

В.А. Капитанов, М.Ю. Катаев, О.Ю. Никифорова

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ СДВИГА И УШИРЕНИЯ ИЗ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОИЗВОДНОЙ КОНТУРА ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ С ДВУХВОЛНОВЫМ ЛАЗЕРОМ

Приводятся результаты восстановления коэффициентов уширения и сдвига контура линии поглощения давлением воздуха или ацетона для нескольких вращательных линий колебательных полос 401 и 500 H_2O по результатам измерений производной оптико-акустического сигнала на двухканальном ОА спектрометре с двухчастотным лазером.

Основными элементами спектрометра являются перестраиваемый лазер на красителе и две оптико-акустические ячейки [1]. Рабочим режимом генерации лазера был выбран двухчастотный режим. Для спектрометра с линейным лазером на красителе этот режим имеет некоторые преимущества.

Во-первых, более чем вдвое увеличивается пороговая чувствительность спектрометра по коэффициенту поглощения за счет увеличения мощности излучения лазера по сравнению с одночастотным режимом.

Во-вторых, двухчастотный лазер на красителе существенно проще в эксплуатации, чем одночастотный, так как сужение спектра генерации осуществляется в нем двумя, а не тремя селективными элементами – двулучепреломляющим фильтром и тонким эталоном Фабри–Перо с относительно малым коэффициентом отражения поверхностей.

В-третьих, спектрометры с линейным лазером на красителе, генерирующем в двухчастотном или одночастотном режиме без активной стабилизации частоты генерации, имеют практически одинаковое спектральное разрешение при определении положения центра линии поглощения и ее полуширины. Предварительные результаты восстановления полуширины и сдвига центра линии поглощения из экспериментальных спектров приведены в [2, 3]. В данной статье проведена обработка исследованных линий поглощения в колебательных полосах 401 и 500 H_2O в видимой части спектра (0,59 мкм). Интерес к этой области обусловлен тем, что, во-первых, это сравнительно мало изученный в спектроскопическом смысле участок спектра, и, во-вторых, информация о поглощении, уширении и сдвиге давлением спектральных линий этого диапазона используется при лидарном и пассивном зондировании атмосферы [4, 5].

Запись спектра на ОА-спектрометре получается следующим образом: перестраиваемое по частоте лазерное излучение пропускается через две ОА-ячейки, заполненные исследуемым газом при разных давлениях (или смесью исследуемого газа с буферным в различных соотношениях). Возникающие в ячейках ОА-сигналы определяются как отношение электрического сигнала микрофона, регистрирующего изменение давления в ячейке, к энергии лазерного излучения. Они являются функцией от свертки спектра лазерного излучения и контура линии поглощения исследуемого газа при заданном давлении. Регистрируются производные сигналов по частоте, так как они более чувствительны к изменению параметров контура исследуемой линии, чем непосредственно ОА-сигналы.

Применение двухчастотного лазерного излучения (рис. 1, а) приводит к тому, что при регистрации линии поглощения полезный сигнал имеет довольно сложный специфический вид (рис. 1, в), что позволяет более уверенно распознавать наличие слабых линий поглощения в зарегистрированном спектре. Кроме того, разность частот между модами лазерного излучения полностью определяется параметрами резонатора лазера и дает возможность определения масштаба частотной оси при обработке результатов измерений.

Заметим, что соотношение интенсивностей обеих компонент излучения может несколько меняться от измерения к измерению, поэтому рис. 1, а можно рассматривать лишь как качест-

венную иллюстрацию к наблюдаемому спектру лазерного излучения. По этой причине характеристики излучения являются дополнительными подгоночными параметрами, что увеличивает время обработки и приводит к дополнительной погрешности при восстановлении значений полуширины и сдвига.

При обработке результатов измерений предполагалось, что исследуемая линия поглощения описывается фойгтовским контуром $V = V(\nu)$. С учетом того факта, что лазерное излучение имеет две компоненты с разностью частот $\Delta\nu$ и соотношением их интенсивностей C (см. рис. 1, а), ОА-сигнал в каждой ячейке можно представить в виде [6] $U = A(V(\nu) + C V(\nu + \Delta\nu))$ (здесь A – константа, характеризующая эффективность преобразования поглощенной газом энергии в электрический сигнал микрофона). Поскольку в данных измерениях регистрировался не сам ОА-сигнал, а его производная, то в качестве модели для регистрируемых сигналов можно использовать выражения:

$$F_1(\nu) = A_1 \left(\frac{\partial V(\nu - \nu_0(P_1), \gamma(P_1))}{\partial \nu} + C \frac{\partial V(\nu - \nu_0(P_1) - \Delta\nu, \gamma(P_1))}{\partial \nu} \right);$$

$$F_2(\nu) = A_2 \left(\frac{\partial V(\nu - \nu_0(P_2), \gamma(P_2))}{\partial \nu} + C \frac{\partial V(\nu - \nu_0(P_2) - \Delta\nu, \gamma(P_2))}{\partial \nu} \right), \quad (1)$$

где A_1, A_2 – коэффициенты преобразования в первом и втором каналах спектрометра соответственно; ν_0 – центр линии поглощения; $\gamma_1 = \gamma(P_1), \gamma_2 = \gamma(P_2)$ – лоренцевские полуширины исследуемой линии поглощения в первой и второй ОА-ячейках (в выбранной спектральной области 0,59 мкм доплеровская полуширина γ_D предполагалась равной 0,022 см⁻¹). Разность центров линии поглощения, наблюдаемых в каналах спектрометра, определяет сдвиг центра линии поглощения давлением $\Gamma = \nu_0(P_1) - \nu_0(P_2)$.

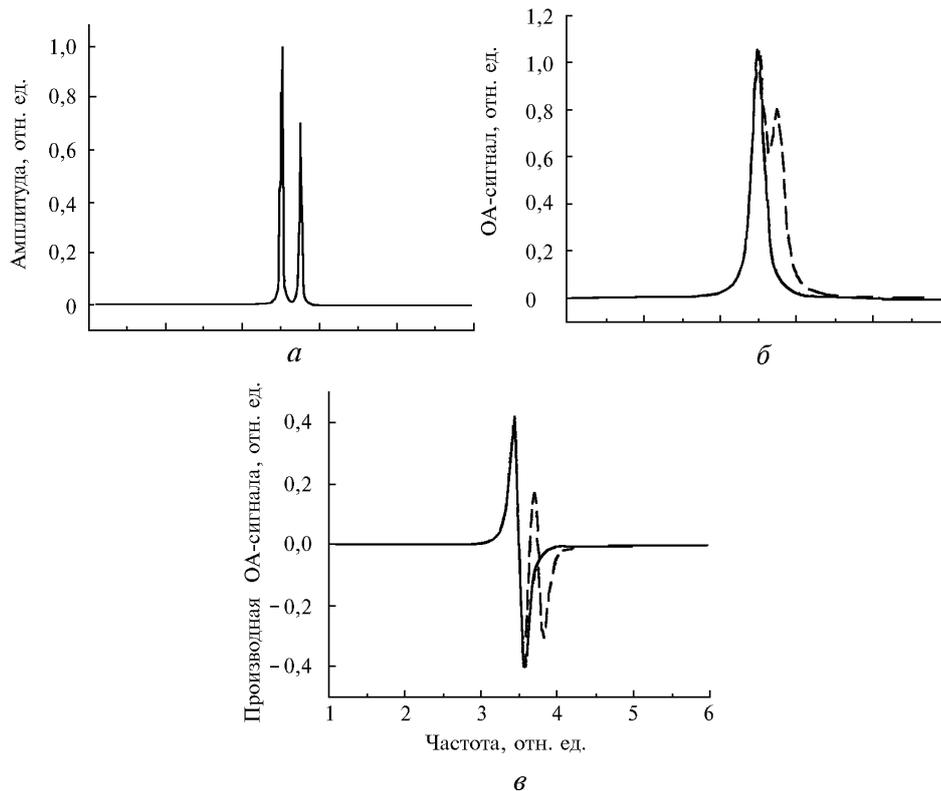


Рис. 1. Влияние двухчастотного режима измерений (а) на формирование ОА-сигнала для случая доплеровского контура (б) и его производной (в). Сплошная линия – одночастотный и штриховая – двухчастотный режимы измерения

Существует несколько методов восстановления параметров линии поглощения из измерений. Все они исходят из предположения, что измеряемый сигнал u можно представить в виде

$$y(v) = \int_{-\infty}^{\infty} A(v - v') V(v') dv' + \xi(v), \quad (2)$$

где $A(v - v')$ – аппаратная функция; $V(v')$ – истинный контур спектральной линии поглощения; $\xi(v)$ – шум измерений.

Подходов к решению уравнения (2) известно много (см., например, [7-12]). Во многих методах при поиске параметров модели $F(v)$ мерой точности подгоняемых параметров служит среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных y и модели $F(v) = f(v, p)$, где $p = \{p_1, \dots, p_m\}$, m – число параметров:

$$L(p) = \sum_{i=1}^N (y(x_i) - f(x_i, p))^2. \quad (3)$$

Возможно использование и других мер, например взвешенного по отдельным измерениям, среднего модуля и др. Далее выбирается критерий принятия решения о поиске таких значений параметров p , когда используемая мера удовлетворяет некоторому условию. Например, в случае использования меры (3) параметры p подбираются таким образом, чтобы $L(p)$ была минимальна. Именно такой подход используется в широко применяемом методе наименьших квадратов (МНК). Следует заметить, что не во всех случаях мера (3) приводит к точному оцениванию параметров модели p , однако для МНК, при «хорошем» начальном приближении, удается получить оптимальные оценки, именно этим и обусловлено широкое применение такого метода на практике.

Нами рассмотрены различные методы и их модификации [7–13] для определения таких параметров контура спектральной линии, как полуширина и сдвиг. К сожалению, наличие погрешности измерений не позволяет применять градиентные методы (самые «быстрые»), так как наличие шума измерений, нелинейность моделирующей функции и большое число подгоняемых параметров (5 – 8) снижает их эффективность.

Для обработки полученных экспериментальных данных нами выбраны классические методы решения – метод наименьших квадратов и модифицированный метод прямого поиска (ММПП). Выбор этих методов связан с их относительной устойчивостью к погрешностям измерений и приемлемой скоростью сходимости. При подгонке по МНК минимизируемая функция имеет вид

$$\sum_{i=1}^N [(y_1(x_i) - F_1(x_i, p_1))^2 + (y_2(x_i) - F_2(x_i, p_2))^2] \rightarrow \min, \quad (4)$$

где N – размер выборки (число точек при регистрации одного контура); y_1, y_2 – измеренные сигналы для первой и второй ячейки соответственно; F_1, F_2 – значения функций (1), соответствующие выбранным значениям параметров p_1, p_2 . В качестве множества подгоняемых параметров p_1 выступают A_1 – коэффициент преобразования первого канала, C и Δv – параметры лазерного излучения и v_0 и γ_1 – параметры исследуемой линии. Набор параметров p_2 ($A_2, C, \Delta v, v_0, \gamma_2, \Gamma$) отличается от p_1 значениями коэффициента преобразования в канале (A_2) и лоренцевской полуширины исследуемой линии (γ_2), поскольку отличается давление исследуемого газа (или его состав) в ОА-ячейке этого канала. Кроме того, он включает Γ – сдвиг центра исследуемой линии. Обратим внимание на то обстоятельство, что использование Δv в качестве подгоняемого параметра позволяет найти его значение в относительных единицах частотной шкалы, а знание его абсолютного значения дает возможность пересчитать найденные значения γ_1, γ_2 и Γ в абсолютные единицы частоты (см^{-1} или МГц).

Применение МНК заставило нас уделить особое внимание выбору начального приближения, поскольку функции F_1, F_2 являются сугубо нелинейными и разложение их в ряд по аргументам с точностью до линейных членов можно проводить лишь в небольшой окрестности решения.

Второй метод (ММПП) слабо зависит от выбора начального приближения и основывается на минимизации следующей функции:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (F_j(x_i, p_j) - y_j(x_i))^2} \rightarrow \min; \quad j = 1, 2 \quad (5)$$

для каждого канала независимо. При этом параметры C , ν_0 и $\Delta\nu$ для второго канала считаются уже найденными. Минимизация (5) проводится в два этапа: поиск траектории спуска и поиск решения в выбранном направлении.

В работе [2] нами предложено совместить эти два метода, т.е. сначала использовать ММПШ для поиска начального приближения, а затем МНК – для уточнения полученного решения. В данной работе мы отказались от такого подхода ввиду значительных временных затрат, необходимых для обработки большого ряда экспериментальных данных, и оба метода применялись параллельно. Примеры измеренных сигналов и моделирующих их функций приведены на рис. 2, где представлено качество подгонки для двух экспериментальных реализаций (рис. 2, *а, б* и рис. 2, *в, г*) функциями F_1 и F_2 для низкого (рис. 2, *а, в*) и высокого (рис. 2, *б, г*) давлений. Из рисунков видно, что при достаточно высоком давлении наличие двух частот в спектре лазерного излучения практически не заметно. Сравнение полученных обоими методами результатов иллюстрирует рис. 3, на котором представлена зависимость полуширины и сдвига центра линии 212–111 полосы 401 H_2O от давления воздуха.

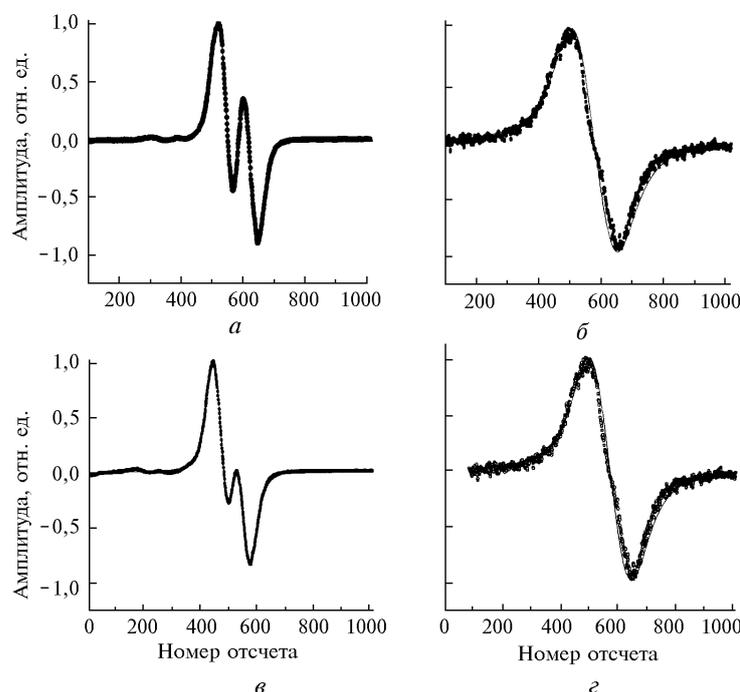


Рис. 2. Результаты подгонки экспериментальных данных функциями (1) для низкого (*а, в*) и высокого (*б, г*) давлений газа в ячейке. Точками отмечена измеренная производная ОА-сигнала, линиями – модельная производная с восстановленными параметрами

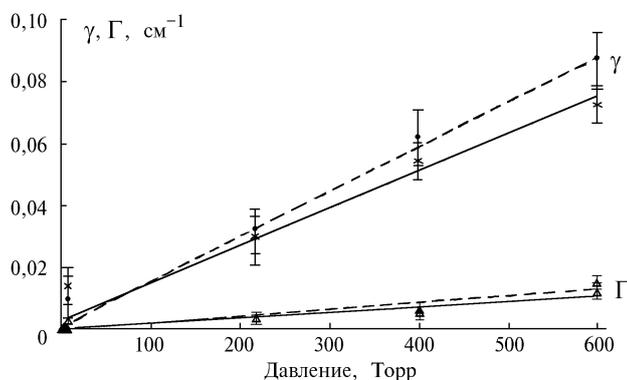


Рис. 3. Зависимость восстановленной лоренцевской полуширины (γ) и сдвига центра линии поглощения (Γ) от давления. Сплошная линия – МНК, штриховая – ММПШ

Из рис. 3 видно, что хотя результаты, полученные обоими методами, и близки (в пределах погрешности восстановления), но коэффициенты уширения и сдвига центра линии (угол наклона прямых) все же несколько отличаются. Поскольку физические причины этого различия не ясны, то при обработке всего массива экспериментальных данных мы применяли оба метода параллельно и полученные параметры усредняли. Коэффициенты уширения (Γ_y) и сдвига центра (Γ_c) линии поглощения давлением воздуха или ацетона для нескольких вращательных линий колебательных полос 401 и 500 водяного пара приведены в таблице. Данные, представленные в пятой графе таблицы, уточняют результаты, опубликованные в [3]. Заметим, что применение описанных выше методов обработки позволило наряду с полученными ранее коэффициентами сдвига получить также коэффициенты уширения.

Длина волны, нм	Колебательная полоса	$(J' K'_a K'_c)$ – $(J K_a K_c)$	Коэффициенты, МГц · Торр			
			Γ_y	Γ_c	Γ_y	Γ_c
			воздух		ацетон	
588,3914	401	616–717	$3,3 \pm 0,7$	$-1,5 \pm 0,1$	–	–
588,5977	401	505–606	$2,9 \pm 0,5$	$-1,0 \pm 0,1$	–	–
588,9637	401	414–515	$1,8 \pm 0,6$	$-1,0 \pm 0,2$	$(7,5 \pm 2,0)^*$	$0,5 \pm 0,3$
589,1660	500	303–414	$1,8 \pm 0,6$	$-0,42 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,4$
589,8166	401	212–313	$2,9 \pm 0,2$	$-0,54 \pm 0,2$	–	–
589,9919	500	212–303	$3,7 \pm 0,6$	$-0,58 \pm 0,2$	–	–
590,1468	401	101–202	–	–	$10,2 \pm 0,5$	$3,0 \pm 2,0$
591,9644	401	322–321	–	–	$6,9 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,5$
593,2092	401	212–111	$3,4 \pm 0,4$	$-0,7 \pm 0,2$	–	–

* Данные требуют уточнения модели (1).

На основании проделанной работы мы пришли к следующим выводам:

1. Методы МНК и ММПП могут служить в качестве независимых способов оценки коэффициентов сдвига и уширения исследуемой линии поглощения. Однако на наш взгляд, если есть возможность затратить дополнительное время на обработку, то для повышения достоверности полученных результатов, может быть, следует применять их параллельно и усреднять значения восстановленных параметров.

2. Поскольку неточность определения масштаба частотной шкалы вносит вклад в погрешности восстановления полуширины и сдвига, то при проведении аналогичных измерений желательно независимым образом контролировать параметры лазерного излучения S и $\Delta\nu$.

В заключение авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Ю.Н. Пономареву за неизменный интерес и плодотворные обсуждения многих вопросов, возникавших в процессе выполнения работы.

1. Быков А. Д., Капитанов В. А. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 2. С. 151–163.
2. Kapitanov V. A., Kataev M. Yu., Nikiforova O. Yu. // XIV Coll. on High Resolution Molec. Spectroscopy, Dijon, France, 1995. P. 300.
3. Гроссман Б. Э., Броуэлл Э. В., Быков А. Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690.
4. Matvienko G. G., Zuev V. V., Zuev V. E. et al. // Europ. Symp. on Satellite Remote Sensing II, 1995, Paris, France.
5. Капитанов В. А., Катаев М. Ю., Макушкин Ю. С. и др. // VII Всесоюз. симп. по лазерн. и акуст. зондированию атмосферы, Томск, 1983. С. 184–185.
6. 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.
7. Шереметьева Т. А., Борисова Н. Ф. и др. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. N 2. С. 367.
8. Борисова Н. Ф., Букова Е. С., Ладыгина Н. Н. и др. // VII Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. 3. Томск, 1986. С. 156–159.
9. Осипов В. М. и др. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. N 3. С. 458.
10. Шереметьева Т. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. N 5. С. 968.
11. Бабаев В. С. и др. // ЖПС. 1980. Т. 32. С. 787.
12. Burenin A. V. et al. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 85. N 1. P. 1–7.
13. Турчин В. Ф., Туровцева Л. С. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. N 2. С. 280–287.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
29 декабря 1995 г.

V. A. Kapitanov, M. Yu. Kataev, O. Yu. Nikiforova. **Retrieval of the Broadening and Shift Coefficients from the Measurements of Absorption Line Shape Derivative with Two-frequency Laser.**

Photo-acoustic (PA) signal derivative spectra were obtained with dual-channel PA-spectrometer with the two-frequency dye laser for several rotational lines of 401 and 500 water vapor vibrational bands. Results of retrieval of the coefficients of absorption line broadening and shift by pressure of air or acetone are given in this paper.