МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Закускин Александр Сергеевич

Лабораторное моделирование и диагностика газоплазменных сред, представляющих астрофизический интерес

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.х.н., Т.А. Лабутин

Москва – 2025

Оглавление

1 Введение 4

2 Обзор литературы 10

2.1 Лазерно-индуцированная плазма 10

2.1.1 Лазерно-индуцированный пробой 10

2.1.2 Свойства лазерно-индуцированной плазмы.....12

2.1.3 Механизмы уширения спектральных линий.....15

2.1.4 Томсоновское рассеяние 21

2.1.5 Лазерно-индуцированная флуоресценция в лазерно-индуцированной плазме.....27

2.2 Лабораторное моделирование метеорных процессов 30

2.2.1 Моделирование излучения метеоров.....30

2.2.2 Лазерно-индуцированная плазма для моделирования метеорных процессов.....33

2.3 Машинное обучение в задачах спектроскопии.....36

3 Экспериментальная часть 48

3.1 Экспериментальная установка.....48

3.1.1 Установка для регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы и флуоресценции при пониженном давлении 48

3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении 54

3.2 Разработка схем возбуждения и регистрации лазерно-индуцированной флуоресценции 57

3.2.1 Флуоресценция Ca и CaO.....57

3.2.2 Флуоресценция Fe и FeO.....66

3.2.3 Флуоресценция Ti.....68

3.3 Диагностика лазерно-индуцированной плазмы.....73

3.3.1 Определение температуры плазмы методом графика Больцмана 73

3.3.2 Определение электронной плотности плазмы по штарковскому уширению линий76

3.3.3 Диагностика плазмы по сигналу томсоновского рассеяния.....78

3.4 Данные для предсказания штарковских параметров методами машинного обучения83

3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения.....88

4 Обсуждение результатов.....93

4.1 Лабораторное моделирование спектров болида Бенешев 93

4.2 Предсказание штарковских параметров.....99

4.3 Диагностика плазмы с высоким пространственным разрешением 111
4.3.1 Диагностика по спектрам томсоновского рассеяния 111
4.3.2 Диагностика по данным атомной и молекулярной флуоресценции.....117
4.3.3 Градиент температуры в сечении плазмы 122
5 Заключение 132
6 Список сокращений и обозначений 135
7 Список литературы 137

1 Введение

Лазерно-индуцированная плазма является многообещающим источником для моделирования в лабораторных условиях спектральных и других характеристик ряда удаленных и недоступных для прямого исследования плазменных источников, включая космические объекты и метеоры, входящие в плотные слои планетарной атмосферы [1, 2]. Доступный диапазон условий в плазме (температура $\approx 0.2 - 4$ эВ, электронная плотность 10^{14} - 10^{19} см$^{-3}$), возможность выбора испаряемого материала, давления и состава окружающей атмосферы, точной настройки параметров регистрации спектров позволяют выполнять поиск условий, в которых спектры лазерно-индуцированной плазмы служили бы хорошей моделью спектров других плазменных объектов. Применительно к метеорам такой подход к лабораторному моделированию значительно повышает точность качественного и количественного элементного анализа, определения макроскопических характеристик объекта, идентификации и привязки по происхождению к родительскому телу. В частности, большой интерес представляет анализ спектров излучения основных элементов состава метеоров (Fe, Ca, Si, Al и др.) и простых молекул с их участием (FeO, CaO, CN) для оценки параметров плазмы или изучения динамики изменения концентрации частиц в ходе эволюции метеорной плазмы. Однако, реализация лабораторного моделирования требует разработки подходов для сопоставления условий в лазерно-индуцированной плазме с условиями в удаленном плазменном объекте по одним лишь спектральным данным и совершенствования подходов по диагностике лазерной плазмы и изучению процессов, происходящих в объеме лазерного факела.

Одной из сохраняющихся проблем диагностики плазмы, моделирования и интерпретации эмиссионных спектров удаленных плазменных источников остается отсутствие данных по штарковским параметрам для большей части наблюдаемых эмиссионных линий [3]. Существует потребность в создании высокопроизводительных расчетных методов для определения штарковских параметров, продолжении работ по их экспериментальному измерению и тщательному сопоставлению качества данных, получаемых одним и другим методом. Другими проблемами, стоящими перед методами диагностики плазмы, являются ее возможная неоднородность, а также сложность описания процессов гидродинамического разлета, распространения ударной волны, столкновительных и рекомбинационных процессов. Для решения этого класса проблем возможно использование методов диагностики с высоким пространственным разрешением, основанных на обратных преобразованиях Абеля или Радона или же на использовании зондовых методов, таких как томсоновское рассеяние или лазерно-

индуцированная флуоресценция.

Целью настоящей работы было лабораторное моделирование плазменных источников и оценка их физико-химических свойств при заданных условиях окружающей среды.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Создание экспериментальной установки для регистрации спектров томсоновского рассеяния и лазерно-индуцированной флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме при различных давлениях окружающей среды с высоким пространственным разрешением.
2. Определение экспериментальных условий, при которых спектры лазерно-индуцированной плазмы наилучшим образом воспроизводят спектры плазмы метеора на заданной высоте.
3. Реализация схем атомной (Ca, Fe, Ti) и молекулярной (CaO, FeO) флуоресценции для измерений в режиме насыщения в плазме. Теоретический анализ кинетики флуоресценции частицы при её возбуждении из различных состояний.
4. Разработка способов определения параметров плазмы по спектрам томсоновского рассеяния, а также по данным атомной лазерно-индуцированной флуоресценции.
5. Регистрация спектров атомной и молекулярной лазерно-индуцированной флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением для изучения закономерностей распределения частиц и градиента температуры в пространстве.
6. Создание алгоритма для предсказания методами машинного обучения параметров штарковского уширения и сдвига линий атомов и ионов, требующихся для изучения плазменных источников.

Объектами исследования являлись лазерно-индуцированная плазма, получаемая при испарении Ca, Fe и Ti-содержащих мишеней и штарковские параметры эмиссионных линий.

Предметом исследования были физико-химические свойства газоплазменных объектов различного происхождения.

Методология и методы исследования. Комплекс лазерно-спектральных методов для получения лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном и пониженном давлении, регистрации ее эмиссионных спектров, спектров томсоновского рассеяния и лазерно-индуцированной флуоресценции в плазме. Методы машинного обучения для языка программирования Python.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Предложены схемы нерезонансной флуоресценции атомов Ca, Fe и Ti, молекул

CaO и FeO, которые позволили добиться многократного превышения интенсивности флуоресценции относительно спонтанной эмиссии и регистрировать сигнал в режиме насыщения при больших концентрациях возбуждаемых частиц, а также наблюдать одновременную флуоресценцию CaO и Fe.

2. Получен профиль распределения температуры в сечении лазерной плазмы с разрешением 400 мкм по данным лазерно-индуцированной флуоресценции атомов Ti.
3. На основании карт распределения интенсивности флуоресценции Ca и CaO в сечении плазмы с разрешением 200 мкм показано, что частицы распространяются за пределы интенсивной светящейся области плазмы, при этом с ростом давления окружающей среды значимым становится механизм образования CaO на её периферии при взаимодействии атомов Ca с кислородом атмосферы.
4. Показано, что наилучшее совпадение спектров лазерно-индуцированной плазмы и спектров метеора на высоте 39 км над поверхностью Земли достигается при давлении окружающей среды ≈100 Торр, а температура и электронная плотность плазмы мало меняются при вариации условий вблизи оптимальной точки, что позволяет сделать предположение о том, что давление в хвосте метеора в 20 – 30 раз превышает атмосферное давление на соответствующей высоте.
5. Создана модель машинного обучения для предсказания параметров штарковского уширения и сдвига атомных и ионных переходов с точностью, сопоставимой с точностью экспериментально измеренных параметров, использованных для обучения модели.

Теоретическая и практическая значимость. Подход по сопоставлению спектров лазерно-индуцированной плазмы со спектрами метеоров открывает перспективы для оценки условий, реализующихся при сгорании метеоров в земной атмосфере, улучшения интерпретации спектров других удаленных высокоскоростных газоплазменных объектов и повышения точности моделирования пространственной динамики метеоров на основе их спектральных особенностей. Использование предсказанных штарковских параметров значительно улучшает сходимость алгоритма моделирования спектров плазмы, что может быть использовано для повышения точности определения ее температуры и электронной плотности, а также для поиска линий, экспериментальное определение параметров которых представляет интерес. Разработанные алгоритмы предобработки спектров с помощью вейвлет-преобразований позволяют выделять сигналы малой интенсивности с высоким уровнем шумов,

в частности, для измерения интенсивности сателлитов томсоновского рассеяния и последующего определения температуры и электронной плотности плазмы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Достигнутое с использованием разработанных схем флуоресценции Ca, Fe, Ti и CaO пространственное разрешение позволяет изучать структуру лазерного факела при пониженном давлении, в том числе особенности распределения частиц на границе с окружающей средой.
2. В лазерно-индуцированной плазме при пониженном давлении (10 – 100 Торр) частицы распространяются за пределы светящегося факела. На периферии плазмы важным механизмом образования CaO становится рекомбинация атомов Ca с кислородом воздуха.
3. Фильтрация шумов с использованием вейвлет-преобразований обеспечивает возможность одновременного определения по сигналу томсоновского рассеяния температуры и электронной плотности лазерно-индуцированной плазмы с погрешностью 5 – 7%.
4. Совпадение профилей спектров лазерно-индуцированной плазмы при различных давлениях и спектров метеоров в верхних слоях атмосферы показывает, что давление в хвосте метеора превышает атмосферное давление на соответствующей высоте в 20 – 30 раз.
5. Способность ансамблей моделей машинного обучения предсказывать ударные штарковские параметры спектральных линий на уровне экспериментальной точности, в том числе с возможностью экстраполяции на неизвестные модели химические элементы, повышает точность определения температуры и электронной плотности плазмы за счет улучшения сходимости алгоритмов при термодинамическом моделировании.

Личный вклад автора заключается в проектировании и сборке экспериментальной установки для регистрации спектров томсоновского рассеяния и флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением, разработке и практической реализации схем флуоресценции атомов Ca, Fe и Ti и молекул CaO и FeO, разработке моделей машинного обучения для предсказания штарковских параметров линий атомов и ионов, их тестировании и применении результатов для диагностики плазмы, в проведении экспериментов по регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы, подготовке результатов исследований к публикации и апробации. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 50 до 80%.

Структура и объем диссертации:

Полный текст работы состоит из 7 разделов, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений и обозначений и список цитируемой литературы. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 19 таблиц и 214 библиографических ссылок.

Апробация работы:

Результаты настоящей работы представлены на устных и стендовых докладах в рамках международных конференций: European Astronomical Society Annual Meating - EAS 2020 (Leiden, Netherlands), International Symposium on Molecular Spectroscopy ISMS-2021 (Urbana-Champaign, USA), European Conference on Laboratory Astrophysics ECLA 2020 (Anacapri, Italy), International Symposium on Molecular Spectroscopy ISMS-2022 (Urbana-Champaign, USA), Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments ComPhysChem'22 (Самара, Россия), International Conference on Atomic and Molecular Data and Their Applications ICAMDATA 2022 (Mola di Bari, Italy), Euro-Mediterranean Symposium on Laser-induced Breakdown Spectroscopy EMSLIBS 2023 (Porto, Portugal), International Meeting & II Latin American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS 2024 (Iguazú, Argentina).

Публикации:

По теме работы опубликовано 7 статей общим объемом 5.5 печатных листа в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия:

1. **A. S. Zakuskin** and T. A. Labutin. Processing of Thomson scattering spectra for diagnostics of laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022. V. 190. P. 106394 – 106402. 1.04 п.л. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106394 Вклад автора 80% (IF WoS 3.200)
2. Б. Г. Бегларян, **А. С. Закускин** и Т. А. Лабутин. Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно-индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением. *Оптика и спектроскопия*, 2022. Т. 130. № 8. С. 1137 – 114 0.58 п.л. DOI: 10.21883/OS.2022.08.52897.3491-22 Вклад автора 60% (ИФ РИНЦ 0.691)

   B. G. Beglaryan, **A. S. Zakuskin**, and T. A. Labutin. Observation of calcium atomic fluorescence in laser-induced plasma with high spacial resolution. *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)*, 2022. V. 130. № 6. P. 419 – 424 0.58 п.л. DOI: 10.1134/S0030400X2208001X Вклад автора 60% (IF WoS 0.800)

3. **А. С. Закускин**, Б. Г. Бегларян и Т. А. Лабутин. Флуоресценция CaO ($B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$) в лазерно-индуцированной плазме. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2022. Т. 89. № 6. С. 762 – 766 0.58 п.л. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-6-777-781 Вклад автора 70% (ИФ РИНЦ 0.573)

   A. S. Zakuskin, B. G. Beglaryan, and T. A. Labutin. Fluorescence of CaO ($B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$) in a laser-induced plasma. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2022. V.89. № 6. P. 1035 – 1039. 0.58 п.л. DOI: 10.1007/s10812-023-01463-4 Вклад автора 70% (IF WoS 0.800).
4. **A. S. Zakuskin**, B. G. Beglaryan, and T. A. Labutin. Laboratory modeling in laser-induced plasma to estimate the pressure in bolide wake. *Astronomy and Astrophysics*. 2023. V. 670(L13). P. 1 – 6. 0.69 п.л. DOI: 10.1051/0004-6361/202245462 Вклад автора 70%(IF WoS 5.400)
5. **A. S. Zakuskin** and T. A. Labutin. StarkML: application of machine learning to overcome lack of data on electron-impact broadening parameters. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2024. V. 527. № 2. P. 3139 – 3145 0.81 п.л. DOI: 10.1093/mnras/stad3387 Вклад автора 80% (IF WoS 4.700)
6. B. G. Beglaryan, **A. S. Zakuskin**, S. M. Zaytsev, and T. A. Labutin. Studying species distribution in laser-induced plasma by molecular and atomic fluorescence. *Plasma Sources Science and Technology*, 2024. V. 33. P. 075010 – 075018 1.04 п.л. DOI: 10.1088/1361-6595/ad5eba Вклад автора 50% (IF WoS 3.300)
7. **А. С. Закускин** и Т. А. Лабутин. Система флуоресцентного зондирования лазерной плазмы с высоким пространственным разрешением. *Журнал прикладной спектроскопии,* 2025. Т. 92. № 2. С. 145 – 151 0.81 п.л. Вклад автора 70% (ИФ РИНЦ 0.573)

2 Обзор литературы

2.1 Лазерно-индуцированная плазма

2.1.1 Лазерно-индуцированный пробой

Лазерно-индуцированная плазма (ЛИП) образуется при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с веществом, которое включает в себя такие процессы как отражение, рассеяние и поглощение излучения. Среди них ключевым является поглощение, т.к. при достаточно высоких значениях плотности мощности и коэффициента поглощения оно приводит к лазерно-индуцированному пробою. Пробой включает в себя частичную или полную ионизацию материала мишени (газа, жидкости или твердого тела) вследствие поглощения энергии лазера [4]. Дальнейшее поглощение излучения "свободными" электронами плазмы вызывает их значительный разогрев, превращая плазму в источник возбуждения частиц. "Свободные" электроны передают энергию другим частицам (атомам, ионам или молекулам) через столкновения, что приводит к их возбуждению и излучению характеристического спектра.

Лазерно-индуцированный пробой включает несколько процессов: многофотонную ионизацию частиц (атомов или молекул), которая приводит к образованию квазисвободных электронов, взаимодействующих с полем ионов; обратное тормозное излучение или тормозное поглощение, которое заключается в поглощении лазерного излучения электронами при столкновении с атомами или молекулами; ионизацию молекул в результате столкновений с "быстрыми" электронами (в случае наносекундных импульсов это, как правило, электроны из "хвоста" распределения Максвелла [5]), что приводит к образованию новых квазисвободных электронов - каскадная или лавинная ионизация. В зависимости от длительности лазерного импульса, доминирующими механизмами пробоя могут быть каскадная ионизация, что характерно для импульсов наносекундной и большей длительности, конкурирующие процессы многофотонной и лавинной ионизации (характерно для импульсов длительностью от нескольких пикосекунд до наносекунд), или только многофотонная ионизация (субпикосекундные и более короткие импульсы).

Для начала процесса лавинной ионизации в фокусе лазерного пучка должно присутствовать некоторое количество "свободных" электронов. Первичные электроны могут, например, высвобождаться за счет многофотонной ионизации легко ионизуемых примесей или

отрицательно заряженных частиц (например, статическим электричеством). Многофотонные эффекты необходимы для прямой ионизации таких частиц, как O_2, N_2 или благородных газов, поскольку потенциалы их ионизации (>10 эВ) намного превышают энергии фотонов при типичных длинах волн лазерного излучения в видимом, ближнем ультрафиолетовом (УФ) или инфракрасном (ИК) диапазоне (2.33 эВ для $\lambda = 532$ нм) [6]. Однако при использовании импульсных лазеров и фокусировке излучения относительно легко достигается плотность мощности порядка 10 ГВт/см², достаточная для многофотонной ионизации даже в трудно ионизуемых газах [7]. При рассмотрении конденсированных сред обозначение "свободного" электрона является более условным. Это электрон, обладающий достаточной кинетической энергией для перемещения между узлами кристаллической решетки (или перемещения в жидкости) без попадания в потенциальные ямы узлов решетки [4]. В таком случае электрон может взаимодействовать с лазерным излучением и испытывать столкновения с другими частицами среды, что является необходимым для начала лавинной ионизации.

В случае твердых веществ, непрозрачных для лазерного излучения, плазма образуется исключительно на поверхности мишени. Это также справедливо для прозрачных материалов в случае, когда лазерное излучение фокусируется на поверхность или немного под нее. Такой процесс удаления вещества с поверхности или из объема твердого тела или жидкости под воздействием лазерного излучения называется абляцией. [8]. Абляция, сопровождается образованием парогазового (пароплазменного) облака. Длительность лазерного импульса существенно влияет на процессы взаимодействия излучения с веществом, с заметными различиями между наносекундными и фемтосекундными импульсами. Абляция наносекундными и пикосекундными лазерными импульсами может быть удовлетворительно описана в рамках тепловой модели. При взаимодействии излучения с металлом оно поглощается «свободными» электронами внутри него, что приводит к их нагреву. При больших плотностях мощности (≈1 ГВт/см^2) поступление энергии существенно выше скорости ее термализации, что вызывает быстрый локализованный нагрев вещества. Этот процесс сопровождается каскадом физико-химических процессов различной природы: поглощение излучения электронами, электронно-решеточная релаксация, разогрев, плавление и испарение материала, ионизация атомных паров, расширение плазмы, формирование ударной и акустических волн, тормозное излучение, эмиссия нейтральных и заряженных частиц, химические реакции в приграничном слое плазменного факела [6].

2.1.2 Свойства лазерно-индуцированной плазмы

Плазма представляет собой частично или полностью ионизованный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически равны, т.е. являющийся в целом электронейтральной системой [9], а движение частиц определяется преимущественно коллективным характером взаимодействия за счет дальнодействующих электромагнитных сил [10]. Система заряженных частиц считается плазмой, если ее плотность обеспечивает достаточное количество частиц в сфере Дебая для возникновения коллективных эффектов. Радиус Дебая (r_D) — это расстояние, на котором воздействие заряженной частицы на другие частицы еще проявляется. Внутри сферы Дебая могут наблюдаться отклонения от электронейтральности из-за теплового движения частиц, поэтому r_D должен быть значительно меньше размеров плазмы, чтобы ансамбль частиц оставался квазинейтральным, а отношение дебаевского радиуса к длине свободного пробега удовлетворяло неравенству [11]:

$$\frac{e^2 N^{1/3}}{T} \sim \frac{\overline{r^2}}{4\pi r_D^2} \ll 1 \qquad (1)$$

где e – заряд электрона, N – полное число частиц в единице объема, T – температура плазмы, $\bar{r}$ – среднее расстояние между частицами.

Ключевые параметры, характеризующие плазму – это степень ионизации, непосредственно связанная с электронной плотностью плазмы n_e, и ее температура T. По типичным значениям температуры лазерно-индуцированная плазма относится к условной категории низкотемпературной плазмы (T не превышает порог в ≈10 эВ [12]), а по степени ионизации – к слабоионизованным (доля электронов среди всех частиц не превышает 10% [7]).

На ранних стадиях развития лазерно-индуцированной плазмы степень ее ионизации, а, соответственно, и электронная плотность достигают наиболее высоких значений (n_e до 10^{19} - 10^{20} см$^{-3}$), вследствие чего в эмиссионном спектре плазмы наблюдается непрерывный фон, обусловленный тормозным излучением электронов. Также, высокая электронная плотность плазмы приводит к тому, что наблюдается максимальное влияние эффекта Штарка на ширины эмиссионных линий в спектре. Поскольку скорость снижения интенсивности этого непрерывного фона в зависимости от электронной плотности значительно выше, чем у эмиссионных линий, излучение плазмы регистрируют с задержкой после лазерного импульса для устранения его влияния. Вследствие спада температуры и электронной плотности плазмы, с увеличением задержки регистрации после лазерного импульса в спектре сначала наблюдаются эмиссионные линии ионов, затем нейтральных атомов, а позже проявляются полосы эмиссии простых молекул. Типичное время жизни лазерно-индуцированной плазмы на воздухе при атмосферном давлении не превышает нескольких десятков микросекунд, а изменение ее

параметров даже в коротком интервале времени может значительно влиять на вид и интенсивность эмиссионного спектра, поэтому в большинстве экспериментов ее излучение регистрируют только в течение короткого временного интервала.

Свойства плазмы зависят не только от материала и типа мишени (газ, жидкость или твердое тело) и энергии и длительности лазерного импульса, но также и от давления и состава окружающей среды [13]. Такое влияние сказывается и на отдельных спектральных особенностях, и на общей интенсивности спектров плазмы. Так, интенсивность спектров при регистрации в течение всего времени светимости плазмы оказывается максимальной при пониженном давлении (5 – 10 Торр), если состав атмосферы близок к марсианской (≈95% CO_2) [13]. Более высокое давление окружающей среды приводит в большей электронной плотности плазмы, но меньшей интегральной интенсивности спектров. Дальнее снижение давления до значений <1 Торр (0.13 кПа), напротив, приводит к резкому уменьшению электронной плотности, уменьшению влияния эффекта Штарка на контур и положение эмиссионных линий, но также и к снижению интегральной интенсивности спектров. Состав окружающей атмосферы также оказывает значимое влияние на значения параметров лазерно-индуцированной плазмы и динамику их изменения. При атмосферном давлении электронная плотность лазерной плазмы быстрее всего снижается в атмосфере гелия, а медленнее всего – в атмосфере аргона (в ≈3 раза). Лазерно-индуцированная плазма в воздухе при том же давлении обладает промежуточной скоростью спадания электронной плотности. При этом изначальная температура плазмы вскоре после окончания воздействия лазерного импульса оказывается наибольшей в атмосфере аргона и наименьшей – в гелии [14].

Для корректного теоретического описания плазмы требуется оперировать свойствами ансамбля частиц (атомов, молекул, электронов и ионов), а не описанием состояния каждой отдельной частицы [7]. Общее состояние системы определяется энергией фотонов, соотношением объемных концентраций нейтральных и заряженных частиц, кинетической и внутренней энергией всех типов частиц [15]. В условиях термодинамического равновесия состояния всех частиц в плазме описываются одной температурой. Это, в свою очередь, подразумевает, что общей температурой описываются равновесия между различными ионизационными формами каждой частицы, распределение частиц по энергетическим состояниям, а также их распределение по скоростям и распределение фотонов по энергиям.

Относительная заселенность энергетических уровней частиц описывается распределением Больцмана:

$$\frac{n_i^Z}{n^Z} = \frac{g_i}{Z^Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \qquad (2)$$

где n_i^Z – заселенность i-го энергетического уровня частицы данного типа Z, n^Z – общая заселенность (объемная плотность) частиц типа Z, g_i – статистический вес i-го уровня, $Z^Z(T)$ – сумма по состояниям частцы Z при температуре T, E_i – энергия i-го уровня (эВ), k_B – постоянная Больцмана. Сумма по состояниям $Z^Z(T)$ выражается в общем виде как:

$$Z^Z(T) = \sum_{i=0}^{n^*} g_i e^{-\frac{E_i}{T}} \quad (3)$$

Ионизационное равновесие и распределение частиц по степеням ионизации описывается уравнением Саха:

$$\frac{n^{Z+1} n_e}{n^Z} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m_e e T}}\right)^{-3} \frac{2Z^{Z+1}(T)}{Z^Z(T)} e^{-\frac{E_{\text{ион}}^Z}{T}} \quad (4)$$

где n^{Z+1} и n^Z – объемные плотности частиц, находящихся в ионизационных состояниях Z+1 и Z соответственно, h – постоянная Планка, m_e – масса электрона, Z – суммы по состояниям соответствующих ионизационных состояний, $E_{\text{ион}}^Z$ – энергия ионизации частицы, находящейся в ионизационном состоянии Z.

Частицы распределены по скоростям в соответствии с распределением Максвелла:

$$\mathrm{f}(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \quad (5)$$

где v модуль скорости частицы с массой m.

В условиях термодинамического равновесия интенсивность излучения определяется только температурой и описывается функцией Планка для излучения абсолютно черного тела:

$$I_\lambda = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc_0/\lambda k_B T} - 1} \quad (6)$$

где I_λ – спектральная интенсивность (Дж/(с×м^2×ср×м), c_0 – скорость света в вакууме, λ – длина волны.

Полное термодинамическое равновесие в плазме редко реализуется, т.к. излучение не находится в равновесии с веществом, и происходит потеря энергии за счет излучения фотонов, покидающих плазму. Также, лазерно-индуцированная плазма не является изолированной или закрытой системой, а расширяется и обменивается энергией с окружающей средой, поэтому для термодинамического описания плазмы как правило используется приближение локального термодинамического равновесия (ЛТР) [16], при котором предполагается, что выполняются условия распределения частиц по энергетическим уровням и ионизационным состояниям в соответствии с распределениями Больцмана и Саха соответственно, но интенсивность излучения не описывается формулой Планка [17]. Температура возбуждения (T_{exc}), температура электронов (T_e) и "тяжелых" частиц (ионов, атомов и молекул) равны между собой, но не равны температуре, описывающей распределение энергии фотонов (T_v). Локальное термодинамическое равновесие существует в небольшой области пространства и

устанавливается за время, много меньшее, чем характерное время изменения параметров плазмы, а радиационные потери энергии игнорируются.

Считается, что для установления ЛТР требуется, чтобы число столкновений в единицу времени в плазме было много больше числа излучательных переходов. Это требуется для т.н. термализации плазмы – установления постоянного распределения энергии между частицами и заселения ими энергетических уровней в соответствии с распределением Больцмана. Одно из условий наличия ЛТР предполагает, что электронная плотность должна быть достаточно высокой, чтобы энергетические уровни частиц заселялись в основном за счет столкновений с электронами. На основе этого был разработан критерий МакУиртера [18], согласно которому электронная плотность (см$^{-3}$) должна удовлетворять условию:

$$n_e \gg 10^{19}(T/e)^{1/2}(\Delta E/e)^3 \qquad (7)$$

где T/e и $\Delta E/e$ – температура плазмы и наибольшая энергия перехода при заданных условиях (в эВ). Однако критерий МакУиртера является необходимым, но не достаточным условием существования ЛТР в плазме [19].

2.1.3 Механизмы уширения спектральных линий

Контуры регистрируемых в эксперименте эмиссионных линий всегда представляют собой результат воздействия сразу нескольких механизмов уширения. Вклад каждого из них следует оценивать и учитывать, если его величина сопоставима со вкладами других механизмов уширения.

Механизм естественного уширения эмиссионных линий связан с конечным временем жизни верхнего состояния перехода вследствие процессов спонтанного испускания из него. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга конечное время жизни состояния вызывает неопределенность в значении его энергии. В расчете времени жизни конкретного состояния учитываются все возможные радиационные переходы, изменяющие его населенность:

$$\gamma_i = \sum_i A_{ki} + \sum_i B_{ki}\rho_\nu + \sum_{i'} B_{ik}\rho_\nu \qquad (8)$$

где γ_k – радиационная константа затухания состояния k, обратно пропорциональная времени жизни состояния, A_{ki} – коэффициент Эйнштейна спонтанного испускания (с$^{-1}$) из состояния k в состояние i, B_{ki} – коэффициент Эйнштейна вынужденного испускания, B_{ik} – коэффициент Эйнштейна поглощения, ρ_ν – объемная спектральная плотность энергии (Дж×с×м$^{-3}$). При расчете контура линии учитываются величины радиационных констант затухания обоих состояний перехода. Выражение для полуширины линии на полувысоте (HWHM), вызванной

естественным уширением, выглядит следующим образом:

$$\Delta\lambda_{0.5} = \frac{1}{2\pi\tau_{\mathrm{ik}}}\frac{\lambda_0^2}{c_0}\,n \tag{9}$$

где λ_0 – центральная длина волны перехода в среде с показателем преломления n. При вероятности спонтанного испускания для некоего перехода, равной 10^8 с$^{-1}$ естественное уширение линии составит около 0.02 пм, что на порядки меньше типичного спектрального разрешения при работе с лазерно-индуцированной плазмой, поэтому величиной естественного уширения при диагностике плазмы или других расчетах пренебрегают.

Второй механизм, приводящий к однородному уширению эмиссионных линий, т.е. уширению, при котором распределения по энергии интенсивности излучения одной частицы и ансамбля частиц совпадают [20], известен как «уширение давлением» или столкновительное уширение, причем подразумеваются как упругие и неупругие столкновения частиц, так и возмущения, вызываемы полями частиц плазмы. В рамках общей теории уширения давлением описываются эффекты Ван дер Ваальсового уширения нейтральными молекулами постороннего газа, линейный и квадратичный эффект Штарка и резонансное уширение при взаимодействии одинаковых атомов [21]. Предполагается, что эффект уширения давлением связан как с обрывом процесса излучения вследствие столкновения, так и случайным сдвигом фазы напряженности электрического поля излучающей частицы. Функция распределения спектральной плотности энергии излучения зависит от времени между столкновениями, в предположении, что сдвиги фаз, вызванные различными возмущающими частицами, независимы и между ними нет взаимодействия. При рассмотрении столкновений внутри объема, заданного высотой цилиндра vs и его комплексным сечением $\sigma_r - i\sigma_i$, контур результирующей спектральной линии описывается функцией Лоренца:

$$P(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{nv\sigma_r}{(\Delta\omega - nv\sigma_i)^2 + (nv\sigma_r)^2} \tag{10}$$

где n – объемная плотность частиц, $\Delta\omega$ – расстояние от центра линии в единицах угловой частоты [21].

В общем виде для всех типов столкновительного уширения изменение угловой частоты излучения вследствие взаимодействия с возмущающей частицей описывается обратной степенной зависимостью:

$$\Delta\omega(r) = \frac{C_p}{r^p} \tag{11}$$

а сдвиг фазы $\eta(p)$, где p – параметр типа взаимодействия выражается следующим образом:

$$\eta(p) = \frac{\alpha_p C_p}{vp^{p-1}} \tag{12}$$

$$\alpha(p) = \sqrt{\pi}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}(p-1)\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}p\right)} \tag{13}$$

где C_p – константа, характеризующая потенциальную энергию взаимодействия типа p, v – относительная скорость движения возмущающей и излучающей частиц, Г – гамма-функция. Величина p принимает значения 2 для линейного эффекта Штарка, 3 для резонансного уширения и уширения вследствие взаимодействия квадруполя с заряженной возмущающей частицей, 4 для квадратичного эффекта Штарка и 6 в случае Ван дер Ваальсова уширения.

Резонансное уширение вызвано столкновениями одинаковых частиц и наблюдается для тех линий, у которых верхнее или нижнее состояние перехода дипольно связано с основным состоянием частицы. Уширение Ван дер Ваальса возникает при взаимодействии излучающей частицы с наведенным диполем возмущающей частицы. Результирующие выражения для величин резонансного и Ван дер Ваальсова уширений в единицах длин волн записываются следующим образом:

$$\Delta\lambda_R = 8.6 \times 10^{-30}\lambda^2\lambda_r f_r n_i\sqrt{\frac{g_i}{g_k}} \tag{14}$$

$$\Delta\lambda_W = 8.18 \times 10^{-26}\lambda^2(\alpha R^2)^{2/5}\left(\frac{T}{\mu}\right)^{0.3} N \tag{15}$$

где λ_r и f_r – длина волны и сила осциллятора резонансного перехода, n_i – заселенность основного состояния, μ – приведенная масса системы из излучающей и возмущающей частиц (в а.е.м), N – объемная концентрация возмущающих частиц (см$^{-3}$), α – средняя атомная поляризуемость (см^3):

$$\alpha = 6.7 \times 10^{-25}\left(\frac{3I_H}{4E^\star}\right)^2 \tag{16}$$

$R^2 = R_k^2 - R_i^2$, где $R_{k,i} = \left(\frac{I_H}{I-E_{k,i}}\right)^2$, I_H – энергия ионизации атома водорода, $E^\star$ - энергия первого возбужденного состояния возмущающей частицы, которое дипольно связано с основным состоянием, I – энергия ионизации излучающей частицы, все энергетические величины выражены в см$^{-1}$.

Уширение за счет упругих столкновений с молекулами азота, резонансное и Ван дер Ваальсово уширения в условиях лазерно-индуцированной плазмы на воздухе при атмосферном давлении обычно малы и не превышают в сумме 5% от полного уширения линии за счет всех механизмов [22].

Описанные выше механизмы приводят к однородному уширению линий. К неоднородному уширению в спектрах плазмы может приводить доплеровское уширение. При ненулевом значении проекции скорости движения v_z излучающей частицы на ось наблюдения z частота излучения меняется на величину $\nu_0 v_z/c$ с учетом знака проекции v_z, где ν_0 – частота

излучения покоящейся частицы [20]. В простейшем случае изотропной среды с максвелловским распределением скоростей излучающих частиц контур линии описывается формулой:

$$g(\nu) = \frac{c}{\nu_0}\sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}}\, exp\left(-\frac{Mc^2}{2k_B T}\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\nu_0^2}\right) \quad (17)$$

Контур имеет гауссову форму, а его ширина на полувысоте, выраженная в единицах длин волн равна

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7}\lambda_0\sqrt{\frac{T}{\mathrm{M}}} \quad (18)$$

где M –масса излучающей частицы в а.е.м. При температуре 10000 К, типичной для лазерно-индуцированной плазмы, величина доплеровского уширения линии Li I 323 нм составит около 8.7 пм, что можно экспериментально измерить с достаточной точностью. При этом в аналогичных условиях измерение доплеровского уширения линий более тяжелых элементов оказывается, как правило, невозможным вследствие недостаточного спектрального разрешения и доминирования других механизмов уширения (например, доплеровская ширина линии Fe I 538.34 нм при 10000 К и электронной плотности 10^{16} см$^{-3}$ составит ≈3.1 пм, а ее штарковская ширина около 145 пм [23]).

Как правило, наибольший вклад в уширение эмиссионных линий в спектрах лазерно-индуцированной плазмы вносит эффект Штарка [24]. Для водородоподобных атомов проявляется линейный эффект Штарка, когда изменение энергии состояния под воздействием внешнего электрического поля прямо пропорционально напряженности поля (~E). В этом случае ширина линии и электронная плотность плазмы связаны следующим выражением [19, 25]:

$$\Delta\lambda_S = C(n_e, T)n_e^{2/3} \quad (19)$$

где $C(n_e, T)$ – коэффициент, являющийся функцией и температуры, и электронной плотности через равновесное распределение излучающих частиц по энергетическим состояниям.

Для многоэлектронных атомов величина изменения энергии в электрическом поле пропорциональна квадрату напряженности поля, что обуславливает название квадратичного эффекта Штарка. Его влияние на полную ширину линий многоэлектронных незаряженных неводородоподобных частиц вследствие уширения электронами и ионами записывается в следующем виде [19, 25]:

$$\Delta\lambda_S \approx \left(1 + 1.75A(1 - 0.75R)\right)w\frac{n_e}{n_e^{ref}} \quad (20)$$

где R – отношение среднего расстояния между ионами к величине дебаевского радиуса, n_e^{ref} – значение электронной плотности, при котором были определены w и A – параметры электронного (ширина на полувысоте, FWHM) и ионного уширения соответственно. Величины

w и A имеют слабую зависимость от температуры. У выражения (20) определены границы его применимости: $A \leq 0.5$, $R \leq 0.8$. При этом в случае заряженных излучающих частиц коэффициент 0.75 в выражении (20) должен быть заменен на 1.2 [19]. В подавляющем большинстве случаев в условиях лазерно-индуцированной плазмы вкладом ионов в уширение пренебрегают и выражение (20) упрощается до следующего вида [15]:

$$\Delta\lambda_S = \frac{w}{n_e^{ref}} n_e \tag{21}$$

где w – параметр штарковского уширения данной линии при значении электронной плотности n_e^{ref}.

Аналогично в полном и упрощенном виде записывается выражение для величины штарковского сдвига:

$$d_S = \left(\frac{d}{w} \pm 2A(1 - 0.75R)\right) w \frac{n_e}{n_e^{ref}} \tag{22}$$

$$d_S = \frac{d}{n_e^{ref}} n_e \tag{23}$$

где d_S – величина сдвига, а d – параметр штарковского сдвига.

Доминирующий вклад эффекта Штарка в уширение спектральных линий обуславливает потребность в знании величин электронных параметров уширения и сдвига (w и d), и, в меньшей степени, параметра ионного уширения A. Исторически первыми были рассчитаны параметры линий водорода – использовался полуклассический подход, когда излучающая частица описывается с точки зрения квантовой механики, а поле, создаваемое возмущающими частицами, описывается классически. Даже для атома водорода – наиболее удобной частицы как для квантовомеханических расчетов, так и для экспериментальной проверки результатов – расчетные значения достаточно сильно отклонялись от экспериментально измеренных [26].

Одним из конкурирующих подходов к теоретическому расчету штарковских параметров является расчет в квазистатическом приближении. Влияние внешнего электрического поля на излучающую частицу рассматривается в предположении о том, что относительным движением частиц можно пренебречь и параметры поля меняются много медленнее, чем происходят излучательные процессы. При таком рассмотрении ключевым аспектом является выбор функции распределения поля, наиболее точно отражающей состояние плазмы. Этому был посвящен ряд работ от применения классического распределения Хольцмарка [27] до его модификаций с целью раздельного учета поля легких и тяжелых частиц [28] и экранирования зарядов [29]. Ключевым недостатком квазистатического приближения является основополагающее для этого метода предположение о статичности электрического поля. В качестве иллюстрации можно привести оценку изменения относительного положения заряженных частиц в пространстве за время, типичное для перехода на длине волны линии H_α в

плазме с электронной температурой 12000 К и электронной плотностью 8×10^{18} см$^{-3}$ [26]. Поле, создаваемое ионами, можно считать статичным, поскольку их перемещение за время жизни уровня составляет <1% от среднего расстояния между частицами, однако в случае электронов скорость движения на порядки больше. В случае с более узкими, чем H_α, линиями, даже для ионов приближение квазистатичности не всегда применимо.

Более широкими границами применимости обладает расчет штарковских параметров в ударном приближении. Предполагается, что излучающая частица находится в невозмущенном состоянии, а эффективная продолжительность возмущения, вследствие отдельных «столкновений» с возмущающими частицами, мала по сравнению с типичным временем жизни состояния [25]. Таким образом, это прямо противоположно условию применимости квазистатического приближения. Для линий многоэлектронных атомов ударное приближение справедливо практически всегда для учета уширения и электронами, и ионами. При этом, по-прежнему, квантово-механические расчеты многих состояний *d*- и, особенно, *f*- элементов представляют существенную сложность. Большинство известных на сегодняшний день расчетных параметров штарковского уширения линий многоэлектронных атомов и ионов получены именно в ударном приближении. Огромный вклад в развитие теоретических основ метода и расчет конкретных значений был сделан Гримом [25, 30, 31] и Сахаль-Брешо [32-35]. Рассчитанные Сахаль-Брешо и соавторами в ударном приближении параметры регулярно пополняют базу STARK-B [36].

Практически единственным и наиболее надежным способом оценки точности расчётных значений является их сравнение с экспериментально измеренными величинами. Однако и в этой процедуре встречаются значительные сложности. Теоретические значения параметров обычно рассчитаны для широкого диапазона параметров плазмы, а экспериментальные измерения выполняются при одном наборе параметров или в их узком диапазоне. Поэтому, даже при идеальном совпадении теоретических и экспериментальных значений в одних условиях (или для одной частицы) изменение условий приводит к значительным расхождениям. В такой ситуации часто недостаточность экспериментальных данных не позволяет достоверно утверждать ни о качестве теоретических моделей, ни о систематической точности экспериментов [37]. Использование экспериментальных результатов для проверки правильности теоретического описания также часто осложняется допускаемыми ошибками в диагностике плазмы и представлением заниженных оценок погрешности, что подчеркивают авторы обзоров, в которых обобщены наиболее достоверные экспериментальные значениями штарковских параметров и сделано их сравнение с результатами расчетов [38-45].

2.1.4 Томсоновское рассеяние

Томсоновское рассеяние представляет собой упругое рассеяние электромагнитных волн свободными заряженными частицами. Из-за ускорения заряженных частиц, вызванного их взаимодействием с электромагнитными волнами, они переизлучают фотоны той же энергии, что и у падающего излучения. Томсоновское рассеяние также можно рассматривать как низкоэнергетический предел комптоновского рассеяния, которое вызывает изменение энергии фотонов после акта рассеяния. Основными частицами, вносящими вклад в формирование спектров томсоновского рассеяния в лазерно-индуцированной плазме, являются свободные электроны, что объясняется их достаточно высокой объемной концентрацией (от 10^{15} до 10^{19} см$^{-3}$) и низкой массой по сравнению с любыми ионами. Совместно эти факторы приводят к более значимому ускорению электронов в электрическом поле и, соответственно, более высокой интенсивности томсоновского рассеяния. Поэтому сигнал томсоновского рассеяния может полностью характеризовать состояния свободных электронов в плазме.

Если расстояние между двумя заряженными частицами в плазме больше дебаевского радиуса экранирования:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T_e}{4\pi n_e e^2}} \tag{24}$$

то их движение в плазме можно считать случайным и описывать как независимое. Далее в описании теории и результатов диагностики плазмы по сигналам томсоновского рассеяния все значения приведены в СГС единицах для обеспечения согласованности с более ранними работами по томсоновскому рассеянию и для упрощения выражения за счет возможности опустить некоторые константы в формулах, такие как диэлектрическая проницаемость вакуума ϵ_0.

Когда движение электронов в плазме не является коррелированным и их распределение скоростей в приближении ЛТР является максвелловским, каждый из них вносит равный вклад в сигнал томсоновского рассеяния. Этот случай называется некогерентным томсоновским рассеянием и приводит к спектру с гауссовым профилем с максимумом на длине волны лазера. Его ширина определяется только доплеровским уширением. Температура электронов T_e может быть определена путем аппроксимации сигнала контуром Гаусса (см. (32) далее). Следует учитывать, однако, что наличие фона или других сигналов рассеяния может приводить к большим ошибкам в определении T_e. Точность определения электронной плотности плазмы n_e в меньшей степени зависит от точности описания «крыльев» сигнала контуром Гаусса, но сама процедура оказывается более сложной и требует калибровки абсолютной интенсивности рассеяния с использованием спектров рэлеевского рассеяния в качестве эталона [46, 47]. Для

этого измеряют интенсивность рэлеевского рассеяния I_R при фиксированном составе и давлении газа (с объемной концентрацией n_g), а затем рассчитывают электронную плотность плазмы, зная сечения томсоновского σ_T и рэлеевского σ_R рассеяния, мощности лазерного излучения P_T и P_R и профиль интенсивности томсоновского рассеяния $I(\lambda)$:

$$n_e = n_g \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_R} \frac{P_R}{P_T} \frac{\sigma_R}{\sigma_T}. \quad (25)$$

Если же расстояние между двумя заряженными частицами меньше дебаевского радиуса, то взаимное влияние электрических полей частиц приводит к их коллективному движению в плазме. Тогда все электроны внутри сферы Дебая взаимодействуют с электромагнитным излучением с длиной волны больше дебаевской как один объект, а наблюдаемое рассеяние называется когерентным томсоновским рассеянием. Тем не менее, излучение с более короткой длиной волны взаимодействует с каждой частицей независимо, что может являться механизмом разогрева плазмы.

Тип томсоновского рассеяния (когерентное или некогерентное) непосредственно зависит от длины волны падающего излучения и длины волны Дебая, которая, в свою очередь, является функцией температуры и электронной плотности. Для разграничения этих двух режимов рассеяния Солпитер [48] предложил ввести безразмерный параметр α, представляющий собой комбинацию модуля вектора рассеяния и дебаевского радиуса экранирования:

$$\alpha = \frac{1}{k\lambda_D} = \frac{\lambda_0}{\sin(\theta/2)} \sqrt{\frac{n_e e^2}{4\pi k_B T_e}} \quad (26)$$

где $k = 4\pi sin(\theta/2)/\lambda_0$ и λ_0 – это волновое число и длина волны падающего лазерного излучения соответственно, θ – угол между направлением распространения падающей волны и направлением на наблюдателя. Таким образом, если $\alpha > 1$ ($\lambda_0 > \lambda_D$), то наблюдается когерентное томсоновское рассеяние, а в противном случае реализуется режим некогерентного рассеяния.

Важной проблемой при регистрации спектров томсоновского рассеяния является присутствие сигналов других типов рассеяния. Это, преимущественно, эффекты рассеяния Рэлея и Ми. Интенсивность томсоновского рассеяния пропорциональна его сечению, которое определяется следующим образом:

$$\sigma_T = \frac{8\pi e^4}{3 m_e^2 c_0^4} = 6.65 \times 10^{-25} \text{см}^2 \quad (27)$$

Сечение томсоновского рассеяния не зависит от длины волны падающего излучения, поэтому абсолютная интенсивность томсоновского рассеяния также не зависит от нее. Таким образом, длина волны зондирующего лазера влияет только на положение и ширину электронной компоненты рассеяния в спектре, но не на общую интенсивность. Характер этого влияния определяется параметром α (26). Обычно интенсивность рэлеевского рассеяния в лазерно-

индуцированной плазме на несколько порядков выше интенсивности томсоновского рассеяния [49]. Сечение рэлеевского рассеяния зависит от длины волны как λ^{-4}, поэтому для наблюдения томсоновского рассеяния с минимальным вкладом рэлеевского рассеяния предпочтительно использование лазеров с большей длиной волны. Поскольку интенсивность томсоновского рассеяния в лазерно-индуцированной плазме часто оказывается значительно ниже интенсивности многих эмиссионных линий и интенсивности рэлеевского рассеяния, точность результатов диагностики по сигналу томсоновского рассеяния может варьироваться в зависимости от конкретных условий в плазме и состава плазменного облака.

Помимо рассеяния на свободных электронах может также наблюдаться рассеяние на ионах в плазме. Ионная компонента спектра томсоновского рассеяния имеет чрезвычайно малую спектральную ширину и вносит вклад в интенсивность центрального максимума на длине волны лазера.

Выражение, описывающее форму спектра томсоновского рассеяния, было впервые получено Солпитером [48], а затем обсуждалось и уточнялось применительно к различным условиям в плазме [50, 51]. Солпитер описал томсоновское рассеяние на ионах и электронах как независимые процессы, соответствующие которым члены уравнения вносят вклад в общую спектральную плотность функции $S(k,\omega)$:

$$S(k,\omega)d\omega = \Gamma_\alpha(x_e)dx_e + Z\left(\frac{\alpha^2}{1+\alpha^2}\right)^2 \Gamma_\beta(x_i)dx_i. \quad (28)$$

Здесь Γ_α и Γ_β - функции, отвечающие за электронные и ионные члены соответственно, Z – заряд иона, x_e и x_i — безразмерные частоты:

$$x_e = \frac{\omega-\omega_0}{k\nu_e}; x_i = \frac{\omega-\omega_0}{k\nu_i} \quad (29)$$

где ω – частота в Гц, ω_0 – частота падающего излучения, ν_e и ν_i – средние тепловые скорости электронов и ионов соответственно:

$$v_e = \sqrt{\frac{2k_BT_e}{m_e}}; v_i = \sqrt{\frac{2k_BT_i}{m_i}}. \quad (30)$$

Γ_α можно выразить через параметр α, используя безразмерные частоты x_e и x_i и следующую функцию $f(x)$:

$$f(x_e) = 2x_e \int_0^{x_e} exp(t^2 - {x_e}^2)\, dt \quad (31)$$

$$\Gamma_\alpha = \frac{exp(-{x_e}^2)}{\left(1+\alpha^2-\alpha^2 f(x_e)\right)^2+\pi\alpha^4{x_e}^2\exp(-2{x_e}^2)}. \quad (32)$$

Выражение для Γ_β получается из формулы для Γ_α путем замены x_e на x_i и параметра α на параметр β:

$$\beta = \sqrt{Z\frac{\alpha^2}{1+\alpha^2}\frac{T_e}{T_i}} \quad (33)$$

где T_i – температура ионов.

Анализ приведенных выражений показывает, что интенсивность и форма электронной компоненты спектра томсоновского рассеяния зависят только от значения α, которое уже включает в себя электронную плотность плазмы и температуру электронов. В свою очередь, ионная компонента спектра томсоновского рассеяния имеет дополнительные зависимости от заряда иона и температуры ионов. Ионная компонента при наблюдении томсоновского рассеяния в лазерно-индуцированной плазме обычно чрезвычайно узкая и не может быть отделена от сигнала рэлеевского рассеяния, поэтому в дальнейшем анализ ионной компоненты спектра не рассматривается.

Численное моделирование спектров томсоновского рассеяния при различных условиях (Рисунок 1) наглядно иллюстрирует, что, начиная со значения α = 1, электронная компонента рассеяния имеет два симметричных относительно длины волны (частоты) падающего излучения максимума, соответствующих режиму когерентного рассеяния [52].

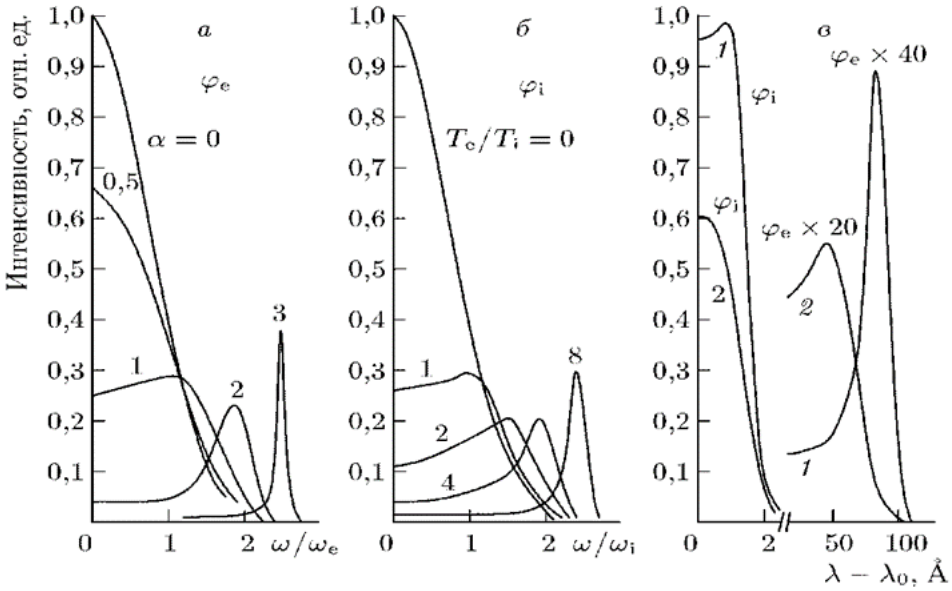

Рисунок 1. Компоненты Γ_α и Γ_β (здесь φ_e и φ_i, соответственно) спектров рассеяния при различных параметрах плазмы: $Z = 1$, распределения скоростей электронов и ионов максвелловские с температурами T_e и T_i. Электронная и ионная компоненты при различных α и T_e/T_i: (а) и (б). Полный спектр рассеяния (в): 1 – α = 2.17, $n_e = 2 \times 10^{17}$ см$^{-3}$, $T_e = 5$ эВ; 2 – α = 1.09, $n_e = 5 \times 10^{16}$ см$^{-3}$, $T_e = 5$ эВ [20].

Описание профиля электронной компоненты рассеяния уравнением (32) позволяет вычислить температуру и электронную плотность плазмы из экспериментально полученных спектров. Наиболее простой подход заключается в построении графика зависимости $ln\big(I(\lambda)\big)$ от квадрата смещения относительно длины волны падающего излучения $(\Delta\lambda)^2$. По наклону такого графика определяется электронная температура [53]. Этот подход обеспечивает достаточно

высокую точность для низких значений α ($\ll$1) в ИСП, однако он не применим в случае когерентного рассеяния. Дальнейшее развитие этого метода заключается в аппроксимации экспериментального спектра нелинейной функцией (32) [46, 54-56].

Принципиально иной подход к диагностике по спектрам томсоновского рассеяния был предложен Пятницким [52]. Он предполагает расчет вспомогательных величин по экспериментальным спектрам и сравнение значений этих величин с номограммами [52, 57], а затем окончательный расчет n_e и T_e. Номограмма (Рисунок 2) состоит из двух кривых, рассчитанных из теоретических спектров томсоновского рассеяния. Данные кривые являются зависимостями от α следующих величин: отрицательного логарифма отношения полуширины сателлита электронной компоненты на полувысоте (HWHM) к положению максимума сателлита $-ln\frac{\delta x}{x}$ в выраженных через безразмерную частоту x (29) (кривая 1); и положения самого максимума сателлита (кривая 2). Для определения значений n_e и T_e необходимо узнать значения ω и Δω из экспериментального спектра, где ω — это положение сателлита электронной компоненты, а Δω — это полуширина на полувысоте (HWHM) сателлита. Для определения этих параметров в случае, когда два сателлита сливаются в один пик (α<1), используется специальный прием: частота в точке, в которой $I = 0.8 * I_{max}$, принимается за ω, а HWHM контура, полученного в результате аппроксимации внешнего крыла сателлита электронной компоненты – за Δω. Такая замена была предложена Пятницким [52] на основе анализа реальных спектров томсоновского рассеяния и не гарантирует того же уровня точности, что и анализ спектров в случае α>1. Тогда величина

$$-ln\frac{\delta\omega}{|\omega-\omega_0|} \tag{34}$$

позволяет определить значение α по кривой 1 на Рисунке 2. Наконец, для найденного α по кривой 2 можно определить значение безразмерной частоты x. Впервые такие номограммы были опубликованы Пятницким [52], однако их практическое использование затруднено вследствие невысокого разрешения исходного изображения и отсутствия численных данных. Кроме того, кривая 1, вероятно, смещена на некоторую постоянную величину относительно своих истинных значений.

Безразмерная частота x однозначно связана с электронной температурой следующим уравнением:

$$T_e = \left(\frac{c(\omega-\omega_0)}{2x\omega_0 sin(\theta/2)}\right)^2 \frac{m_e}{2k_B}. \tag{35}$$

Теперь, зная α и T_e, можно рассчитать электронную плотность из определения α (27):

$$n_e = \frac{k_B T_e}{\pi e^2}\left(\frac{\alpha\omega_0 sin(\theta/2)}{c}\right)^2. \tag{36}$$

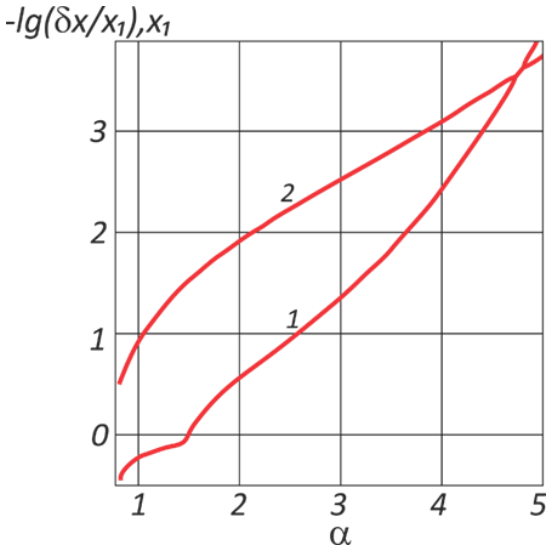

Рисунок 2. Номограммы для определения параметров плазмы по спектрам когерентного томсоновского рассеяния. Оцифрованное изображение из [52].

Оба описанных подхода (аппроксимация нелинейной функцией Солпитера и номограммы) могут быть использованы практически для любых спектров томсоновского рассеяния с $\alpha>1$, но оба имеют гораздо меньшую точность в случае некогерентного рассеяния ($\alpha<1$) из-за спектральных помех со стороны интенсивного центрального пика рассеяния. Следует отметить, что аппроксимация функцией Солпитера может успешно работать с интегральным профилем электронных и ионных компонент после удаления интенсивного сигнала рэлеевского рассеяния.

В немногочисленных экспериментальных работах с диагностикой лазерно-индуцированной плазмы по сигналу томсоновского рассеяния основной проблемой называется невысокая интенсивность томсоновского рассеяния по сравнению с паразитным излучением. Для удаления паразитного рассеянного излучения используют спектрометры с двумя и тремя дифракционными решетками [58-61]. При наблюдении когерентного рассеяния также применимы узкополосные режекторные фильтры [47], их же используют для уменьшения влияния сигнала рассеяния Ми на аэрозолях, образующихся при абляции [62]. На ранних стадиях эволюции плазмы (вплоть до $\approx 7.5 - 10$ мкс) наблюдается преимущественно спектр когерентного рассеяния, а на более поздних этапах по мере расширения плазмы и быстрого снижения ее электронной плотности некогерентное томсоновское рассеяние характеризует тепловое движение электронов [49]. Оптимальные условия для диагностики лазерно-индуцированной плазмы с использованием томсоновского рассеяния достигаются в среде инертных газов при пониженном давлении благодаря снижению интенсивности рэлеевского рассеяния и комбинационного рассеяния молекул воздуха [49, 62, 63]. Отдельное внимание

часто уделяется тому, что из-за относительно невысокой типичной электронной плотности лазерно-индуцированной плазмы ($10^{16} – 10^{17}$ см$^{-3}$) отношение интенсивности томсоновского рассеяния к фону и/или шуму оказывается невелико, что приводит к необходимости накопления сигнала от множества лазерных импульсов (до 12000) [64].

2.1.5 Лазерно-индуцированная флуоресценция в лазерно-индуцированной плазме

Флуоресценция – частный случай фотолюминесценции – избыточное над излучением вещества, находящегося в равновесии, свечение, происходящее вследствие разрешенных по мультиплетности переходов после воздействия на вещество внешнего источника света [65]. Флуоресценция, в отличие от фосфоресценции, является быстро протекающим процессом и наблюдается обычно на протяжении $10^{-7} – 10^{-9}$ с после возбуждающего воздействия.

Спектры как атомной, так и молекулярной флуоресценции характеризуются значительным сходством своей структуры со спектрами спонтанной эмиссии соответствующих частиц, однако обладают несколькими принципиальными отличиями. Флуоресценция подразумевает селективное заселение одного или нескольких возбужденных состояний воздействием монохроматического излучения. Соответственно, в спектре испускания флуоресценции наблюдаются только переходы в состояния, дипольно связанные с возбужденным. Максимальная селективность возбуждения достигается, если ширина линии поглощения сравнима с шириной линии источника возбуждающего излучения (обычно, лазера). Ограничение на ширину линии возбуждения достаточно легко выполняется для атомной флуоресценции, но становится намного более жестким в случае молекул из-за большего числа состояний, расположенных близко друг к другу.

При регистрации спектров флуоресценции практически в любой среде следует учитывать основные мешающие факторы: рассеянное излучение и тушение флуоресценции. Последний эффект обусловлен безызлучательной релаксацией возбужденных состояний. Уменьшить или полностью устранить влияние тушения на спектры флуоресценции можно путем снижения температуры и/или давления среды, в результате чего упадет частота тушащих столкновений [65]. Для устранения влияния рассеянного излучения достаточно пользоваться не резонансной схемой флуоресценции, а стоксовой или антистоксовой, в результате чего длины волн возбуждения (и рассеянного излучения) и испускания оказываются в разных спектральных диапазонах. Использование стоксовой или антистоксовой флуоресценции, а также каскадного, ступенчатого и многофотонного возбуждения служит не только для устранения мешающего влияния рассеяния, но и для более детального исследования структуры состояний частиц и

возможных переходов между ними.

В большинстве применений флуоресценции требуется достижение т.н. режима насыщения флуоресценции – работы с такой интенсивностью возбуждающего излучения, при котором заселенность селективно возбуждаемого состояния и, как следствие, интенсивность флуоресценции не зависят от интенсивности возбуждающего излучения. В отсутствие тушения для двухуровневой схемы атомной резонансной флуоресценции минимальная спектральная плотность энергии должна составлять:

$$\rho_0 = \frac{A_{21}}{B_{12}+B_{21}} = \frac{8\pi h}{c^3\lambda^5}\frac{g_2}{g_1+g_2}. \quad (37)$$

Для достижения максимума интенсивности флуоресценции и во избежание влияния флуктуаций источника на интенсивность спектров всегда рекомендуется работать с энергией, превышающей данное значение насыщающей энергии [66, 67]. Применительно к флуоресценции, возбуждаемой в объеме лазерно-индуцированной плазмы, использование слишком высокой энергии также нежелательно, т.к. взаимодействие мощного лазерного излучения с веществом плазмы может вызывать ее разогрев, что исказит результаты измерений, либо приведёт к лазерно-индуцированному пробою [68].

В простейшем случае резонансной флуоресценции и отсутствии других разрешенных переходов из возбужденного состояния, концентрация частиц в возбужденном состоянии экспоненциально убывает со временем ($\sim exp(-A_{21}t)$). При наличии других путей распада коэффициент в экспоненте зависит от радиационного времени жизни состояния. Измерение интенсивности флуоресценции с временным разрешением представляет интерес в рамках фундаментальных работ по определению вероятностей переходов атомов и молекул [69-71] и для оптимизации экспериментальных условий и параметров возбуждающего излучения, при которых следует проводить аналитические измерения [72]. Подробное теоретическое рассмотрение кинетики флуоресценции с различными схемами возбуждения и регистрации (резонансная, нерезонансная, каскадная, с наличием метастабильного состояния) было сделано для разработки подходов к определению локальной температуры пламени по данным атомной флуоресценции [73].

Комбинация лазерно-индуцированной плазмы и атомной флуоресценции, возбуждаемой перестраиваемым лазером, зарекомендовала себя как эффективный метод повышения чувствительности определения различных элементов методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС). Было показано, что использование лазерно-индуцированной флуоресценции в плазме облегчает определение примесей железа [74], свинца [75], бора [76] и иттербия [77] в различных образцах. Также, комбинация лазерно-индуцированной флуоресценции с лазерно-индуцированной плазмой находит применение в экологическом

контроле для определения содержания тяжелых металлов в почвах [78, 79]. Будучи методом с очень высокой чувствительностью и селективностью, лазерно-индуцированная атомная флуоресценция значимо снижает пределы обнаружения по сравнению с лазерно-искровой эмиссионной спектрометрией, спектрометрией поглощения в лазерно-индуцированной плазме и в отдельных случаях позволяет напрямую определять изотопные соотношения [80]. Факт того, что селективность возбуждения определяется шириной лазерной линии, которая много меньше инструментальной ширины большинства спектральных приборов, использующихся в ЛИЭС, и меньше доплеровской ширины линий в спектрах лазерно-индуцированной плазмы, делает возможным определение следовых элементов в объектах с достаточно сложной матрицей и спектрами, насыщенными линиями основных компонентов [81].

Кроме аналитических применений комбинации лазерной-индуцированной флуоресценции с ЛИЭС активно разрабатываются подходы к диагностике плазмы и воздействию на нее с целью снижения самопоглощения определенной линии. В последнем случае наблюдение сигнала флуоресценции оказывается не важно, однако освещение объема плазмы лазерным излучением с длиной волны, соответствующей определенному переходу, приводит к снижению заселенности нижнего состояния этого перехода в $(g_k + g_i)/g_i$ раз, что снижает влияние самопоглощения на линии других переходов, дипольно связанных с этим состоянием [82].

Достаточно давно лазерно-индуцированная атомная флуоресценция используется для пространственно- и времяразрешенного исследования разнообразных плазменных источников. Огромным достоинством лазерно-индуцированной флуоресценции для измерений с пространственным разрешением является то, что разрешение определяется исключительно дифракционным пределом системы фокусировки зондирующего пучка. В большинстве случаев для проведения таких измерений использовали схему, когда слой плазмы освещался плоским пучком перестраиваемого лазера, получаемого с помощью цилиндрической линзы или щели [83]. В частности, так было изучено распределение атомов и ионов Gd вдоль двух координат лазерно-индуцированной плазмы [84]. Результаты сканирования позволили сделать выводы не только о характере распределения атомов и ионов в объеме плазмы, но и предположить, что основной способ образования нейтральных атомов гадолиния в ЛИП – это трехчастичное взаимодействие ионов гадолиния и атомов окружающего газа. Недостатком подхода со сканированием плоским пучком является сложность достижения насыщенной флуоресценции из-за относительно низкой плотности потока и большой толщины слоя (до 1 мм). Этот метод лучше подходит для измерений при пониженном давлении, когда размеры плазмы существенно больше, а плотности частиц и оптическая плотность плазмы ниже.

На сегодняшний день в единственной работе по исследованию лазерно-индуцированной

плазмы при помощи флуоресценции, где использовалось поточечное, а не послойное сканирование плазмы [85], сканирование было выполнено всего на трех высотах над поверхностью мишени, начиная с 1.5 мм, а разрешение вдоль латеральной координаты (перпендикулярной оси плазмы) не указано. Эти измерения проводились при пониженном давлении на поздних стадиях существования плазмы (≈50 мкс).

Молекулярная флуоресценция также наблюдалась в лазерно-индуцированной плазме, однако ранее не была использована для изучения структуры плазменного факела или процессов, протекающих в его объеме. Например, молекулярная флуоресценция применялась для детектирования присутствия галогенов в минералах [86]. Также, молекулярная флуоресценция иногда применяется для изотопного анализа, поскольку изотопный сдвиг в случае молекул больше [87]. В частности, были продемонстрированы молекулярные полосы ^{10}BO и ^{11}BO в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции в лазерной плазме, которые разрешаются как отдельные сигналы [88].

2.2 Лабораторное моделирование метеорных процессов

2.2.1 Моделирование излучения метеоров

Метеорные события представляют собой сложные и быстро протекающие явления. Их изучение достаточно хорошо развито с точки зрения баллистики (восстановления параметров траектории движения) и оценки вероятности падения отдельных фрагментов на поверхность Земли. Однако исследования состава болидов и динамики физико-химических процессов при прохождении ими плотных слоев атмосферы значительно осложнены. На сегодняшний день выделяются два направления исследований – экспериментальное (лабораторное) моделирование тех или иных аспектов метеорного процесса и создание теоретических моделей [89]. В обоих случаях результаты моделирования стараются сравнивать с наблюдательными данными. Данные, полученные в результате изучения метеорных процессов, могут использоваться для проектирования космических аппаратов, предсказания последствий столкновения с большими небесными телами, оценки перспектив добычи полезных ископаемых на астероидах, а также для планирования будущих миссий по наблюдению метеорных событий с борта космического аппарата [90] и наблюдению столкновений экзопланет с другими большими небесными телами [91].

Лабораторные методы моделирования метеорных процессов могут быть направлены на

изучение одного или нескольких аспектов: структурных особенностей метеора, его химического состава, динамики вхождения в атмосферу, спектральных особенностей излучения метеора и процессов взрыва и/или фрагментации. Для этих целей применяется достаточно большое число методов лабораторного моделирования, однако, абсолютное число работ по такому моделированию относительно невелико. Это объясняется сложностью реализации экспериментальных подходов, сложностью самих метеорных процессов, а также тем, что один метод лабораторного моделирования позволяет получать данные только лишь по одному или двум из перечисленных аспектов, оставляя остальные неосвещенными. К лабораторным методам, получившим наибольшее распространение, относятся обстрел мишеней снарядами, двигающими со сверхзвуковой скоростью (англ. *hypervelocity gun experiments*) [92], регистрация спектров при помещении фрагментов метеоритов или мишеней, эмулирующих состав метеоров, в поток плазмы (англ. *air plasma flows* или *wind tunnels*) [93], эксперименты в ударных трубах [94] и эксперименты по регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы [1].

В экспериментах с бомбардировкой мишеней снарядами, движущимися со сверхзвуковой скоростью, образцы метеоритов или материалов, имитирующих метеориты, могут выступать как в качестве мишеней, так и в качестве снарядов. Регистрируются преимущественно спектры отражения мишеней после столкновения в видимом и ИК диапазонах для анализа степени упругости столкновений, влияния химического и гранулометрического состава на глубину проникновения снарядов, форму кратеров, состав и размеры разлетающихся после столкновения частиц [95]. Особенности исследования металлических и каменных метеоритов существенно различаются. Как правило, каменные метеориты обладают гетерогенной структурой и не выдерживают ускорения до скоростей больше 3 км/с [92], поэтому лабораторные исследования включают преимущественно взаимодействия между объектами, которые лишь имитируют метеоры по составу и/или твердости. Кроме того, типичные скорости снарядов (3 – 7 км/с [96]) значительно меньше скоростей вхождения метеоров в атмосферу Земли, при которых наблюдается образование плазменного облака (>11.2 км/с [97]). Существует также вариация импульсной бомбардировки мишеней потоком частиц микрометрового [95, 98] и субмикрометрового размера [95] (от 0.5 мкм частиц Al_2O_3, 6 мкм SiC до 100 мкм частиц SiO_2 неправильной формы). В ряде исследований отмечается, что бомбардировка каменными или металлическими снарядами мишеней, состоящих из смеси льдов, позволяет получать данные об образовании более сложных органических молекул при столкновении ядер комет с другими космическими объектами [99].

Помещение фрагментов метеоритов или материалов, имитирующих каменные метеоры, в поток плазмы, как правило – индуктивно связанной плазмы, позволяет лучше имитировать в

лабораторных условиях взаимодействие поверхности метеора с атмосферой. С помощью различных инструментов регистрируют спектры в диапазонах от ближнего УФ до среднего ИК [93], определяют температуры различных зон взаимодействия мишени с набегающим потоком плазмы (раскаленная поверхность мишени; плазма, содержащая частицы материала мишени; зоны плазмы, огибающие мишень без взаимодействия с ней). Данные скоростного фотографирования фрагментов метеоритов специальной конической формы, помещенных в поток плазмы, и измерения радиуса их кривизны до и после воздействия служат для проверки теоретических моделей абляции метеоров, изучения вклада непосредственно абляции и плавления с последующим испарением на скорость изменения массы мишени [100]. Комбинация получаемых спектральных данных и теоретических расчетов теплопроводности вещества, процессов испарения с поверхности и химических превращений в объеме плазмы позволяет разрабатывать модели разрушения метеоров [101]. Исследования данным методом делают акцент на механическом поведении метеоров при сгорании в верхних слоях атмосферы – стадии разогрева поверхности, плавления и разрушения [102]. Высокая стабильность плазмы и хорошая воспроизводимость эксперимента в целом позволяет варьировать состав испаряемого объекта и сравнивать различные классы метеоритов, хотя сама мишень при этом полностью расходуется за один эксперимент [103]. Критическими недостатками этого подхода, препятствующими всестороннему исследованию метеорных процессов, являются несоответствие скорости потока и температуры плазмы наблюдающимся при реальных метеорных событиях. По оценке авторов работы [103] их моделирование может соответствовать только нижней границе скоростей вхождения метеоров в земную атмосферу (≈11 км/с). Вследствие этого спектральные особенности излучения метеоров не очень хорошо совпадают с моделируемыми в лаборатории. По другим оценкам [102] максимальная температура плазмы в эксперименте составляет лишь 2200 К, а в спектрах в видимом диапазоне наблюдается небольшое число эмиссионных линий, в то время как спектры болидов богаты ими [104], а температура в разных зонах составляет от 4000 до 100000 К [105]. Низкотемпературная компонента спектров метеоров достаточно хорошо имитируется в эксперименте, но высокотемпературная компонента полностью отсутствует [103]. Кроме атомной эмиссии успешно регистрируются спектры эмиссии двухатомных молекул в видимом и УФ диапазонах. Эти данные используются, например, для диагностики плазмы и оценки наличия равновесия в ней [106] или для поиска соответствующих молекулярных полос в спектрах метеоров [107].

Эксперименты в ударных трубах подразумевают помещение твердого или порошкообразного образца, моделирующего материал метеора, в камеру ударной трубы с низким давлением высокочистого газа (например, 0.1 атм Ar). В другую камеру трубы,

отделенную мембраной, нагнетается газ, под воздействием которого мембрана разрывается. Мишень оказывается подвержена прохождению ударной и отраженной ударной волн, двигающихся со скоростью, в несколько км/с, в результате чего на протяжении нескольких миллисекунд она испытывает воздействие повышенного давления (до нескольких десятков атмосфер) и температур порядка нескольких тысяч кельвинов [108]. Объектами исследования могут быть разогретый во фронте ударной волны газ, излучение которого регистрируется спектральными приборами через оптические окна в стенках ударной трубы, либо морфология и химический состав твердого образца [109]. Эксперименты в ударных трубах, несмотря на то, что были одними из первых для лабораторного моделирования метеорных процессов [110], и сейчас иногда выделяются как важное направление исследований метеорных процессов [89], получили большее развитие в области общей плазмохимии [111], для оценки возможности синтеза более сложных органических молекул при сгорании метеоров в атмосфере метана [94]. Эксперименты в ударных трубах на протяжении десятилетий используются для изучения спектров молекул, представляющих астрохимический и аэрономический интерес, с целью определения их молекулярных постоянных [112, 113].

2.2.2 Лазерно-индуцированная плазма для моделирования метеорных процессов

Интерес к моделированию столкновений небесных тел, движущихся со сверхзвуковыми скоростями, в лабораторных условиях с использованием мощных лазеров возник вскоре после их появления. Первые теоретические [114] и экспериментальные [115] исследования преимущественно фокусировались на анализе последствий взаимодействия лазерного излучения с твердым телом для самого тела. В рамках этих работ ставилась цель имитации не взаимодействия метеора с плотной атмосферой, а удара микрометеорита о твердую поверхность массивного небесного тела на скоростях, превышающих 10 км/с. Часто объектом исследований становилось вещество, осаждающееся на поверхности мишени после остывания плазмы. Это направление в дальнейшем привело к изучению процессов формирования простых органических молекул или олигомеров в результате метеоритной бомбардировки или столкновений небесных тел на высоких скоростях [116, 117].

В отличие от экспериментов, где объекты, имитирующие метеорные тела, помещаются в поток плазмы (см. раздел 2.2.1 Моделирование излучения метеоров), лазерно-индуцированная плазма не позволяет в рамках единичного измерения моделировать полный процесс эволюции метеора - от начала разогрева до полного разрушения. Даже не принимая во внимание фундаментальные различия между лазерно-индуцированной и метеорной плазмой

(взаимодействие излучения и твердого тела вместо атмосферы и твердого тела), лазерно-индуцированная плазма характеризуется коротким временем жизни, порядка десятков микросекунд, в то время как процесс сгорания метеора в земной атмосфере длится в среднем от 0.5 до 10 с [89, 118]. В течение эволюции лазерно-индуцированной плазмы температура интенсивно излучающей области меняется от десятков тысяч кельвинов [7] до значений около 2000 – 3000 К, что дает возможность моделировать отдельные фазы метеорного события или различные температурные компоненты плазменного облака метеора [119]. В то время как пересечение диапазонов температур, наблюдающихся в лазерно-индуцированной плазме и в метеорной плазме, не вызывает сомнений, оценки электронной плотности разнятся. Зависимость отношения масс высоко- и низкотемпературных компонент плазмы от скорости полета метеора дает верхнюю оценку электронной плотности в 3×10^{15} см$^{-3}$ [119], а по данным рассеяния излучения радаров в радиодиапазоне электронная плотность в плазме метеора не может превышать 10^{12} см$^{-3}$[120]. Электронная плотность лазерно-индуцированной плазмы, как правило, превышает 10^{15} см$^{-3}$ в условиях, когда возможно наблюдение эмиссионных спектров. При давлениях окружающей среды от 1 до 760 Торр электронная плотность как правило превышает пороговое значение, устанавливаемое критерием МакУиртера для существования ЛТР [121]. Если условия равновесия выполняются как в метеорной плазме, так и в лазерно-индуцированной плазме, то последняя может использоваться для лабораторного моделирования спектров первой. Возможные отличия абсолютных значений электронных плотностей могут внести значимые отклонения только в описание ионизационных равновесий и относительных интенсивностей эмиссионных линий частиц в разных ионизационных состояниях.

Встречаются различные подходы к моделированию метеорных процессов с использованием лазерно-индуцированной плазмы. В ряде работ в качестве мишени использовались фрагменты метеоритов [1, 122-124]. В таком случае предполагается совпадение не только параметров лабораторной и метеорной плазмы, но и их состава. Для сопоставления формы и параметров лабораторных и метеорных спектров используется как их визуальное сравнение, так и анализ списка идентифицированных эмиссионных линий в обоих типах спектров [124]. Также применяется оценка предполагаемого элементного состава плазменного облака с использованием, например, подхода аналогичного ЛИЭС без образцов сравнения [123]. В этой же работе [123] впервые ставится вопрос о доминирующем механизме уширения линий в метеорных спектрах и в спектрах лазерно-индуцированной плазмы, а также о том, при каком давлении окружающей среды должна происходить абляция метеорита в лабораторных условиях, чтобы параметры лабораторной плазмы наиболее точно соответствовали параметрам метеорной плазмы. В ряде исследований [122-124] было показано, что выбор типа лазера и

длины его волны практически не влияет на моделирование метеорных спектров в лаборатории. Единственным существенным преимуществом использования тераваттного йодного фотодиссоционного лазера перед стандартными лабораторными эксимерными, Nd:YAG и титан-сапфировыми лазерами является большая представительность за счет испарения за один импульс материала мишени (метеорита сложного элементного и минералогического состава) с большей площади. При этом спектральные особенности и параметры образующейся плазмы отличаются мало.

Другим подходом является испарение чистых веществ или простых смесей для изучения вклада отдельных компонентов состава метеора в спектр плазмы или же для установления динамики изменения концентрации отдельных классов излучающих частиц в ходе эволюции метеорной плазмы [2]. Подобный подход, однако не основанный на спектрах именно лазерно-индуцированной плазмы, был применен в работе [125], где для изучения эмиссии Ca и CaO в спектрах болида Бенешев из спектров были вычтены сигналы эмиссии FeO, исследованные ранее в экспериментах по хемилюминесценции [126]. Поскольку интенсивные полосы FeO и CaO лежат в пересекающихся спектральных диапазонах, наличие лабораторных данных о спектрах одной частицы значительно облегчило интерпретацию сигналов второй непосредственно в спектрах болида. Выполняемые с высоким временным разрешением спектральные измерения лазерно-индуцированной плазмы предоставляют данные о характере изменения отношений концентраций излучающих частиц, таких как атомы железа (Fe) и молекулы оксида железа (FeO), в спектрах болидов, зарегистрированных на разных высотах [2].

Несмотря на то, что лазерно-индуцированная плазма активно используется для решения задач по отнесению эмиссионных линий основных компонентов в метеорных спектрах, интерпретации отдельных спектральных особенностей, связанных как с атомной, так и с молекулярной эмиссией, достаточно мало внимания уделяется соответствию равновесных условий в лазерно-индуцированной и в метеорной плазме. Задача сходства элементного состава решается использованием в качестве мишеней фрагментов метеоритов соответствующего класса [123] или созданием искусственных смесей. Временная селекция условий регистрации спектров обеспечивает температуру в лазерно-индуцированной плазме, близкую к температуре той или иной зоны болида [119] или фазы сгорания метеора в атмосфере [2]. Влияние давления окружающей атмосферы на вид спектров и на параметры плазмы в большинстве работ не учитывается. В серии работ [122-124] для целей имитации метеорных спектров все эксперименты проводятся при давлении 2 Торр, однако о прямой связи выбора давления с условиями регистрации референсных спектров метеоров не говорится. Аргументами в пользу выбора данного давления служат более ранние наблюдения относительно влияния давления на

формирование ударной волны и, как следствие, на степень экранирования плазмы и эффективность абляции.

2.3 Машинное обучение в задачах спектроскопии

Машинное обучение как подмножество широкой группы методов искусственного интеллекта рассматривает методы построения алгоритмов и компьютерных программ на их основе, способных обучаться [127]. Основными понятиями, применимыми ко всем методам машинного обучения, являются понятия модели, свободных параметров модели, функции потерь, дескриптора, предсказания, обучающей и проверочной выборок, краткие определения которых будут даны далее. Решение задачи с применением машинного обучения как правило основывается на различных статистических алгоритмах и ставит своей задачей получение *предсказания* (целевого значения, ответа) некоторого свойства по совокупности входных признаков (*дескрипторов*), причем характер зависимости целевой величины от набора входных признаков при постановке задачи считается неизвестным. Предполагается, что имеется множество объектов с известным набором признаков (дескрипторов) и известным значением целевой величины (ответа). На основе такого множества объектов строится *модель*, которая учится восстанавливать зависимость целевой величины от набора входных признаков и получать предсказания этой величины для любого нового объекта с известными значениями дескрипторов. Совокупность объектов, использующаяся для построения модели называется *обучающей выборкой*. Для проверки способности обученной модели предсказывать целевую величину для новых объектов используют *проверочную (тестовую) выборку*, объекты которой не должны быть включены в обучающую выборку. Любая модель машинного обучения имеет определенный набор *свободных параметров*, которые варьируются (настраиваются) в процессе ее обучения. Целью обучения модели является подбор таких значений свободных параметров, при которых достигается наилучшее значение *функции потерь* – заранее выбранной характеристики, которая численно отражает качество предсказаний модели [127].

В ходе развития и усложнения методов машинного обучения и задач, решаемых этими методами, менялись также и подходы к построению моделей и определению оптимальных значений их свободных параметров. Первоначально предполагалось, что характер зависимости между набором признаков и целевой величиной известен с точностью до значений нескольких (иногда многих) свободных параметров. Такая постановка задачи широко распространена и успешно используется и сейчас, например, в методах многомерной линейной и

полиномиальной регрессии, логистической регрессии, линейного дискриминантного анализа, в персептроне и простейших нейронных сетях (подробнее особенности некоторых моделей обсуждаются далее в этой главе). Как правило, в таком случае возникают неявные ограничения на число дескрипторов и сложность искомой зависимости, а вот минимальное необходимое число объектов в обучающей выборке может быть относительно невелико. Появившийся существенно позже поход, называемый предсказательным или гибким предсказательным моделированием, полностью ориентирован на достижении максимальной точности прогноза целевой величины, в то время как вид моделируемой зависимости практически не регламентируется [128]. Это значительно расширяет круг доступных моделей, алгоритмов и нелинейных функций, но и накладывает дополнительные ограничения на размер и представительность обучающей выборки, а также на связь числа свободных параметров модели и размера обучающей выборки. Размер выборки в общем случае должен экспоненциально возрастать с ростом числа свободных параметров модели, что приводит к т.н. «проклятию размерности». Несмотря на то, что сам подход гибкого предсказательного моделирования был сформулирован достаточно давно, масштабирование задач, решаемых в рамках него, было сильно ограничено «проклятием размерности» [129]. В рамках подхода гибкого предсказательного моделирования работают все алгоритмы с деревьями решений, машины опорных векторов, большинство современных нейронных сетей.

В зависимости от конкретной задачи, ее математическая формулировка может различаться. Предсказанием (ответом) может выступать как скалярная величина, так и вектор (матрица, тензор и т.п.), категориальная (номинальная) величина или ранг. В ряде случаев однозначное предсказание может отсутствовать вовсе, например, если целью обучения ставится нахождение более качественного или компактного представления объекта в пространстве признаков, сравнение близости двух или нескольких объектов. Более строго (но не исчерпывающе) задачи, ставящиеся перед алгоритмами машинного обучения, подразделяют на несколько категорий: *регрессия* – установление формы зависимости между известными признаками объекта и целевой величиной, которая представляет собой вещественное число; *классификация* – предсказание для каждого объекта категориальной (дискретной) величины, соответствующей тому, к какому из нескольких классов относится данный объект, либо предсказание вероятности принадлежности объекта к тому или иному классу; *кластеризация* – выделение среди множества объектов групп произвольного размера схожих между собой объектов; *снижение размерности* – проецирование объекта, описываемого определенным числом признаков в пространство признаков меньшей размерности, таким образом, чтобы по представлению объекта в новом пространстве можно было восстановить его представление в

исходном с наименьшей ошибкой; *ранжирование* – сортировка объектов из данной выборки на основании совокупности значений их признаков [127].

Другой подход к классификации способов решения задач с помощью машинного обучения основан на характере взаимоотношения между признаками объекта и целевой величиной, а также на том, как эта информация используются самой моделью. Наиболее широко распространенным вариантом является *обучение с учителем*, которое подразумевает, что каждый объект характеризуется определенным набором значений признаков и целевой величиной. Тогда задачей модели становится предсказание целевой величины по набору признаков. В другом варианте, называемом *обучением без учителя*, каждому объекту сопоставляется набор признаков, причем они не разделяются на категории непосредственно описывающих объект, и целевых (требующих предсказания). Как правило, задачей модели становится сформировать внутреннее представление объектов в пространстве скрытых (латентных) переменных. На основе такого представления, как правило, решаются задачи кластеризации и снижения размерности. Концептуально более сложным является *обучение с подкреплением*, при котором обучаемый агент (модель) взаимодействует со средой путем принятия какого-либо решения и получает от среды положительный или отрицательный отклик (подкрепление) в зависимости от качества принятого решения. Также выделяются в отдельные категории *многозадачное обучение* – предсказание сразу нескольких целевых величин, причем не все они обязательно должны быть известны для каждого из объектов обучающей выборки; *индуктивный перенос* – уточнение предсказаний модели, построенной на одном наборе данных, моделью, обученной на другом наборе.

Оценка качества любого предсказания осуществляется по значению некоторой метрики, которая численно отражает близость полученного предсказания к истинному ответу. Используемая метрика выбирается, преимущественно, на основе типа конкретной задачи (регрессия, классификация и т.д.). Она может быть как стандартной (среднеквадратичное отклонение, коэффициент детерминации), так и более сложной (например, косинусная мера, метрика Вассерштайна) или даже специально разработанной для конкретного применения. После обучения модели на обучающей выборке значение метрики рассчитывается для проверочной выборки. Однако, это может давать смещенную оценку вследствие, например, неравномерного наполнения обеих выборок примерами разных классов. Базовым способом борьбы с этим является *кросс-валидация*, когда обучающая выборка случайным образом делится на n равных частей, $n-1$ из которых используются для обучения, а одна – для вычисления значения метрики. Процедура применяется n раз. Как правило, кросс-валидация используется в процессе оптимизации гиперпараметров одной модели, а для сравнения разных

моделей, решающих одну задачу, используют значения метрики, вычисленные для единого проверочного набора.

Несмотря на то, что существует и используется огромное множество алгоритмов машинного обучения, их можно отнести к одному или нескольким классам по принципу построения зависимости между признаками и целевой величиной. Исторически самым первым, но и сейчас широко используемым, является метод *множественной линейной регрессии* [130]. В этом алгоритме методом наименьших квадратов ищутся коэффициенты линейной зависимости (w_d) целевой функции от входных признаков объектов ($y_i = \sum_{d=1}^{D} w_d x_{i,d} + w_0 + e_i, i = 1, \dots, N$, где y_i – значение целевой величины для i-го объекта, $x_{i,d}$ – значение d-го признака i-го объекта, D – общее число признаков у каждого объекта, e_i – ошибка предсказания целевой величины для i-го объекта, N – общее число объектов). В случае, если постановка задачи подразумевает предсказание нескольких (многих) целевых величин по большому набору признаков, причем некоторые признаки и/или целевые величины могут быть линейно зависимыми, применяются методы линейного многомерного анализа. Наиболее широко распространенными методами этого класса являются *метод главных компонент* (МГК, PCA) [131] и *метод частичных наименьших квадратов* (*метод проекции на латентные структуры, PLS*). Задачей первого является поиск таких ортогональных латентных переменных (главных компонент), чтобы максимизировать значение объяснённой дисперсии при минимальном количестве используемых латентных переменных. В отличие от этого метода, где целью является максимально точное восстановление матрицы признаков по латентным переменным, в методе частичных наименьших квадратов стоит задача минимизации ошибки воспроизведения целевой величины (или матрицы целевых величин) по набору латентных переменных.

В *методе опорных векторов* задача классификации решается путем построения разделяющей гиперплоскости в пространстве признаков [132]. При этом, если объекты не являются линейно разделимыми в пространстве признаков, то применяется либо проецирование объектов при помощи нелинейных функций преобразования в пространство другой размерности, где классы были бы линейно разделимы, либо более сложные нелинейные опорные вектора [127, 133]. Также возможно и решение регрессионных задач с применением опорных векторов [134]. В этом случае помимо собственно проводимой гиперплоскости важную роль играет расстояние от нее, в которое укладываются точки.

Метод k ближайших соседей (KNN) относится к категории метрических методов машинного обучения. Этот метод делает предсказание целевой величины на основе оценки расстояния в пространстве признаков от данного объекта до некоторого (k) числа объектов из обучающей выборки. В случае решения задачи классификации считается, что объект относится

к тому же классу, что и большинство из его k ближайших соседей, а при решении задачи регрессии значение целевой величины берется равным среднему от значений этой величины его соседей. При реализации метода KNN могут использоваться различные метрики расстояния между объектами, а единственный гиперпараметр метода – число соседей k определяет и сложность модели, и ее прогностическую способность. Данный метод характеризуется относительной простотой реализации и чрезвычайно высокой интерпретируемостью получаемых предсказаний. Благодаря этому он активно использовался [135] и остается одним из самых популярных методов машинного обучения. Однако, существенными недостатками метода являются «проклятие размерности» [129], снижающее прогностическую способность с ростом числа признаков, и особенность «ленивого запоминания» объектов из обучающей выборки, приводящая к тому, что основная вычислительная нагрузка приходится не на этап обучения, а на этап получения предсказаний. Эти недостатки существенно ограничивают использование метода KNN для больших объемов данных или данных с большим числом независимых признаков [127].

Деревья решений представляют собой последовательность правил, последовательно применяемых к значениям одного или нескольких признаков объектов. По результатам проверки на выполнение определенного правила, объекты делятся на две или более «ветви» и так происходит до тех пор, пока каждый из «листьев» не будет содержать объекты одного класса (с одинаковыми значениями целевой величины в случае задачи регрессии). Большим достоинством деревьев решений является их интерпретируемость в процессе обучения и при получении предсказаний. Но часто деревья оказываются переобученными вследствие стремления к бесконечному разбиению поднаборов в новых узлах, до тех пор, пока в каждом листе не оказывается по одному объекту. Несмотря на наличие алгоритмов, снижающих склонность деревьев к переобучению, они редко используются в качестве индивидуальных моделей в машинном обучении, но получили распространение при объединении в «случайный лес» или ансамбли моделей.

Случайный лес – это ансамбль из множества деревьев решений, каждое из которых обучалось на подвыборке общей обучающей выборки, полученной, как правило, при помощи бутстрэпа – формирования псевдовыборок с повторениями, каждая из которых имеет такой же размер как оригинальная [136]. Как правило, число признаков, на котором обучается каждое из деревьев, также меньше общего числа признаков в полном наборе данных. Итоговое предсказание модели случайного леса определяется в результате «голосования» всех деревьев. Метод случайного леса является одним из самых успешных и широко применяемых методов машинного обучения, отчасти за счет наследования положительных качеств деревьев решений,

таких как интерпретируемость, отчасти за счет решения проблемы переобучения путем объединения множества «слабых» моделей в единый ансамбль.

Подход к ансамблевому обучению подразумевает построение множества базовых моделей, решающих одну и ту же задачу, с последующим агрегированием их предсказаний в итоговое (консенсусное) предсказание ансамбля [137]. В общем случае базовые модели могут быть как однотипными, как деревья решений в случайном лесе, так и совершенно разными. Случайный лес относится к концепции параллельного обучения базовых моделей в ансамбле, когда каждая из них обучается независимо от остальных. Перед каждой моделью (деревом) стоит одна и та же задача – предсказать целевую величину (Рисунок 3а). Напротив, в рамках концепции последовательного обучения каждая следующая модель в ансамбле уточняет предсказание всех предыдущих (Рисунок 3б). Последовательное обучение моделей лежит в основе бустинга, представленного методами, которые присваивают вес каждому объекту обучающей выборки на основе ошибки предсказания на этом объекте (AdaBoost [138]) и методами градиентного бустинга, в которых используется метод градиентного спуска для минимизации функции потерь (XGBoost [139], LightGBM [140], CatBoost [141]).

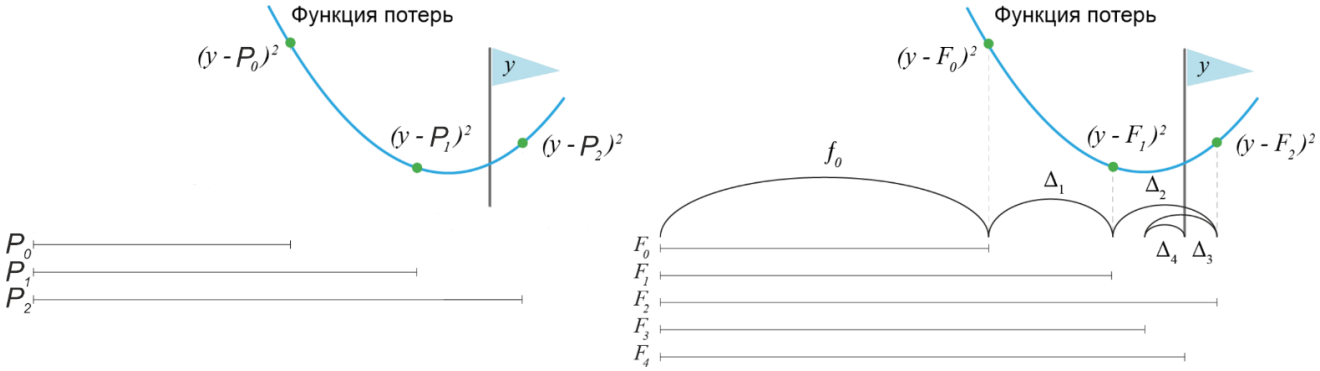

Рисунок 3. Схематичное сравнение алгоритмов случайного леса (слева) и бустинга (справа). y – истинное значение целевой величины для некоторого объекта, P_i – предсказание i-го дерева в случайном лесе, F_i – предсказание ансамбля из i+1 деревьев, Δ_i – предсказание i-го дерева в ансамбле.

Теоретически, любой алгоритм адаптивного или градиентного бустинга может состоять из индивидуальных моделей любого типа (линейные, ядерные, деревья решений и т.д.), но все перечисленные выше и широко распространенные алгоритмы используют деревья решений в качестве базовых моделей. Это объясняется рядом преимуществ деревьев, таких как интерпретируемость, способность описывать сложные нелинейные зависимости и работать при наличии пропущенных значений признаков, вычислительная эффективность на стадиях обучения и предсказания. Наиболее заметные отличия алгоритмов XGBoost, LightGBM и CatBoost заключаются в последовательности построения деревьев (развитие одной «ветви» до

конца в XGBoost или же поуровневое построение дерева в LightGBM), наличии (XGBoost) или отсутствии (LightGBM) ограничений на глубину деревьев, акценте на работу с категориальными данными (CatBoost). Во многих задачах описываемые здесь алгоритмы бустинга показывают сопоставимые точность предсказания и скорость обучения [142], поэтому предпочтение не отдается ни одному из них.

Все описанные выше алгоритмы относятся к т.н. классическому машинному обучению. В свою очередь им противопоставляются искусственные нейронные сети (ИНС). Искусственные нейронные сети являются методом машинного обучения, основанным на имитации работы клеток мозга человека [143]. Главным преимуществом такого подхода перед классическим машинным обучением является постулируемая возможность аппроксимации зависимостей любой сложности и неизвестного до начала обучения вида. Аналогия с работой нейронов головного мозга выражается в том, что ИНС состоят из искусственных нейронов, кодирующих данные, и сети связей между нейронами для передачи данных от одного нейрона к другому. Неотъемлемыми составляющими любой ИНС являются ее архитектура – структура и последовательность связей между нейронами; функция(и) активации – как правило нелинейная функция для вычисления выходного сигнала нейрона по набору входных сигналов и собственных весов нейрона. Обучение ИНС стало возможно только после создания алгоритма обратного распространения ошибки [144, 145], который вычисляет какие поправки к весам нейронов нужно применить, чтобы минимизировать значение функции потерь, рассчитывая градиент ошибки по весам нейронов в направлении от выхода нейронной сети к ее входу (т.е. в направлении, обратном нормальному направлению распространения информации в ИНС).

По архитектуре выделяются основные классы полносвязных, сверточных, рекуррентных ИНС, а также автокодировщики, трансформеры, отдельные широкие классы графовых нейронных сетей, сетей Хопфилда и машин Больцмана и множество других, решающих более специфичные задачи. Полносвязные сети (многослойные перцептроны) (Рисунок 4) состоят из нескольких слоев, каждый из которых включает некоторое количество индивидуальных перцептронов. Этот наиболее простой класс ИНС успешно решает большинство задач, однако с возрастанием сложности задачи и числа нейронов в архитектуре растет число весов, требующих обновления, что критически увеличивает время на обучение сети и приводит к возникновению таких негативных эффектов как затухание градиента и «паралич» нейронов. Сверточные [146] (одно-, дву- и трехмерные) нейронные сети решили проблемы того, что полносвязные ИНС не могут учитывать «пространственную» связность признаков и всегда требуют вектор входных признаков фиксированной размерности. Благодаря своей инвариантности относительно сдвигов, вращений и других трансформаций данных сверточные

нейронные сети наиболее распространены для обработки одно- и многоканальных изображений. Рекуррентные ИНС [147] обладают обратными связями – каналами распространения информации от выходных нейронов к входным, что обуславливает их успешное использование при работе с последовательными данными и временными рядами. Задачей нейронных сетей-автокодировщиков является отображение объектов в пространство признаков меньшей размерности чем исходное так, чтобы минимизировать ошибку последующего восстановления. Архитектура автокодировщика с равным числом нейронов во входном и выходном слоях и меньшим числом нейронов в скрытых заставляет модель в процессе обучения находить скрытые зависимости между признаками и эффективно сжимать информацию.

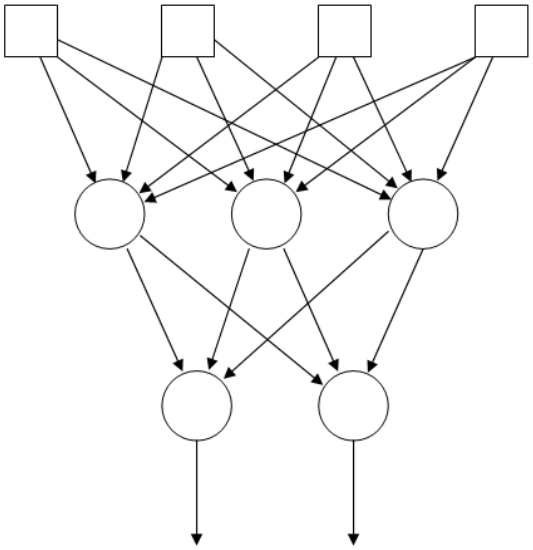

Рисунок 4. Многослойная нейронная сеть [127]. Сверху вниз: слой входных нейронов, слой скрытых нейронов, слой выходных нейронов. Скрытые и выходные нейроны осуществляют преобразование информации, их веса обновляются по алгоритму обратного распространения ошибки. Входные нейроны служат только для ввода данных в нейронную сеть.

Обработка полученных экспериментально спектральных данных практически всегда требовала применения знаний и навыков из областей статистики и математического анализа. Использование математических методов для обработки данных решает как прикладную задачу увеличения скорости работы, так и позволяет выявлять скрытые, неочевидные по «сырым» спектральным данным зависимости. Развитие и усложнение экспериментальных методов регистрации спектров заставляет совершенствовать и ускорять методы их математической обработки (и машинного обучения), а появление новых математических методов позволяет выявлять более сложные зависимости в спектральных данных. Таким образом, потребности в свежих измеренных спектрах и подходах к их обработке возрастают синхронно.

На сегодняшний день можно выделить два противоположных направления в применении методов машинного обучения в различных областях спектроскопии (Рисунок 5): обработка и анализ непосредственно спектров и предсказание спектров или спектральных характеристик по химической структуре или другим свойствам веществ. В основе такой классификации лежит то, с какими типами входных данных должны работать модели машинного обучения. В задачах первой категории это почти исключительно спектральные данные – вектора энергетической характеристики (энергия, длина волны и т.п.) и интенсивности сигнала – иногда дополняемые вспомогательными данными других типов. Во втором же случае спектральные данные являются предсказываемыми величинами, а входные могут иметь самые разнообразные форматы: табличные, матричные, графовые, последовательности, изображения и т.д.

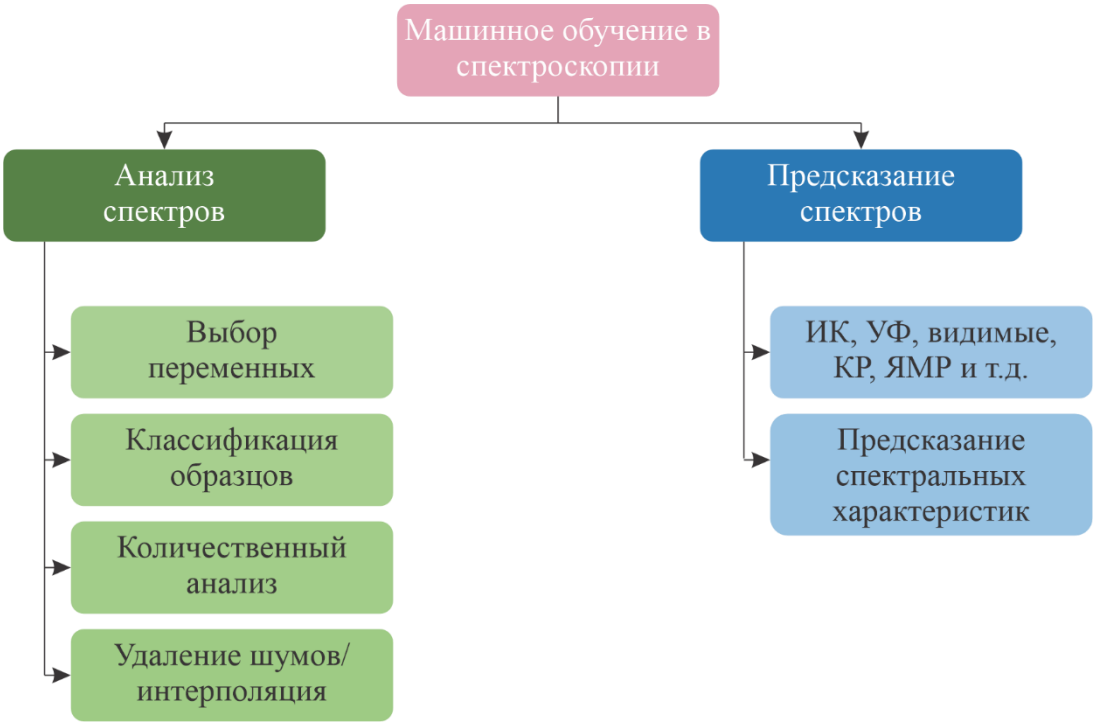

Рисунок 5. Классификация применения методов машинного обучения в спектроскопии.

Одним из наиболее простых приложений машинного обучения в области спектроскопии можно считать использование многомерной регрессии для количественного анализа. Однако, когда речь идет об использовании для этого спектральных данных, первоочередной задачей становится корректный выбор представительных сигналов (участков спектра), на которых строится регрессия. Эту же задачу можно представить как задачу снижения размерности – перехода из многомерного пространства с размерностью, равной числу точек в спектре в пространство меньшей размерности, где каждая переменная вносит значимый вклад в регрессионное уравнение. Наибольшее распространение здесь получили методы главных

компонент и проекции на латентные структуры. Кроме непосредственно построения линейных регрессионных моделей, например, для определения редкоземельных элементов в рудах [148] или классификации минералов [149] по спектрам лазерно-индуцированной плазмы, анализ внешнего вида нагрузок позволяет выявлять и визуализировать корреляции между содержанием различных компонентов [150]. С этой же целью при работе со спектральными и гиперспектральными данными используют метод разрешения многомерных кривых (MCR-ALS) и метод k-средних (англ. k-means) [151]. Часто процедуры выбора переменных и снижения размерности применяются для предобработки данных перед решением задач других типов.

Обширной областью задач, в которой эффективно используются методы машинного обучения, является классификация объектов по их спектральным характеристикам без необходимости идентификации и отнесения вкладов отдельных компонентов (веществ, кристаллических форм, конформеров и т.п.) в результирующий спектр. Круг таких задач широк: от классификации биологических тканей [152, 153] по ИК спектрам до определения кристаллографической группы по функции распределения атомных пар [154]. Выбор конкретного алгоритма машинного обучения скорее определяется преимущественно размером и качеством обучающей выборки, доступными вычислительными ресурсами, требованиями к интерпретируемости результатов, поскольку подавляющее большинство методов классического и глубокого машинного обучения хорошо справляются с задачами классификации.

Учитывая, как правило, небольшие размеры обучающих выборок в рамках каждой конкретной задачи, именно простейшие методы машинного обучения (многомерная регрессия, метод главных компонент и проекция на латентные структуры) распространены наиболее широко. Так, например, точность предсказания содержаний большинства элементов в геологических образцах по данным ЛИЭС этими методами – регрессией на опорных векторах, KNN регрессией и некоторыми другими – статистически не различается, а объединение нескольких моделей в ансамбль несколько повышает точность [155]. Даже на наборах данных небольшого размера случайный лес часто показывает лучшее качество предсказания, чем проекция на латентные структуры. Такой эффект более выражен при работе со спектральными данными, чем с табличными, предположительно вследствие высокой скоррелированности входных признаков и необходимости выявлять нелинейные зависимости из таких данных [156]. Многие проблемы, возникающие из-за малого размера экспериментально получаемых наборов данных частично решаются разработкой специальных планов эксперимента, минимизирующих корреляции между компонентами при приготовлении калибровочных и эталонных образцов [157]. Отчасти задача объединения однотипных данных, полученных разными

исследователями, на разном оборудовании, для разных групп объектов, в общий набор для обучения более сложных, универсальных и обобщающих моделей решается методами обучения с переносом (англ. transfer learning), но реализация этого на сегодняшний день трудоемка и реализована для очень небольшого круга задач [158]. Достаточно давно ведутся работы по применению ИНС для количественного анализа по спектральным данным [159, 160]. Но малый размер наборов данных часто приводит либо к тому, что ИНС не показывают явного преимущества над классическими методами при огромных затратах на обучение [161], либо ИНС оказываются переобученными и не имеющими предсказательной способности за пределами обучающего набора. Гораздо более успешно ИНС используется при обработке гиперспектральных изображений [162, 163], но и здесь задачи классификации решаются намного чаше и лучше, чем задачи регрессии.

Предсказание различных свойств химических соединений, исходя из их структурных формул или других характеристик, является разделом хемоинформатики – быстро развивающегося направления, в котором уже получены значительные успехи, например, по предсказанию растворимости [164], токсичности [165], физических свойств [166] и биологической активности [167]. Предсказания спектральных характеристик встречаются намного реже, отчасти из-за большей сложности предсказания векторных величин с соблюдением пространственных связей между элементами, отчасти из-за меньшего круга задач. Но и здесь достигнуты значимые успехи по предсказанию ИК спектров органических молекул [168, 169], рентгеновских спектров поглощения [170, 171] и спектров возбуждения молекул [172]. Еще меньше успешных применений машинного обучения к предсказанию не самих спектров, а характеристик, так или иначе связанных с ними, например, поверхностей потенциальной энергии или значений энергии определенных состояний. В качестве примера можно привести предсказание волновых функций и значений энергии молекулярного иона водорода [173]. Считается, что потенциально доминирующим преимуществом нейронных сетей должна стать скорость получения предсказания, по сравнению с любыми квантовомеханическими расчетами. При этом, качество предсказаний в случае обучения на расчетных данных будет ограничено точностью последних. Огромной проблемой, однако, становится отсутствие универсальности у большинства созданных моделей машинного обучения. Даже если предсказания спектров, например, одного класса молекул получаются с высокой точностью, то для других классов приходится, как минимум, обучать ту же модель на новом наборе данных, а чаще создавать новую модель или модифицировать ее архитектуру. При попытке добиться универсальности падает точность предсказаний. Аналогичная проблема была обнаружена при попытке предсказать параметры штарковского уширения спектральных

линий методами классического машинного обучения [174], когда были достигнуты хорошая точность и «физичность» при обучении на теоретических данных, но значимые разногласия между экспериментально и теоретически определяемыми параметрами ограничило дальнейшее использование предсказанных значений.

3 Экспериментальная часть

3.1 Экспериментальная установка

3.1.1 Установка для регистрации эмиссионных спектров лазерно-индуцированной плазмы и флуоресценции при пониженном давлении

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [175-179][1].

Для проведения экспериментов по зондированию плазмы, в том числе с пространственным разрешением, была собрана экспериментальная установка. Основу установки составляют (Рисунок 6) вакуумная камера (Erstevak, Россия) и три наносекундных импульсных лазера: два Nd:YAG лазера (Lotis Tii LS-2134UTF *(1)* и Lotis Tii LS-2137/2 *(2)*, Беларусь) и перестраиваемый титан-сапфировый лазер LX329 *(3)* (Solar Laser Systems, Беларусь). Излучение лазера *(1)* использовалось для создания лазерно-индуцированной плазмы на поверхности мишени. Вторая гармоника (λ = 532 нм) лазера *(2)* могла быть использована для накачки перестраиваемого лазера *(3)* или для регистрации спектров томсоновского рассеяния в плазме (см. раздел 3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении).

---

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Beglaryan B. G., Labutin T. A. Laboratory modeling in laser-induced plasma to estimate the pressure in bolide wake // Astron Astrophys. – 2023. – Т. 670. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %
Beglaryan B. G., Zakuskin A. S., Zaytsev S. M., Labutin T. A. Studying species distribution in laser-induced plasma by molecular and atomic fluorescence // Plasma Sources Sci. Technol. – 2024. – Т. 33, № 7. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 50 %
Закускин А. С., Бегларян Б. Г., Лабутин Т. А. Флуоресценция CaO (B1Π→X1Σ+) в лазерно-индуцированной плазме // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 6. – С. 777-781. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %
Бегларян Б. Г., Закускин А. С., Лабутин Т. А. Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 8. – С. 1137-1141. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 60 %
Закускин А. С., Лабутин Т. А. Система флуоресцентного зондирования лазерной плазмы с высоким пространственным разрешением // Журнал прикладной спектроскопии, - 2025. - Т. 92, № 2. - С. 145-151. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %

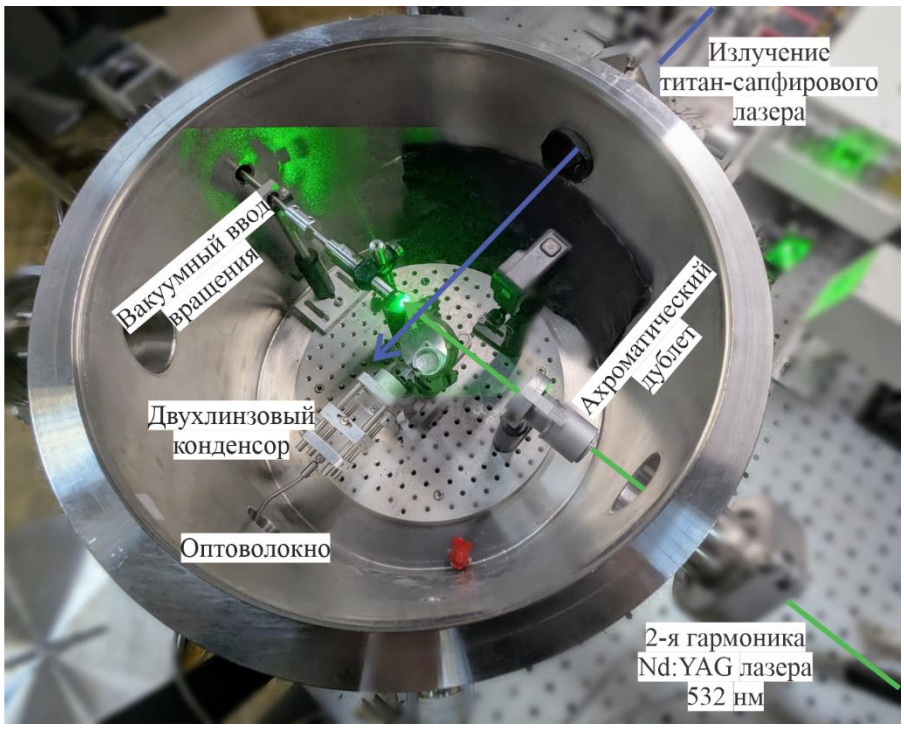

Рисунок 6. Общий вид вакуумной камеры и схема организации испаряющего и зондирующего лучей, сбора излучения.

Вакуумная камера представляет собой цилиндрическую емкость из нержавеющей стали объемом 28 л (внешний диаметр цилиндра 406 мм, высота 295 мм). Стенки камеры оборудованы двумя кварцевыми окнами диаметром 40 мм, расположенными под углом 90° друг к другу на равной высоте от основания камеры. Оптические оси окон пересекаются в точке, лежащей на оси цилиндра вакуумной камеры. Напротив одного из окон камера оборудована вакуумным вводом вращения, ось которого совпадает с оптической осью окна. Вращение осуществляется при помощи шагового двигателя, управляемого через программу на ПК или с пульта управления, с возможностью регулировки направления, скорости и ускорения. Внутри вакуумной камеры ввод вращения оснащен стержнем, закрепленным в опоре с подшипником, стержнем с регулируемой длиной и площадкой для крепления мишени. Регулировка длины стержня позволяет позиционировать мишень произвольной толщины таким образом, чтобы ее поверхность находилась на оси вакуумной камеры. Это обеспечивает постоянство условий фокусировки испаряющего лазерного излучения и постоянство оптической схемы сбора излучения. Пониженное давление в камере создается винтовым вакуумным насосом PDV250-GB (EBARA Corporation, Япония). Минимально возможное давление, поддерживаемое в вакуумной камере со всем подключенным оборудованием, составляет 1.6×10^{-3} Торр (≈0.2 Па). Контроль давления осуществляется вакуумным датчиком Пирани MTP4D-KF16 (Erstevak, Россия), точность измерений которого не хуже 30% при давлении выше 15 Торр (20 мбар) и не хуже 10% при более низком давлении. Для монтажа оборудования, снятия и установки мишени

камера оснащена съемной крышкой, закрывающей верхнее основание цилиндра. Внутри камеры на противоположном основании цилиндра (на «дне» камеры) закреплена оптическая плита для монтажа необходимой оптомеханики и прочего оборудования.

Излучение второй гармоники лазера *(1)* (λ = 532 нм, длительность импульса 6 нс, частота повторения импульсов 10 Гц) при помощи системы кварцевых призм направлялось в одно из оптических окон вакуумной камеры. Внутри камеры располагался ахроматический дублет (ThorLabs, США, фокусное расстояние f = 150 мм), фокусировавший лазерное излучение на мишени таким образом, чтобы перетяжка находилась на глубине 6 мм под поверхностью мишени для повышения воспроизводимости формирования лазерно-индуцированной плазмы. Ход луча был смещен на ≈1 – 2 мм ниже оптической оси окна, чтобы при вращении мишени лазерное излучение оставляло на ее поверхности след в виде окружности радиусом ≈1 – 2 мм. Такое перемещение точки абляции по поверхности мишени предотвращало ее быстрое прогорание, что обеспечивало лучшую воспроизводимость измерений и возможность более продолжительной работы без необходимости открытия вакуумной камеры и замены мишени.

Излучение перестраиваемого титан-сапфирового лазера *(3)* (энергия импульса 4 – 16 мДж, длительность импульса ≈15 нс, частота повторения импульсов 10 Гц) направлялось через систему из трех кварцевых призм, установленных на системе из двух механических линейных подвижек с микровинтами (Рисунок 7). Данная система обеспечивала перемещение и позиционирование луча с точностью до 0.1 мм вдоль двух координат (x и z). На этой же системе подвижек устанавливалась длиннофокусная собирающая линза (f = 500 мм) для фокусировки зондирующего лазерного излучения в объеме плазмы, создаваемой импульсом лазера *(2)*. Диаметр перетяжки зондирующего луча не превышал 50 мкм, что позволяло проводить измерения с таким или худшим пространственным разрешением (100, 200, 400 мкм в зависимости от эксперимента). На Рисунке 8 показана помещенная в положение фокуса зондирующего лазера фотобумага со следами его воздействия – расстояние между соседними точками по каждой из координат составляет 0.2 мм.

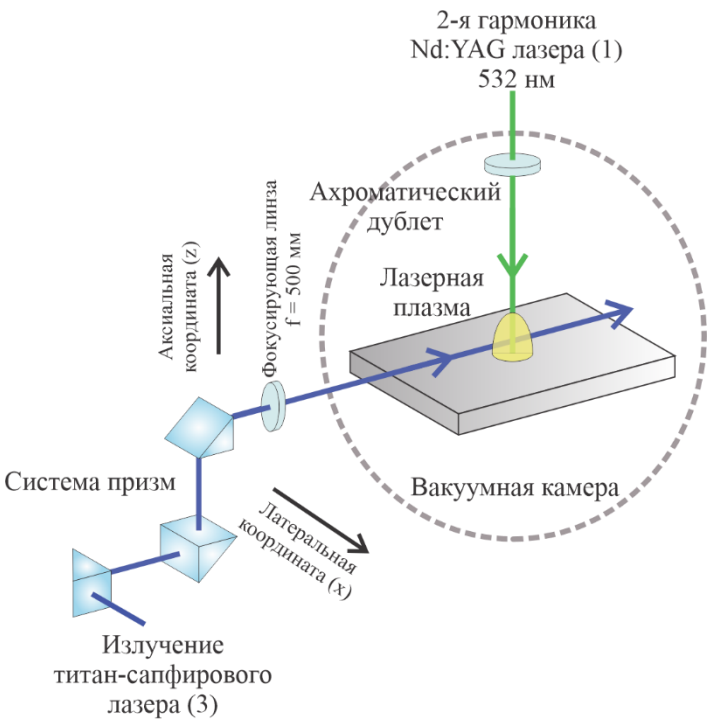

Рисунок 7. Схема относительного расположения и заведения в вакуумную камеру излучения испаряющего Nd:YAG и зондирующего титан-сапфирового лазеров для регистрации спектров флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме при пониженном давлении.

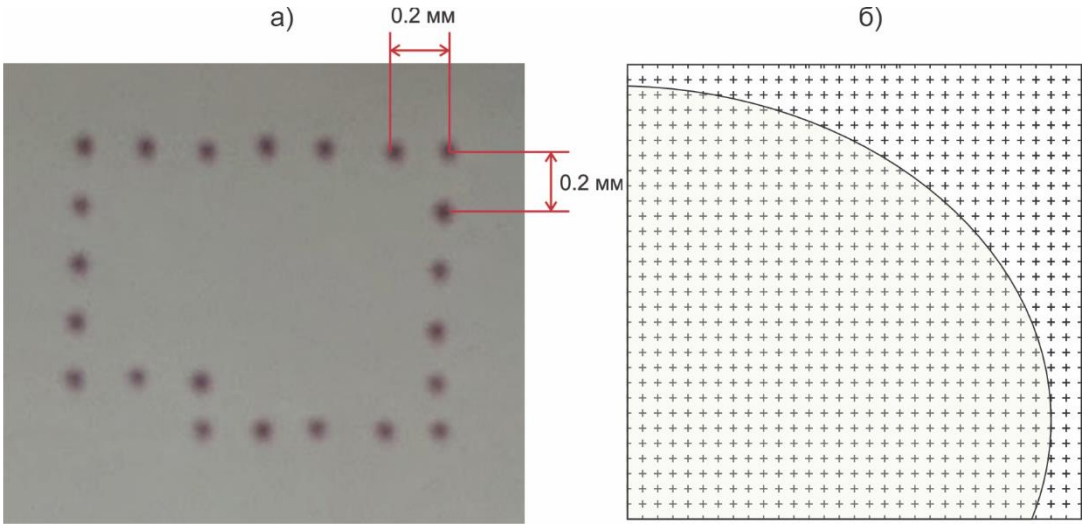

Рисунок 8. Фотография фотобумаги со следами воздействия зондирующего лазерного пучка (а). Схема расположения на проекции плазмы точек сканирования с фиксированным шагом по каждой из двух координат (б).

Излучение плазмы (или испущенное излучение флуоресценции) с помощью плоского алюминиевого зеркала, расположенного в вакуумной камере под мишенью, направлялось через двухлинзовый конденсор с одной асферической линзой на торец оптоволокна (Рисунок 9). Оптоволоконный жгут (SQS Vláknová optica, Чехия) состоит из 7 кварцевых волокон (200 мкм) с высоким содержанием OH, ориентированных с обоих торцов в линию. Торец оптоволокна,

находящийся в вакуумной камере, был ориентирован таким образом, чтобы «линия» из отдельных волокон располагалась вдоль оси плазмы на ее проекции. Таким образом, перемещение зондирующего луча вдоль аксиальной координаты (*z*) в пределах 0.7 мм не требовало перемещения конденсора. Однако при смещении зондирующего луча более чем на 0.7 мм необходимо перемещать и торец оптоволоконного жгута. Для этого он был закреплен в подвижном держателе, перемещающемся вдоль оси *z* независимо от остальных элементов системы сбора излучения. При перемещении зондирующего луча вдоль оси *x* (т.е. по направлению к зеркалу или от него) область взаимодействия излучения с плазмой неизбежно выходила из фокуса собирающего конденсора. Однако даже в крайних положениях (смещение до 11 мм) возникающие аберрации не ухудшали пространственное разрешение всей системы, поскольку оно определяется диаметром перетяжки зондирующего лазера. Второй торец оптоволокна проецировал излучение на регулируемую входную щель спектрографа MS5204i (SOL Instruments, Беларусь), построенного по схеме Черни-Тернера. Спектрограф оборудован турелью, позволяющей выбирать дифракционные решетки 300, 1800 или 2400 штрихов на мм, в зависимости от рабочего диапазона и требуемого спектрального разрешения. В фокальной плоскости спектрографа располагалась стробируемая ПЗС камера с усилителем яркости Наногейт-2В (НПП «Наноскан», Россия) с временным разрешением до 10 нс и возможностью накопления сигнала от нескольких лазерных импульсов.

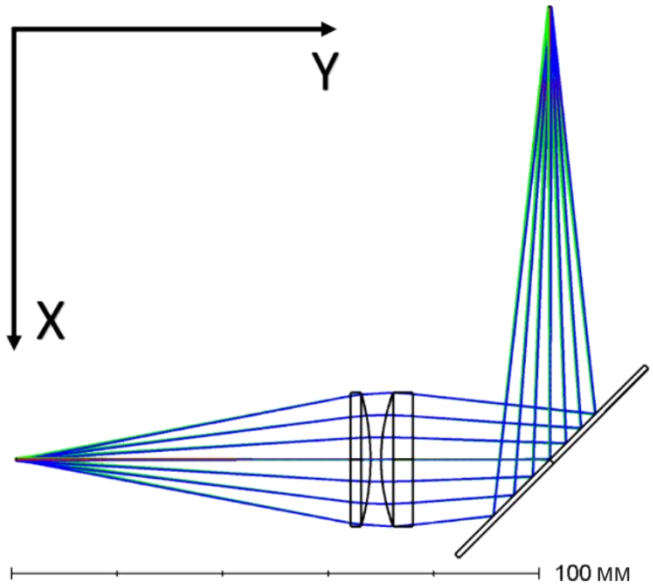

Рисунок 9. Схематическое изображение системы сбора излучения плазмы (вверху) на торец оптоволокна (слева) из плоского зеркала и двухлинзового конденсора.

Синхронизация работы испаряющего лазера *(1)* и лазера накачки *(2)*, а также регистрирующей камеры осуществлялась при помощи цифрового генератора импульсов Sapphire 9214-BT (Quantum Composers, США). Управление спектрометром, шаговым

двигателем ввода вращения, параметрами накачки лазеров, датчиком давления и генератором импульсов осуществлялось с компьютера через программное обеспечение производителей оборудования. Для установки параметров регистрирующей камеры, предварительного просмотра спектров и их записи на диск использовалось программное обеспечение в среде LabVIEW, ранее разработанное в лаборатории [180].

В качестве материала мишени использовались порошки карбоната кальция ($CaCO_3$) (Sigma Aldrich, 99.995 масс.%) и оксида железа (II, III) (Fe_3O_4) (Sigma Aldrich, 99.99 масс.%), которые прессовались гидравлическим прессом в таблетки диаметром 12 мм при давлении ≈470 МПа. Также в ряде экспериментов были использованы не охарактеризованные образцы мрамора и фрагмент метеорита Чуг Чуг 023 (Chug Chug 023) [181]. Данный фрагмент каменного метеорита относится к классу обыкновенных хондритов H5 – основному классу хондритов, выделяемому по изотопному составу кислорода и большой объемной доле хондр (до 85 – 90% объема). Группа H указывает на высокое содержание железа и небольшой размер хондр, а класс 5 обозначает, что данный фрагмент претерпел значительные метаморфозы в условиях, когда могла произойти гомогенизация оливина и пероксена, а также произойти рост вторичных минералов и размытие границ хондр.

Для регистрации спектров флуоресценции титана в качестве мишени использовался металлический титан (Sigma Aldrich, 99.99 мас.%). Кристаллы размером 5 – 10 мм предварительно прессовались гидравлическим прессом в тонкие пластины под давлением ≈2000 МПа для получения ровной поверхности для абляции.

Таблица 1. Параметры экспериментальной установки для регистрации спектров флуоресценции

	Ca	Fe	CaO	FeO	Ti
Материал мишени	$CaCO_3$ (таблетки); мрамор	Fe_3O_4 (таблетки); метеорит Чуг Чуг 023	$CaCO_3$ (таблетки); метеорит Чуг Чуг 023	Fe_3O_4 (таблетки)	Металлический титан
Давление, Торр (кПа)	100 (13.3) 16 (2.1) 10 (1.3)	100 (13.3) 10 (1.3)	760 (101.3) 100 (13.3) 10 (1.3)	10 (1.3)	100 (13.3)
Энергия испаряющего импульса, мДж	≈5.6	≈5.6	≈5.6	≈5.6	≈14
Энергия зондирующего импульса, мДж	>15	>10.5	>8	>30	5 – 14
Ширина входной щели спектрографа, мкм	40	40	40	40	25
Решетка, штрихов/мм	1800	1800	1800	300	1800

Таблица 2. Параметры экспериментальной установки для регистрации эмиссионных спектров плазмы при пониженном давлении

Материал мишени	Fe_3O_4 (таблетки)
Давление, Торр (кПа)	3.75 (0.5), 75 (10), 100 (13.3), 125 (16.7), 150 (20), 200 (26.7)
Энергия испаряющего импульса, мДж	8.1
Ширина входной щели спектрографа, мкм	50
Решетка, штрихов/мм	300

3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [182][1].

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. Processing of Thomson scattering spectra for diagnostics of laser-induced plasma // Spectrochim Acta B. – 2022. – Т. 190. – С. 106394. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

Для проведения ряда экспериментов с пробоем в объеме воздуха при атмосферном давлении была реализована отдельная установка, включавшая в себя два Nd:YAG лазера (*1* и *2*) (Рисунок 10). Излучение второй гармоники лазера *(1)* фокусировалось ахроматическим дублетом с фокусным расстоянием 150 мм (ThorLabs, США) в объеме воздуха. Положение фокуса было установлено таким образом, чтобы оно совпадало с положением фокуса и оптической осью двухлинзового конденсора, которым осуществлялся сбор излучения непосредственно на входную щель спектрографа. Для регистрации спектров томсоновского рассеяния использовался спектрограф MS5204i (SOLInstruments, Беларусь, f = 520 мм) с шириной входной щели 20 мкм, дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм и стробируемой ПЗС камерой Наногейт-2В (НПП «Наноскан», Россия), установленной в фокальной плоскости спектрографа. В экспериментах по регистрации эмиссионных спектров плазмы эта же камера была установлена на спектрограф HR320 (ISA Instruments, США, f = 320 мм) с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм и входной щелью шириной 25 мкм.

Излучение зондирующего лазера *(2)* направлялось перпендикулярно ходу луча испаряющего лазера *(1)* и оптической оси конденсора. Оно фокусировалось длиннофокусной линзой (f = 500 мм) в объеме образующейся лазерно-индуцированной плазмы вблизи ее центра. Поскольку наибольшая интенсивность томсоновского рассеяния достигается в направлении, перпендикулярном как направлению зондирующего луча, так и плоскости его поляризации, оба лазерных луча и оптическая ось системы сбора излучения были перпендикулярны друг другу, а плоскость поляризации зондирующего излучения совпадала с плоскостью, содержащей оба лазерных луча, как показано на Рисунке 10. Для эффективной регистрации спектров томсоновского рассеяния необходимо минимизировать влияние упругого рассеяния лазерного излучения в плазме и окружающей среде. Поэтому после прохождения через объем плазмы излучение зондирующего лазера направлялось в ловушку-поглотитель, а все поверхности вблизи оптического пути зондирующего пучка были покрыты поглощающим материалом.

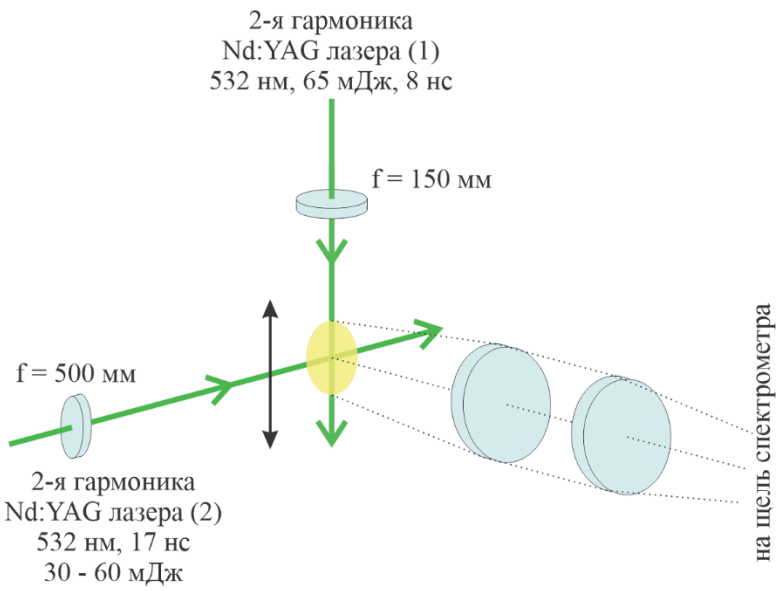

Рисунок 10. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров томсоновского рассеяния в лазерно-индуцированной плазме, включающая испаряющий и зондирующий лазерные лучи, а также двухлинзовый конденсор для сбора излучения на щель спектрометра. Черная стрелка показывает плоскость поляризации зондирующего лазерного излучения.

Таблица 3. Параметры экспериментальной установки для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении

	Регистрация эмиссионных спектров плазмы	Регистрация спектров томсоновского рассеяния
Энергия испаряющего импульса, мДж	73	65
Спектрограф	HR320 (ISA Instruments) f = 320 мм	MS5204i (SOLInstruments) f = 520 мм
Ширина входной щели спектрографа, мкм	25	20
Решетка, штрихов/мм	1800	1800
Строб, нс	10	10
Энергия зондирующего импульса, мДж	-	30 – 60

3.2 Разработка схем возбуждения и регистрации лазерно-индуцированной флуоресценции

3.2.1 Флуоресценция Ca и CaO

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [177, 178][1].

Для возбуждения и регистрации флуоресценции атомов кальция рассматривались переходы между состояниями 4s4p ($^3P°$) и $4p^2$ (^3P), лежащие в спектральном диапазоне от 428 до 432 нм (Рисунок 11). Спектральные линии, соответствующие данным переходам, хорошо разрешены и не подвержены спектральным помехам от других эмиссионных линий кальция. Из теоретически возможных нерезонансных схем флуоресценции с участием данных состояний был выбран вариант с возбуждением на длине волны 428.301 нм и регистрацией сигнала на длине волны 430.253 нм (Рисунок 11б). Такой выбор обусловлен тем, что в данном случае возможны только два перехода из возбужденного состояния $^3P_2$ ($^3P_2 \rightarrow {}^3P_2$; $^3P_2 \rightarrow {}^3P_1$), в то время как из верхнего уровня с J = 1 возможны три перехода ($^3P_1 \rightarrow {}^3P_2$; $^3P_1 \rightarrow {}^3P_1$; $^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$), что делает интенсивность каждой отдельной линии в спектре ниже. Дополнительным фактором в пользу выбранной схемы являлось некоторое преимущество в энергии возбуждающего лазера, так как максимальная энергия импульса на длине волны 428.301 нм выше, чем на длине волны 428.936 нм.

Поскольку флуктуации температуры в лазерно-индуцированной плазме между различными импульсами испаряющего лазера могут оказывать существенное влияние на относительную населенность возбужденных состояний частиц, было оценено влияние данного фактора на сигнал флуоресценции. Для задействованных в выбранной схеме флуоресценции триплетных возбужденных состояний ($4p^2$ (^3P)), (4s4p ($^3P°$)) и основного синглетного состояния атома Ca ($4s^2$ (^1S)) в условиях ЛТР в соответствии с распределением Больцмана (2) были рассчитаны их относительные населенности. Расчет был выполнен для значения температуры, типичного для лазерно-индуцированной плазмы при давлении 16 Торр и задержке 10 мкс. Значение температуры предварительно было оценено методом графика Саха–Больцмана для линий кальция в диапазоне 360 – 435 нм с использованием итерационного алгоритма [19].

---

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Закускин А. С., Бегларян Б. Г., Лабутин Т. А. Флуоресценция CaO (B1Π→X1Σ+) в лазерно-индуцированной плазме // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 6. – С. 777-781. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %
Бегларян Б. Г., Закускин А. С., Лабутин Т. А. Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 8. – С. 1137-1141.. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 60 %

Исходя из погрешности определения температуры, значения 5600 и 6400 К были выбраны в качестве граничных значений для оценки влияния флуктуаций параметров плазмы на сигнал флуоресценции при данных условиях. Относительные населенности состояний $^1S°$, $^3P°_1$ и $^3P_2$ при температуре 6400 К оказались равными 0.637, 0.063 и 5.5×10^{-4}, а при температуре 5600 К – 0.769, 0.046 и 1.9×10^{-4}, соответственно. Полученные оценки демонстрируют, что населенность состояния $^3P°_1$ мало зависит от флуктуаций температуры плазмы в заданном интервале, что обеспечивает невосприимчивость интенсивности флуоресценции к ним при возбуждении частиц из этого состояния.

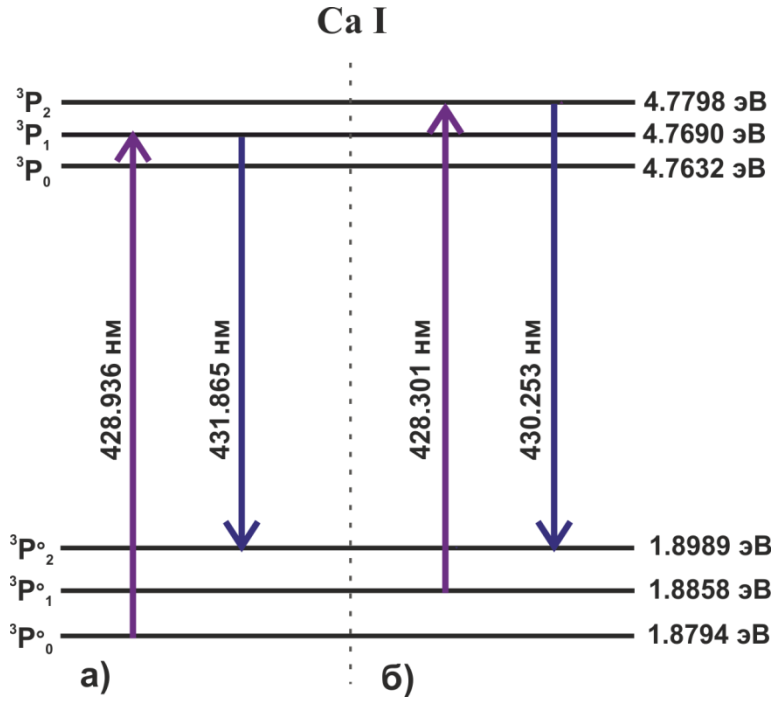

Рисунок 11. Диаграмма энергетических уровней для состояний 4s4p ($^3P°$) и $4p^2$ (^3P) атома Ca и переходы, задействованные для возбуждения и регистрации флуоресценции.

Спектры эмиссии плазмы и спектры флуоресценции, полученные при давлении 16 Торр и задержке 10 мкс с возбуждением на длине волны 428.301 нм, представлены на Рисунке 12. Наибольшее усиление интенсивности сигнала наблюдалось для линии Ca I 430.253 нм (в 62 раза). Соответственно, это подтвердило возможность использования выбранной схемы для наблюдения флуоресценции атомов Ca в лазерно-индуцированной плазме, поскольку вкладом спонтанного излучения, регистрируемого от частиц в объеме плазмы, в регистрируемый сигнал при таком значительном усилении можно пренебречь.

Для обеспечения максимальной интенсивности сигнала флуоресценции зарегистрировали спектр возбуждения флуоресценции Ca I 430.253 нм (Рисунок 13), и затем измерения проводили при длине волны возбуждения, обеспечивающей максимальную интенсивность флуоресценции Ca на длине волны 430.253 нм.

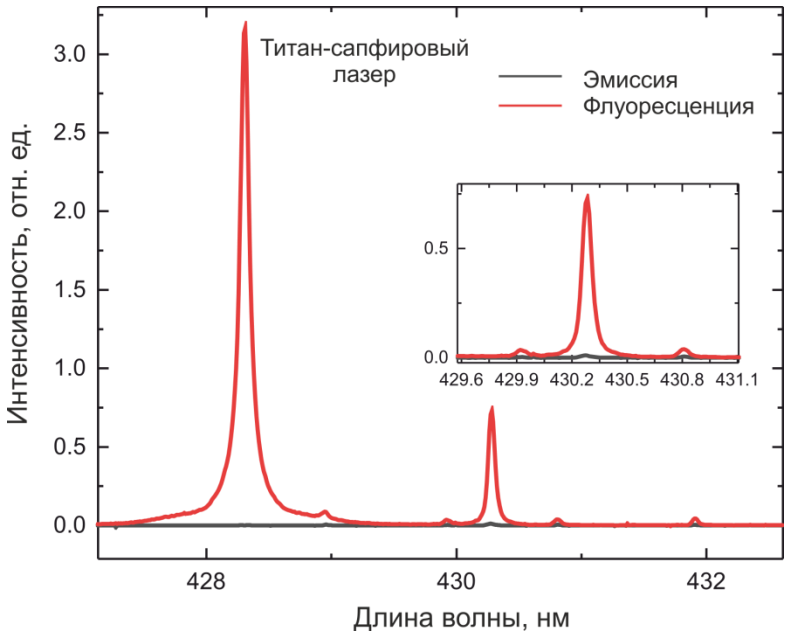

Рисунок 12. Спектры спонтанной эмиссии и флуоресценции Ca в лазерно-индуцированной плазме при давлении 16 Торр и задержке 10 мкс. Интенсивный сигнал в спектре флуоресценции с λ = 428.30 нм соответствует длине волны возбуждающего лазерного излучения.

Поскольку эффективность атомизации при лазерно-индуцированном пробое зависит от свойств материала мишени, были получены кривые насыщения флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме, полученной при абляции мишеней из мрамора и прессованного порошка карбоната кальция (Sigma Aldrich, 99.995 масс. %). Зависимости интенсивности флуоресценции на длине волны 430.253 нм от энергии импульса возбуждающего излучения, представленные на Рисунке 14, показывают, что насыщение флуоресценции в случае мишени из мрамора не достигается даже при максимальной доступной энергии импульса лазерного излучения. В дальнейшем в качестве материала мишени использовался только карбонат кальция. Энергия лазерного импульса поддерживалась в диапазоне 15.5 – 16 мДж, что обеспечивало стабильность генерации лазера и позволяло проводить эксперименты в насыщенном режиме флуоресценции.

При попадании нескольких лазерных импульсов в одну точку на поверхности мишени (в нашем случае, при многократном прохождении точки абляции через одну позицию на круговой траектории на поверхности мишени) происходит заметное изменение интенсивности спектров эмиссии плазмы и флуоресценции. Для оценки влияния углубления кратера при испарении мишени из $CaCO_3$ на сигнал флуоресценции была исследована зависимость интенсивности флуоресценции от числа лазерных импульсов в одной точке поверхности (Рисунок 15). Из Рисунка 15а видно, что равномерное снижение интенсивности флуоресценции отчетливо наблюдается до ≈100-го импульса, после чего интенсивность стабилизируется, а затем плавное падение интенсивности возобновляется после 300 – 350 импульсов. Также видна значительная

изменчивость сигнала от импульса к импульсу. Поэтому для повышения воспроизводимости результатов спектры усреднялись. Усреднение сигнала по 40 последовательным спектрам (Рисунок 15б) существенно снижает вариабельность сигнала, что позволило использовать все точки, кроме первой, для проведения измерений. Значительное снижение интенсивности сигнала в течение нескольких первых импульсов, вероятно, связано с углублением кратера при лазерно-индуцированном пробое, а также с особенностями состава или плотности поверхностного слоя таблетки из $CaCO_3$.

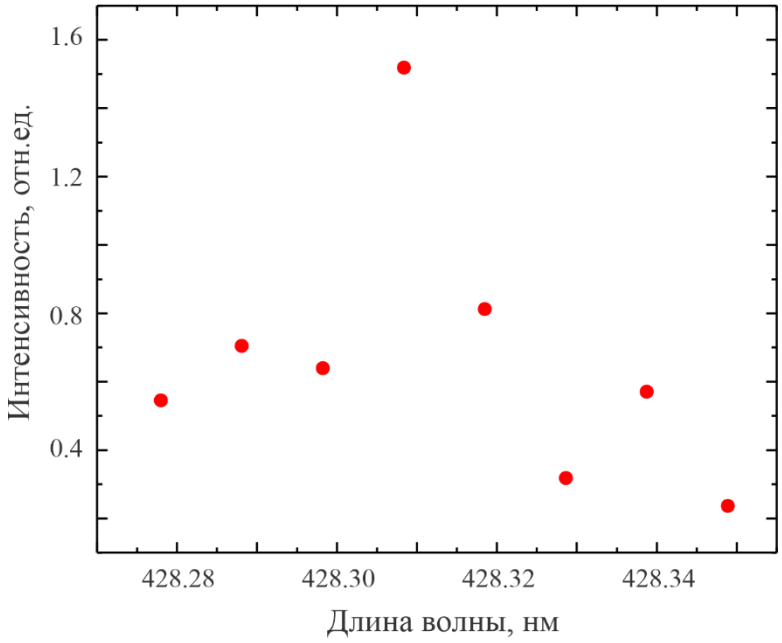

Рисунок 13. Спектр возбуждения флуоресценции Ca I 430.253 нм.

После описанной оптимизации экспериментальных параметров были проведены предварительные измерения с высоким пространственным разрешением на высоте 2 мм над поверхностью мишени – зондирующий луч перемещался параллельно ее поверхности от оси плазмы (значение латеральной координаты 0) к периферии плазмы с шагом 200 мкм. Зависимость интенсивности флуоресценции от латеральной координаты (Рисунок 16) показывает, что интенсивность уменьшается с удалением от оси плазмы к периферии. Снижение интенсивности флуоресценции указывает на уменьшение объемной концентрации атомов Ca в нижнем триплетном состоянии ($^3P°_1$), из которого происходит возбуждение. Разница между кривыми, полученными до и после оптимизации параметров, также хорошо видна. Первая кривая демонстрирует периодические изменения интенсивности сигнала, связанные с углублением кратера в результате множественных событий абляции в одной точке. Перемещение на новую точку на поверхности приводит к увеличению интенсивности. Усреднение сигнала и исключение первого спектра позволили избежать негативного влияния углубления кратера на результаты измерений с пространственным разрешением.

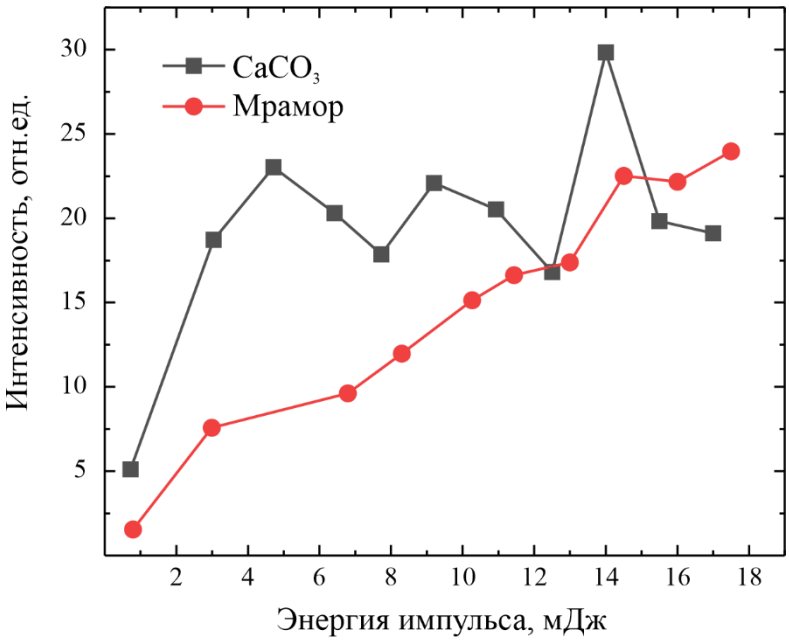

Рисунок 14. Кривые насыщения флуоресценции Ca при испарении мишеней из мрамора и прессованного порошка $CaCO_3$.

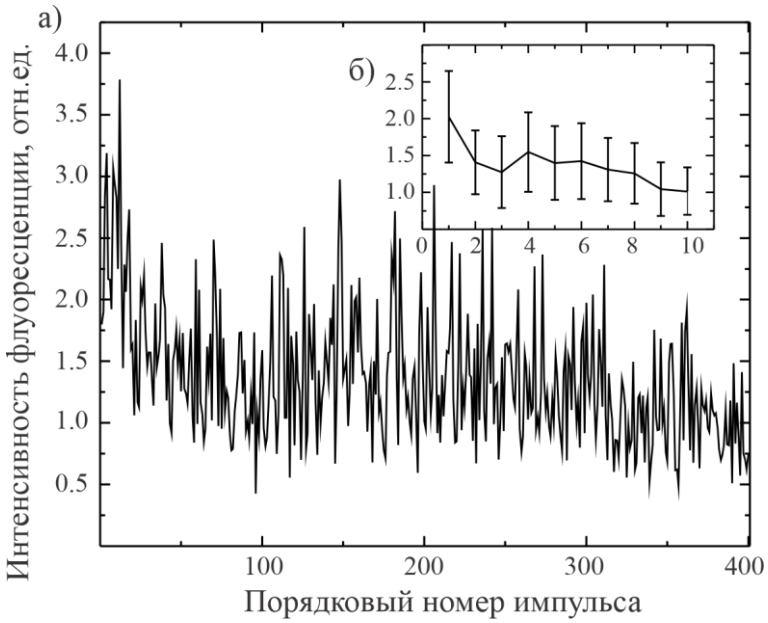

Рисунок 15. Зависимость интенсивности флуоресценции Ca (λ = 430.25 нм) от порядкового номера испаряющего лазерного импульса (а). Результат усреднения интенсивности флуоресценции за 40 последовательных импульсов (б).

Для наблюдения флуоресценции молекул CaO в лазерно-индуцированной плазме были исследованы переходы между электронными состояниями $B^1\Pi$ и $X^1\Sigma^+$ (основное состояние молекулы). Схема возбуждения и регистрации флуоресценции, представленная на Рисунке 17, была разработана в соответствии с отнесением электронно-колебательных полос, предложенным в работах Лагерквиста и Пирса [183, 184]. Длина волны возбуждающего лазерного излучения, установленная вблизи 397.39 нм, соответствовала переходу с

колебательного уровня $v'' = 1$ ($X^1\Sigma^+$) на колебательный уровень $v' = 0$ ($B^1\Pi$). Спектральная ширина лазерной линии не превышала 50 пм. При этом наблюдается молекулярная флуоресценция на длине волны 408.43 нм, что соответствует полосе (0, 2) (Рисунок 18). Также в спектре наблюдается сигнал молекулярной флуоресценции в диапазоне 420.5 – 421.0 нм, отнесение к колебательным уровням для которого отсутствует в литературе.

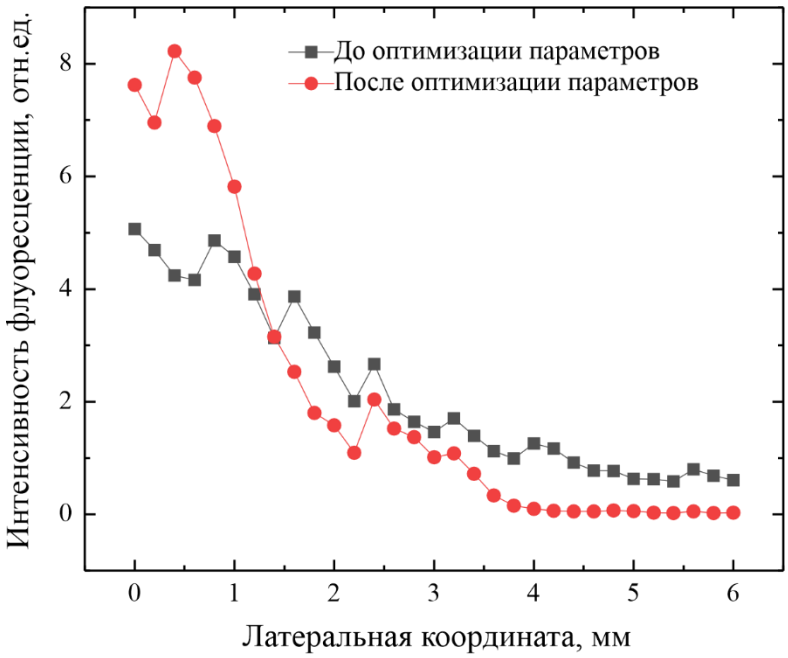

Рисунок 16. Интенсивность флуоресценции Ca (λ = 430.25 нм) в зависимости от значения латеральной координаты до (черным) и после (красным) оптимизации условий накопления сигнала и усреднения спектров. Значение латеральной координаты 0 соответствует оси плазмы.

Сравнение спектра спонтанной эмиссии лазерно-индуцированной плазмы и спектра флуоресценции молекул CaO (Рисунок 18) показывает, что интенсивность спонтанной молекулярной эмиссии пренебрежимо мала по сравнению с интенсивной флуоресценцией CaO. Это позволяет считать, что сигнал спонтанной эмиссии практически не вносит вклада в регистрируемую интенсивность флуоресценции. Следует отметить, что кант молекулярной полосы (0, 2) на длине волны 408.43 нм не перекрывается с близлежащими атомными линиями Ca I (409.26, 409.49, 409.50 нм). Полоса в диапазоне 420.5 – 421.0 нм не имеет отнесения к колебательным уровням. Эта полоса была отнесена к переходу (0, 3) на основе расчета энергии колебательных состояний CaO в приближении гармонического осциллятора с колебательными постоянными w_e для состояний $X^1\Sigma^+$ и $B^1\Pi$, равными 574.4 и 732.1 см$^{-1}$ соответственно [185] и с учетом коэффициента ангармоничности основного состояния ($w_e x_e = 4.8$ см$^{-1}$ [185]) (Рисунок 17).

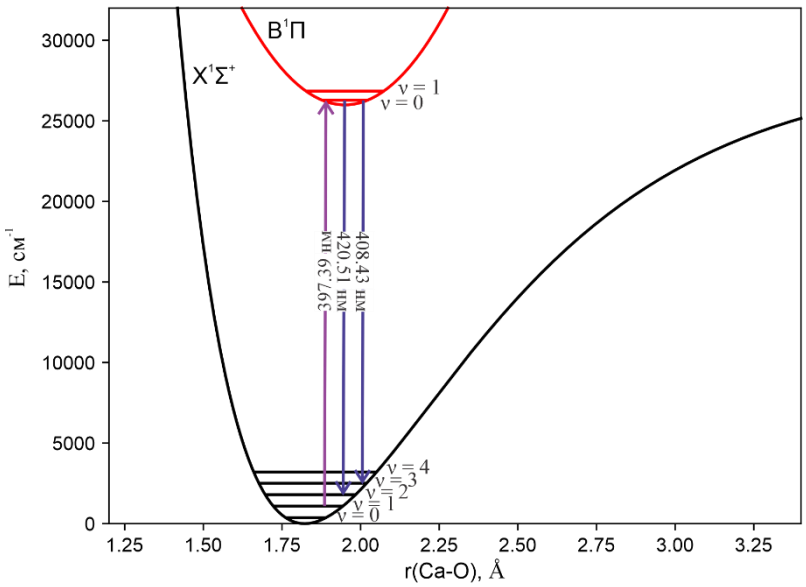

Рисунок 17. Диаграмма электронных состояний $B^1\Pi$ и $X^1\Sigma^+$ молекулы CaO с колебательными уровнями; стрелки указывают на переходы, задействованные для возбуждения и наблюдения флуоресценции CaO.

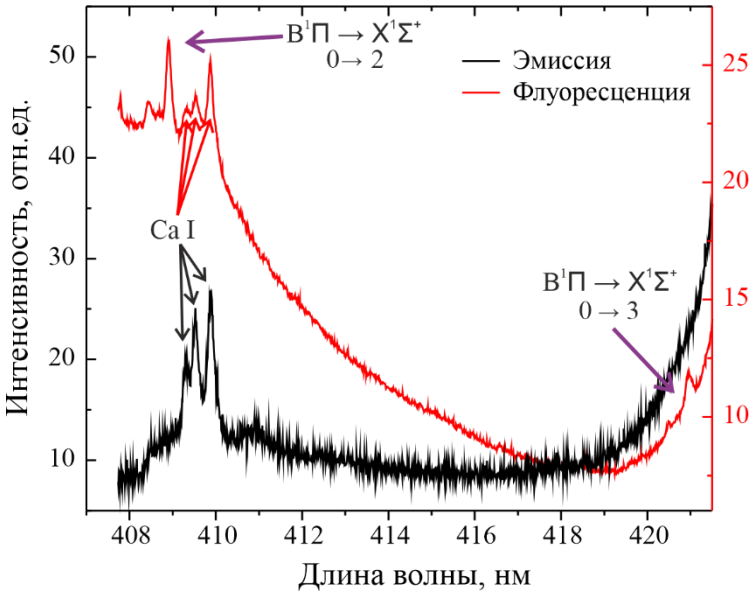

Рисунок 18. Спектры спонтанной эмиссии плазмы и флуоресценции молекул CaO в плазме при атмосферном давлении и задержке 5 мкс.

Помимо интенсивного сигнала на длине волны 408.43 нм, соответствующей канту колебательной полосы (0, 2), наблюдался также сигнал с большей длиной волны (≈408.8 нм), лежащий в пределах той же колебательной полосы (Рисунок 19а), что соответствует испусканию из более высоколежащих вращательных уровней в пределах одного электронно-колебательного состояния. Данный сигнал наблюдается в спектре вследствие того, что длина волны возбуждающего лазерного излучения не совпадала в точности с длиной волны канта полосы (0, 1), а была смещена от него в красную область. Используя известные молекулярные постоянные [185] для расчетов в приближении гармонический осциллятор – жесткий ротатор и

таблицы волновых чисел компонентов вращательной структуры [183] можно оценить, каким вращательным числам соответствует наблюдаемый переход. Сигнал в области 408.9 нм соответствует перекрывающимся переходам, относящимся к Q-, R- и P- ветвям с вращательными числами J = 20, 29 и 14 соответственно. Длины волн этих переходов составляют 408.892, 408.884 и 408.892 нм соответственно, а расстояние между соседними компонентами одной ветви ≈40 пм. Оттенение всех трех ветвей в красную область, ширина лазерной линии порядка 50 пм и недостаточное спектральное разрешение не позволяют наблюдать вращательную структуру полосы (0, 2).

Изменение длины волны возбуждающего лазера в пределах полосы (0, 1) вызывает соответствующее смещение длины волны сигнала флуоресценции (Рисунок 19б). Интенсивность сигнала остается практически постоянной при смещении длины волны лазера вплоть до 0.5 нм в красную область. Кант полосы (408.43 нм) наблюдается в спектре при возбуждении на любой длине волны из-за быстрой безызлучательной релаксации из высоколежащих вращательных уровней состояния $B^1\Pi$. Наблюдаемая зависимость положения максимума флуоресценции от длины волны лазерного излучения может быть использована для минимизации спектральных помех со стороны эмиссионных линий или полос других частиц при испарении многокомпонентных мишеней.

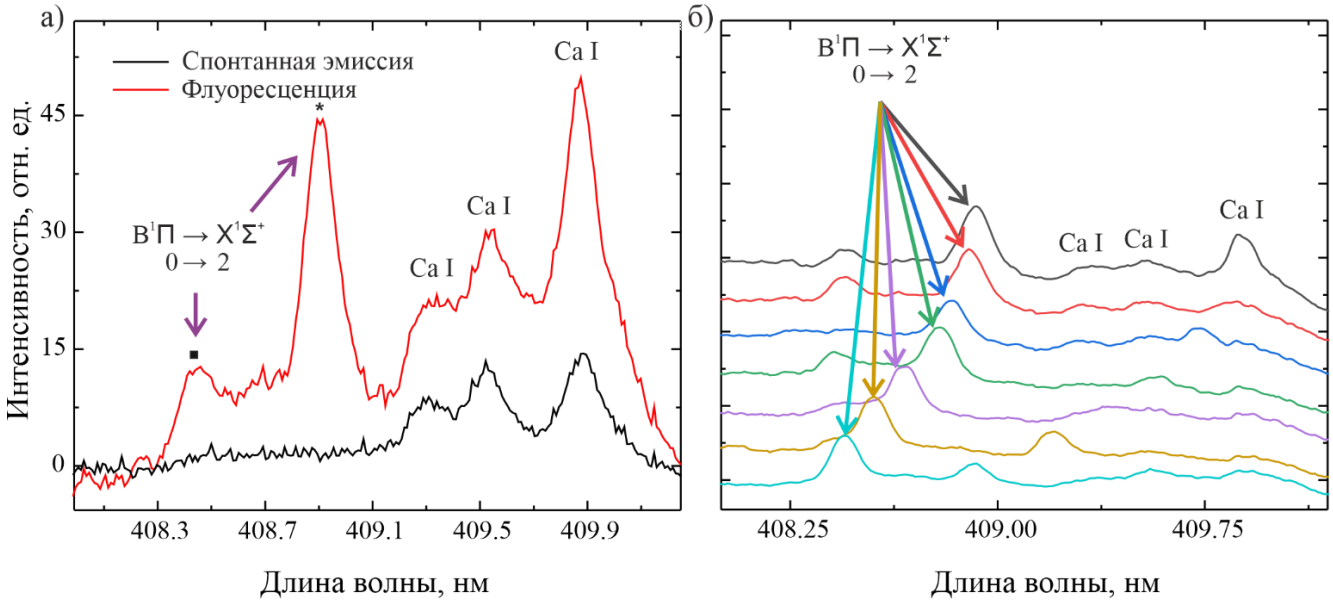

Рисунок 19. Спектр спонтанной эмиссии лазерно-индуцированной плазмы и спектр флуоресценции CaO, соответствующий колебательному переходу (0, 2): кант полосы на длине волны 408.43 нм (■) и сигнал флуоресценции из более высоких вращательных состояний на длине волны 408.90 нм (*) (а); смещение максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждающего лазера с 397 нм (нижняя кривая, максимум флуоресценции совпадает с кантом молекулярной полосы) до 397.9 нм (верхняя кривая) (б).

Для CaO также были проведены предварительные измерения с высоким

пространственным разрешением при атмосферном давлении для оценки возможности регистрации сигнала флуоресценции из разных зон лазерно-индуцированной плазмы и его чувствительности к относительному изменению концентрации молекул CaO. Возбуждающий флуоресценцию лазерный луч направлялся параллельно поверхности мишени и перемещался вдоль латеральной координаты плазмы от ее оси (0 мм) к периферийным зонам (1.0 мм) с шагом 0.1 мм. Задержка между импульсами испаряющего и зондирующего лазеров составляла 5 мкс. Длина волны возбуждающего лазерного излучения была установлена так, чтобы максимум сигнала флуоресценции совпадал с кантом полосы (408.43 нм), что улучшает воспроизводимость измерений и увеличивает отношение сигнал/шум. Зависимость интенсивности флуоресценции от латеральной координаты (Рисунок 20) демонстрирует равномерное снижение интенсивности на расстоянии >0.1 – 0.2 мм от оси плазмы. Это однозначно указывает на уменьшение объемной концентрации молекул CaO, находящихся в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$.

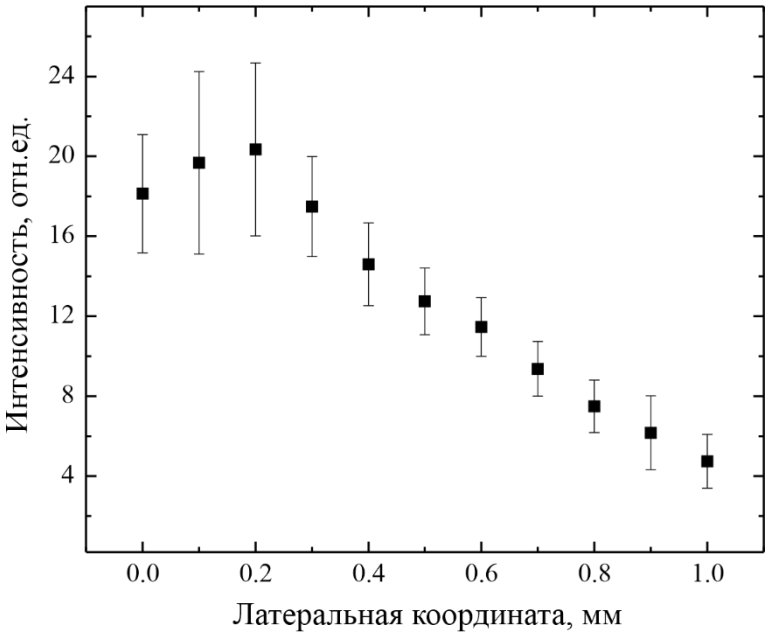

Рисунок 20. Интенсивность флуоресценции CaO (λ = 408.43 нм, кант полосы (0, 1)) вблизи поверхности мишени в зависимости от расстояния от оси лазерно-индуцированной плазмы.

3.2.2 Флуоресценция Fe и FeO

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [175][1].

Разработана схема атомной флуоресценции железа (Рисунок 21а) – возбуждение на длине волны 396.926 нм из состояния $3d^7(^4F)4s$ (a^3F_4) в состояние $3d^7(^4F)4p$ ($y^3F°_3$) позволяет наблюдать два нерезонансных флуоресцентных перехода на длинах волн 406.359 нм ($y^3F°_3$ – a^3F_3) и 413.206 нм ($y^3F°_3$ – a^3F_2). Сравнение спектров флуоресценции атомов железа и спонтанной эмиссии лазерно-индуцированной плазмы при испарении мишени из прессованного Fe_3O_4 (Sigma Aldrich, 99.99 %) (Рисунок 21б) показывает, что интенсивность флуоресценции выше интенсивности данных линий в спектре спонтанной эмиссии плазмы в 18 и 21 раз для линий 406.359 нм и 413.206 нм соответственно.

В случае монооксида железа (FeO) отсутствие информации или же недостаточная точность отнесения полос в литературе являются серьезным препятствием для разработки и практической реализации подходящей схемы флуоресценции. На основе данных, представленных в справочнике [184], ожидалось, что возможно наблюдать несколько переходов в пределах "синей" и "красной" систем полос FeO в диапазонах от 423 до 455 нм и от 769 до 823 нм, соответственно. Однако возбуждение на длинах волн 423.8, 431.5, 438.6, 447.6 и 454.3 нм, соответствующих кантам полос, обозначенным в [184], не привело к появлению сигналов флуоресценции в спектрах.

Единственный спектр флуоресценции FeO, который удалось наблюдать (Рисунок 22), был зарегистрирован при давлении 10 Торр и задержке 10 мкс и длине волны возбуждающего лазерного излучения, равной 823 нм. В соответствии с имеющимся отнесением полос [184] ожидалось зарегистрировать сигналы на длинах волн 769.0 и 889.9 нм, что соответствовало бы переходам из состояния с $\nu = 4$ в $\nu = 0$ и 2, соответственно, при первоначальном возбуждении из состояния с $\nu = 1$. Однако единственный сигнал в спектре, который однозначно можно отнести к флуоресценции, находится на длине волны ≈835.5 нм. Его не представляется возможным отнести к определенному электронному переходу, и также составить полноценную схему возбуждения и регистрации флуоресценции. Данный сигнал однозначно является сигналом флуоресценции, поскольку: во-первых, при изменении длины волны возбуждающего лазера смещается положение максимума сигнала, а во-вторых, интенсивность сигнала зависит от энергии зондирующего лазерного импульса, тогда как интенсивность остальных линий и полос

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Beglaryan B. G., Zakuskin A. S., Zaytsev S. M., Labutin T. A. Studying species distribution in laser-induced plasma by molecular and atomic fluorescence // Plasma Sources Sci. Technol. – 2024. – Т. 33, № 7. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 50 %

в этом спектральном диапазоне остается неизменной. Отдельно следует отметить, что интенсивность флуоресценции FeO в рассматриваемых экспериментальных условиях крайне низкая даже при накоплении спектров от 100 испаряющих импульсов, что, в свою очередь, делает проведение измерений с высоким пространственным разрешением практически невозможным.

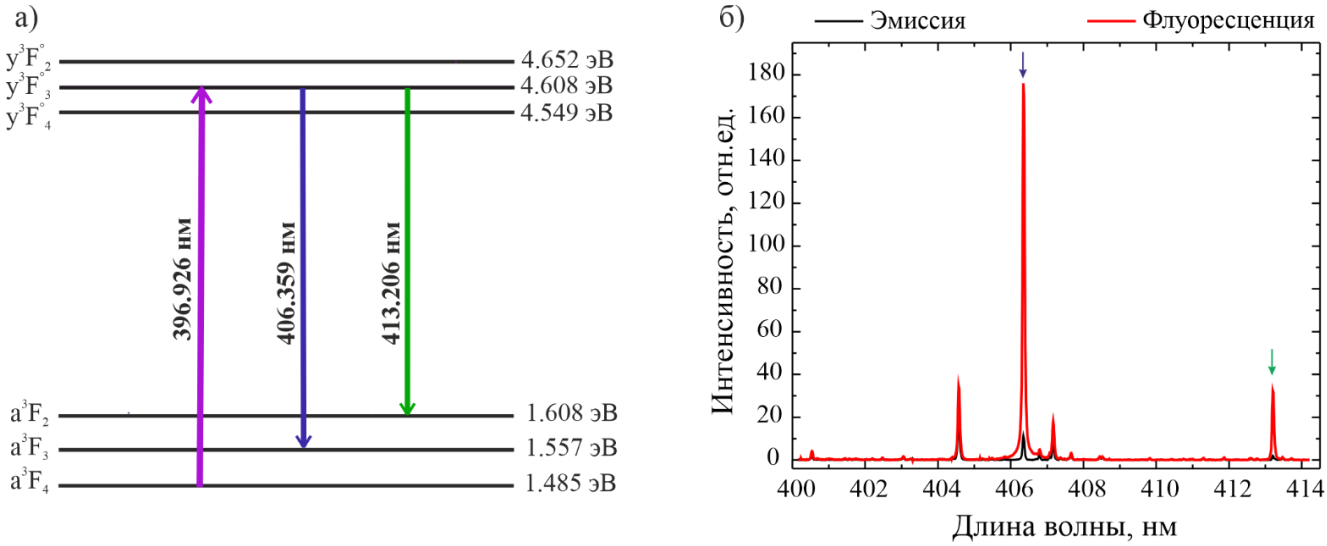

Рисунок 21. Диаграмма состояний Fe I, участвующих в возбуждении и наблюдении флуоресценции (а); спектры эмиссии плазмы и флуоресценции Fe I (б). Линии Fe I 406.359 нм и 413.206 нм, задействованные для наблюдения флуоресценции, обозначены стрелками.

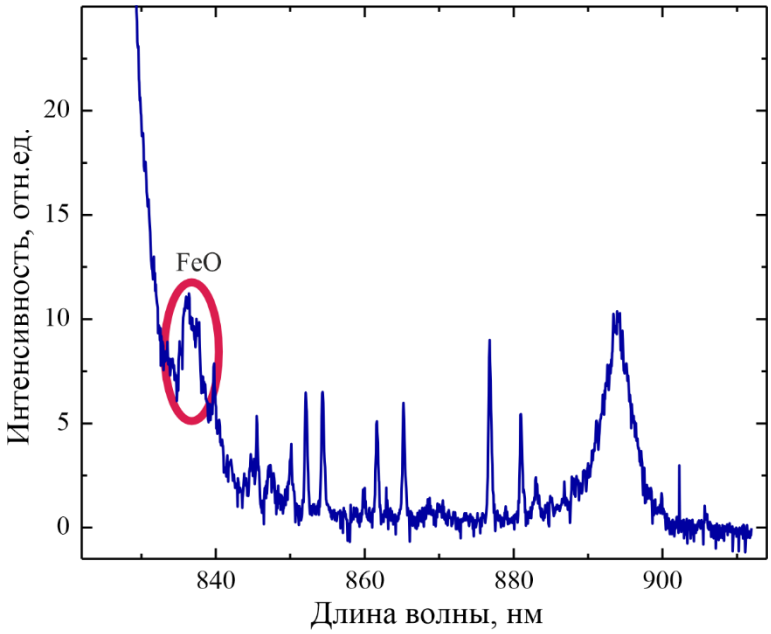

Рисунок 22. Спектр флуоресценции FeO при давлении 10 Торр и задержке регистрации 10 мкс с возбуждением на длине волны 823 нм.

3.2.3 Флуоресценция Ti

Для определения градиента температуры в лазерно-индуцированной плазме требовалось реализовать как минимум 2 схемы возбуждения и регистрации флуоресценции одной частицы с нижними уровнями, значимо отличающимися по энергии. С этой целью были рассмотрены различные схемы флуоресценции Ti I с переходами между синглетными, триплетными и квинтетными состояниями.

На Рисунке 23а представлена схема нерезонансной флуоресценции $3d^24s^2$ (a^1G_4) → $3d^34p$ ($x^1G°_4$) → $3d^34s$ (a^1H_5) между синглетными состояниями: длина волны возбуждения – 372.46 нм, испускание – 550.390 нм. Вторая схема (Рисунок 23б) включает в себя возбуждение на длине волны 439.392 нм из состояния $3d^34s$ (b^1G_4) в состояние $3d^34p$ ($y^1H°_5$) и испускание на длине волны 434.610 нм ($3d^34p$ ($y^1H°_5$) → $3d^34s$ (a^3H_4)). Отличительной особенностью данной схемы является использование запрещенного по мультиплетности перехода для наблюдения флуоресценции. Усиление сигнала достаточно велико в обеих схемах на всех используемых задержках (5 – 15 мкс).

Триплетные состояния, за счет большего числа разрешенных в дипольном приближении переходов, позволяют реализовать большее количество схем флуоресценции. Были рассмотрены три схемы на основе переходов между триплетными состояниями Ti I. Первая схема (Рисунок 24а) включает поглощение лазерного излучения с длиной волны 392.98 нм из основного состояния в атоме титана $3d^24s^2$ (a^3F_2) → $3d^34p$ ($y^3D°_2$). Испускание происходит при переходе в компоненту тонкой структуры основного состояния Ti I с полным моментом J = 3 (a^3F_3) на длине волны 395.633 нм. Следующая схема также задействует основное состояние a^3F (Рисунок 24б). Данная схема является анти-Стоксовой: частицы возбуждаются излучением с длиной волны 445.33 нм из состояния b^3F_2 на электронный уровень $3d^24s4p$ ($v^3F°_2$), поглощая лазерное излучение с длиной волны 445.33 нм, а испускают на длине волны 294.199 нм, переходя в основное состояние a^3F_2. Последняя триплетная схема (Рисунок 24в) подобна схеме *а*, но без вовлечения основного состояния. Возбуждение происходит из состояния $3d^24s^2$ (a^3P_2) в состояние $3d^34p$ ($x^3P°_1$) под действием лазерного излучения с длиной волны 408.25 нм. При этом сигналы флуоресценции наблюдаются на двух длинах волн: 406.421 нм (переход $x^3P°_1$→ a^3P_1) и 405.501 нм (переход $x^3P°_1$→ a^3P_0).

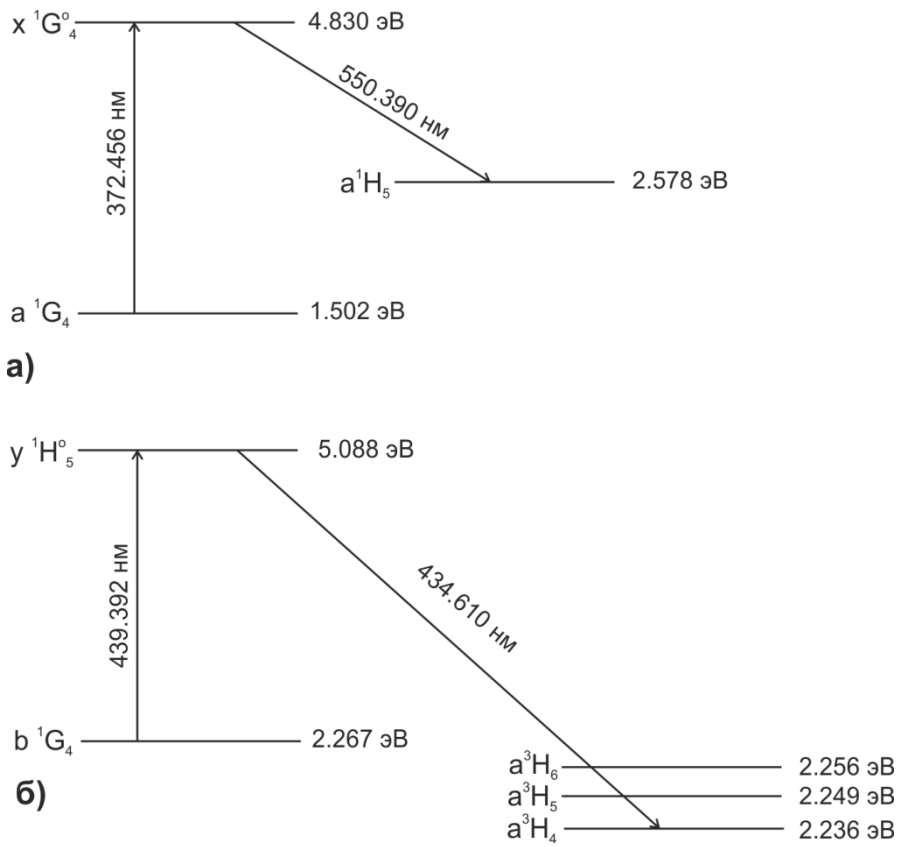

Рисунок 23. Схемы атомной флуоресценции Ti I с переходами между синглетными состояниями.

Квинтетные состояния теоретически предоставляют еще более широкий выбор уровней для разработки схем флуоресценции. Однако наличие большого количества радиационных путей диссипации энергии может приводить к низкому коэффициенту усиления единичной линии в спектре. Тем не менее были предложены три схемы флуоресценции с переходами между квинтетными состояниями (Рисунок 25). Схема *а* включает в себя поглощение излучения на длине волны 386.64 нм ($3d^24s4p$ ($z^5G°_5$) → $3d^24s4d$ (e^5H_6)) и флуоресценцию на длине волны 389.524 нм (e^5H_6 → $z^5G°_6$); схема на Рисунке 25б состоит из переходов между тремя квинтетными состояниями – поглощение происходит на длине волны 388.215 нм ($3d^24s4p$ ($z^5G°_5$) → $3d^24s4d$ (e^5G_6)), флуоресценция – на длине волны 403.051 нм ($3d^24s4d$ (e^5G_6) → $3d^24s4p$ ($z^5F°_5$)); в схеме на Рисунке 25в - поглощение на длине волны 391.136 нм ($z^5G°_6$ → e^5H_5) и флуоресценция на длинах волн 388.232 нм (e^5H_5 → $z^5G°_5$) и 385.813 нм (e^5H_5 → $z^5G°_4$).

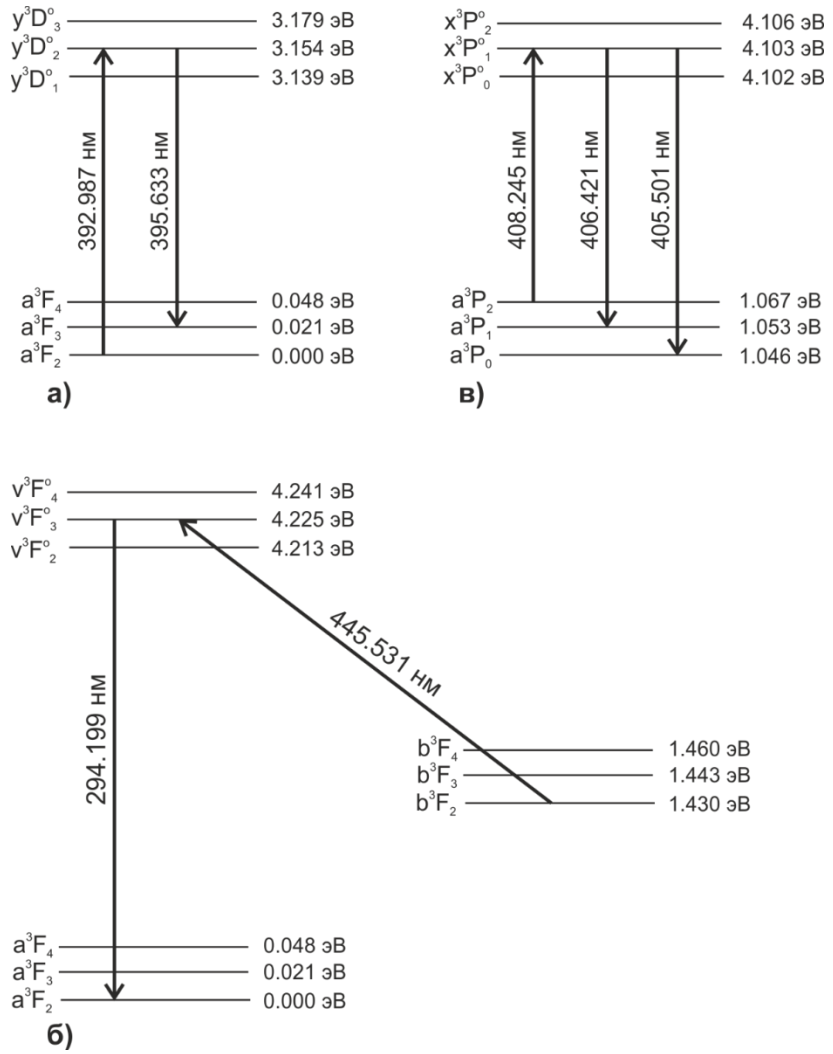

Рисунок 24. Схемы атомной флуоресценции Ti I с переходами между триплетными состояниями.

Для расчета температуры по данным флуоресценции необходимо рассмотреть кинетику переходов в трехуровневых схемах флуоресценции [72]. Для того чтобы использовать наши начальные условия и приближения, мы выполнили решение системы уравнений и проанализировали кинетику заселения задействованных в расчете температуры уровней, которые схематично представлены на Рисунке 26. Частицы с нижнего уровня 1 с вероятностью B_{12} возбуждаются лазерным излучением с длиной волны λ, после чего возможны спонтанные переходы на уровни 1 или 3, а также возможен вынужденный переход на уровень 1. Пренебрегая столкновительной релаксацией и полагая лазерный импульс прямоугольным, получаем, что объемная спектральная плотность энергии ρ (Дж×с/м^3) не зависит от времени.

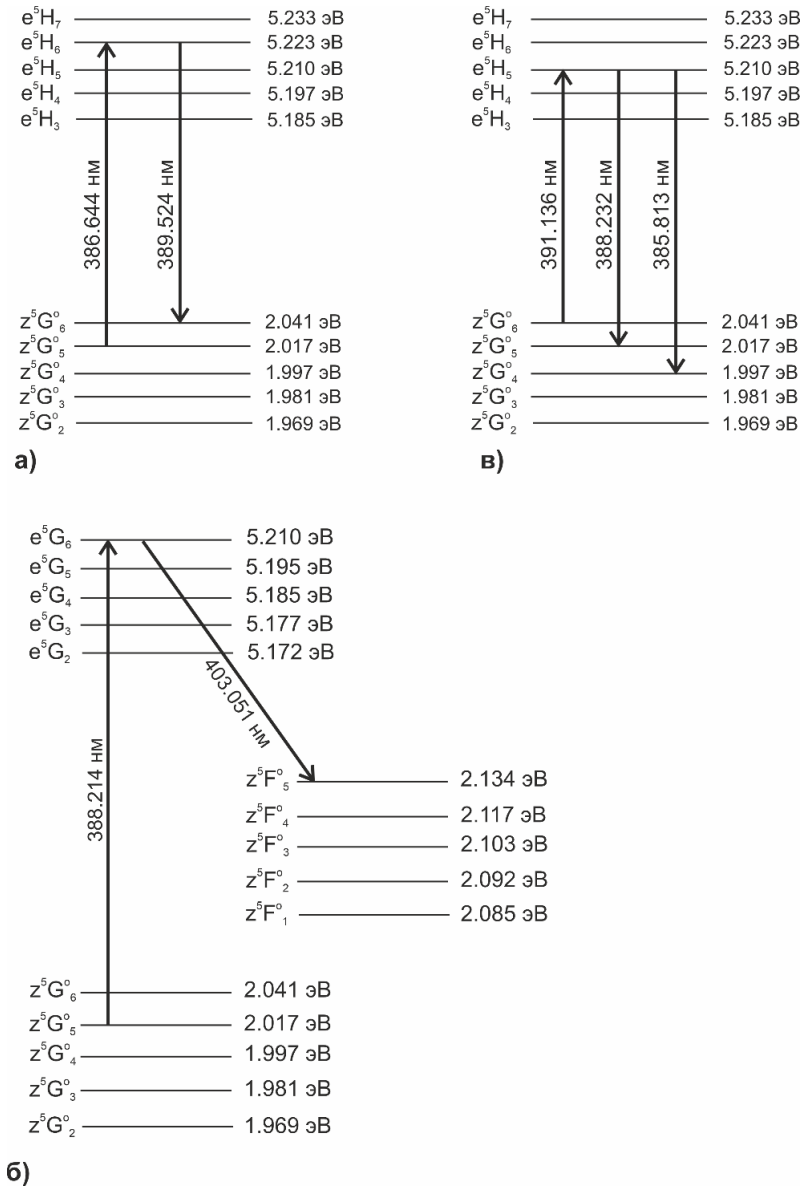

Рисунок 25. Схемы атомной флуоресценции Ti I с переходами между квинтетными состояниями.

Запишем систему однородных дифференциальных уравнений, согласно происходящим в трехуровневой схеме (Рисунок 26) процессам:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -N_1(\rho B_{12} + A_1) + N_2(\rho B_{21} + A_{21}) \\ \frac{dN_2}{dt} = N_1\rho B_{12} - N_2(\rho B_{21} + A_{23} + A_2) \\ \frac{dN_3}{dt} = N_2 A_{23} - N_3 A_3 \end{cases} \quad (38)$$

N_1, N_2, N_3 – заселенности уровней 1, 2, 3 соответственно; A_{23} – вероятность спонтанного испускания с уровня 2 на уровень 3; A_{21} – вероятность спонтанного испускания с уровня 2 на уровень 1; A_1, A_2, A_3 – суммы вероятностей всех спонтанных переходов с уровней 1, 2 и 3, не учитываемых детально в схеме, соответственно; B_{12}- вероятность поглощения света с длиной волны λ; B_{21} - вероятность вынужденного испускания с уровня 2 на уровень 1; ρ – объемная

спектральная плотность энергии [$\frac{\text{Дж}\times\text{с}}{\text{м}^3}$]: $\rho = \frac{E}{V\nu}$ - E – энергия лазерного импульса (Дж); ν – частота лазерного излучения ($с^{-1}$), V – объем, в котором регистрируется сигнал флуоресценции ($м^3$). Для упрощения восприятия системы уравнений выполним замены:

$$\begin{gathered}\rho B_{12} = \alpha,\\ \rho B_{12} + A_1 = \acute{\alpha},\\ \rho B_{21} + A_{21} = \beta,\\ \rho B_{21} + A_2 = \beta',\\ A_{23} = \omega,\\ A_3 = \acute{\omega}.\end{gathered} \tag{39}$$

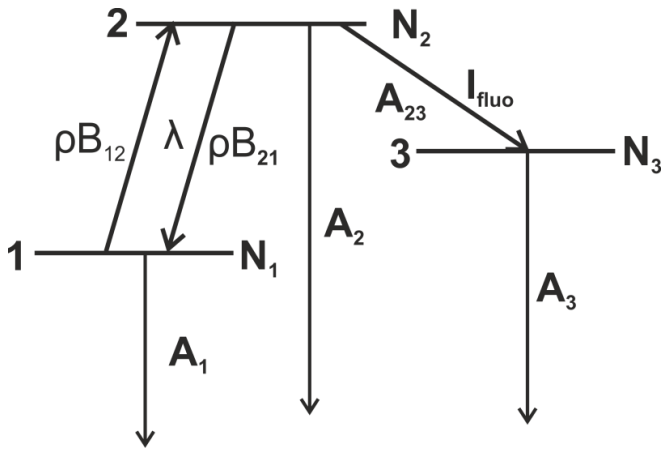

Рисунок 26. Схематическое изображение состояний, задействованных в возбуждении и регистрации флуоресценции, и переходов между ними.

После этого систему уравнений (38) можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases}\frac{dN_1}{dt} = -N_1\acute{\alpha} + N_2\beta\\ \frac{dN_2}{dt} = N_1\alpha - N_2(\beta' + \omega)\\ \frac{dN_3}{dt} = N_2\omega - N_3\acute{\omega}\end{cases} \tag{40}$$

Важно отметить, что значение произведения вероятности поглощения и объемной спектральной плотности энергии на ≈5 порядков больше значения вероятности спонтанных переходов $\rho B_{12} \gg A_1$, $\rho B_{21} \gg A_2$, A_{21}. Данный факт позволяет нам выполнить следующие приближения: $\acute{\alpha} \approx \alpha$, $\beta' + \omega \approx \beta$. Для того чтобы получить решение системы (40), необходимо задать начальные условия: $N_1(0) = N_0$, $N_2(0) = N_3(0) = 0$, где N_0 – заселенность уровня 1 в момент начала импульса зондирующего лазерного излучения. Таким образом, получаем решения системы однородных дифференциальных уравнений в виде следующих зависимостей заселенностей уровней от времени:

$$N_1(t) = -N_0 \frac{\alpha}{\xi_2-\xi_1}\left(1 - \frac{\omega}{\xi_1}\right)\exp(-\xi_1 t) + N_0 \frac{\alpha}{\xi_2-\xi_1}\left(1 - \frac{\omega}{\xi_2}\right)\exp(-\xi_2 t), \quad (41)$$

$$N_2(t) = -N_0 \frac{\alpha}{\xi_2-\xi_1}(\exp(-\xi_1 t) - \exp(-\xi_2 t)), \quad (42)$$

$$N_3(t) = -N_0 \frac{\alpha\omega}{\xi_1(\xi_2-\xi_1)}\exp(-\xi_1 t) + N_0 \frac{\alpha\omega}{\xi_1(\xi_2-\xi_1)}\exp(-\xi_2 t) + N_0 \frac{\alpha\omega}{\xi_1\xi_2}, \quad (43)$$

где $\xi_{1,2} = \frac{\alpha+\beta+\omega}{2} \mp \sqrt{(\frac{\alpha+\beta+\omega}{2})^2 - \alpha\omega}$ (44)

Исходя из заселенности верхнего электронного состояния, мы можем записать выражение для интенсивности флуоресценции:

$$I_{fluo} = \int_0^\tau A_{23}N_2(t)dt = N_0(1 - \frac{\xi_2 exp(-\xi_1\tau) - \xi_1 exp(-\xi_2\tau)}{\xi_2-\xi_1}), \quad (45)$$

где τ – длительность импульса лазерного излучения. Поскольку N_0 представляет собой заселенность уровня 1 до начала лазерного импульса, то в приближении ЛТР она должна подчиняться распределению Больцмана. Следовательно, нам достаточно двух схем флуоресценции, у которых различаются по энергии уровни 1 (Рисунок 26), чтобы из отношения интенсивностей флуоресценции по уравнению (2) определить значение температуры лазерно-индуцированной плазмы.

3.3 Диагностика лазерно-индуцированной плазмы

3.3.1 Определение температуры плазмы методом графика Больцмана

Температура лазерно-индуцированной плазмы определялась методом графика Больцмана в соответствии с уравнением:

$$\ln\frac{\varepsilon_{ki}^Z\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{k_BT}E_k^Z + \ln\frac{hcn^z}{4\pi Z^z(T)}. \quad (46)$$

Интенсивность линии определялась как площадь под контуром Лоренца, аппроксимирующим линию. При расчете погрешности определения температуры учитывали только точность линейной аппроксимации при построении графиков Больцмана, погрешности вероятностей переходов и аппроксимации линий контуром Лоренца не учитывались.

Для диагностики плазмы при пробое в объеме воздуха для построения графика Больцмана (Рисунок 27) были выбраны 8 достаточно интенсивных линий иона азота N II, лежащих в трех спектральных диапазонах (460 – 465 нм, 500 – 510 нм и 550 – 570 нм). Параметры линий приведены в Таблице 4. Значения длин волн, энергий уровней и вероятностей переходов взяты из базы спектральных данных NIST [186].

Таблица 4. Параметры линий N II для определения температуры плазмы

Электронная конфигурация и терм	Длина волны, нм	g_kA_{ki}, 10^7 c^{-1}	ΔA/A, %	E_i, эВ	E_k, эВ
$2s^22p3s – 2s^22p3p$	460.148	11.1	7	18.466	21.160
$^3P^\circ – {}^3P$	461.387	6.36	7	18.466	21.153
	462.139	9.04	7	18.466	21.148
	463.054	37.4	7	18.483	21.160
$2s^22p3s – 2s^22p3p$ $^3P^\circ – {}^3S$	504.510	10.1	10	18.483	20.940
$2s2p^2(^4P)3s – 2s2p^2(^4P)3p$ $^5P – {}^5D^\circ$	553.536	54.4	18	25.507	27.746
$2s^22p3s – 2s^22p3p$	566.663	17.2	3	18.466	20.654
$^3P^\circ – {}^3D$	567.956	34.7	3	18.483	20.666

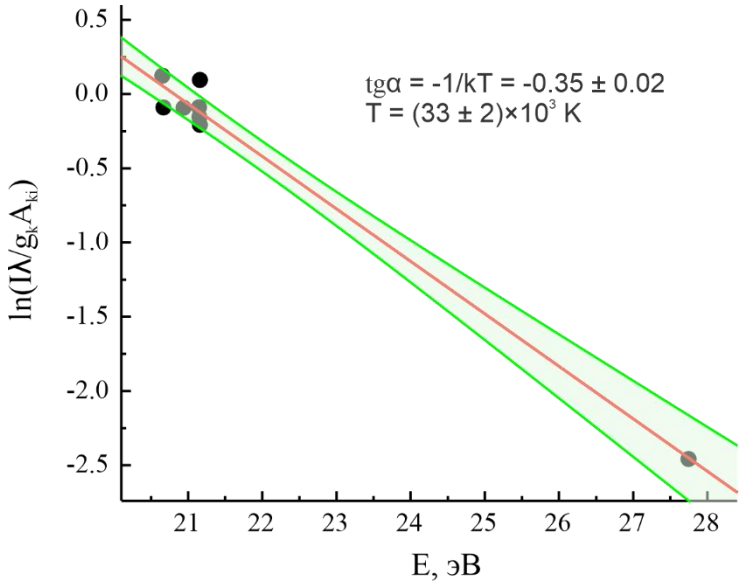

Рисунок 27. График Больцмана для определения температуры плазмы по линиям N II для задержки 125 нс.

Для определения температуры лазерно-индуцированной плазмы при испарении мишени из порошка Fe_3O_4 при пониженном давлении методом графика Больцмана был использован набор достаточно интенсивных линий железа Fe I [2], лежащих в пределах одного спектрального диапазона от 510 до 522 нм (Рисунок 28). Большинство этих линий наблюдаются при всех комбинациях давления окружающей среды и задержки, рассматриваемых в работе, обладают пренебрежимо малым самопоглощением в данных условиях и имеют широкий диапазон энергий верхнего уровня, что повышает точность определения температуры методом

графика Больцмана (Рисунок 29). Значения вероятностей переходов и энергий уровней были взяты из базы NIST [186] и базы Роберта Куруца [187] и представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Параметры линий Fe I для определения температуры плазмы

Электронная конфигурация и терм	Длина волны, нм	g_kA_{ki}, 10^7 c^{-1}	ΔA/A, %	E_i, эВ	E_k, эВ
$3d^7(^4F)4s – 3d^6(^5D)4s4p(^3P°)$	517.160	0.40	3	1.485	3.882
$a^3F – z^3F°$	521.627	0.17	3	1.608	3.984
$3d^7(^4F)4p – 3d^7(^4F)4d$ $y^5F° – g^5F$	516.229	26.2 [187]	-	4.178	6.579
$3d^64s^2 – 3d^6(^5D)4s4p(^3P°)$	511.041	0.0044	3	0.000	2.425
$a^5D – z^7D°$	516.890	0.0027	3	0.052	2.450
$3d^7(^4F)4p – 3d^7(^4F)4d$ $y^5F° – f^3D$	512.160	3.95	50	4.283	6.703
	512.372	0.022	3	1.011	3.430
$3d^7(^4F)4s – 3d^6(^5D)4s4p(^3P°)$	512.736	0.013	3	0.915	3.332
$a^5F – z^5F°$	515.084	0.023	25	0.990	3.397
	515.191	0.012	3	1.011	3.417
$3d^7(^4F)4p – 3d^7(^4F)4d$	512.511	18.39 [187]	-	4.220	6.639
$y^5F° – h^5D$	513.738	9.0	50	4.178	6.590
$3d^7(^4F)4p – 3d^7(^4F)4d$ $y^5F° – f^5G$	513.368	34.92 [187]	-	4.178	6.592
$3d^6(^5D)4s4p(^3P°) – 3d^6(^5D)4s(^6D)5s$	519.145	6.96	10	3.038	5.426
$z^7P° – e^7D$	519.234	9.38	7	2.998	5.385
$3d^7(^4F)4s – 3d^6(^5D)4s4p(^3P°)$ $a^3F – z^3D°$	516.75	1.9	7	1.485	3.884
$3d^7(^4P)4s – 3d^6(^5D)4s4p(^1P°)$ $a^5P – y^5P°$	519.871	0.18	10	2.223	4.607
$3d^6(^5D)4s4p(^3P°) – 3d^6(^5D)4s(^6D)5s$	521.518	3.30	10	3.266	5.642
$z^5D° – e^5D$	521.739	1.69	10	3.211	5.587

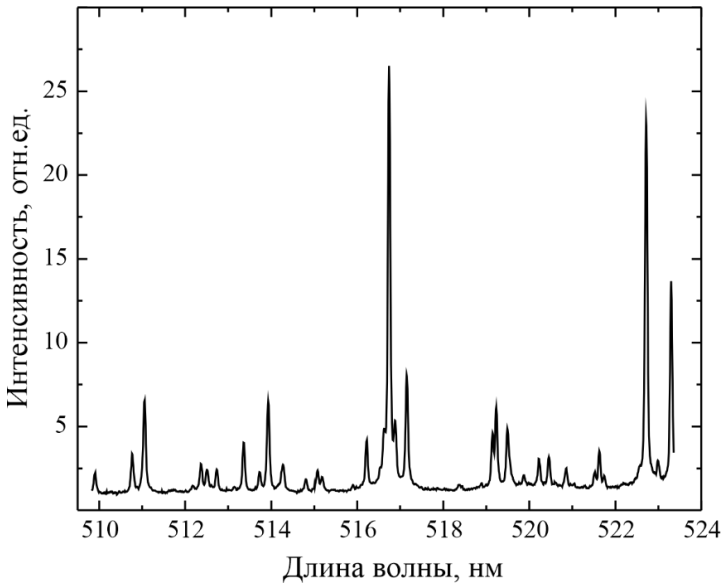

Рисунок 28. Спектр лазерно-индуцированной плазмы при испарении мишени из Fe_3O_4 при давлении 100 Торр и задержке 15 мкс в диапазоне 510 – 524 нм, содержащий линии Fe I для определения температуры плазмы методом графика Больцмана (Таблица 5).

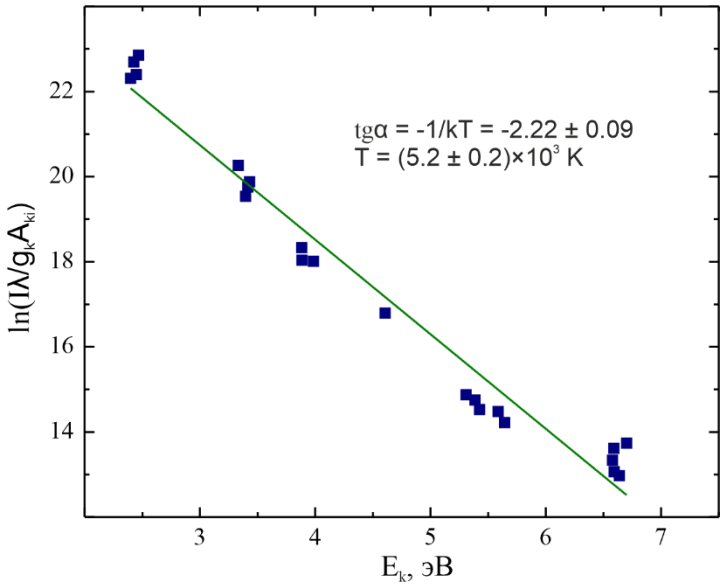

Рисунок 29. График Больцмана для определения температуры плазмы по линиям Fe I при испарении Fe_3O_4 при давлении 100 Торр и задержке 15 мкс.

3.3.2 Определение электронной плотности плазмы по штарковскому уширению линий

Электронная плотность плазмы при регистрации спектров эмиссии при пробое в объеме воздуха определялась по штарковскому уширению и сдвигу спектральных линий иона азота N II. Для этого были выбраны две линии: N II 399.50 и N II 463.05 нм, наблюдавшиеся в спектрах во всех интересующих условиях и имеющие известные параметры штарковского

уширения и сдвига. Параметры линий приведены в Таблице 6. Однако величина штарковского сдвига линии N II 463.054 нм в реализующихся условиях слишком мала для достаточно точного определения электронной плотности. Поэтому электронная плотность вычислялась как среднее величин, полученных по штарковскому уширению каждой из линий и штарковскому сдвигу линии N II 399.50 нм.

Таблица 6. Параметры линий N II для определения электронной плотности плазмы [188]

Электронная конфигурация и терм	Длина волны, нм	Параметр штарковского уширения (w), пм	Δw/w, %	Параметр штарковского сдвига (d), пм	Δd/d, %
$2s^22p3s – 2s^22p3p$ $^1P^\circ – ^1D$	399.500	27.2	15	3.8	23
$2s^22p3s – 2s^22p3p$ $^3P^\circ – ^3P$	463.054	32.6	15	0.7	23

Поскольку вклад доплеровского уширения в контур линий пренебрежимо мал и не превышает инструментальной ширины линий, контур определяется сверткой инструментальной функции и контура Лоренца. Инструментальная функция измерительной системы (3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении), использовавшейся для регистрации эмиссионных спектров плазмы при пробое в объеме воздуха, была измерена ранее [180] и достаточно хорошо описывается функцией Лоренца. Поэтому линии в спектре аппроксимировались контуром Лоренца (Рисунок 30), а из полученной ширины линии ω_L вычиталась инструментальная ширина ω_I, что давало значение ширины линии, определяющейся исключительно штарковским уширением. Разность между положением максимума аппроксимирующего контура и истинной длиной волны линии соответствует величине штарковского сдвига.

В эксперименте с регистрацией спектров эмиссии плазмы при испарении мишени из Fe_3O_4 при пониженном давлении электронная плотность определялась по штарковскому уширению линии Fe I 538.34 нм. Влияние доплеровского уширения на ширину данной линии также пренебрежимо мало по сравнению со штарковским уширением и шириной инструментальной функции [22]. Однако инструментальная функция при работе со спектрографом MS5204i (3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении) представляет собой свертку контуров Лоренца и Гаусса. Поэтому для определения штарковской ширины интересующей линии железа сначала оценивалась ширина инструментальной функции путем аппроксимации контуром Фойгта самой узкой

линии в спектральном диапазоне (Fe I 542.407 нм). Ее штарковским уширением можно было пренебречь, т.к. параметр ее штарковского уширения равен 0.013 нм при электронной плотности 10^{16} см$^{-3}$, что много меньше ширины инструментальной функции. Значения ширин гауссовой и лоренцевой компонент этой линии принимались равными их вкладам в инструментальную ширину. Затем линия Fe I 538.34 нм также аппроксимировалась контуром Фойгта с фиксированным значением гауссовой компоненты, при этом полученное значение лоренцевой ширины принималось равным сумме штарковского уширения и вклада лоренцевой компоненты инструментальной функции. Значение параметра штарковского уширения линии Fe I 538.34 нм было принято равным 0.145 нм при электронной плотности 10^{16} см$^{-3}$ в соответствии с рекомендациями, данными в работе [23].

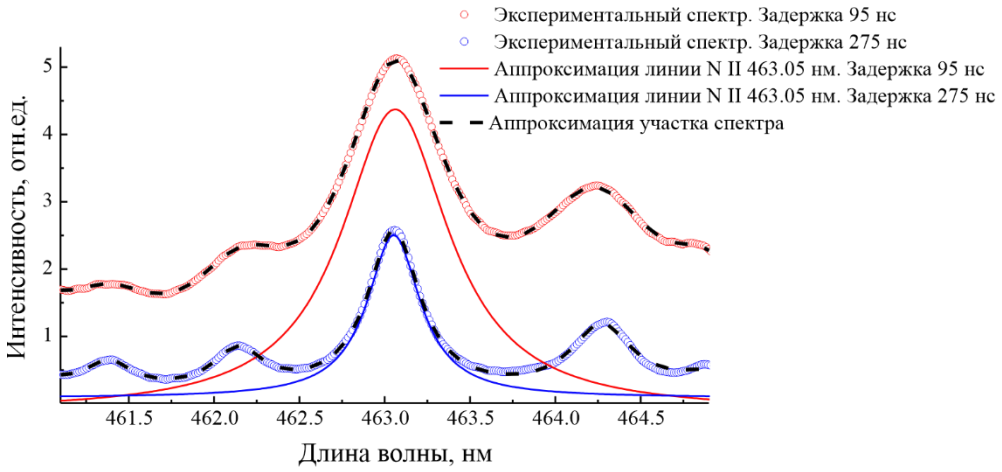

Рисунок 30. Участок спектра, содержащий линию N II 463.05 нм, и ее аппроксимация контуром Лоренца для двух задержек.

3.3.3 Диагностика плазмы по сигналу томсоновского рассеяния

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [182][1]

Анализ модельных спектров томсоновского рассеяния

Было проведено численное моделирование спектров томсоновского рассеяния в соответствии с выражениями (32) и (26). На Рисунке 31а видно, что начиная с $\alpha = 1$, электронная составляющая имеет два отчетливых максимума, соответствующих режиму

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. Processing of Thomson scattering spectra for diagnostics of laser-induced plasma // Spectrochim Acta B. – 2022. – Т. 190. – С. 106394. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

когерентного рассеяния и симметричных относительно длины волны зондирующего излучения. На Рисунке 31б показана оценка наложения кумулятивного сигнала на центральной длине волны, который описывает вклад паразитного излучения, рэлеевского и Ми рассеяния, а также ионной компоненты томсоновского рассеяния, на профиль электронной компоненты. Поскольку центральный максимум не будет анализироваться далее в работе, он был смоделирован как контур Лоренца, а его интенсивность во всех спектрах установлена равной ≈38 интегральным интенсивностям электронной компоненты спектра, что соответствует среднему отношению интенсивностей в экспериментальных спектрах.

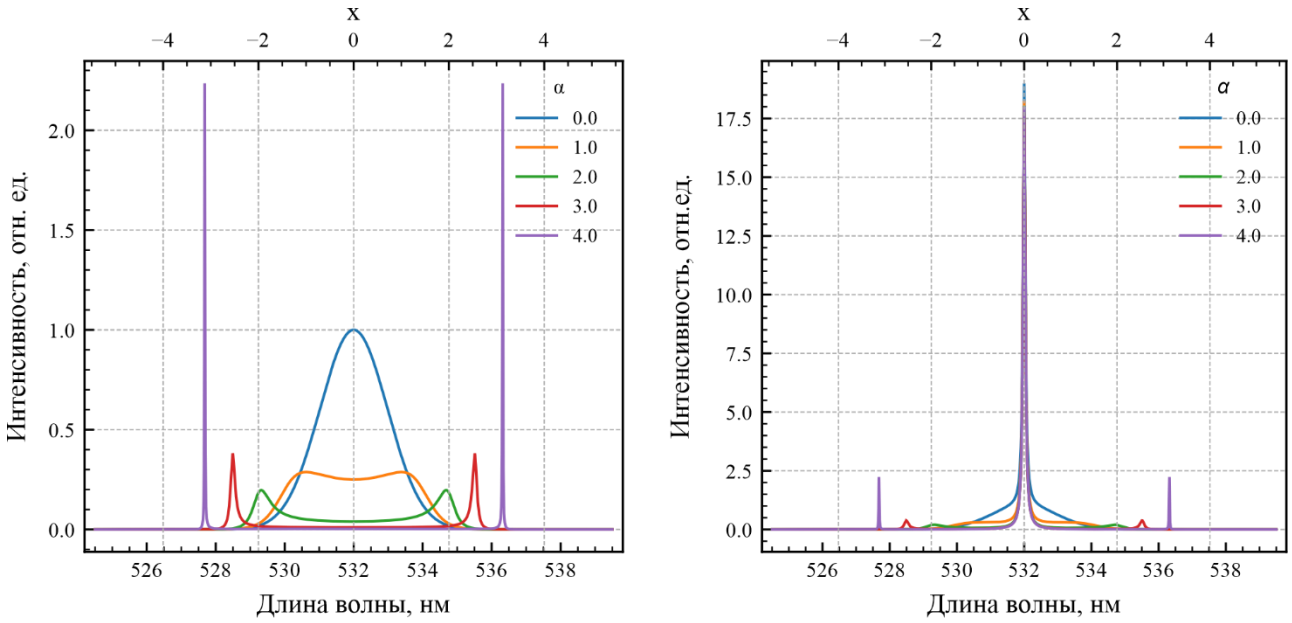

Рисунок 31. Значения функции Γ_α для различных значений α (а) и функции с лоренцевым пиком на длине волны лазера (532 нм), имитирующим вклад других механизмов рассеяния (б).

Как было описано в разделе 2.1.4 Томсоновское рассеяние, определение параметров плазмы возможно с использованием номограмм и вспомогательных величин, полученных из экспериментальных спектров. Для этого нами были рассчитаны номограммы в диапазоне значений α от 0.8 до 5.5 (Рисунок 32), аналогичные предложенным Пятницким [52]. Сателлиты электронной компоненты рассеяния в теоретических спектрах при каждом значении α аппроксимировались контуром Лоренца и определялись положение максимума и полуширина на полувысоте. Строились зависимости от α положения максимума сателлита и отрицательного логарифма отношения полуширины на полувысоте к положению максимума. Выбор нижней границы значений α (0.8) обусловлен ограничением применимости подхода, предложенного Пятницким, для работы со спектрами некогерентного томсоновского рассеяния и переходными формами спектров ($0.8 \leq \alpha \leq 1$). Верхняя граница несколько превышает максимальные значения α, наблюдавшиеся когда-либо в условиях лазерно-индуцированной плазмы, но обе кривые могут

быть продолжены в область высоких значений α без потери точности и введения каких-либо приближений. Помимо упрощения работы с номограммами в цифровом формате - в виде электронных таблиц, формул и функций на языке программирования Python – при диагностике плазмы, была исправлена систематическая ошибка в ранее опубликованных номограммах [52, 57] – сдвиг кривой 1 вдоль оси ординат и изменение характера этой зависимости в области значений α от 0.8 до ≈1.5 (Рисунок 2 и Рисунок 32).

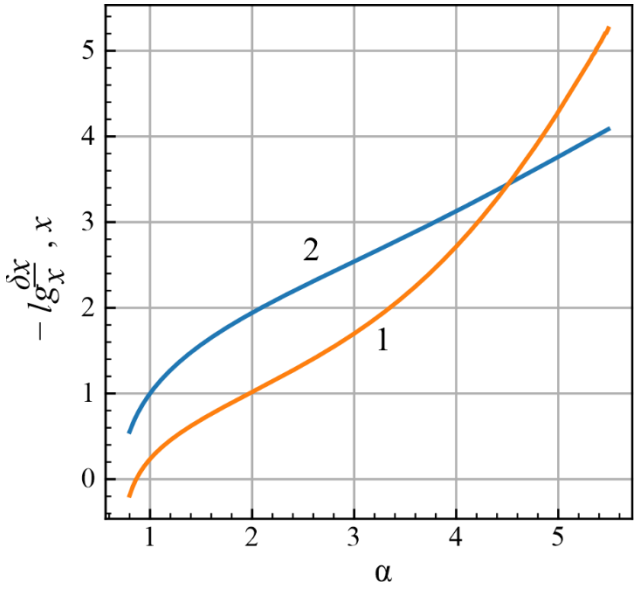

Рисунок 32. Номограммы для определения параметров плазмы по спектрам томсоновского рассеяния.

Фильтрация шумов с использованием вейвлет-преобразований

Вся работа с модельными спектрами и вейвлет-преобразованиями выполнялась на языке программирования Python с использованием пакета PyWavelets [189]. В данном пакете доступно 106 вейвлетов и все необходимые для выполнения преобразований методы и процедуры. Поскольку априорный выбор подходящего вейвлета для таких сложных данных, как перекрывающиеся эмиссионные спектры и спектры томсоновского рассеяния, невозможен, выбор подходящего решения этой задачи был сделан путем сравнения эффективности вейвлетов по удалению шума на модельных спектрах.

Для получения набора модельных спектров томсоновского рассеяния с дополнительным шумом мы смоделировали спектры для определенных значений α и T_e. Анализ экспериментальных спектров, регистрируемых на используемой экспериментальной установке, показал, что шум в них является гетероскедастическим, то есть зависит от интенсивности сигнала. Кроме того, он не имеет характерной частоты, что дополнительно усложняет процесс фильтрации. Модельные спектры состояли из теоретических спектров томсоновского рассеяния, лоренцевского пика, имитирующего сигнал рэлеевского рассеяния, и линейной комбинации двух наборов шумов, сгенерированных по следующим формулам:

$$I_{\text{шум}} = k * N(0, \sigma) * S^a \quad (47)$$

$$\sigma = \frac{max(S)}{SNR \times M} \quad (48)$$

где S — интенсивность спектра рассеяния в данной точке, $N(0,\sigma)$ — нормально распределенная величина с математическим ожиданием 0 и стандартным отклонением σ, $max(S)$ — максимальная интенсивность сателлита электронной компоненты томсоновского рассеяния для данной комбинации α и T_e, SNR — желаемое отношение сигнал/шум, M — количество сгенерированных шумов (в нашем случае M = 2), k и a — коэффициенты, равномерно распределенные на интервалах [0.1, 3] и [0.5, 3] соответственно. Операция возведения интенсивности в степень a (S^a) обеспечивает гетероскедастичность шума. Линейная комбинация двух случайно сгенерированных шумов дала результирующий шум, аналогичный экспериментальному. Изменяя границы интервалов и параметр M, можно добиться необходимой интенсивности и степени гетероскедастичности шума.

Для сравнения эффективности фильтрации шумов мы сгенерировали спектры томсоновского рассеяния без какого-либо шума, затем добавили случайный шум по описанной выше процедуре и выполнили фильтрацию шумов с использованием вейвлет-преобразования. Сумма квадратов остатков (RSS) между исходными эталонными спектрами и спектрами после фильтрации шумов по выбранному спектральному диапазону служила метрикой качества фильтрации. Поскольку часто вейвлет-преобразования приводят к резким колебаниям в положении максимума центрального лоренцевского пика, интервал между минимумами между электронными сателлитами и центральным пиком был исключен из расчета RSS. Лоренцевский пик в нашем случае был добавлен для большей схожести модельных с экспериментальными спектрами, поэтому он не содержит полезной информации, и мы не требовали корректной фильтрации шумов для этого пика. Спектры были смоделированы для электронной температуры T_e = 10000 K и различных значений α. Для каждого значения α было выполнено 100 итераций со случайным шумом, и значения RSS усреднялись по 100 независимо обработанным спектрам. Мы установили отношение интенсивности центрального лоренцевского пика к интенсивности сателлита электронной компоненты томсоновского рассеяния равным 38, а значение отношения сигнал/шум равным 10, так как такие величины близки к наблюдаемым в экспериментальных спектрах с пробоем в объеме воздуха.

Процедура обработки спектров томсоновского рассеяния и определения электронной температуры и электронной плотности состояла из нескольких этапов, которые также проиллюстрированы на Рисунке 33:

1. Регистрация спектров лазерно-индуцированной плазмы с сигналом томсоновского рассеяния и без него (Рисунок 33а).

2. Вычитание спектров эмиссии плазмы из спектров с сигналом томсоновского рассеяния.

3. Фильтрация шумов в спектрах с помощью вейвлет-преобразования (Рисунок 33б).

4. Вычитание наклонного прямолинейного фона в узком спектральном диапазоне, содержащем сателлит электронной компоненты томсоновского рассеяния.

5. Определение электронной плотности и электронной температуры плазмы либо путем аппроксимации сателлитов функцией Солпитера (Рисунок 33в, формула (32)), либо по алгоритму с использованием номограмм (Рисунок 32, Рисунок 33г, формулы (35) и (36)).

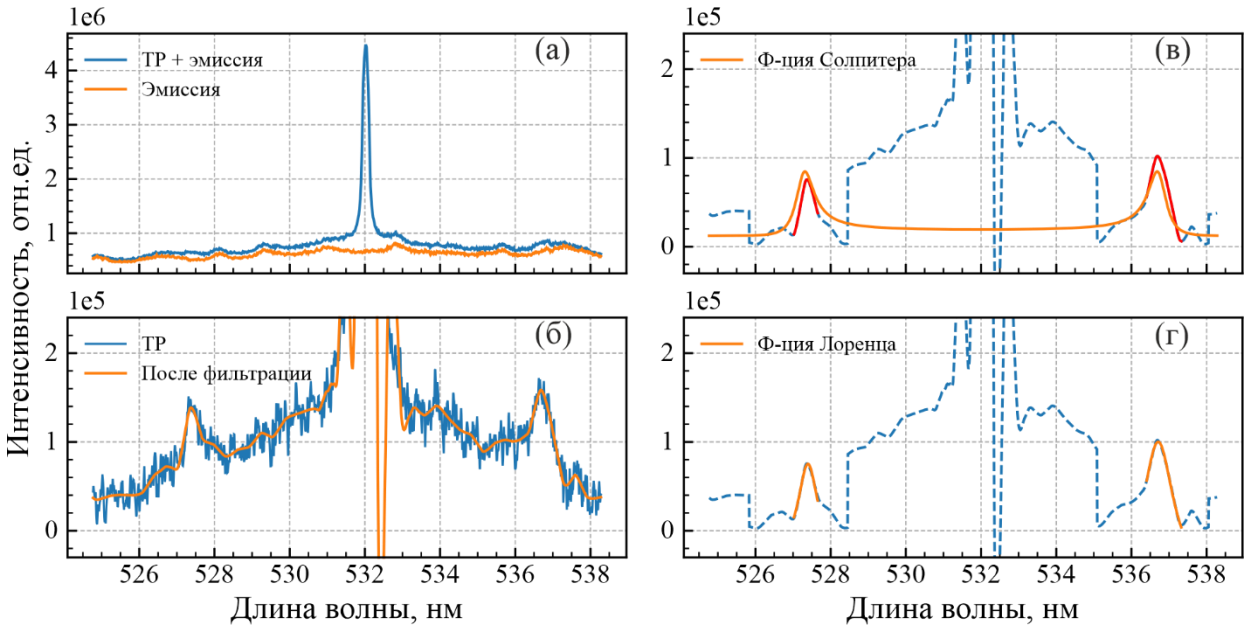

Рисунок 33. Этапы обработки спектров для диагностики плазмы по сигналу томсоновского рассеяния. (а) – спектры томсоновского рассеяния (ТР) и собственного излучения плазмы; (б) – результат фильтрации шумов с помощью вейвлет-преобразования после вычитания сигнала эмиссии; (в) – аппроксимация функцией Солпитера обоих электронных сателлитов после вычитания наклонного фона (красные кривые показывают участки спектра, по которым проводилась аппроксимация) и (г) – аппроксимация каждого сателлита контуром Лоренца для дальнейшего применения номограмм.

Вычитание эмиссионного спектра позволяет исключить влияние атомных линий и молекулярных полос на форму сателлитов электронной компоненты спектра томсоновского рассеяния. Из-за сочетания множества экспериментальных факторов, таких как флуктуации излучательной способности плазмы, различий в чувствительности детектора в разных областях его поверхности и насыщение детектора в области центральной длины волны, наклонный прямолинейный фон присутствует в спектре рассеяния даже после вычитания спектра эмиссии. Чтобы избежать влияния фона на результаты аппроксимации, он вычитался из каждого спектра вручную.

3.4 Данные для предсказания штарковских параметров методами машинного обучения

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [190][1].

Для обучения моделей машинного обучения на предсказание штарковских параметров линий был составлен набор данных на основе обзоров экспериментально измеренных штарковских параметров, публиковавшихся с 1976 по 2023 год [38-45]. Для составления набора данных использовались только экспериментальные значения параметров штарковского уширения и сдвига из этих источников по причине высокой надежности этих данных и единой процедуры оценки точности, проведенной авторами. Теоретические (расчетные) значения или экспериментальные данные из других источников не рассматривались из-за значительных разногласий между различными расчетами [37] и невозможности провести тщательную и исчерпывающую оценку качества данных, как это было сделано авторами вышеупомянутых обзоров. Также, для составления набора данных рассматривались только переходы между состояниями, описываемыми в терминах LS связи. Набор данных состоит из 6620 записей, которые представляют информацию о 2883 уникальных переходах, т.к. для некоторых переходов набор данных содержит значения штарковских параметров, измеренные при разных температурах источника или же в рамках разных работ. Наибольшим числом записей представлена линия He I 667.815 нм, для которой доступно 39 записей в диапазоне температур от 14600 до 42050 K. 1767 линий, имеющих информацию о параметре штарковского уширения, представлены в наборе данных одной записью, остальные имеют 2 и более записи. Всего имеются 6028 записей с известным параметром штарковского уширения, 2373 записи с известным параметром сдвига, а 1782 записи содержат информацию об обоих параметрах одновременно.

В Таблице 7 показан пример представления данных, который включает данные о заряде частицы, числе электронов на каждой оболочке для нижнего (до оболочки 7p) и верхнего (до оболочки 11s) состояния, а также энергии уровней, отсчитываемые от основного состояния (в $см^{-1}$), и электронные термы, представленные в виде набора из четырех чисел: мультиплетность (2S + 1), орбитальный угловой момент L, четность (0 для нечетных, 1 для четных состояний) и полный угловой момент J. Также структура данных включает в себя температуру, для которой определено данное значение штарковского параметра. В набор данных входил один

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. StarkML: application of machine learning to overcome lack of data on electron-impact broadening parameters // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2024. – Т. 527, № 2. – С. 3139-3145. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

сгенерированный (не представленный в базах данных в явном виде) признак – расстояние между верхним уровнем перехода и энергией ионизации данной частицы. Данный признак был включен в набор данных, поскольку ранее в ряде расчетных и экспериментальных работ было показано [191], что значения штарковских параметров могут иметь ярко выраженную зависимость от данной величины. Все характеристики подавались на вход моделей машинного обучения в численном виде, без дополнительного кодирования за исключением случаев, когда к значениям энергии применялась нормировка. В ряде случаев при переносе информации из обзорных статей выявлялись неточности в отнесении переходов к тем или иным термам или в указании длины волны перехода. Во всех случаях, когда информацию о конкретном переходе удавалось соотнести с информацией, представленной в базе NIST [186], она использовалась для включения в набор данных. Если же однозначное отнесение с базой данных NIST по какой-либо причине оказывалось невозможным, использовалась информация о термах и заполнении электронных оболочек из базы Роберта Куруца [187]. В редких случаях, когда информацию не удавалось соотнести ни с одной из баз, а также изучение оригинальной экспериментальной работы не позволяло выявить происхождение неточности, данная запись не включалась в набор данных вовсе.

Всего в наборе данных представлена информация о параметрах переходов 50 химических элементов (Рисунок 34), находящихся в степенях ионизации от 0 до +7 (Рисунок 35). Наиболее широко представлены такие элементы как Ar, N, другие благородные газы, а также O, Si и Fe. Для ряда элементов имеется информация только об одном или нескольких переходах. Также следует отметить определенный дисбаланс по представленности частиц, имеющих разный заряд. Число записей для частиц с зарядами 0, +1 и +2 как для параметра уширения, так и для параметра сдвига сопоставимо, но с увеличением заряда число доступных записей резко снижается.

Значения параметра штарковского уширения являются строго неотрицательными числами и имеют распределение, максимум которого существенно смещен в область его малых значений, как это показано на Рисунке 36. Медианное значение составляет 0.34 Å при минимальном значении 0.0015 Å и максимальном 180.5 Å. При таком распределении целевых значений следовало бы ожидать ухудшения точности предсказания больших по значению величин и, наоборот, её повышения для малых величин, если не применяются дополнительные методы балансировки данных при разбиении на обучающую и проверочную выборки.

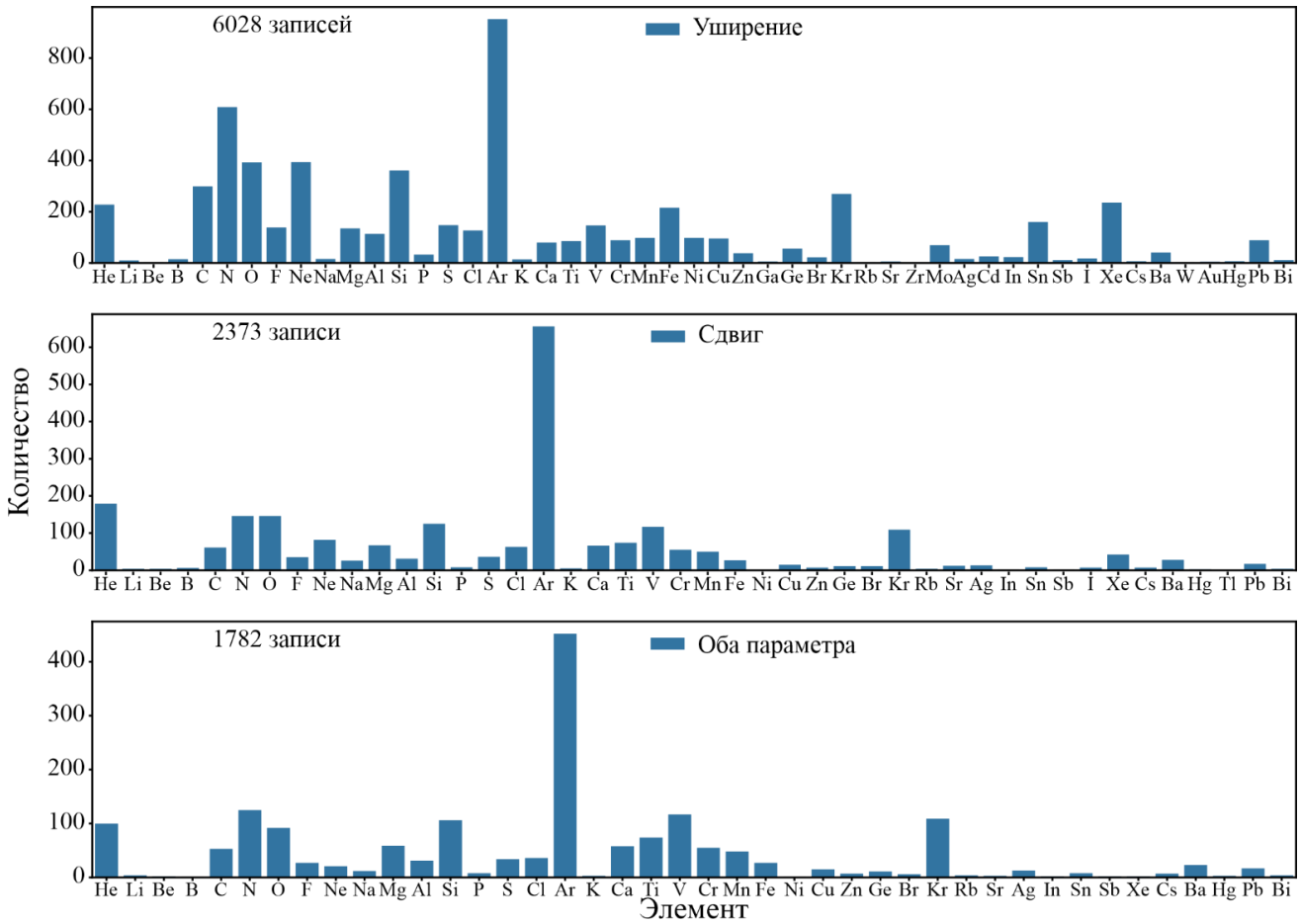

Рисунок 34. Распределение записей в наборе данных, содержащих информацию о параметре штарковского уширения, сдвига или обоих параметрах, по химическим элементам.

Символ элемента, его порядковый номер Z и длина волны перехода не участвуют в обучении модели, хотя и хранятся, и могут отображаться для удобства восприятия информации человеком. Атомный номер Z является суммой числа электронов на всех оболочках, поэтому он не используется для обучения, т.к. наличие линейно зависимых характеристик считается ненужным для нелинейных методов машинного обучения. Целевые значения, предсказываемые моделями — это штарковские параметры уширения w и сдвига d, в зависимости от конкретной задачи, выраженные в Å (Таблица 8). Значения штарковских параметров приведены к значению электронной плотности 10^{17} см$^{-3}$.

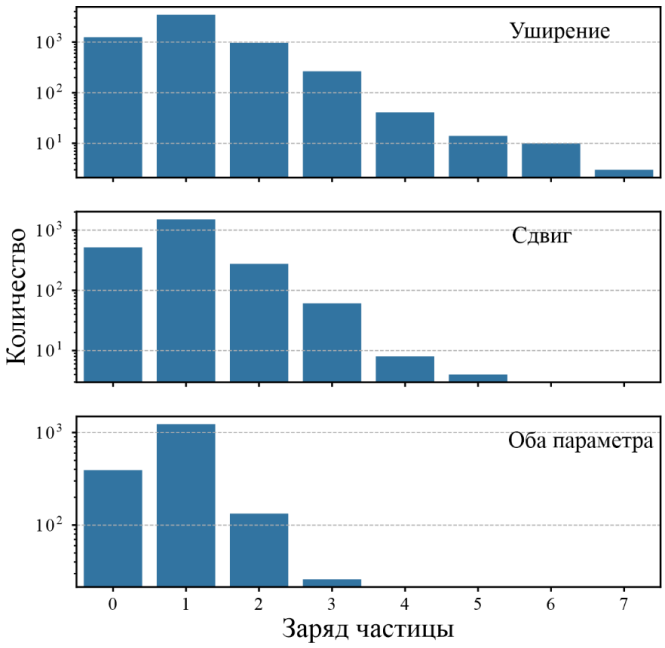

Рисунок 35. Распределение записей в наборе данных, содержащих информацию о параметре штарковского уширения, сдвига или обоих параметрах, по зарядам частиц.

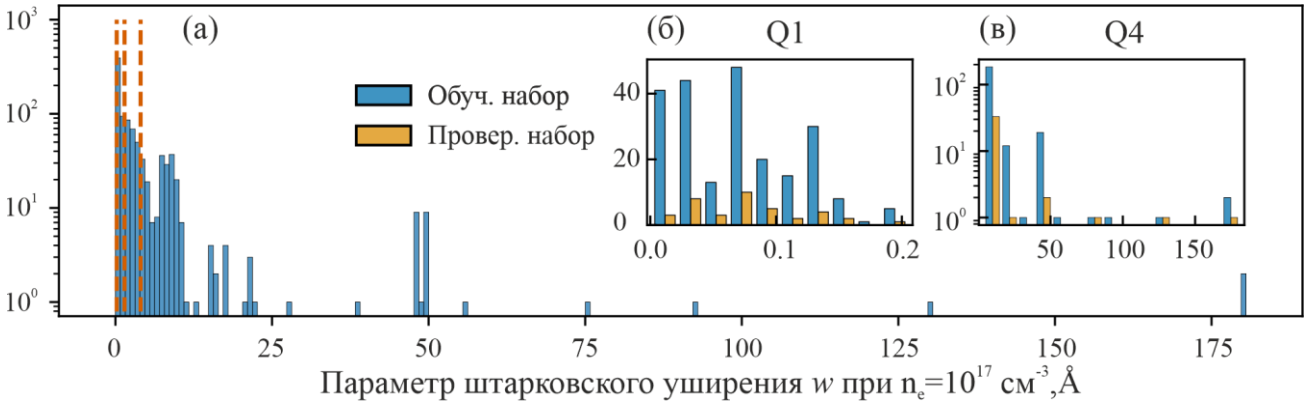

Рисунок 36. Распределение значений параметра штарковского уширения. Гистограмма (а) показывает распределение значений параметра по полному набору данных. Вертикальные пунктирные линии показывают квартили 25, 50 и 75%. Примеры популяций обучающего и тестового наборов в пределах 1-й (б) и 4-й (в) четвертей с примененными ограничениями (3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения).

Таблица 7. Пример табличного формата представления данных

Элемент	λ, нм	Заряд	Нижний уровень								Верхний уровень								T, K
			1s	…	7p	2S+1	Четность	L	J	Энергия, $см^{-1}$	1s	…	11s	2S+1	Четность	L	J	Энергия, $см^{-1}$	
He	501.6	0	2	…	0	1	1	0	0	166277	2	…	0	1	0	1	1	186209	16900
In	555.71	1	2	…	1	1	0	1	1	126995	2	…	1	1	1	0	1	144990	5000

Таблица 8. Пример представления информации о штарковских параметрах для записей из Таблицы 7

Элемент	λ, нм	*w*, Å при $n_e = 10^{17}$ $см^{-3}$	*d*, Å при $n_e = 10^{17}$ $см^{-3}$	Погрешность *w*, %	Погрешность *d*, %
He	501.6	6.51	-2,16	23	23
In	555.71	62.8	-	50	-

3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [190][1].

Создание (обучение) моделей машинного обучения происходило с постановкой трех независимых задач – предсказание параметра штарковского уширения, сдвига и предсказание сдвига при наличии известного (измеренного или предсказанного) параметра уширения. Процедуры подготовки данных, формирования обучающей и проверочной выборок, оптимизации гиперпараметров моделей и оценки качества предсказаний, описанные ниже, применимы к каждой из задач, если явно не указано иное.

Разбиение на обучающую и проверочную выборки.

В соответствии с общими рекомендациями по формированию обучающей и проверочной выборок в машинном обучении, набор данных делился в пропорции 80/20. Однако, перед обычной процедурой разбиения данных сначала исключались из полного набора данных все записи, относящиеся к элементам Mg, S и Mn. На эти элементы приходилось ≈6.3% записей при работе с параметром уширения, ≈6.4% записей с известными параметрами сдвига и ≈7.9% записей с обоими известными параметрами. Эти химические элементы были выбраны как представители s, p и d элементов соответственно, и из них был сформирован специальный проверочный поднабор, называемый в дальнейшем «элементы». Таким образом, эти три элемента полностью исключались из обучающего набора, что в дальнейшем позволяло проверять качество предсказаний моделей для переходов химических элементов, не представленных в обучении. Затем из оставшегося набора данных выделялись в проверочный набор от 12 до 14% записей так, чтобы 80% от общего числа записей находилось в обучающей выборке. Проверочная выборка не использовалась для оптимизации гиперпараметров или обучения моделей. Для наполнения обычной проверочной выборки было проанализировано распределение значений параметра штарковского уширения (Рисунок 36). Из-за значительно более высокой плотности данных в области низких значений набор данных сначала делился на четверти по квартилям 25, 50 и 75%, а затем случайным образом проверочный набор наполнялся записями из каждой четверти в отдельности. Это позволило получить близкие

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. StarkML: application of machine learning to overcome lack of data on electron-impact broadening parameters // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2024. – Т. 527, № 2. – С. 3139-3145. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

распределения целевых величин в обучающей и проверочной выборках (Рисунок 36б и в) и избежать эффекта ковариантного сдвига, когда обучение происходило бы на полном диапазоне значений, а проверка была бы представлена преимущественно результатами из наиболее населенного диапазона.

Масштабирование значений параметра штарковского уширения.

При решении задачи предсказания параметра штарковского уширения для устранения дисбаланса значений целевой величины в дополнение к описанной выше процедуре разбиения на четверти применялась процедура масштабирования значений в соответствии с формулой:

$$Y_{new} = log\left(1 + \frac{Y_{old}}{\epsilon}\right). \quad (49)$$

Такое масштабирование приблизило распределение значений штарковского уширения к нормальному, что в большинстве случаев положительно сказывается на точности предсказания моделей машинного обучения и должно снизить ошибку предсказания экстремально больших значений, слабо представленных в наборе данных.

Нормирование значений энергии.

В некоторых случаях значения энергии уровней, а также расстояние между верхним уровнем и энергией ионизации частицы нормировались на значение энергии ионизации. Будучи выполненной для всех записей, данная процедура приводила распределение значений энергии от 0 до $\approx 10^6$ см$^{-3}$ к распределению от 0 до 1. Данная процедура являлась одним из оптимизируемых гиперпараметров для всех моделей машинного обучения.

Аугментация данных.

Аугментация данных обычно применяется для увеличения размера набора данных и, одновременно, уменьшения вероятности переобучения моделей [142]. Существует не так много подходов к аугментации табличных данных, в основном предполагающих добавление случайного шума к некоторым или всем признакам или маскирование некоторых значений или признаков. Другие решают проблемы со слабо представленными данными [192], но не могут напрямую применяться в задачах регресии и к данным с дискретными признаками. Был реализован собственный вариант аугментации, который добавляет 2 дополнительные записи в набор данных на каждую оригинальную, т.е. увеличивает размер обучающей выборки в 3 раза. Единственное различие между новыми и оригинальной записями заключается в том, что одна из добавленных записей имеет значение температуры на 5% больше, чем оригинальная, а другая – на 5% меньше. Порог в 5% был выбран на основании факта, что точность определения температуры сопоставима с этой величиной, а средняя неопределенность известных штарковских параметров существенно превышает её. Предложенный подход к аугментации позволяет увеличить размер обучающей выборки без искажения данных и изменения

распределения какого-либо из признаков. Аугментация применялась только к обучающей выборке. Особо отметим, что добавление новых (аугментированных) записей не вносит никаких изменений в целевые значения. Аугментация являлась одним из оптимизируемых гиперпараметров для всех моделей машинного обучения.

Стандартизация данных.

Стандартизация данных подразумевает приведение распределения значений каждого из признаков (число электронов на оболочках, энергии, температура и т.д.) к распределению со средним значением 0 и стандартным отклонением 1. Во многих случаях модели машинного обучения демонстрируют лучшую точность предсказаний, когда все входные признаки имеют одинаковые средние значения и ширину распределения. Применение стандартизации данных также являлось оптимизируемым гиперпараметром для всех моделей машинного обучения.

Методы машинного обучения.

Хотя таблицы обычно используются для представления данных в различных областях, лишь немногие методы машинного обучения и искусственного интеллекта демонстрируют передовые результаты в задачах регрессии и классификации на табличных данных [142] по сравнению с обработкой изображений или естественного языка. В данной работе были использованы 7 алгоритмов: от классических методов k ближайших соседей [135] и случайного леса [136] до градиентного бустинга [193] и его более сложных реализаций: XGBoost [139], LightGBM [140] и CatBoost [141], а также нейронная сеть на основе трансформеров TabNet [194]. TabNet была выбрана как одна из наиболее совершенных нейронных сетей для работы с табличными данными, что было показано Борисовым и соавторами на основе тщательного сравнения моделей [142]. Более подробно принципы работы перечисленных алгоритмов описаны в разделе 2.3 Машинное обучение в задачах спектроскопии.

Оптимизация гиперпараметров моделей.

Для всех 6 алгоритмов машинного обучения в комбинации с описанными выше гиперпараметрами (нормирование значений энергии, аугментация данных, стандартизация данных) проводилась процедура оптимизации внутренних гиперпараметров модели с использованием 5-блочной кросс-валидации для каждой задачи (предсказание параметра уширения, сдвига или сдвига при известном уширении) (Рисунок 37). Таким образом, внутри каждой задачи было получено 48 наборов оптимальных значений гиперпараметров (по 8 на каждый алгоритм). Оптимизация проводилась при помощи библиотеки Optuna [195] для языка программирования Python 3. В каждом случае оптимизация включала 250 итераций. Список оптимизируемых параметров и границы оптимизации для каждого из алгоритмов представлены в Таблице 9.

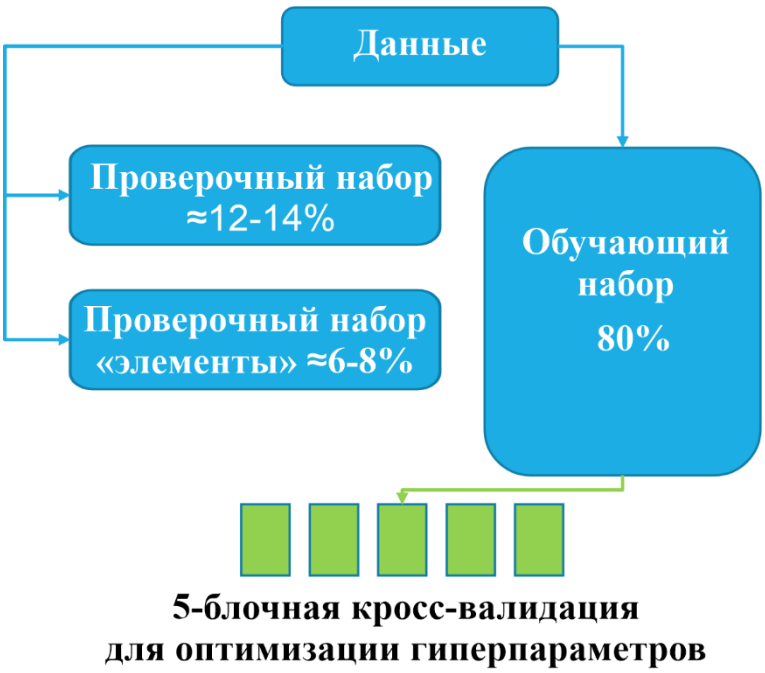

Рисунок 37. Схема разбиения данных для обучения и валидации моделей машинного обучения.

Таблица 9. Диапазоны оптимизации гиперпараметров моделей

Гиперпараметр	Нижняя граница	Верхняя граница
k ближайших соседей (KNN)		
Число соседей	1	150
Метрика расстояния	Равные расстояния до k соседей; взвешенные расстояния	
Размер листа	1	100
Величина p в расстоянии Минковского	1	2
Случайный лес (RF)		
Максимальная глубина дерева	1	50
Минимальное число объектов для деления узла	2	10
Минимальное число объектов в листе	1	10
Метрика качества деления	Абсолютная ошибка, квадратичная ошибка, метрика регрессии Пуассона	
XGBoost		
Максимальная глубина дерева	1	15
min_child_weight	1	15
Коэффициент L1 регуляризации	10^{-8}	10
Коэффициент L2 регуляризации	10^{-8}	10
Темп обучения	0.01	0.5
LightGBM		
Максимальное число листов	2	512
Коэффициент L1 регуляризации	10^{-8}	10
Коэффициент L2 регуляризации	10^{-8}	10
Темп обучения	0.01	0.5
TabNet		
Ширина слоя прогнозирования (n_d)	1	64
Число шагов в архитектуре (n_steps)	1	25
Коэффициент повторного использования признака (gamma)	1	2
Число независимых слоев	1	20
Число общих слоев	1	20
Момент батч-нормализации	10^{-3}	0.4
Функция маскирования признаков	Sparsemax, entmax	

4 Обсуждение результатов

4.1 Лабораторное моделирование спектров болида Бенешев

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [176][1].

Спектры болида Бенешев (Benešov), зарегистрированные при его сгорании в атмосфере Земли в 1991 году, были подробно описаны в нескольких работах [2, 196, 197]. Мы сосредоточились на спектре следа болида на высоте 39 км, так как он содержит интенсивные линии Fe и полосы FeO, в то время как сигналы Ca и CaO слабы по сравнению со спектрами на других высотах [125]. Первоначально в рамках данной работы были зарегистрированы спектры лазерно-индуцированной плазмы в спектральном диапазоне от 540 до 615 нм при давлении, соответствующем этой высоте – 3.75 Торр. Спектры метеора и лазерно-индуцированной плазмы значительно различаются (Рисунок 38а). Экспериментальные спектры содержат большое количество высокоинтенсивных атомных линий Fe, а интенсивность излучения оранжевой полосы FeO значительно ниже интенсивности атомных линий (Рисунок 38). Хотя общая форма молекулярной полосы FeO в экспериментальном спектре соответствует профилю, наблюдаемому в спектре болида, относительная интенсивность атомных линий в спектре лазерно-индуцированной плазмы на порядки выше.

Сравнение спектра следа болида Бенешев и спектров лазерно-индуцированной плазмы при всех задержках регистрации и давлении 3.75 Торр заставило предположить, что основное расхождение в форме и относительной интенсивности спектров связано с разницей между давлением в плазме следа болида на данной высоте (39 км) и экспериментальным давлением (3.75 Торр). Обычно аэродинамическое давление перед болидом приравнивается к некоторой постоянной, описывающей прочность материала метеороида в момент начала разрушения метеорного тела [198]. Согласно этому предположению, давление на высоте 39 – 45 км для других метеорных событий составляет 0.7 – 1.7 МПа (6.9 – 16.8 атм.) [198-201]. Моделирование показывает, что давление быстро уменьшается с увеличением расстояния от фронтальной части болида, но значительное избыточное давление может сохраняться на расстоянии нескольких метров за телом болида [202, 203]. Таким образом, можно предположить, что значительная

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Beglaryan B. G., Labutin T. A. Laboratory modeling in laser-induced plasma to estimate the pressure in bolide wake // Astron Astrophys. – 2023. – Т. 670. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %

часть зарегистрированного излучения следа возникла из зоны с избыточным относительно атмосферного давлением. В то же время известно, что давление в лазерно-индуцированной плазме быстро (за 1 – 5 мкс) достигает равновесия с окружающей атмосферой [204, 205], за исключением тонкого слоя ударной волны, который находится далеко от интенсивно излучающего объема плазмы после установления равновесия [206].

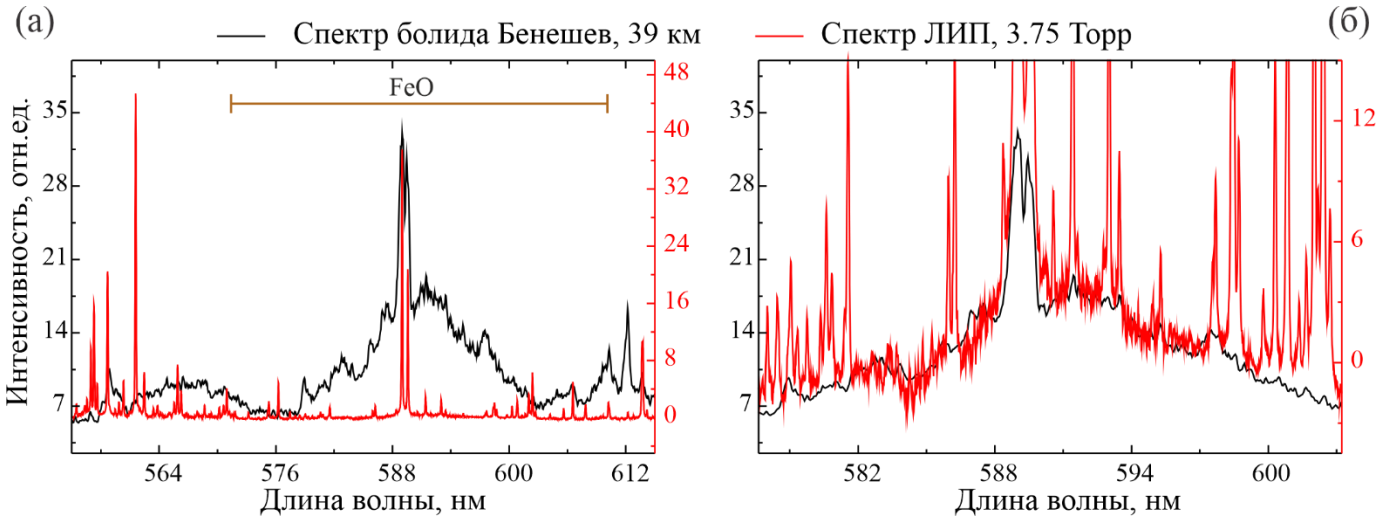

Рисунок 38. Спектры следа болида Бенешев на высоте 39 км (черный) и лазерно-индуцированной плазмы при испарении мишени из Fe_3O_4 при давлении 3.75 Торр и задержке регистрации 5 мкс (красный), что соответствует атмосферному давлению на высоте 39 км: обзорный спектр в диапазоне 555-614 нм (а) и диапазон, соответствующий оранжевой полосе FeO (б).

Исходя из этих предположений, был выполнен экспериментальный поиск условий, которые обеспечили бы высокую степень схожести между спектрами следа болида и лазерно-индуцированной плазмы. Поскольку излучение атомных линий доминирует при низком давлении (от 0.16 до 10.5 Торр), для дальнейших исследований был выбран диапазон давлений от 75 до 200 Торр. Высокое давление может обеспечить в плазме большее число столкновений в единицу времени и более высокую концентрацию кислорода из атмосферы в ней, что приведет к смещению равновесия в сторону образования FeO и, следовательно, большему вкладу молекулярного излучения в совокупный спектр.

Для сравнения спектров был предложен критерий, основанный на измерении интенсивности атомных линий Fe и оранжевой полосы FeO. Рассчитывались соотношения интенсивностей двух линий Fe I (544.69 нм и 558.68 нм) к интенсивности полосы FeO на длине волны 587.1 нм и значения этих отношений откладывались на графике по осям *x* и *y* (Рисунок 39). Для выбора линий Fe I оценивалось наличие спектральных помех и самопоглощение при помощи моделирования спектров плазмы в приближении ЛТР [23] в условиях (температура, электронная плотность и длина оптического пути), примерно соответствующих

рассматриваемым диапазонам давлений и задержек[1]. Для обеих линий полностью отсутствует влияние спектральных помех, а коэффициент пропускания плазмы составляет не менее 0.95. Также, эта пара линий характеризуется достаточно большой разницей между энергиями верхних уровней переходов (3.3 эВ и 5.6 эВ соответственно). Выбранная длина волны молекулярной полосы соответствует локальному максимуму, который свободен от помех со стороны атомных линий Fe и Ca и молекулярных полос CaO, присутствующих в спектрах болида. Предложенный критерий косвенно учитывает как температуру возбуждения, так и равновесие между атомами и молекулами в плазме. Требование выполнения более строгого критерия, включающего множество линий и/или поточечное сравнение спектров, представляется нецелесообразным из-за значительных различий в спектральном разрешении спектров болида и лабораторных спектров, а также из-за наличия других химических элементов в неизвестных соотношениях в плазме болида.

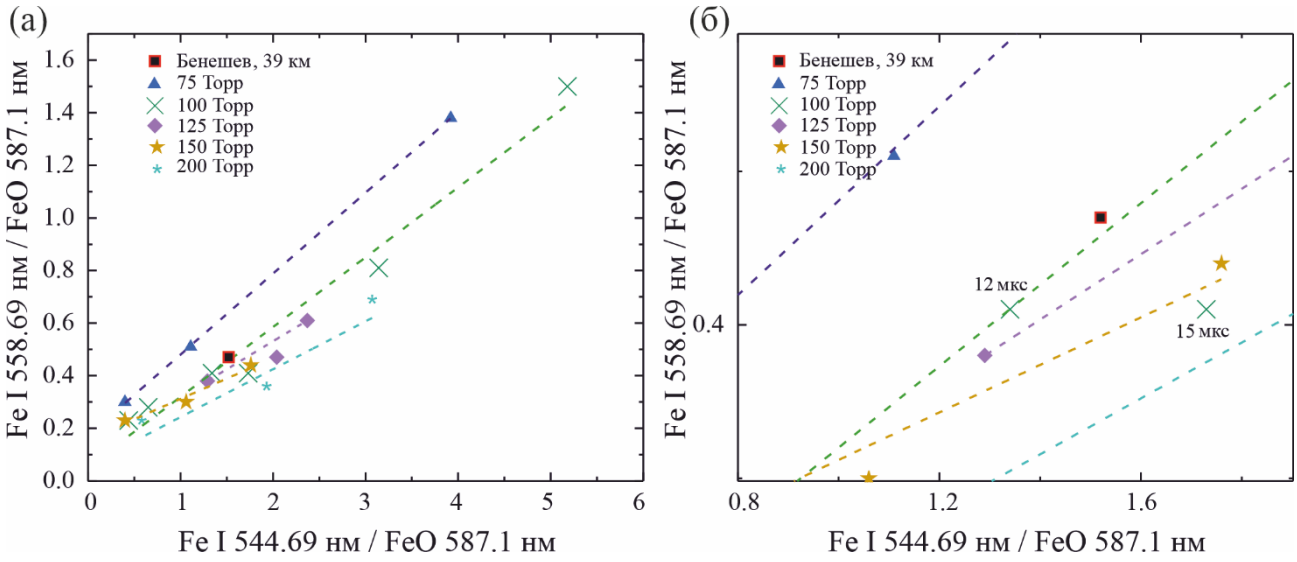

Рисунок 39. Критерий сходства спектров в пространстве двух соотношений между интенсивностями атомных линий Fe I и интенсивности молекулярной полосы FeO. (а): все исследованные точки в диапазоне давлений 75 – 200 Торр и задержек регистрации 7 – 20 мкс; (б): экспериментальные точки, обеспечивающие наибольшее сходство между лабораторными и метеорными спектрами.

Рассчитанные значения отношений для спектра следа болида Бенешев на высоте 39 км (черный квадрат) и всех исследованных в лабораторном эксперименте комбинаций давления и задержки регистрации показаны на Рисунке 39. Хотя между значениями двух отношений наблюдается линейный тренд (пунктирные линии на Рисунке 39), изменение и давления, и задержки как независимых параметров позволяет наблюдать лазерно-индуцированную плазму в широком диапазоне ее параметров, которые непосредственно влияют на процессы возбуждения и смещение равновесия в химических реакциях. Сравнение экспериментальных данных с

[1] https://plasma.chem.msu.ru/

данными по спектру болида сузило диапазоны давлений и задержек, в пределах которых спектры лазерно-индуцированной плазмы остаются схожими и наилучшим образом соответствуют спектрам метеора по разработанному критерию. Пять точек расположены ближе всего к точке болида в пространстве отношений (Рисунок 39б), они рассматриваются далее более детально.

Спектр лазерно-индуцированной плазмы при давлении 100 Торр и задержке регистрации 15 мкс наиболее близок к спектру болида Бенешев на высоте 39 км по совокупности визуального сравнения (Рисунок 40, Рисунок 42) и значений косинусной меры сходства спектров в диапазоне 550 – 605 нм (0.315 для давления 3.75 Торр, 0.984 для 100 Торр 15 мкс, от 0.96 до 0.98 для остальных точек на Рисунке 39б). Очевидно, что в этом случае условия в плазме были близки к тем, которые существовали в плазме метеора. Об этом свидетельствует сходство как профиля молекулярной полосы, так и относительных интенсивностей атомных линий Fe и полос FeO. Единственное наблюдаемое значительное различие связано с линиями Ca I в областях 560 нм, 551 нм и 602 – 615 нм. Эти сигналы присутствуют только в спектрах болида, так как испаряемая в эксперименте мишень состояла только из Fe_3O_4.

В условиях, обеспечивающих наилучшее подобие спектра болида и лабораторных спектров по предложенному критерию (Рисунок 39б), были определены температура по графику Больцмана (см. раздел 3.3.1 Определение температуры плазмы методом графика Больцмана) и электронная плотность плазмы по штарковскому уширению линии Fe I 538.34 нм (см. раздел 3.3.2 Определение электронной плотности плазмы по штарковскому уширению линий) (Таблица 10 и Рисунок 41). Результаты диагностики показывают, что параметры плазмы во всех случаях (от 75 Торр, 15 мкс до 150 Торр, 15 мкс) различаются незначительно: температуры варьируются в диапазоне от 4800 до 5400 К, а электронная плотность – от 1.6×10^{15} до 5.4×10^{15} см$^{-3}$. Наблюдаемая вариация параметров плазмы сопоставима с погрешностями их определения, поэтому можно сделать вывод, что предложенный критерий обеспечивает надежный выбор условий, соответствующих плазме метеора.

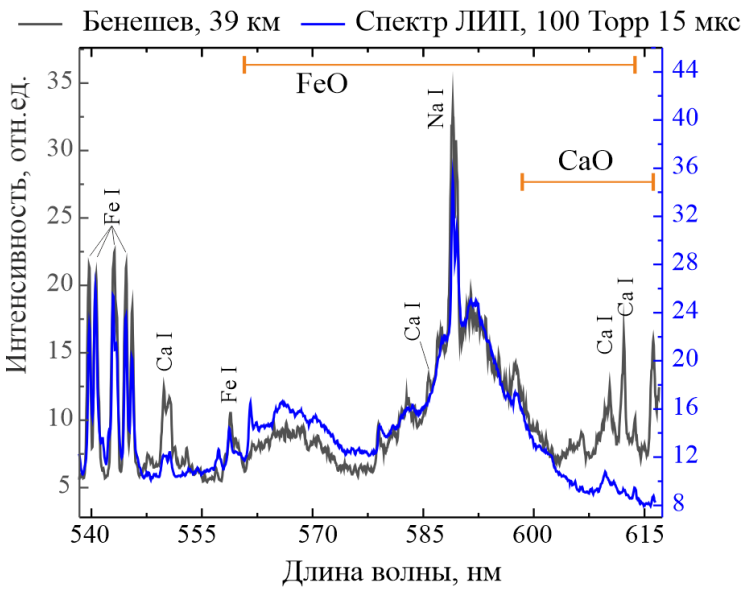

Рисунок 40. Спектр лазерно-индуцированной плазмы при испарении мишени из Fe_3O_4 при давлении 100 Торр и задержке регистрации 15 мкс с наибольшей степенью сходства со спектром следа болида Бенешев на высоте 39 км.

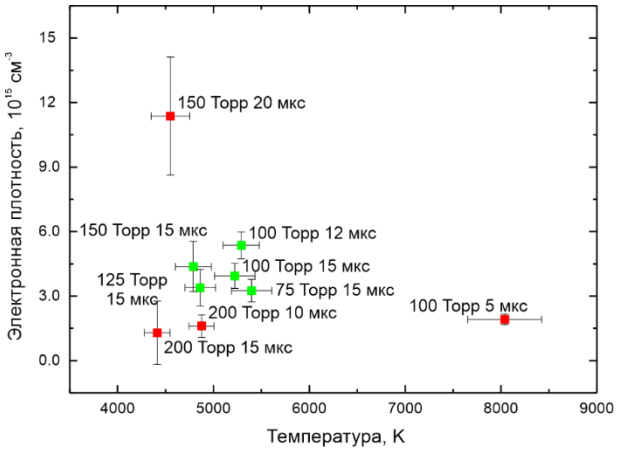

Рисунок 41. Результаты диагностики лазерно-индуцированной плазмы при различных комбинациях давления окружающей среды и задержки регистрации спектров.

Основываясь на результатах, представленных на Рисунке 39а и в Таблице 10, можно сделать вывод, что задержка регистрации спектра оказывает большее влияние на параметры плазмы и форму спектров (Рисунок 42), в то время как зависимость от давления выражена слабее. В нашем случае при давлениях от 75 до 150 Торр (разница в давлении в 2 раза) при постоянной задержке регистрации 15 мкс наблюдаются схожие результаты, но детальное визуальное и численное сравнение спектров позволяет выделить условия при давлении 100 Торр и задержках 15 и 12 мкс как наиболее близкие к тем, которые реализовались в следе болида Бенешев на высоте 39 км. Отдельно следует отметить, что разработанный критерий позволил определить набор условий (комбинации давления и задержки регистрации), при которых параметры плазмы схожи в пределах погрешности.

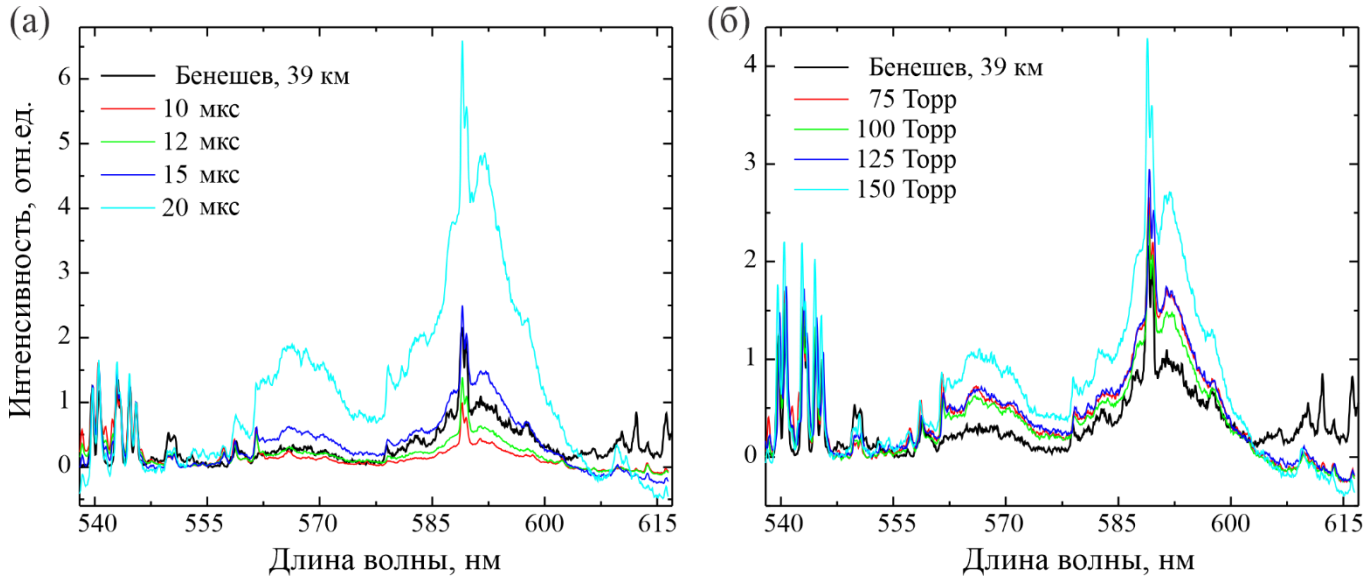

Рисунок 42. Спектры лазерно-индуцированной плазмы и следа болида Бенешев на высоте 39 км. Спектры лазерной плазмы сгруппированы для постоянного давления 100 Торр (а) и постоянной задержки регистрации 15 мкс (б).

Таблица 10. Результаты диагностики лазерно-индуцированной плазмы в условиях среды, близких к следу болида Бенешев на высоте 39 км

Давление, Торр	Задержка регистрации, мкс	T, K	n_e, см$^{-3}$
75	15	5400 ± 200	(3.3 ± 0.5) × 10^{15}
100	12	5300 ± 200	(5.4 ± 0.6) × 10^{15}
100	15	5200 ± 200	(1.6 ± 0.6) × 10^{15}
125	15	4900 ± 200	(3.4 ± 0.8) × 10^{15}
150	15	4800 ± 200	(4.4 ± 1.1) × 10^{15}

Результаты лабораторного моделирования спектров болида показали, что давление в следе болида значимо выше (в ≈20 – 30 раз), чем атмосферное давление на данной высоте. Такая оценка в лабораторных условиях полезна в том числе для проверки и сопоставления результатов моделирования процесса входа метеороида в атмосферу, поскольку другие подходы оценивают преимущественно давление в слое плазмы перед метеорным телом на основе изучения фрагментации болида и физических свойств метеорита [198, 201].

4.2 Предсказание штарковских параметров

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [190][1]

Имеющийся объем литературных данных о величинах штарковских параметров эмиссионных линий не удовлетворяет в полной мере существующие потребности для диагностики плазмы. Для решения проблем недостаточности данных, их низкой точности, а также трудоемкости получения новых значений расчетными методами, предлагается использовать методы машинного обучения для предсказания параметров штарковского уширения и сдвига.

Для выбора модели машинного обучения, обеспечивающей наилучшее качество предсказания штарковских параметров, результаты оценивались на каждой из двух проверочных выборок (см. раздел 3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения) по двум критериям: средней квадратичной ошибке предсказания (RMSE) и средней относительной ошибке предсказания (MRE, %). Комбинация двух функций потерь позволяет учитывать как среднюю точность предсказаний, так и минимизировать появление «выбросов» - предсказания малой по своему абсолютному значению величины (в рамках диапазона типичных значений штарковских параметров в наборе данных), которая, однако, на $2-3$ порядка превосходит истинное значение параметра для данного перехода.

Каждая из моделей (k ближайших соседей, случайный лес, XGBoost, LightGBM, CatBoost, и TabNet, см. раздел 3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения) была обучена со всеми возможными комбинациями методов предобработки и представления данных: нормирование значений энергии, аугментация, стандартизация данных, т.е. было получено 48 индивидуальных моделей с оптимизированными гиперпараметрами для предсказания параметра уширения и 40 моделей (TabNet была исключена) для предсказаний параметра сдвига. Размер обучающей выборки для предсказания параметров уширения достаточно велик (5296 записей), поэтому применение аугментации данных практически не приносит положительных результатов. В то же время нормирование значений энергии и стандартизация данных в ряде случаев заметно улучшают точность предсказаний конкретного алгоритма. Однако систематическое положительное или отрицательное влияние каждого из алгоритмов предобработки выделить не удалось. Так, на три алгоритмически родственных метода бустинга

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. StarkML: application of machine learning to overcome lack of data on electron-impact broadening parameters // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2024. – Т. 527, № 2. – С. 3139-3145. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

(XGBoost, LightGBM и CatBoost) влияние разнонаправленное: нормирование значений энергии в среднем несколько улучшает предсказания CatBoost, но заметно ухудшает его в случае других алгоритмов бустинга. Для сопоставления всех моделей был составлен рейтинг: модели ранжировались по значениям каждой из 4-х функций потерь, а итоговое положение модели в рейтинге определялось суммой ее положений в каждом из 4-х. Модели с наименьшими значениями суммы считались лучшими. Такой подход позволил, например, исключить из дальнейшего рассмотрения отдельные модели, демонстрирующие выдающееся качество предсказания на обычной проверочной выборке, но крайне низкую способность к обобщению на «новые» химические элементы. Среди всех комбинаций алгоритмов машинного обучения и трех способов предобработки данных (нормирование значений энергии, аугментация, стандартизация) (всего 48 комбинаций) можно выделить несколько, обеспечивающих наилучшую точность по двум функциям потерь на двух проверочных выборках. Лучшие 4 модели и значения функций потерь для них приведены в Таблице 11. Видно, что значения функций потерь, полученные на обычной проверочной выборке, мало отличаются между моделями, в то время как точность предсказания параметров «новых» химических элементов отличается, как правило, более значимо.

Таблица 11. Лучшие индивидуальные модели для предсказания параметра штарковского уширения и значения функций потерь для них

Алгоритм	Нормирование энергии	Аугментация	Стандартизация	RMSE (проверочный набор)	MRE (проверочный набор), %	RMSE («элементы»)	MRE («элементы»), %
XGBoost	Нет	Нет	Нет	0.2662	18.43	0.7500	95.72
CatBoost	Да	Нет	Нет	0.2691	18.72	0.7678	101.53
LightGBM	Нет	Нет	Да	0.2625	18.68	0.9752	76.78
XGBoost	Нет	Нет	Да	0.2761	19.71	0.8867	81.24

В области машинного обучения ансамблевое обучение, объединяющее множество моделей, решающих одну и ту же задачу, в ансамбль с последующим усреднением их предсказаний, часто демонстрирует лучшие результаты по сравнению с результатами лучших индивидуальных моделей. Из 8 лучших моделей для предсказания параметров штарковского уширения были рассмотрены все возможные ансамбли, состоящие из 2 – 6 моделей. Таким образом, модели обучались на общей обучающей выборке, а каждая из них использовала свой

набор гиперпараметров, значения которых уже были оптимизированы (см. раздел 3.5 Методы и подходы по обучению моделей машинного обучения). Ансамбли ранжировались по аналогии с тем, как это было сделано для индивидуальных моделей. Состав нескольких лучших ансамблей и значения функций потерь для них представлены в Таблице 12.

Подход ансамблевого обучения позволил достичь значений 3 из 4 функций потерь лучших, чем у любой отдельно взятой индивидуальной модели. Наибольшее улучшение наблюдается в случае со средней квадратичной ошибкой на проверочной выборке с «новыми» химическими элементами. Ее значение снизилось с 0.7500 для модели XGBoost, обученной на данных без аугментации, нормировки энергии и стандартизации данных, до 0.7003 для ансамбля, состоящего их двух моделей (XGBoost и CatBoost, №3 в Таблице 12), т.е. снижение составило 6.6%. В случае обеих функций потерь, рассчитанных для стандартного проверочного набора, разница между лучшей индивидуальной моделью и лучшим из ансамблей составила 1.9% и 2.5% для средней квадратичной ошибки и средней относительной ошибки, соответственно. Единственным критерием качества, по которому все рассмотренные ансамбли уступают лучшим из индивидуальных моделей остается средняя относительная ошибка предсказания для проверочного набора с «новыми» химическими элементами (81.18% у ансамбля №1 в Таблице 12 против 76.78% у модели LightGBM – №4 в Таблице 12).

Таблица 12. Значения функций потерь ансамблей моделей, предсказывающих параметры штарковского уширения и индивидуальной модели, показавшей наименьшую относительную ошибку предсказания параметров «новых» элементов

Ансамбль	Алгоритм	Нормирование энергии	Аугментация	Стандартизация	RMSE (проверочный набор)	MRE (проверочный набор), %	RMSE («элементы»)	MRE («элементы»), %
1	XGBoost	Нет	Нет	Нет	0.2599	18.11	0.7286	81.18
	XGBoost	Да	Да	Нет				
	CatBoost	Да	Нет	Нет				
	LightGBM	Да	Нет	Да				
	LightGBM	Нет	Нет	Нет				
2	XGBoost	Нет	Нет	Нет	0.2579	18.03	0.7409	83.36
	XGBoost	Да	Да	Нет				
	CatBoost	Да	Нет	Нет				
	CatBoost	Нет	Нет	Нет				
	LightGBM	Да	Нет	Да				
	LightGBM	Нет	Нет	Нет				
3	XGBoost	Нет	Нет	Нет	0.2594	17.97	0.7003	88.92
	CatBoost	Да	Нет	Нет				
4	XGBoost	Нет	Нет	Нет	0.2606	18.10	0.7296	82.32
	XGBoost	Да	Да	Нет				
	CatBoost	Да	Нет	Нет				
	CatBoost	Да	Нет	Да				
	LightGBM	Да	Нет	Да				
	LightGBM	Нет	Нет	Нет				
5	LightGBM	Нет	Нет	Да	0.2625	18.68	0.9752	76.78

Наличие в обзорных статьях – источниках данных по штарковским параметрам для набора данных – информации об отнесении каждого значения параметра к одному из классов точности (<15%, <23%, <30%, <40%, <50% и >50%) позволяет сравнивать точность получаемых предсказаний с точностью данных, используемых для обучения и проверки моделей. Так, средняя относительная погрешность значений параметра штарковского уширения в литературе составляет ≈34.4% (черная линия на Рисунке 43а). Ансамбль моделей, обученный на этих данных, демонстрирует среднюю относительную ошибку предсказания на проверочном наборе

18.11%, что значительно меньше, чем среднее значение погрешности исходных данных (Рисунок 43а) – 34.4%. Таким образом, можно утверждать, что созданная модель машинного обучения способна предсказывать значения штарковского уширения того же класса (порядка) точности, что и у данных, на которых она была обучена. Однако следует отметить, что в предсказаниях модели могут встречаться единичные выбросы. Так, максимальная относительная ошибка предсказания единичного значения параметра составляет >300%, однако встречается лишь для 2 записей из 826, представленных в проверочном наборе. Также, несмотря на разницу между минимальным и максимальным абсолютным значением параметра уширения в ≈4 порядка, относительные ошибки предсказания распределены достаточно равномерно во всем диапазоне значений (Рисунок 43а).

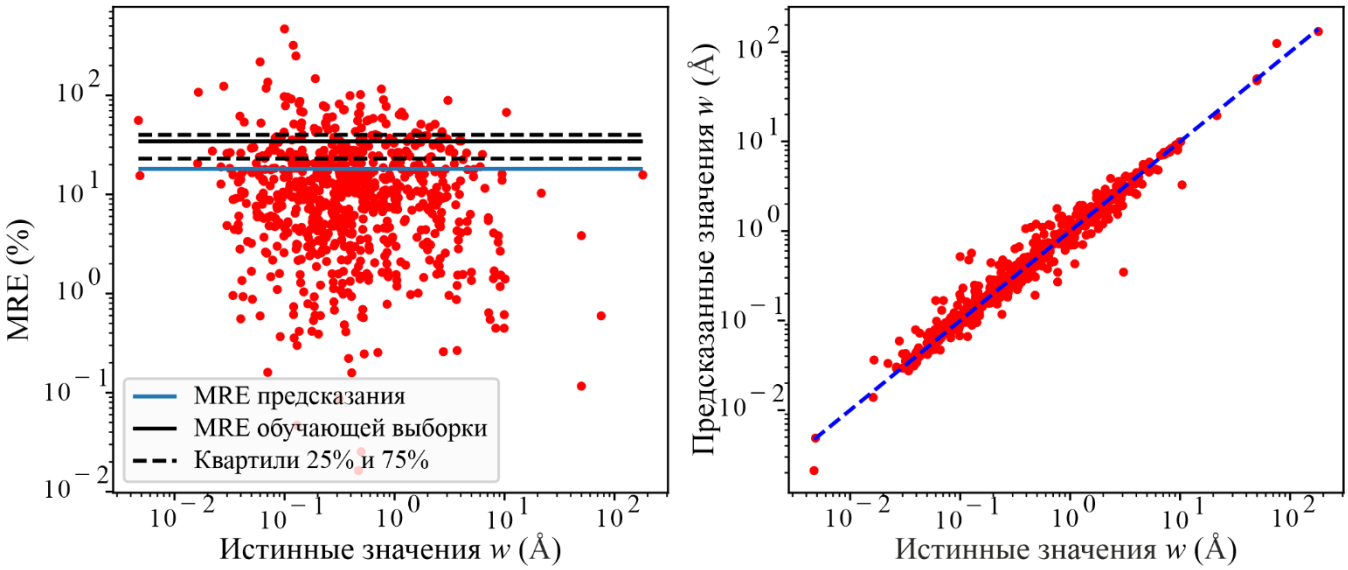

Рисунок 43. Распределение относительной ошибки предсказания в зависимости от величины параметра штарковского уширения (а) и график предсказанных и истинных значений параметра уширения (б) для ансамбля №1 (Таблица 12).

Объем имеющихся данных по параметрам уширения многократно больше объема данных по параметрам сдвига, поэтому для предсказания последнего рассматривались две стратегии обучения моделей. В первой входными признаками для моделей являлись те же признаки, что и для предсказания параметра уширения (см. раздел 3.4 Данные для предсказания штарковских параметров методами машинного обучения), но в качестве целевой величины выступал параметр сдвига. Во второй стратегии величина параметра уширения добавлялась в качестве одного из входных признаков, поскольку для большинства переходов имеется связь между величиной этих параметров. В Таблице 13 приведены лучшие из моделей, обученных по каждой из стратегий, и значения функций потерь для них, рассчитанные для проверочного набора переходов, имеющих информацию о параметре штарковского сдвига. Прежде всего

видно, что малый объем данных относительно параметров уширения приводит к тому, что аугментация данных играет большую роль, и только модели, обученные на аугментированных данных, показывают лучшие результаты. Использование нормирования значений энергии и стандартизации данных оказывает разнонаправленное влияние на конкретные модели. По сравнению со случаем предсказания параметра уширения, значения всех функций потерь заметно выше, что объясняется меньшим объемом обучающей выборки, а также еще большим дисбалансом значений целевой величины, чем это наблюдалось для параметра уширения. Параметры сдвига в основном имеют малые по модулю значения, большие значения встречаются редко, из-за чего для них сложно добиться хорошей точности предсказаний. Также параметр сдвига может принимать и отрицательные значение, что ограничивает использование ряда приемов по балансированию или приведению распределения целевой величины к нормальному или равномерному.

Таблица 13. Модели для предсказания параметра штарковского сдвига и значения функций потерь для них

Модель	Стратегия	Нормирование энергии	Аугментация	Стандартизация	RMSE (проверочный набор)	MRE (проверочный набор), %	RMSE («элементы»)	MRE («элементы»), %
XGBoost	Базовые признаки	Да	Да	Нет	0.6723	105.49	0.7045	264.81
Случайный лес		Да	Да	Нет	0.7276	89.70	0.7783	258.06
Случайный лес	Базовые признаки + уширение	Нет	Да	Нет	1.2221	57.60	0.8698	141.59
Случайный лес		Нет	Да	Нет	1.2314	61.72	0.8740	129.03

Среди моделей для предсказания параметра сдвига наблюдается следующий тренд: модели, обученные в соответствии со стратегией использования только базовых признаков, демонстрируют меньшие значения средней квадратичной ошибки на обеих проверочных выборках. Модели, использующие для обучения параметр уширения как признак, уступают по средней квадратичной ошибке, но показывают меньшие значения средних относительных ошибок. Если целевая величина имеет крайне неравномерное распределение с большим количеством экземпляров со значением вблизи 0 и малым количеством экземпляров со значениями на порядки большими по модулю, то опираться на среднюю относительную

ошибку более правильно. При минимизации относительной ошибки модель может допускать большие по абсолютному значению ошибки для больших величин параметра сдвига, но гарантирует, что предсказание для малой величины не будет превосходить ее на порядки, как это возможно при опоре на среднюю квадратичную ошибку предсказания.

Еще одним важным критерием качества предсказания штарковских параметров, кроме значений ошибки на проверочных выборках, следует считать способность моделей следовать зависимости параметров от температуры. На Рисунке 44 представлены данные о температурной зависимости параметра штарковского уширения линии He I 667.815 нм. Данная линия наиболее широко представлена в собранном наборе данных – для неё известны экспериментальные значения параметра уширения в достаточно широком диапазоне температур (от 16900 до 42050 К). Анализ способности моделей учитывать значение температуры при предсказании на примере данной линии представляется наиболее целесообразным. Прежде всего следует отметить, что экспериментальная точность определения параметра, обозначенная на рисунке доверительными интервалами для каждой точки, не позволяет строго утверждать о наличии зависимости от температуры, однако определенный тренд в данных наблюдается. В такой ситуации критерием качества следования моделью данному тренду можно считать близость предсказанной кривой к центрам доверительных интервалов, а также отсутствие резких скачкообразных изменений или осцилляции предсказываемых значений. Как можно видеть, выбранный ансамбль моделей удовлетворяет данным критериям. Это является еще одним достоинством подхода с обучением ансамбля моделей, поскольку индивидуальные модели более склонны к скачкообразному изменению предсказаний при малом изменении значения температуры.

При аппроксимации участка спектра моделью плазмы в приближении ЛТР [23] функция потерь демонстрирует широкое плато около минимума, преимущественно из-за того, что профиль каждой линии в спектре зависит одновременно от большого числа параметров. Как следствие, отклонение используемых значений штарковских параметров от истинных может привести к неправильной диагностике плазмы, несмотря на кажущееся точным описание профиля спектра и низкие значения функции потерь. Рисунок 45 иллюстрирует влияние точности штарковских параметров на результаты диагностики лазерно-индуцированной плазмы. На рисунке показан экспериментально зарегистрированный спектр лазерно-индуцированной плазмы при испарении стальной мишени, а также два результата аппроксимации спектров в приближении однородной плазмы в условиях ЛТР. Алгоритм моделирования оптимизирует спектры, варьируя температуру плазмы, электронную плотность и объем плазмы.

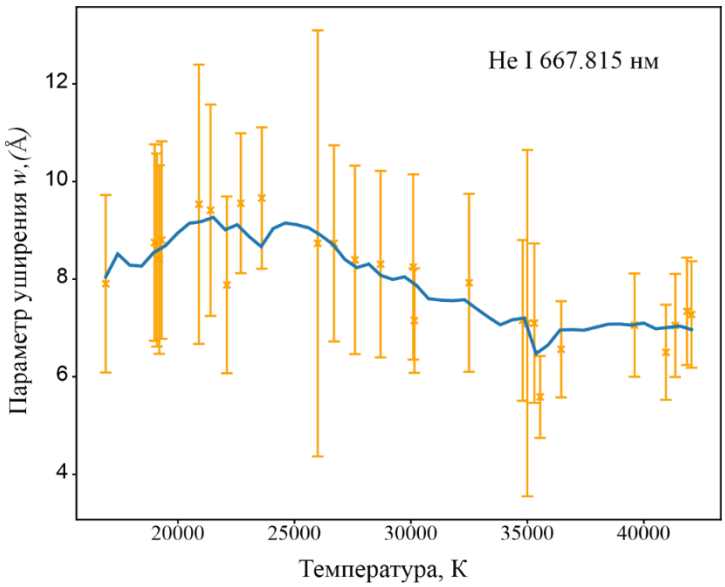

Рисунок 44. Предсказание температурной зависимости параметра штарковского уширения линии He I 667.851 нм ансамблем моделей №1 (Таблица 12) (синяя линия). Индивидуальные точки с доверительными интервалами соответствуют литературным данным [39, 40, 42-45]и оценкам класса точности для них.

Результаты независимой диагностики плазмы в этих условиях – определение ее температуры методом графика Больцмана и электронной плотности по штарковскому уширению линии Fe I 538.34 нм [19] с хорошо известными параметрами [43] представлены в Таблице 14. По умолчанию все параметры уширения и сдвига при работе алгоритма моделирования спектров считаются равными, т.к. очень малая их доля известна (оранжевая кривая на Рисунке 45). Ни для одной из линий в выбранном спектральном диапазоне экспериментально измеренные параметры не известны. Этот же участок спектра был аппроксимирован тем же алгоритмом, но с использованием значений параметра уширения, предсказанных лучшей моделью машинного обучения для всех линий, присутствующих в спектральном диапазоне (18 линий Fe I и 5 линий Cr I, зеленая кривая на Рисунке 45). Как и ожидалось, в обоих случаях описание экспериментального спектра дает сопоставимый уровень ошибки (нижняя часть Рисунка 45). Это отклонение вызвано в основном влиянием неопределенностей в вероятностях переходов. Однако была обнаружена значительная разница в полученных при использовании различных наборов штарковских параметров значениях температуры и электронной плотности плазмы (Таблица 14). Включение правильных значений штарковских параметров в алгоритм моделирования спектров позволяет ему сходиться к значениям параметров плазмы, близким к тем, которые определены независимой диагностикой. Поскольку уширение линий и электронная плотность плазмы линейно зависимы, это оказывает большее влияние на точность определения n_e: расхождение в 3.7 раза с результатами независимой диагностики в случае использования параметров «по умолчанию» уменьшается до

2% ошибки при добавлении предсказанных значений штарковских параметров.

Таблица 14. Результаты диагностики плазмы

	Температура, К	Электронная плотность, $см^{-3}$
Независимая диагностика	6900 ± 300	$(4.6 \pm 0.2)\times10^{16}$
Аппроксимация участка спектра алгоритмом с фиксированными значениями w = 0.06 Å	7500	1.7×10^{17}
Аппроксимация участка спектра алгоритмом с предсказанными значениями w	7100	4.5×10^{16}

Результаты диагностики плазмы на ранних задержках после лазерного импульса (85 – 375 нс) при пробое в объеме воздуха при атмосферном давлении (см. разделы 3.1.2 Установка для регистрации эмиссионных спектров плазмы и спектров томсоновского рассеяния при атмосферном давлении и 3.3 Диагностика лазерно-индуцированной плазмы) по линиям N II показала, что электронная плотность плазмы спадает достаточно быстро, чтобы измерения ширины и сдвига эмиссионных линий с шагом по задержке регистрации 10 – 25 нс давали значимо отличающиеся величины. Кроме того, эволюция температуры плазмы (Рисунок 46) позволяет выделить два диапазона задержек регистрации, между которыми температура значимо отличается, а внутри каждого из них ее можно считать постоянной и равной 34000 ± 3000 К и 29000 ± 2000 К для задержек 85 – 150 и 175 – 250 нс соответственно.

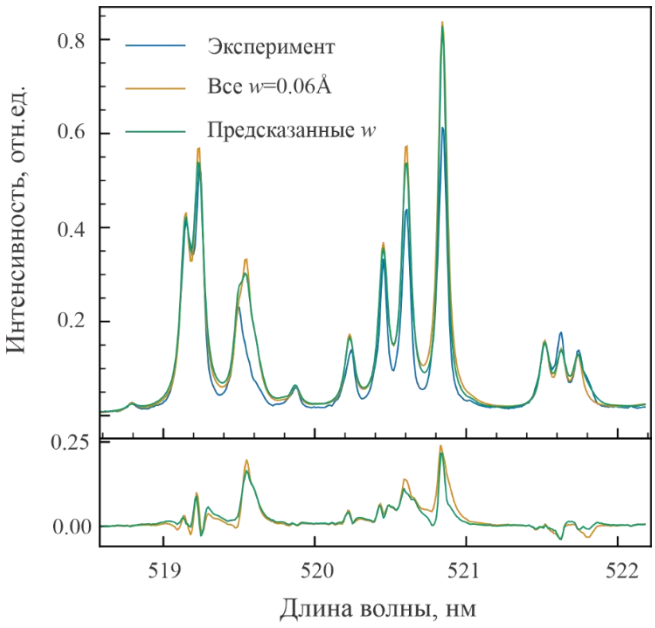

Рисунок 45. Моделирование спектров плазмы в приближении ЛТР: экспериментальный спектр лазерно-индуцированной плазмы и модельные спектры с учетом и без учета предсказанных параметров штарковского уширения. Нижняя часть показывает остатки после аппроксимации экспериментального спектра.

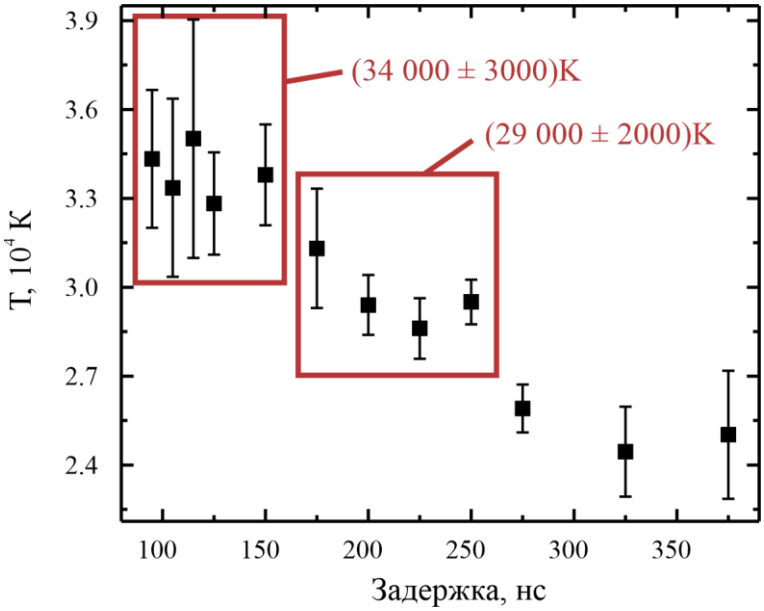

Рисунок 46. Результаты определения температуры лазерно-индуцированной плазмы при пробое в объеме воздуха при атмосферном давлении. Показаны два диапазона температур для определения штарковских параметров линий N II и O II.

Значения параметров штарковского уширения и сдвига были определены независимо в каждом из выделенных температурных диапазонов. Значения параметра уширения удается определить с меньшей погрешностью, чем значения параметра сдвига, что показано на примере линии N II 340.81 нм (Рисунок 47). Это связано с тем, что рассматриваемые линии ионов азота и кислорода имеют достаточно большие абсолютные значения параметра уширения (см. для

сравнения распределение параметров уширения по величинам в собранном наборе данных на Рисунке 36), а также с тем, что его определение меньше зависит от спектрального разрешения экспериментальной установки.

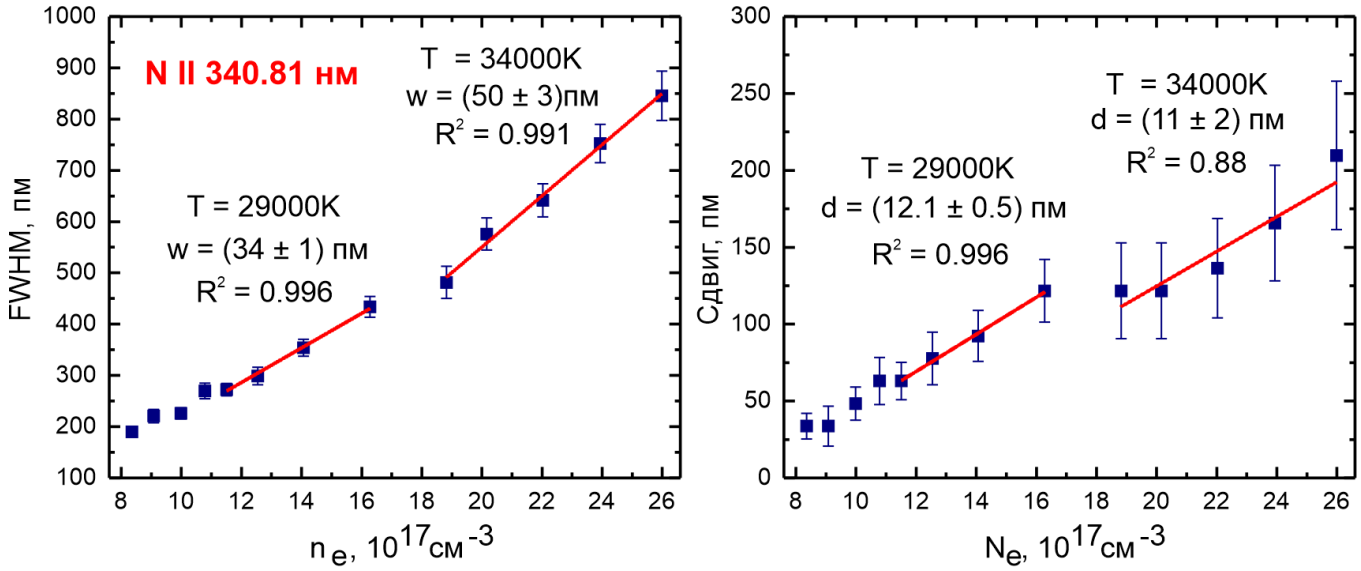

Рисунок 47. Зависимости полной ширины на полувысоте (FWHM) и сдвига линии N II 340.81 нм от электронной плотности плазмы и линейная аппроксимация зависимости в двух температурных диапазонах.

Относительно горячая и плотная лазерно-индуцированная плазма на ранних временах эволюции обеспечила возможность надежного определения параметров штарковского уширения и сдвига ионных линий N II и O II для значения температуры плазмы 34000 К, представленных в Таблице 15. Быстрое падение электронной плотности на ранних этапах эволюции плазмы дает преимущество в снижении неопределенности измерения штарковских параметров. Всего были определены параметры 16 ионных линий кислорода и азота, которые были сопоставлены с предсказанными значениями. Среднее относительное отклонение предсказанных значений от измеренных составило 33% и 46% для параметров уширения и сдвига, соответственно, что находится в пределах, точности, установленной с использованием проверочных выборок при обучении моделей. Предсказание штарковских параметров позволяет, оценивать их величины и для линий, для которых экспериментальное определение затруднено вследствие наличия спектральных помех (например, для параметра сдвига линии N II 460.15 нм). Также предсказанные параметры демонстрируют близость значений в пределах мультиплета.

Таблица 15. Экспериментально определенные и предсказанные параметры штарковского уширения и сдвига линий N II и O II при T = 34000 K, приведенные к электронной плотности 10^{17} см$^{-3}$

Частица	λ, нм	Мультиплет	*w*, пм		*d*, пм	
			Измерено	Предсказано	Измерено	Предсказано
N II	340.81	^{3}P° - ^{1}S	50 ± 2	21	11 ± 2	13
	343.72	^{1}P° - ^{1}S	25 ± 1	21	8.1 ± 0.3	9
	460.15	^{3}P° - ^{3}P	26 ± 2	27	-	0.6
	460.72		34 ± 5	27	0.6 ± 0.1	0.6
	461.39		28 ± 2	27	1.0 ± 0.2	0.6
	462.14		29 ± 3	27	0.5 ± 0.1	0.6
	463.05		27 ± 6	30	0.70 ± 0.06	0.6
	466.72	^{1}P° - ^{3}P	15 ± 2	27	-	-
	504.51	^{3}P° - ^{3}S	74 ± 9	65	-	0.9
O II	337.72	^{2}S° - ^{2}P	13 ± 1	22	4.1 ± 0.3	8.5
	339.02		15 ± 4	24	4.6 ± 0.6	8.4
	395.44	^{2}P – ^{2}P°	8.0 ± 0.2	2	1.1 ± 0.8	0.9
	459.10	^{2}D – ^{2}F°	19 ± 1	19	3.3 ± 0.5	8.1
	459.62		25 ± 1	20	-	8.1
	464.91	^{4}P – ^{4}D°	34 ± 8	20	-	7.9
	465.08		40 ± 10	21	-	7.9

Представленные выше примеры термодинамического моделирования спектров плазмы и комплексное сравнение результатов экспериментального определения параметров и их предсказания показывают, что знание величин параметров упрощает диагностику плазмы и повышает ее точность. Предсказание методами машинного обучения может быть использовано как для получения значений параметров сразу для большого числа линий, в том числе тех, экспериментальное измерение для которых невозможно (например, для спектрально неразрешимых мультиплетов), так и для поиска линий, для которых потенциально возможно провести измерения с большей точностью.

4.3 Диагностика плазмы с высоким пространственным разрешением

4.3.1 Диагностика по спектрам томсоновского рассеяния

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [182][1]

Фильтрация шумов с использованием вейвлет-преобразований

Фильтрация шумов с использованием вейвлет-преобразований требует выбора параметров преобразования, включая наиболее важный этап – определение подходящего вейвлета. Используемое преобразование должно эффективно удалять периодический высокочастотный шум из спектров, но не искажать форму сателлитов электронной компоненты рассеяния. Поскольку и интенсивность сателлита, и его ширина важны для определения параметров плазмы, последнему требованию уделяется много внимания.

С использованием синтетического набора данных была проанализирована эффективность всех 106 доступных вейвлетов, а также Фурье-преобразования при фильтрации шумов в диапазоне α от 0.8 до 2.4 с шагом 0.1. Сравнение показывает, что фильтрация с помощью преобразования Фурье уступает фильтрации почти всеми вейвлетами для любого α. Сами же вейвлеты можно разделить на две группы. Первая группа демонстрирует лучшие результаты для низких значений α (от 0.8 до ≈1.7), когда сателлиты не полностью отделены от центрального пика или находятся очень близко к нему. Зависимости суммы квадратов отклонений (RSS) от α для двух лучших вейвлетов в этой группе – Rbio1.3 и Bior2.2 показаны на Рисунке 48. Вторая группа уступает первой для малых α, но обладает таким же или даже лучшим качеством фильтрации шумов при α>1.7. Зависимость для самого стабильного представителя этой группы – Sym6 – также показана на Рисунке 48. Высокая эффективность многих вейвлетов для больших значений α может быть объяснена отсутствием помех от центрального максимума. В то же время качество фильтрации уменьшается с дальнейшим ростом α из-за недостатка спектрального разрешения, вследствие чего на узкий сателлит электронной компоненты томсоновского рассеяния приходится всего несколько точек по оси абсцисс. Вейвлет-преобразования чувствительны к количеству задействованных точек. Как показано на Рисунке 31, сателлиты электронной компоненты становятся узкими с ростом α, что вызывает большую расходимость между исходными данными и спектрами после фильтрации

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Zakuskin A. S., Labutin T. A. Processing of Thomson scattering spectra for diagnostics of laser-induced plasma // Spectrochim Acta B. – 2022. – Т. 190. – С. 106394. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 80 %

шумов.

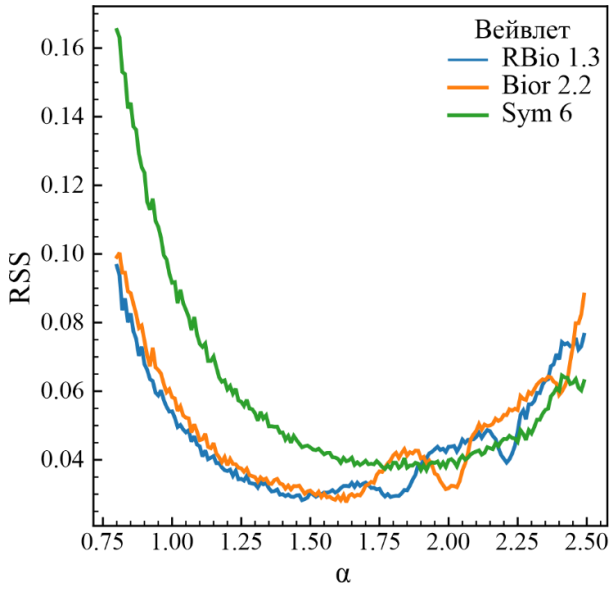

Рисунок 48. Сумма квадратов отклонений (RSS) между исходным модельным спектром и спектром после фильтрации шумов как функция α для трех вейвлетов, которые показали лучшее качество фильтрации шума.

Иногда в экспериментальных работах по наблюдению томсоновского рассеяния в низкотемпературной плазме, каковой является и лазерно-индуцированная плазма, используются узкополосные режекторные фильтры или спектрометры с тремя дифракционными решетками для удаления сигнала рэлеевского рассеяния [207]. Это приводит к полному отсутствию центрального максимума в регистрируемых спектрах и возможности накопления сигнала для достижения лучшего отношения сигнал/шум. Поскольку качество фильтрации шумов с использованием различных вейвлет-преобразований сильно зависит от формы входного сигнала, то для таких случаев (Рисунок 31а) были также выделены вейвлеты (Sym9 и DB9), демонстрирующие наилучшие результаты.

Рисунок 49 иллюстрирует результаты фильтрации шумов и значения остатков для α = 1.5 (Рисунок 49а) и α = 2.3 (Рисунок 49б) с помощью Фурье-преобразования, лучшего из «первой» группы вейвлетов (RBio1.3) и самого “универсального” вейвлета (Sym6). Как видно, фильтрация при помощи Фурье-преобразования хорошо сохраняет общую форму спектра, но не способна удалить низкоинтенсивный высокочастотный шум. Вейвлет-фильтрация создает колебания в области центрального максимума и не сохраняет его форму и интенсивность, но успешно восстанавливает сателлиты электронной компоненты из зашумленных спектров. Важно подчеркнуть, что вейвлет-фильтрация сохраняет как форму, так и интенсивность сателлитов, даже если они не полностью разрешены с центральным максимумом. Напротив, Фурье-фильтрация с отсечением высоких частот со слишком низким порогом может вызвать

уширение сателлитов, в то время как более высокий порог не обеспечивает эффективной фильтрации.

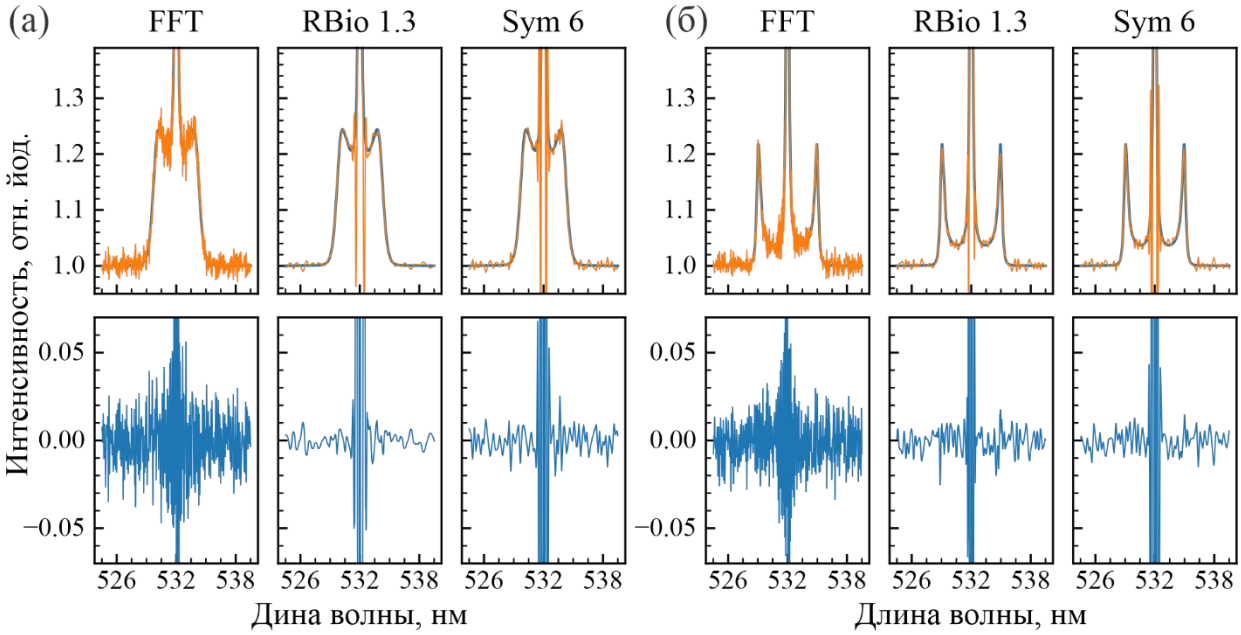

Рисунок 49. Результаты фильтрации шумов в спектрах томсоновского рассеяния (верхний ряд) с помощью Фурье-преобразования (FFT) и вейвлет-преобразований и графики остатков после фильтрации шумов (нижний ряд). (a) α = 1.5. (b) α = 2.3). Верхний ряд: синим цветом – исходные модельные спектры, оранжевым цветом – спектры после фильтрации шумов.

Фильтрация шумов с использованием вейвлет-преобразований характеризуется стабильностью при низких отношениях сигнал/шум (SNR) для сигналов с простой формой, таких как контур Гаусса [208], поэтому для окончательного выбора был проведен тест на стабильность для двух вейвлетов: RBio1.3 как лучшего для низких значений α и Sym6 как самого универсального (Рисунок 50). Для этого теста были выбраны спектры при $\alpha = 1.5$, так как оба вейвлета показывают достаточно хорошее качество фильтрации шумов при данном значении α (Рисунок 48), а спектры томсоновского рассеяния с выраженными сателлитами электронной компоненты представляют первостепенный интерес для исследований лазерно-индуцированной плазмы. Очевидно, что в случае высоких значений отношения сигнал/шум (20 и выше) оба вейвлета демонстрируют высокое качество. Но даже при отношении сигнал/шум от 2 до 5, когда сигнал едва отличим от шума, фильтрация любым из вейвлетов дает приемлемые результаты для дальнейшей обработки сигнала. Это имеет большое значение, так как сателлиты электронной компоненты рассеяния намного слабее в экспериментальных спектрах, чем сигнал рэлеевского рассеяния, и, как следствие, обычно имеют относительно низкое отношение сигнал/шум.

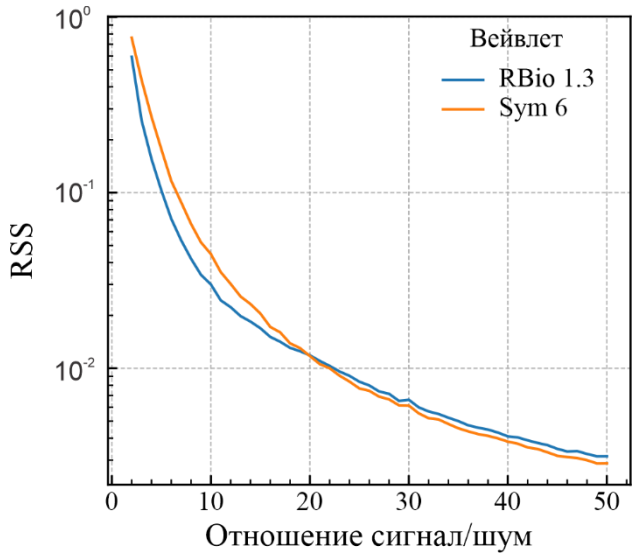

Рисунок 50. Зависимость суммы квадратов отклонений между модельным спектром томсоновского рассеяния и спектрами после фильтрации шумов от отношения сигнал/шум в случае α = 1.5.

Результаты диагностики лазерно-индуцированной плазмы при пробое на воздухе

В работе реализовано два способа определения параметров плазмы по спектрам томсоновского рассеяния (см. раздел 3.3.3 Диагностика плазмы по сигналу томсоновского рассеяния): путем аппроксимации участков спектра с сателлитами электронной компоненты рассеяния функцией Солпитера, (Рисунок 33б вверху), либо используя параметры крыла сателлита (Рисунок 33б внизу) для нахождения температуры и электронной плотности плазмы по номограммам (Рисунок 32). Из-за погрешности методов, используемых на различных этапах обработки спектров, коротко- и длинноволновый (высоко- и низкоэнергетический, соответственно) сателлиты имеют немного различающиеся интенсивности. Несмотря на это, их положение и форма остаются характеристичными для определения n_e и T_e. Учитывая этот факт, рекомендуется независимая аппроксимация функцией Солпитера каждого из сателлитов. Поскольку расположенные ближе к лазерной линии крылья сателлитов больше подвержены влиянию помех с её стороны, из этой области рекомендуется выбирать меньше точек для аппроксимации функцией Солпитера, как это было показано на Рисунке 33б (вверху).

Таблица 16 содержит результаты определения электронной температуры и электронной плотности для плазмы при пробое на воздухе при двух различных задержках регистрации (2 и 4 мкс), полученные каждым из методов. Для аппроксимации функцией Солпитера были выполнены независимые аппроксимации каждого из сателлитов в спектре, а также аппроксимация обоих сателлитов одновременно. Аппроксимация обоих сателлитов одновременно обеспечивает более согласованные результаты, что видно по сравнению величин, полученных для одной задержки, но с разной энергией зондирующего импульса. Варьирование энергии зондирующего лазерного излучения от 30 до 60 мДж позволило оценить минимальную

энергию излучения, при которой можно наблюдать сигнал томсоновского рассеяния в данных экспериментальных условиях. В большинстве случаев было получено хорошее согласие между параметрами, определенными по низко- и высокоэнергетическим сателлитам.

Полученные значения температуры и электронной плотности также согласуются с диагностикой лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении как по спектрам томсоновского рассеяния, полученным другими группами (T_e 15000 – 30000 K при задержках 1 – 5 мкс после испаряющего импульса [49, 54, 63, 209]), либо методом графика Больцмана (T_e 20000 K при задержке регистрации 2.5 мкс [210]). Следует отметить, что плотность энергии зондирующего лазера, равная 1.91×10^6 Дж×м$^{-2}$, была как минимум на порядок ниже порогового значения 1.99×10^7 Дж×м$^{-2}$, при котором проявляется эффект разогрева плазмы зондирующим излучением [211]. Учитывая этот критерий и тот факт, что рассчитанные значения T_e не зависят от используемой плотности энергии, можно заключить, что разогревом плазмы (свободных электронов в плазме) за счет обратного тормозного излучения в нашем случае можно пренебречь. Диагностика плазмы методом аппроксимации сателлитов функцией Солпитера и с использованием номограмм дает достаточно близкие результаты. Только в нескольких случаях (например, задержка регистрации 2 мкс, энергия импульса 45 мДж, низкоэнергетический сателлит в Таблице 16) наблюдается большое расхождение для одного из измерений. Несмотря на хорошую сходимость алгоритмов аппроксимации сателлитов функциями Лоренца и Солпитера, невысокое отношение сигнал/шум и неопределенности интенсивности экспериментальных спектров приводят в этом случае к систематической ошибке при диагностике по низкоэнергетическому сателлиту электронной компоненты рассеяния.

Таблица 16. Результаты диагностики плазмы по сигналу томсоновского рассеяния. Две колонки значений представляют результаты, полученные по низко- и высокоэнергетическим сателлитам электронной компоненты, соответственно. Значения между колонками соответствуют аппроксимации по обоим сателлитам одновременно

Задержка регистрации, мкс	Энергия импульса, мДж	Метод	α		T, 10^3 K		n_e, 10^{17} см$^{-3}$	
2	45	Номограммы	1.56	2.29	40	25	1.3	1.7
		Аппроксимация	2.8	2.24	19	25	2.6	2.1
			2.5		21		2.4	
	60	Номограммы	2.28	1.96	25	31	1.7	1.6
		Аппроксимация	2.63	2.4	21	24	2.5	2.4
			2.5		23		2.4	
4	30	Номограммы	1.73	1.47	22	27	0.86	0.76
		Аппроксимация	2.27	2.08	16	17	1.3	1.2
			2.06		17		1.2	
	45	Номограммы	1.88	1.54	20	23	0.92	0.73
		Аппроксимация	1.92	2.3	16	16	1.0	1.3
			1.91		17		1.1	
	60	Номограммы	1.67	1.42	23	27	0.84	0.72
		Аппроксимация	2.06	2.07	15	17	1.0	1.2
			2.04		17		1.1	

Несмотря на это, диагностика путем аппроксимации сателлитов функцией Солпитера требует гораздо более трудоемкой обработки спектров, чем подход с использованием номограмм. Из-за высокой сложности нелинейной оптимизации и относительно высокого уровня шумов решение может быть найдено в локальном минимуме, особенно если в спектре присутствует нелинейный фон и атомная и/или молекулярная эмиссия. Чтобы избежать этого, требуется более точное вычитание фона и выбор границ спектрального диапазона, в котором производится аппроксимация. Напротив, подход с использованием номограмм более устойчив к любым видам помех. Необходимо только найти положение максимума сателлита и описать его внешнее крыло профилем Лоренца, чтобы получить значение HWHM. Таким образом, подход к диагностике с использованием аппроксимации сателлитов функцией Лоренца и дальнейшим расчетом параметров плазмы по номограммам более надежен и позволяет получить результаты с точностью, не уступающей результатам при использовании аппроксимации функцией Солпитера.

4.3.2 Диагностика по данным атомной и молекулярной флуоресценции

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [175, 177, 178][1].

Одним из основных недостатков метода ЛИФ является одноэлементность анализа, поэтому усовершенствования, которые могут преодолеть это ограничение, имеют высокую ценность для расширения области его применения. Для обеспечения этой возможности должно наблюдаться пересечение диапазонов длин волн возбуждения для двух или более частиц (атомов или молекул). Хотя этот сценарий маловероятен для атомных переходов, он вполне возможен, когда атомный переход перекрывается с широкой молекулярной полосой, особенно когда существует возможность селективного возбуждения определенных вращательных переходов [177]. Близость канта полосы CaO $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (397.37 нм) и интенсивной линии Fe I 396.926 нм позволяет установить длину волны возбуждения 396.926 нм без значительной потери в интенсивности флуоресценции CaO. Это позволило наблюдать флуоресценцию частиц CaO и Fe одновременно. Такой спектр флуоресценции, полученный при испарении фрагмента метеорита Чуг Чуг 023, показан на Рисунке 51. Сигнал атомной флуоресценции Fe обладает высокой интенсивностью, тогда как флуоресценция CaO имеет значительно меньшую абсолютную интенсивность. В первую очередь это объясняется соотношением содержания Fe/Ca в данном метеорите, которое приблизительно равно 10. Снижение давления в вакуумной камере приводит к ослаблению сигнала флуоресценции CaO, что указывает на то, что атмосферный кислород играет значительную роль в образовании молекул CaO в плазме.

---

[1] При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положение о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
Beglaryan B. G., Zakuskin A. S., Zaytsev S. M., Labutin T. A. Studying species distribution in laser-induced plasma by molecular and atomic fluorescence // Plasma Sources Sci. Technol. – 2024. – Т. 33, № 7. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 60 %
Закускин А. С., Бегларян Б. Г., Лабутин Т. А. Флуоресценция CaO ($B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$) в лазерно-индуцированной плазме // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 6. – С. 777-781. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 70 %
Бегларян Б. Г., Закускин А. С., Лабутин Т. А. Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 8. – С. 1137-1141.. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Закускина А.С. составил 60 %

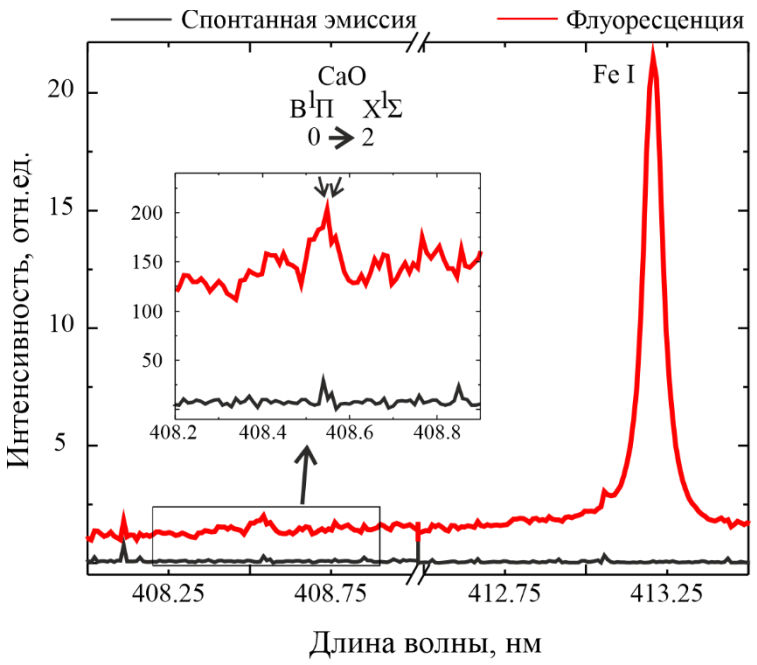

Рисунок 51. Спектры спонтанной эмиссии и одновременной флуоресценции Fe и CaO в лазерно-индуцированной плазме при испарении фрагмента метеорита Чуг Чуг 023.

Поскольку атомы кальция поступают в плазму исключительно из материала мишени (спрессованный порошок $CaCO_3$), образование оксида CaO может быть связано с поступлением кислорода как из мишени, так и из окружающей плазму атмосферы. На созданной установке для регистрации сигнала флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением было проанализировано распределение интенсивности флуоресценции Ca и CaO и также их соотношение. Полученные «карты» распределения интенсивностей и их соотношения при давлениях 100 Торр (задержка регистрации 15 мкс) и 10 Торр (задержка 10 мкс) представлены на Рисунке 52. При обоих давлениях флуоресценция регистрируется на больших расстояниях от точки образования плазмы, намного дальше, чем наблюдается собственное излучение плазмы (Рисунок 52I и Рисунок 52IV). Это, вероятно, связано с движением испаренного вещества мишени во фронте ударной волны. Вблизи поверхности мишени флуоресценция наблюдается на расстоянии ≈8 мм и >10 мм от оси плазмы при 100 и 10 Торр соответственно. Наблюдаемая тенденция такова, что интенсивность флуоресценции и атомов Ca, и молекул CaO уменьшается с увеличением расстояния от точки абляции. Исследование атомной флуоресценции Ca на высотах меньше 0.4 мм оказывается затруднено из-за спектрального перекрывания сигнала флуоресценции с сигналом рассеяния лазерного излучения.

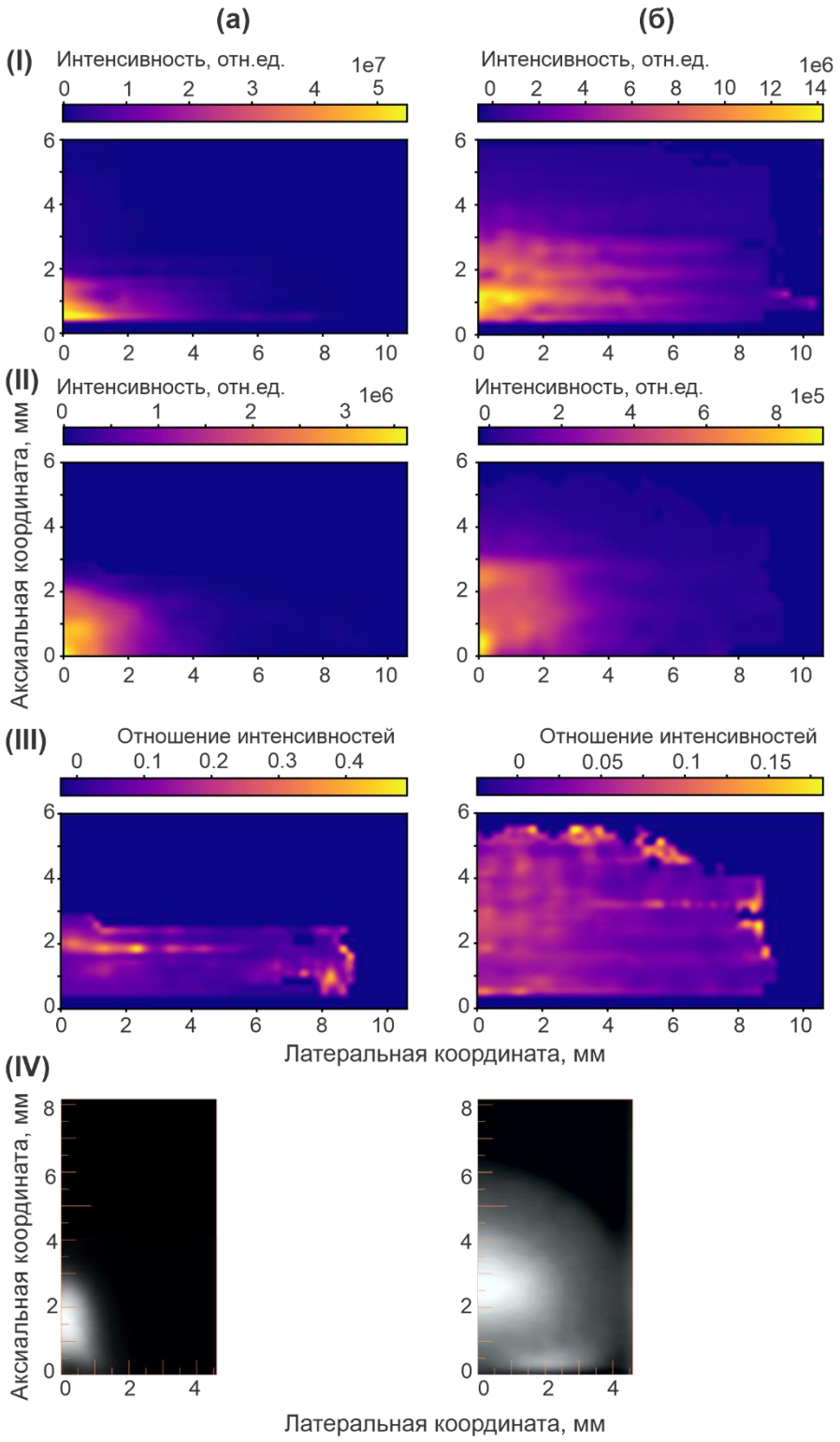

Рисунок 52. Распределение интенсивности атомной флуоресценции Ca (ряд I), молекулярной флуоресценции CaO (ряд II) и их соотношения CaO/Ca (ряд III) в каждой точке центрального сечения плазмы: (а) – при давлении 100 Торр (задержка регистрации 15 мкс), (б) – 10 Торр (задержка 10 мкс). Изображения плазмы (ряд IV), полученные при тех же условиях. Все данные представлены для половины центрального сечения плазмы, значение латеральной координаты 0 мм соответствует оси плазмы.

При давлении 100 Торр область наибольшей интенсивности атомной флуоресценции

вдоль оси плазмы меньше (≈1.5 мм), чем интенсивно излучающая зона плазмы, зафиксированная при её фотографировании (≈3 мм). В направлении вдоль поверхности мишени наблюдается противоположное поведение. Наибольшая интенсивность атомной флуоресценции наблюдается на расстоянии до 1.5 – 2 мм от оси плазмы, в то время как самая интенсивная область на фотографии плазмы находится на расстоянии менее 1 мм от ее оси. Аналогичные наблюдения можно сделать при сравнении распределения интенсивности флуоресценции CaO с фотографиями плазмы. Все описанные наблюдения, по-видимому, связаны с особенностями образования плазмы при более высоком давлении, когда плазма непосредственно во время воздействия импульса образует удлиненную горячую зону вдоль лазерного луча, что затем определяет характер распространения ударной волны [212]. Это предположение согласуется с наблюдениями изменения формы и размера плазмы при различных задержках регистрации: маленькая, прижатая к поверхности при задержке 1 мкс, почти сферическая плазма при 5 мкс и вытянутая вдоль поверхности при 15 мкс.

При давлении 10 Торр плазма более однородна, и область наибольшей интенсивности флуоресценции как Ca, так и CaO в целом совпадает с наиболее яркой излучающей зоной плазмы, зафиксированной камерой. Интересная особенность появляется внутри этой области в распределении интенсивности флуоресценции Ca (Рисунок 52бI). Максимум интенсивности флуоресценции кальция, расположенный на ≈1 – 1.5 мм выше поверхности, соответствует зоне низкой яркости плазмы (темная область вблизи оси плазмы на 0.5 – 1.5 мм выше поверхности на Рисунке 52бIV). Это можно объяснить следующим образом: флуоресценция возбуждается из нижнего триплетного состояния $^3P°$ атома кальция, которое не связано радиационно с основным (синглетным) состоянием. Из-за пониженного давления окружающей среды (10 Торр) и дополнительного охлаждения при разлёте плазмы столкновительная дезактивация рассматриваемого триплетного состояния происходит медленно. Поэтому относительно высокая заселенность этого состояния приводит к высокой интенсивности флуоресценции. Общая яркость этой зоны, которая определяется равновесными населенностями более высоколежащих состояний, демонстрирует локальный минимум. Это наблюдение показывает, что флуоресценция может быть чувствительна к частицам (или определенным состояниям), которые не вносят значимый вклад в сигнал спонтанного излучения. Максимальная концентрация CaO находится около поверхности. Это наблюдение, в сочетании с более высоким значением соотношения CaO/Ca в центральной части плазмы (Рисунок 52бIII), позволяет предположить, что молекулы CaO образуются преимущественно из материала мишени и, подобно атомам Ca, распространяются за пределы лазерного факела с фронтом ударной волны.

Преимущественно равномерное распределение соотношения CaO/Ca по сечению плазмы (Рисунок 52III) подтверждает, что плазма при давлении 10 Торр более однородна, чем при 100 Торр. Однако в наружных слоях плазмы наблюдается резкое увеличение соотношения CaO/Ca при обоих рассматриваемых давлениях. При низком давлении этот эффект более выражен и наблюдается как в направлении вдоль оси плазмы, так и перпендикулярно ей. Это, скорее всего, связано с образованием CaO путем рекомбинации атомов кальция с кислородом воздуха ($Ca + O \leftrightarrow CaO$), происходящей вместе с распространением ударной волны. Вклад этого механизма образования оксида CaO, по-видимому, становится более значимым с увеличением давления. При давлении 100 Торр область интенсивной флуоресценции CaO распространяется за пределы интенсивно светящейся области плазмы, внутри которой соотношение CaO/Ca ниже, чем за ее пределами, хотя абсолютная интенсивность флуоресценции CaO в светящейся зоне также высока. Таким образом, образование CaO путем рекомбинации на периферии лазерно-индуцированной плазмы становится важным механизмом при этом давлении.

В случае атомной флуоресценции Fe плазма была исследована независимо вдоль ее оси и перпендикулярно ей на высоте 1 мм над поверхностью мишени (Рисунок 53). Как и в случае с атомами Ca, область с высокой интенсивностью атомной флуоресценции железа больше вдоль поверхности мишени, чем вдоль оси плазмы. Вблизи поверхности мишени (1 мм над ней) давление почти не влияет на максимальное расстояние от оси плазмы, на котором надежно регистрируется сигнал флуоресценции. Это подтверждает, что ударная волна выносит значительное количество испаренного материала, где многие частицы присутствуют в низколежащих состояниях. Поэтому эти области, удаленные от оси плазмы, не наблюдаются при фотографировании плазмы (Рисунок 52IV), но демонстрируют высокую интенсивность флуоресценции в исследованиях и Ca, и Fe. Из-за чрезвычайно низкой интенсивности флуоресценции FeO было возможно только дать оценку тому, насколько далеко от точки абляции возможно регистрировать сигнал флуоресценции FeO. Эти оценки близки к расстояниям, полученным при изучении распределения интенсивности флуоресценции Ca и CaO. Все наблюдения флуоресценции и фотографии плазмы вместе подтверждают, что характер расширения плазмы практически не зависит от состава испаряемой мишени, но зависит от внешних параметров, таких как давление окружающей среды.

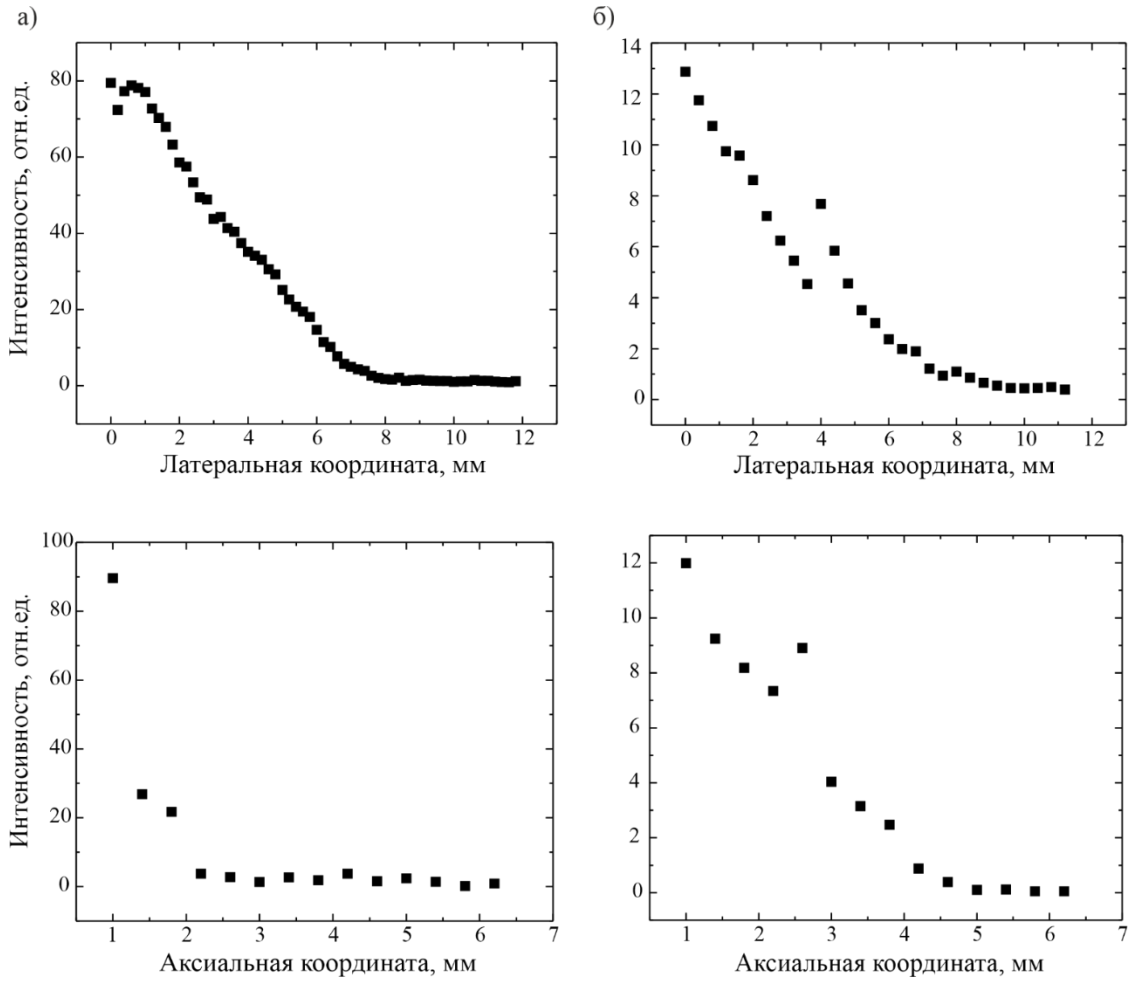

Рисунок 53. Интенсивность флуоресценции Fe I при различных значениях латеральной (верхний ряд) и аксиальной (нижний ряд) координаты при давлении 100 Торр, задержке регистрации 15 мкс (а) и давлении 10 Торр, задержке 10 мкс (б).

4.3.3 Градиент температуры в сечении плазмы

Наблюдение флуоресценции частицы по одной схеме возбуждения и регистрации позволяет изучать распределение этой частицы, находящейся в определенном состоянии, в объеме плазмы, сопоставлять с распределениями других частиц. Если выполняются условия ЛТР в плазме, это позволяет косвенно судить о пространственном распределении частиц данного сорта в целом. При этом требуются данные о температуре плазмы с пространственным разрешением. Для того чтобы выполнить измерения температуры в объеме плазмы по данным атомной флуоресценции титана, требовалось разработать две схемы возбуждения и регистрации флуоресценции и получить карты распределения интенсивности каждой из них в центральном сечении плазмы.

Наблюдение множества реализованных схем флуоресценции атомов титана позволило

выявить ряд закономерностей, прежде всего, особенности, связанные с мультиплетностью задействованных в возбуждении и испускании уровней. Так, сигналы флуоресценции, соответствующие переходам с синглетных уровней (схемы флуоресценции $a^1G_4 \rightarrow x^1G°_4 \rightarrow a^1H_5$; $b^1G_4 \rightarrow y^1H°_5 \rightarrow a^3H_4$), обладают высокой интенсивностью, однако, ни в одной из них не удается достичь режима насыщенной флуоресценции. Недостаток триплетной схемы $a^3F_2 \rightarrow y^3D°_2 \rightarrow a^3F_3$ – отсутствие насыщения флуоресценции при доступных мощностях зондирующего излучения, что связано с высокой населённостью основного состояния атома титана (a^3F), из которого в данной схеме происходит возбуждение. Единственная триплетная схема, позволяющая наблюдать интенсивные сигналы флуоресценции Ti I и работать в режиме насыщения – схема $a^3P_2 \rightarrow x^3P°_1 \rightarrow a^3P_0$ (Рисунок 24в). В дальнейшем эта схема будет обозначаться как **схема А**. Насыщение флуоресценции для схемы А достигается при энергии зондирующего лазерного импульса ≈5 – 6 мДж.

Схемы возбуждения и регистрации флуоресценции, основанные на квинтетных состояниях, обладают еще большим по сравнению с синглетными и триплетными схемами числом компонент тонкой структуры, что является одновременно как их преимуществом, так и недостатком. С ростом числа компонент тонкой структуры увеличивается число разрешенных радиационных переходов (и, соответственно, вариантов наблюдения флуоресценции), что, однако, приводит к снижению абсолютной интенсивности каждой отдельной линии в спектре флуоресценции. Указанные в Таблице 17 проблемы, связанные с отсутствием усиления сигнала флуоресценции Ti I для схем между уровнями $z^5G° \leftrightarrow e^5H$, подтверждают данное предположение. Тем не менее, нам удалось подобрать схему с квинтетными состояниями ($z^5G°_5 \rightarrow e^5G_6 \rightarrow z^5F°_5$, далее **схема Б)** с интенсивным сигналом насыщенной флуоресценции Ti I. Режим насыщенной флуоресценции для схемы Б достигается при возбуждении лазерным излучением с энергией импульса ≈14 мДж. Таким образом, из всех предложенных и экспериментально проверенных схем флуоресценции атомов титана были выбраны две рабочие нерезонансные схемы (А и Б), которые удовлетворяют критериям для измерения градиентов температуры в лазерно-индуцированной плазме методом ЛИФ с высоким пространственным разрешением (Таблица 18).

Зависимости населенностей состояний от времени в трехуровневой схеме флуоресценции, полученные в ходе решения системы кинетических дифференциальных уравнений в разделе 3.2.3 Флуоресценция Ti (выражения (41) - (43)), позволяют теоретически изучить возможности достижения режима насыщенной флуоресценции в схемах А и Б. Подставляя в уравнения соответствующие вероятности спонтанных и вынужденных переходов и статистические веса уровней (Таблица 19), можно оценить изменение населенностей уровней во времени для

предложенных схем флуоресценции (Рисунок 54). Полученные зависимости показывают, что насыщение флуоресценции в обеих схемах наступает за 10^{-14} – 10^{-13} с (Рисунок 54б), что на 6 порядков меньше длительности зондирующего лазерного импульса (15×10^{-9} с). Скорость достижения насыщения обусловлена преимущественно соотношением между вероятностью A_{21} спонтанного испускания и произведением вероятностей поглощения и вынужденного испускания на величину объемной спектральной плотности энергии. Как следует из выражений (39) и (40) отношением этих величин определяются скорости депопуляции и заселения уровней 1 и 2 на ранних временах возбуждения флуоресценции. Так, для схемы А и энергии возбуждающего лазерного излучения, обеспечивающей достижение насыщения флуоресценции в наших условиях (≈5 – 6 мДж), величины A_{21} и A_{23} равны 2.32×10^{7} и 2.80×10^{7} соответственно, а произведение вероятности поглощения B_{12} и объемной спектральной плотности энергии составляет $\approx2\times10^{15}$ с$^{-1}$, т.е. разница составляет около 8 порядков.

Для теоретической проверки достижимости режима насыщения с имеющимся лазерным оборудованием были рассчитаны зависимости интенсивности флуоресценции I_{fluo} от значения объемной спектральной плотности энергии ρ, по формуле (45) (Рисунок 55). Интенсивность флуоресценции для обеих схем оказывается стационарной при воздействии импульса с объемной спектральной плотностью энергии от $\approx2\times10^{-11}$ Дж×с×м$^{-3}$. Типичным значениям энергии зондирующего импульса, используемым в эксперименте (Таблица 18), соответствуют плотности энергии порядка 10^{-6} Дж×с×м$^{-3}$. Данная величина получена в приближении цилиндрической области взаимодействия лазерного излучения с частицами в плазме с радиусом основания ≈50 мкм, определяющимся параметрами фокусировки, и высотой ≈500 мкм, ограниченной пространственным разрешением системы сбора излучения.

Таблица 17. Основные характеристики схем флуоресценции Ti I и условия наблюдения флуоресценции

Параметры схемы флуоресценции	Наличие сигналов эмиссии и флуоресценции	Усиление сигнала	Насыщение флуоресценции
Возбуждение: $a^1G_4 \rightarrow x^1G°_4$, λ = 372.456 нм; Флуоресценция: $x^1G°_4 \rightarrow a^1H_5$, λ = 550.390 нм. (Рисунок 23а)	5 мкс – эмиссия и флуоресценция. 15 мкс - сигнал эмиссии отсутствует	≈6.6 раз (задержка 5 мкс)	Не достигается
Возбуждение: $b^1G_4 \rightarrow y^1H°_5$, λ = 439.392 нм; Флуоресценция: $y^1H°_5 \rightarrow a^3H_4$, λ = 434.610 нм. (Рисунок 23б)	5 мкс – эмиссия и флуоресценция	≈6.4 раза (задержка 5 мкс)	Не достигается
Возбуждение: $a^3F_2 \rightarrow y^3D°_2$, λ = 392.987 нм; Флуоресценция: $y^3D°_2 \rightarrow a^3F_3$, λ = 395.633 нм. (Рисунок 24а)	Низкая интенсивность эмиссии; флуоресценция при задержке 15 мкс	1300 раз (задержка 15 мкс)	Не достигается
Возбуждение: $b^3F_2 \rightarrow v^3F°_3$, λ = 445.531 нм; Флуоресценция: $v^3F°_3 \rightarrow a^3F_2$, λ = 294.199 нм. (Рисунок 24б)	15 мкс – флуоресценция, 5 мкс – эмиссия и флуоресценция	≈4.4 раза (5 мкс.)	Не достигается
Возбуждение: $a^3P_2 \rightarrow x^3P°_1$, λ = 408.245 нм; Флуоресценция: $x^3P°_1 \rightarrow a^3P_1$, λ = 406.421 нм; $x^3P°_1 \rightarrow a^3P_0$, λ = 405.501 нм. (Рисунок 24в)	**Флуоресценция на задержках 5 и 15 мкс (406.421 и 405.501 нм). 5 мкс – эмиссия не наблюдается**	**≈8 раз при (5 мкс, 405.501 нм)**	**Достигается (5 и 15 мкс)**
Возбуждение: $z^5G°_5 \rightarrow e^5H_6$, λ = 386.644 нм; Флуоресценция: $e^5H_6 \rightarrow z^5G°_6$, λ = 389.524 нм. (Рисунок 25а)	5 мкс - эмиссия и флуоресценция	незначительное	-
Возбуждение: $z^5G°_5 \rightarrow e^5G_6$, λ = 388.214 нм; Флуоресценция: $e^5G_6 \rightarrow z^5F°_5$, λ = 403.051 нм. (Рисунок 25б)	**5 мкс - флуоресценция**	**Эмиссия практически не наблюдается**	**Достигается**
Возбуждение: $z^5G°_6 \rightarrow e^5H_5$, λ = 386.644 нм; Флуоресценция: $e^5H_5 \rightarrow z^5G°_5$, λ = 388.232 нм, $e^5H_5 \rightarrow z^5G°_4$, λ = 385.813 нм. (Рисунок 25в)	5 мкс – эмиссия и флуоресценция	1.2 раза	-

Зависимости, приведенные на Рисунке 54 и Рисунке 55, как и выражения, описанные в разделе 3.2.3 Флуоресценция Ti, не учитывают процессы взаимодействия зондирующего

излучения с плазмой, а предполагают, что вся энергия расходуется на селективное возбуждение флуоресцирующих частиц. Данное допущение обосновано, поскольку оптическая плотность лазерно-индуцированной плазмы на временах порядка нескольких микросекунд после испаряющего импульса низка (коэффициент пропускания более 95%) [213], сечения основных механизмов рассеяния также малы. Следует также разъяснить многократное отличие теоретически рассчитанного порогового значения объемной спектральной плотности энергии насыщения флуоресценции ($10^{-11} – 10^{-10}$ Дж×с×м$^{-3}$, Рисунок 55) и экспериментально определенной пороговой величины (≈10^{-6} Дж×с×м$^{-3}$). При воздействии зондирующего излучения на плазму поглощается только небольшая доля энергии лазерного импульса, что особенно выражено в периферийных областях плазмы, где абсолютные объемные концентрации исследуемых частиц малы. Приведенные же на Рисунке 55 зависимости $I_{fluo}(\rho)$ оперируют значениями фактически поглощенной энергии лазерного излучения и демонстрируют только принципиальную возможность достижения режима насыщенной флуоресценции, и позволяют сопоставить соотношение пороговых интенсивностей насыщенной флуоресценции в двух схемах. Таким образом, используемые в эксперименте плотности энергии зондирующего излучения должны на порядки превышать приведенные на рисунке значения, и в данной работе они определялись для каждой из схем флуоресценции на стадии их разработки и тестирования.

Для атомов титана карты распределения интенсивности флуоресценции по схемам А и Б (Таблица 18) были получены при давлении 100 Торр и задержке регистрации 5 мкс (Рисунок 56). Характер распределения описывается теми же закономерностями, которые наблюдались для Ca и Fe, причем это соблюдается для обеих схем.

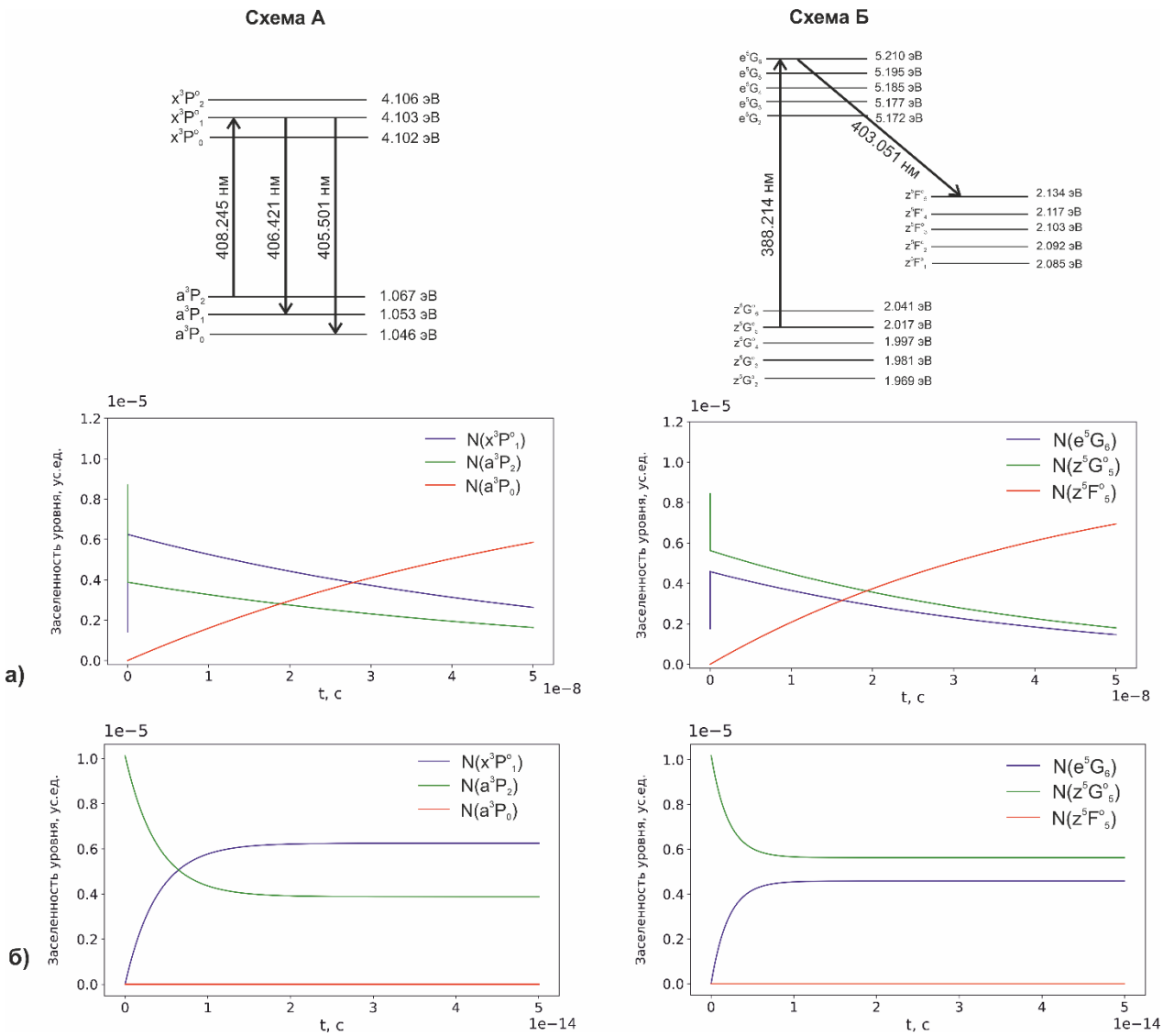

Рисунок 54. Зависимости населенностей уровней в схемах А и Б от времени: а) на протяжении всего лазерного импульса; б) на начальном периоде воздействия излучения (до 5×10^{-14} с).

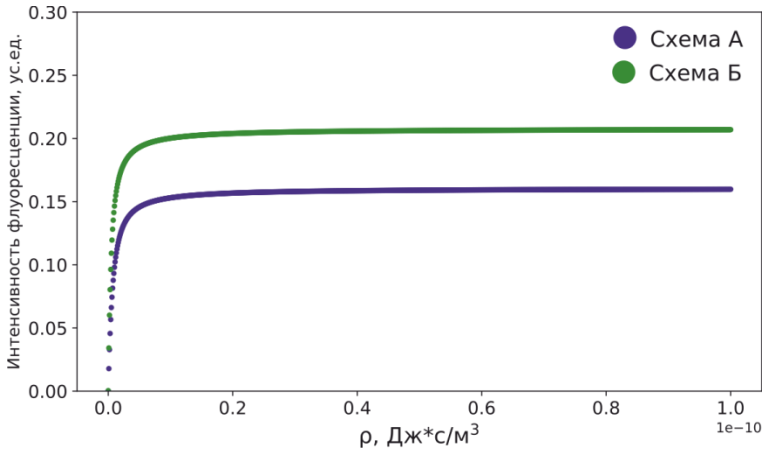

Рисунок 55. Теоретическая зависимость интенсивности флуоресценции Ti I в схемах А и Б от объемной спектральной плотности энергии возбуждающего лазерного излучения.

На высоте ≈1 мм вдоль направления прохождения лазерного луча (≈0 мм по латеральной

координате) наблюдается область максимальной интенсивности флуоресценции на обеих картах и ее размеры близки. При этом стоит отметить, что в области интенсивной флуоресценции по схеме А плазма имеет более протяженную форму в направлении, параллельном поверхности мишени. Разница в энергии нижних уровней схем А и Б оказывает значительное влияние на то, как меняются интенсивности флуоресценции на периферии плазмы относительно ее центральной зоны. Интенсивность флуоресценции по схеме Б, в которой возбуждение происходит с более высокого энергетического состояния (2.017 эВ), медленнее спадает при удалении от центральной зоны плазмы и наблюдается даже на максимальном доступном удалении (6 – 8 мм) в отличие от схемы А. Это может быть связано с тем, что при разлете частиц и расширении плазмы возможно нарушение ЛТР из-за недостаточного числа столкновений в ее периферийных зонах.

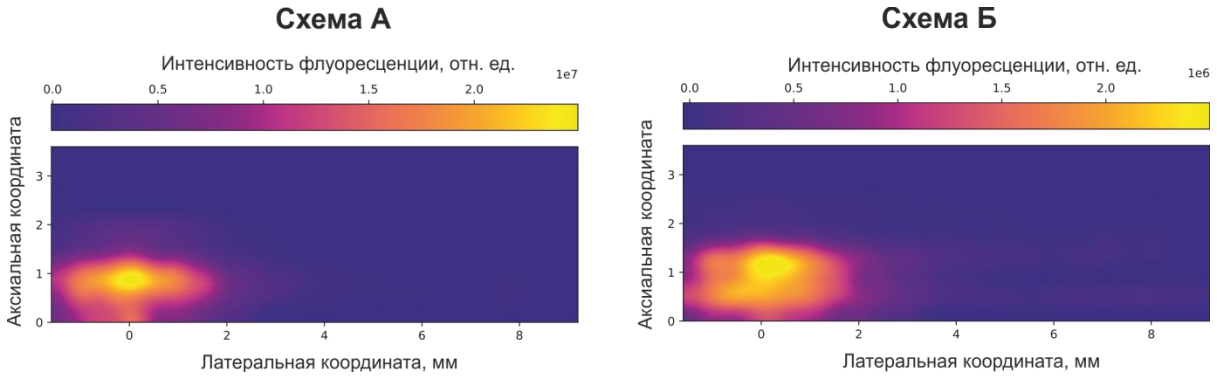

Рисунок 56. Карты распределения интенсивности флуоресценции Ti I по схемам А и Б при давлении 100 Торр и задержке регистрации 5 мкс.

Таблица 18. Условия регистрации спектров и параметры зондирующего лазерного излучения для измерения градиента температуры в плазме

Схема атомной флуоресценции Ti I	Экспериментальные условия		Энергия зондирующего лазерного импульса для достижения насыщения флуоресценции, мДж	Длина волны возбуждающего лазерного излучения, нм
	Давление, Торр	Задержка регистрации, мкс		
Схема А: $a^3P \leftrightarrow x^3P°$	100	5, 15	≈5 – 6	408.25
Схема Б: $z^5G° \rightarrow e^5G \rightarrow z^5F°$	100	5	≈14	388.21

Таблица 19. Параметры состояний и переходов, задействованных в схемах флуоресценции Ti I А и Б. Индексы 1, 2 и 3 соответствуют обозначениям, введенным в выражениях (41) - (43)

Схема атомной флуоресценции Ti I	Статистический вес		Вероятность вынужденного перехода, $\frac{м^3}{Дж \times с^2}$		Вероятность спонтанного перехода, $с^{-1}$		Энергия нижнего состояния, эВ
	g_1	g_2	B_{12}	B_{21}	A_{21}	A_{23}	
Схема А: $a^3P \leftrightarrow x^3P°$	5	3	9.48×10^{20}	5.68×10^{19}	2.32×10^{7} [187]	2.80×10^{7} [186]	1.067
Схема Б: $z^5G° \rightarrow e^5G \rightarrow z^5F°$	11	13	2.57×10^{20}	3.04×10^{20}	7.38×10^{7} [186]	5.08×10^{7} [186]	2.017

Наблюдение флуоресценции атомов титана по каждой из двух предложенных схем позволило рассчитать температуру в каждой точке сканирования с применением формулы, полученной комбинацией выражения для распределения Больцмана (2) и интенсивности флуоресценции (45):

$$T = \frac{E(z^5G°_5) - E(a^3P_2)}{k_B \ln\left[\frac{I_{fluo}(x^3P°_1 \rightarrow a^3P_2) g_{z^5G°_5}\left(1 - \frac{\xi_2 \exp(-\xi_1\tau) - \xi_1 \exp(-\xi_2\tau)}{\xi_2 - \xi_1}\right)_А}{I_{fluo}(e^5G_6 \rightarrow z^5F°_5) g_{a^3P_2}\left(1 - \frac{\xi_2 \exp(-\xi_1\tau) - \xi_1 \exp(-\xi_2\tau)}{\xi_2 - \xi_1}\right)_Б}\right]} \quad (50)$$

где индексы А и Б соответствуют схемам в Таблице 18 и Таблице 19. Данные расчеты справедливы в предположении о наличии ЛТР в момент непосредственно перед воздействием зондирующего лазерного импульса.

На Рисунке 57 представлено распределение полученных по уравнению (50) значений температуры в лазерно-индуцированной плазме при давлении 100 Торр и задержке регистрации 5 мкс.

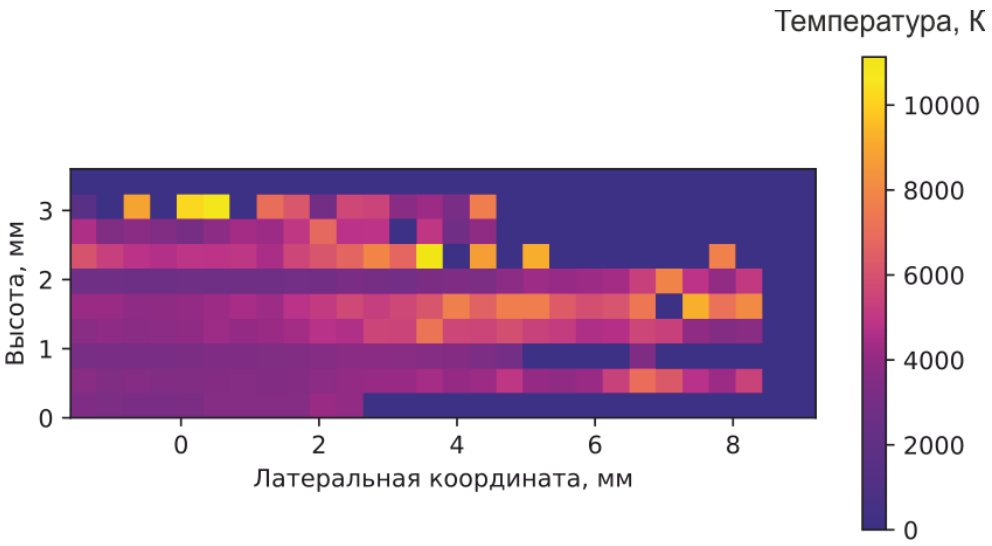

Рисунок 57. Градиент температуры в сечении лазерно-индуцированной плазмы при давлении 100 Торр и задержке регистрации 5 мкс по данным флуоресценции атомов титана.

Вблизи оси плазмы наблюдается симметричная область радиусом ≈2 мм с примерно постоянной температурой (≈4000 К). Размер этой области совпадает с размером зон с максимальной интенсивностью флуоресценции атомов титана по обеим рассматриваемым схемам (Рисунок 56). Однако по мере удаления от центра плазмы и по аксиальной, и по латеральной координате наблюдается значительный рост температуры от ≈3000 К до 6000 – 8000 К. При этом границы области высокой температуры нечеткие, она занимает достаточно большой объем (например, от ≈5 мм до ≈8 мм вдоль латеральной координаты на высоте <1 мм). Это наблюдение согласуется с данными по флуоресценции Ca и CaO (Рисунок 52). Электронная температура, рассчитываемая по двум сигналам флуоресценции одной частицы, тем больше, чем дольше сохраняется населенность наивысшего по энергии из задействованных состояния. Рост температуры в этой области может быть связан с прохождением ударной волны, вызывающей локальный разогрев на границе плазмы (прохождение ее в этой области на данной задержке регистрации соответствует скорости 0.5 – 1 км/с). Предположение о влиянии фронта ударной волны на температуру периферии плазмы подкрепляется исследованиями по измерению распространения ударной волны в лазерно-индуцированной плазме при пониженном давлении [214]. Так, при давлении 10 кПа (≈75 Торр) в атмосфере азота через 4 мкс после формирования лазерно-индуцированной плазмы радиальное расстояние, на которое удаляется ударная волна от центра плазмы, достигает значений 5 – 6 мм, что примерно совпадает с расстояниями, на которых наблюдаются области с максимумами температуры на Рисунке 57 (≈5 – 8 мм). К тому же условия термализации вещества вблизи фронта ударной волны могут сильно отличаться от условий, реализующихся в основном объеме плазмы. Также

следует отметить, что абсолютные объемные концентрации исследуемых частиц на периферии плазмы, прямо пропорциональные интенсивности флуоресценции (Рисунок 56), остаются многократно более низкими, чем вблизи ее центра.

5 Заключение

В рамках диссертационной работы был рассмотрен ряд подходов по лабораторному моделированию плазменных источников, оценке их физико-химических свойств, а также повышению точности определения их температуры, электронной плотности, пространственного распределения частиц. Предложен критерий на основе отношений интенсивности атомных линий и молекулярных полос в эмиссионных спектрах для поиска параметров окружающей среды, в которых достигается наилучшее совпадение спектров хвоста болида и лазерно-индуцированной плазмы. Разработанные схемы нерезонансной флуоресценции и измерения с высоким пространственным разрешением на созданной экспериментальной установке позволили выявить закономерности распределения Ca, Fe, Ti и CaO в объеме плазмы при различном давлении окружающей среды, сделать выводы о преимущественных путях поступления молекулы CaO в плазму. Предсказываемые методами машинного обучения параметры штарковского уширения и сдвига линий атомов и ионов обладают точностью, сопоставимой с точностью экспериментальных данных, а их включение в алгоритм моделирования спектров плазмы в приближении ЛТР значимо повышает точность определения ее температуры и электронной плотности.

Разработанный подход по поиску условий в лазерно-индуцированной плазме, наилучшим образом соответствующих условиям в плазме хвоста метеора, может в перспективе применяться при лабораторном моделировании других удаленных высокоскоростных газоплазменных объектов, в том числе при использовании излучения других частиц в плазме (например, Ca и CaO). Предсказание штарковских параметров моделями машинного обучения может быть перспективным инструментом для первичной оценки параметров плазмы путем аппроксимации спектров моделью в приближении ЛТР, а также для определения спектральных линий, для которых возможно провести экспериментальные измерения.

По результатам диссертационной работы можно сформулировать следующие основные выводы:

1. В реализованных схемах нерезонансной атомной и молекулярной лазерно-индуцированной флуоресценции частиц Ca, Fe, Ti и CaO достигается режим насыщенной флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме при испарении мишеней из $CaCO_3$, металлического Ti и Fe_3O_4. Высокая интенсивность флуоресценции данных частиц по сравнению со спонтанной эмиссией

обеспечивает достаточную чувствительность флуоресценции для изучения распределения плотности частиц в объеме плазмы.

2. По данным лазерно-индуцированной флуоресценции в лазерно-индуцированной плазме установлено, что частицы распространяются на большие расстояния от точки абляции по сравнению с размерами светящегося плазменного факела при пониженном давлении (10 и 100 Торр). Молекула CaO вблизи точки абляции образуется преимущественно за счет разложения материала мишени, а на периферии плазмы рекомбинация атомов Ca с кислородом окружающего воздуха является значимым механизмом образования CaO.
3. Алгоритм обработки спектральных данных с использованием вейвлет-преобразований обеспечивает относительную ошибку определения положения максимума и ширины сателлита электронной компоненты в спектрах томсоновского рассеяния, не превышающую 1.5%. Диагностика лазерно-индуцированной плазмы при пробое на воздухе по спектрам томсоновского рассеяния и с аппроксимацией контура сателлита функцией Солпитера, и с использованием номограмм позволяет одновременно определять температуру и электронную плотность с погрешностью не более 5 – 7%.
4. С использованием предложенного в данной работе подхода найдены условия в лазерно-индуцированной плазме, в которых достигается наилучшее совпадение ее эмиссионных спектров со спектрами плазмы метеора в верхних слоях земной атмосферы. Установлено, что давление в хвосте метеора может в 20 – 30 раз превышать атмосферное давление на соответствующей высоте.
5. Предсказание параметров штарковского уширения и сдвига линий атомов и ионов ансамблем моделей машинного обучения обеспечивает среднюю относительную ошибку предсказания ≈18%. Разработанная модель позволяет получать предсказания для частиц и химических элементов, не представленных в обучающем наборе. Использование значения параметра штарковского уширения в качестве одного из признаков для предсказания параметра сдвига снижает среднюю относительную ошибку на 30 – 40% для проверочного набора и на 100 – 120% для химических элементов, не представленных в обучающем наборе.
6. Использование предсказанных методами машинного обучения штарковских параметров переходов повышает точность определения температуры и

электронной плотности плазмы при моделировании её спектров в приближении ЛТР за счет улучшения сходимости алгоритмов.

6 Список сокращений и обозначений

r_D – радиус Дебая

$Z^Z(T)$ – сумма по состояниям частцы Z при температуре T

k_B – постоянная Больцмана

n_i^Z – заселенность i-го энергетического уровня частицы данного типа Z

g_i – статистический вес i-го уровня

h – постоянная Планка

m_e – масса электрона

e – заряд электрона

$E_{\text{ион}}^z$ – энергия ионизации частицы, находящейся в ионизационном состоянии Z

c_0 – скорость света в вакууме

I_λ – спектральная интенсивность (Дж/(с×м^2×ср×м)

λ – длина волны

A_{ki} – коэффициент Эйнштейна спонтанного испускания

B_{ki} – коэффициент Эйнштейна вынужденного испускания

B_{ik} – коэффициент Эйнштейна поглощения

ρ_ν – объемная спектральная плотность энергии (Дж×с×м$^{-3}$)

μ – приведенная масса

M – масса частицы в а.е.м.

w – параметр штарковского уширения линии

w_S – величина штарковской ширины

d_S – величина штарковского сдвига

d – параметр штарковского сдвига линии

A – параметр ионного уширения

σ_T – сечение томсоновского рассеяния

Γ_α – электронная составляющая спектра томсоновского рассеяния

Γ_β – ионная составляющая спектра томсоновского рассеяния

ω_0 – частота падающего излучения

ν_e – средняя тепловая скорость электронов

ν_i – средняя тепловая скорость ионов

n_e – электронная плотность (см$^{-3}$)

T_e – электронная температура

T_{exc} – температура возбуждения

ИНС – искусственная нейронная сеть

ИСП – индуктивно-связанная плазма

ЛИП – лазерно-индуцированная плазма

ЛИЭС – лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия

ЛТР – локальное термодинамическое равновесие

МГК – метод главных компонент

ПЗС – прибор с зарядовой связью

СГС – система единиц «сантиметр-грамм-секунда»

FWHM – полная ширина на полувысоте

HWHM – полуширина на полувысоте

KNN – метод k ближайших соседей

MRE – средняя относительная ошибка

PLS – метод проекций на латентные структуры

RMSE – среднеквадратичное отклонение

RSS – сумма квадратов отклонений

7 Список литературы

1. Milley E. P., Hawkes R. L., Ehrman J. M. Meteor luminosity simulation through laser ablation of meteorites // Mon. Not. R. Astron. Soc.: Letters. – 2007. – Т. 382, № 1. – С. L67-L71.
2. Popov A. M., Berezhnoy A. A., Borovička J., Labutin T. A., Zaytsev S. M., Stolyarov A. V. Tackling the FeO orange band puzzle in meteor and airglow spectra through combined astronomical and laboratory studies // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2021. – Т. 500, № 4. – С. 4296-4306.
3. Dimitrijević M. S. Spectral Line Shapes in Astrophysics and Related Topics. / Dimitrijević M. S., Popović L. Č. – Switzerland: MDPI, 2020. – 268 с.
4. Kennedy P. K. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory // IEEE J. Quantum Electron. – 1995. – Т. 31, № 12. – С. 2241-2249.
5. Morgan C. G. Laser-induced breakdown of gases // Rep. Prog. Phys. – 1975. – Т. 38, № 5. – С. 621.
6. Зайцев С. М. Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы: дис. канд. хим. наук: 02.00.02/Зайцев Сергей Михайлович. – М., 2016. – 187с.
7. Кремерс Д. А. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия / Кремерс Д. А., Радзиемски Л. И.; пер. с англ. под ред. Н. Б. Зорова – М.: Техносфера, 2009. – 360 с.
8. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 301-333.
9. Плазма // Физический энциклопедический словарь / под ред. А. М. Прохорова – 1-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 944 с.
10. Плазма // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал : [электронный ресурс] / Ильгисонис В. И. – URL: https://bigenc.ru/c/plazma-0c9643/?v=9447640 (дата обращения: 01.05.2024).
11. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Физическая кинетика. / Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
12. Котельников И. А. Лекции по физике плазмы. / Котельников И. А. – Новосибирск: НГУ, 1996. – 136 с.
13. Dreyer C. B., Mungas G. S., Thanh P., Radziszewski J. G. Study of sub-mJ-excited laser-induced plasma combined with Raman spectroscopy under Mars atmosphere-simulated conditions // Spectrochim Acta B. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1448-1459.
14. Aguilera J. A., Aragón C. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-

produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure // Appl. Phys. A. – 1999. – T. 69. – C. S475-S478.

15. Miziolek A. W. Laser induced breakdown spectroscopy. / Miziolek A. W., Palleschi V., Schechter I. – Cambridge: Cambridge university press, 2006. – 638 c.
16. Van der Mullen J. A. M. Excitation equilibria in plasmas; a classification // Phys. Rep. – 1990. – T. 191, № 2-3. – C. 109-220.
17. Hutchinson I. H. Principles of plasma diagnostics. / Hutchinson I. H. – 2-е изд. – Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2002. – 440 c.
18. Cristoforetti G., De Giacomo A., Dell'Aglio M., Legnaioli S., Tognoni E., Palleschi V., Omenetto N. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion // Spectrochim Acta B. – 2010. – T. 65, № 1. – C. 86-95.
19. Aragón C., Aguilera J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // Spectrochim Acta B. – 2008. – T. 63, № 9. – C. 893-916.
20. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. / Очкин В. Н. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 592 с.
21. Lochte-Holtgreven W. Plasma diagnostics. / Lochte-Holtgreven W. – New York: AIP press, 1995. – 928 c.
22. Popov A. M., Akhmetzhanov T. F., Labutin T. A., Zaytsev S. M., Zorov N. B., Chekalin N. V. Experimental measurements of Stark widths for Mn I lines in long laser spark // Spectrochim Acta B. – 2016. – T. 125. – C. 43-51.
23. Zaytsev S. M., Popov A. M., Labutin T. A. Stationary model of laser-induced plasma: Critical evaluation and applications // Spectrochim Acta B. – 2019. – T. 158. – C. 105632.
24. Gornushkin I. B., King L. A., Smith B. W., Omenetto N., Winefordner J. D. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma // Spectrochim Acta B. – 1999. – T. 54, № 8. – C. 1207-1217.
25. Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме / Грим Г.; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 319 с.
26. Gigosos M. A. Stark broadening models for plasma diagnostics // J Phys D Appl Phys. – 2014. – T. 47, № 34. – C. 343001.
27. Holtsmark J. Über die Verbreiterung von Spektrallinien // Ann. Phys. – 1919. – T. 363, № 7. – C. 577-630.
28. Ecker G., Müller K. G. Plasmapolarisation und Trägerwechselwirkung // Zeitschrift für Physik. – 1958. – T. 153, № 3. – C. 317-330.

29. Baranger M., Mozer B. Electric Field Distributions in an Ionized Gas // Phys. Rev. – 1959. – T. 115, № 3. – C. 521-525.
30. Griem H. R. Plasma Spectroscopy. / Griem H. R. – New York: McGraw-Hill, 1964. – 580 c.
31. Griem H. R., Ralchenko Y. V. Electron collisional broadening of isolated lines from multiply-ionized atoms // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2000. – T. 65, № 1-3. – C. 287-296.
32. Sahal-Bréchot S. Impact theory of the broadening and shift of spectral lines due to electrons and ions in a plasma // Astron Astrophys. – 1969. – T. 1. – C. 91.
33. Sahal-Bréchot S. Impact theory of the broadening and shift of spectral lines due to electrons and ions in a plasma (continued) // Astron Astrophys. – 1969. – T. 2. – C. 322.
34. Dimitrijević M. S., Sahal-Bréchot S. Stark broadening of neutral helium lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 1984. – T. 31, № 4. – C. 301-313.
35. Elabidi H., Nessib N. B., Sahal-Bréchot S. Quantum mechanical calculations of the electron-impact broadening of spectral lines for intermediate coupling // J. Phys. B. – 2003. – T. 37, № 1. – C. 63.
36. Sahal-Bréchot S., Dimitrijević M. S., Moreau N. STARK-B database [электронный ресурс] / Observatory of Paris, LERMA and Astronomical Observatory of Belgrade, 2024. – URL: http://stark-b.obspm.fr/ (дата обращения 01.06.2024).
37. Dufty J., Konjević N., Lisitsa V., Stamm R., Gigosos M. A., González M. A. A roundtable on the first 50 years of quantum theories of Stark broadening // AIP Conference Proceedings 10.1063/1.3026485 –, 2008. – C. 373-379.
38. Konjević N., Wiese W. L. Experimental Stark widths and shifts for non-hydrogenic spectral lines of ionized atoms // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1976. – T. 5, № 2. – C. 259-308.
39. Konjević N., Roberts J. A critical review of the Stark widths and shifts of spectral lines from non-hydrogenic atoms // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1976. – T. 5, № 2. – C. 209-257.
40. Konjević N., Dimitrijević M. S., Wiese W. L. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1976 to 1982) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1984. – T. 13, № 3. – C. 619-647.
41. Konjević N., Dimitrijević M. S., Wiese W. L. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of positive ions (a critical review and tabulation of selected data for the period 1976 to 1982) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1984. – T. 13, № 3. – C. 649-686.
42. Konjević N., Wiese W. L. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1990. – T. 19, № 6. – C. 1307-1385.
43. Konjević N., Lesage A., Fuhr J. R., Wiese W. L. Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – T. 31, № 3. – C. 819-927.

44. Lesage A. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms A critical review of selected data for the period 2001–2007 // New Astron. Rev. – 2009. – T. 52, № 11-12. – C. 471-535.
45. Djurović S., Blagojević B., Konjević N. Experimental and Semiclassical Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Experimental and Semiclassical Data for the Period 2008 Through 2020) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2023. – T. 52, № 3.
46. Warner K., Hieftje G. M. Thomson scattering from analytical plasmas // Spectrochim Acta B. – 2002. – T. 57, № 2. – C. 201-241.
47. Vincent B., Tsikata S., Mazouffre S., Minea T., Fils J. A compact new incoherent Thomson scattering diagnostic for low-temperature plasma studies // Plasma Sources Sci. Technol. – 2018. – T. 27, № 5. – C. 055002.
48. Salpeter E. E. Electron Density Fluctuations in a Plasma // Phys. Rev. – 1960. – T. 120, № 5. – C. 1528-1535.
49. Nedanovska E., Nersisyan G., Morgan T. J., Hüwel L., Murakami T., Lewis C. L. S., Riley D., Graham W. G. Investigating the dynamics of laser induced sparks in atmospheric helium using Rayleigh and Thomson scattering // J. Appl. Phys. – 2015. – T. 117, № 1. – C. 013302.
50. Plasma scattering of electromagnetic radiation : experiment, theory and computation. / Sheffield J., Froula D., Glenzer S. H., Luhmann N. C. – 2-е изд. – Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2010. – 520 с.
51. Evans D. E., Katzenstein J. Laser light scattering in laboratory plasmas // Rep. Prog. Phys. – 1969. – T. 32, № 1. – C. 207-271.
52. Пятницкий Л. Н., Олевинский К. К. Спектры рассеяния света, вычисленные на ЭВМ для плазмы с различными параметрами // ТВТ. – 1970. – Т. 8, № 4. – С. 901-905.
53. Huang M., Hieftje G. M. A new procedure for determination of electron temperatures and electron concentrations by Thomson scattering from analytical plasmas // Spectrochim Acta B. – 1989. – T. 44, № 3. – C. 291-305.
54. Dzierżęga K., Mendys A., Pokrzywka B. What can we learn about laser-induced plasmas from Thomson scattering experiments // Spectrochim Acta B. – 2014. – T. 98. – C. 76-86.
55. Huang M., Hanselman D. S., Jin Q., Hieftje G. M. Non-thermal features of atmospheric-pressure argon and helium microwave-induced plasmas observed by laser-light Thomson scattering and Rayleigh scattering // Spectrochim Acta B. – 1990. – T. 45, № 12. – C. 1339-1352.
56. van de Sanden M. C. M., Janssen G. M., de Regt J. M., Schram D. C., van der Mullen J. A. M., van der Sijde B. A combined Thomson–Rayleigh scattering diagnostic using an intensified photodiode

array // Rev. Sci. Instrum. – 1992. – Т. 63, № 6. – С. 3369-3377.

57. Пятницкий Л. Н., Гринберг И. В. Расчет номограмм для определения параметров плазмы по реальным спектрам рассеяния // ТВТ. – 1975. – Т. 13, № 4. – С. 818-824.
58. Muraoka K., Kono A. Laser Thomson scattering for low-temperature plasmas // J Phys D Appl Phys. – 2011. – Т. 44, № 4. – С. 043001.
59. Carbone E., Nijdam S. Thomson scattering on non-equilibrium low density plasmas: principles, practice and challenges // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 014026.
60. Hubner S., Sousa J. S., van der Mullen J., Graham W. G. Thomson scattering on non-thermal atmospheric pressure plasma jets // Plasma Sources Sci. Technol. – 2015. – Т. 24, № 5. – С. 054005.
61. Finch K., Hernandez A., She Y., Shi S., Gamez G. A transmission-type triple grating spectrograph for improved laser scattering diagnostics of low-density plasmas used in chemical analysis // J Anal Atom Spectrom. – 2020. – Т. 35, № 9. – С. 1932-1946.
62. Mendys A., Kański M., Farah-Sougueh A., Pellerin S., Pokrzywka B., Dzierżęga K. Investigation of the local thermodynamic equilibrium of laser-induced aluminum plasma by Thomson scattering technique // Spectrochim Acta B. – 2014. – Т. 96. – С. 61-68.
63. Mendys A., Dzierżęga K., Grabiec M., Pellerin S., Pokrzywka B., Travaillé G., Bousquet B. Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering // Spectrochim Acta B. – 2011. – Т. 66, № 9-10. – С. 691-697.
64. Slikboer E., Walsh J. L. Characterization of a kHz sinusoidal Argon plasma jet impinging on water using Thomson scattering and fast imaging // J Phys D Appl Phys. – 2021. – Т. 54, № 32. – С. 325201.
65. Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ: Физические основы метода. / Зайдель А. Н. – М.: Наука, 1980. – 187 с.
66. Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. / Зайдель А. Н. – Л.: Химия, 1983. – 128 с.
67. Sneddon J. Lasers in analytical atomic spectroscopy. / Sneddon J., Thiem T. L., Lee Y.-I. – New York: VCH, 1997. – 288 с.
68. Stchur P., Yang K. X., Hou X., Sun T., Michel R. G. Laser excited atomic fluorescence spectrometry — a review // Spectrochim Acta B. – 2001. – Т. 56, № 9. – С. 1565-1592.
69. Nicholls R. W. Transition probability data for molecules of astrophysical interest // Annu. Rev. Astron. Astrophys. – 1977. – Т. 15. – С. 197-234.
70. Noomnarm U., Clegg R. M. Fluorescence lifetimes: fundamentals and interpretations // Photosynth. Res. – 2009. – Т. 101. – С. 181-194.
71. Hartog E. A. D., Lawler J. E., Sneden C. The Measurement of Radiative Lifetimes Using Laser-

Induced Fluorescence: Experimental Review and Astrophysical Application // Phys. Scr. – 2005. – T. T119. – C. 45-48.

72. Bolshov M. A., Zybin A. V., Koloshnikov V. G., Koshelev K. N. Some characteristics of laser excited atomic fluorescence in a three-level scheme // Spectrochim Acta B. – 1977. – T. 32, № 7. – C. 279-286.
73. Bradshaw J. D., Omenetto N., Zizak G., Bower J. N., Winefordner J. D. Five laser-excited fluorescence methods for measuring spatial flame temperatures 1: Theoretical basis // Appl. Opt. – 1980. – T. 19, № 16. – C. 2709-2716.
74. Loudyi H., Rifaï K., Laville S., Vidal F., Chaker M., Sabsabi M. Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF) // J Anal Atom Spectrom. – 2009. – T. 24, № 10. – C. 1421-1428.
75. Gornushkin I. B., Baker S. A., Smith B. W., Winefordner J. D. Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence // Spectrochim Acta B. – 1997. – T. 52, № 11. – C. 1653-1662.
76. Li C., Hao Z., Zou Z., Zhou R., Li J., Guo L., Li X., Lu Y., Zeng X. Determinations of trace boron in superalloys and steels using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence // Opt. Express. – 2016. – T. 24, № 8. – C. 7850-7857.
77. Jia-Ming L., Ying-Bo C., Nan Z., Ran Z., Rong-Xing Y., Lian-Bo G., Jin-Yan L., Xiang-You L., Xiao-Yan Z., Yong-Feng L. Detection of trace elements in active luminescent glass using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence // Chinese J. Anal. Chem. – 2016. – T. 44, № 7. – C. 1042-1046.
78. Gornushkin I. B., Kim J. E., Smith B. W., Baker S. A., Winefordner J. D. Determination of cobalt in soil, steel, and graphite using excited-state laser fluorescence induced in a laser spark // Appl Spectrosc. – 1997. – T. 51, № 7. – C. 1055-1059.
79. Nicolodelli G., Villas-Boas P. R., Menegatti C. R., Senesi G. S., Magalhães D. V., de Souza D., Milori D. M. B. P., Marangoni B. S. Determination of Pb in soils by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy assisted by continuum wave-diode laser-induced fluorescence // Appl. Opt. – 2018. – T. 57, № 28. – C. 8366-8372.
80. Smith B. W., Quentmeier A., Bolshov M., Niemax K. Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectrometry // Spectrochim Acta B. – 1999. – T. 54, № 6. – C. 943-958.
81. Harilal S. S., LaHaye N. L., Phillips M. C. High-resolution spectroscopy of laser ablation plumes using laser-induced fluorescence // Opt. Express. – 2017. – T. 25, № 3.

82. Li J.-M., Guo L.-B., Li C.-M., Zhao N., Yang X.-Y., Hao Z.-Q., Li X.-Y., Zeng X.-Y., Lu Y.-F. Self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy using laser-stimulated absorption // Opt. Lett. – 2015. – T. 40, № 22.
83. Sasaki K., Matsui S., Ito H., Kadota K. Dynamics of laser-ablation Ti plasmas studied by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy // J. Appl. Phys. – 2002. – T. 92, № 11. – C. 6471-6476.
84. Miyabe M., Oba M., Iimura H., Akaoka K., Khumaeni A., Kato M., Wakaida I. Ablation plume structure and dynamics in ambient gas observed by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy // Spectrochim Acta B. – 2015. – T. 110. – C. 101-117.
85. Sdorra W., Niemax K. Temporal and spatial distribution of analyte atoms and ions in microplasmas produced by laser ablation of solid samples // Spectrochim Acta B. – 1990. – T. 45, № 8. – C. 917-926.
86. Nagli L., Gaft M., Raichlin Y. Halogen detection with molecular laser induced fluorescence // Spectrochim Acta B. – 2020. – T. 166. – C. 105813.
87. Petrov A. A., Pobedonostseva N. A., Skvortsova G. V. Laser flare as light source in spectral-isotope method // J. Appl. Spectrosc. – 1972. – T. 17, № 3. – C. 1115-1117.
88. Nagli L., Gaft M. Combining Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Molecular Laser-Induced Fluorescence // Appl Spectrosc. – 2016. – T. 70, № 4. – C. 585-592.
89. Ferus M., Knížek A., Cassone G., Rimmer P. B., Changela H., Chatzitheodoridis E., Uwarova I., Žabka J., Kabáth P., Saija F., Saeidfirozeh H., Lenža L., Krůs M., Petera L., Nejdl L., Kubelík P., Křivková A., Černý D., Divoký M., Pisařík M., Kohout T., Palamakumbure L., Drtinová B., Hlouchová K., Schmidt N., Martins Z., Yáñez J., Civiš S., Pořízka P., Mocek T., Petri J., Klinkner S. Simulating asteroid impacts and meteor events by high-power lasers: from the laboratory to spaceborne missions // Front. Astron. Space Sci. – 2023. – T. 10. – C. 1186172.
90. Chen H., Rambaux N., Vaubaillon J. Accuracy of meteor positioning from space- and ground-based observations // Astron Astrophys. – 2020. – T. 642. – C. L11.
91. Rimmer P. B., Ferus M., Waldmann I. P., Knížek A., Kalvaitis D., Ivanek O., Kubelík P., Yurchenko S. N., Burian T., Dostál J., Juha L., Dudžák R., Krůs M., Tennyson J., Civiš S., Archibald A. T., Granville-Willett A. Identifiable Acetylene Features Predicted for Young Earth-like Exoplanets with Reducing Atmospheres Undergoing Heavy Bombardment // Astrophys. J. – 2019. – T. 888, № 1. – C. 21.
92. Libourel G., Nakamura A. M., Beck P., Potin S., Ganino C., Jacomet S., Ogawa R., Hasegawa S., Michel P. Hypervelocity impacts as a source of deceiving surface signatures on iron-rich asteroids // Sci. Adv. – 2019. – T. 5, № 8. – C. eaav3971.

93. Loehle S., Zander F., Hermann T., Eberhart M., Meindl A., Oefele R., Vaubaillon J., Colas F., Vernazza P., Drouard A., Gattacceca J. Experimental Simulation of Meteorite Ablation during Earth Entry Using a Plasma Wind Tunnel // Astrophys. J. – 2017. – T. 837, № 2. – C. 112.

94. Flowers E. E., Chyba C. F. Shock Synthesis of Organic Molecules by Meteoroids in the Atmosphere of Titan // Planet. Sci. J. – 2023. – T. 4, № 7. – C. 127.

95. Kadono T., Kobayashi H., Yokoyama M. Sticking of Fine Particles in High-velocity Impact: Application to Size Distribution of Dust Grains in a Debris Disk // Astrophys. J. – 2023. – T. 960, № 1. – C. 38.

96. Hibbert R., Cole M. J., Price M. C., Burchell M. J. The Hypervelocity Impact Facility at the University of Kent: Recent Upgrades and Specialized Capabilities // Procedia Eng. – 2017. – T. 204. – C. 208-214.

97. Ceplecha Z., Borovička J., Elford W. G., ReVelle D. O., Hawkes R. L., Porubčan V., Šimek M. Meteor phenomena and bodies // Space Sci Rev. – 1998. – T. 84, № 3/4. – C. 327-471.

98. Comerford M. F. Comparative erosion rates of stone and iron meteorites under small-particle bombardment // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1967. – T. 31, № 9. – C. 1457-1471.

99. Martins Z., Price M. C., Goldman N., Sephton M. A., Burchell M. J. Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues // Nat. Geosci. – 2013. – T. 6, № 12. – C. 1045-1049.

100. Dias B., Turchi A., Stern E. C., Magin T. E. A model for meteoroid ablation including melting and vaporization // Icarus. – 2020. – T. 345. – C. 113710.

101. Helber B., Dias B., Bariselli F., Zavalan L. F., Pittarello L., Goderis S., Soens B., McKibbin S. J., Claeys P., Magin T. E. Analysis of Meteoroid Ablation Based on Plasma Wind-tunnel Experiments, Surface Characterization, and Numerical Simulations // Astrophys. J. – 2019. – T. 876, № 2. – C. 120.

102. Rommeluère S., Vaubaillon J., Loehle S., Ravichandran R., Matlovič P., Tóth J. Artificial meteors observed in mid-infrared range // Icarus. – 2024. – T. 411. – C. 115946.

103. Tóth J., Matlovič P., Loehle S., Vaubaillon J., Pisarčíková A., Leiser D., Grigat F., Eberhart M., Hufgard F., Ravichandran R., Poloni E., Hoerner I., Duernhofer C., Delahaie S., Ferrière L., Rommeluere S., Rambaux N. Overview of the MetSpec project - Artificial meteors in ground testing // Icarus. – 2024. – T. 407. – C. 115791.

104. Borovička J. A fireball spectrum analysis // Astron Astrophys. – 1993. – T. 279, № 2. – C. 627-645.

105. Silber E. A., Boslough M., Hocking W. K., Gritsevich M., Whitaker R. W. Physics of meteor generated shock waves in the Earth's atmosphere – A review // Adv. Space Res. – 2018. – T. 62,

№ 3. – С. 489-532.

106. Savino L., Cinquegrana D., French A., De Cesare M., Vecchio A. D. High resolved Optical Emission Spectroscopy as accurate physics methodology for plasma freestream temperature characterization // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2022. – Т. 291. – С. 108323.
107. Pisarčíková A., Matlovič P., Tóth J., Loehle S., Ferrière L., Leiser D., Grigat F., Vaubaillon J. Analysis of CN emission as a marker of organic compounds in meteoroids using laboratory simulated meteors // Icarus. – 2023. – Т. 404. – С. 115682.
108. Singh S. V., Vishakantaiah J., Meka J. K., Sivaprahasam V., Chandrasekaran V., Thombre R., Thiruvenkatam V., Mallya A., Rajasekhar B. N., Muruganantham M., Datey A., Hill H., Bhardwaj A., Jagadeesh G., Reddy K. P. J., Mason N. J., Sivaraman B. Shock Processing of Amino Acids Leading to Complex Structures—Implications to the Origin of Life // Molecules. – 2020. – Т. 25, № 23. – С. 5634.
109. Герасимов Г. Я., Козлов П. В., Забелинский И. Е., Быкова Н. Г., Левашов В. Ю. Исследование радиационных характеристик высокотемпературных газов, проведенное в ударных трубах // Химическая физика. – 2022. – Т. 41, № 8. – С. 17-30.
110. Nicholls R. W., Parkinson W. H., Van Der Lann H. Ablation Studies in a Shock Tube // J. Appl. Phys. – 1959. – Т. 30, № 5. – С. 797-798.
111. Dremin A. N. Shock wave chemistry // High Press. Res. – 1989. – Т. 1, № 5-6. – С. 361-364.
112. Безверхний Н. О., Лапушкина Т. А., Монахов Н. А., Петренко М. В., Поняев С. А. Исследование спектра излучения молекулы CaO в диапазоне длин волн 540-650 nm в экспериментах на ударной трубе // Письма в ЖТФ. – 2021. – Т. 47, № 2. – С. 21.
113. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. / Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А.; Под ред. Хохлов Р. В. – М.: Наука, 1980. – 320 с.
114. Pirri A. N. Theory for laser simulation of hypervelocity impact // Phys. Fluids. – 1977. – Т. 20, № 2. – С. 221-228.
115. Hapke B., Cassidy W., Wells E. Effects of vapor-phase deposition processes on the optical, chemical, and magnetic properties OE the lunar regolith // The Moon. – 1975. – Т. 13, № 1-3. – С. 339-353.
116. Managadze G. G., Brinckerhoff W. B., Chumikov A. E. Molecular synthesis in hypervelocity impact plasmas on the primitive Earth and in interstellar clouds // Geophys Res Lett. – 2003. – Т. 30, № 5.
117. McKay C. P., Borucki W. J. Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks // Science. – 1997. – Т. 276, № 5311. – С. 390-392.
118. Dyrud L. P., Kudeki E., Oppenheim M. Modeling long duration meteor trails // J. Geophys. Res.

Space Phys. – 2007. – Т. 112, № A12.

119. Borovička J. Two components in meteor spectra // Planet. Space Sci. – 1994. – Т. 42, № 2. – С. 145-150.

120. Close S., Oppenheim M., Hunt S., Coster A. A technique for calculating meteor plasma density and meteoroid mass from radar head echo scattering // Icarus. – 2004. – Т. 168, № 1. – С. 43-52.

121. Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E. Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration // Spectrochim Acta B. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1907-1917.

122. Křivková A., Petera L., Laitl V., Kubelík P., Chatzitheodoridis E., Lenža L., Koukal J., Knížek A., Dudžák R., Páclík D., Civiš S., Krůs M., Ferus M. Application of a dielectric breakdown induced by high-power lasers for a laboratory simulation of meteor plasma // Exp. Astron. – 2021. – Т. 51, № 2. – С. 425-451.

123. Ferus M., Koukal J., Lenža L., Srba J., Kubelík P., Laitl V., Zanozina E. M., Váňa P., Kaiserová T., Knížek A., Rimmer P., Chatzitheodoridis E., Civiš S. Calibration-free quantitative elemental analysis of meteor plasma using reference laser-induced breakdown spectroscopy of meteorite samples // Astron Astrophys. – 2018. – Т. 610. – С. A73.

124. Ferus M., Kubelík P., Petera L., Lenža L., Koukal J., Křivková A., Laitl V., Knížek A., Saeidfirozeh H., Pastorek A., Kalvoda T., Juha L., Dudžák R., Civiš S., Chatzitheodoridis E., Krůs M. Main spectral features of meteors studied using a terawatt-class high-power laser // Astron Astrophys. – 2019. – Т. 630. – С. A127.

125. Berezhnoy A. A., Borovička J., Santos J., Rivas-Silva J. F., Sandoval L., Stolyarov A. V., Palma A. The CaO orange system in meteor spectra // Planet. Space Sci. – 2018. – Т. 151. – С. 27-32.

126. West J. B., Broida H. P. Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron oxide // J. Chem. Phys. – 1975. – Т. 62, № 7. – С. 2566-2574.

127. Баскин И. И. Введение в хемоинформатику: учеб. пособие. Ч. 4. Методы машинного обучения. / Баскин И. И., Маджидов Т. И., Варнек А. А. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – 330 с.

128. Cherkassky V. Learning from data: concepts, theory, and methods. / Cherkassky V., Mulier F. M. – 2 изд. – NJ: Wiley-IEEE Press, 2007. – 560 с.

129. Bellman R. J. Adaptive control processes. / Bellman R. J. – Princeton, NJ: Princeton University Press, 1961. – 276 с.

130. Freedman D. A. Statistical models: theory and practice. / Freedman D. A. – 2 изд. – NY: Cambridge university press, 2009. – 458 с.

131. Pearson K. LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space // The London,

Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science. – 1901. – Т. 2, № 11. – С. 559-572.

132. Vapnik V. The nature of statistical learning theory. Information Science and Statistics. / Vapnik V. – 2 изд. – NY: Springer New York, 2013. Information Science and Statistics. – 314 с.
133. Ralaivola L., Swamidass S. J., Saigo H., Baldi P. Graph kernels for chemical informatics // Neural Netw. – 2005. – Т. 18, № 8. – С. 1093-1110.
134. Drucker H., Burges C. J., Kaufman L., Smola A., Vapnik V. Support vector regression machines // Adv Neural Inform Process Syst. – 1996. – Т. 9.
135. Fix E. Discriminatory analysis: nonparametric discrimination, consistency properties. / Fix E.: USAF school of Aviation Medicine, 1985.
136. Breiman L. Random forests // Mach. Learn. – 2001. – Т. 45. – С. 5-32.
137. Dietterich T. G. Ensemble learning // The handbook of brain theory neural networks / Arbib M.A. – Cambridge, MA: The MIT Press, 2002. – С. 405-408.
138. Freund Y., Schapire R. E. Experiments with a new boosting algorithm // icml. – Т. 96 –, 1996. – С. 148-156.
139. Chen T., Guestrin C. Xgboost: A scalable tree boosting system // Proceedings of the 22nd acm sigkdd international conference on knowledge discovery and data mining –, 2016. – С. 785-794.
140. Ke G., Meng Q., Finley T., Wang T., Chen W., Ma W., Ye Q., Liu T.-Y. Lightgbm: A highly efficient gradient boosting decision tree // Adv Neural Inform Process Syst. – 2017. – Т. 30.
141. Prokhorenkova L., Gusev G., Vorobev A., Dorogush A. V., Gulin A. CatBoost: unbiased boosting with categorical features // Adv Neural Inform Process Syst. – 2018. – Т. 31.
142. Borisov V., Leemann T., Seßler K., Haug J., Pawelczyk M., Kasneci G. Deep Neural Networks and Tabular Data: A Survey // IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst. – 2024. – Т. 35, № 6. – С. 7499-7519.
143. McCulloch W. S., Pitts W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity // The bulletin of mathematical biophysics. – 1943. – Т. 5. – С. 115-133.
144. Галушкин А. И. Синтез многослойных систем распознавания образов. / Галушкин А. И. – М.: Энергия, 1974. – 368 с.
145. Rumelhart D. E., Hinton G. E., Williams R. J. Learning representations by back-propagating errors // Nature. – 1986. – Т. 323, № 6088. – С. 533-536.
146. LeCun Y., Bottou L., Bengio Y., Haffner P. Gradient-based learning applied to document recognition // Proc. IEEE. – 1998. – Т. 86, № 11. – С. 2278-2324.
147. Hopfield J. J. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1982. – Т. 79, № 8. – С. 2554-2558.

148. Akhmetzhanov T. F., Popov A. M. Direct determination of lanthanides by LIBS in REE-rich ores: comparison between univariate and DoE based multivariate calibrations with respect to spectral resolution // J Anal Atom Spectrom. – 2022. – T. 37, № 11. – C. 2330-2339.

149. Gottfried J. L., Harmon R. S., De Lucia F. C., Miziolek A. W. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification // Spectrochim Acta B. – 2009. – T. 64, № 10. – C. 1009-1019.

150. Klus J., Mikysek P., Prochazka D., Pořízka P., Prochazková P., Novotný J., Trojek T., Novotný K., Slobodník M., Kaiser J. Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Spectrochim Acta B. – 2016. – T. 123. – C. 143-149.

151. Olarini A., Cocchi M., Motto-Ros V., Duponchel L., Ruckebusch C. Exploratory analysis of hyperspectral imaging data // Chemom. Intell. Lab. Syst. – 2024. – T. 252. – C. 105174.

152. Barbon S., Ayub da Costa Barbon A. P., Mantovani R. G., Barbin D. F. Machine Learning Applied to Near-Infrared Spectra for Chicken Meat Classification // J. Spectro. – 2018. – T. 2018. – C. 1-12.

153. Mwanga E. P., Mapua S. A., Siria D. J., Ngowo H. S., Nangacha F., Mgando J., Baldini F., González Jiménez M., Ferguson H. M., Wynne K., Selvaraj P., Babayan S. A., Okumu F. O. Using mid-infrared spectroscopy and supervised machine-learning to identify vertebrate blood meals in the malaria vector, Anopheles arabiensis // Malar. J. – 2019. – T. 18, № 1. – C. 1-9.

154. Liu C.-H., Tao Y., Hsu D., Du Q., Billinge S. J. L. Using a machine learning approach to determine the space group of a structure from the atomic pair distribution function // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. – 2019. – T. 75, № 4. – C. 633-643.

155. Boucher T. F., Ozanne M. V., Carmosino M. L., Dyar M. D., Mahadevan S., Breves E. A., Lepore K. H., Clegg S. M. A study of machine learning regression methods for major elemental analysis of rocks using laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochim Acta B. – 2015. – T. 107. – C. 1-10.

156. Kucheryavskiy S. Analysis of NIR spectroscopic data using decision trees and their ensembles // J. Anal. Test. – 2018. – T. 2, № 3. – C. 274-289.

157. Kirsanov D., Panchuk V., Agafonova-Moroz M., Khaydukova M., Lumpov A., Semenov V., Legin A. A sample-effective calibration design for multiple components // Analyst. – 2014. – T. 139, № 17. – C. 4303-4309.

158. Workman J. J. A Review of Calibration Transfer Practices and Instrument Differences in Spectroscopy // Appl Spectrosc. – 2017. – T. 72, № 3. – C. 340-365.

159. Sirven J.-B., Bousquet B., Canioni L., Sarger L. Laser-induced breakdown spectroscopy of

composite samples: comparison of advanced chemometrics methods // Anal Chem. – 2006. – T. 78, № 5. – C. 1462-1469.

160. Motto-Ros V., Koujelev A. S., Osinski G. R., Dudelzak A. E. Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks // J. Eur. Opt. Soc.-Rapid Publ. – 2008. – T. 3. – C. 08011.

161. Herreyre N., Cormier A., Hermelin S., Oberlin C., Schmitt A., Thirion-Merle V., Borlenghi A., Prigent D., Coquidé C., Valois A., Dujardin C., Dugourd P., Duponchel L., Comby-Zerbino C., Motto-Ros V. Artificial neural network for high-throughput spectral data processing in LIBS imaging: application to archaeological mortar // J Anal Atom Spectrom. – 2023. – T. 38, № 3. – C. 730-741.

162. Paoletti M. E., Haut J. M., Plaza J., Plaza A. Deep learning classifiers for hyperspectral imaging: A review // ISPRS J. Photogramm. Remote Sens. – 2019. – T. 158. – C. 279-317.

163. Liu L., Miteva T., Delnevo G., Mirri S., Walter P., de Viguerie L., Pouyet E. Neural Networks for Hyperspectral Imaging of Historical Paintings: A Practical Review // Sensors. – 2023. – T. 23, № 5. – C. 2419.

164. Boobier S., Hose D. R. J., Blacker A. J., Nguyen B. N. Machine learning with physicochemical relationships: solubility prediction in organic solvents and water // Nat. Commun. – 2020. – T. 11, № 1. – C. 5753.

165. Zhang J., Mucs D., Norinder U., Svensson F. LightGBM: An Effective and Scalable Algorithm for Prediction of Chemical Toxicity–Application to the Tox21 and Mutagenicity Data Sets // J. Chem. Inf. Model. – 2019. – T. 59, № 10. – C. 4150-4158.

166. Galeazzo T., Shiraiwa M. Predicting glass transition temperature and melting point of organic compounds via machine learning and molecular embeddings // Environ. Sci.: Atmos. – 2022. – T. 2, № 3. – C. 362-374.

167. Stokes J. M., Yang K., Swanson K., Jin W., Cubillos-Ruiz A., Donghia N. M., MacNair C. R., French S., Carfrae L. A., Bloom-Ackermann Z., Tran V. M., Chiappino-Pepe A., Badran A. H., Andrews I. W., Chory E. J., Church G. M., Brown E. D., Jaakkola T. S., Barzilay R., Collins J. J. A Deep Learning Approach to Antibiotic Discovery // Cell. – 2020. – T. 180, № 4. – C. 688-702.e13.

168. Kovács P., Zhu X., Carrete J., Madsen G. K. H., Wang Z. Machine-learning Prediction of Infrared Spectra of Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Astrophys. J. – 2020. – T. 902, № 2. – C. 100.

169. McGill C., Forsuelo M., Guan Y., Green W. H. Predicting Infrared Spectra with Message Passing Neural Networks // J. Chem. Inf. Model. – 2021. – T. 61, № 6. – C. 2594-2609.

170. Carbone M. R., Topsakal M., Lu D., Yoo S. Machine-Learning X-Ray Absorption Spectra to

Quantitative Accuracy // Phys. Rev. Lett. – 2020. – Т. 124, № 15. – С. 156401.

171. Rankine C. D., Madkhali M. M. M., Penfold T. J. A Deep Neural Network for the Rapid Prediction of X-ray Absorption Spectra // J. Phys. Chem. A. – 2020. – Т. 124, № 21. – С. 4263-4270.
172. Ghosh K., Stuke A., Todorović M., Jørgensen P. B., Schmidt M. N., Vehtari A., Rinke P. Deep learning spectroscopy: Neural networks for molecular excitation spectra // Adv. Sci. – 2019. – Т. 6, № 9. – С. 1801367.
173. Mattheakis M., Schleder G. R., Larson D. T., Kaxiras E. First principles physics-informed neural network for quantum wavefunctions and eigenvalue surfaces // arXiv preprint arXiv:.04607. – 2022.
174. Tapalaga I., Traparić I., Trklja Boca N., Purić J., Dojčinović I. P. Stark spectral line broadening modeling by machine learning algorithms // Neural Comput. Appl. – 2022. – Т. 34, № 8. – С. 6349-6358.
175. Beglaryan B. G., Zakuskin A. S., Zaytsev S. M., Labutin T. A. Studying species distribution in laser-induced plasma by molecular and atomic fluorescence // Plasma Sources Sci. Technol. – 2024. – Т. 33, № 7. – С. 075010.
176. Zakuskin A. S., Beglaryan B. G., Labutin T. A. Laboratory modeling in laser-induced plasma to estimate the pressure in bolide wake // Astron Astrophys. – 2023. – Т. 670. – С. L13.
177. Закускин А. С., Бегларян Б. Г., Лабутин Т. А. Флуоресценция CaO (B1П→X1Σ+) в лазерно-индуцированной плазме // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 6. – С. 777-781.
178. Бегларян Б. Г., Закускин А. С., Лабутин Т. А. Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно-индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 8. – С. 1137-1141.
179. Закускин А. С., Лабутин Т. А. Система флуоресцентного зондирования лазерной плазмы с высоким пространственным разрешением // Журнал прикладной спектроскопии. – 2025. – Т. 92, № 2. – С. 145-152.
180. Zaytsev S., Popov A., Zorov N., Labutin T. Measurement system for high-sensitivity LIBS analysis using ICCD camera in LabVIEW environment // J. Instrum. – 2014. – Т. 9, № 06. – С. P06010.
181. Gattacceca J., McCubbin F. M., Grossman J., Bouvier A., Bullock E., Chennaoui Aoudjehane H., Debaille V., D'Orazio M., Komatsu M., Miao B., Schrader D. L. The Meteoritical Bulletin, No. 109 // Meteorit. Planet. Sci. – 2021. – Т. 56, № 8. – С. 1626-1630.
182. Zakuskin A. S., Labutin T. A. Processing of Thomson scattering spectra for diagnostics of laser-

induced plasma // Spectrochim Acta B. – 2022. – T. 190. – C. 106394.

183. Lagerqvist A. Ultra-violet and blue bands of calcium oxide // Arkiv for Fysik. – 1954. – T. 8, № 6. – C. 83-95.

184. Pearse R. W. B. The Identification of Molecular Spectra. / Pearse R. W. B., Gaydon A. G. – London: Chapman & Hall Ltd., 1976.

185. Хьюбер К.-П. Константы двухатомных молекул. / Хьюбер К.-П., Герцберг Г.; пер. с англ. А. Ю. Волкова – М.: Мир, 1984. – 408 с.

186. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., Team N. A. NIST atomic spectra database (ver. 5.11) [электронный ресурс] – Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2024. – URL: https://physics.nist.gov/asd (дата обращения 12.11.2024)

187. Kurucz R. L., Bell B. Atomic line data Kurucz CD-ROM 23 [электронный ресурс] – Cambridge, MA: Smithsonian Astrophysicsl Observatory, 1995. – URL: https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html (дата обращения 12.11.2024)

188. Mar S., Aparicio J., De La Rosa M., Del Val J., Gigosos M., González V., Pérez C. Measurement of Stark broadening and shift of visible N II lines // J. Phys. B. – 2000. – T. 33, № 6. – C. 1169.

189. Lee G., Gommers R., Waselewski F., Wohlfahrt K., O'Leary A. PyWavelets: A Python package for wavelet analysis // J. Open Source Softw. – 2019. – T. 4, № 36. – C. 1237.

190. Zakuskin A. S., Labutin T. A. StarkML: application of machine learning to overcome lack of data on electron-impact broadening parameters // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2024. – T. 527, № 2. – C. 3139-3145.

191. Zmerli B., Ben Nessib N., Dimitrijević M. S. Temperature dependence of atomic spectral line widths in a plasma // Eur. Phys. J. D. – 2008. – T. 48, № 3. – C. 389-395.

192. Chawla N. V., Bowyer K. W., Hall L. O., Kegelmeyer W. P. SMOTE: synthetic minority over-sampling technique // J. Artif. Intell. Res. – 2002. – T. 16. – C. 321-357.

193. Friedman J. H. Stochastic gradient boosting // Comput. Stat. Data Anal. – 2002. – T. 38, № 4. – C. 367-378.

194. Arik S. Ö., Pfister T. Tabnet: Attentive interpretable tabular learning // Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence. – T. 35 –, 2021. – C. 6679-6687.

195. Akiba T., Sano S., Yanase T., Ohta T., Koyama M. Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework // Proceedings of the 25th ACM SIGKDD international conference on knowledge discovery & data mining –, 2019. – C. 2623-2631.

196. Borovička J., Spurný P. Radiation study of two very bright terrestrial bolides and an application to the comet S–L 9 collision with Jupiter // Icarus. – 1996. – T. 121, № 2. – C. 484-510.

197. Borovička J., Berezhnoy A. A. Radiation of molecules in Benešov bolide spectra // Icarus. –

2016. – T. 278. – C. 248-265.

198. Popova O. P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A., Biryukov E., Khaibrakhmanov S., Shuvalov V., Rybnov Y., Dudorov A., Grokhovsky V. I., Badyukov D. D., Yin Q.-Z., Gural P. S., Albers J., Granvik M., Evers L. G., Kuiper J., Kharlamov V., Solovyov A., Rusakov Y. S., Korotkiy S., Serdyuk I., Korochantsev A. V., Larionov M. Y., Glazachev D., Mayer A. E., Gisler G., Gladkovsky S. V., Wimpenny J., Sanborn M. E., Yamakawa A., Verosub K. L., Rowland D. J., Roeske S., Botto N. W., Friedrich J. M., Zolensky M. E., Le L., Ross D., Ziegler K., Nakamura T., Ahn I., Lee J. I., Zhou Q., Li X.-H., Li Q.-L., Liu Y., Tang G.-Q., Hiroi T., Sears D., Weinstein I. A., Vokhmintsev A. S., Ishchenko A. V., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Nagao K., Haba M. K., Komatsu M., Mikouchi T. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization // Science. – 2013. – T. 342, № 6162. – C. 1069-1073.

199. Brown P., McCausland P. J. A., Fries M., Silber E., Edwards W. N., Wong D. K., Weryk R. J., Fries J., Krzeminski Z. The fall of the Grimsby meteorite-I: Fireball dynamics and orbit from radar, video, and infrasound records // Meteorit. Planet. Sci. – 2011. – T. 46, № 3. – C. 339-363.

200. Popova O., Borovička J., Hartmann W. K., Spurný P., Gnos E., Nemtchinov I., Trigo-Rodríguez J. M. Very low strengths of interplanetary meteoroids and small asteroids // Meteorit. Planet. Sci. – 2011. – T. 46, № 10. – C. 1525-1550.

201. Borovička J., Spurný P., Brown P., Wiegert P., Kalenda P., Clark D., Shrbený L. The trajectory, structure and origin of the Chelyabinsk asteroidal impactor // Nature. – 2013. – T. 503, № 7475. – C. 235-237.

202. Johnston C. O., Stern E. C., Borovička J. Simulating the Benešov bolide flowfield and spectrum at altitudes of 47 and 57 km // Icarus. – 2021. – T. 354. – C. 114037.

203. Borovička J., Popova O. P., Golub A. P., Kosarev I. B., Nemtchinov I. V. Bolides produced by impacts of large meteoroids into the Earth's atmosphere: comparison of theory with observations. II. Benesov bolide spectra // Astron Astrophys. – 1998. – T. 337. – C. 591-602.

204. Hermann J., Grojo D., Axente E., Craciun V. Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation // Spectrochim Acta B. – 2018. – T. 144. – C. 82-86.

205. Hermann J., Axente E., Craciun V., Taleb A., Pelascini F. Evaluation of pressure in a plasma produced by laser ablation of steel // Spectrochim Acta B. – 2018. – T. 143. – C. 63-70.

206. Shabanov S. V., Gornushkin I. B. Two-dimensional axisymmetric models of laser induced plasmas relevant to laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochim Acta B. – 2014. – T. 100. – C. 147-172.

207. van Gessel A. F. H., Carbone E. A. D., Bruggeman P. J., van der Mullen J. J. A. M. Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson

scattering // Plasma Sources Sci. Technol. – 2012. – T. 21, № 1. – C. 015003.

208. Mittermayr C., Nikolov S., Hutter H., Grasserbauer M. Wavelet denoising of Gaussian peaks: a comparative study // Chemom. Intell. Lab. Syst. – 1996. – T. 34, № 2. – C. 187-202.

209. Glenzer S., Back C., Estabrook K., Kirkwood R., Wallace R., MacGowan B., Hammel B., Cid R., De Groot J. Thomson scattering from two-species laser-produced plasmas // Rev. Sci. Instrum. – 1997. – T. 68, № 1. – C. 641-646.

210. Stavropoulos P., Michalakou A., Skevis G., Couris S. Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane–air premixed flames // Spectrochim Acta B. – 2005. – T. 60, № 7-8. – C. 1092-1097.

211. Carbone E. A. D., Palomares J. M., Hübner S., Iordanova E., Van Der Mullen J. J. A. M. Revision of the criterion to avoid electron heating during laser aided plasma diagnostics (LAPD) // J. Instrum. – 2012. – T. 7, № 01. – C. C01016.

212. Dutouquet C., Hermann J. Laser-induced fluorescence probing during pulsed-laser ablation for three-dimensional number density mapping of plasma species // J Phys D Appl Phys. – 2001. – T. 34, № 23. – C. 3356.

213. Hohreiter V., Carranza J. E., Hahn D. W. Temporal analysis of laser-induced plasma properties as related to laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochim Acta B. – 2004. – T. 59, № 3. – C. 327-333.

214. Chiba R., Ishikawa Y., Hasegawa J., Horioka K. Time evolution of laser-ablation plumes and induced shock waves in low-pressure gas // Physics of Plasmas. – 2017. – T. 24, № 6.