

Д.А. Королько, М.А. Ходасевич
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск);

И.Е. Колесников, М. Курочкин
(Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. С.-Петербург, Россия);

Ю.Г. Горбунова (Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия)

НЕЛИНЕЙНАЯ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОВ ПОРФИРИНА $\text{MPy}(\text{OPrOH})_2$

Введение. Температура является одним из важнейших параметров, который играет значимую роль в огромном количестве процессов. Широкий диапазон исследуемых температур требует применения соответствующих методов термометрии. Подавляющее большинство измерений обеспечивается обычными контактными жидкостными или биметаллическими термометрами, термопарами и термисторами, главным недостатком которых является низкое временное и пространственное разрешение.

В настоящее время все больше исследований требуют точных измерений температуры с высоким пространственным и временным разрешением. Например, в медицине значения температуры тканей важны при диагностике различных заболеваний от локализованных инфекций до рака. Существующие контактные методы не соответствуют требованиям, предъявляемым к измерениям в биологической среде из-за инвазивности или невозможности внутритканевого определения температуры. Для решения таких задач с высоким тепловым (субградусным), пространственным (до субклеточного) и временным разрешением перспективным методом является флуоресцентная термометрия, использующая зависимость флуоресцентных свойств сенсоров от температуры.

Экспериментальные измерения. В данной работе в качестве сенсора рассмотрен активированный празеодимом порфирин $\text{MPy}(\text{OPrOH})_2$, температурная зависимость спектра флуоресценции водного раствора которого была измерена модульным флуориметром Fluorolog-3 в диапазоне длин волн 540-760 нм для калибровки температуры в диапазоне от 293 до 318 К с шагом 0,5 К и представлена на рис. 1.

Нелинейная регрессия опорных векторов. Для калибровки температуры применяется нелинейный метод регрессии опорных векторов (SVR – support vector regression) [1]. Это вариация используемого для решения задач классификации метода опорных векторов (SVM – support vector machines) [1].

Цель SVM – найти оптимальную гиперплоскость, которая наилучшим образом разделяет два класса входных данных. Метод максимизирует отступ, который является расстоянием между гиперплоскостью и ближайшими точками данных из каждого класса, называемыми опорными векторами. Подобно SVM, SVR использует концепцию гиперплоскости и отступа, но в их определениях есть различия. В SVR отступ определяется как допуск погрешности модели, который также называется ε -нечувствительной трубкой. Эта трубка описывает допустимое отклонение точек данных от гиперплоскости. Найденная гиперплоскость наилучшим образом соответствует данным, которые попадают в ε -нечувствительную трубку. SVR можно применять как для линейных, так и для нелинейных регрессионных задач с использованием для предобработки спектральных данных различных функций ядра, например линейной, полиномиальной, радиальной базисной функций и др.

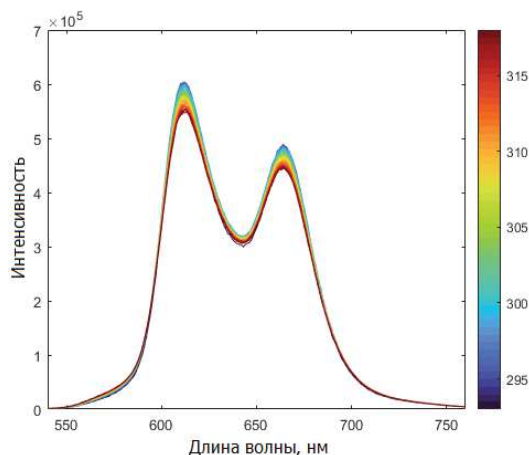


Рисунок 1 – Спектр флуоресценции $MPr(OPrOH)_2$ при различных значениях температуры

Регрессионные методы калибровки температуры требуют разделения измеренных данных на два набора: обучающий и проверочный. Величины среднеквадратичного отклонения предсказания температуры в проверочной выборке ($RMSEP$ – root mean square error of prediction) и остаточного отклонения предсказания (RPD – residual predictive deviation) определяют качество калибровочных моделей. При значении RPD выше 3, модель считается количественной [2].

После оптимизации вида функции ядра для SVR далее к широкополосной многопараметрической модели был применен метод выбора спектральных переменных RSV (ranking of spectral variables) [3], основанный на ранжировании спектральных переменных по их коэффициенту корреляции с величиной искомого параметра. Ранжированные

спектральные переменные в порядке уменьшения коэффициента корреляции с калибруемой температурой исключаются по одной из набора данных, и производится многопараметрическое моделирование методом SVR. По величине минимума среднеквадратичного отклонения оценок температуры в проверочной выборке от эталонных значений определяются выбираемые спектральные переменные.

Минимум $RMSEP$ достигается при включении в модель 149 спектральных переменных (рис. 2а). На рис. 2б изображен спектр флуоресценции образца при температуре 293 К, на котором указаны спектральные переменные, используемые для калибровки методом SVR+RSV. Выбранные спектральные переменные находятся в области максимальной изменчивости спектра при изменении температуры.

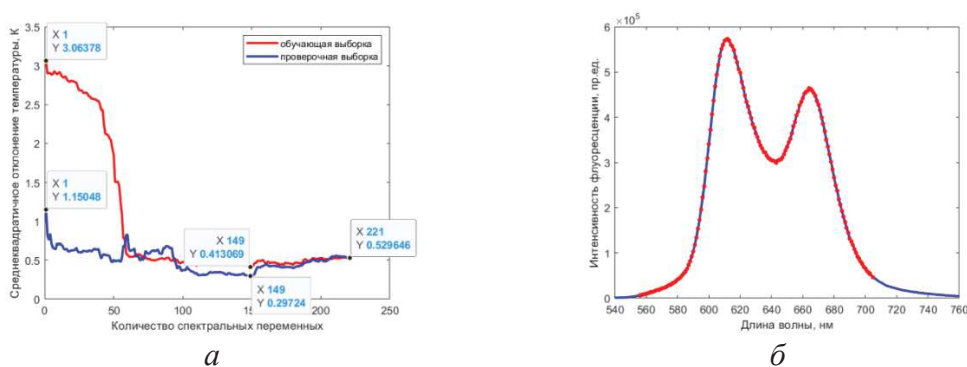


Рисунок 2 – Зависимость среднеквадратичного отклонения оценки температуры от количества спектральных переменных, ранжированных по уменьшению корреляции с эталонной величиной температуры (а) и спектр флуоресценции порфирина $MPy(OPrOH)_2$ в водном растворе при температуре 293 К и спектральные переменные, выбранные методом RSV(б)

Полученные результаты многопараметрической калибровки температуры методом SVR+RSV показаны на рис. 3. $RMSEP$ проверочной выборки составляет 0,3 К, а остаточное отклонение равно 22,6.

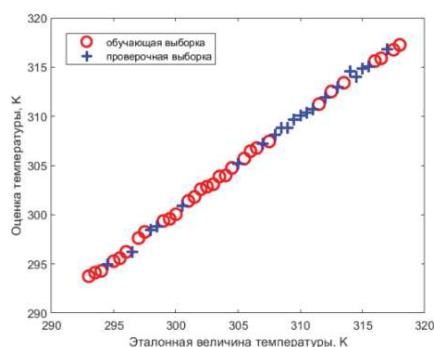


Рисунок 3 – Оценка температуры методом SVR+RSV в зависимости от эталонного значения для обеих выборок при оптимальном выборе спектральных переменных

Выводы. Применение нелинейного метода регрессии опорных

векторов с выбором переменных методом RSV, основанным на ранжировании спектральных переменных по их коэффициенту корреляции с величиной искомого параметра, позволил повысить качество калибровки температуры по спектрам флуоресценции празеодима в порфирине более чем в полтора раза, по сравнению с калибровкой по всему измеренному диапазону.

Таким образом, на примере спектров флуоресценции празеодима в порфирине показано достижение субградусной (0,3 К) точности флуоресцентной термометрии в биологическом температурном диапазоне с помощью применения нелинейных методов анализа многопараметрических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guenther N. Support Vector Machines / N. Guenther, M. Schonlau // The Stata Journal: Promoting Communications on Statistics and Stata. – 2016. – Vol. 16, No. 4. – P. 917–937.
2. Zornoza R. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils / R. Zornoza, C. Guerrero, J. Mataix-Solera, K. M. Scow, V. Arcenegui, J. Mataix-Beneyto // Soil Biology & Biochemistry. – 2008. – V. 40. – P.1923-1930.
3. Xiaobo Z. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy / Z. Xiaobo, Z. Jiewen, M.J.W. Povey, M. Holmes, M. Hanpin // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 667. – P.14–32.

УДК 535.375, 535.8, 537.56, 621.383.1

Ш.Р. Валиуллин, асп.

(КАИ им. А.Н. Туполева, г. Казань, Россия)

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА РЕГИСТРАЦИИ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ

В докладе рассматриваются существующие методы и средства регистрации одиночных фотонов, с целью выбора оптимального варианта для решения задачи реализации универсального бюджетного одnofотонного детектора.

Введение. Детекторы одиночных фотонов – это высокочувствительные устройства, которые позволяют обнаруживать излучение с низким уровнем интенсивности, вплоть до уровня одиночных фотонов. Данные детекторы являются важным инструментом в области квантовой оптики, информатики и квантовой коммуникации. Далее представлен принцип работы каждого детектора.