

*М.И. ДЗЮБЕНКО, д-р физ.-мат. наук, Д.Ф. КУЛИШЕНКО,
А.А. ПРИЁМКО, канд. техн. наук, С.Н. КОЛПАКОВ*

РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ЛИНИЙ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

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, а 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:

- Конечной разрешающей способностью спектрального прибора (т.н. инструментальным профилем). Изображение узкой линии в реальном спектральном приборе получается несколько размытым, в частности из-за дифракции света в оптической системе прибора.

- Естественным уширением спектральных линий, вызванным воздействием различных физических факторов на излучающую систему. Прежде всего, естественное уширение вызвано радиационным затуханием – потерей атомов энергии на излучение. 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 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.

Ещё в середине прошлого столетия Вильсон и Уэллс показали, что фотометрические ошибки при анализе эмиссионных спектров могут быть исключены экстраполяционными методами. 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.

Анализ эмиссионных спектров, полученных при взаимодействии лазерного излучения с материалом, широко используется при решении задач точных количественных измерений концентрации компонентов металлических сплавов [1 – 4]. На рынке представлен широкий ряд специализированных инструментов, позволяющих решать эти задачи. Как правило, эти приборы включают в себя импульсный лазер с частотой следования импульсов до 10 Гц и минимальной энергией в импульсе 10 мДж, спектрометр и систему обработки спектральной информации [5]. Подавляющее большинство методов измерения концентрации металлов в сплавах основано на предварительном построении градуировочных кривых для каждого компонента сплава с учётом содержания всех остальных составляющих [4]. После регистрации спектрометром эмиссионного спектра система обработки автоматически сопоставляет их с базой данных на основе заранее заданных критериев идентификации. После этого выбирается та или иная градуировочная кривая.

Не менее сложным является прямое проведение качественного анализа, т.е. автоматическое опознавание компонентов сплава. Это особенно актуально для случаев с совершенно неизвестным элементным составом. Одноимпульсный режим возбуждения не может привести к одновременному проявлению в спектре линий всех элементов сплава, так как оптимальные условия возбуждения элементов существенно различаются. Это затрудняет обработку эмиссионных спектров, но даёт возможность использовать характеристики режима возбуждения как дополнительный критерий при идентификации элементов.

Широкое внедрение лазерных технологий размерной обработки материалов привели к необходимости значительного сокращения времени для проведения спектрального анализа. Это вызвано двумя причинами: оптимизацией параметров технологического лазера в процессе обработки материала в зависимости от его состава и тотальным контролем качества сплава изделий.

Энергетический метод обработки эмиссионных спектров позволил существенно сократить время анализа с сохранением приемлемой точности измерений [1, 6]. Одной из возникших при этом 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 [7], но в этой области до сих пор не удавалось получить значимых результатов. На практике, приходится иметь дело 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.

Измерение истинных ширин, формы и площади спектральных линий является одной из наиболее актуальных и трудных задач современной спектроскопии. Обзор работ по этому вопросу показал, что лишь некоторые авторы, в лучшем случае, констатируют наличие крыльев, не предлагая методов их идентификации [2].

В статье рассмотрен метод аппроксимации эмиссионных линий, позволяющий учитывать форму крыльев линий. Проведено сравнение нескольких контуров спектральных линий применительно к аппроксимации лазерных эмиссионных спектров [1].

Выделим наиболее употребляемые функции для аппроксимации профиля спектральных линий. Согласно общей теории [7], 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

$$L_D(w) = L_0 \exp(-(w - w_0 - \delta)^2 / 0,36 \delta w^2).$$

Влияние радиационного затухания, столкновений и доплеровского эффекта формирует 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 [8].

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 густо заполненных спектров

бывает довольно сложно выделить отдельную линию для определения формы контура; неправильный же выбор приведет к искажению не только параметров рассматриваемой линии, но и формы соседних линий. Задача усложняется тем, что рассматриваемые функции описывают однородно уширенные линии, тогда как на практике во многих случаях линии уширены неоднородно, т.е. обладают асимметрией. Как следствие, большинство расчетов проводится на полуэмпирической основе, когда в методику вводится набор параметров контуров линий, определяемых по некоторому эталону, и в дальнейшем используемых 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 более точной аппроксимации линии. Так, например, параметрическая унифицированная функция, предложенная в [8]

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

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

В общем случае форма контуров зависит одновременно от спектрометра, материала, метода возбуждения и некоторых внешних условий (к примеру – давления). Это приводит к необходимости ее выбора в каждом отдельном случае. Поскольку нами предложен вариант модельной аппроксимации спектров, допускающий использование произвольной формы контура, заданной параметрической функцией, то вопрос выбора наилучшей формы контуров не рассматривался. Вместо этого читателю предложены сравнительные результаты для аппроксимации нескольких спектров тремя разнородными контурами: классическими контурами Лоренца, Гаусса и, «унифицированной спектральной функцией», важные отличия которой от первых – несимметричность и возможность изменять характер крыльев с сублоренцевых на суперлоренцевы в зависимости от параметров.

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 ста. При этом необходимое количество параметров для описания одного контура в зависимости от используемой функции f от двух (полуширина и высота) до десяти (полуширина; высота; сдвиг центра; параметры асимметричности контура; параметры, характеризующие скорость спадания крыльев линии и т.д.), что приводит к оптимизации параметрической функции F с общим количеством параметров до нескольких тысяч. Так как в каждой итерации градиентных ме-

тодов оптимизации проводится расчет производных по оптимизируемым параметрам, то общее время оптимизации оказывается очень большим.

С учетом вышесказанного для оптимизации данной функции нами был выбран метод генетической оптимизации [9] с генетическим кодом, состоящим из параметров линий P_j^i для всех i, j и параметров фона l_m для всех m .

Для исследования лазерных эмиссионных спектров сплавов нами был использован спектрометр, рабочий диапазон которого составлял 360 – 720 нм, спектральное разрешение 1 А/яч. (фоточувствительный элемент – ПЗС TCD 1304DG фирмы Toshiba с 3648 ячеек размерами 8x200 мкм, диспергирующий элемент – дифракционная решетка 100 штр/мм, рабочий диаметр 50 мм).

В таблице представлены результаты аппроксимации спектров стандартных сплавов золота, серебра и меди.

Образец	I			II			III		
	СО	время	Т, К	СО	время	Т, К	СО	время	Т, К
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
ЗлНПдМ-958-10-10	0,9450	5 мин.	8162	3,9743	14 мин.	7642	0,5994	23 мин.	8243

I – контур Лоренца, II – контур Гаусса, III – унифицированная спектральная функция, СО – среднее отклонение, квадрат разности зарегистрированного спектра и его аппроксимирующей функции, нормированный на единицу длины, время – приблизительное время оптимизации

Спектры получены при возбуждении образцов лазером, работающим в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 10 кГц и энергией в импульсе 0,5 мДж. В оптимизационной модели в регистрируемом диапазоне учитывалось 112 линий по всем элементам, проведено сравнение точности аппроксимации полного спектра при использовании трех различных форм контуров линий¹. В качестве фоновой функции использовалась сумма темнового шума фотоприемника (измеренного 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 Т была включена в список параметров оптимизации.

Критерием прекращения оптимизации служила неизменность лучшего решения на протяжении ста 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. На рис. 1 показана аппроксимация отдельной линии спектра (I) с помощью: (II) – контура Лоренца, (III) – гауссова контура, (IV) – унифицированной спектральной функции. Поскольку из используемых контуров асимметрию линий учитывает только унифицированная спектральная функция, результат ее применения является наилучшим. На рис. 2 представлен результат аппроксимации участка спектра ювелирного сплава ЗлМ-375 (I) с помощью контуров Лоренца: (II) суммарный профиль, (III) контуры отдельных линий без учета суммирования интенсивности в местах наложения. (I) и (II) представлены без учета фона. Можно сделать вывод, что использование контура Лоренца также дает хорошее приближение, которое, с учетом

¹ Используемые спектры перед аппроксимацией нормировались на максимальное значение.

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 7500 – 8500 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.

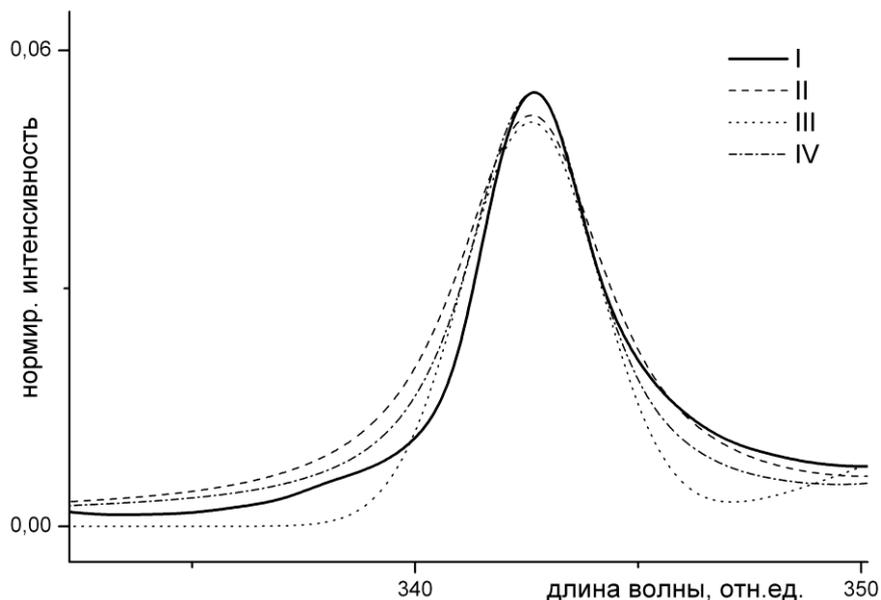


Рис.1

Следует также отметить, что для аппроксимации были использованы реальные спектры без какой-либо аналитической коррекции, т.е. полученные параметры контуров могут потребовать коррекции для учета известных искажений (например, реабсорбции).

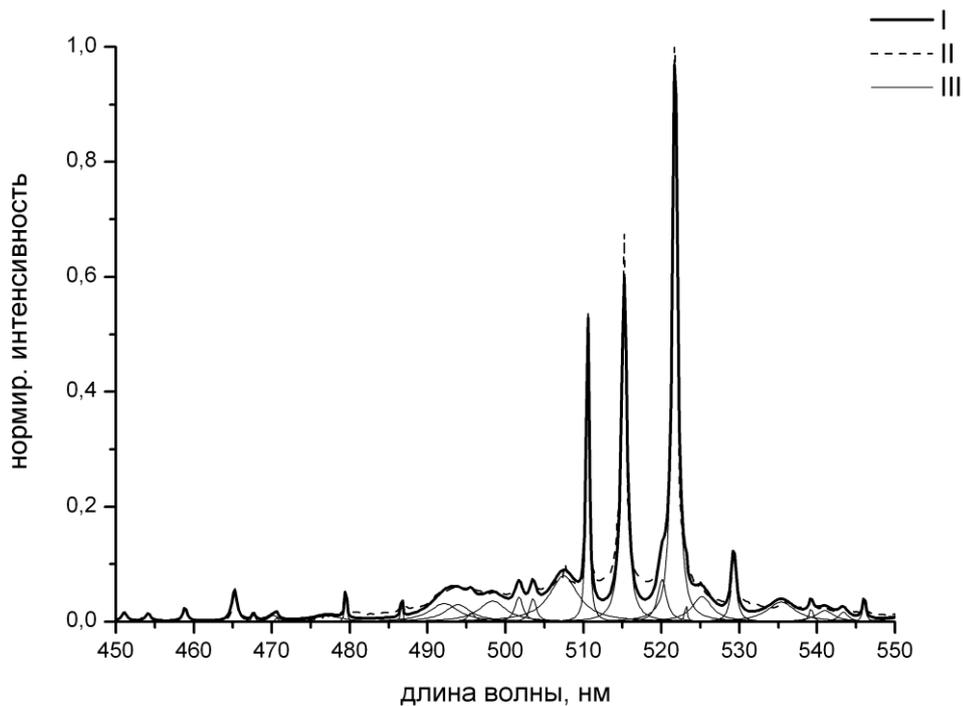


Рис.2

Заключение

Результаты работы дают основание говорить о возможности декомпозиции эмиссионных спектров на отдельные линии при помощи оптимизации модели полного спектра. Этот подход позволяет одновременно получить параметры всех линий в диапазоне регистрации с учетом их наложения.

Декомпозиция эмиссионных спектров с помощью генетических алгоритмов позволила по новому подойти к вопросу количественного спектрального анализа. В связи с тем, что новый алгоритм разделения перекрывающихся линий предоставил возможность использовать в качестве информационного сигнала всю энергию зарегистрированного спектра, появилась возможность применения низкоэнергетических лазеров в качестве источника возбуждения. Не вызывает сомнений то, что низкоэнергетические импульсы стабилизировать значительно проще, чем высокоэнергетические. Поэтому упростилась приборная реализация измерений. Временные затраты на обработку измерительной информации при использовании генетических алгоритмов уменьшились на порядок. Например, если для этих же целей использовать градиентный метод оптимизации, то время затрачиваемое на аналогичную обработку составляет 10 – 12 ч, по сравнению с 10 мин при генетическом алгоритме.

Несомненно нужно признать и тот факт, что точность проведения количественных измерений уменьшается приблизительно на 10 %. Но учитывая то, что во многих случаях практических применений приоритет смещается в сторону скорости получения измерительной информации, незначительной потерей в точности можно пренебречь. Это особо актуально при автоматизации технологических процессов. Поэтому дальнейшее развитие предложенного метода несомненно приведёт к повышению общей эффективности лазерного эмиссионного анализа.

Список литературы: 1. Дзюбенко, М.И., Колпаков, С.Н., Кулишенко, Д.Ф., Приемко, А.А. Экспресс-анализ эмиссионных сплавов золота // Журнал прикладной спектроскопии. – Т. 77, №2. – С. 299-304. 2. Jurado-Lopes, M.D. Luque de Castro Chemometric Approach to Laser-Induced Breakdown Analysis of Gold Alloys // Applied Spectroscopy (2003) V.57, p.349-352. 3. Бельков, М.В., Бураков, В.С. и др. Безэталонный лазерный спектральный микроанализ сплавов золота // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т.72, №3. – С. 352-357. 4. Першин, С.М., Colaо, F. Коррекция спектров лазерной плазмы для количественного анализа сплавов // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 17. – С. 48-57. 5. <http://www.oceanoptics.com>. 6. Дзюбенко, М.И., Колпаков, С.Н., Кулишенко, Д.Ф., Приемко, А.А. Безэталонный метод количественного спектрального анализа сплавов металлов // Материалы ФННМ-2007. – С. 92-93. 7. Демтрёдер, В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. – М. : Наука, 1985. – 607 с. 8. Черкасов, М.Р. Унифицированная функция для аппроксимации контура спектральной линии // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 6. – С. 883-886. 9. Емельянов, В.В., Курейчик, В.В., Курейчик, В.М. Теория и практика эволюционного моделирования. – М. : Физматлит, 2003. – 432 с.

*Институт радиофизики и электроники
им. А. Я. Усикова НАН Украины*

Поступила в редколлегию 16.04.2012