

В.Е.Белецкий, Е.В.Седунов

(Институт аналитического приборостроения АН СССР, С.-Петербург)

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИЗУЧЕНИЮ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ НАСЫЩЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Объем и качество информации, извлекаемой из объективно доступных данных реального эксперимента, зависят не только от методов их анализа, но в значительной степени от организации эксперимента в целом. Данная статья посвящена вопросам оптимизации эксперимента по измерению кривых релаксации молекулярных систем методом насыщенного поглощения при ультракоротком лазерном возбуждении. Ее цель состоит в том, чтобы, опираясь на некоторые результаты математической теории эксперимента, предложить схемные и расчетные методы повышения точностных характеристик восстановления кривых релаксации молекулярных систем.

Физический аспект метода насыщенного поглощения

Одним из эффективных методов изучения динамики поглощения энергии лазерного излучения молекулярной системой (в жидком или твердом состоянии) и последующего восстановления термодинамического равновесия является метод насыщенного поглощения. Сущность метода в его классическом варианте состоит в следующем [1].

Лазерный импульс (рис.1) разделяется системой зеркал на два световых потока различной интенсивности. Один из них (I_1) — мощный — служит для облучения исследуемой среды, помещенной в кювету (К). Второй (I_2) — маломощный — зондирует исследуемую среду в этом же месте с задержкой во

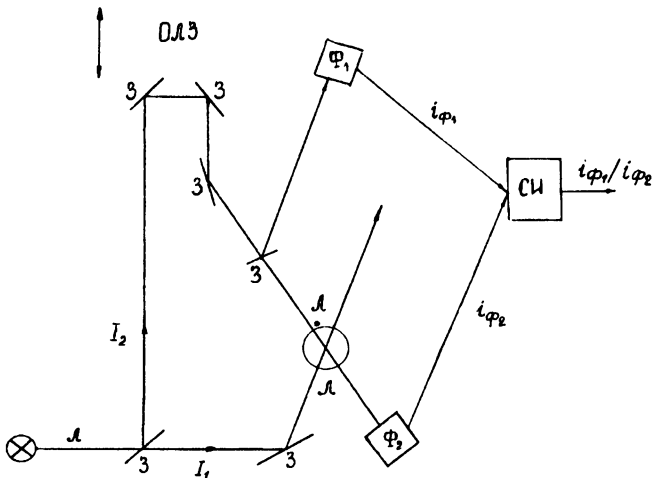


Рис. 1. Традиционная схема измерения кривой релаксации

времени, вызванной прохождением зондирующего импульса через оптическую линию задержки (ОЛЗ). Интенсивности зондирующего импульса до и после кюветы регистрируются фотоприемниками (Φ_1 и Φ_2), а отношение их токов (i_1 и i_2) принимается за информационный сигнал на выходе системы измерений (СИ).

При облучении исследуемой среды мощным импульсом I_1 лазера (Л) среда поглощает световой поток. Будем полагать, что длительностью мощного импульса лазерного возбуждения (1-10 пс) по сравнению с временем релаксации среды можно пренебречь. Типичный вид исследуемой зависимости $i_1/i_2(t)$, $t \leq t_E$ или $i_1/i_2(n)$, где n — номер зондирующего импульса, представлен на рис. 2 (t_E — время эксперимента, определяемое продолжительностью релаксации).

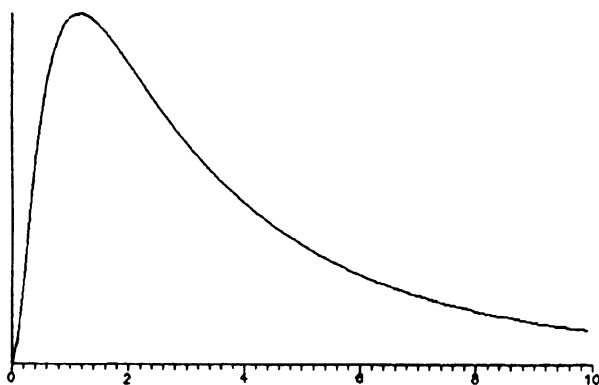


Рис. 2. Типичный вид кривой релаксации

Очевидно, что при описанной выше стандартной методике измерений число облучающих и зондирующих лазерных импульсов равно числу отсчетов, каждому из которых соответствует свой временной сдвиг относительно момента прохождения облучающего импульса через исследуемую среду.

Традиционная методика, как легко заметить, страдает рядом существенных недостатков, основные из которых состоят в том, что для ее реализации требуются следующие условия:

- облучение среды сериями близких по амплитуде мощных лазерных импульсов;
- одинаковая реакция среды на каждый из импульсов;
- неразрушаемость среды под действием заданного числа мощных лазерных импульсов;
- высокая временная стабильность геометрического положения облучающих и зондирующих импульсов в течение эксперимента.

В связи с этим очевидна актуальность разработки и оптимизации альтернативных методов измерений кривых релаксации, свободных от недостатков, вытекающих из перечисленных условий. Прежде всего заслуживают внимания методы, позволяющие сократить число лазерных импульсов (это особенно актуально для быстроразрушающихся объектов), а также повысить точность восстановления кривой релаксации.

В качестве альтернативы по отношению к стандартной методике предлагается схема измерения кривой релаксации, в основу которой положена сис-

тема формирования из одного лазерного импульса пространственно и во времени разнесенных слабых зондирующих импульсов. В этой схеме (рис. 3) ис-

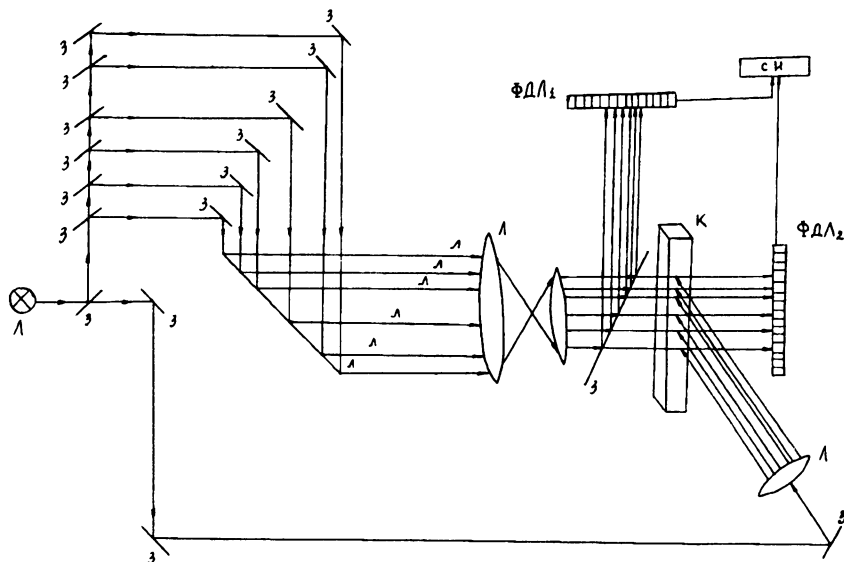


Рис. 3. Схема измерения кривой релаксации ФДЛ с одним возбуждающим импульсом

пользуется координатно-чувствительный фотоприемник в виде фотодиодной линейки (ФДЛ), а регистрация кривой релаксации происходит за один мощный возбуждающий импульс.

Постановка задачи

Общей задачей оптимизации для описанных выше двух схем измерения кривых релаксации служит задача выбора временных сдвигов зондирующих импульсов, или иначе, задача выбора расположения точек отсчетов на временной оси, при котором обеспечивается наилучшая (в некотором смысле) точность оценки исследуемой зависимости при ограничениях на число возбуждающих и число зондирующих импульсов.

Переходя к математической формулировке этой задачи, заметим, что поведение молекулярной среды при поглощении энергии лазерного излучения и восстановлении термодинамического равновесия характеризуется в методе насыщенного поглощения изменением интенсивностей зондирующих импульсов во времени на выходе системы и может рассматриваться как некоторый случайный процесс $y(t)$. Случайный характер функционирования этого объекта объясняется как внутренней стохастичностью явлений, происходящих в молекулярной структуре, так и внешним воздействием на объекты случайных возмущений (например, нестабильность лазерного излучения), а также наличием случайных ошибок измерения в фотоприемниках.

При решении данной практической задачи ограничимся рассмотрением двух наиболее простых характеристик случайного процесса $y(t)$:

математического ожидания

ковариационной функции $\eta(t) = Ey(t)$,

$$k(t, s) = E[y(t) - Ey(t)][y(s) - Ey(s)], \quad t, s \in [0, t_E].$$

Будем считать, что функция $\eta(t)$ известна с точностью до вектора линейно входящих неслучайных параметров $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m)^T$:

$$\eta(t, \theta) = \theta^T f(t) = \sum_{i=1}^m \theta_i f_i(t), \quad (1)$$

где $f(t) = (f_1(t), f_2(t), \dots, f_m(t))^T$ — вектор заданных линейно независимых на $[0, t_E]$ функций, вопрос выбора которых будет обсуждаться в следующем разделе.

К настоящему времени задача линейного оценивания неизвестного математического ожидания случайного процесса, описываемого моделью (1), по результатам измерения одной реализации исследована достаточно подробно [2]. Если способ фиксации данных характеризуется дискретным режимом измерений

$$\xi_n = \{t_1, t_2, \dots, t_n; t_i \in [0, t_E], t_i \neq t_j; 1 \leq i, j \leq n, n \geq m\}, \quad (2)$$

т.е. совокупностью точек аргумента, в которых производятся измерения реализации случайного процесса, то наилучшими линейными несмещенными оценками (дискретными марковскими оценками) вектора θ служат

$$\hat{\theta}_n = [F_n^T K_n^{-1} F_n]^{-1} F_n^T K_n^{-1} Y_n, \quad (3)$$

где $F_n = (f(t_1), f(t_2), \dots, f(t_n))^T$, $K_n = (k(t_i, t_j))_{i,j=1}^n$, $Y_n = (y(t_1), y(t_2), \dots, y(t_n))^T$. Оценкам (3) соответствует ковариационная матрица

$$D_n = D(\xi_n) = (F_n^T K_n^{-1} F_n)^{-1}. \quad (4)$$

Непосредственно из (4) следует, что точность оценивания θ , а следовательно (1), и точность восстановления $\eta(t)$ зависят от расположения точек наблюдений t_i , $1 \leq i \leq n$, при режиме ξ_n вида (2). На выбор оптимального (в некотором смысле) расположения точек наблюдений можно посмотреть с двух точек зрения:

- задана точность восстановления и требуется указать необходимое число зондирующих импульсов, и их оптимальное взаимное расположение;
- задано число зондирующих импульсов, и необходимо найти их оптимальное размещение, оценив точность приближения.

В качестве критериев оптимальности режима измерений ξ_n естественно выбрать некоторые функционалы от ковариационной матрицы $D(\xi_n)$ и решать экстремальную задачу:

$$\xi_n^* = \text{Arg inf}_{\xi_n} \Psi [D(\xi_n)], \quad (5)$$

где ξ_n^* — Ψ -оптимальный режим измерения при заданном n . Наиболее распространенными на практике критериями являются D -критерий минимума определителя ковариационной матрицы (обобщенной дисперсии): $\Psi [D(\xi_n)] = \det D(\xi_n)$ и A -критерий минимума следа ковариационной матрицы (средней дисперсии): $\Psi [D(\xi_n)] = \text{tr} D(\xi_n)$.

Описание метода

Задача Ψ -оптимального расположения зондирующих импульсов сформулирована выше (5) в виде, позволяющем непосредственно применять алгоритм численного поиска Ψ -оптимальных планов эксперимента с заданным числом точек (в нашей терминологии — режимов измерений ξ_n) для исследования случайных процессов второго порядка, разработанных в [3]. При этом не накладываются никакие специальные ограничения на вид функций $\{f_i(t)\}_{i=1}^m$ и $k(t, s)$. Этот алгоритм основан на методе замены точек и обеспечивает последовательное улучшение некоторого начального режима в ходе следующих итераций:

- 1) выбирается произвольный начальный режим ξ_n^0 с числом точек n ($n \geq m$), равным заданному;
- 2) вычисляются по формулам (3) и (4) матрицы $K(\xi_n^0)$, $K^{-1}(\xi_n^0)$, $F(\xi_n^0)$ и $D(\xi_n^0)$;
- 3) полагается $r = 0$, $i = 1$. Из режима ξ_n^r исключается точка t_i , и для полученного режима проводятся те же вычисления, что и в п. 2. Находится точка $\tilde{t}_i \in [0, t_E]$ из условия

$$\tilde{t}_i = \text{Arg sup}_t \Delta_r i(t_i, t),$$

где $\Delta_r i(t_i, t) = [\det D(\xi_n^r) - \det D(\xi_{n,i}^{r+1})] / \det D(\xi_{n,i}^{r+1})$, $\xi_{n,i}^{r+1} = \xi_n^r - 1, i + \xi(\tilde{t}_i)$. Запоминаются значения $\tilde{\Delta}_r i = \Delta_r i(t_i, \tilde{t}_i)$, t_i и \tilde{t}_i ;

4) п. 3 повторяется с заменой i на $i + 1$ до тех пор, пока i не станет равным n . Затем переход к п. 5;

5) определяется пара точек (t_i, \tilde{t}_i) такая, что $\Delta_r^* = \tilde{\Delta}_r = \sup_{1 \leq i \leq n} \tilde{\Delta}_r i$. Точка t_i перемещается в точку \tilde{t}_i , т.е. строится режим $\xi_n^{r+1} = \xi_n^r + (\xi(\tilde{t}_i) - \xi(t_i))$;

6) соответственно режиму ξ_n^{r+1} корректируются матрицы $K(\xi_n^r)$, $K^{-1}(\xi_n^r)$, $F(\xi_n^r)$ и $D(\xi_n^r)$;

7) проверяется выполнение условия $\Delta_r^* \leq \gamma$, где γ — наперед заданная точность. Если это условие не выполняется, то пп. 3-7 повторяются с заменой r на $r + 1$ и с присвоением i значения 1. Если же это условие выполнено, то найденный режим запоминается;

8) пп. 1-7 повторяются для другого начального режима ξ_n^0 . Определители ковариационных матриц для найденных режимов сравниваются между собой, и режим ξ_n^* , которому соответствует наименьшее его значение, принимается за D -оптимальный.

Аналогично может быть построена итерационная процедура и для поиска A -оптимальных режимов. При этом под $\Delta_r i(t_i, t)$ следует понимать соотношение

$$\Delta_r i(t_i, t) = [tr D(\xi_n^r) - tr D(\xi_{n,i}^{r+1})] / tr D(\xi_{n,i}^{r+1}).$$

Очевидно, что описанная итерационная процедура сходится, хотя и нельзя, вообще говоря, гарантировать достижение Ψ -оптимального n -точечного режима из произвольного начального режима ξ_n^0 . Для устранения этого недостатка в процедуре предусмотрено повторение итерационного процесса, начиная с различных режимов ξ_n^0 . При достаточно большом числе таких итераций с высокой вероятностью можно утверждать, что найденный режим

ξ_n^* соответствует Ψ -оптимальному расположению зондирующих импульсов в заданном временном интервале.

В заключение этого раздела остановимся на вопросе оптимального выбора базиса $\{f_i(t)\}_{i=1}^m$ в разложении (1). На практике в качестве системы базисных функций в задачах представления случайных процессов часто используются неспецифические аппроксимирующие системы функций (алгебраические и тригонометрические многочлены, сплайны, функции Гаусса, Лоренца, экспоненты и т.п.). Однако при неспецифической аппроксимации требуемая размерность m конечномерного пространства аппроксимации оказывается, как правило, достаточно высокой. Это приводит к плохо обусловленной системе нормальных уравнений в задаче оценивания (3), вычислительным трудностям и потерям в точности.

Стремление понизить размерность аппроксимации привело к использованию физически согласованных базисов, состоящих из собственных функций ковариационного оператора случайного процесса, т.е. к усеченному разложению Карунена—Лоэва [4]. Если ковариационная функция $k(t, s)$ задана аналитически, как в нашем случае, то в практических расчетах поступают следующим образом: вычисляется ковариационная матрица $k_V = [k(t_i, t_j)]_{i,j=1}^{\nu}$ на достаточно мелкой сетке t_1, t_2, \dots, t_ν отрезка $[0, t_E]$, а затем находятся ее собственные значения и собственные вектора.

Основное свойство разложения Карунена—Лоэва состоит в минимизации среднеквадратической систематической ошибки

$$B = \int_0^{t_E} [y(t) - E(\hat{y}(t))]^2 dt,$$

возникающей при выборе из бесконечного ряда членов разложения $\sum_{i=1}^{\infty} \theta_i f_i(t)$ лишь некоторого конечного и наиболее информативного их числа $\sum_{i=1}^m \hat{\theta}_i \hat{f}_i(t)$,

причем

$$B = \sum_{i=m+1}^{\infty} \lambda_i,$$

где λ_i , $1 \leq i < \infty$ — собственные значения ковариационного оператора, упорядоченные по убыванию: $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > 0$ (в нашем случае верхний индекс суммирования равен ν). В этом смысле разложение Карунена—Лоэва дает наиболее экономичное представление и является предпочтительным в условиях априорной неопределенности о структуре модели.

Численные результаты

Проиллюстрируем приведенные выше теоретические рассуждения практическими расчетами при следующих исходных данных:

- ковариационная функция $k(t, s) = \exp(|t - s|)$;
- временной интервал $[0, t_E] = [0, 1]$;
- критерий оптимальности — D -критерий;
- размерность равномерной сетки на $[0, 1]$ $\nu = 20$.

На рис. 4 показана зависимость систематической ошибки приближения

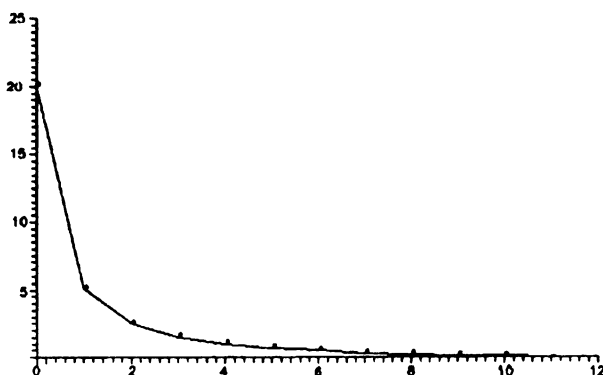


Рис. 4. Зависимость систематической ошибки приближения кривой релаксации от числа членов разложения Карунена-Лозва

кривой релаксации $B = \sum_{i=mt+1}^{20} \lambda_i$ от числа членов в разложении Карунена-Лозва.

Из ее вида следует, что наиболее информативными являются первые четыре члена разложения, и достаточно хорошей аппроксимации соответствует $m = 4$.

Для уменьшения случайной ошибки восстановления кривой релаксации воспользуемся алгоритмом, описанным в предыдущем разделе, с целью D -оптимального размещения n ($n \geq m = 4$) зондирующих импульсов на временной оси. За исходный режим ξ_n^0 примем эквидистантное расположение зондирующих импульсов на $[0, 1]$:

$$\xi_n^0 = \left(\frac{1}{2n}, \frac{3}{2n}, \dots, \frac{2n-3}{2n}, \frac{2n-1}{2n} \right),$$

а выигрыш в точности, доставляемый D -оптимальным режимом, будем характеризовать отношением

$$\chi = \left[\det D(\xi_n^0) / \det D(\xi_n^*) \right]^{1/m}.$$

Результаты расчетов, сведенные в таблицу, убедительно свидетельствуют, что оптимальное расположение зондирующих импульсов может существовать.

Сравнение эквидистантного и оптимального расположения зондирующих импульсов по D -критерию

n	6	7	8	9	10	11	12	13
χ	1.957	3.327	2.319	1.526	1.750	3.707	3.530	2.125

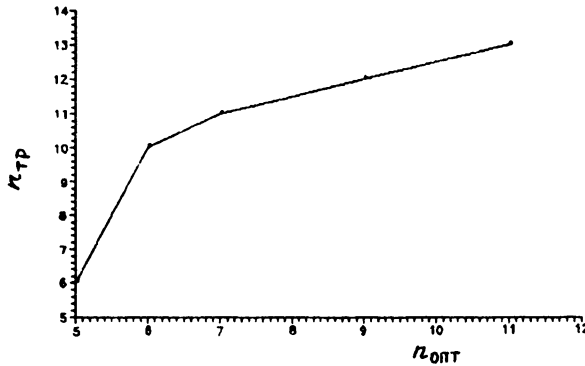


Рис. 5. Соотношение между числом зондирующих импульсов в оптимальной ($n_{\text{опт}}$) и традиционной ($n_{\text{тр}}$) методиках

венно улучшить точность восстановления кривой релаксации по сравнению с их эквидистантным расположением. Например, при $n = 7$

$$\xi_n^0 = (0.071, 0.214, 0.357, 0.500, 0.643, 0.786, 0.929) ,$$

$$\xi_n^* = (0.000, 0.071, 0.200, 0.214, 0.550, 0.750, 0.800) ,$$

$$\det D(\xi_n^0) = 1.208, \det D(\xi_n^*) = 9.862 \cdot 10^{-3}, \chi = 3.327 .$$

В то же время, при заданной точности восстановления эквидистантное расположение требует по сравнению с оптимальным большего числа зондирующих импульсов (рис. 5), что в традиционной методике означает экономию такого же числа облучающих импульсов.

Подводя краткие итоги сказанному, отметим основные моменты:

предложенная схема эксперимента по изучению релаксации энергии возбуждения молекулярных систем методом насыщенного поглощения позволяет зарегистрировать кривую релаксации за один облучающий импульс лазера, что особенно важно для быстроразрушающихся структур, когда традиционная методика неприменима;

поставленная и решенная задача оптимального расположения зондирующих импульсов имеет отношение не только к предложенной методике, но и к традиционной;

проведенные расчеты показывают, что эквидистантное расположение зондирующих импульсов, как правило, не оптимально, и можно получить существенный выигрыш в точности восстановления кривой релаксации, если использовать предложенные методы оптимизации;

разработанная методика в силу своей общности может найти применение при анализе динамики физических процессов и в других аналитических приёмах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сверхкороткие световые импульсы*. Под ред. С. Шапиро. -М.: Мир, 1981.- 479 с.
2. *Андерсон Т. Статистический анализ временных рядов*. -М.: Мир, 1976.- 755 с.
3. *Бримкулов У.Н., Круг Г.К., Саванов В.Л. Планирование эксперимента при исследовании случайных полей и процессов*. -М.: Наука, 1986. - 153 с.
4. *Фукунага К. Введение в статистическую теорию распознавания образов*. -М.: Наука, 1979. - 386 с.

Рукопись поступила 04.05.91