

Калибровка температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната одно- и многопараметрическими методами

М. А. Ходасевич¹, Д. А. Борисевич¹, В. А. Асеев², Н. К. Кузьменко²,
И. М. Севастьянова²

¹*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by*

²*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

На основе исследованных температурных зависимостей спектров флуоресценции активированных ионами неодима нанокристаллических порошков оксидов иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната рассмотрены многопараметрическая (с помощью метода частичных наименьших квадратов) и однопараметрическая калибровка температуры (с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции FIR). Метод FIR и многопараметрическая калибровка температуры по всему измеренному диапазону спектра (~ 860–950 нм) характеризуются среднеквадратичным отклонением порядка 10 % и сопоставимы по точности. При применении выбора спектральных переменных интервальными методами среднеквадратичное отклонение многопараметрической калибровки температуры для иттрий-гадолиния уменьшилось более чем в 12 раз с 9,8 °С до 0,8 °С, а для иттрий-гадолиниевого граната – с 8,7 °С до 4,0 °С.

Ключевые слова: флуоресценция, нанокристаллы, многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, метод отношения интенсивностей.

Введение

В настоящее время в медицине большую заинтересованность проявляют к флуоресцентному тепловому зондированию и визуализации глубоких тканей с использованием наноматериалов [1], излучающих в первом биологическом окне прозрачности (от 700 нм до 980 нм). Использование наноразмерных зондов позволяет проводить бесконтактное измерение температуры и определять локализацию патологических очагов, содержащих опухоли. Использование активированных неодимом нанокристаллических порошков в таких системах позволяет повысить чувствительность локальных флуоресцентных оптических датчиков температуры [2].

1. Эксперимент

В интервале температур от 0 до 60 °С при возбуждении на длине волны 808 нм были измерены спектры флуоресценции ионов неодима в нанокристаллических порошках оксида иттрий-гадолиния в спектральном диапазоне от 875 нм до 953 нм и иттрий-гадолиниевого граната в спектральном диапазоне от 862 нм до 951 нм. Кристаллические порошки были растворены в дистиллированной воде для более равномерного нагрева. Для улучшения качества многопараметрической калибровки все спектры нормированы на максимум.

2. Результат применения однопараметрического метода

Однопараметрическую калибровку температуры проведем с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции FIR [3] на двух пиках, соответствующих переходам между штарковскими подуровнями рабочих уровней энергии иона неодима ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{9/2}$. На рис. 1 показано отношение интенсивностей двух выбранных пиков флуоресценции и аппроксимация полученной зависимости полиномом второй степени для нахождения чувствительности метода FIR и среднеквадратичного отклонения однопараметрической калибровки.

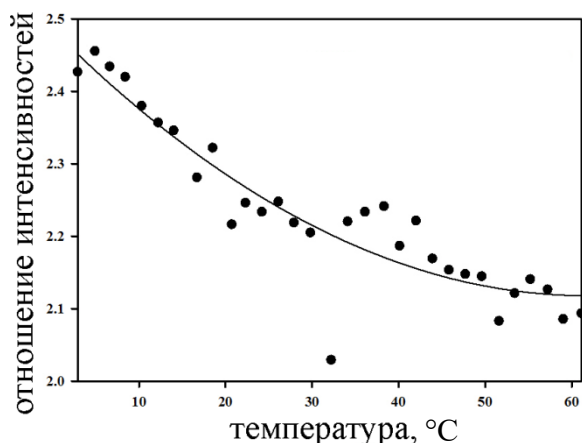


Рис. 1. – Аппроксимация температурной зависимости отношения интенсивности выбранных пиков флуоресценции ионов неодима.



Рис. 2. – Зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки температуры по проверочной выборке от количества спектральных окон, учитываемых в модели, для нормированных на максимум спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния.

Отношение интенсивностей выбранных пиков характеризуется лучшими показателями для всех образцов. Длины волн этих пиков равны 880,1 нм и 915,1 нм для Y_2O_3 и Gd_2O_3 , 880,4 нм и 914,1 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$, 875,1 нм и 890,7 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_3Al_5O_{12}$ и 868,5 нм и 885,7 нм для $(Y_{0,66}Gd_{0,33})_3Al_5O_{12}$. Лучшая чувствительность калибровки температуры у образца Y_2O_3 и равна $6,3\%K^{-1}$, среднеквадратичное отклонение при этом составляет 10 %.

3. Результат применения многопараметрического метода

Методом главных компонент [4] были определены и изъяты из набора спектров выбросы, оставшиеся 23 спектра были разделены на обучающую (17 спектров) и проверочную выборки (6 спектров) с помощью алгоритма Кеннарда-Стоуна [5]. Нормированное на диапазон изменения температуры среднеквадратичное отклонение многопараметрической модели составило 9 % для обучающей выборки и 18 % для проверочной.

Для уменьшения среднеквадратичного отклонения калибровки температуры многопараметрической модели проведем выбор спектральных переменных с помощью модификации [6] метода поиска комбинации сдвигающихся окон для интервальной PLS (scmwiPLS – searching combination moving window interval PLS) [7].

По модели глобальной PLS [8] было определено оптимальное количество латентных переменных: 2 для спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния и 1 – для граната. Ширина спектрального окна в методе scmwiPLS должна на единицу превышать количество латентных переменных, соответственно значения равны 3 и 2 отсчетам.

Количество учитываемых в модели сдвигающихся окон для достижения лучшей точности калибровки определили по зависимости среднеквадратичного отклонения RMSE калибровки по проверочной выборке. Рисунок 2 представляет эту зависимость для оксида иттрий-гадолиния.

Видно, что минимальная величина RMSE соответствует объединению 25 спектральных окон по 3 переменных. Для граната соответствующие 7 окон по 2 переменные представлены на рис. 3. Эти окна расположены вблизи пиков спектра флуоресценции.

На рис. 4 изображена зависимость калибруемой с помощью метода scmwPLS величины температуры от измеренной для активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния, RMSE по проверочной выборке для которого уменьшилась за счет выбора спектральных переменных более чем в 12 раз – с 9,8 °С до 0,8 °С. Остаточное отклонение при этом равно 11,6. Для иттрий-гадолиниевого граната изменение RMSE не столь велико: с 8,7 до 4,0 °С. Остаточное отклонение калибровки по проверочной выборке для спектров флуоресценции неодима в гранате – 2,3.

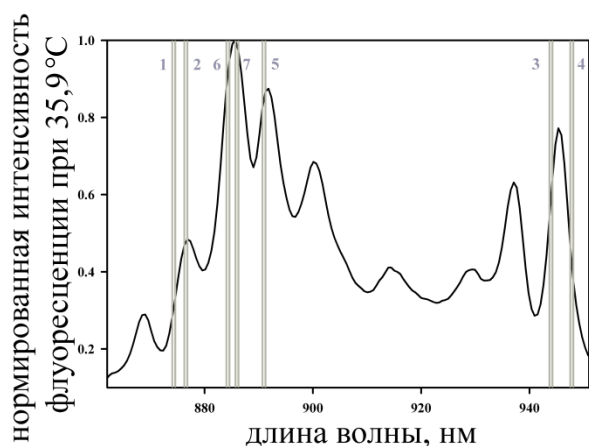


Рис. 3. – Спектр флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка иттрий-гадолиниевого граната и расположение 7 спектральных окон по 2 переменные, калибровка температуры по которым характеризуется минимальным среднеквадратичным отклонением.

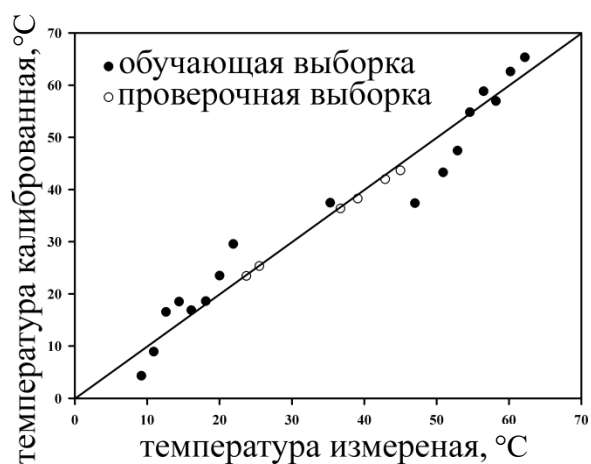


Рис. 4. – Калибровочная зависимость величины температуры по объединению 25 окон по 3 переменных в спектрах флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния.

Заключение

Таким образом, применение интервального метода выбора спектральных переменных путем комбинирования сдвигающихся окон помогло улучшить точность многопараметрической модели калибровки температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната более чем в 12 и 2 раза, соответственно. Калибровку температуры по спектрам флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния в диапазоне от 9,2 С до 62,2 °С можно считать количественной, а иттрий-гадолиниевого граната в диапазоне от 4,7 °С до 49,5 °С – качественной.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-58-00054 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований – Ф20Р-342.

Литература

1. Manzoor O., Soleja N., Khan P., Hassan I., Mohsina M. Visualization of thiamine in living cells using genetically encoded fluorescent nanosensor. *Biochemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 146. P. 170–178.
2. Balabhadra S., Debasu M.L., Brites C., Nunes L., Malta O., Rocha J., Bettinelli M., Carlos L.D. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 17261–17267.
3. Wade S. A., Collins S. F., Baxter G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 94. P. 4743–4756.
4. Bro R. Principal component analysis. *Analytical Methods*. 2016. Vol. 6, P. 2812–2831.
5. Kennard R.W. Computer aided design of experiments. *Techno-metrics*. 1969. Vol. 11, P. 137–148.
6. Ходасевич М.А., Асеев В.А. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции Yb³⁺:CaF₂. *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124, № 5. С. 713–717.
7. Du Y.P. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 501, P. 183–191.
8. Geladi P. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta.* 1986. Vol. 185, P. 1–17.

Calibration of temperature from fluorescence spectra of nanocrystals of neodymium-doped yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet by the one-parameter and multivariate methods

M. A. Khodasevich¹, D. A. Borisevich¹, V. A. Aseev², N. K. Kuzmenko²,
I. M. Sevastianova²

¹*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by*

²*ITMO University, St. Petersburg, Russia*

Based on the studied temperature dependences of the fluorescence spectra of neodymium-doped nanocrystalline powders of yttrium-gadolinium garnet and yttrium-gadolinium oxide, a multivariate (using the partial least squares method) and one-parameter temperature calibration (using the method of the ratio of fluorescence intensities FIR) are considered. The FIR method and multivariate temperature calibration over the entire measured spectrum range (~ 860–950 nm) are characterized by the root-mean-square error of the order of 10 % and are comparable in terms of calibration accuracy. Using the spectral variables selection by interval methods decreases the root-mean-square error of the multivariate calibration for yttrium-gadolinium oxide more than 12 times from 9.8 °C to 0.8 °C, and for yttrium-gadolinium garnet - from 8.7 °C to 4.0 °C.

Keywords: fluorescence, nanocrystals, multivariate calibration, partial least squares, fluorescence intensity ratio.