

Г.М. Креков, М.М. Крекова, Г.Г. Матвиенко, А.В. Ковшов, А.Я. Суханов

**Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном зондировании окружающей среды.****2. Лазерно-индуцированная флуоресценция; результаты модельных оценок***Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 6.12.2006 г.

На основании предложенного ранее алгоритма метода Монте-Карло для решения нестационарного уравнения переноса широкополосного излучения лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) выполнен ряд расчетов практического назначения. В качестве примеров проведен количественный анализ пространственно-разрешенных спектров ЛИФ одного из важных вторичных метаболитов 1H-Indole (индол) и типичного представителя опасных полициклических ароматических углеводородов OPzN. Получена оценка допустимых искажений спектров ЛИФ, позволяющих выполнить идентификацию класса флуорофоров методом искусственных нейронных сетей.

**Введение**

Настоящая статья является продолжением статьи [1], в которой развивается статистическая модель переноса широкополосного излучения лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). В последнее время явление ЛИФ определило физическую основу развития новых методов лидарного зондирования растительного покрова и специфических форм органического аэрозоля, содержащих активные флуорофоры.

Особый интерес представляет проблема оперативной дистанционной диагностики патогенных примесей и экотоксикантов в приземной атмосфере. Другой аспект проблемы связан с тем, что спектры флуоресценции патогенных примесей имеют незначительные качественные отличия от спектров безвредных органических аэрозолей, близких по химической природе. В этой связи возникает необходимость построения и использования достаточно чувствительных математических алгоритмов опознавания и идентификации, среди которых наибольшую популярность в различных областях геофизики приобрел метод искусственных нейронных сетей (ИНС).

Как показывает практика, основным фактором, ограничивающим возможности метода ИНС, являются помехи активного и пассивного происхождения, искажающие форму сигналов, подлежащих классификации. В данном случае речь пойдет о количественной оценке допустимых искажений пространственно-разрешенных спектров ЛИФ, позволяющих выполнить идентификацию характерных типов органических флуорофоров. В данном сообщении мы ограничиваемся случаем оценки влияния активных помех многократного рассеяния, возможных в реальных системах флуоресцентного лидарного зондирования в замутненной атмосфере.

**1. Математическая модель переноса излучения**

Процесс распространения короткого лидарного сигнала на длинах волн возбуждения ЛИФ будем описывать, следуя [1], нестационарным уравнением переноса (УП) в 3D-пространстве:

$$c^{-1} \frac{\partial I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda)}{\partial t} + \Omega \nabla I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) = -\sigma(\mathbf{r}, \lambda) I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_M(\mathbf{r}, \Omega', \Omega) I(\mathbf{r}, \Omega', t, \lambda) d\Omega' + \Phi_0(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Здесь  $I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda)$  — интенсивность излучения на длине волны  $\lambda$ , в точке  $\mathbf{r}(x, y, z)$  в направлении  $\Omega$ ;  $G_M(\lambda, \Omega', \Omega)$  — объемный коэффициент направленного упругого светорассеяния;  $\sigma(\lambda)$  — полный коэффициент ослабления на длине волны  $\lambda$ , т.е.

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma_S(\lambda),$$

где

$$\alpha(\lambda) = \alpha_M(\lambda) + \alpha_F(\lambda),$$

$\alpha_M$  — коэффициент поглощения частицами среды за счет тепловой диссипации;  $\alpha_F(\lambda)$  — поглощение флуорофорами;

$$\sigma_S(\lambda) = \sigma_M(\lambda) + \sigma_R(\lambda);$$

$\sigma_M(\lambda)$ ,  $\sigma_R(\lambda)$  — коэффициенты упругого и неупругого (рамановского) рассеяния.

Внешний источник  $\Phi_0(\mathbf{r}, t)$  возбуждает флуорофоры с коэффициентом поглощения  $\alpha_F(\lambda)$  на длине волны излучения лазера  $\lambda$ .

Спектральная интенсивность  $I_F$  последующей эмиссии флуоресцентного света на длине волны  $\lambda' \in \Lambda$  ( $\Lambda$  – область спектра эмиссии) будет удовлетворять уравнению

$$c^{-1} \frac{\partial I_F(\mathbf{r}, \Omega, \tau, \lambda')}{\partial \tau} + \Omega \nabla I_F(\mathbf{r}, \Omega, \tau, \lambda') = -[\sigma_M(\mathbf{r}, \lambda') + \alpha(\mathbf{r}, \lambda)] I(\mathbf{r}, \Omega, t) + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_M(\mathbf{r}, \Omega', \Omega) I(\mathbf{r}, \Omega', t) d\Omega' + \Phi_{L_0}(\mathbf{r}, \Omega, \lambda, \lambda'), \quad (2)$$

где

$$\Phi_{L_0}(\mathbf{r}, \tau, \lambda, \lambda') = \frac{1}{4\pi} \phi(\lambda') \alpha_F(\lambda) q(\tau) \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \Omega, \tau, \lambda) d\Omega$$

– функция распределенных по объему среды внутренних источников ЛИФ. Очевидно [2,3], она будет зависеть от интенсивности возбуждающего излучения, квантовой эффективности (квантового выхода) флуоресценции  $\phi(\lambda')$  и времени затухания  $q(\tau)$ .

Преобразование уравнения переноса, содержащего спектральную зависимость оцениваемых функционалов в интегральную форму, приведено, например, в [4, 5]. Показано, что оно сохраняет свою каноническую форму Фредгольма 2-го рода:

$$f(x) = \int_{\tilde{X}} k(x', x) f(x') dx' + \psi(x), \quad (3)$$

где

$$X = \{(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) : \mathbf{r} \in Q \subset R^3;$$

$$\Omega \in W = \{a, b, c\} \in R^3 : a^2 + b^2 + c^2 = 1\}; t \in T, \lambda \in L\};$$

$$f(x) = \sigma(x) I(x) \quad (4)$$

имеет смысл плотности столкновений фотонов. Далее в уравнении (3)

$$k(x', x) = \frac{\Lambda(\mathbf{r}', \lambda) g(\mu, \mathbf{r}', \lambda) \exp[-\tau(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \lambda)]}{2\pi |\mathbf{r}' - \mathbf{r}'|} \times \delta\left(\Omega - \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\right) \delta\left[t' - \left(t + \frac{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}'|}{c}\right)\right], \quad (5)$$

где

$$\Lambda(\mathbf{r}', \lambda) = [\sigma_S(\mathbf{r}', \lambda) + \sigma_R(\mathbf{r}', \lambda \rightarrow \lambda')] / \sigma(\mathbf{r}', \lambda)$$

– вероятность выживания кванта;

$$g(\mu, \mathbf{r}', \lambda) = \frac{\sigma_S(\mathbf{r}', \lambda) g_M(\mu, \mathbf{r}', \lambda) + \sigma_R(\mathbf{r}', \lambda) g_R(\mu, \mathbf{r}', \lambda)}{\sigma(\mathbf{r}', \lambda)}$$

– средневзвешенная индикатриса рассеяния;  $\mu = \cos(\vartheta)$ ;  $g_M, g_R$  – нормированные на единицу индикатрисы упругого и неупругого рассеяния;  $\vartheta$  – угол рассеяния;

$$\tau(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \lambda) = \int_0^l \sigma(\lambda, \mathbf{r}, l') dl'$$

– оптическая длина отрезка  $l = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ ;  $c$  – скорость света;

$$\psi(x) = p(\mathbf{r}_0) p(\Omega_0) p(t_0) p(\lambda_0)$$

– мультипликативная плотность внешних источников;  $p(m_0)$  – парциальные плотности соответствующих начальных координат  $m_0$ ; естественно

$$\int_R p(m_0) dm = 1.$$

В результате статистического моделирования следует оценка интенсивности обратного рассеяния флуоресцентного лидара

$$I_{i,k}(\lambda) = 1/c \Delta t_k \int_{\Delta \mathbf{r}^*} \int_{\Delta \Omega_i^*} \int_{\Delta t_k} I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) d\mathbf{r} d\Omega dt \quad (6)$$

в окрестности заданного детектора  $D$ . Детектор задан набором углов поля зрения  $\Delta \Omega_i^* = \sin \vartheta_i^i d\vartheta d\phi$ , пространственным объемом  $\Delta \mathbf{r}^* = \pi R_d^2$  и сеткой временного разрешения  $\Delta t_k = \Delta t_k c$ .

Решение системы УП (1), (2) находится для начальных и граничных условий, соответствующих схеме моностабильного лазерного локатора наземного базирования. Предполагается, что источник излучает  $\delta$ -импульс по времени в конусе направлений  $2\pi(1 - \cos \varphi_i)$ , где  $\varphi_i = 0,2$  мрад – полный угол расходимости источника. Эхосигнал регистрируется приемником в угловых конусах  $2\pi(1 - \cos \varphi_d^i)$ , где  $\varphi_d^i$  – набор полных углов приема. Традиционные оптические характеристики атмосферы, как правило, задаются кусочно-постоянными функциями высоты  $h$ . Атмосфера разбита на  $n_h$  однородных слоев с неравномерным шагом  $\Delta h_i = \Delta h_{i+1} - h_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n_h$ . В каждом слое  $\Delta h_i$  заданы модельные значения коэффициентов оптического взаимодействия и индикатрис рассеяния. Исчерпывающее изложение используемых оптических моделей атмосферы содержится в [6]. Особенности статистического моделирования спонтанного рамановского рассеяния подробно изложены в [7]. Далее кратко излагаются необходимые аспекты флуоресцентной спектроскопии.

## 2. Оптическая модель флуоресцентного канала

Как отмечено выше, основные принципы построения вычислительных процедур типа Монте-Карло для решения задач переноса излучения и конкретный вид обобщенной плотности перехода  $k(x', x)$  могут быть установлены из рассмотрения интегрального уравнения переноса (3).

В ряде случаев, когда сложные физические условия задачи делают затруднительным получение строгой аналитической формы ядра  $k(x', x)$ , его можно записать интуитивно, полагая что

$$k(x', x) = P(x'_0)P(x_1)P(x_2)\dots P(x'_n)P(x) \quad (7)$$

— произведение парциальных плотностей вероятностей, описывающих случайные акты последовательного взаимодействия фотона с рассеивающей, поглощающей и излучающей средами.

Резонансная и спонтанная флуоресценции как раз и относятся к подобному классу явлений. Основные соотношения для спектральной интенсивности спектра флуоресценции выводятся многими способами [8]: вариационным методом, на основе теории поляризуемости, при помощи квантово-механической теории возмущения, без учета и с учетом квантования поля. Все методы приводят практически к одному и тому же результату для простейшей атомарной системы. В рамках традиционной теории Крамерса—Гейзенберга [9] для дифференциального сечения рассеяния плоско поляризованного излучения с круговой частотой  $\omega$ , падающего на идеализированную невырожденную молекулу, следует

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{f \neq 0}^{\omega_f < \omega} \frac{\omega(\omega - \omega_f)^3}{(4\pi\epsilon_0\hbar c^2)^2} \times \left| \sum_i \left\{ \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d} | i \rangle \langle i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d} | 0 \rangle}{\omega_{i0} - \omega} + \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d} | i \rangle \langle i | \boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d} | 0 \rangle}{\omega_{if} - \omega} \right\} \right|^2, \quad (8)$$

где  $|0\rangle$ ,  $|i\rangle$  и  $|f\rangle$  — начальное, промежуточное и конечное квантовые состояния;  $\omega_{i0}$  — круговая частота виртуального перехода  $0 \rightarrow i$ ;  $\omega_{if}$  — круговая частота виртуального перехода  $i \rightarrow f$ . Круговая частота рассеянного излучения  $\omega_s \equiv \omega - \omega_f$ . Наконец, через  $\boldsymbol{\epsilon}$  и  $\boldsymbol{\epsilon}_s$  обозначены единичные векторы направления поляризации падающего и рассеянного излучения, а через  $\mathbf{d}$  — оператор дипольного момента. Сумма по всем промежуточным состояниям  $|i\rangle$  включает в себя и интеграл по континууму состояний с положительными энергиями, т.е. по диссоциированным и ионизированным состояниям. Сумма по всем конечным состояниям  $|f\rangle$  ограничивается только теми состояниями, которые дают вклад на наблюдаемой частоте.

Выражение (8) для дифференциального сечения включает в себя как упругое (рэлеевское) рассеяние, если  $|f\rangle$  и  $|0\rangle$  совпадают (при этом  $\omega_f = 0$ ), так и неупругое рассеяние (Раман-эффект, флуоресценция), которое определяется остальными членами в сумме по конечным состояниям  $|f\rangle$ . По завершении акта упругого рассеяния молекула (или атом) возвращается в основное состояние  $|0\rangle$ .

Дифференциальное сечение комбинационного рассеяния и флуоресценции определяется неупругими членами (т.е.  $|f\rangle$ , несовпадающими с  $|0\rangle$ ) выражения (8) при условии, что частота падающего излучения  $\omega$  превышает самую низкую частоту молекулярного возбуждения. В общем случае рассеянное излучение содержит столько частот  $\omega_s$ , сколько имеется энергетических состояний с частотами  $\omega_f$ , не превышающими  $\omega$ :

$$\frac{d\sigma_{F,R}}{d\Omega} = \sum_{f \neq 0}^{\omega_f < \omega} \frac{\omega(\omega - \omega_f)^3}{(4\pi\epsilon_0\hbar c^2)^2} \times \left| \sum_i \left\{ \frac{(\boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d}_{fi})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{i0})}{\omega_{i0} - \omega} + \frac{(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi})(\boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d}_{i0})}{\omega_{if} - \omega} \right\} \right|^2. \quad (9)$$

В выражении (9) скалярные произведения  $\boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d}_{fi}$  и  $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{fi}$  представляют собой составляющие дипольного момента для перехода  $|f\rangle \rightarrow |i\rangle$  в направлении поляризации рассеянного и падающего излучения ( $\boldsymbol{\epsilon}_s$  и  $\boldsymbol{\epsilon}$  соответственно). Аналогичным образом  $\boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d}_{i0}$  и  $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{i0}$  — составляющие дипольного момента для перехода  $|0\rangle \rightarrow |i\rangle$  в направлениях  $\boldsymbol{\epsilon}_s$  и  $\boldsymbol{\epsilon}$ .

Когда частота падающего излучения попадает в полосу поглощения флуорофора, один член, соответствующий переходу из определенного состояния  $|g\rangle$  в промежуточное состояние  $|r\rangle$ , может стать доминирующим в выражении (9). При этом если переход  $g \rightarrow r$  является оптически разрешенным, то дипольные моменты таких переходов большие и возникает необходимость учета конечного времени жизни  $\tau$  состояния  $|r\rangle$ . В отсутствие столкновений ширина линии для перехода  $g \rightarrow r$  определяется излучательным затуханием, что позволяет избежать математической сингулярности при стремлении  $\omega$  к центральной круговой частоте  $\omega_0$  перехода  $g \rightarrow r$ . В этом случае

$$\frac{d\sigma_F}{d\Omega} = \frac{\omega\omega_s^3}{(4\pi\epsilon_0\hbar c^2)^2} \frac{|\boldsymbol{\epsilon}_s \cdot \mathbf{d}_{fr}|^2 |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{rg}|^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau)^2}. \quad (10)$$

Полное сечение неупругого рассеяния, проинтегрированное по всем углам рассеяния и суммированное по всем направлениям поляризации света [9], может быть представлено в виде

$$\sigma_{gf} = \frac{16\pi}{9} \frac{\omega\omega_s^3}{(4\pi\epsilon_0\hbar c^2)^2} \frac{|\mathbf{d}_{fr}|^2 |\mathbf{d}_{rg}|^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau)^2}. \quad (11)$$

На макроскопическом уровне матричные элементы дипольного момента могут быть выражены через коэффициенты Эйнштейна  $A_{rf}$  и  $B_{gr}$ , характеризующие вероятность спонтанного излучения для переходов  $r \rightarrow f$  и вероятность поглощения на переходе  $g \rightarrow r$ . Следуя [9]:

$$|\mathbf{d}_{fr}|^2 = \frac{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_s^3} A_{rf}, \quad (12)$$

$$|\mathbf{d}_{gr}|^2 = \frac{3\hbar^2\epsilon_0}{\pi} B_{gr}. \quad (13)$$

С учетом (12), (13) выражение (11) примет вид

$$\sigma_{gf} = \frac{\hbar\omega B_{gr}}{c\pi} \frac{A_{rf}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Gamma^2}. \quad (14)$$

Как известно [10], мощность излучения, поглощаемого в единице объема среды в интервале частот

$(\omega, \omega + d\omega)$ , определяется в пренебрежении вынужденным излучением:

$$P_{gr}(\omega) = \frac{\hbar\omega \mathbf{B}_{gr} N_g L(\omega) I(\omega)}{c}, \quad (15)$$

где  $N_g$  – счетная плотность квантовых систем, находящихся в момент времени  $t$  в состоянии  $|g\rangle$ ;  $L(\omega)$  – функция, описывающая форму линии поглощения;  $I(\omega)$  – спектральная интенсивность падающего излучения. Выражение (15) можно переписать в виде

$$P_{gr}(\omega) = \alpha_F(\omega) N_g I(\omega), \quad (16)$$

где

$$\alpha_F(\omega) = \frac{\hbar\omega \mathbf{B}_{gr} L(\omega)}{c} \quad (17)$$

– сечение поглощения молекулы (или атома), находящейся в состоянии  $|g\rangle$ .

В отсутствие доплеровского уширения линия поглощения имеет классическую форму Лоренца

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{(1/\tau)}{(\omega_0 - \omega) + (1/\tau)^2}. \quad (18)$$

Квантовая эффективность  $\phi_{rf}(\omega)$  излучения (флуоресценции) на переходе  $|r\rangle \rightarrow |f\rangle$  определяется соотношением

$$\phi_{rf}(\omega) = \mathbf{A}_{rf}\tau, \quad (19)$$

т.е., по существу, параметр  $\phi_{rf}(\omega)$  выражает вероятность того, что квантовая система в возбужденном состоянии  $|r\rangle$  спонтанно испустит фотон с энергией  $\hbar\omega_s$ .

Из соотношений (17), (19) окончательно следует определение сечения флуоресценции как двухэтапного процесса, состоящего из поглощения фотона на переходе  $|g\rangle \rightarrow |r\rangle$  с последующим переизлучением на переходе  $|r\rangle \rightarrow |f\rangle$  с вероятностью  $\phi_{rf}(\omega)$ :

$$\sigma_F(\omega) = \alpha_F(\omega)\phi(\omega). \quad (20)$$

Далее, поскольку мы принимаем, что в первом приближении спонтанная флуоресцентная эмиссия изотропна, дифференциальное сечение рассеяния выражается следующим образом:

$$\frac{d\sigma_F(\omega)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \alpha_F(\omega) Q_F, \quad (21)$$

где  $Q_F = \phi(\omega)/L^F(\omega)$  – коэффициент тушения излучающей молекулы в столкновениях с окружающей средой;  $L^F(\omega)$  – функция, описывающая форму спектра флуоресценции.

Как независимый параметр, коэффициент тушения  $Q_F$  можно оценить по формуле Штерна–Фольмера [11]:

$$Q_F = \frac{1}{1 + \Gamma_Q/\Gamma_R} = \frac{1}{1 + \sum_s \alpha_s p_s}, \quad (22)$$

где  $\alpha_s$  – коэффициент тушения излучающей молекулы в столкновениях с составляющими, обозначаемыми индексом  $s$ ; параметр  $p_s$  – парциальное давление этой составляющей;  $\Gamma_R, \Gamma_Q$  – полуширины соответственно радиационного и столкновительного тушения.

### 3. Результаты модельных оценок

Записанное выше выражение (15) для мощности излучения, поглощаемого молекулярной системой в единице объема, включает в себя величину  $N_g$ , отражающую счетную плотность класса молекул, способных флуоресцировать в выбранном интервале частот  $(\nu, \nu + d\nu)$ . Именно эта характеристика представляет интерес в многочисленных физико-химических, медико-биологических и экологических приложениях (см. [1]). В базовых лабораторных флуориметрах выражение (15) используется непосредственно. В дистанционных (stand-off) измерениях, где возникает необходимость учета геометрического фактора наблюдения и оптического трассового пропускания окружающей среды, используется уравнение флуоресцентной лазерной локации для энергии сигнала обратного рассеяния:

$$E(\lambda, R) = E_L K_0(\lambda) T(R) \xi(R) \frac{A_0 \sigma_F(\lambda_L, \lambda) c \tau_d}{R^2 4\pi 2}, \quad (23)$$

где  $E_L$  – входная энергия лазерного импульса;  $K_0(\lambda)$  – коэффициент пропускания приемной системы на длине волны  $\lambda$ ;  $T(R)$  – общий коэффициент пропускания атмосферы (океана) для пути  $R$ :

$$T(R) = \exp \left[ - \int_0^R [\sigma(\lambda_l, R') + \sigma(\lambda, R')] dR' \right]; \quad (24)$$

$\xi(R)$  – геометрический форм-фактор лидара;  $A_0$  – площадь приемного объектива;  $\tau_d$  – время отклика детектора.

В работах [10, 13] представлены подробный вывод лидарного уравнения (23) и анализ известных методов его обращения, а также приведены оценки возможного влияния аппаратурных и пассивных атмосферно-оптических помех на точность решения лидарного уравнения.

В настоящей статье мы акцентируем внимание на влиянии активных помех, сопровождающих регистрацию лазерного сигнала, т.е. помех многократного рассеяния как на длине волны возбуждения  $\lambda_L$ , так и по спектру принимаемого сигнала лазерно-индуцированной флуоресценции  $\lambda \in \Lambda$  ( $\Lambda$  – спектральная область регистрации).

Практика подобных исследований, выполненных для лидаров упругого и рамановского рассеяния [7, 12, 13], показывает, что в условиях низкой видимости (смог, аэрозольные инверсии, туман, дождь, снегопад, облачность) фоны активного происхождения начинают играть решающую роль в искажении полезного сигнала  $E(\lambda, R)$ . Строгое численное решение задачи многократного рассеяния широкополосного флуоресцентного излучения выполнено впервые в практике атмосферно-оптических исследований.

В качестве показательных примеров рассмотрены две модельные задачи. Первая касается оценки трансформации спектра ЛИФ одного из типичных представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — octakis (pyrazol-1-yl) naphthalene (OPzN). Пример выбран потому, что эти ароматические углеводороды представляют собой суперэкоксиканты 1-го класса опасности. В то же время они эффективно возбуждаются 3-й гармоникой излучения YAG:Nd-лазера ( $\lambda_l = 355$  нм), что создает физическую основу их дистанционного контроля. Данные по спектрам ЛИФ для OPzN взяты из работы [14].

Вторая задача связана с оценкой возможных искажений спектра флуоресценции одного из важнейших вторичных метаболитов — 1H-Indole (индол) [2]. Индол активно проявляет себя в листовых и травянистых растениях, приходящих в стрессовое состояние при внешнем воздействии ряда химически агрессивных веществ. Кроме того, индол активно флуоресцирует при возбуждении 4-й гармоникой YAG:Nd-лазера,  $\lambda_l = 266$  нм.

Численный анализ выполнен на основе решения записанной выше системы уравнений переноса (1), (3) методом Монте-Карло. Решение обеспечивает картину пространственно-временного и спектрального распределения ЛИФ в области заданного детектора. Параметры детектора и другие граничные условия, определяющие область оценки искомых функционалов, соответствуют реальной конструкции флуоресцентного лидара, функционирующего в лаборатории лидарных методов ИОА СО РАН, за исключением того обстоятельства, что оценки дополнены результатами для широкоугольного приема. Все оценки построены в относительных единицах, что дает основание считать, что данные для однократно рассеянного сигнала в точности соответствуют лидарному сигналу, описываемому уравнением лазерной локации (23).

Реально существующее многократное рассеяние искажает сигнал, приводя к смещению оценки  $N(R)$  концентрации искомого флуорофора или даже к неправильной его идентификации. Как отмечено ранее [1], интегральная квантовая эффективность  $\phi(\lambda)$  задавалась постоянной на уровне 0,03 ввиду отсутствия уточненных данных. Среднее время тушения принималось в пределах 5,0–10,0 нс, что, как показали численные оценки, при грубой временной сетке разрешения сигнала не оказывает заметного влияния.

Перейдем к результатам расчетов. На рис. 1 приведены оценки пространственно-разрешенных спектров ЛИФ в зависимости от оптической плотности окружающей среды: а) плотная атмосферная дымка,  $\sigma(\lambda_l) = 0,005$  м<sup>-1</sup>; б) туман,  $\sigma(\lambda_l) = 0,025$  м<sup>-1</sup>.

Оптические параметры среды, включая индикатрисы рассеяния  $g_M(\mu, \lambda)$  для модели полидисперсного жидкокапельного аэрозоля, взяты из работы [6]; значения  $\sigma(\lambda_l)$  рассчитаны для длины волны возбуждения  $\lambda_l = 325$  нм (согласно [14]). Перемные по спектру значения  $\sigma(\lambda)$  и  $g_M(\mu, \lambda)$  (на рис. 1 не указаны) рассчитывались в процессе моделирования в спектральной области эмиссии  $\Lambda = 350 \div 525$  нм с шагом  $\Delta\lambda = 5$  нм.

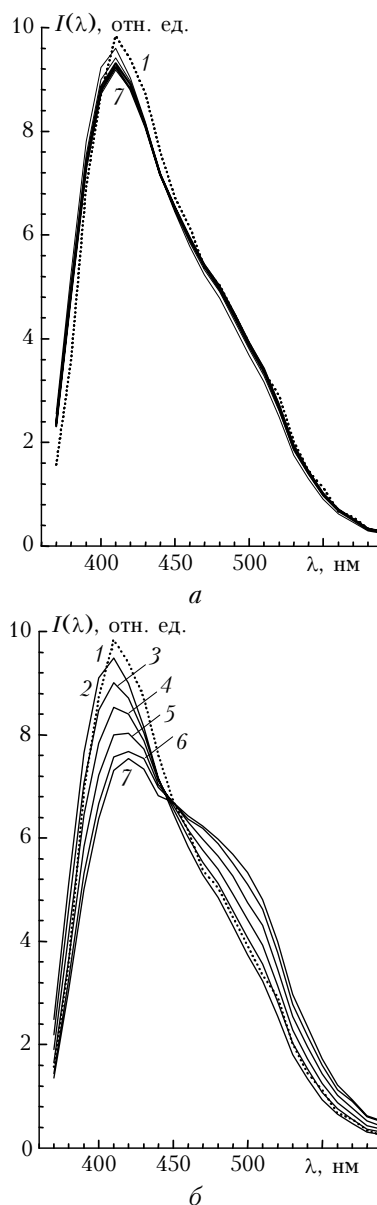


Рис. 1. Трансформация спектра лазерно-индуцированной флуоресценции OPzN, в зависимости от глубины проникновения лазерного сигнала и оптической плотности среды: 1 — модельный контур; 2 —  $h = 40$  м; 3 — 80 м; 4 — 120 м; 5 — 160 м; 6 — 180 м; 7 — 200 м; а —  $\sigma = 0,005$  м<sup>-1</sup>; б — 0,025 м<sup>-1</sup>;  $\phi_l = 1$  мрад

Результаты показывают существенное искажение исходного модельного профиля ЛИФ в условиях тумана (рис. 1, б) как по величине сигнала, так и по форме спектра, делая невозможным его количественную интерпретацию и идентификацию. Однако такие условия опыта являются экстремальными, и, как показывают оценки, полученные даже для достаточно плотной атмосферной дымки (рис. 1, а), спектр ЛИФ сохраняет свои особенности до глубины зондирования  $h = 200$  м.

Разработанный алгоритм Монте-Карло позволяет, при необходимости, более детально изучить процессы трансформации широкополосного излучения в дисперсной среде. На рис. 2 показана спектральная

зависимость доли многократного рассеяния в полном лидарном сигнале, приходящем с различных глубин зондируемой среды, для тех же условий расчета.

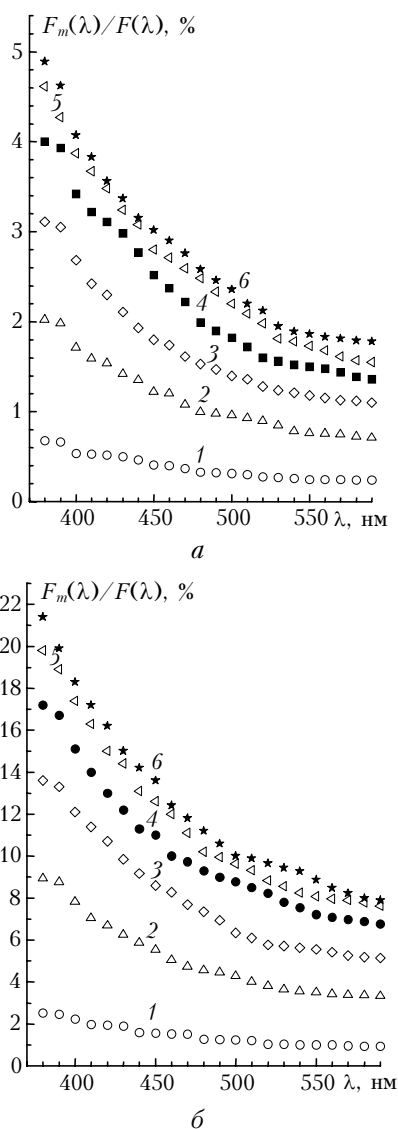


Рис. 2. Спектральная зависимость доли многократного рассеяния в лидарном сигнале, приходящем с различных глубин зондируемой среды: 1 –  $h = 40$  м; 2 – 80 м; 3 – 120 м; 4 – 160 м; 5 – 180 м; 6 – 200 м;  $a - \sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ;  $б - \sigma = 0,025 \text{ м}^{-1}$ ;  $\varphi_d = 1$  мрад

Очевидно, что в коротковолновом участке спектра ЛИФ величина добавки многократного рассеяния  $F_m(\lambda)$  по отношению к полному сигналу  $F(\lambda)$  нарастает быстрее, что приводит к перекошу результирующего спектра в глубине плотной рассеивающей среды (см. рис. 1, б).

Интегрируя принимаемый сигнал по времени, можно избежать указанных неприятностей (рис. 3), однако при этом регистрируемый сигнал  $I(\lambda)$  будет отражать свойства только переднего фронта зондируемой среды. Сигнал от более глубоких слоев оказывается существенно меньше по величине и не отражается на интегральной форме спектра ЛИФ.

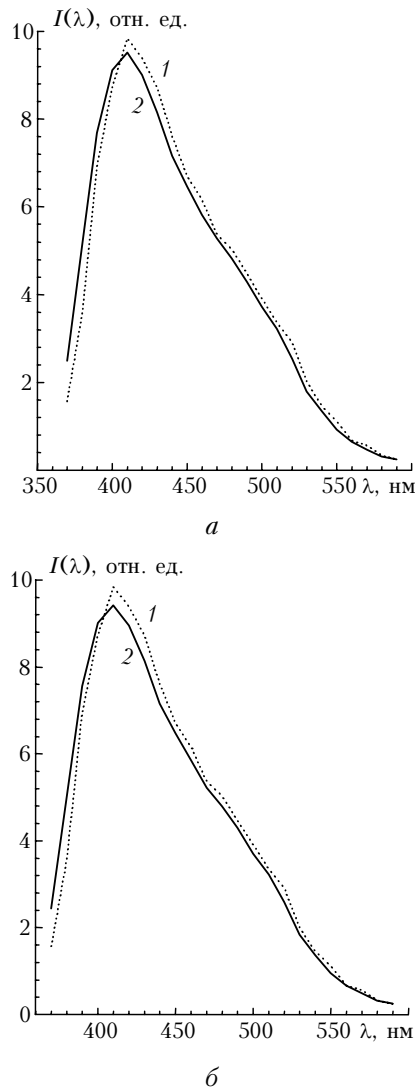


Рис. 3. Интегральный по времени спектр ЛИФ OPzN в зависимости от оптической плотности среды:  $a - \sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ;  $б - 0,025 \text{ м}^{-1}$ ;  $\varphi_d = 1$  мрад. Кривые 1 – модельный спектр, 2 – восстановленный

В настоящее время в практику спектрофлуориметрических исследований активно внедряются широкоугольные средства регистрации: фиберы, скоростные видеокамеры, лидары с монохроматорами. В этой связи на примере спектра ЛИФ индола показаны возможные последствия такой регистрации пространственно-разрешенных спектров ЛИФ (рис. 4–6).

На рис. 4 и 5 представлены примеры расчета спектров ЛИФ индола, возбуждаемого на длине волны  $\lambda_l = 266$  нм в зависимости от угла поля зрения детектора и оптической плотности окружающей среды: дымки (рис. 4), туман (рис. 5).

На рис. 4 приведены пространственно-разрешенные спектры ЛИФ, рассчитанные для модели туманной дымки ( $\sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ), содержащей изотропно распределенные центры флуоресценции. Трансформация спектров отражает относительный рост интенсивности коротковолновой компоненты

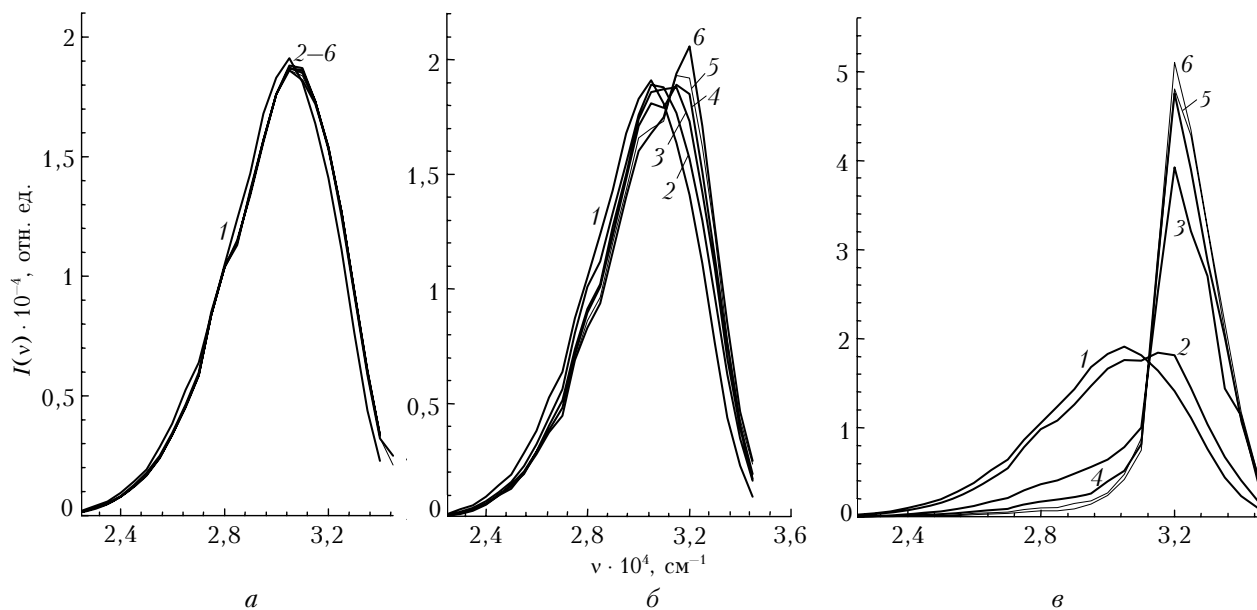


Рис. 4. Пространственно разрешенные спектры ЛИФ индола в зависимости от угла поля зрения детектора и глубины прихода сигнала с расстояний, указанных номерами кривых 1–6: 50, 100, 150, 200, 250 и 300 м. Коэффициент ослабления  $\sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ;  $\varphi_d = 0,001$  (а), 0,01745 (б) и 0,0874 рад (в)

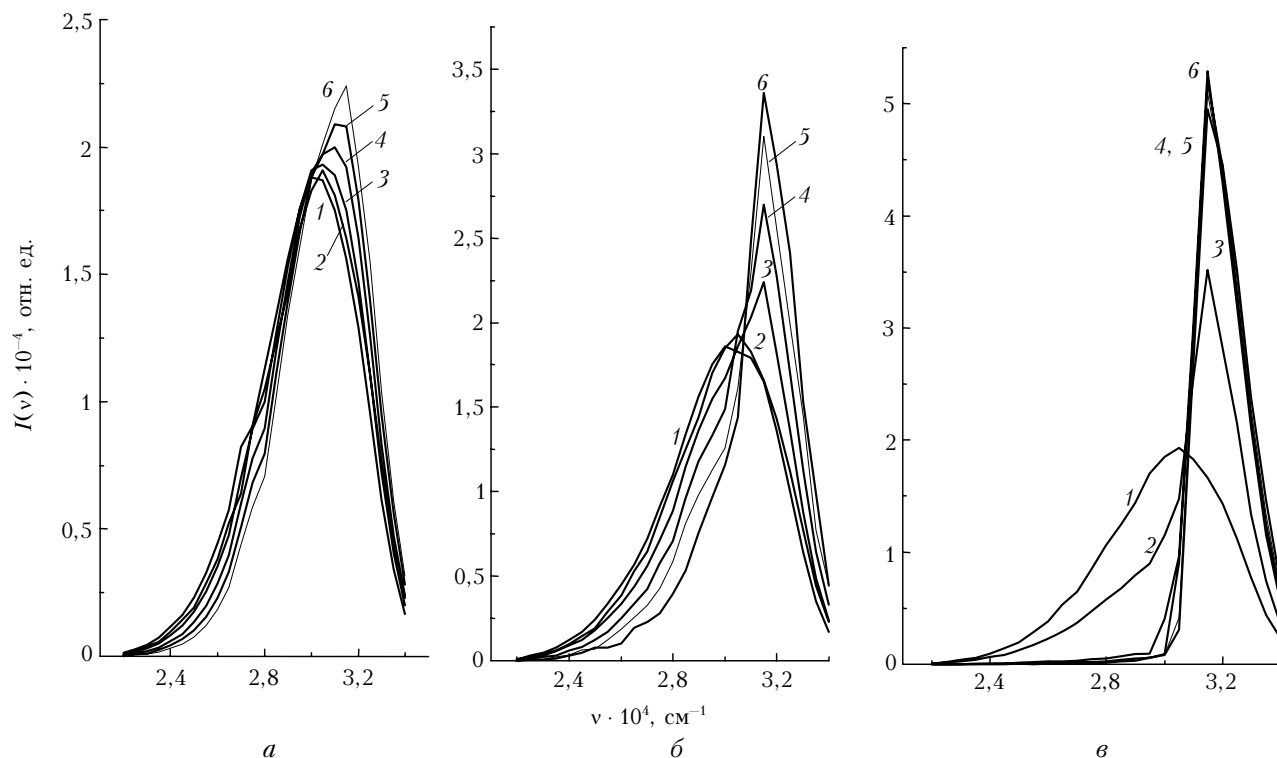


Рис. 5. Пространственно разрешенные спектры ЛИФ индола в зависимости от угла поля зрения детектора и глубины прихода сигнала с расстояний, указанных номерами кривых 1–6: 50, 100, 150, 200, 250 и 300 м. Коэффициент ослабления  $\sigma = 0,02 \text{ м}^{-1}$ ;  $\varphi_d = 0,001$  (а), 0,01745 (б) и 0,0874 рад (в)

флуоресцентного сигнала («посинение спектра») и является следствием упругого многократного рассеяния флуоресцентного излучения по мере увеличения угла поля зрения детектора  $\varphi_d = 0,001$  рад.

Следует заметить, что возникший в коротковолновой части спектра максимум кривых на рис. 4, в

практически целиком обусловлен сигналом многократного рассеяния и не несет полезной информации о спектральном характере ЛИФ. Это заставляет с осторожностью подходить к перспективам использования широкоугольных систем оптического детектирования в лидарных системах.

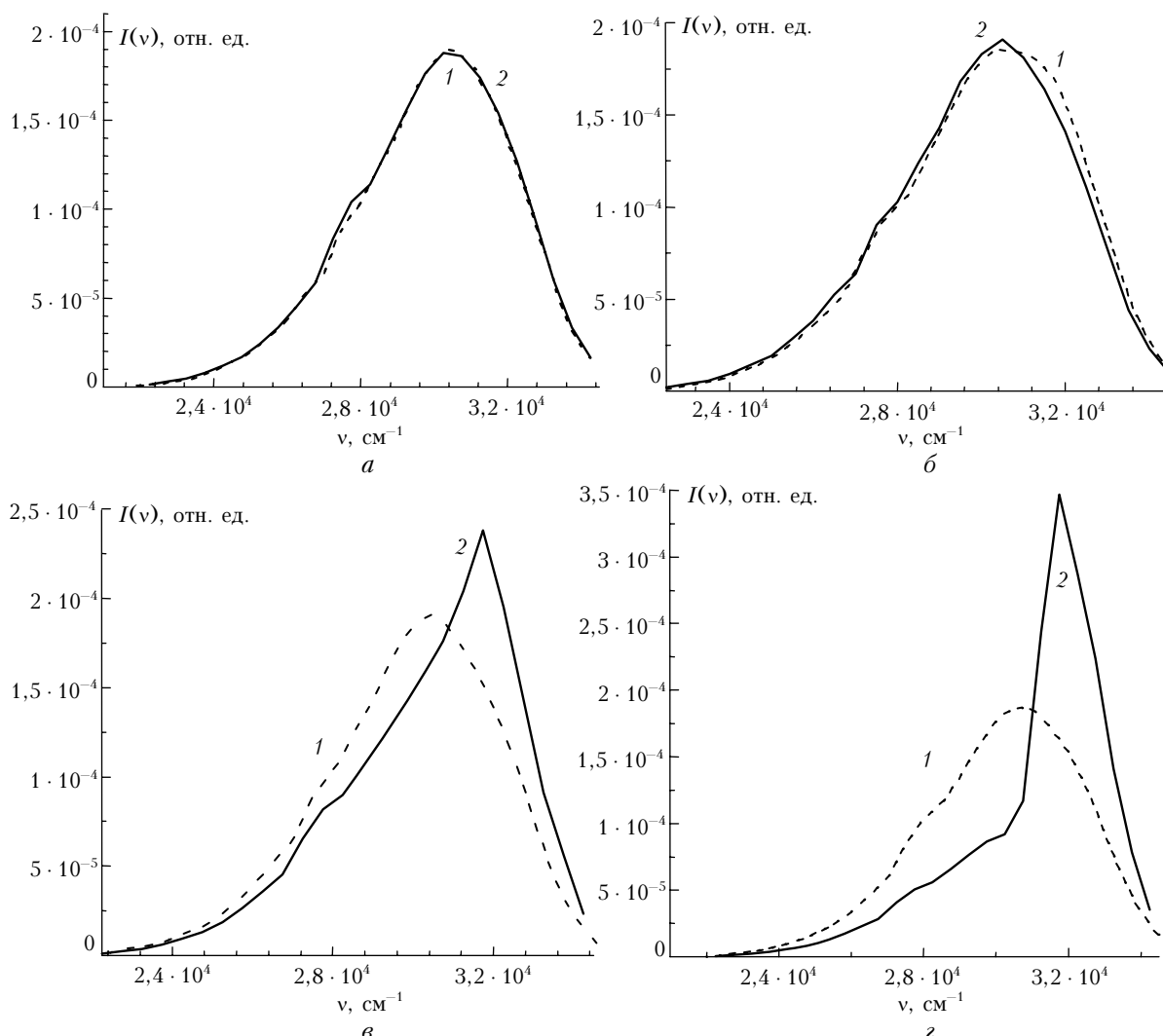


Рис. 6. Интегральный по времени спектр ЛИФ индола в зависимости от угла поля зрения детектора и от оптической плотности окружающей среды. Кривые 1 – модельный профиль, 2 – восстановленный; а –  $\sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ,  $\varphi_d = 0,01745 \text{ рад}$ ; б –  $\sigma = 0,02 \text{ м}^{-1}$ ,  $\varphi_d = 0,01745 \text{ рад}$ ; в –  $\sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$ ,  $\varphi_d = 0,0874 \text{ рад}$ ; г –  $\sigma = 0,02 \text{ м}^{-1}$ ,  $\varphi_d = 0,0874 \text{ рад}$

В условиях тумана (см. рис. 5) перспективы приема достоверного сигнала еще более ограничены. Искажение спектра происходит и в малом угле приема (см. рис. 5, а) для сигнала, приходящего из более глубоких слоев среды. Увеличение угла приема приводит к еще большей трансформации спектра по сравнению с предыдущим примером. Те же выводы, что и ранее, сохраняются для интегрального по времени сигнала ЛИФ (см. рис. 6). Обращает на себя внимание экстремальное искажение результирующих спектров ЛИФ на рис. 6, г, подтверждающее необходимость строгих предварительных оценок потенциальных возможностей широкоугольных систем флуориметрического анализа.

Имея в виду дальнейшее применение математического аппарата ИНС, отметим, что все спектральные кривые на рис. 1–6 приведены к виду плотности вероятности, т.е. численно нормированы к единице. Это позволяет также визуально оценить качественную трансформацию спектров независимо от глубины проникновения лидарного сигнала.

#### 4. Идентификация спектров ЛИФ в условиях помехи многократного рассеяния

В последнее время одним из наиболее эффективных инструментов распознавания образов признан метод искусственных нейронных сетей [15]. Возможности метода ИНС для решения одного класса задач атмосферной оптики показаны в работе [16].

Нейронные сети представляют собой совокупность взаимосвязанных элементов нейронов, каждый из которых на входные воздействия выдает определенный выходной сигнал. Математически формальный нейрон можно описать следующим образом:

$$y = \psi \left( \sum_{i=1}^N \omega_i x_i + \omega_0 \right), \quad (25)$$

где  $y$  – выходной сигнал нейрона;  $\psi$  – активационная функция нейрона;  $\omega$  – весовые коэффициенты;



$N$  – количество входов;  $x_k$  – входы,  $k = 1, 2, \dots, N$ ;  $w_0$  – пороговый коэффициент. На рис. 7 представлена структурная схема формального нейрона.

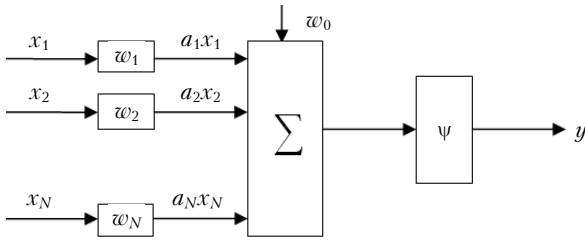


Рис. 7. Структурная схема нейрона

Для придания необходимой функциональности нейронную сеть предварительно обучают. Процедура обучения основана на подаче сети некоторых примеров, где каждому входу соответствует определенный выход. Возможны две принципиально различные постановки обратной задачи дистанционной лазерной диагностики с помощью ИНС – с использованием данных математического моделирования и на основании базы данных, полученных непосредственно, экспериментальным путем. В данном случае сеть тренируется на основе «эталонных» результатов, полученных при численном решении прямой задачи переноса излучения.

Одними из видов сетей, предназначенных для распознавания изображений, являются сети Хэмминга и Хопфилда [17, 18]. Данные виды сетей в основном работают с битовыми картами изображений. Для обучения данных видов сетей на их входы подаются некоторые эталонные изображения. Отличие сети Хэмминга от сети Хопфилда в том, что сеть Хопфилда на своем выходе выдает эталонный вектор, если распознавание произошло, а сеть Хэмминга указывает номер эталона, при этом число выходов сети Хэмминга равно числу эталонных векторов. Достоинство данных видов сетей в возможности распознать входной образ при высокой степени его зашумления, но данные сети имеют и недостатки. В частности, сеть Хэмминга способна работать только с битовым представлением данных, а сеть Хопфилда на своем выходе имеет весь эталонный вектор, и необходимо повторно проводить сравнение с имеющимися эталонами, при этом последняя имеет низкую информативную емкость.

Для распознавания спектров индола нами было решено использовать трехслойную нейронную сеть типа многослойного персептрона [19, 20] с одним выходом. Использовать однослойную сеть в данном случае нецелесообразно в связи с известными ограничениями таких сетей в задачах классификации, в частности из-за невозможности разделить входные образы гиперплоскостями некоторых функциональных зависимостей и обучить такую нейронную сеть при сложном соотношении векторов вход-выход. Двухслойная нейронная сеть обладает меньшей устойчивостью и требует большего времени для обучения:

$$y = \psi \left[ \sum_{i=1}^L w_{1,i}^3 \psi \left( \sum_{j=1}^L w_{i,j}^2 \psi \left( \sum_{k=1}^L w_{j,k}^1 x_k \right) \right) \right], \quad (26)$$

где  $\psi(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)}$  для последних двух слоев и  $\psi(x) = \sin(x)$  для первого слоя;  $w^n$  – весовые коэффициенты  $n$ -го слоя сети;  $L$  – количество нейронов в слое.

В качестве входов такой нейронной сети служат значения интенсивности спектра. В сети существует один выход, который показывает возможность распознавания, этот выход может принимать вещественное значение от 0 до 1. При этом принимается, что при значении больше 0,7 спектр распознан, при меньшем значении спектр невозможно распознать. Для обучения сети применяется алгоритм обратного распространения ошибки с кросспроверкой на тестовой выборке. Алгоритм минимизирует функционал следующего вида:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N (y_i(W, X) - d_{l,i})^2 \rightarrow \min, \quad (27)$$

где  $d_{l,i}$  – желаемое значение, которое должна выдавать нейронная сеть на входное воздействие  $X$ ;  $y_i(W, X)$  – значение выдается нейронной сетью;  $W$  – матрица весовых коэффициентов нейронов сети;  $x$  – входной вектор;  $M$  – число обучающих примеров.

На рис. 8, а приведен пример, когда распознавание невозможно, тем не менее значение, выдаваемое сетью, достаточно высокое, так как спектр близок к эталонному. Создание обучающей выборки проводилось путем отклонения параметров (полуширины, амплитуды, центра) гауссовых функций от эталонного спектра на некоторую малую величину в процентах от исходных значений ( $A_1 = 0,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $h_1 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma_1 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_2 = 0,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $h_2 = 0,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma_2 = 0,01 \cdot 10^{-2}$ ). Принималось, что в случае распознавания сеть должна выдавать значение 0,95:

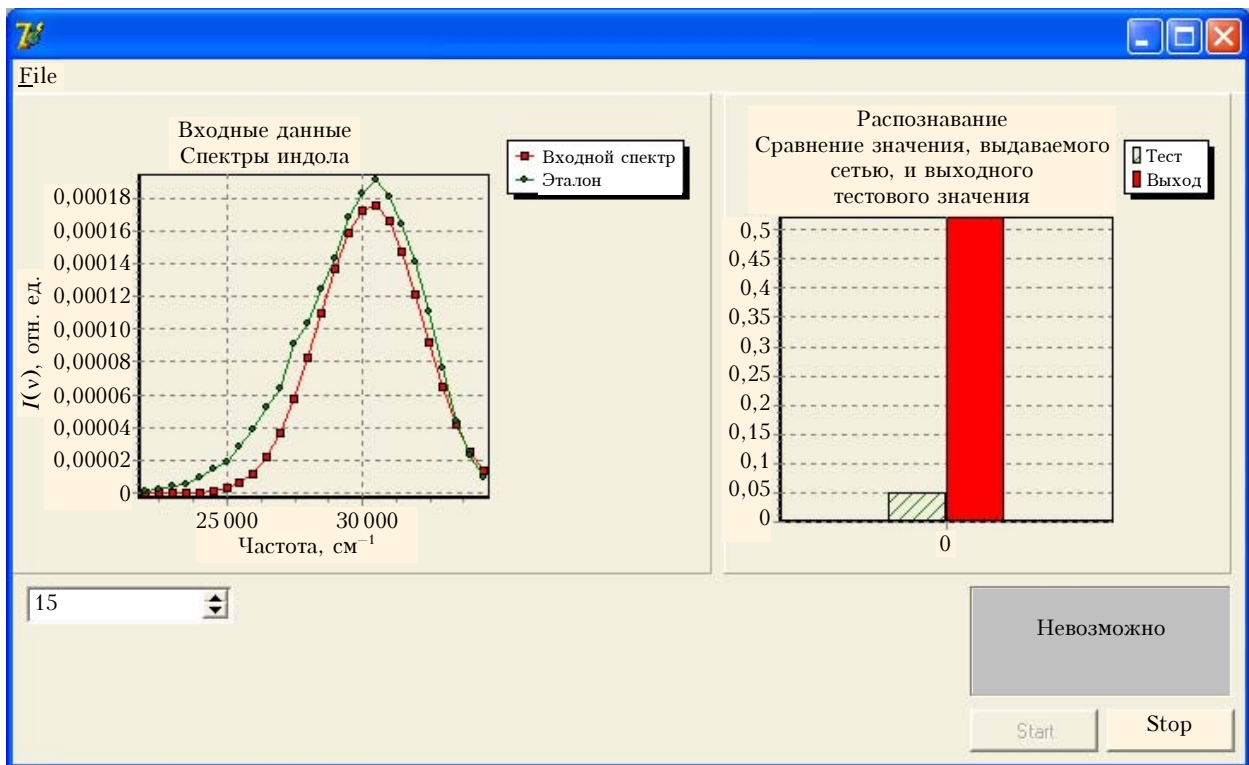
$$f(x) = A_1 \exp \left( -\frac{(x - h_1)^2}{2\sigma_1^2} \right) + A_2 \exp \left( -\frac{(x - h_2)^2}{2\sigma_2^2} \right), \quad (28)$$

где  $A_1, A_2$  – амплитуды гауссовых функций, представляющих спектр;  $\sigma_1, \sigma_2$  – полуширины;  $h_1, h_2$  – центры.

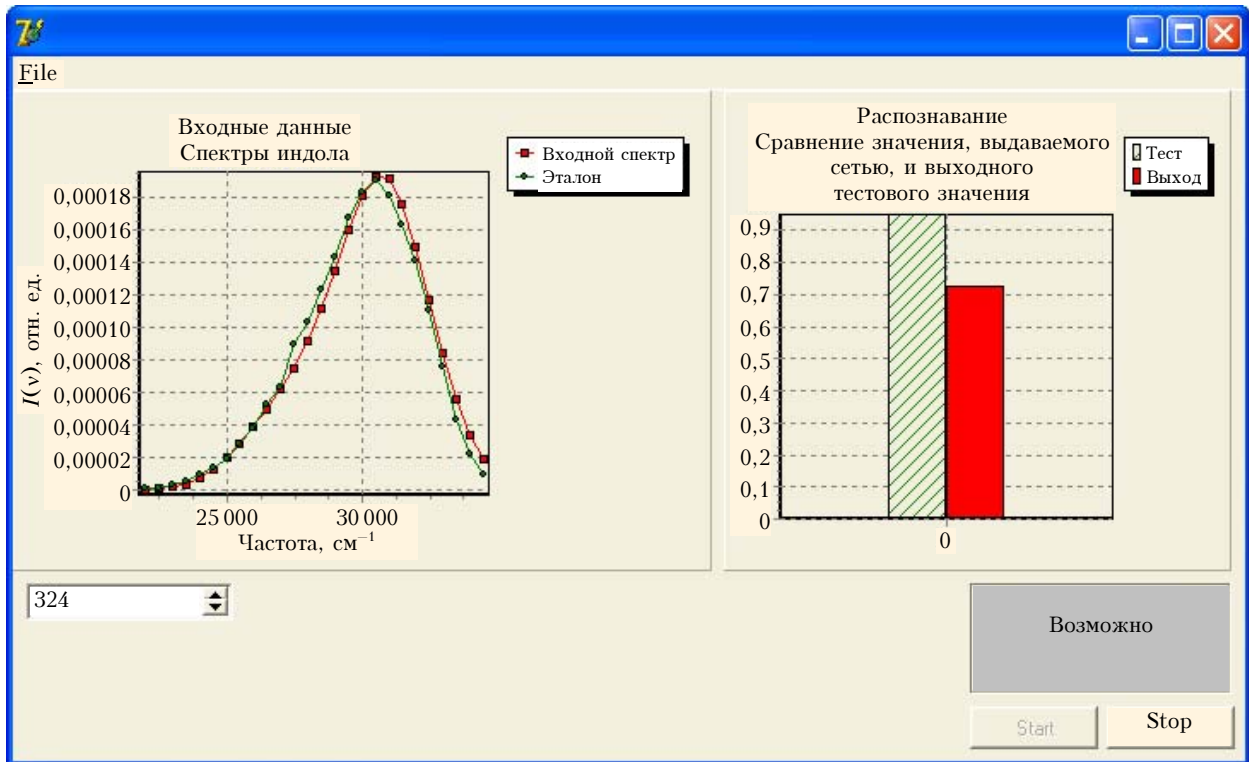
Для создания выборки с отсутствием распознавания использовались профили спектра с много большим процентным отклонением от эталонного, для этих профилей сеть должна выдавать значение 0,05.

Для того чтобы сеть выдавала конкретное значение (распознан или не распознан спектр), к выходу сети добавляется нейрон с пороговой активационной функцией  $\psi(x) = \begin{cases} x > 0,7, & 1, \\ x \leq 0,7, & 0. \end{cases}$

На рис. 8, б приведен пример, где распознавание возможно.



a



б

Рис. 8. Интерфейс идентификации спектра ЛИФ: нераспознанный спектр (а), распознанный спектр индола (б)

## Заклучение

В результате теоретических исследований предложена новая форма уравнений переноса, точнее система уравнений, описывающая процесс переноса широкополосного ЛИФ в дисперсных средах. В рамках метода Монте-Карло развит алгоритм численного решения указанной системы УП, позволяющий рассчитывать пространственно временные и спектральные характеристики ЛИФ в граничных условиях, отражающих реальный эксперимент. Выполнены численные оценки, иллюстрирующие эффективность предложенного метода. Показана возможность идентификации спектров флуоресценции с помощью нейронных сетей. Оценки подтверждают необходимость учета фона многократного рассеяния при использовании широкоугольных апертур приема. В дальнейшем предполагается учет явлений резонансного переноса энергии при спонтанной флуоресценции в многокомпонентных системах.

1. Креков Г.М., Крекова М.М. Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном зондировании окружающей среды. 2. Лазерно-индуцированная флуоресценция // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20. № 2. С. 148–155.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
3. Paithakar D. Y., Chen A. U., Pogue B. W., Patterson M. S., Sevick-Muraca E. M. Imaging of fluorescent yield and lifetime from multiple scattered light reemitted from random media // Appl. Opt. 1997. V. 36. P. 2260–2272.
4. Ге́йц Ю.Э., Землянов А.А., Креков Г.М., Крекова М.М., Матвиенко Г.Г. Распространение фемтосекундного лазерного излучения в облачном аэрозоле // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19. № 10. С. 827–834.
5. Computing Methods in Reactor Physics / Ed. by H. Greenspan. N.Y.; London; Paris: Gordon and Breach Sci. Publ., 1972. 372 p.
6. Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 256 с.
7. Креков Г.М., Крекова М.М. Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном

- зондировании окружающей среды: I. Рамановское рассеяние // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 10. С. 845–853.
8. Грибов Л.А., Ковнер М.А. Вибронные спектры и интенсивности в спектрах КР сложных молекул // Ж. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 5. С. 721–737.
  9. Лоудон Р. Квантовая теория света. М.: Мир, 1976. 488 с.
  10. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
  11. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 300 с.
  12. Lidar: Range – Resolved Optical Remote Sensing of the Atmospheric / Ed. by Claus Weitkamp. Springer Science + Business Media Inc., Singapore. 2005. 451 p.
  13. Креков Г.М., Кавкянов С.И., Крекова М.М. Интерпретация сигналов оптического зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1987. 185 с.
  14. Escolastico C., Torres M.A., Santa Maria M.D., Claramunt R.M. Spectroscopic properties of two highly substituted PAH heteroanalogs: octakis(pyrazol-1-yl) naphthalene and octakis (3, 5-dymetilpyrazol-1-yl) naphthalene // ARKIVOC. 2000. V. 1. Part 4. P. 612–626.
  15. Bishop C.M. Neural Networks for Pattern Recognition. Oxford University Press, 1995. 272 p.
  16. Катаев М.Ю., Суханов А.Я. Возможности метода нейронных сетей для восстановления профиля концентрации озона из лидарных данных // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 12. С. 1115–1119.
  17. Hopfield J.J. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities // Proc. Nat. Acad. Sci., USA. 1982. V. 79. P. 2554–2558.
  18. Hopfield J.J. Neurons with graded response have collective computational properties like those of two-state neurons // Proc. Nat. Acad. Sci., USA. 1984. V. 81. P. 3088–3092.
  19. Rumelhart D.E., McClelland J.L. and the PDP Research Group. Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition. V. 1. Foundations. Cambridge: MA: MIT Press, 1986. 550 p.
  20. McClelland J.L., Rumelhart D.E. and the PDP Research Group. Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition. V. 2. Psychological and Biological Models. Cambridge: MA: MIT Press, 1986. 632 p.

*G.M. Krekov, M.M. Krekova, G.G. Matvienko, A.V. Kovshov, A.Ya. Sukhanov. Statistical modeling of trans-spectral processes for laser sensing of the environment. 2. Laser-induced fluorescence; results of model estimates.*

Based on earlier proposed algorithm of the Monte-Carlo method for solution of non-stationary transfer equation for the laser-induced fluorescence (LIF) wide-band radiation, a series of calculations of the practical purpose has been conducted. For example, a quantitative analysis of the spatially-resolved LIF spectra of 1H-Indole, one of the important secondary metabolites, and OPzN as a typical dangerous polycyclic aromatic hydrocarbon was performed. Permissible distortions of LIF spectra were estimated allowing identification of the class of fluorophores by the artificial neuron net method.