Kursa projekts eksperimentālo datu statistiskā apstrādē

Jānis Erdmanis (je11011)

2013. gada 19. janvāris

Teorētiskais pamatojums

Pēc tam, kad lāzers ir ierosinājis atomus, notiek to atgriešanās līdzsvara stāvoklī jeb sabrukšana. Tiek pieņemts, ka sabrukšanu apraksta divi modeļi:

- Tiešā fluorescence, kad ierosinātais veic pāreju $10S \to 4P$, kur izstaroto fotonu skaitu apraksta:

$$N_{10S} = y_0 + N_{10S}\, e^{-\Gamma_{10S} t}$$

- Sensitizētā, kad tas apdzīvotības pārneses procesa rezultātā no ierosinātā stāvokļa nonāk uz $8F$ un veic pāreju $8F \to 3D$, kuru apraksta:

$$N_{8F} = y_0 + N_{8F}(e^{-\Gamma_{10S} t} - e^{-\Gamma_{8F} t})$$

Tā kā tiešā un sensitizētā fluorescence izstaro dažādas frekvences fotonus, tad šiem procesiem var iegūt divas dažādas datu kopas. Lai iegūtu labākos novērtējumus parametriem Γ_{10S}, Γ_{8F}, tiek izmantota *Maksimālās ticamības metode*, kura savukārt ar *Centrālo robežteorēmu* reducējās uz *Mazāko kvadrātu metodi*. Tās konverģences kritērijs ir minimāla χ^2 vērtība, kura tiek izteikta, kā:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(y_i - f(t))^2}{\sigma_i^2}$$

Lai veiktu piedzīšanu nepieciešams noteikt mērijumu kļūdas jeb σ_i:

- Ja pieņem, ka mērijumiem kļūda rodās tikai no mēraparāta, tad to var uzskatīt par *vienmērīgi sadalītu*
- Bet, ja ņem vērā, ka katra ierosinātā atoma sabrukšana ir spontāns process, tad pēkšņai y_i atomu sabrukšai var piekārtot kļūdu kā *kvadrātsakni no mērijuma*

Izmantotie piedzīšanas vienādojumi

```
def ties(t,y0,NOS,gs):
    """
Tiešās fluorescences signālam
    """
    N = y0 + NOS*exp(-t*gs)
    return N

def sint(t,y0,NOF,gs,gf):
    """
sensitizētās fluorescences signālam
    """
    N = y0 + NOF*(exp(-t*gs)-exp(-t*gf))
    return N
```

Rezultātu analīze

Tiešā fluorescence

Vienmērīgi sadalīta kļūda

Izmantojot *scipy.optimize.curve_fit* funkciju tika iegūta minimālā χ^2 vērtība 56649.55, kas nosaka, ka kļūdas novērtējums bijis pārāk mazs. Tika iegūti parametri:

$$[y_0, N_{10S}, \Gamma_{10S}] = \left[\,1.97113\ 358.800\ 0.0020382\,\right]$$

Un atbilstošā kovariācijas matrica:

$$\begin{bmatrix} 1.17745139128788 & -0.207849014548542 & 2.42807325611905\times10^{-5} \\ -0.207849014548542 & 5.00306800734689 & 2.40315170122947\times10^{-5} \\ 2.42807325611905\times10^{-5} & 2.40315170122947\times10^{-5} & 8.25990690075755\times10^{-10} \end{bmatrix}$$

No kovariācijas matricas varam novērtēt:

$$\begin{aligned} s\left(\Gamma_{10S}\right) &= \sqrt{8.25990 \times 10^{-10}} = 2.874 \times 10^{-5}\ ns^{-1} = 28740\ s^{-1} \\ \rho\left(y_0, N_{10S}\right) &= \frac{cov\left(y_0, N_{10S}\right)}{\sqrt{\sigma^2_{y_0}\sigma^2_{10S}}} = \frac{-0.207}{\sqrt{1.17*5.03}} = -0.085 \\ \rho\left(N_{10S}, \Gamma_{10S}\right) &= 0.37 \\ \rho\left(y_0, \Gamma_{10S}\right) &= 0.78 \end{aligned}$$

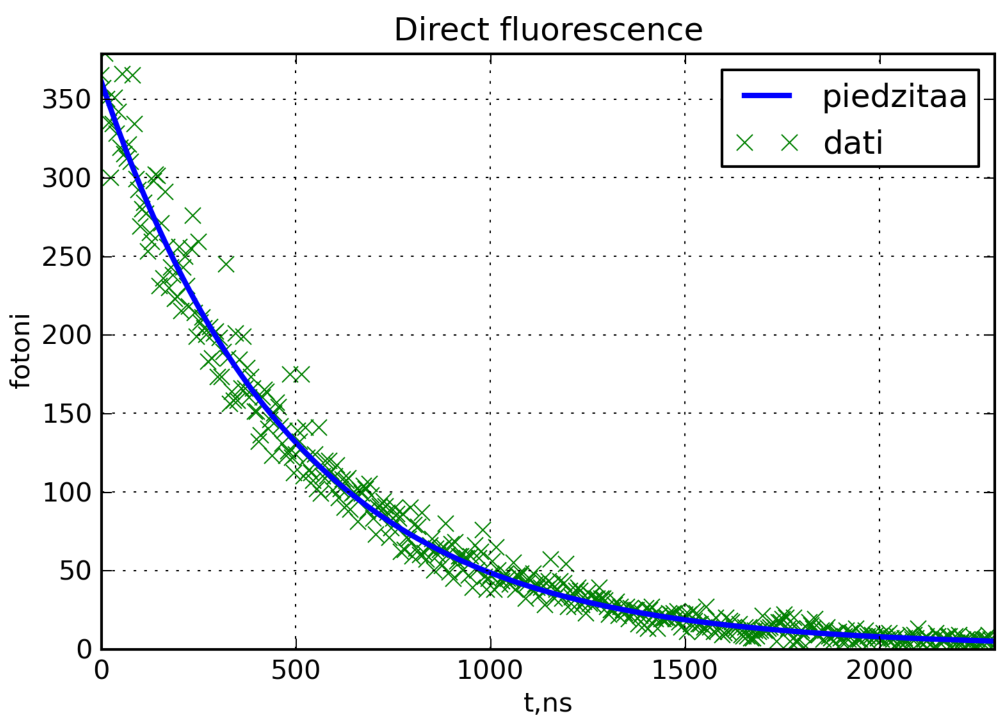

Figure 1: Dati un piedzītā līkne

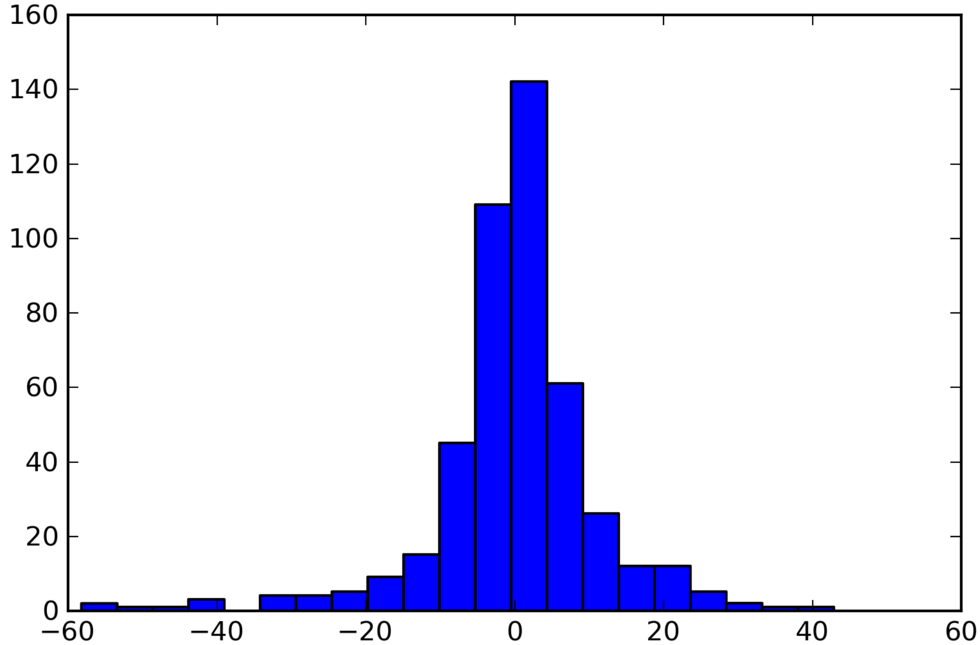

Figure 2: Šajā grafikā var novērtēt cik laba bijusi piedzīšana. Tā kā vizuāli novirzes no modeļa pakļauļas Gausa sadalījumam, kas bija sagaidāms no *Centrālās robežteorēmas*, tad no tā var secināt, ka piedzītie parametri ir ticami

Kļūda, kura vienāda ar kvadrātsakni no mērijuma

Iegūts $\chi^2_{red} = 1.435$, kas 400-3 brīvības pakāpēm pēc χ^2 sadalījuma nav varbūtīgs rezultāts, kas varētu liecināt par modeļa neatbilstību vai arī jāpārskata cits kļūdu piemērošanas veids.

Novērtētie parametri (tādā pašā formā, kā pie vienmērīgi sadalītas kļūdas):

$$\begin{bmatrix} -0.717486536870003 & 356.085233497455 & 0.00198727792200708 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0.177180567572763 & 0.547869190200914 & 8.08599166544371\times10^{-6} \\ 0.547869190200913 & 12.5509351001902 & 5.86952024643935\times10^{-5} \\ 8.08599166544371\times10^{-6} & 5.86952024643935\times10^{-5} & 5.64759684801947\times10^{-10} \end{bmatrix}$$

Novērtējumi no kovariācijas matricas:

$$\begin{aligned} s\left(\Gamma_{10S}\right) &= 23764\ s^{-1} \\ \rho\left(y_0, N_{10S}\right) &= 0.36 \\ \rho\left(N_{10S}, \Gamma_{10S}\right) &= 0.70 \\ \rho\left(y_0, \Gamma_{10S}\right) &= 0.80 \end{aligned}$$

Kvaletatīvi grafiki ir identiski iepriekšējiem diviem, ko var redzēt pielikumā

Secinājums par svēršanas metodēm

Tā kā otrajā svēršanas metodē χ^2_{red} ir mazāks, tad šādu kļūdas novērtējumu varētu uzskatīt par labāku.

Bet, ja aplūko kā izmainās parametru savstarpējās korelācijas, tad redzams, ka N_{10S} un Γ_{10S}, kļūst savstarpēji atkarīgāki piemērojot otro svēršanas metodi, kas ir nevēlams efekts, jo piedzīšanas procesā ir sarežģītāk atrast χ^2 minimumu.

Savukārt otrajā svēršanas metodē dispersijas novērtējums ir kļuvis mazāks, kas dod pamatu uzskatīt, ka otrā svēršanas metode šiem datiem ir labāka.

Korekcija regresijā

Tā kā $\rho\left(y_0, \Gamma_{10S}\right)$ ir tuvs vienam, tad tiek izdarīta korekcija modelī nosakot $y_0 = 0$, tādējādi problēmu var linearizēt.

Šādā veidā tika iegūts parametrs:

$$\tau_{10S} = 517.62 \pm 3.61\ ns$$

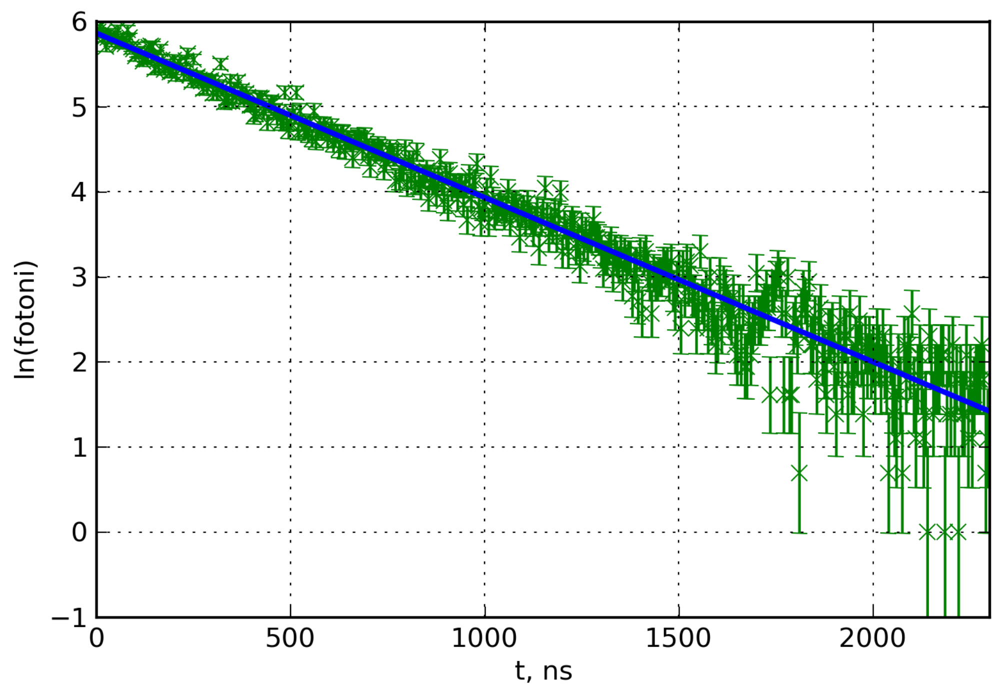

Figure 3: Attēloti dati un kļūdas, kuras tiek pieņemtas kā kvadrātsakne no mērijuma, pēc transformācijas. Redzams, ka svarīgākie dati ir tie, kuriem fotonu skaits ir lielāks, kas vizuāli redzams ar datu mazāku izkliedi pie liela fotonu skaita.

Sensitizētā fluariscence

Tā kā abās svēršanas metodēs $\rho\left(\Gamma_{10S}, \Gamma_{8F}\right)$ ir tuva vieniniekam, kas redzams pielikumā kovariācijas matricā, tad Γ_{10S} tiek fiksēts no iepriekšējiem datiem, fiksējot $\tau_{10S} = 502\ ns$, jo, ja fiksē, ka $\tau_{10S} = 517.62\ ns$, tad tika novērots, ka novirzes slikti pakļaujās Gausa sadalījumam. Tiek novērots, ka arī visas korelācijas starp y_0 ir tuvas vieniniekam, tādēļ tiek pieņemts, ka trokšņi šajā eksperimentā šādā formā maz ietekmē novērtētos parametrus, tādēļ tiek noteikts $y_0 = 0$

Normāli sadalīta kļūda

Iegūts $\chi^2_{red} = 7.909$, kas nosaka, ka novērtētā kļūda bijusi pārāk maza.

Novērtētie parametri formā $[N_{8F}, \Gamma_{8F}]$:

$$\begin{bmatrix} 379.801219866809 & 0.00284439253356851 \end{bmatrix}$$

Kovariācijas matrica:

$$\begin{bmatrix} 120.302084500012 & -0.000347885587688842 \\ -0.000347885587688842 & 1.03113729192076 \times 10^{-9} \end{bmatrix}$$

Novērtējumi no kovariācijas matricas:

$$
\begin{aligned}
s\left(\Gamma_{8F}\right) &= 32111\ s^{-1} \\
\rho\left(N_{8F}, \Gamma_{8F}\right) &= 0.987
\end{aligned}
$$

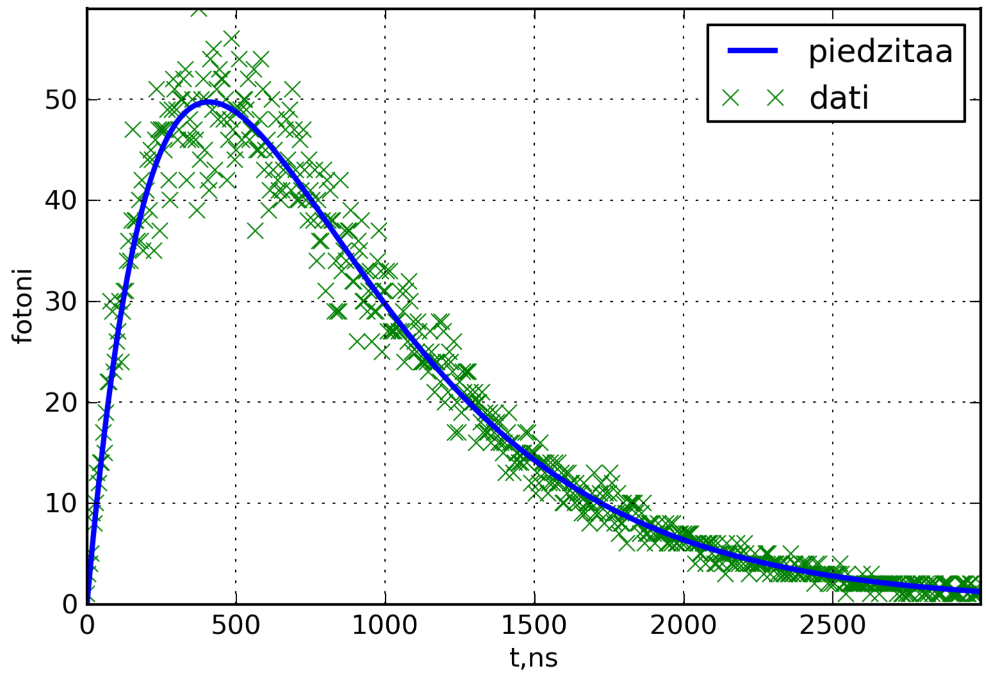

Figure 4: Dati un piedzītā līkne

Kļūda, kura vienāda ar kvadrātsakni no mērijuma

Iegūts $\chi^2_{red} = 0.271$, tātad modelis ir aprakstošs datiem, ja kļūda tiek novērtēta, kā kvadrātsakne no mērijuma.

Novērtētie parametri formā $[N_{8F}, \Gamma_{8F}]$:

$$
\begin{bmatrix} 387.204866284229 & 0.00281827564692446 \end{bmatrix}
$$

Kovariācijas matrica:

$$
\begin{bmatrix} 84.3161476643269 & -0.000240534945775811 \\ -0.000240534945775811 & 7.17195961890628 \times 10^{-10} \end{bmatrix}
$$

Novērtējumi no kovariācijas matricas:

$$
\begin{aligned}
s\left(\Gamma_{8F}\right) &= 26780\ s^{-1} \\
\rho\left(N_{8F}, \Gamma_{8F}\right) &= -0.978
\end{aligned}
$$

Piedzīšanas korekcija $\Gamma_{8F} = m\,\Gamma_{10S} + b$

Tā kā korelācija starp šiem parametriem ir 1, tad ir iespējams otru koeficientu noteikt, kā pirmā koeficienta lineāru sakarību. Tādējādi sensitizētās fluaoriscences izteiksmi, ja $h = e^{-\Gamma_{10S} t}$ un $l = m + b/\Gamma_{10S}$:

$$
N = y_0 + N_{8F}(h - h^l)
$$

Var iegūt arī sakarību, ka $\Gamma_{8F} = \frac{\Gamma_{10S}}{l}$

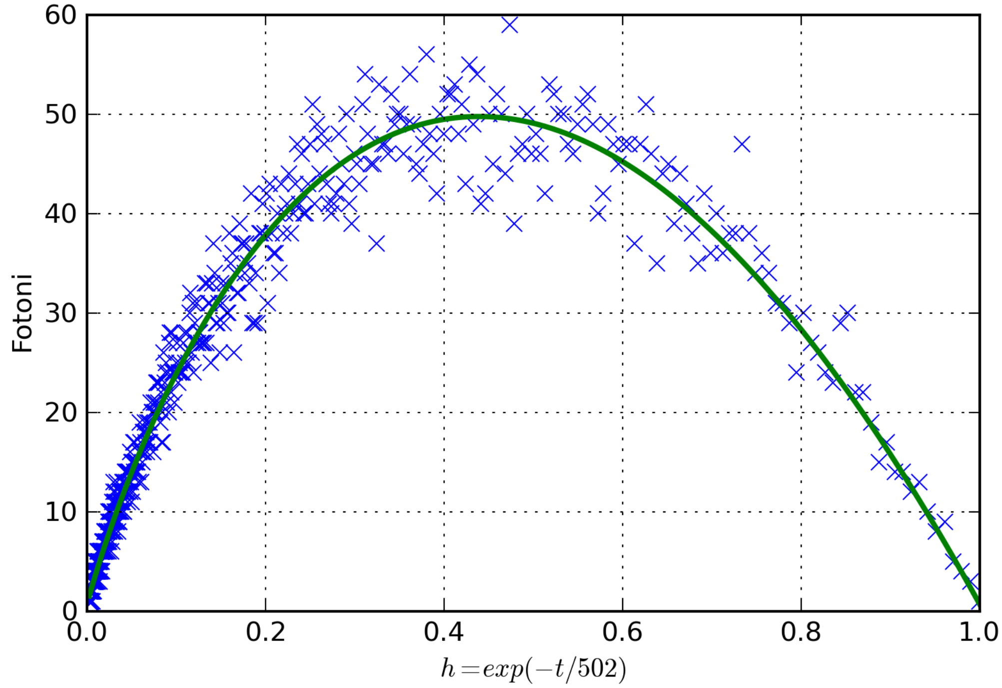

Figure 5: Transformētie dati un piedzītā līkne

Vienmērīgi sverot:

Novērtētie parametri formā $[y0, N_{8F}, l]$:

$$\begin{bmatrix} 0.697190027264048 & 356.94212661067 & 1.45644199640602 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0.031165675056974 & -1.26977702916093 & 0.00159646942799792 \\ -1.26977702916093 & 126.346878365761 & -0.188694380272019 \\ 0.00159646942799792 & -0.188694380272019 & 0.000292476203476312 \end{bmatrix}$$

Ja $\sigma_i = \sqrt{y_i}$:

$$\begin{bmatrix} 0.283096208010927 & 371.521433284144 & 1.43684166166276 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0.00440434995218429 & -0.438575239463238 & 0.000593605144326459 \\ -0.438575239463238 & 98.5794359159437 & -0.146029238925427 \\ 0.000593605144326459 & -0.146029238925427 & 0.000225445011161782 \end{bmatrix}$$

Kā redzams, tad parametrs l ir noteikts ar mazu kļūdu, turklāt tā savstarpējās korelācijas ar citiem parametriem ir mazas. Būtiski, ka šāda attiecība pastāv arī starp teorētiski dotajiem datiem, kas liecina, ka otrais Sensitizētās fluorescences modelis ir aprakstošs.

Svēršanas metožu salīdzināšana

Tā kā otrajā svēršanas metodē ir mazāka χ^2, korelācijas koeficientu un dispersijas vērtība, tad var apgalvot, ka kļūdas kā kvadrātsakne no mērijuma ir labāks novērtējums par vienmērīgi sadalītu kļūdu.

Nosakot parametrus τ_{10S} un τ_{8F} un atrodot pārējos parametrus pie kuriem χ^2 vērtība ir minimāla, tiek izveidots grafiks, kurā attēlota χ^2 vērtība atkarībā no no noteiktajiem τ_{10S} un τ_{8F}.

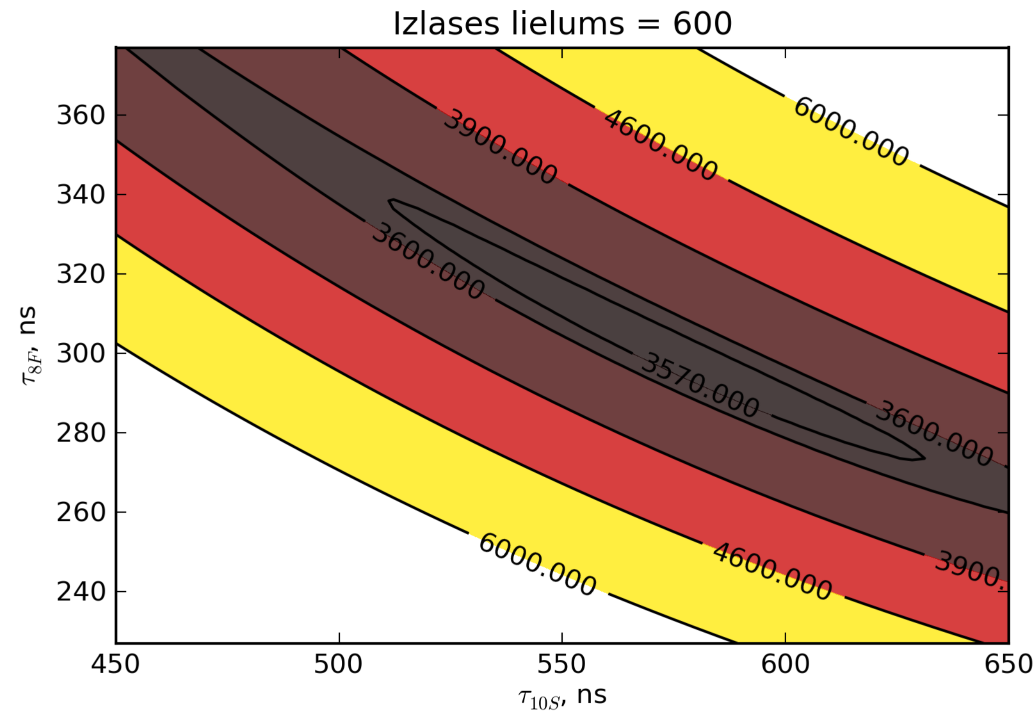

Figure 6: Redzams kā mainās χ^2 vērtība pie dažādiem sākuma novērtējumiem, ja tiek izmantota vienmērīga svēršana

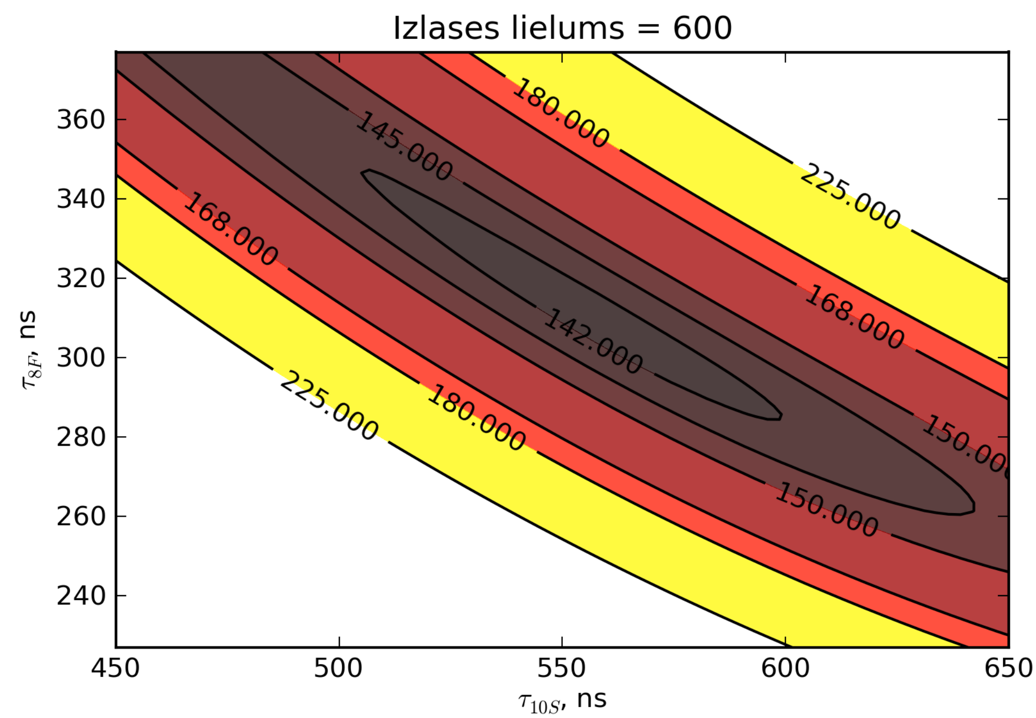

Figure 7: Ja tiek izmantota kļūda, kura novērtēta kā $\sigma_i = \sqrt{y_i}$. Būtiska atšķirība starp pirmo grafiku ir, ka minimums ir kļuvis mazāk izstiepts, kas nozīmē, ka tādējādi mazinās τ_{10S} un τ_{8F} savstarpējā korelācija. Tātad šajā svēršanas metodē novērtētie parametri būs noteiktāki nekā iepriekšējā

Sabrukšanas ātrumi un to salīdzināšana

Izmantojot datus, kuri iegūti no otrās svēršanas metodes jeb $\sigma_i = \sqrt{y_i}$, tiek secināts, ka:

$$\begin{aligned} \Gamma_{10S} &= 1987277 \pm 23764\ s^{-1} = (198.72 \pm 2.38) \cdot 10^4\ s^{-1} \\ \Gamma_{8F} &= 2818275 \pm 26780\ s^{-1} = (281.82 \pm 2.68) \cdot 10^4\ s^{-1} \end{aligned}$$

Lai salīdzinātu iegūtos datus ar dabisko līnijas platuma tiek izmantots *Gausa standarta normālais sadalījums*

Γ_{10S} pārbaude:

- **H0:** Mērāmā lieluma matemātiskā cerība vienāda ar:

$$\Gamma_{10S}^{(T)} = \frac{1}{\tau_{10S}^{T}} = \frac{1}{623\ ns} = 160.51 \cdot 10^4\ s^{-1}$$

- Nozīmības kritērijs $\alpha = 0.05$
- Statistikas vērtība:

$$z = \frac{198.72 - 160.51}{2.38} = 16.06$$

- Varbūtība šādai statistikas vērtībai pēc *Gausa sadalījuma*:

$$p = P\begin{pmatrix} \xi < -z \\ \xi > z \end{pmatrix} = 2\psi_0(-16.6) <= 0.0001$$

Tā kā $p << \alpha$, tad H_0 ir noraidāma.

Γ_{8F} pārbaude:

- **H0:** Mērāmā lieluma matemātiskā cerība vienāda ar:

$$\Gamma_{8F}^{(T)} = \frac{1}{\tau_{8F}^{T}} = \frac{1}{456\ ns} = 219.30 \cdot 10^4\ s^{-1}$$

- Nozīmības kritērijs $\alpha = 0.05$
- Statistikas vērtība:

$$z = \frac{281.82 - 219.30}{2.68} = 23.33$$

- Varbūtība:

$$p = 2\psi_0(-23.33) <= 0.0001$$

Tā kā $p << \alpha$, tad H_0 ir noraidāma.

Abos gadījumos iegūtās vērtības būtiski atšķirās no teorētiskajām, tādēļ tiek secināts, ka izmantotās sakarības neapraksta iegūtos datus pietiekami precīzi.