

Оптимизация схем регистрации и анализа спектров в импульсном спектрофлуориметре. Александров М. Л., Мельцин А. Л., Седунов Е. В. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 9—17.

Рассматривается физическая постановка и математическая формулировка задачи оптимизации режима измерения в импульсном спектрофлуориметре, принцип действия которого основан на анализе с помощью оптических фильтров и фотоприемников спектров флуоресценции молекулярных структур, предварительно возбужденных импульсным источником. Предлагаемый подход основан на методах планирования спектроскопических экспериментов. Выбор плана эксперимента должен указать количество используемых фильтров, их функции пропускания и долю времени эксперимента, приходящуюся на каждый фильтр. Описывается общий алгоритм решения задачи и возможности соответствующей программы, реализованной на языке ФОРТРАН-4 для ЭВМ ЕС1022. Приводятся численные результаты для двух схем спектрофлуориметра и производится их сравнение с традиционным подходом к выбору системы регистрации, основанном на приборах высокого разрешения. Лит. — 5 назв., ил. — 1, табл. — 1.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМ РЕГИСТРАЦИИ И АНАЛИЗА СПЕКТРОВ В ИМПУЛЬСНОМ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРЕ

Среди разнообразных оптических методов анализа структуры и состава веществ особое место занимают спектроскопические методы, позволяющие исследовать спектры испускания, поглощения, отражения, рассеяния. Изучение таких спектров позволяет получать значительную информацию как о физических процессах в источниках излучения, так и о свойствах среды, в которой излучение распространяется. Существенный прогресс в развитии спектральных методов анализа веществ вносит использование импульсных источников зондирующего излучения малой длительности, в частности лазеров, позволяющих не только сократить время измерений и повысить чувствительность, но и анализировать кинетику быстропротекающих процессов (химических, биологических и др.).

Объем и качество информации, извлекаемой из объективно доступных данных спектроскопического эксперимента, зависят не только от методов их анализа, но и в значительной степени от организации эксперимента в целом. Данная работа посвящена вопросам выбора оптимальных параметров системы регистрации импульсного спектрофлуориметра на стадии проработки схемных решений. В качестве математического аппарата используется теория оптимального планирования эксперимента в функциональных пространствах, изложенная в статьях [1—3].

**1. Физическая постановка задачи.** Объектом исследования служит система регистрации и анализа спектра в импульсном спектрофлуориметре. Этот прибор предназначен для измерения спектров флуоресценции биологических объектов, в качестве источника возбуждения используется лазер.

Пусть на вход системы регистрации импульсного спектрофлуориметра поступает сигнал в виде распределения интенсивности (функции яркости)  $b(\lambda)$  по длине волны  $\lambda$ . Так как в спектрофотометрических измерениях любой приемник реагирует на энергию излучения, то на выходе линейной системы преобразования с конечным разрешением регистрируется значение некоторого функционала от анализируемого спектра

$$y_j = \int_{\Lambda} a_j(\lambda) b(\lambda) d\lambda + \varepsilon_j, \quad (1)$$

где  $a_j(\lambda)$  — функция пропускания или аппаратная функция, характеризующая спектральную чувствительность в  $j$ -м опыте;  $\Lambda$  — носитель распределения  $b(\lambda)$ ;  $\varepsilon_j$  — случайная ошибка.

Традиционная схема регистрации спектра в подобных приборах использует спектрограф (или монохроматор) высокого разрешения:

$$a_j(\lambda) = \begin{cases} 1, & \lambda_j \leq \lambda \leq \lambda_j + \Delta\lambda_j, \\ 0, & \lambda < \lambda_j, \lambda > \lambda_j + \Delta\lambda_j, \end{cases}$$

причем  $\Delta\lambda_j$  предельно мало. При этом не учитывается, что в реальной физической задаче

$$0 \leq a_j(\lambda) \leq c, \quad (2)$$

где  $c$  — некоторая константа (которую, не нарушая общности, можно принять равной 1).

Ограничение (2) не дает возможности наблюдать функцию яркости  $b(\lambda)$  при фиксированной длине волны: прибор с бесконечно большой разрешающей способностью обладал бы бесконечно малым отношением сигнал / шум. Именно

в связи с тем, что функция яркости локально не определена, для измерения доступны только значения функционалов  $u_j = \int a_j(\lambda) b(\lambda) d\lambda$  от функции яркости.

Оптимальной оказывается другая стратегия спектроскопического эксперимента [2], для реализации которой предлагаются две схемы регистрации спектра в импульсном спектрофлуориметре (см. рисунок), обладающие общим и главным для нас свойством: функции пропускания могут быть выбраны и физически реализованы. В первой схеме после импульсного облучения молекулярной структуры, помещенной в кювету, флуоресцентное излучение проходит

Схема I

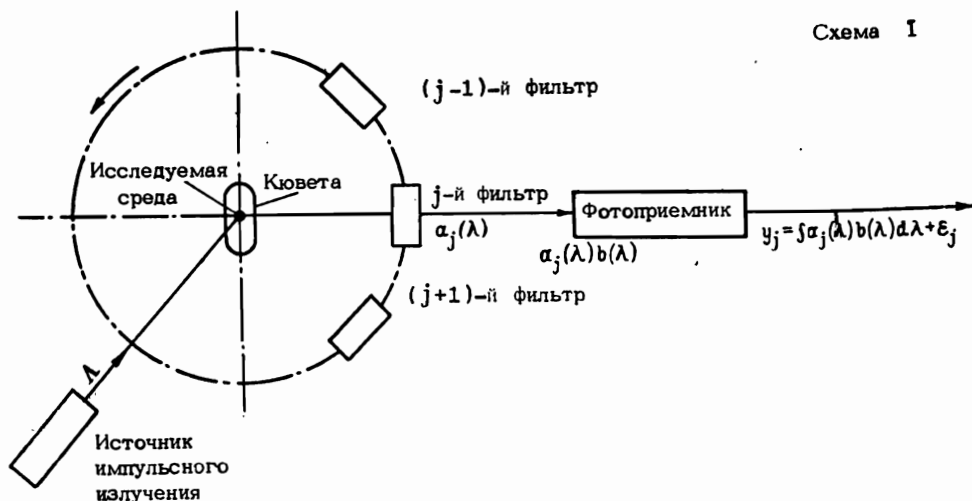


Схема II



Импульсный спектрофлуориметр.

через сменные оптические фильтры и попадает в фотоприемник. Путем установки нового фильтра с другой функцией пропускания можно измерить излучение в другом диапазоне волн. Во второй схеме смена функций пропускания производится путем перекоммутации участков фотодиодной матрицы, на которую падает пучок света, предварительно разложенный в спектрографе по длинам волн и зафиксированный в блоке памяти в виде пространственного распределения  $b(l)$ , где  $l$  — линейная координата, связанная масштабным коэффициентом с длиной волны  $\lambda$ . Варьирование функциями пропускания в первой схеме ограничено технологией изготовления соответствующих оптических фильтров, а во второй схеме практически не ограничено.

Задача в общем виде состоит в выборе для каждой из схем функции пропускания  $a_j(\lambda)$ ,  $j \in 1 : n$  (включая и их число  $n$ ), соответствующих им весов  $p_j = t_j/T$  ( $t_j$  — время наблюдений в  $j$ -м опыте,  $T$  — общее время эксперимента), а также метода анализа результатов наблюдений  $y_j$ ,  $j \in 1 : n$ , с тем чтобы восстановить в каком-то смысле наиболее точно неизвестную функцию яркости  $b(\lambda)$ .

2. Математическая формулировка задачи. С математической точки зрения задача нахождения  $b(\lambda)$  как решения интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода относится к классу некорректных обратных задач математической физики, для решения которых в литературе предложены различные численные методы. Существенными для любого подхода к решению такого типа задач являются два момента.

Во-первых, для получения физически разумных результатов исходную задачу следует доопределить путем привлечения дополнительной априорной информации об анализируемом спектре. В рассматриваемой задаче предположим, что функция яркости описывается отрезком ряда по системе линейно независимых функций:

$$b(\lambda, \theta) = \sum_{i=1}^m \theta_i \varphi_i(\lambda), \quad (3)$$

так что оценке подлежат только неизвестные коэффициенты  $\theta_i$ ,  $i \in 1:m$ . Тем самым мы сужаем область определения интегрального оператора до конечномерного пространства, порожденного базисом  $\{\varphi_i(x)\}_{i=1}^m$ , и регуляризуем задачу. Таким образом, приходим к линейно параметризованной модели в эксперименте по схеме (1):

$$y_j = \theta^T f_j + \varepsilon_j, \quad j \in 1:n, \quad (4)$$

где  $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_m)^T$ ;  $f_j = (f_{j1}, \dots, f_{jm})^T$ ;  $f_{ji} = \int_{\Lambda} a_j(\lambda) \varphi_i(\lambda) d\lambda$ ;  $j \in 1:n$ ;  $i \in 1:m$ ;

$\Lambda$  — замкнутый интервал в  $R^1$ .

Во-вторых, необходимо охарактеризовать случайные ошибки фотоприемника. В рамках линейной параметризации (3) будет достаточно предположить, что распределение вероятностей ошибок в (4) имеет первые два момента, и отсутствует корреляция между результатами различных наблюдений:

$$E\varepsilon_j = 0, \quad E\varepsilon_j \varepsilon_r = \sigma_j^2 \delta_{jr}, \quad \sigma_j^2 = T \sigma^2 / t_j = \sigma^2 / p_j, \quad (5)$$

$E$  — символ математического ожидания,  $\delta_{jr}$  — символ Кронекера.

При сделанных допущениях схема измерений (4), (5) полностью соответствует схеме Гаусса—Маркова в классическом регрессионном анализе [4], и наилучшие линейные несмещенные оценки для  $\theta$  вычисляются по формуле

$$\hat{\theta} = (F^T \Sigma^{-1} F)^{-1} F^T \Sigma^{-1} Y, \quad (6)$$

где  $F = (f_{j1}, \dots, f_{jm})_{j=1}^n$ ,  $\Sigma = (\sigma_j^2 \delta_{jr})_{j,r=1}^n$ , что и решает задачу анализа.

Совокупность условий эксперимента, которыми исследователь может располагаться по своему усмотрению, будем характеризовать планом эксперимента

$$\xi = (u_1, \dots, u_n; p_1, \dots, p_n) \\ \text{или } \xi = (a_1, \dots, a_n; p_1, \dots, p_n), \quad p_j > 0, \quad \sum_{j=1}^n p_j = 1. \quad (7)$$

Известно, что информация о параметрах, получаемая в эксперименте, проведенном по плану  $\xi$ , полностью определяется информационной матрицей Фишера:

$$M(\xi) = \sigma^{-2} (\sum_{j=1}^n p_j u_j(\varphi_i) u_j(\varphi_l))_{i,l=1}^m = F^T \Sigma^{-1} F. \quad (8)$$

Ограничим рассмотрение множеством несингулярных планов, для которых  $|M(\xi)| \neq 0$ .

При линейной параметризации функции яркости  $b(\lambda, \theta)$  точность ее восстановления полностью определяется точностью оценивания параметров  $\theta_i$ ,  $i \in 1:m$ , а последнюю естественно характеризовать нормированной (на время наблюдений  $T$ ) ковариационной матрицей оценок параметров  $D(\xi) = M^{-1}(\xi)$ .

За критерий оптимальности плана  $\xi$  обычно принимают некоторый функционал от ковариационной (или информационной) матрицы  $\Phi[D(\xi)]$  (или  $\Phi[M(\xi)]$ ), имеющий статистический смысл и удовлетворяющий некоторым условиям, которые бы гарантировали существование решения соответствующим

щей экстремальной задачи. В описываемой здесь функциональной постановке задачи планирования эксперимента наиболее развита [2] теория  $D$ -оптимальности, в которой критерием служит определитель ковариационной матрицы (обобщенная дисперсия), т. е.

$$\xi^* = \text{Arg inf}_{\xi \in \Xi} |D(\xi)| = \text{Arg sup}_{\xi \in \Xi} |M(\xi)|, \quad (9)$$

где  $\Xi$  — пространство вероятностных мер  $\xi$ , заданных на множестве  $U$  функционалов от измеряемой яркости,

$$U = \left\{ u(b) = \int_{\Delta} a(\lambda) b(\lambda) d(\lambda), 0 \leq a(\lambda) \leq 1 \right\}.$$

Существование решения задачи (9) следует [2] из ограниченности и замкнутости множества функционалов  $U$  и непрерывности функции  $|M(\xi(u))|$  на  $U$ .

Ниже рассматривается задача поиска  $D$ -оптимального режима регистрации спектра для двух схем импульсного спектрофлуориметра.

3. О п и с а н и е а л г о р и т м а. На основании теоретических результатов, полученных в работах [1—3], можно предложить следующий алгоритм решения поставленной задачи (9) (при фиксированном  $n=m$ , что соответствует насыщенным  $D$ -оптимальным планам, алгоритм описан в [3]).

1) Полагается  $n_0=m$ .

2) Задается с помощью некоторого случайного механизма начальный невырожденный план  $\xi^{(0)}$ .

3) Составляется при  $t=0$  план

$$\xi^{(t+1)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(0)}; a_1^{(t+1)} = (a_1^{(t+1)}(\bar{\lambda}_1), \dots, a_1^{(t+1)}(\bar{\lambda}_q)) \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_{n_0}^{(0)}; a_{n_0}^{(t+1)} = (a_{n_0}^{(t+1)}(\bar{\lambda}_1), \dots, a_{n_0}^{(t+1)}(\bar{\lambda}_q)) \end{array} \right\},$$

где  $\bar{\lambda}_1, \dots, \bar{\lambda}_q$  — узлы равномерной сетки на кодовом спектральном интервале  $\bar{\Lambda} = [-1, 1]$  с шагом  $\Delta\lambda = 2/(q-1)$ ;

$$a_j^{(t+1)}(\bar{\lambda}_r) = \begin{cases} (1 - \alpha_{t+1}) a_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r) + \alpha_{t+1}, & \text{если } \mu_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r) > 0, \\ (1 - \alpha_{t+1}) a_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r), & \text{если } \mu_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r) \leq 0; \end{cases} \quad (10)$$

$\mu_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r) = \sum_{i=1}^m \varphi_i(\bar{\lambda}_r) \sum_{i=1}^m [M^{-1}(\xi^{(t)})]_{ii} u_j^{(t)}(\varphi_i)$ ,  $[M^{-1}(\xi^{(t)})]_{il}$  —  $il$ -й элемент матрицы  $M^{-1}(\xi^{(t)})$ ;  $M_{il}(\xi^{(t)}) = \sum_{j=1}^n p_j u_j^{(t)}(\varphi_i) u_j^{(t)}(\varphi_l)$ ;  $u_j^{(t)}(\varphi_i) = \frac{2}{q-1} \sum_{r=1}^q a_j^{(t)}(\bar{\lambda}_r) \varphi_i(\bar{\lambda}_r)$ ,  $i, l \in \{1:m\}$ ;  $\alpha_{t+1} = 2^{-h_{t+1}} \cdot 0.9$ ;  $h_{t+1} = \min\{0, 1, \dots, \|M(\xi^{(t+1)})\| / \|M(\xi^{(t)})\| > 1\}$ .

4) Повторяется п. 3) при  $t := t+1$  до тех пор, пока на  $s$ -м шаге не будет выполняться хотя бы одно из неравенств:

$$(\|M(\xi^{(s)})\| / \|M(\xi^{(s-z)})\|) - 1 < \varepsilon_1 \quad \text{либо} \quad \alpha_s < \varepsilon_2,$$

где  $z > 0$  — целое.

Если  $s - z < 0$ , то полагается  $s - z \equiv 0$ . Если  $a_j^{(s)}(\bar{\lambda}_r) < \varepsilon_3$ , то принимается  $a_j^{(s)}(\bar{\lambda}_r) = 0$ ; если  $a_j^{(s)}(\bar{\lambda}_r) > 1 - \varepsilon_3$ , то принимается  $a_j^{(s)}(\bar{\lambda}_r) = 1$ ;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  — положительные вещественные параметры. Запоминается план  $\xi^{(s)}$ :

$$\xi^{(s)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(s)} = p_1^{(0)}; a_1^{(s)} = (a_1^{(s)}(\bar{\lambda}_1), \dots, a_1^{(s)}(\bar{\lambda}_q)) \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_{n_0}^{(s)} = p_{n_0}^{(0)}; a_{n_0}^{(s)} = (a_{n_0}^{(s)}(\bar{\lambda}_1), \dots, a_{n_0}^{(s)}(\bar{\lambda}_q)) \end{array} \right\}.$$

5) Составляется план

$$\xi^{(s+1)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(s+1)} = p_1^{(s)}; \quad a_1^{(s+1)} = a_1^{(s)} \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_w^{(s+1)} = p_w^{(s)} + \alpha_{s+1}; \quad a_w^{(s+1)} = a_w^{(s)} \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_\varphi^{(s+1)} = p_\varphi^{(s)} - \alpha_{s+1}; \quad a_\varphi^{(s+1)} = a_\varphi^{(s)} \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_{n_0}^{(s+1)} = p_{n_0}^{(s)}; \quad a_{n_0}^{(s+1)} = a_{n_0}^{(s)} \end{array} \right\},$$

где  $w = \text{Arg max } d(u_j, \xi^{(s)})$ ,  $v = \text{Arg min } d(u_j, \xi^{(s)})$ ,  $d(u_j, \xi^{(s)}) = \sum_{i=1}^m [M^{-1}(\xi^{(s)})]_{i,j} \times \times u_j^{(s)}(\varphi_i) u_j^{(s)}(\varphi_i)$ ,  $\alpha_{s+1} = 2^{-h_{s+1}} \cdot 0.9 \cdot p_v^{(s)}$ ,  $h_{s+1}$  выбирается как в п. 3).

6) Повторяется п. 5) при  $s := s + 1$  до тех пор, пока на  $k$ -м ( $k \geq s + 1$ ) шаге не будет выполняться правило останова из п. 4). Запоминается план  $\xi^{(k)}$ :

$$\xi^{(k)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(k)}; \quad a_1^{(k)} = a_1^{(s)} \\ \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_{n_0}^{(k)}; \quad a_{n_0}^{(k)} = a_{n_0}^{(s)} \end{array} \right\}.$$

7) Проверяется для плана  $\xi^{(k)}$  выполнение условия

$$|[\Psi(\omega^*(\xi^{(k)}))]^2 - m| < \varepsilon_4, \quad (11)$$

где  $\Psi(\omega) = \frac{2}{q-1} \sum_{r=1}^q a(\tilde{\lambda}_r, \omega) \sum_{i=1}^m \omega_i \varphi_i(\tilde{\lambda}_r)$ ;  $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_m)^T$ ;  $\varepsilon_4$  — положительный вещественный параметр;

$$a(\tilde{\lambda}_r, \omega) = \begin{cases} 1, & \text{если } \sum_{i=1}^m \omega_i \varphi_i(\tilde{\lambda}_r) > 0 \\ 0, & \text{в противном случае;} \end{cases}$$

$\omega^*(\xi)$  — решение вспомогательной задачи на условный экстремум:

$$\omega^*(\xi) = \text{Arg sup}_{\omega \in \Omega(\xi)} \Psi(\omega); \quad \Omega(\xi) = \{\omega : \omega^T M(\xi) \omega = 1\}.$$

Если неравенство (11) выполняется, то принимаем  $\xi^{(k)} \equiv \xi^*$  —  $D$ -оптимальный план и процедура заканчивается; в противном случае возвращаемся на п. 2) для выбора нового начального плана с тем же числом фильтров  $n_0$ .

8) Повторяются п. 2) ÷ 7) до тех пор, пока не выполнится неравенство (11) либо число повторений не достигнет  $L$ , где  $L > 0$  — заданное целое число.

Если за  $L$  повторений п. 2) ÷ 7) неравенство (11) так и не выполнилось, но в то же время  $n_0 = n_{\max}$ , то процедура заканчивается, и на печать выводится план  $\xi^{(l)} = \xi$ , которому соответствует наибольшее значение критерия  $|M(\xi)|$ . Здесь  $n_{\max}$  — максимальное число функций пропускания.

Если не найден за  $L$  повторений план, удовлетворяющий неравенству (11), но  $n_0 < n_{\max}$ , то переходим к п. 9), запомнив план  $\xi^{(l)}$ .

9) Составляется план

$$\xi^{(l+1)} = \left\{ \begin{array}{l} p_1^{(l+1)} = p_1^{(l)} \cdot (1 - \gamma_{l+1}); \quad a_1^{(l+1)} = a_1^{(l)} \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ p_{n_0}^{(l+1)} = p_{n_0}^{(l)} \cdot (1 - \gamma_{l+1}); \quad a_{n_0}^{(l+1)} = a_{n_0}^{(l)} \\ p_{n_0+1}^{(l+1)} = \gamma_{l+1}; \quad a_{n_0+1}^{(l+1)} \end{array} \right\},$$

где  $a_{n_0+1}^{(l+1)}(\lambda) = \begin{cases} 1, & \text{если } \sum_{i=1}^m \omega_i^*(\xi^{(l)}) \varphi_i(\lambda) > 0, \\ 0, & \text{в противном случае;} \end{cases}$

$\omega^*(\xi^{(l)})$  находится, как в п. 7);  $\gamma_{l+1}$  определяется так же, как в п. 3) отыскивалось  $\alpha_{l+1}$ .

10) Повторяются п. 3) ÷ 9) при  $\xi^{(0)} \equiv \xi^{t+1}$  и  $n_0 \equiv n_0 + 1$  до тех пор, пока либо не выполнится неравенство (11) либо число функций пропускания не достигнет  $n_{\max}$ . В первом случае принимается  $\xi^*$  —  $D$ -оптимальный план, во втором случае выбирается наилучший из найденных планов  $\xi$ .

Для понимания приведенной выше формальной схемы алгоритма необходимы некоторые пояснения. Прежде всего, как показано в [2], функции пропускания оптимального плана являются индикаторами множества положительности некоторых линейных комбинаций базисных функций  $\{\varphi_i(\lambda)\}_i^m$ :

$$a_j^*(\lambda) = \begin{cases} 1, & \mu_j^*(\lambda) > 0, \\ 0, & \mu_j^*(\lambda) \leq 0, \end{cases} \quad j \in 1:n, \quad (12)$$

где  $\mu_j^*(\lambda) = \sum_{i=1}^m \varphi_i(\lambda) \sum_{i=1}^m [M^{-1}(\xi^*)]_{i,j} u_j^*(\varphi_i)$ .

Планы, обладающие этим свойством, не могут быть улучшены непрерывным изменением  $a_j(\lambda)$ ,  $j \in 1:n$  и называются экстремальными. Можно показать [2], что любой экстремальный план является предельной точкой итерационного процесса (10). Значение параметра  $\alpha_{t+1}$ , характеризующего длину  $(t+1)$ -го шага, можно всегда выбрать так, чтобы улучшить значение критерия.

Итерационный процесс (10), который начинается с начального невырожденного плана  $\xi^{(0)}$  и сходится к экстремальному плану (см. п. 2) ÷ 4) алгоритма), не изменяет число функций пропускания начального плана и их веса, поэтому его необходимо дополнить итерационной процедурой, позволяющей использовать остающуюся свободу выбора. Как отмечалось в [2], для этого можно применить известную в классической постановке процедуру В. В. Федорова [5]. Недостатком этой процедуры, как хорошо известно, является «засорение» спектра плана неоптимальными точками с малыми весами. Для борьбы с этим предлагается в п. 5) и 6) алгоритма, не увеличивая число функций пропускания, перераспределить соответствующие им веса оптимальным образом, а когда возможности этого процесса будут исчерпаны, производится (см. п. 9) и 10)) перенос нагрузки в точку максимума функции дисперсии  $d(u, \xi)$ , воспользовавшись представлением из [2]:

$$\sup_{u \in U} d(u, \xi) = \left[ \max_{\omega \in \Omega(\xi)} \Psi(\omega) \right]^2.$$

На этом же представлении и на аналоге теоремы эквивалентности Кифера—Вольфовица для функциональной постановки [2] основана проверка окончания итерационного процесса в п. 7) в соответствии с условием (11).

Поскольку итерационный процесс, вообще говоря, сходится к локальному экстремуму, то результат может зависеть от начального плана. Для повышения вероятности достижения глобального экстремума в п. 8) предусматривается повторение расчетов с различными начальными планами.

4. Численная реализация и обсуждение результатов. Описанный выше алгоритм был программно реализован на языке ФОРТРАН-4 для ЭВМ ЕС1022. При численной реализации непрерывный интервал  $\Lambda = [\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$  с помощью линейного преобразования заменялся кодовым  $\tilde{\Lambda} = [-1, 1]$ , на котором была введена равномерная сетка, содержащая  $q$  узлов (в расчетах обычно принималось  $q=100$ ). В узлах этой сетки вычисляются базисные функции  $\varphi_i(\lambda)$  и функции пропускания  $a_j(\lambda)$ , и, кроме того, они используются для приближенной замены интегралов квадратурными суммами.

В зависимости от характера задачи программа может работать в пяти режимах:

- 1) поиск  $\{a_j\}$ ,  $\{p_j\}$  и  $n$ ;
- 2) поиск  $\{a_j\}$ ,  $\{p_j\}$  при фиксированном  $n$ ;
- 3) поиск  $\{a_j\}$  при фиксированных  $n$  и  $\{p_j\}$ ;
- 4) поиск  $\{p_j\}$  при фиксированных  $n$  и  $\{a_j\}$ ;
- 5) расчет характеристик заданного плана  $\xi$ .

В качестве системы базисных функций  $\{\varphi_i(\lambda)\}_{i=1}^m$  используются алгебраические многочлены, функции Гаусса и Лоренца (в последних двух случаях

Примеры расчетов для полиномиальной модели третьей степени

№ варианта	n	$\xi = (a_1, \dots, a_n; p_1, \dots, p_n)$		D (€)	D (€)	trD (€)
		$\{p_j\}_1^n$	$\{a_j(\lambda)\}_1^n$ *			
1	4	$\{(0.25)\}_1^4$	$a_1(\lambda) = 1, \lambda \in [-0.8; 0] \cup [0.74; 1]$ $a_2(\lambda) = 1, \lambda \in [-1; -0.6] \cup [0.4; 1]$ $a_3(\lambda) = 1, \lambda \in [-0.32; 1]$ $a_4(\lambda) = 1, \lambda \in [-1; 0.6]$	5.59 1.20 -15.2 -0.58 76.3 -2.01 -115 Симметрично 46.5 -2.01 208	$0.703 \cdot 10^6$	$0.336 \cdot 10^3$
2	4	$\{(0.25)\}_1^4$	$a_j(\lambda) = 1, -1 + (j-1) \cdot 0.5 \leq \lambda_j \leq$ $\leq -1 + 0.5j,$ $j \in 1:4$	10.9 -0.01 -20.5 0.01 193 0.01 -308 60.3 Симметрично 525	$0.152 \cdot 10^7$	$0.789 \cdot 10^3$
3	4	$\{(0.25)\}_1^4$	$a_j(\lambda) = N(\lambda), -1 + (j-1) \cdot 0.5 \leq \lambda_j \leq$ $\leq -1 + 0.5j,$ $j \in 1:4$	46.3 36.3 -90.8 -71.9 948 -159 -1640 266 Симметрично 2960	$0.405 \cdot 10^8$	$4.22 \cdot 10^3$
4	4	$\{(0.25)\}_1^4$	$a_1(\lambda) = N(\lambda), \lambda \in [-0.8; 0] \cup [0.74; 1]$ $a_2(\lambda) = N(\lambda), \lambda \in [-1; 0] \cup [0.4; 1]$ $a_3(\lambda) = N(\lambda), \lambda \in [-0.32; 1]$ $a_4(\lambda) = N(\lambda), \lambda \in [-1; 0.6]$	7.07 -0.25 -21.4 2.07 111 2.85 -202 74.1 -10.1 Симметрично 435	$0.488 \cdot 10^8$	$0.626 \cdot 10^3$
5	50	$\{(0.02)\}_1^{50}$	$a_j(\lambda) = 1, -1 + (j-1) \cdot 0.04 \leq \lambda_j \leq$ $\leq -1 + j \cdot 0.04,$ $j \in 1:50$	1380 -0.048 -2260 0.066 11300 0.074 -15500 6330 -0.096 Симметрично 25400	$0.186 \cdot 10^{16}$	$4.47 \cdot 10^4$

\* В остальных спектральных интервалах  $a_j(\lambda) = 0, j \in 1:n$ .



нелинейно входящие параметры должны быть априори заданы с тем, чтобы, оставаясь в рамках линейной параметризации, построить локально оптимальные планы). Кроме того, в программе предусмотрена возможность построения эмпирически ортогонального базиса из собственных функций ковариационного оператора результатов наблюдений. Для предохранения от переполнения вводится при необходимости перенормировка базиса.

Результаты иллюстративных расчетов по частному случаю полиномиальной модели третьей степени приведены в таблице. Вариант 1 соответствует оптимальному насыщенному плану ( $n=4$ ); вариант 2 — равномерно расположенным четырем П-образным фильтрам, вариант 3 — равномерно расположенным четырем физически реализованным фильтрам, функции пропускания которых приближенно представляют собой усеченное нормальное распределение  $N(\lambda)$  на заданном спектральном интервале, нормированное на единицу; вариант 4 — четырем фильтрам, функции пропускания которых получены заменой функций пропускания оптимального насыщенного плана из варианта 1 усеченными нормальными распределениями  $N(\lambda)$  на соответствующих спектральных интервалах; вариант 5 — пятидесяти равномерно расположенным П-образным фильтрам.

Весы наблюдений из соображений удобства практической реализации были выбраны равными, хотя обе схемы допускают разные продолжительности наблюдений на каждом из фильтров.

Варианты 2 и 5, соответствующие П-образным равномерно расположенным фильтрам, практически могут быть легко реализованы лишь в схеме II. Вариант 3 больше подходит для реализации в схеме I. Как видно из таблицы, перечисленные три варианта значительно уступают оптимальному насыщенному плану (вариант 1) по своим характеристикам. Однако этот план, как следует из общей теории, имеет ступенчатые функции пропускания, изменяющиеся на двух уровнях (0 и 1), и может быть непосредственно реализован лишь в схеме II. Для реализации этого плана в схеме I предлагается предварительно его аппроксимировать реальными фильтрами (вариант 4). При этом его характеристики несколько ухудшаются по сравнению с оптимальным насыщенным планом, но оказываются намного предпочтительнее характеристик плана из варианта 3. Поэтому рассмотренный в данной статье алгоритм позволяет и для схемы I улучшать характеристики точности аппроксимации анализируемого спектра. Вариант 5 может рассматриваться как приближение к традиционному подходу, ориентированному на узкие спектральные каналы, и как иллюстрация неоптимальности такого решения.

Схема II всегда допускает реализацию оптимального плана и в этом смысле она предпочтительнее схемы I, но схема I принципиально проще, так как не требует спектрографа. Эти общие соображения, подкрепленные конкретными расчетами, должны помочь разработчику при выборе той или иной схемы импульсного спектрофлуориметра и ее основных параметров.

4. В ы в о д ы. Разработана вычислительная схема общего алгоритма поиска функций пропускания и количества фильтров, а также относительной длительности измерения на каждом из них. Показано, что традиционный подход, основанный на использовании узких спектральных каналов с большим общим числом фильтров, например 50, имеет значительно худшие точностные характеристики аппроксимации спектра, чем подход, ориентирующийся на широкие спектральные окна с числом фильтров 4 (по критерию обобщенной дисперсии выигрыш примерно в  $2.6 \cdot 10^9$  раза, а по критерию средней дисперсии приблизительно в 130 раз).

В заключение авторы выражают признательность В. П. Козлову за многочисленные обсуждения и полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В. П. — Теория вероятностей и ее применения, 1974, т. 19, № 1, с. 226.
2. Козлов В. П. — В кн.: Математические методы планирования эксперимента. Новосибирск, 1981, с. 74.

3. *Карасина Е. Г., Козлов В. П.* — В кн.: Математические методы планирования эксперимента. Новосибирск, 1981, с. 243.
4. *Rao С. Р.* Линейные статистические методы и их применения. М., 1968.
5. *Федоров В. В.* Теория оптимального эксперимента. М., 1971.