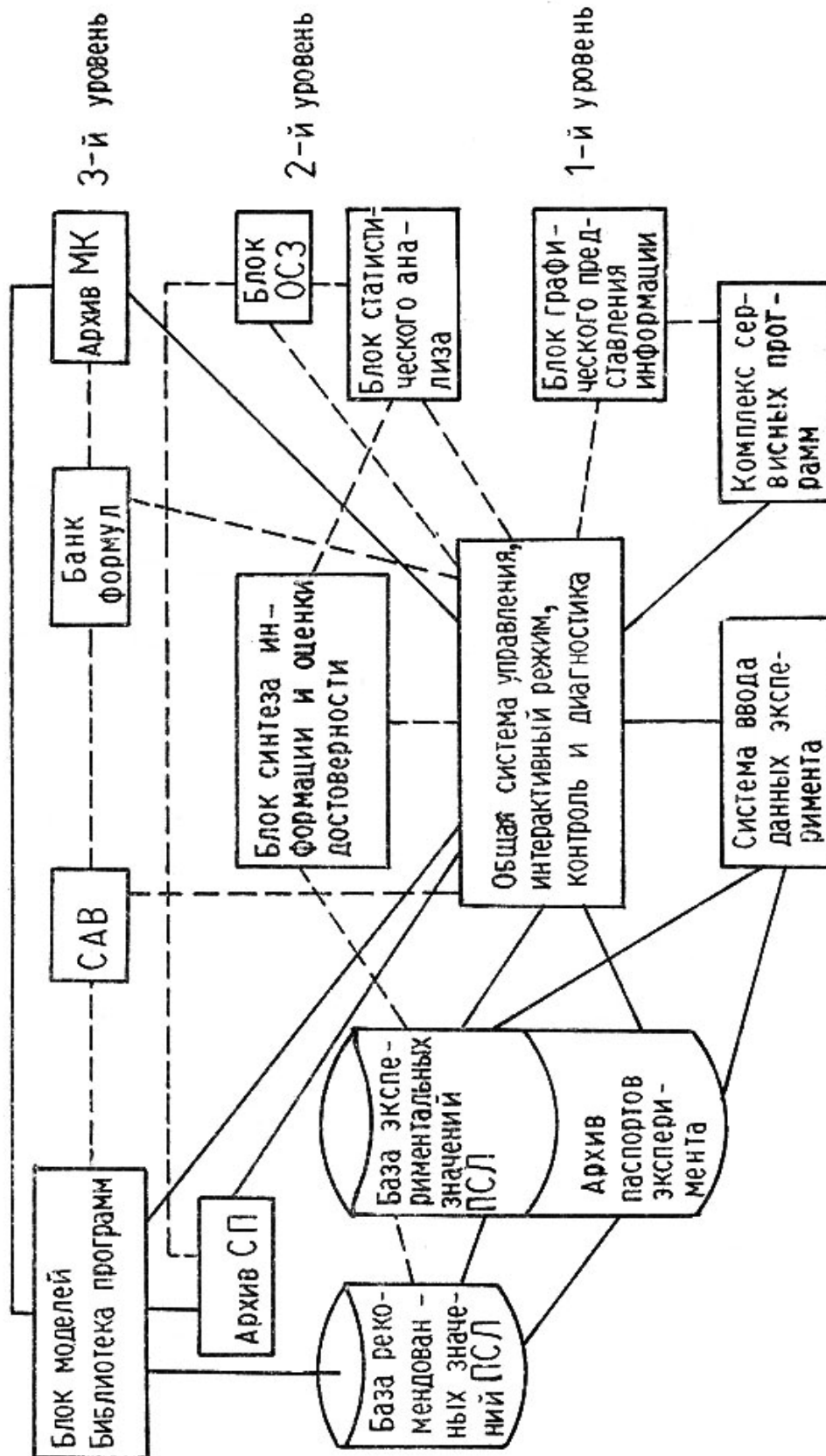


Рис. 1. Принципиальная схема многофункциональной информационной системы по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Обозначения: САВ – система аналитических вычислений. Блок ОСЗ – блок обратных спектроскопических задач. ПСЛ – параметры спектральных линий. СП – спектроскопические параметры. МК – молекулярные константы; ——— реализованные связи; - - - - - проект

1. Проблемы однозначной определенности параметров, возникающие при формировании архивов спектроскопических параметров (СП)

Эти вопросы связаны с обеспечением условия п. 6 и наиболее актуальны в случае вырожденных и резонансно взаимодействующих колебательных состояний. В табл. 1 в качестве иллюстрации приведены два эквивалентных, с точки зрения описания экспериментальных спектров, набора спектроскопических параметров $t_{4,4}^{\Omega(k,\Gamma)}$ для трижды вырожденного состояния (0001) метана. Они получены на основе традиционной феноменологической модели, в рамках которой в эффективный гамильтониан включаются все неприводимые тензорные операторы, разрешенные по симметрии. Сравнение этих наборов СП показывает сильные различия, касающиеся знаков и порядков величин, и они представляются на первый взгляд взаимоисключающими. Причиной противоречий такого рода является некорректность традиционно используемых в литературе теоретических моделей решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ). Они содержат больше параметров, чем можно в принципе однозначно восстановить из экспериментальных данных. Большая часть СП зависит от «ориентации» собственного базиса H^{eff} , являющейся экспериментально не наблюдаемой характеристикой, и не могут рассматриваться как константы для данного колебательного состояния [14–16]. Неоднозначность СП является еще более выраженной при наличии случайных резонансов. На рис. 2 приведено число «стабильных» и однозначно невозможных СП, специфических для диады тетраэдрических молекул XU_4 , в зависимости от порядка разложения Ω . Для 6-го порядка, используемого для описания Фурье–спектров метана, 93% параметров типа r^2J^Ω однозначно неопределимы из спектра («нестабильными» являются все СП за исключением колебательных частот и двух кориолисовых постоянных). Ясно, что содержание архивов СП, сформированных на основании моделей такого рода (то есть на основании большинства литературных данных) не имеет никакого физического смысла.

Таблица 1

Существенно различные наборы спектроскопических параметров типа $t_{4,4}^{\Omega(k,\Gamma)}$ и инвариантных комбинаций параметров W_i полосы ν_4 CH_4 , соответствующие одинаковой точности описания экспериментальных данных при феноменологическом способе задания модели [14]

Параметры Ω (к, Г)	Эквивалентные наборы	
	I	II
4 (2E)	27,51 (30)	18,15 (29)
4 (2F ₂)	—5	5
4 (4E)	—0,02 (47)	15,08 (45)
4 (4F ₂)	—7,79 (31)	2,64 (30)

Инвариантные комбинации		
W_1	15,87	16,29
W_2	20,71	20,45
W_3	—15,72	—15,58

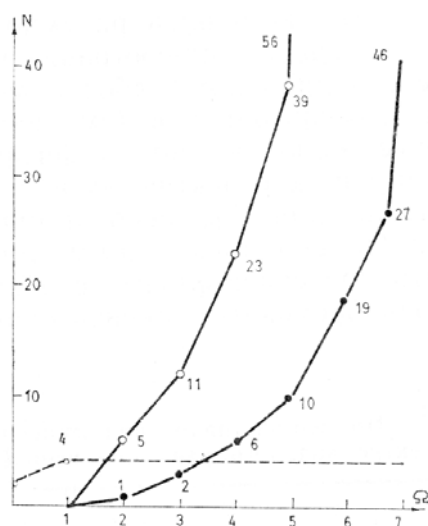


Рис. 2. Количество однозначно определяемых (—•—•—) и однозначно невозможных из экспериментальных данных (—○—○—) параметров типа r^2J^Ω для диады резонирующих состояний тетраэдрических молекул XU_4 в различных приближениях, (—•—•—) число степеней свободы, определяющих неоднозначность СП

Устранение неоднозначности моделей осуществляется с помощью теории редукции эффективных гамильтонианов [13–16]. Для вырожденных и резонирующих состояний теория редукции развита в ИОА СО АН СССР в сотрудничестве с МГУ [16] и внедрена в практику обработки спектров в совместных работах ИОА СО АН СССР и Дижонского университета (Франция) [14, 15], что позволило впервые получить спектроскопические константы для ряда возбужденных состояний высокосимметричных молекул. Альтернативным подходом является метод инвариантных параметров [14–16] (см. пример в табл. 1).

2. Проблемы, возникающие при экстраполяции данных и теоретическом предсказании спектров

Наиболее серьезными эти проблемы являются для нежестких молекул и радикалов (H_2O , CH_2 , H_3^+ , ...), для которых разложения эффективного вращательного гамильтониана по степеням углового

момента J_α являются плохо сходящимися или расходящимися, и пп. б, г, е исключительно сложно выполнить.

Традиционная полиномиальная модель (уотсоновская [13] в случае асимметричных волчков) имеет резко выраженное неправильное асимптотическое поведение в каждом конечном приближении при $J \rightarrow \infty$, и не дает сколько-нибудь разумной экстраполяции на высокие значения J (см. в качестве иллюстрации колонку «а» в табл. 2). Основной задачей здесь является разработка методов улучшения сходимости эффективных гамильтонианов (см., например, [17–20]). Решение этой задачи существенно зависит от физики внутримолекулярных взаимодействий. Одним из перспективных направлений является метод производящих функций для H_{rot} , неполиномиальных по J_α [18] и метод редуцированных Паде-аппроксимантов. Эти методы позволяют существенно улучшить предсказательные свойства модели (см. колонку «б» в табл. 2) с одновременным уменьшением количества подгоночных параметров.

Таблица 2

Пример экстраполяции экспериментальной информации по центрам линий в спектре водяного пара при использовании различных математических моделей [20]

Квантовые числа вращательных переходов						Погрешности экстраполяции $\Delta\nu$ на вращательные переходы H_2O с $J \geq 10$, в cm^{-1}	
J	K_a	K_c	$\leftarrow J'$	K_a'	K_c'	(а)	(б)
11	7	5	11	0	11	0,031	0,002
11	9	3	11	7	5	— 0,064	0,000
11	11	0	11	10	1	— 0,205	—0,015
12	5	8	11	4	7	0,074	0,009
12	7	5	11	6	6	0,334	—0,002
12	9	3	11	8	4	0,468	0,005
12	12	1	11	11	0	— 2,171	—0,015
13	7	7	13	6	8	1,033	—0,004
13	8	5	12	8	4	2,838	0,002
13	10	3	12	9	4	3,162	0,001
13	13	0	12	12	1	— 11,246	0,009
14	9	5	13	8	6	19,216	0,030
14	10	4	13	9	5	21,313	0,028
14	14	1	13	13	0	— 48,115	0,089
14	14	0	13	13	1	— 48,115	0,089
15	11	4	14	10	5	60,809	0,042
15	12	3	14	11	2	29,502	—0,016
15	14	1	14	13	2	—177,462	0,068

Примечание. В обоих случаях (а) и (б) экстраполяция проводилась, исходя из обработки вращательного спектра H_2O с $J \leq 10$: (а) — стандартная уотсоновская модель с 35 параметрами [13]; (б) — неполиномиальная по угловому моменту модель, предложенная в ИОА СО АН [19, 20] с 24 параметрами. $\Delta\nu$ — разность между вычисленными и экспериментальными значениями центров линий.

В. Система аналитических вычислений на ЭВМ

Особенность спектроскопии высокого разрешения состоит в том, что для интерпретации экспериментальных спектроскопических результатов требуется привлекать высокие порядки теории возмущений. Для того чтобы связать СП с потенциалом взаимодействия ядер, необходимо проводить исключительно громоздкие расчеты, выходящие за рамки «ручных» вычислений. В то же время такого рода соотношения важно иметь в аналитическом виде для того, чтобы решать обратную спектроскопическую задачу (то есть извлекать информацию о структуре и внутримолекулярных взаимодействиях из спектров) без неконтролируемых потерь точности.

Наиболее эффективными для решения этих задач являются САВ, которые представляют собой специализированные системы программ, позволяющих на ЭВМ имитировать все выкладки, проводимые человеком при выводе формул «на руках». Первая САВ в молекулярной спектроскопии, позволяющая организовать вычисления таким образом, что формулы для СП молекул как функции от масс, конфигурации, параметров потенциала выводятся непосредственно на ЭВМ, разработана в ИОА СО АН совместно с ВЦ СО АН СССР [7, 8]. Основными функциями САВ в информационной системе являются: формирование «банка аналитических соотношений» (банка формул) для спектроскопических параметров, который должен быть связующим звеном между архивом СП и архивом молекулярных констант (МК), и построение математических моделей в высоких приближениях теории возмущений.

Формирование банка формул полностью закончено для двухатомных молекул (синглетные электронные состояния). Он содержит аналитические соотношения типа $СП = f(МК)$, аналитическую реализацию 2-го этапа ОСЗ, т.е. обратные соотношения типа $МК = \phi(СП)$ для всевозможных функ-

циональных форм разложения потенциала с различной асимптотической зависимостью и замкнутые соотношения между изотопически инвариантными параметрами [8, 9].

Использование последних соотношений дает, в частности, уникальную возможность проводить предсказания колебательных СП и колебательных энергий молекулы, исходя из данных только по чисто вращательным переходам.

Двухатомная версия САВ использована для формулировки корректной модели одновременной обработки спектров различных изотопических модификаций [8, 9]. Такая обработка позволяет, в частности, выделить вклады в колебательно-вращательные энергии молекул, обусловленные адиабатическими поправками и неадиабатическими взаимодействиями, без проведения квантовохимических расчетов.

Многоатомная версия САВ в формализме неприводимых тензорных операторов используется в настоящее время в ИОА СО АН СССР для построения редуцированных гамильтонианов [21] тетраэдрических молекул в высоких приближениях. Для решения этой задачи, и в особенности задачи нахождения инвариантных параметров, не существует никакой реальной альтернативы САВ.

Г. Подсистема обработки экспериментальных данных и статистического анализа

Блок ОСЗ предусматривает возможность решения двух качественно различных этапов обратной задачи: получение значений спектроскопических параметров из экспериментально зарегистрированного спектра и определение молекулярных констант из СП. Подчеркнем необходимость использования в блоке ОСЗ эффективных «минимизаторов», обеспечивающих быструю сходимость решения даже в тех случаях, когда H^{eff} нелинейно зависит от варьируемых параметров.

Блок статистического анализа, помимо стандартного аппарата распространения ошибок и расчета корреляционных матриц, должен в идеале корректно оценивать ошибку модели. В последнее время уже появились удачные работы, позволяющие достигнуть прогресса в решении этой весьма сложной задачи, например, [22].

Блок синтеза информации и оценки достоверности данных выполняет следующие функции. При совместной обработке разнородных спектров из различных спектральных интервалов, например, основных и «горячих» полос поглощения в ИК диапазоне, спектров двойного резонанса, микроволновых спектров, спектров комбинационного рассеяния, существует принципиальная возможность получения «синтетических спектров», содержащих взаимодополняющую информацию из различных экспериментальных источников и являющихся более полными и точными, чем каждый экспериментальный спектр, взятый в отдельности [22]. Например, добавление в обработку данных по микроволновым спектрам позволяет в ряде случаев разрешить колебательно-вращательную структуру, которая в ИК спектрах скрыта уширением контура спектральных линий.

Основанный на этом подходе метод формирования базы рекомендованных значений ПСЛ является, несомненно, более прогрессивным по сравнению с обычно практикуемыми методами, основанными на селекции данных по некоторому критерию, «выбраковке», арифметическом усреднении и т.д., однако требует для своей реализации программного обеспечения более высокого уровня по сравнению с информационными системами первого поколения. Необходимым условием реализации этого метода является разработка математической модели, удовлетворяющей пп. *a–e* (подразд. Б), и высококоразвитого блока статистического анализа. Последний должен предусматривать возможность оценки вклада того или иного экспериментального источника в определимость каждого СП и, таким образом, выставлять своего рода оценки (в %) относительной информативности различных экспериментальных спектров.

Д. Принцип формирования архивов молекулярных и спектроскопических параметров.

В этом разделе, не касаясь технических вопросов организации и управления архивами, мы хотели бы подчеркнуть существенный момент принципиального характера. Компилятивный подход к формированию архивов имеет крайне ограниченные информационные возможности, поскольку для каждого набора СП необходимо знать, для расчета какой области частот или квантовых чисел он может быть использован. В противном случае возможны грубые ошибки при формировании базы расчетных ПСЛ. Например, некритическое использование набора СП для водяного пара, полученного из чисто вращательных спектров Киро [23] (который является, безусловно, правильным при описании микроволновых спектров), приводит к ошибкам в тысячи см^{-1} при попытке рассчитать спектры в ИК диапазоне, соответствующие значениям $K_A \sim 20$.

В идеале каждый набор СП, включенный в архив, должен однозначно соответствовать определенному подмножеству в базе экспериментальных ПСЛ. При заполнении архива для каждого набора СП, кроме численных значений параметров и их стандартных отклонений, должна быть приведена идентификация этого подмножества в диапазонах или квантовых числах с обязательным указанием экспериментальной точности ПСЛ и математической модели обработки.

Необходимость последней информации обусловлена тем, что одна и та же группа СП может быть получена при использовании для решения ОСЗ разных моделей (например, известны параметры цен-

требожного искажения H₂O, полученные при использовании уотсоновской модели [13], а также при использовании различных версий Паде—аппроксимантов [20]). Численные значения СП в этих случаях отличаются из-за разных свойств сходимости моделей.

Кроме того, значения СП должны сопровождаться невязкой описания и полной корреляционной матрицей СП. Последнее необходимо для статистической обеспеченности расчетов по предсказанию неизвестных переходов. Аналогичные заключения справедливы и для архива молекулярных констант.

III. Современное состояние системы

Отдельные компоненты и связи, характерные для информационной системы второго поколения, реализованы в виде автоматизированной системы «АТЛАС» (рис. 3). Главное содержание системы составляют базы рекомендованных и экспериментальных значений параметров спектральных линий 34 атмосферных газов (см. табл. 3).

Таблица 3

Список газов и коды изотопов в системе «АТЛАС»

Код газа	Молекула	Код изотопа					
1	H ₂ O	161	162	171	181	262	363
2	CO ₂	626	627	628	636	637	638
		728	828	838			
3	O ₃	666	668	686	676		
4	N ₂ O	446	447	448	456	546	
5	CO	26	27	28	36	46	
6	CH ₄	211	311				
7	O ₂	66	67	68	78	88	
8	NO	46	56	47	48	57	58
9	SO ₂	646	626	727	828	747	628
10	NO ₂	646	848	656	747	858	
11	NH ₃	411	511	422	522	421	
12	PH ₃	131	132				
13	HNO ₃	146	156				
14	OH	61	71	81	62		
15	HF	19	29				
16	HCl	15	17	25	27		
17	HBr	19	11	29	21		
18	HI	17	27				
19	ClO	56	76	58	78		
20	OCS	622	624	632	822		
21	H ₂ CO	126	128	136			
22	C ₂ H ₅	226					
23	C ₂ H ₄	212					
24	C ₂ H ₂	121	131				
25	N ₂	44	55				
26	H ₂ S	121	141	222	122		
27	H ₂ O ₂	166	188				
28	HO ₂	166	266				
29	CF ₂ Cl ₂	295	297	257			
30	ClO ₂	656	676				
31	воздух						
32	HCN	124	125	134			
33	HOCl	165	167				
34	HNO	146	156	148			
35	HNO ₂	146	156	148			

Формирование базы рекомендованных данных, предназначенной для использования в решении прикладных задач, осуществляется в процессе работы программных модулей, основанных на методиках расчета ПСЛ и представляющих собой блок математических моделей. Большинство из них включено в Государственный фонд алгоритмов и программ и доступно для широкого пользования (см. табл. 4).

Наполнение базы экспериментальных значений ПСЛ ведется при помощи диалоговой подсистемы ввода данных из публикаций. Строгая процедура контроля вводимых данных с сообщениями об ошибке ввода обеспечивает правильность заносимых данных. При этом одновременно заносятся погрешности величин и паспорт эксперимента. Последний, содержащий разрешение, температуру и давление, тип прибора, способ измерения и библиографическую ссылку с указанием категории работы, позволяет на любом этапе работ анализировать «происхождение» линии. После выбора наиболее достоверного значения параметра и приведения его к стандартным условиям ($P = 1$ атм, $T = 296^\circ\text{K}$) расчетное значение заменяется экспериментальным, при этом в строке записи в информационном ключе устанавливается индекс экспериментального значения.

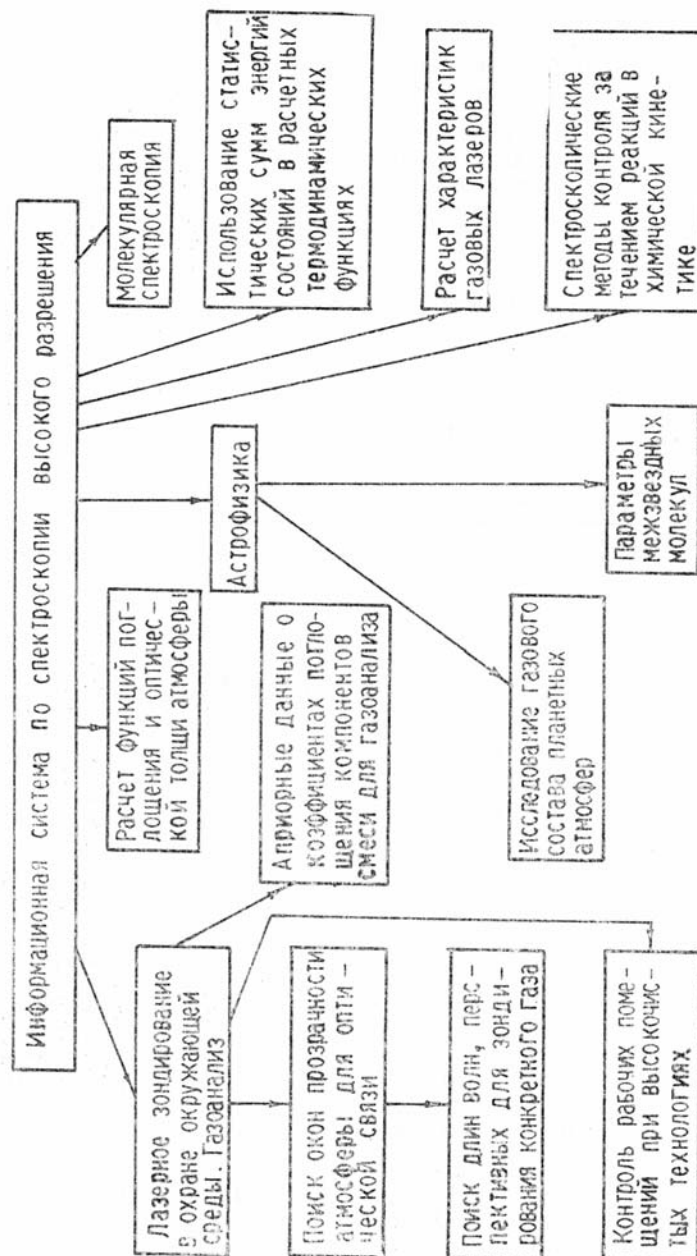


Рис. 3. Области применения системы «АТЛАС»:

Таблица 4

Программные модули расчета ПСЛ системы «АТЛАС», включенные в государственный фонд алгоритмов и программ (ГосФАП)

Типы молекул	№ ГосФАП
Двухатомные гетероядерные молекулы, $s=0$ (CO, HCl, HBr, HI)	П 006388
Двухатомные гетероядерные молекулы с полуцелым спином (NO, ClO)	П 007739
Гомоядерные молекулы с отличным от нуля целым спином (O ₂)	П 006388
Трёхатомные линейные молекулы (CO ₂ , N ₂ O, OCS, HCN)	П 005038
Трёхатомные асимметричные молекулы (H ₂ S, O ₃ , H ₂ O, SO ₂)	П 004348
Трёхатомные с отличным от нуля полуцелым спином (NO ₂ , ClO ₂)	П 005037
Четырёхатомные симметричные молекулы (NH ₃ , PH ₃)	—
Сложные молекулы (HNO ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , ...)	П 004348
Четырёхатомные линейные молекулы (C ₂ H ₂)	П 50850000376

Формат записи одной линии в базах данных системы приведен в табл. 5.

Уровень физического наполнения баз данных различен для каждого газа. Характеристики наиболее изученных соединений, таких как водяной пар, углекислый газ, кислород, оксид углерода, представлены в широком диапазоне от микроволновой части спектра до видимой. В то время как для этилена и бензола алгоритм расчета находится в стадии разработки.

Архивы молекулярных и спектроскопических констант содержат мультипольные моменты, силовое поле, тензор инерции, постоянные Кориолиса, центры и вероятности колебательного перехода, эффективные вращательные и центробежные постоянные, параметры внутримолекулярных взаимодействий и другие константы, необходимые для работы подпрограмм расчета ПСЛ. Помимо числовых значений в архивах хранится библиография работ, из которых выбирались те или иные величины.

Библиотека сервисных программ создана для удобства пользователей, решающих различные задачи оптики планетных атмосфер, газовой динамики, фотохимии. В настоящее время реализованы следующие операции:

- а) перевод численных значений параметров от одной размерности к другой;
- б) перевод численных значений интенсивностей и полуширин, полученных при одной температуре, к значению при другой температуре;
- в) перевод значений длин волн в вакууме к значению в реальной атмосфере;
- г) вычисление коэффициентов поглощения по различным формам контура (Лорентц, Доплер, Фойхт).

Таблица 5

Запись в базах данных по параметрам спектральных линий
(+ – присутствие характеристики)

Параметр	Формат	Эксперимент	Рекомендуемые
Центр линии поглощения	XXXXX.XXXXX	+	+
Ошибка частоты центра	.XXXX	+	+
Интенсивность линии	X.XXXXXE—XX	+	+
Относительная ошибка интенсивности (%)	XXX	+	+
Код размерности интенсивности	XX	+	
Полуширина линии	.XXX	+	+
Ошибка полуширины	.XXX	+	+
Код уширяющего газа*	XXX	+	
Энергия нижнего состояния	XXXXX.XXXXX		+
Квантовая идентификация перехода**	36 символов	+	+
Температура	XXXX.	+	
Давление	X.X	+	
Номер газа	XXX	+	+
Код изотопа	XXXX	+	+
Паспорт эксперимента	XXX	+	
Информационный ключ (значение параметра—теория или эксперимент)	XXX		+

* Предусмотрено уширение несколькими газами.

** В экспериментальной базе данных квантовая идентификация может отсутствовать.

Особенностью созданной системы является то, что задачи управления вычислительным процессом и организации интерфейса с пользователем разрешены созданием диалогового монитора, написанного с помощью процедур обмена числовой и текстовой информацией [24]. При этом в качестве входного языка выступает язык общения пользователя системой, построенный по принципу меню, шаблонов и альтернатив [25]. Система реализуется как проблемно-ориентированная, пользователь которой не является профессионалом-программистом, и с этой целью предусмотрено получение различных справок, аннотаций, подсказок в процессе диалога. Возможные области применения системы в прикладных и фундаментальных направлениях науки и техники приведены на рис. 4.

В заключение отметим, что благодаря принципам адаптируемости и модифицируемости системы, заложенным при ее проектировании, возможно изменение ее архитектуры и физического содержания компонент. Работы по развитию системы продолжаются в рассмотренных направлениях.

1. Rotman L.S., Goldman A., Gillis J.R. et al. — AFGL (race gas compilation: 1980 version. — Appl. Optics, 1981, v. 20, No 8, p. 1323 and references therein.

2. Chedin A., Husson N., Scott N. A. et al. The GEISA data bank: 1984 version. Laboratoire de Meleorol. Dynamique du CNRS, 1983 and references therein.
3. Зуев В.Е. — ЖПС, 1982, т. 37, вып. 6, с. 923.
4. Войцеховская О.К., Трифонова Н.Н., Розина А.В. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. — Новосибирск: Наука, 1988, с. 150.
5. Войцеховская О.К., Зуев В.Е., Макушкин Ю.С. и др. Автоматизированная система формирования и управления базой данных по параметрам спектральных линий атмосферных и примесных газов. Томск, 1985. — 56 с. (Препринт/ТФ СО АН СССР, № 3).
6. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Работа с базами ПСЛ в системе «АТЛАС». Томск: 1986. — 45 с. (Препринт/ТФ СО АН СССР, № 37).
7. Брюханов В.Н., Галин В.Я., Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Тютюрев Вл.Г. — Доклады АН СССР, 1980, т. 254, № 4, с. 842.
8. Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютюрев Вл.Г. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1986, с. 190.
9. Tyuterev V.I.G., Velichko T.I. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 104, No 6, p. 596.
10. Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G. Rotation—vibration of polyatomic molecules, N.Y., M. Dekker, 1971, p. 519.
11. Макушкин Ю.С., Тютюрев Вл.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: 1984, с. 240.
12. Champion J.P., Pierre G.-J. Mol. Spectrosc, 1980, v. 79, No 2, p. 255.
13. Watson J.K.G. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, No 5, p. 1935.
14. Tyuterev V.I.G., Champion J.P., Pierre G., Perevalov V.I. — J. Mol. Spectrosc, 1984, v. 105, No 1, p. 113.
15. Tyuterev V.I.G., Champion J.P., Pierre G., Perevalov V.I. — J. Mol. Spectrosc., 1986, v. 120, No 1, p. 49.
16. Жилинский Б.И., Перевалов В.П., Тютюрев Вл. Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987, с. 235.
17. Bunker P. R., Hou A. R. — J. Mol. Spectrosc., 1974, v. 52, p. 439.
18. Тютюрев Вл. Г., Стариков В. И., Толмачев В. И. — В кн.: Микроволновая спектроскопия и ее применение. М.: Изд. АН СССР, 1985, с. 123.
19. Тютюрев Вл. Г., Буренин А. В., Перевалов В. И., Стариков В. И. — Изв. вузов. Физика, 1985, № 8, с. 32.
20. Головкин В. Ф., Михайленко С. Н., Тютюрев Вл. Г. В кн.: Микроволновая спектроскопия и ее применение. М.: Изд. АН СССР, 1987, с. 1.
21. Ташкун С. А., Тютюрев Вл. Г. — Тез. докладов VII Всесоюзной конференции «Использование вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул». Рига: Ин-т орг. синтеза АН ЛатвССР, 1986, с. 322.
22. Шампль Ж. П. — Тез. докладов XII конф. по когерентной и нелинейной оптике. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1987.
23. Kugo E. — J. Mol. Spectrosc, 1981, v. 88, No 167.
24. Иванов М.С., Малыхин С.М. Программные средства обеспечения диалога. — Новосибирск, 1982. — 30 с. (Препринт/ИТПМ СО АН СССР, № 18).
25. Voitsekovskaya O.K., Makushkin Yu.S., Popkov A.I. et al. — CES, 1981, v. 2, No. 3, p. 101.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
18 декабря 1987 г.

O.K. Voitsekhovskaya, V.E. Zuev, V.I.G. Tyuterev. **Atmospheric Molecular Spectroscopy Information Retrieval System.**

State-of-the-art and outlook for multipurpose molecular spectroscopy information retrieval system are discussed. The requirements to be met by software packages that provide spectral data acquisition, storage and processing as well as implementation of mathematical models for calculating spectral characteristics of atmospheric gases are specified. Functional capabilities and application areas of the proposed system are considered.