

# Лазерная флуориметрия смесей сложных органических соединений с использованием искусственных нейронных сетей

С.А.Доленко\*, И.В.Гердова\*\*, Т.А.Доленко\*\*, В.В.Фадеев\*\*

*Показаны новые возможности лазерной флуориметрии, обусловленные применением алгоритмов решения обратных задач, использующих технику искусственных нейронных сетей. Тремя методами лазерной флуориметрии анализируется двухкомпонентная смесь сложных органических соединений. Упомянутые методы – это прямой анализ полосы флуоресценции, кинетическая флуориметрия (в случае, когда длительности лазерного импульса и строб-импульса приемника сравнимы со временами затухания флуоресценции или превышают их) и флуориметрия насыщения. Численные эксперименты показали, что использование в этих методах искусственных нейронных сетей обеспечивает высокую практическую устойчивость решения обратных задач и позволяет достичь высоких чувствительности и точности определения флуоресцентного вклада компонентов и определения молекулярных фотофизических параметров, которые могут быть использованы для идентификации компонентов.*

**Ключевые слова:** нелинейная флуориметрия, кинетическая спектроскопия, сложные органические соединения, обратные задачи, искусственные нейронные сети.

## 1. Введение

Флуориметрия является эффективным методом исследования сложных органических соединений (СОС) [1]. Интерес к развитию методов их исследования и диагностики вызван ключевой ролью, которую СОС играют во многих задачах науки и техники, например в физике лазеров [2], а также их широким распространением в природе, например в природных водах [3]. Основным достоинством флуориметрии СОС является ее высокая чувствительность, а единственным серьезным недостатком – низкая избирательность, связанная с большой шириной (порядка нескольких десятков нанометров) и бесструктурностью (или слабой структурированностью) полос флуоресценции СОС в обычных условиях. Этот недостаток особенно ощутим при анализе смесей СОС, полосы флуоресценции которых перекрываются, особенно в случае, когда определяемый компонент дает существенно меньший вклад в общую полосу, чем другие (фоновые) компоненты. Именно такая проблема актуальна сейчас, например, для флуоресцентной диагностики нефтяных загрязнений (НЗ) природных вод: необходимо определить малый вклад НЗ в общую полосу флуоресценции, основным «источником» которой является природное водное гумусовое вещество (ВГВ) [3]. Такого рода задач, где решается проблема разделения флуоресцентных вкладов нескольких СОС и идентификации последних, по-видимому, существует достаточно много.

В настоящей работе рассматриваются три подхода, позволяющие определять интегральные по спектру флу-

оресцентные вклады компонентов смеси СОС и некоторые их фотофизические параметры. Во всех этих подходах использована техника искусственных нейронных сетей (ИНС). С помощью «численных экспериментов» анализируются возможности следующих методических подходов: анализа спектра флуоресценции смеси флуоресцирующих компонентов, прежде всего с целью выделения малого вклада одного из них; кинетической флуориметрии в варианте, когда длительности возбуждающего импульса и строб-импульса приемника сравнимы с временами затухания флуоресценции или превышают их, и нелинейной флуориметрии. Во всех трех подходах предполагается лазерное возбуждение, которое либо принципиально необходимо (в третьем подходе), либо повышает качество первичных данных (первые два подхода). Численное моделирование выполнено для значений параметров, соответствующих реальным характеристикам имеющегося в нашей лаборатории лазерного флуориметра со стробируемым многоканальным анализатором спектра и характеристикам реальных объектов – органических красителей и природных органических комплексов в воде. Использовались также экспериментально снятые спектры флуоресценции ВГВ и нефти.

## 2. Решение обратных задач с помощью ИНС

Математические алгоритмы и методики, основанные на использовании ИНС, позволяют эффективно решать разнообразные задачи из областей прогнозирования, оценки, классификации и распознавания образов разной природы [4]. В последнее время ИНС начали применяться и в лазерной спектроскопии [5]. В эффективности использования ИНС мы смогли убедиться при решении обратных задач флуориметрии насыщения [6–8].

Как известно [4], для оценки точности восстановления параметров обученной сетью используется экзаменационный набор данных. Для проверки работы сети при на-

\*НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына при МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

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

личии шумов во входных данных нами создавались дополнительные «зашумленные» экзаменационные наборы, для получения которых к примерам основного экзаменационного набора добавлялся с помощью генератора случайных чисел шум с амплитудой от 1 до 10 % интенсивности в каждом канале спектра (в каждой точке кинетической кривой или кривой насыщения флуоресценции). Для каждого примера основного экзаменационного набора эта процедура проделывалась 10 раз, что обеспечивало при расчете статистических показателей необходимое усреднение по реализациям шума.

Правильность выбора архитектуры ИНС и ее тренировки контролируется, например, по рассчитанной на экзаменационном наборе величине  $\delta$  – среднеквадратичной погрешности восстановления параметров, отнесенной к диапазону изменения соответствующей переменной. Отметим, что влияние шумов входных данных на качество алгоритма может быть в значительной степени снижено при обучении сети на «зашумленных» данных, осуществляемом путем предъявления сети в процессе тренировки примеров, к которым каждый раз добавляется случайный шум из заданного диапазона амплитуд.

Возможны две принципиально различные постановки обратной задачи спектроскопии с помощью ИНС – «от эксперимента» и с использованием моделирования. В первом случае сеть тренируется на экспериментальном массиве данных, для которого априори известны решения обратной задачи. Основным преимуществом такого подхода является автоматический учет всех факторов, влияющих на форму наблюдаемой кривой, основным недостатком – сложность обеспечения необходимой представительности обучающей выборки.

Во втором случае сеть тренируется на данных, полученных в результате численного решения прямой задачи. Основным преимуществом такого подхода является возможность обеспечить необходимую представительность обучающей выборки как по диапазонам изменения параметров, так и по числу примеров. Основным недостатком – сложность разработки адекватной аналитической модели решения прямой задачи, учитывающей все факторы, влияющие на наблюдаемую кривую, включая характер и амплитуду шумов.

В настоящей работе все результаты были получены с использованием архитектуры пятислояного перцептрона, обучаемого со скоростью 0.01 и моментом 0.9 по алгоритму обратного распространения ошибки [4]. Оказалось, что результаты определяются не столько архитектурой ИНС или методикой ее тренировки, сколько методикой формирования наборов данных и фундаментальными свойствами ИНС как алгоритма обработки данных.

### 3. Разделение вкладов компонентов путем анализа полосы флуоресценции смеси СОС с помощью ИНС

Стандартная процедура разделения вкладов компонентов смеси в общий спектр основана на технике построения разностных спектров [1]. Очевидно, что при этом достоверные результаты могут быть получены, если интенсивности разностных спектров превышают интенсивность шумов и погрешность измерений. Изменения параметров спектральных полос флуоресценции компонентов (например, ширины полос, расстояния

между их максимумами) приводят к большим погрешностям в измерении вкладов компонентов. Выясним, имеет ли техника ИНС преимущества перед техникой разностных спектров.

Исследуем эту задачу на примере смеси НЗ и ВГВ в морской воде. Для выяснения предельных возможностей ИНС в определении флуоресцентных вкладов путем прямого анализа был выполнен следующий численный эксперимент. Использовались спектры флуоресценции модельных растворов фульвокислот (ФК) и нефтяной эмульсии в воде. Эти базовые спектры флуоресценции приведены на рис.1 вместе с полосой комбинационного рассеяния (КР) воды, которую можно применять в качестве внутреннего репера для калибровки полосы флуоресценции [9]. В этом случае удобно работать с флуоресцентным параметром  $\Phi_0 = N_{\text{flu}}^0 / N_{\text{RS}} = \sigma_{\text{flu}} n_0 / (\sigma_{\text{RS}} n_{\text{RS}})$ , где  $N_{\text{flu}}^0$  – число фотонов флуоресценции (в отсутствие насыщения флуоресценции [6]);  $N_{\text{RS}}$  – число фотонов КР;  $\sigma_{\text{flu}}$  и  $n_0$  – сечение флуоресценции и концентрация молекул флуорофоров;  $\sigma_{\text{RS}}$  и  $n_{\text{RS}}$  – сечение КР и концентрация комбинационно-активных молекул воды.

Задача решалась в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами. Спектры смеси симулировались как линейные суперпозиции исходных (базовых) спектров компонентов с варьируемыми весовыми коэффициентами, в качестве которых удобно было выбрать парциальные значения флуоресцентного параметра  $\Phi_0$ . По этой модели были рассчитаны все необходимые наборы данных в пределах изменения параметров  $\Phi_0^{\text{fa}} = 0.01 - 20$  (для ФК) и  $\Phi_0^{\text{op}} = 0.01 - 20$  (для НЗ). С помощью ИНС восстанавливались параметры  $\Phi_0^{\text{fa}}$  и  $\Phi_0^{\text{op}}$  и определялись их средние относительные отклонения от истинных значений (т.е. погрешности восстановления)  $\varepsilon_{\text{fa}}$  и  $\varepsilon_{\text{op}}$  (рис.2).

В идеальном случае (в отсутствие шумов входных данных) ИНС оказалась способной определять вклад НЗ вплоть до флуоресцентного параметра  $\Phi_0^{\text{op}} = 0.02$  на фоне флуоресценции ФК с параметром  $\Phi_0^{\text{fa}}$  до 20.0. В этом случае погрешность определения параметра  $\Phi_0^{\text{op}}$  не превышала 10 %. При увеличении  $\Phi_0^{\text{op}}$  погрешность уменьшается, так что средняя по всему диапазону изменения  $\Phi_0^{\text{op}}$  и  $\Phi_0^{\text{fa}}$  погрешность составила около 2 % (как для  $\Phi_0^{\text{op}}$  так и для  $\Phi_0^{\text{fa}}$ ). «Зашумление» входных данных 3 %-ным шумом существенно ухудшает результат: с

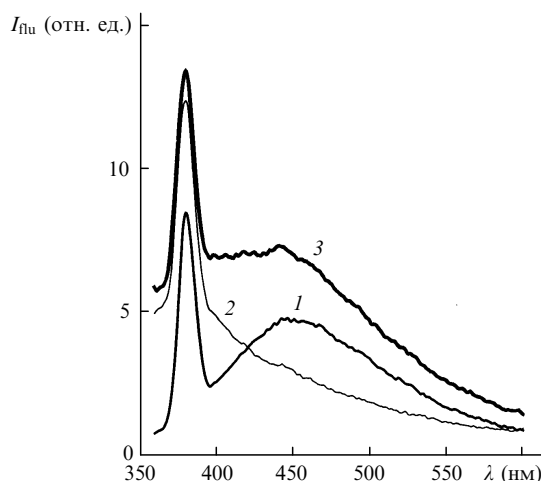


Рис.1. Спектры флуоресценции модельных растворов ФК (1), легкой нефти (2) и их смеси (3) в дистиллированной воде ( $\lambda_{\text{exc}} = 337$  нм).

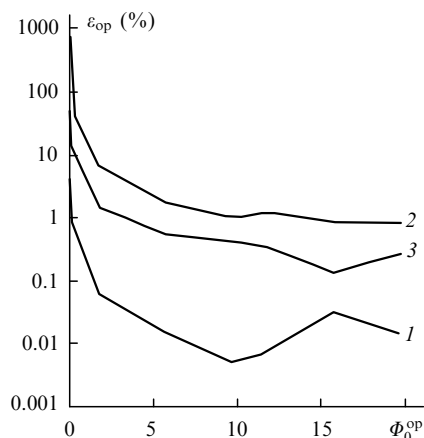


Рис.2. Зависимости погрешности  $\varepsilon_{ор}$  определения параметра  $\Phi_0^{op}$  от  $\Phi_0^{op}$  при  $\Phi_0^{fa} = 19.7$  и предьявлении сети, натренированной без шума (1, 2) и с шумом (3), незашумленных данных (1) и данных с 3 %-ным шумом (2, 3).

10 %-ной погрешностью можно определить  $\Phi_0^{op}$  до  $\sim 1$ , что, тем не менее, соответствует достаточно высокой точности и чувствительности алгоритма. В значительной степени можно ослабить влияние шума входных данных, если тренировать сеть на «зашумленных» спектрах (ср. кривые 2 и 3 на рис.2).

Отметим, что для легких сортов нефти и нефтепродуктов, эмульгированно-растворенных в воде, параметр  $\Phi_0^{op} = 0.02$  согласно нашим измерениям соответствует концентрации порядка 0.1–0.4 мг/л, а  $\Phi_0^{op} = 1$  – концентрации 5–20 мг/л, в то время как предельно-допустимая концентрация для НЗ в природных водах составляет 50 мг/л [10]. Для ВГВ (и ФК) параметру  $\Phi_0^{op} = 20$  соответствует концентрация порядка нескольких миллиграмм на литр, характерная для прибрежных морских вод.

Полученные высокие чувствительность и точность метода объясняются тем, что в работе с ИНС использовался квазимодельный подход: модельные спектры конструировались путем комбинации экспериментальных базовых спектров компонентов. Таким образом был сформирован большой тренировочный набор данных, и сети предьявлялись данные, полученные с помощью этой же модели. В данном случае чувствительность и точность метода ограничены лишь свойствами самой сети; это своего рода «инструментальный предел».

#### 4. Устойчивость решения к погрешностям входных данных и изменению параметров модели

Решаемая нами задача определения вкладов компонентов в общую полосу флуоресценции относится к классу обратных задач. Рассмотрим практическую устойчивость [11] решения нашей задачи к шумам входных данных и к изменению параметров модели. При этом мы будем следовать методологии, развитой в [8] применительно к обратной задаче нелинейной флуориметрии. Как уже было отмечено выше, появление шумов в спектрах, предьявляемых ИНС, приводит к тому, что погрешность определения параметра  $\Phi_0^{op}$  резко возрастает. С помощью тренировки ИНС на «зашумленных» спектрах ее удается несколько уменьшить. Эти эффекты являются проявлением практической неустойчивости и иллюстрацией одного из приемов борьбы с ней (рис.3).

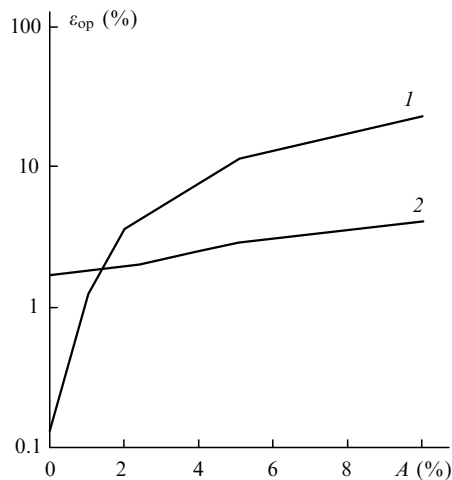


Рис.3. Зависимости погрешности  $\varepsilon_{ор}$  определения параметра  $\Phi_0^{op} = 1.7$  от амплитуды шума  $A$  входных данных при  $\Phi_0^{fa} = 9.7$  для ИНС, натренированной без шума (1) и с шумом (2).

В качестве элементов модели, изменение которых может привести к неустойчивости решения по отношению к модели, мы рассмотрели ширины полос флуоресценции компонентов смеси – НЗ и ВГВ – и расстояние между максимумами этих полос. Контур полосы деформировался так, чтобы его ширина по полувысоте  $\Delta\lambda$  изменялась при сохранении найденной (методом группового учета аргументов [12]) функциональной зависимости от длины волны. На рис.4 приведены зависимости погрешности восстановления параметров  $\delta(\Phi_0^{fa})$  и  $\delta(\Phi_0^{op})$  на экзаменационном наборе от относительного изменения ширины флуоресценции полосы ФК. Качественно и количественно близкие результаты были получены и при изменении ширины полосы флуоресценции НЗ.

Из рис.4 видно, что погрешность определения  $\Phi_0^{fa}$  и  $\Phi_0^{op}$  увеличивается с 0.3 до 10 % при увеличении ширины полосы флуоресценции на 65 % для  $\Phi_0^{fa}$  и на 35 % для  $\Phi_0^{op}$  и при уменьшении ее на 25 % для  $\Phi_0^{fa}$ . Устойчивость решения к изменению еще одного параметра модели – расстояния между максимумами полос флуоресценции НЗ и ВГВ  $\Delta\lambda_{max}$  – оказалась также достаточно высокой: погрешность определения флуоресцентных параметров  $\Phi_0^{fa}$  и  $\Phi_0^{op}$  увеличивается до 10 % при изменении  $\Delta\lambda_{max}$  на 20–30 нм.

Таким образом, полученные результаты существенно снижают требования к точности априорной информации о форме и взаимном расположении полос флуоресценции компонентов.

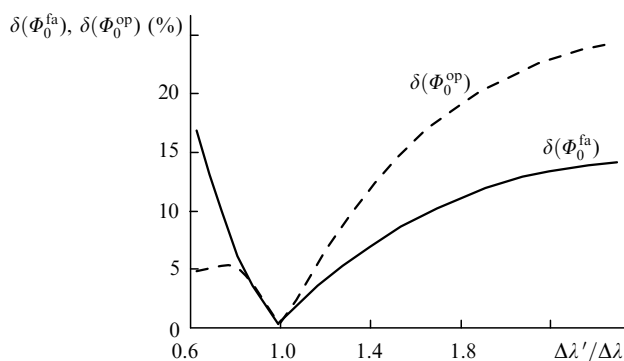


Рис.4. Зависимости погрешностей  $\delta(\Phi_0^{fa})$  и  $\delta(\Phi_0^{op})$  определения флуоресцентных параметров ФК и легкой нефти от отношения ширины деформированной ( $\Delta\lambda'$ ) и исходной ( $\Delta\lambda$ ) полос флуоресценции ФК.

## 5. Анализ смесей СОС методом кинетической флуориметрии

В рассматриваемом ниже варианте флуориметрии информация о компонентах смеси извлекается из кинетической кривой, под которой понимается зависимость интегрального по спектру числа фотонов флуоресценции  $N_{\text{flu}}$  в строб-импульсе приемника (длительность строб-импульса  $\tau_g$ ) от времени его задержки  $t_d$  относительно лазерного импульса, возбуждающего флуоресценцию. Для смеси двух флуорофоров определяемыми параметрами являются времена затухания их флуоресценции  $\tau_1, \tau_2$  и отношение их флуоресцентных параметров  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ .

Кинетическая кривая представляется в виде (для прямоугольного строб-импульса):

$$N_{\text{flu}}(t_d) = \int_0^{\infty} d\lambda \int_{t_d}^{t_d+\tau_g} I_{\text{flu}}(t, \lambda) dt, \quad (1)$$

где  $I_{\text{flu}}(t, \lambda)$  – интенсивность флуоресценции на длине волны  $\lambda$  в момент времени  $t$ . Стандартная процедура определения параметров  $\tau_1, \tau_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  из регистрируемой зависимости (1) основана на минимизации невязки между экспериментальной и расчетной кинетическими кривыми путем вариации искоемых параметров [1]. Она дает тем лучший результат, чем сильнее неравенства

$$\tau_p < \tau_{1,2}, \quad \tau_g < \tau_{1,2}, \quad (2)$$

где  $\tau_p$  – ширина импульса лазерной накачки. При приближении  $\tau_p$  и  $\tau_g$  к  $\tau_{1,2}$  погрешности определения  $\tau_1, \tau_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  резко возрастают. Нашей целью было выяснить, как применение ИНС для решения указанной обратной задачи скажется на точности определения  $\tau_1, \tau_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  при нарушении условий (2).

Был проведен следующий численный эксперимент. Кинетическая кривая смеси  $N_{\text{flu}}(t_d)$  представлялась суммой кинетических кривых компонентов. Флуоресцентные параметры  $\Phi_{0i}$  ( $i = 1, 2$ ) определялись выражениями

$$\Phi_{0i} = \int_0^{\infty} N_{\text{flu}i}(t) dt / N_{\text{RS}}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{RS}}$  – число фотонов КР воды или другого растворителя.

Вариацией времен  $\tau_1, \tau_2$  и отношения  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  создавался набор кинетических кривых  $N_{\text{flu}}(t_d)$ , и на нем тренировалась ИНС. Таким образом, использовался модельный подход (см. разд.2). Был рассмотрен случай, когда время  $\tau_1$  изменялось в пределах 1–13 нс, а  $\tau_2$  – в пределах 8–20 нс (но всегда соблюдалось условие  $\tau_2 > \tau_1$ ),  $\Phi_{01}/\Phi_{02} = 1 - 10$ .

При расчете модельных кинетических кривых импульс лазерной накачки описывался гауссовой функцией с шириной  $\tau_p = 10$  нс, а строб-импульс считался прямоугольным с длительностью  $\tau_g = 10$  нс. Обученной сети предъявлялись рассчитанные кинетические кривые, и определялись параметры  $\tau_1, \tau_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ . На рис.5 представлена зависимость средней по всему экзаменационному набору относительной погрешности определения параметров  $\varepsilon$  от амплитуды шума во входных данных. Анализ приведенных зависимостей и других результатов данной задачи позволяет сделать следующий важный и во многом неожиданный вывод.

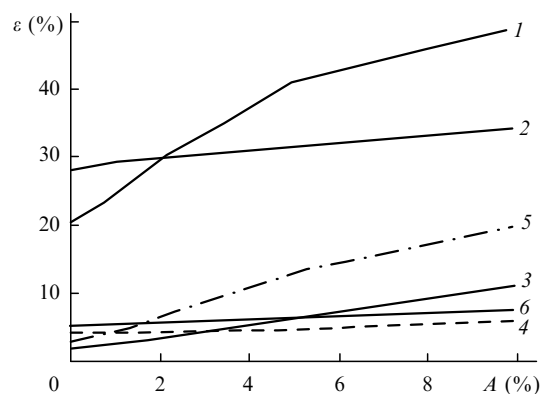


Рис.5. Зависимости относительной погрешности  $\varepsilon$  от амплитуды шума  $A$  входных данных при определении параметров  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  (1, 2),  $\tau_1$  (3, 4) и  $\tau_2$  (5, 6) с помощью ИНС, натренированной без шума (1, 3, 5) и с шумом (2, 4, 6).

Погрешность определения времен жизни флуорофоров  $\tau_1$  и  $\tau_2$  очень мала (3–5% для спектров без шума и не более 8% для спектров с шумом) практически во всем диапазоне изменения величин  $\tau_1$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ . Следует еще раз подчеркнуть, что эти результаты получены для условий, когда длительности лазерного импульса и строб-импульса (10 нс) превышают  $\tau_1$  и одного порядка с  $\tau_2$ , а шаг позиционирования строб-импульса составляет 2 нс, т. е. по порядку величины соответствует  $\tau_1$ . Погрешность определения отношения флуоресцентных вкладов  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  значительно превышает погрешность определения времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и сильно зависит от диапазона, в который попадают величины  $\tau_1$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ .

## 6. О возможностях флуориметрии насыщения при анализе смесей органических соединений

В работах [6–8] исследуется нелинейная флуориметрия (флуориметрия насыщения) как метод определения фотофизических параметров СОС – сечения поглощения, времени жизни возбужденного состояния молекул СОС, квантового выхода в триплетное состояние и др. – в их однокомпонентных растворах. При этом наилучшие результаты в решении соответствующих обратных задач обеспечивают ИНС, натренированные на модельных кривых насыщения флуоресценции. Определенные таким образом фотофизические параметры можно использовать для идентификации СОС. Было бы заманчиво применить этот метод к смесям СОС, хотя бы двухкомпонентным. Очевидно, что в полном объеме эта задача значительно сложнее, чем для однокомпонентных объектов [6]. Минимально необходимый для диагностики комплексов (смеси) флуорофоров набор параметров включает в себя времена жизни возбужденных состояний флуорофоров  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , сечения поглощения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , а также отношение флуоресцентных вкладов  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ .

Подобная пятипараметрическая обратная задача является весьма сложной для решения «за один прием» с достаточной точностью даже с использованием ИНС. Однако комбинация двух спектроскопических методов – кинетической спектроскопии и спектроскопии насыщения флуоресценции – позволяет решать эту задачу. В качестве примера, иллюстрирующего этот подход, приведем результаты решения двухпараметрической обратной задачи флуориметрии насыщения, в которой опреде-

Табл.1. Среднеквадратичные погрешности определения параметров  $\sigma_1, \sigma_2$  и времен жизни флуорофоров  $\tau_1, \tau_2$  при разных амплитудах шума кривой насыщения флуоресценции для смеси флуорофоров.

| Амплитуда шума (%) | $\varepsilon_{\sigma_1}$ (%) | $\varepsilon_{\sigma_2}$ (%) | $\varepsilon_{\tau_1}$ (%) | $\varepsilon_{\tau_2}$ (%) |
|--------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0                  | 6.6                          | 5.5                          | 2.6                        | 2.4                        |
| 1                  | 7.4                          | 6.0                          | 3.2                        | 2.8                        |
| 3                  | 9.8                          | 7.8                          | 6.0                        | 4.8                        |
| 5                  | 12.0                         | 10.5                         | 8.2                        | 6.5                        |
| 10                 | 14.0                         | 15.2                         | 14.7                       | 12.52                      |

ляются сечения поглощения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  двухфлуорофорной системы (или смеси двух органических соединений). При этом предполагается, что величины  $\tau_1, \tau_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$  известны и являются фиксированными параметрами модели. Они могут быть определены предварительно методом кинетической флуориметрии (см. разд.5).

Исходными данными являлись кривые насыщения флуоресценции смеси флуорофоров, которые рассчитывались в соответствии с процедурой, разработанной для нелинейной флуориметрии однофлуорофорной системы [6]. Кривые насыщения рассчитывались для  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , изменяющихся в диапазоне  $10^{-17} - 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Результаты решения этой задачи представлены в табл.1. Там же даны результаты решения еще одной обратной задачи нелинейной флуориметрии двухфлуорофорной смеси, в которой определялись времена жизни  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при фиксированных значениях  $\sigma_1, \sigma_2$  и  $\Phi_{01}/\Phi_{02}$ . (Диапазон изменения  $\tau_1$  составлял 1–4 нс,  $\tau_2 = 4–15$  нс, а фиксированные параметры были приняты такими:  $\sigma_1 = \sigma_2 = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>,  $\Phi_{01}/\Phi_{02} = 1$ .)

Приведенные в табл.1 значения получены с помощью ИНС, обученных с добавлением шума в процессе тренировки. Как видно из табл.1, использование ИНС позволяет решать описанные двухпараметрические обратные задачи флуориметрии насыщения с хорошей точностью, в том числе и при наличии во входных данных шума с амплитудой до 10 %.

## 7. Заключение

Результаты анализа, выполненного в настоящей работе, указывают на большие потенциальные возможности, которые открываются с применением техники ИНС в трех «типовых» методах лазерной флуориметрии смесей СОС. Все эти задачи представляют собой обратные задачи лазерной флуориметрии. Техника ИНС обеспечивает высокую практическую устойчивость их решения. Численное моделирование показало, что использование ИНС при прямом анализе формы полосы флуоресценции смеси позволяет определить флуоресцентный вклад, составляющий менее 1 % от вклада доминирующего компонента при шумах и погрешностях измерения спектра более 3 %. В кинетической флуориметрии эта техника дает возможность определять с погрешностью менее 10 % времена жизни флуорофоров двухкомпонентной смеси, не превышающие 1 нс, при возбуждении лазерным импульсом длительностью 10 нс, строб-импульсе приемника длительностью 10 нс и шаге его позиционирования 2 нс.

В работе впервые поставлена задача определения фотофизических параметров двухфлуорофорной системы (смеси) методом флуориметрии насыщения и получены первые обнадеживающие результаты решения этой

обратной задачи с использованием ИНС. Показано, что в рамках двухпараметрических обратных задач могут быть определены либо сечения поглощения флуорофоров (причем в отсутствие информации об их концентрациях), либо времена жизни возбужденных состояний их молекул с погрешностями, не более чем в 1.5 раза превышающими погрешности измерения кривых насыщения. Очевидно, что возможности флуоресцентного анализа смесей СОС возрастают при одновременном применении нескольких подходов.

Высокая устойчивость и низкая погрешность ответов ИНС, по-видимому, объясняются свойствами ИНС как алгоритма обработки данных. Во-первых, ИНС используется для решения обратной задачи не несколькими очевидными и легко формулируемыми понятиями (положение составляющих спектра, их полуширина и т. п.), а большим числом выделяемых ею самой при обучении признаков. Во-вторых, при обучении ИНС усваивает информацию, содержащуюся не в одной исследуемой кривой, а во всем тренировочном массиве данных, выделяя существенную и воспроизводимую информацию и отбрасывая несущественные и шумовые изменения во входных данных. Подобное поведение ИНС выгодно отличает нейросетевой подход от подходов, в которых используются другие алгоритмы. (Например, в вариационных алгоритмах применяется процедура минимизации невязки путем подбора небольшого числа заранее определенных параметров, причем это продлевается отдельно для каждого примера.) Использование подхода «от модели» там, где это возможно, и «зашумления» данных в процессе тренировки позволяет увеличить эффективное число примеров, усваиваемых сетью, что дополнительно облегчает для сети задачу выделения существенной информации и улучшает качество ее работы.

Полученные в данной работе результаты демонстрируют отмеченные выше особенности алгоритмов решения обратных задач лазерной флуориметрии, использующих технику ИНС, и являются предпосылкой для дальнейших исследований в этом направлении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-02-17946), ФНТП «Фундаментальная спектроскопия» и ФЦП «Интеграция» (УНЦ «Фундаментальная оптика и спектроскопия»).

1. Лаквич Дж. *Основы флуоресцентной спектроскопии* (М., Мир, 1986).
2. Шефер Ф.П. *Лазеры на красителях* (М., Мир, 1976).
3. Карабашев Г.С. *Флуоресценция в океане* (Л., Гидрометеоздат, 1987).
4. Lippman R.P. *IEEE ASSP Mag.*, 3, № 2, 7 (1987).
5. Babichenko S. <http://las/physik.uni-oldenburg.de/> (EARSeL, Drezden, Germany, 2000).
6. Fadeev V.V., Dolenko T.A., Filippova E.M., Chubarov V.V. *Optics Comm.*, 166, 25 (1999).
7. Dolenko S.A., Dolenko T.A., Fadeev V.V., Filippova E.M., Kozyreva O.V., Persiantsev I.G. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 9, 510 (1999).
8. Бойчук И.В., Доленко Т.А., Сабиров А.Р., Фадеев В.В., Филиппова Е.М. *Квантовая электроника*, 30, 611 (2000).
9. Клышко Д.Н., Фадеев В.В. *ДАН СССР*, 238, 320 (1978).
10. Симонов А.И., Михайлов В.И. *Химическое загрязнение тонкого поверхностного слоя Мирового океана* (М., Труды ГОИН, 1979, вып.149, с.5–16).
11. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректных задач* (М., Наука, 1979).
12. Ивахненко А.Г. *Индуктивный метод самоорганизации моделей сложных систем* (Киев, Наукова думка, 1982).