

Исследование единственности и устойчивости решения обратной задачи флуориметрии насыщения

И.В.Бойчук, Т.А.Доленко, А.Р.Сабиров, В.В.Фадеев, Е.М.Филиппова

Методом компьютерного моделирования исследованы единственность и устойчивость решений двух- и трехпараметрических обратных задач нелинейной флуориметрии (флуориметрии насыщения) сложных органических соединений. Основное внимание уделено практической устойчивости таких задач к шумам входных данных и к изменению модели. Показано, что использование техники искусственных нейронных сетей (в том числе с их тренировкой на зашумленных входных данных) позволяет обеспечить устойчивость решений в реальных экспериментальных условиях.

Ключевые слова: нелинейная флуориметрия, насыщение, обратные задачи, устойчивость, единственность.

Введение

Данная работа была инициирована исследованиями в области лазерной диагностики сложных органических соединений (СОС) в водных средах [1, 2]. В то же время проблема единственности и устойчивости обратных задач нелинейной лазерной флуориметрии (флуориметрии насыщения) представляет значительно более широкий интерес. Флуориметрия широко используется для диагностики органических соединений в водной среде [1–4], хотя и сталкивается с рядом трудностей, одной из которых является проблема идентификации СОС. В ряде случаев эту проблему невозможно решить в рамках только феноменологического подхода, т. е. имея в распоряжении лишь спектры – излучения, возбуждения флуоресценции и даже полные спектры люминесценции, – несмотря на то, что эти спектры и дают большой объем информации.

В качестве наиболее убедительного подтверждения сказанного можно привести спектры флуоресценции гумусового вещества, в той или иной концентрации присутствующего во всех природных водах [3], водопроводной воде и даже (в следовых количествах) в очищенной технологической воде, используемой в микроэлектронике. Хотя состав гумусового вещества в общем случае различен для разных сред (в частности, меняется соотношение гуминовых и фульвокислот), его спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции (широкие бесструктурные полосы) практически неразличимы [3], что существенно ограничивает возможности традиционной («линейной») флуориметрии в диагностике этого важнейшего компонента водных сред.

Аналогичные препятствия часто возникают при флуоресцентной диагностике *in situ* нефтяных загрязнений водных сред, особенно в тех случаях, когда их флуоресцентный вклад меньше вклада гумусового вещества. Одним из путей увеличения информативных возможностей флуориметрии является переход к нелинейному режиму,

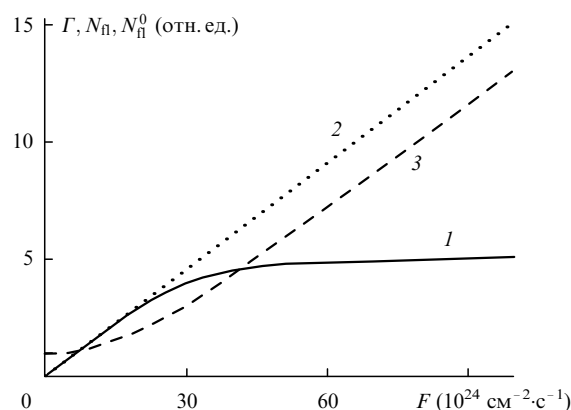


Рис.1. Зависимости числа фотонов флуоресценции N_n (1), N_n^0 (2) и фактора насыщения Γ (3) от плотности потока возбуждающего излучения F .

когда в дополнении к традиционным флуоресцентным параметрам (положение и форма полосы флуоресценции, время затухания и др.) могут быть определены молекулярные фотофизические параметры флуорофоров – сечения поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресцирующих молекул, константы скоростей внутримолекулярных переходов и межмолекулярного переноса энергии возбуждения, которые могут быть использованы для диагностики органических примесей [1–4].

Важно подчеркнуть, что на этом пути решаются не только прикладные задачи диагностики органических комплексов, но и фундаментальные проблемы: устанавливаются механизмы фотофизических процессов (на молекулярном уровне) при взаимодействии лазерного излучения с СОС, выявляется природа полос флуоресценции, изучаются генезис и трансформация органики. При этом указанные параметры необходимо измерять *in vivo*. Такую диагностику, основанную на определении важнейших фотофизических параметров СОС, можно осуществить с помощью нелинейной флуориметрии [1, 2, 4–6].

Насыщением флуоресценции при мощном лазерном возбуждении [6] принято называть нелинейную зависимость числа фотонов флуоресценции N_n от плотности

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 19 ноября 1999 г.

потока фотонов F возбуждающего излучения (рис.1). Кривые насыщения флуоресценции могут быть построены в различных представлениях: $N_{\text{fl}}(F)$, $\Gamma(F)$ и др., где Γ – фактор насыщения флуоресценции, определяемый из соотношения

$$\Gamma(F) = \frac{N_{\text{fl}}^0}{N_{\text{fl}}};$$

N_{fl} – реальное число фотонов флуоресценции; N_{fl}^0 – число фотонов флуоресценции, которые были бы испущены, если бы насыщение отсутствовало, т. е. сохранялась бы линейная зависимость N_{fl} от F (рис.1).

Причин для насыщения флуоресценции органических молекул может быть несколько: динамическое обеднение основного состояния молекул, интеркомбинационная конверсия, поглощение на возбужденных состояниях, межмолекулярные взаимодействия типа синглет-синглетной (ss) аннигиляции и т. д. Очевидно, что параметры кривой насыщения определяются фотофизическими характеристиками молекулы и, следовательно, эти характеристики могут быть найдены из кривых насыщения. Решение такой обратной задачи положено в основу нелинейной флуориметрии как метода спектрального анализа флуоресцирующих атомов и молекул.

1. Обратные задачи флуориметрии насыщения

Как указывалось выше, обратная задача флуориметрии насыщения состоит в определении молекулярных фотофизических параметров из функции флуоресцентного отклика (кривой насыщения) в рамках рассматриваемой модели. Математическая формулировка такой задачи дана в работе [8], где сделано заключение о ее корректности по Тихонову [9], т. е. о единственности и устойчивости решения на некотором выбранном множестве решений, причем имелись в виду теоретические единственность и устойчивость.

В нашей обратной задаче флуориметрии насыщения фотофизическая модель включала в себя следующие процессы: поглощение света, излучательную и безызлучательную релаксацию, интеркомбинационную конверсию, межмолекулярные взаимодействия [8]. Переходами из триплетного состояния в основное синглетное состояние мы пренебрегли, ограничившись рассмотрением задач, в которых длительность импульса лазерного возбуждения $t_p \approx 10^{-8}$ с, что значительно меньше времени жизни триплетного состояния.

Мы не рассматривали также поглощение излучений накачки и флуоресценции молекулами в возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) состояниях и многофотонное поглощение, хотя некоторые из этих процессов (но не все и не во всех случаях) могут оказать влияние на кривые насыщения флуоресценции, что требует специального рассмотрения при выборе объекта и условий эксперимента.

В соответствие с выбранной моделью фотофизических процессов в органических молекулах можно записать систему кинетических уравнений для населенностей n_1 , n_2 и n_3 энергетических состояний S_0 , T_1 и S_1 :

$$\frac{\partial n_1(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -F(t, \mathbf{r})\sigma_{13}n_1(t, \mathbf{r}) + (K_{31} + K'_{31})n_3(t, \mathbf{r}) + \gamma n_3^2(t, \mathbf{r}),$$

$$\frac{\partial n_2(t, \mathbf{r})}{\partial t} = K_{32}n_3(t, \mathbf{r}),$$

$$\frac{\partial n_3(t, \mathbf{r})}{\partial t} = F(t, \mathbf{r})\sigma_{13}n_1(t, \mathbf{r}) - (K_{31} + K'_{31})n_3(t, \mathbf{r}) \quad (1)$$

$$- K_{32}n_3(t, \mathbf{r}) - \gamma n_3^2(t, \mathbf{r}),$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_0,$$

где $F(t, \mathbf{r}) = F_0 f(t/t_p) g(r/r_0)$ – плотность потока фотонов возбуждающего излучения; r_0 – радиус лазерного пучка; $f(t/t_p)$ и $g(r/r_0)$ – временное и пространственное распределения лазерного излучения; $\mathbf{r} = (x, y)$ и z – координаты, направленные поперек и вдоль распространения лазерного излучения соответственно; σ_{13} – сечение поглощения возбуждающего излучения; $K_3 = K_{31} + K'_{31} + K_{32}$; K_{31} и K'_{31} – скорости излучательных и безызлучательных переходов из S_1 - в S_0 -состояние; K_{32} – скорость перехода $S_1 \rightarrow T_1$; γ – константа скорости ss-аннигиляции; n_0 – концентрация флуоресцирующих молекул; γn_3 – скорость ss-аннигиляции; γn_0 – максимальная скорость ss-аннигиляции.

Путем аналитического или численного решения системы уравнений (1) можно найти населенность первого возбужденного уровня n_3 и число фотонов флуоресценции N_{fl} из объема $V = Sl$ (S – площадь сечения пучка, l – толщина слоя, из которого регистрируется отклик среды):

$$N_{\text{fl}} = K_{31} \int_0^\infty dt \int_S d\mathbf{r} \int_0^l dz n_3(t, \mathbf{r}, z). \quad (2)$$

С помощью соотношений (1) и (2) можно получить теоретические кривые насыщения флуоресценции, необходимые для решения обратной задачи.

Как видно из (1), (2), кривая насыщения флуоресценции зависит от следующих фотофизических параметров: 1) сечения поглощения σ_{13} ; 2) времени жизни молекулы в возбужденном S_1 -состоянии $\tau_3 = K_3^{-1}$; 3) квантового выхода молекул в нижнее триплетное состояние $S_1 \rightarrow T_1$ $\eta_T = K_{32}/K_3$; 4) константы скорости ss-аннигиляции γ . Предполагается, что временное и пространственное распределения лазерного излучения $f(t/t_p)$ и $g(r/r_0)$, также влияющие на форму кривой, известны. Таким образом, выбранная нами модель фотофизических процессов приводит к четырехпараметрической обратной задаче флуориметрии насыщения, решением которой являются параметры σ_{13} , τ_3 , η_T и γn_0 .

В настоящее время, как показали наши предыдущие исследования [6], удовлетворительную точность (для реальных экспериментальных погрешностей входных данных) удается получить для одно-, двух- и трехпараметрических задач. Именно для них и будет выполнен анализ единственности и устойчивости. Можно ожидать, что в будущем удастся повысить размерность решаемых обратных задач. Однако более продуктивным является подход, основанный на различных приемах понижения размерности задачи (введение обобщенных параметров, поэтапное решение задач с искусственно пониженной размерностью и т. д.)

Важным этапом в решении обратных задач является доказательство единственности и устойчивости решений.

Кроме теоретических, необходимо исследовать практические единственность и устойчивость. Теоретически устойчивое решение задачи может стать неустойчивым при некоторых конечных (а не малых) отклонениях входных данных от точной зависимости, описывающей выбранную модель процесса; при этом решение может отклониться от истинного весьма значительно. Такая неустойчивость называется практической, ибо она может возникнуть в реальном (и численном) эксперименте.

Можно указать две основные причины отклонения входных данных от «модельной» кривой насыщения флуоресценции: неправильный выбор модели фотофизических процессов (например, неучет каких-то физических процессов в молекулах, неверные значения фиксированных параметров, в том числе распределений $f(t/t_p)$ и $g(r/r_0)$ и т. д.) и большие шумы входных данных (т. е. погрешности измерения кривых насыщения).

По-видимому, может быть введено понятие порога практической неустойчивости – отклонения исходных данных, при которых решение сильно отличается от решения «идеальной» теоретической задачи. В качестве признака практической неустойчивости нами был выбран выход решения за пределы заранее установленного диапазона изменения искоемых параметров.

Практическая единственность означает, что входным данным, определенным с некоторой погрешностью, соответствует единственный набор определяемых параметров, удовлетворяющий критерию практической устойчивости. Если задача практически неустойчива, то ее решение заведомо неединственно или не существует. Таким образом, вопрос о практической устойчивости является ключевым. Он имеет особое значение в обратных задачах нелинейной флуориметрии СОС, поскольку специфика и сложность этих задач заключается в том, что форма кривых насыщения имеет плавный характер, без каких-либо особенностей (экстремумов, перегибов и т. д.), и ее «чувствительность» к фотофизическим параметрам невелика [2, 6].

Следует также отметить, что практическая устойчивость существенно зависит от алгоритма решения обратной задачи. Приведенные в [2, 5, 6, 10] результаты решения обратных задач флуориметрии насыщения СОС с помощью различных алгоритмов позволяют предположить, что наибольшую практическую устойчивость обеспечивают алгоритмы, основанные на методе искусственных нейронных сетей (ИНС) [11]. В настоящей работе исследовалась практическая устойчивость решения обратной задачи флуориметрии насыщения с помощью ИНС.

Для решения нашей задачи использовался трехслойный перцептрон [11] с 16 нейронами в скрытом слое. ИНС тренировалась на модельных кривых насыщения, рассчитанных для фотофизических параметров со следующими диапазонами их изменения: $\sigma_{13} = 10^{-17} - 10^{-16}$ см², $\tau_3 = 1 - 10$ нс, $\eta_T = 10^{-2} - 10^{-1}$, $\gamma n_0 = 10^7 - 10^9$ с⁻¹. Принятые диапазоны изменения параметров характерны для растворов красителей и родственных им соединений с концентрацией $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л.

Нами использовались два варианта тренировки нейросетей – на незашумленных и зашумленных кривых. В первом случае [6] при тренировке и тестировании сети предъявлялись теоретически рассчитанные «идеальные» кривые насыщения. Как показано в [6], предъявление такой сети кривых с экспериментальными погрешностями

чревато возникновением практической неустойчивости уже при низких шумах. В связи с этим нами был использован метод тренировки ИНС на входных данных с шумами – в процессе обучения наряду с «идеальными» сети предъявлялись зашумленные кривые насыщения. Зашумление кривых производилось генератором случайных чисел с равномерным распределением. При этом задавались максимальные шумы, а сети предъявлялись кривые, для которых амплитуда шума выбиралась случайным образом от нуля до максимальной.

Критерием оценки качества сети и среднеквадратичной погрешности восстановления параметров является коэффициент множественной детерминации

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \tilde{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}, \quad (3)$$

где $y_i, \tilde{y}_i, \bar{y}$ – истинное, предсказанное и среднее значения определяемого параметра соответственно в выбранном диапазоне его изменения.

В нашем случае имела четкая корреляция между коэффициентом R^2 и среднеквадратичной погрешностью восстановления параметров: спад R^2 до нуля приблизительно соответствовал среднеквадратичным погрешностям восстановления параметров, сравнимым с диапазоном их изменения. Это позволило в данном случае использовать параметр R^2 в качестве показателя практической устойчивости решения задачи данным методом, а $R^2 = 0$ принять за порог практической неустойчивости решения обратной задачи.

2. Единственность решения обратной задачи флуориметрии насыщения

Строгое доказательство единственности решения рассматриваемой обратной задачи выполнено в работе [8] для представления кривой насыщения в виде $N_{fl}(F)$ и прямоугольного пространственно-временного распределения интенсивности возбуждающего излучения. Хотя мы не доказывали единственность представления для $\Gamma(F)$, при качественном сравнении нашей ситуации с задачей [8] можно предположить единственность решений в случаях, когда удается получить аналитическое выражение для фактора насыщения $\Gamma(F)$. К сожалению, получить аналитическое выражение для $\Gamma(F)$ в случае произвольного пространственно-временного распределения невозможно. Таким образом, проверку единственности восстановления трех параметров ($\sigma_{13}, \tau_3, \gamma n_0$) при произвольном временном и прямоугольном пространственном распределении мы провели с помощью численного решения обратной задачи методом ИНС.

Нейронной сети, натренированной на незашумленных кривых, были предъявлены три кривые насыщения, различающиеся в каждой точке не более чем на 0.5 % (т. е. «на глаз» практически совпадающие). Эти кривые были рассчитаны для различных наборов параметров $\{\alpha, \sigma_{13}, \gamma n_0\}$, где $\alpha = \tau_3/t_p$ (строки «истинных» параметров в табл.1). Результаты предъявления кривых насыщения нейронной сети представлены в строках с шумами 0 и 1 % в табл.1, из которой видно, что сеть различила эти кривые (как незашумленные, так и с шумами 1 %) и восстановила фотофизические параметры с погрешностью не более 19 % (см. столбец «среднеквадратичное откло-

Табл.1. Одновременное определение трех фотофизических параметров методом ИНС из модельных кривых насыщения.

Номер кривой насыщения	Шумы (%)	τ_3 (нс)	Среднеквадратичное отклонение (%)	σ_{13} (см ²)	Среднеквадратичное отклонение (%)	γn_0 (с ⁻¹)	Среднеквадратичное отклонение (%)
1	Истинные	10		$2.28 \cdot 10^{-17}$		$2.97 \cdot 10^8$	
	0	9.7	11.9	$1.7 \cdot 10^{-17}$	15	$2.31 \cdot 10^8$	12.27
	1	8.8	17.6	$2.31 \cdot 10^{-17}$	18.6	$2.64 \cdot 10^8$	14
2	Истинные	6		$3.8 \cdot 10^{-17}$		$3.8 \cdot 10^8$	
	0	6.3	11.9	$4.2 \cdot 10^{-17}$	15	$4.4 \cdot 10^8$	12.27
	1		17.6	$2.28 \cdot 10^{-17}$	18.6	$2.97 \cdot 10^8$	14
3	Истинные	4		$5.7 \cdot 10^{-17}$		$4.88 \cdot 10^8$	
	0	3.9	11.9	$6.4 \cdot 10^{-17}$	15	$5.9 \cdot 10^8$	12.27
	1	3.4	17.6	$6.8 \cdot 10^{-17}$	18.6	$6 \cdot 10^8$	14

нение)), что значительно меньше различий в заданных исходных параметрах. Отметим, что чрезвычайно малое различие кривых насыщения для наборов, казалось бы, сильно различающихся параметров связано в данном случае с тем, что во всех трех примерах произведение $\tau_3 \sigma_{13}$ одинаково, а параметр γn_0 ненамного превышает параметр τ_3^{-1} и, следовательно, действующие (а не максимальные) скорости ss-аннигиляции γn_3 меньше скорости τ_3^{-1} .

Этот пример является иллюстрацией (но не строгим доказательством) теоретической единственности решения обратной задачи. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности метода ИНС в решении обратных задач. Еще раз продемонстрировано уникальное свойство ИНС: их способность обучаться на примерах и не просто запоминать, а обобщать предоставленную информацию, выявлять скрытые закономерности, чтобы затем успешно распознавать образы.

3. Устойчивость решения обратной задачи флуориметрии насыщения

Как уже отмечалось выше, реальные кривые насыщения флуоресценции отличаются от расчетных («модельных») кривых из-за случайных погрешностей при измерениях и возможного отклонения фотофизических процессов от выбранной модели. В численных экспериментах шумы моделируются генератором случайных чисел, выдающим числа равномерно в заданном диапазоне (амплитуда шума). Будем называть моделью совокупность варьируемых и фиксированных параметров, а также параметров возбуждающего излучения. При исследовании устойчивости решения к модели будут рассмотрены различные варианты изменения последней.

3.1. Исследование устойчивости решения обратной задачи нелинейной флуориметрии к шумам входных данных

С помощью метода ИНС были решены две двухпараметрические ($\{\sigma_{13}, \tau_3, K_{32} = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}, \gamma n_0 = 0\}$ и $\{\sigma_{13}, \tau_3, K_{32} = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}, \gamma n_0 = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}\}$) и две трехпараметрические ($\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T, \gamma n_0 = 0\}$ и $\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T = 0, \gamma n_0\}$) задачи. При расчете кривых использовались следующие распределения лазерного импульса по времени и пространству:

$$f(\tau) = \frac{1}{\ln 2} \frac{\tanh(2\tau)}{\cosh^2 \tau}, \quad g(r) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp[-(4 \ln 2) \rho^2],$$

где $\tau = t/t_p$; $\rho = r/r_0$.

Результаты расчетов показали, что для двухпараметрических задач порог практической неустойчивости решений при тренировке ИНС на незашумленных кривых достигается при шумах входных данных 10 % для обоих параметров. Для трехпараметрических задач порог практической неустойчивости заметно снижается и для параметра σ_{13} достигается при шумах входных данных 1 и 3 % для двух других параметров. На рис.2 иллюстрируются эти результаты.

Метод ИНС оказывается более эффективным, если нейронная сеть тренируется на зашумленных кривых насыщения флуоресценции. Для каждой из двух- и трехпараметрических задач были натренированы сети с максимальными шумами входных данных при тренировке, составлявшими 10, 50 и 100 %. Некоторые результаты применения ИНС (с шумами при тренировке 10 и 50 %) представлены на рис.2. Видно, что тренировка на зашумленных данных существенно повышает порог неустойчивости решения обратных задач.

В полученных результатах четко прослеживается закономерность: при большем шуме входных данных во время тренировки нейросети хуже восстанавливаются параметры из незашумленных кривых насыщения и лучше – из зашумленных. Коэффициент множественной детерминации вместо монотонного спада теперь имеет максимум при некотором шуме предъявляемых кривых насыщения. При этом шумы входных данных, при которых коэффициент R^2 максимален, тем больше, чем больше шумы при тренировке.

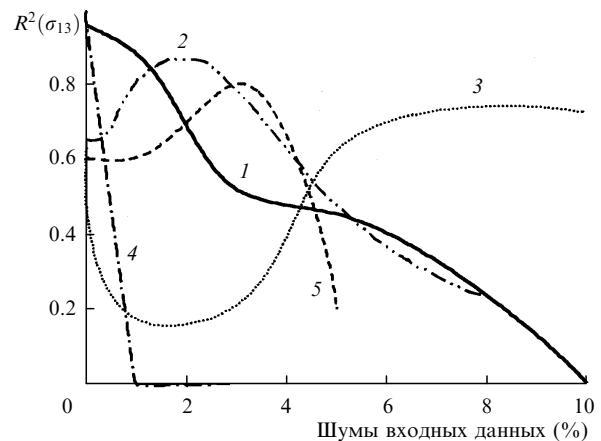


Рис.2. Зависимости коэффициента множественной детерминации (для параметра σ_{13}) от шумов кривых насыщения флуоресценции для двухпараметрической $\{\sigma_{13}, \tau_3, K_{32} = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}, \gamma n_0 = 0\}$ (1–3) и трехпараметрической $\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T, \gamma n_0 = 0\}$ (4, 5) задач; шумы при тренировке 0 (1, 4), 10 (2) и 50% (3, 5).

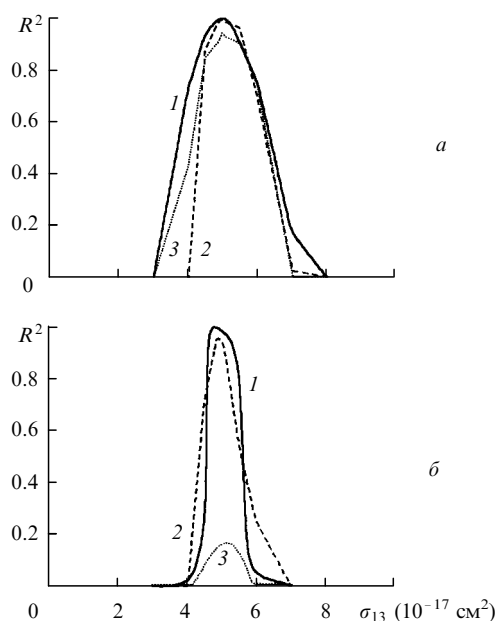


Рис.3. Зависимости коэффициента множественной детерминации R^2 для τ_3 (а) и K_{32} (б) от параметра σ_{13} , определяющего модель фотофизических процессов, при тренировке нейронной сети с $\sigma_{13} = 5 \cdot 10^{-17}$ см² и шумах входных данных 0 (1), 1 (2) и 3 % (3)

Как видно из представленных результатов (рис.2), тренировка ИНС на кривых с шумами позволяет повысить порог устойчивости решения обратных задач к шумам входных данных для двухпараметрических задач до $\sim 15\%$, для трехпараметрических – до $\sim 5\%$, что соответствует типичным погрешностям реального эксперимента. Следовательно, если есть предварительная информация о погрешностях входных данных, то возможна тренировка сети, оптимизированная именно к таким шумам.

3.2. Исследование устойчивости решения обратной задачи нелинейной флуориметрии к изменению модели

Сначала мы рассматривали практическую устойчивость решения задачи к изменению одного из параметров модели. Решались следующие двухпараметрические задачи: $\{\sigma_{13} = \text{const}, \tau_3, \eta_T, \gamma n_0 = 0\}$, $\{\sigma_{13}, \tau_3 = \text{const}, \eta_T, \gamma n_0 = 0\}$, $\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T = \text{const}, \gamma n_0 = 0\}$, $\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T = 0, \gamma n_0 = \text{const}\}$.

Для решения этих задач использовался метод ИНС с тренировкой сетей на незашумленных входных данных. Далее были рассчитаны наборы кривых насыщения флуоресценции, в которых фиксированный параметр последовательно принимал значения из всего диапазона его изменения. Натренированным сетям предъявлялись эти наборы с шумами 0, 1 и 3 %. Некоторые из полученных зависимостей коэффициента множественной детерминации R^2 от параметра σ_{13} , определяющего модель (принимающего фиксированные значения в нашем случае), представлены на рис.3.

Эти зависимости имеют вид резонансных кривых с максимумом при том значении параметра, для которого была натренирована сеть. В соответствии с полученными результатами в случаях, когда фиксированными параметрами модели являются σ_{13} и τ_3 , практическая неустойчивость решения возникает при отклонении этих параметров от истинных на 30 %. В моделях, определяемых параметрами η_T и γn_0 , практическая неустойчивость решения возникала при существенно больших отклонениях

Табл.2. Среднеквадратичные погрешности определения параметров σ_{13} , τ_3 и η_T при решении двух- и трехпараметрических задач с использованием ИНС, натренированных на незашумленных входных данных.

Шум (%)	Двухпараметрическая задача		Трехпараметрическая задача		
	$\delta\sigma_{13}$ (%)	$\delta\tau_3$ (%)	$\delta\sigma_{13}$ (%)	$\delta\tau_3$ (%)	$\delta\eta_T$ (%)
0	13	14	12.3	16	18
1	13	18	13	19	21
3	14.8	20	–	21	–

этих параметров от тех их значений, на которых была натренирована сеть. Такого результата и следовало ожидать, т. к. в выбранных нами диапазонах изменения σ_{13} , τ_3 , η_T и γn_0 параметры σ_{13} и τ_3 в большей степени, чем η_T и γn_0 , влияют на форму кривых насыщения.

К сожалению, определение коэффициента множественной детерминации R^2 возможно лишь в численных экспериментах, когда может быть рассчитано много кривых с известными параметрами. Однако полученные результаты исследования устойчивости решения обратных задач к изменению модели могут быть использованы для правильного выбора модели фотофизических процессов и в реальном эксперименте. Если экспериментальную кривую насыщения флуоресценции какого-либо органического соединения предъявить множеству нейронных сетей, натренированных для различных моделей (с различным числом варьируемых и фиксированных параметров), то в силу резонансных свойств устойчивости решения более «разумный» ответ (более разумные определяемые параметры) даст нейросеть, натренированная для модели, наиболее близкой к модели физических процессов в этом органическом соединении.

Другой способ изменения модели – увеличение числа определяемых параметров. Сначала рассматривалась двухпараметрическая обратная задача $\{\sigma_{13}, \tau_3, \eta_T = 0, \gamma n_0 = 0\}$. Затем к этой модели в качестве неизвестного добавлялся либо параметр η_T , либо параметр γn_0 . По физическим соображениям учет нового параметра не должен влиять на имевшиеся параметры и точность их определения. При добавлении квантового выхода в триплетное состояние η_T или скорости ss-аннигиляции γn_0 показателем устойчивости решения к изменению модели является неизменность параметров σ_{13} и τ_3 и точности их восстановления, определенные из двухпараметрической модели.

Как видно из представленных в табл.2 результатов, качество восстановления параметров σ_{13} и τ_3 в трехпараметрической задаче (при добавлении η_T) осталось достаточно высоким. Это свидетельствует об устойчивости решения обратных задач флуориметрии насыщения к изменению модели, обусловленному добавлением параметров.

Заключение

Проведенный в данной работе анализ результатов исследования единственности и устойчивости решения обратных задач флуориметрии насыщения органических соединений показал, что при использовании современных математических методов имеются широкие возможности в определении фотофизических параметров из кривых насыщения с достаточно высокой точностью. Отметим, что в рамках одного метода (и, следовательно, на

одной аппаратуре – лазерном спектрометре для флуориметрии насыщения) определяются одновременно 2–3 (а в будущем, возможно, и больше) фотофизических параметра, для измерения которых традиционными методами требуются различные приборы. Таким образом, флуориметрия насыщения является принципиально новым подходом во флуоресцентной диагностике сложных органических соединений, открывающим новые возможности в решении прикладных задач диагностики органических комплексов, а также в решении многих фундаментальных проблем, касающихся механизмов фотофизических процессов. Полученные в работе результаты еще раз подтверждают известный постулат теории обратных задач [9], гласящий, что успех в решении таких задач в большой степени зависит от объема априорной информации.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-02-17946), Программы «Фундаментальная спектроскопия» Министерства науки РФ и ФЦП «Интеграция» (УНЦ «Фундаментальная оптика и спектроскопия»).

1. Fadeev V.V. *Proc. SPIE*, **1922**, 410 (1992).
2. Фадеев В.В. *Вест. Моск. ун-та. Сер. III*, № 4, 49 (1998).
3. Карабашев Г.С. *Флуоресценция в океане* (Л., Гидрометеиздат, 1987).
4. Patsaeva S., Barbini R., Fantoni R., Palucci A., Reuter R. *Proc. III*

EARSEL Workshop on Lidar Remote Sensing of Land and Sea (Estonia, Tallinn, 1977, p.35).

5. Фадеев В.В., Чекалюк А.М., Чубаров В.В. *ДАН СССР*, **262**, 338, (1982).
6. Фадеев В.В., Доленко С.А., Доленко Т.А., Увенков Я.В., Филиппова Е.М., Чубаров В.В. *Квантовая электроника*, **24**, 571 (1997).
7. Лакович Дж. *Основы флуоресцентной спектроскопии* (М., Мир, 1986).
8. Доленко Т.А., Козырева О.В., Попов К.В., Тихонравов А.В., Фадеев В.В. В сб. *Физическая экология* (М., изд-е физфака МГУ, 1998, № 3, с. 101).
9. Тихонов А.Н., Дмитриев В.И., Гласко В.Б. *Математические методы в разведке полезных ископаемых* (М., Знание, 1983).
10. Серов Н.Я., Фадеев В.В., Чекалюк А.М. *Вест. Моск. ун-та. Сер. III*, № 5, 48 (1992).
11. Lippman R.P. *IEEE ASSP Magazine*, **3**, № 4, 4 (1987).

I.V.Boichuk, T.A.Dolenko, A.R.Sabirov, V.V.Fadeev, E.M.Filippova. Study of the uniqueness and stability of solutions of the inverse problem in saturation fluorimetry.

The uniqueness and stability of solutions of two- and three-parameter inverse problems in nonlinear fluorimetry (saturation fluorimetry) of complex organic compounds are studied by computer simulations. The main attention is paid to a practical stability of such problems with respect to the input data noise and variations in the model. The use of the technique of artificial neural networks (including their training on noisy input data) provides the solution stability under real experimental conditions.