

М. И. Дзюбенко, Д. Ф. Кулишенко, А. А. Приемко, С. Н. Колпаков

ДЕКОМПОЗИЦИЯ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

*Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины
12, ул. Ак. Проскуры, Харьков, 61085, Украина
E-mail: Nalphein@ukr.net*

Предложен метод разделения эмиссионных спектров на отдельные линии с помощью оптимизации модели полного спектра. Построены модели спектров на трех различных контурах спектральных линий, проведено сравнение результатов. Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: эмиссионный спектр, перекрывающиеся линии, лазерно-индуцированный спектр, модель спектра.

Измерение истинных ширин, формы и площади спектральных линий является одной из наиболее актуальных и трудных задач современной спектроскопии. Две важные проблемы привлекают в настоящее время внимание работающих в этой области: одна состоит в получении более точного математического выражения для экспериментально наблюдаемого контура спектральных линий, другая – в учете различных аппаратурных факторов, искажающих его. Эти искажения возникают как в оптической, так и в электронной частях прибора.

Наблюдаемый профиль спектральных линий обусловлен такими причинами. Во-первых, конечной разрешающей способностью спектрального прибора (так называемым инструментальным профилем). Изображение узкой линии в реальном спектральном приборе получается несколько размытым, в частности, из-за дифракции света в оптической системе прибора. Во-вторых, естественным уширением спектральных линий, вызванным воздействием различных физических факторов на излучающую систему. Прежде всего, естественное уширение вызвано радиационным затуханием – потерей атомов энергии на излучение. Затухающее колебание не является монохроматическим, а содержит целый спектр частот. В подавляющем большинстве случаев ширины спектральных линий во много раз превосходят радиационные ширины, а профили оказываются значительно более сложными, чем радиационные. Причины этого – эффект Доплера и столкновительные эффекты. Уширение из-за взаимодействия с окружающими частицами обусловлено смещением уровней энергии атома под действием межатомных электрических полей (эффект Штарка) и прямыми столкновениями атома с нейтральными частицами или электронами, приводящими к сокращению времени жизни атома в данном состоянии. В-третьих, в связи с широким использованием цифровых фоторегистраторов возрастает влияние ошибок дискретизации и квантования информационного сигнала.

Возможно также уширение и расщепление спектральных линий под действием магнитного поля, возмущающего излучающий атом.

Еще в середине XX в. Вильсон и Уэллс показали, что фотометрические ошибки при анализе эмиссионных спектров могут быть исключены экстраполяционными методами [1]. К сожалению, на практике эти методы неэффективны и дают неудовлетворительные результаты, так как экстраполяции включают в себя измерения, выполненные с большими случайными ошибками. Позже были сделаны попытки развить простые приближенные методы измерения интенсивности линий. Обычно эти методы требуют знания формы линии и включают в себя предположение, что контур линии может быть аппроксимирован математической функцией, которую можно интегрировать в требуемом интервале частот [2].

Анализ эмиссионных спектров, полученных при взаимодействии лазерного излучения с материалом, широко используется при решении задач точных количественных измерений концентрации компонентов металлических сплавов. На рынке представлен широкий ряд специализированных инструментов, позволяющих решать эти задачи. Как правило, эти приборы включают в себя импульсный лазер с частотой до 10 Гц и минимальной энергией в импульсе 10 мДж, спектрометр и систему обработки спектральной информации [3]. Подавляющее большинство методов измерения концентрации металлов в сплавах основано на предварительном построении градуировочных кривых для каждого компонента сплава с учетом содержания всех остальных составляющих. После регистрации спектрометром эмиссионного спектра система обработки автоматически сопоставляет их с базой данных на основе заранее заданных критериев идентификации. Затем выбирается та или иная градуировочная кривая.

Не менее сложным является прямое проведение качественного анализа, т. е. автоматическое опознание компонентов сплава, что особенно актуально для случаев с совершенно неизвестным элементным составом. Одноимпульсный режим возбуждения не может привести к одновременно-

му проявлению в спектре линий всех элементов сплава, так как оптимальные условия возбуждения элементов существенно различаются. Это затрудняет обработку эмиссионных спектров, но дает возможность использовать характеристики режима возбуждения как дополнительный критерий при идентификации элементов.

Широкое внедрение лазерных технологий размерной обработки материалов привели к необходимости значительного сокращения времени проведения спектрального анализа. Экспресс-анализ составляющих сплава необходим для оптимизации параметров лазера в процессе обработки и тотального контроля качества изделий.

Энергетический метод обработки эмиссионных спектров позволил существенно сократить время анализа с сохранением приемлемой точности измерений [4]. Одной из возникших проблем, решение которой позволит существенно повысить точность, стала необходимость идентификации и измерения площади крыльев отдельных спектральных линий в общем спектре. Площадь крыльев может составлять до половины от полной площади линии, при этом их трудно выделить из-за взаимного перекрытия спектральных линий и фоновой засветки. Неоднократно предпринимались попытки решения этой задачи для атомно-эмиссионного анализа [5], но в этой области до сих пор не удавалось получить значимых результатов. На практике приходится работать с сильно перекрывающимися системами линий, когда измерения их площади сводятся к эмпирически определяемым величинам. Полуширина полосы в комбинации с интенсивностью в максимуме может быть использована в качестве показателя площади полосы, и она часто поддается измерению при частично перекрывающихся полосах. Однако этой информации не всегда достаточно для точного проведения спектрального анализа.

Обзор работ по этому вопросу показал, что лишь некоторые авторы в лучшем случае констатируют наличие крыльев, не предлагая методов их идентификации [6]. Основная сложность заключается в выборе оптимальной формы кривой, аппроксимирующей контур эмиссионной линии.

В статье рассмотрены три метода аппроксимации эмиссионных линий, позволяющих учитывать форму крыльев. Проведено сравнение этих методов применительно к использованию их в энергетическом методе анализа эмиссионных спектров.

Выделим наиболее употребляемые функции для аппроксимации профиля спектральных линий. Основная теория уширения линий была первоначально развита для электронных спектров атомов и простых молекул; она рассмотрена в обзорах Маргенау, Уотсона и Толанского. В ряде работ [7, 8] показано, что в общем виде контур спектральной линии может быть описан дисперсионной формулой вида

$$L(w) \sim \frac{\gamma(w)}{(w - w_0 - \delta(w))^2 + (\gamma(w))^2},$$

где $\gamma(w)$ – ширина линии с центром w_0 и сдвигом максимума $\delta(w)$.

Согласно общей теории [5], основными механизмами, формирующими профиль линии, являются радиационное затухание, эффект Доплера и столкновительное уширение. Радиационное затухание и столкновительное уширение, в отсутствие других воздействий, формирует полный контур Лоренца

$$L_L(w) = \frac{(\gamma/2)^2}{(w - w_0 - \delta)^2 + (\gamma/2)^2},$$

доплеровское уширение – контур Гаусса $L_D(w) = L_0 \exp(-(w - w_0 - \delta)^2 / 0,36\delta w^2)$, их совместное влияние – контур Фойгта, который является сверткой двух вышеназванных контуров. Более сложные аналитические контуры в практических задачах используются редко в силу сложности определения участвующих в них параметров [9].

Рассмотрим подробнее лоренцевский и гауссовский контуры. В центральной части они близки к дисперсионному контуру (что соответствует теории и экспериментальным данным), но сильно различаются поведением крыльев. В случае густозаполненных спектров бывает довольно сложно выделить отдельную линию для определения правильного контура аппроксимации; неправильный же выбор приведет к искажению не только параметров рассматриваемой линии, но и формы соседних линий. Задача усложняется еще и тем, что рассматриваемые функции описывают однородно уширенные линии, тогда как на практике во многих случаях линии обладают асимметрией – неоднородно уширены. Как следствие, большинство расчетов проводится на полумпирической основе, когда в методику вводится набор параметров контуров линий, которые определяются по некоторому эталону и в дальнейшем используются для исследуемых образцов. Из-за сложности учета аналитической формы линий в литературе предлагается довольно много эмпирических контуров, позволяющих варьировать форму линии и ее асимметрию в широких пределах для получения лучшего совпадения, например четырехпараметрическая унифицированная функция, предложенная в работе [9],

$$L(w) = \frac{1}{\pi\gamma\eta(n_1, n_2, \varphi, \psi)} \times \begin{cases} \frac{\exp(\varphi(w - w_0 - \delta)/\gamma)}{(|w - w_0 - \delta|/\gamma)^{n_1} + 1}, & w - w_0 - \delta < 0; \\ \frac{\exp(-\psi(w - w_0 - \delta)/\gamma)}{(|w - w_0 - \delta|/\gamma)^{n_2} + 1}, & w - w_0 - \delta \geq 0 \end{cases}$$

позволяет учитывать не только асимметрию, но и разный характер спада крыльев.

Были сделаны также попытки аппроксимировать линии поглощения другими функциями. Некоторые из них были рассмотрены, например, Джонсом и Сандорфом [5].

В случае лазерного возбуждения образцов фактически регистрируемые спектры являются спектрами свечения абляционной плазмы, параметры которой (а следовательно, и профили ее спектральных линий) сильно зависят от поглощающих свойств образца и характеристик используемого лазера. Так, в ряде работ [10, 11] показано, что при значительной энергии импульса лазера профили линий близки к гауссовому контуру, тогда как при небольшой энергии или слабом поглощении излучения – к лоренцевскому.

Если случайные ошибки измерений уменьшены до приемлемого уровня, то представляет интерес детально исследовать форму контура регистрируемых линий. Описание контура линии с помощью высоты в максимуме и полуширины недостаточно точно, поскольку оно не учитывает асимметрию полосы и не является определяющим даже для симметричной полосы. До тех пор, пока это не сделано, мы будем отбрасывать большое количество дополнительной информации, ставшей доступной благодаря современным спектрометрам с высоким разрешением.

При рассмотрении спектра и отдельных линий как математических функций спектр F можно представить в виде

$$F = \sum_{i=1}^n f_i(p_1^i, p_2^i, \dots, p_k^i) + K(l_1, l_2, \dots, l_m),$$

где n – общее количество линий в диапазоне; $f_i(p_1^i, p_2^i, \dots, p_k^i)$ – параметрическая функция, описывающая контур i -й линии; $p_1^i, p_2^i, \dots, p_k^i$ – параметры функции, описывающей контур i -й линии; $K(l_1, l_2, \dots, l_m)$ – функция, описывающая фоновую

засветку и собственные шумы регистратора спектра. Проведя оптимизацию функции F путем подбора параметров p_j^i и l_j до совпадения функции F с зарегистрированным спектром, можно утверждать, что найденные значения p_j^i и есть искомые параметры контуров спектральных линий.

При условии гладкости функций $f_i(p_1^i, p_2^i, \dots, p_k^i)$ и $K(l_1, l_2, \dots, l_m)$ функция F также должна быть гладкой, и следовательно, к ней можно применять любые методы оптимизации. Тем не менее, важно учесть также практическую сторону вычислений. Типичное количество регистрируемых линий, например, в спектрах металлов больше 100. При этом необходимое количество параметров для описания одного контура в зависимости от используемой функции f от двух (полуширина и высота) до 10 (полуширина, высота, положение центра, параметры асимметричности контура, параметры, характеризующие скорость спада крыльев линии и т. д.), что приводит к оптимизации параметрической функции с количеством параметров до нескольких тысяч. Так как в каждой итерации градиентных методов оптимизации проводится расчет производных по всем оптимизируемым параметрам, то общее время оптимизации оказывается неприемлемым.

С учетом вышесказанного для оптимизации данной функции нами был выбран метод генетической оптимизации [12] с генетическим кодом, состоящим из параметров линий.

В таблице представлены результаты аппроксимации ряда спектров, полученных при возбуждении образцов импульсно-периодическим лазером с частотой 10 кГц и энергией в импульсе 0,5 Дж, с использованием различных контуров линий. Целевой функцией оптимизации являлся квадрат разности зарегистрированного спектра и его аппроксимирующей функции, нормированный на единицу длины.

Образец	Контур Лоренца			Контур Гаусса			Унифицированная спектральная функция		
	Целевая функция	Время	T, K	Целевая функция	Время	T, K	Целевая функция	Время	T, K
ЗлМ-375	0,0923	8 мин	8342	0,5161	14 мин	7805	0,0679	24 мин	8418
ЗлСрМ-750-80	0,3428	7 мин	8215	1,2841	17 мин	7594	0,2019	27 мин	8186
ЗлИПдМ-958-10-10	0,9450	5 мин	8162	3,9743	14 мин	7642	0,5994	23 мин	8243

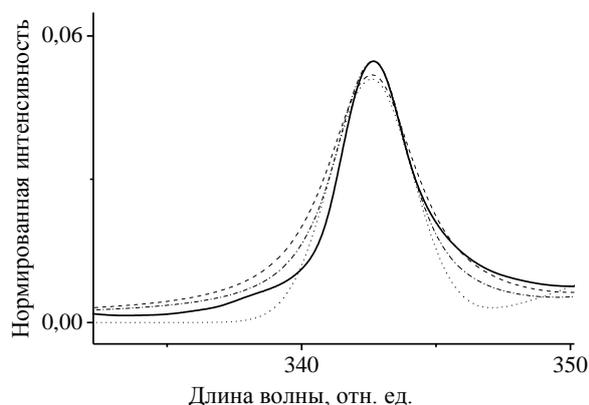
Используемые спектры перед аппроксимацией нормированы на максимальное значение. В качестве фоновой функции использовалась сумма темнового шума фотоприемника (измерен-

ного экспериментально) и излучения абсолютно черного тела, рассчитанного по формуле Планка

$$I(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1},$$

где температура T была включена в список параметров оптимизации.

Критерием прекращения оптимизации служила неизменность лучшего решения на протяжении 100 итераций. На основании полученных данных можно сделать вывод, что линии лазерно-индуцированных спектров, полученных с помощью низкоэнергетических лазеров, по форме близки к контуру Лоренца, но при этом обладают асимметрией (рисунок). Поскольку из используемых контуров асимметрию линий учитывает только унифицированная спектральная функция, результат ее применения является наилучшим. Тем не менее, использование контура Лоренца также дает хорошее приближение, которое, с учетом более быстрого расчета, может быть использовано для начальных или приближенных вычислений. Интересным является тот факт, что полученная из формулы Планка температура излучения абсолютно черного тела лежит в диапазоне 7 500...8 500 К для всех образцов, т. е. слабо зависит от состава образца. Можно предположить, что температура излучения абляционной плазмы может быть использована для учета стабильности излучения возбуждающего лазера или служить критерием нормировки спектра.



Аппроксимация отдельной спектральной линии (сплошная) с помощью контура Лоренца (пунктир), контура Гаусса (точки) и унифицированной спектральной функции (штрихпунктир)

Выводы. Таким образом, результаты свидетельствуют о возможности декомпозиции эмиссионных спектров на отдельные линии при помощи оптимизации модели полного спектра, что существенно повысит точность измерения параметров слабых и сильно перекрывающихся линий.

На основе проведенных исследований предполагается дальнейшее улучшение методов количественного спектрального анализа, основанных на выделении парциальных спектров компонентов сплава.

1. Wilson E. B. The Experimental Determination of the Intensities of Infra-Red Absorption Bands I. Theory of the Method /

E. B. Wilson, A. I. Wells // J. Chem. Phys. – 1946. – 14, N 10. – P. 578–580.
 2. Seshadri K. S. The Shapes and Intensities of Infrared Absorption Bands / K. S. Seshadri, R. N. Jones // Spectrochimica Acta. – 1963. – 19, N 6. – P. 1013–1085.
 3. Ocean Optics – Inventors of the World’s First Miniature Spectrometer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www/URL: http://www.oceanoptics.com. – Загл. с экрана.
 4. Экспресс-анализ эмиссионных сплавов золота / М. И. Дзюбенко, С. Н. Колпаков, Д. Ф. Кулишенко, А. А. Приемко // Журн. прикладной спектроскопии. – 2010. – 77, № 2. – С. 299–304.
 5. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента / В. Демтредер. – М.: Наука, 1985. – 607 с.
 6. Jurado-Lopes M. D. Luque de Castro Chemometric Approach to Laser-Induced Breakdown Analysis of Gold Alloys / M. D. Jurado-Lopes // Applied Spectroscopy. – 2003. – 57, N 3. – P. 349–352.
 7. Fano U. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths / U. Fano, J. W. Cooper // Rev. Mod. Phys. – 1969. – 41, N 4. – P. 724–725.
 8. Pagel B. E. J. Importance of spectral line shapes in astrophysics / B. E. J. Pagel // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1971. – 4, N 3. – P. 279–287.
 9. Черкасов М. Р. Унифицированная функция для аппроксимации контура спектральной линии / М. Р. Черкасов // Журн. прикладной спектроскопии. – 2005. – 72, № 6. – С. 883–886.
 10. Безэталонный лазерный спектральный микроанализ сплавов золота / М. В. Бельков, В. С. Бураков, В. В. Кирилс и др. // Журн. прикладной спектроскопии. – 2005. – 72, № 3. – С. 352–357.
 11. Першин С. М. Коррекция спектров лазерной плазмы для количественного анализа сплавов / С. М. Першин, F. Colao // Письма в журн. техн. физики. – 2005. – 31, № 17. – С. 48–57.
 12. Емельянов В. В. Теория и практика эволюционного моделирования / В. В. Емельянов, В. В. Курейчик, В. М. Курейчик. – М.: Физматлит, 2003. – 432 с.

М. И. Дзюбенко, Д. Ф. Кулишенко,
 А. А. Приемко, С. Н. Колпаков

DECOMPOSITION OF THE LASER-INDUCED EMISSION SPECTRUMS

Presented paper deals with splitting of laser-induced spectrums into set of standalone spectral bands. Model of spectrum is created, different shapes of band are examined and comparison is presented.

Key words: emission spectrum, overlapped lines, laser-induced spectrum, spectrum model.

М. І. Дзюбенко, Д. Ф. Кулішенко,
 О. О. Приймко, С. М. Колпаков

ДЕКОМПОЗИЦІЯ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНИХ ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ

Запропоновано метод розділення емісійних спектрів на окремі лінії за допомогою оптимізації моделі повного спектра. Побудовано моделі спектрів на трьох різних контурах спектральних ліній, проведено порівняння результатів.

Ключові слова: емісійний спектр, перекривні лінії, лазерно-індукований спектр, модель спектра.

Рукопись поступила 09.09.10 г.