

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043851**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.29

(51) Int. Cl. **G07D 7/1205** (2016.01)

(21) Номер заявки
202390302

(22) Дата подачи заявки
2021.07.13

(54) **СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ И ПРОВЕРКИ ПОДЛИННОСТИ МЕТКИ В
МАРКИРОВКЕ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОЙ РАМАНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

(31) **63/052,695**

(56) **US-A1-2017358163
US-A1-2008189066**

(32) **2020.07.16**

ZHI-MIN ZHANG ET AL.: "An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy", JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, vol. 41, № 6, 9 October 2009 (2009-10-09), p. 659-669, XP055093969, ISSN: 0377-0486, DOI: 10.1002/jrs.2500, p. 659-667

(33) **US**

(43) **2023.03.22**

(86) **PCT/EP2021/069522**

(87) **WO 2022/013252 2022.01.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (СН)

(72) Изобретатель:
**Молина Олдрик (СН), Брюстер
Джеймс (US)**

(74) Представитель:
Абильманова К.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к способу и соответствующей системе, которые позволяют проверять наличие или отсутствие подлинных SERS- или SERRS-меток, обладающих уникальным характерным признаком поверхностно-усиленного рассеивания, на машиночитаемой маркировке, нанесенной на ценный документ, с применением рамановского спектрометра, приспособленного для проведения анализа маркировки методом рамановской спектроскопии. Способ по настоящему изобретению делает возможной надежную и быструю детекцию наличия SERS/SERRS-меток и особенно подходит для проверки подлинности ценных документов, как, например, банкнот, которые движутся относительно рамановского спектрометра с заданной скоростью и, возможно, с высокой скоростью или лишь кратковременно доступны для взаимодействия с рамановским спектрометром.

B1

043851

043851

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области техники, связанной с детекцией меток, присутствующих в маркировке на подложке (например, банкноте), посредством поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) или посредством поверхностно-усиленной резонансной рамановской спектроскопии (SERRS). Метка относится к типу SERS или типу SERRS и, таким образом, обладает уникальным характерным признаком поверхностного усиления (т.е. соответственно признаком поверхностно-усиленного рамановского рассеяния или признаком поверхностно-усиленного резонансного рамановского рассеяния), что позволяет применять стандартный рамановский спектрометр для ее детекции.

Предпосылки создания изобретения

Как хорошо известно специалисту в данной области техники, SERS-метка или SERRS-метка содержит агрегат наночастиц с плазмонной поверхностью и активными репортерными молекулами, которые характеризуются рамановским рассеянием, адсорбированными на поверхности наночастиц. Наночастицы с плазмонной поверхностью ответственны за создание электрического поля, необходимого для рамановского усиления, в то время как активные репортерные молекулы, которые характеризуются рамановским рассеянием, обеспечивают уникальный вибрационный отпечаток SERS-метки. SERS-метка или SERRS-метка может дополнительно содержать внешний слой покрытия, изолирующий агрегат наночастиц с адсорбированными на поверхности активными молекулами, которые характеризуются рамановским рассеянием, от внешней среды. Таким образом, внешний слой покрытия

а) изолирует SERS/SERRS-метку от внешней среды, тем самым предотвращая вымывание активных репортерных молекул, которые характеризуются рамановским рассеянием, из SERS/SERRS-метки и защищая SERS/SERRS-метку от загрязнения внешней среды, которое может вызвать появление ложных пиков;

б) увеличивает коллоидную стабильность SERS/SERRS-метки; и

с) обеспечивает удобную поверхность для дальнейшей химической функционализации.

Внешние слои покрытия включают диоксид кремния и полимеры, такие как полиэтиленмин (PEI), натриевая соль сополимера стирола и малеиновой кислоты (PSMA), полидиаллилдиметиламмония хлорид (PDADMAC).

Рамановскую спектроскопию широко применяют для количественного фармацевтического анализа, но общее препятствие для ее применения заключается в том, что флуоресценция образца обычно маскирует рассеянный рамановский сигнал вследствие того, что рамановский сигнал имеет гораздо более короткую продолжительность, чем флуоресцентный сигнал, как проиллюстрировано на фиг. 1, где показан сигнал с интенсивностью рамановского рассеяния (10) (относительные значения интенсивности) вследствие освещения лазерным импульсом длительностью 600 пс (строб 1 нс показан вертикальными пунктирными линиями) и показаны различные сигналы с интенсивностью люминесценции (флуоресценции) (11, 12, 13 и 14) (соответственно с продолжительностью 1, 5, 10 и 50 нс). Известно, что временное стробирование дает инструментальный способ подавления большей части флуоресцентного сигнала посредством временного разрешения спектрального сигнала и позволяет получать рамановские спектры для флуоресцентных материалов. Дополнительным практическим преимуществом является то, что спектральный анализ сигнала возможен даже при общем освещении. Регрессия традиционным методом частичных наименьших квадратов (PLS) позволяет производить количественную оценку спектрального сигнала с выбором временного интервала с активным рамановским рассеянием (на основе визуального осмотра), что повышает эффективность. Эффективность модели была дополнительно улучшена за счет использования ядерной регрессии регуляризованным методом наименьших квадратов (RLS) с "жадным" отбором признаков (т.е. "прямым отбором" путем последовательного отбора наилучших признаков или "обратного отбора" путем последовательного удаления наихудших признаков), в котором использование данных как в рамановском сдвиге, так и во временном измерении является статистически оптимизированным. В целом рамановская спектроскопия с временным стробированием, особенно с оптимизированным анализом данных как в спектральном, так и во временном измерениях, дает возможность создания чувствительного и относительно простого количественного анализа фотолюминесцентных материалов (например, фармацевтических продуктов во время разработки и производства лекарственных средств).

Рамановские спектры получают путем измерения распределения интенсивности фотонов, рассеянных в результате рамановского рассеяния, полученных от подложки, в том числе представляющего интерес вещества, и освещенных источником монохроматического света, в зависимости от длины волны. Количественное определение основано на том, что концентрация представляющего интерес вещества пропорциональна интегральной интенсивности его характеристических полос спектра рамановского рассеяния. Тем не менее анализ сигналов, как правило, усложняют перекрывающиеся пики различных соединений в смеси, присутствующей на подложке, и экспериментальные факторы, не связанные с концентрацией образца. В таких случаях более надежен многофакторный анализ, в который можно включить большое количество спектральных данных, нежели способы, в которых рассматривается лишь один или несколько спектральных признаков. Для интерпретации рамановских спектров было разработано несколько многофакторных способов. Цели таких способов заключаются в том, чтобы

(i) извлечь спектральную информацию, которая позволяет произвести количественную оценку

представляющего интерес вещества;

- (ii) оценить неопределенности результатов количественной оценки; и
- (iii) оценить эффективность построенной модели.

Одним из наиболее широко используемых хемометрических способов для количественного анализа спектров является регрессия методом частичных наименьших квадратов (PLS). PLS позволяет связать информацию в двух матрицах данных, X (например, спектральное изменение) и Y (например, состав выборки), в многофакторной модели, максимизируя их ковариантность. Ядерная регрессия регуляризованным методом наименьших квадратов (ядерная RLS) представляет собой еще один подход, который позволяет изучать функции из нелинейных признаков данных, которые в сочетании с алгоритмами отбора признаков, такими как "жадный" прямой отбор признаков, оптимизирует использование предоставленной информации по признакам данных. PLS и RLS очень похожи в том, что их целью является сокращение решения от обычного решения методом наименьших квадратов в направлении динамического пространства большого разброса выборки с меньшей вариативностью.

К известным источникам ошибок при количественном анализе порошковых смесей с использованием рамановской спектроскопии относятся внутрисуточная и межсуточная вариативность рамановского прибора, изменения температуры и влажности в помещении, флуоресценции, смешивании, упаковке и размещении образца, а также размер частиц образца и их компактность. Хотя большинство проблем можно решить с помощью подходящих подходов спектральной обработки и анализа данных, полное вычитание флуоресценции без каких-либо инструментальных способов является затруднительным даже при использовании продвинутых алгоритмов.

Более того, во многих потенциальных задачах измеряемый рамановский спектр замаскирован сильным флуоресцентным фоном. Причина этого в том, что вероятность рамановского (поперечного) рассеяния намного ниже, чем вероятность флуоресценции. Другими словами, рамановское рассеяние и флуоресцентное излучение являются двумя конкурирующими явлениями, и в спектре преобладает наиболее вероятное явление, которым обычно является флуоресценция, а значит оно будет создавать непрерывный фон для остаточного спектра и особенно увеличивать фотонный флуктуационный шум, ухудшающий соотношение сигнал/шум, что приводит к неопределенности как в случае идентификации материала, так и в случае результатов измерения концентрации.

Однако рамановские и флуоресцентные рассеянные фотоны имеют разные периоды существования. Рамановские фотоны наблюдаются достаточно короткое мгновение во время возбуждения (лазерным светом), тогда как флуоресцентные фотоны все еще можно детектировать спустя наносекунды или даже миллисекунды, и поэтому флуоресцентный фон можно подавить, если рассеянные фотоны собирать только во время короткой фазы рамановского рассеяния. Этого можно достичь путем освещения образца короткими интенсивными лазерными импульсами (с шириной импульса, намного меньшей, чем продолжительность существования флуоресценции), а не традиционным непрерывным (CW) излучением, и путем регистрации реакции образца только во время данных коротких импульсов. Таким образом, при синхронизации измерения с периодом лазерного импульса можно уменьшить вероятность детекции флуоресцентных фотонов, так как они в основном излучаются после фотонов рамановского рассеяния. Более того, повышается точность базовой линии рамановского спектра, что также приводит к большей точности как при идентификации материала, так и при количественном анализе. Сигнал синхронизации (или стробирования) представляет собой цифровой сигнал или импульс (иногда называемый "триггером"), который обеспечивает временной интервал с тем, чтобы из множества отобрать конкретное событие или сигнал, а остальные исключить или отбросить.

Синхронизация может быть реализована с помощью различных систем детектирования, таких как фотоэлектронные умножители с временным разрешением, быстродействующие оптические затворы на основе усиленных ячейками Керра устройств с зарядовой связью, резонансно-туннельные диоды с квантовыми точками и однофотонные лавинопролетные диоды на основе комплементарных металлооксидных полупроводников (SPAD на основе CMOS). Одним из существенных преимуществ SPAD на основе CMOS является возможность подавления как фотолуминесцентного хвоста, так и фотонного шума. SPAD реализованы по стандартной CMOS-технологии и содержат р-п-переход, обратное смещение которого превышает его напряжение туннельного пробоя, а это означает, что попадание даже одного фотона может запустить лавинный пробой, который затем можно будет зарегистрировать. Необходимо правильно подобрать ширину и положение временных ворот. Существующие однофотонные лавинные диоды на основе CMOS компактны и недороги, но при этом способны обеспечивать надлежащее временное разрешение (с длительностью периода менее наносекунды). Детекторы по типу SPAD на основе CMOS используются для оценки периодов существования флуоресценции. Совсем недавно также была продемонстрирована применимость SPAD на основе CMOS для подавления флуоресценции в рамановской спектроскопии фармацевтических продуктов.

В некоторых более ранних исследованиях данная методика "временного стробирования" была реализована с помощью быстродействующего оптического затвора на основе ячейки Керра или лазера с синхронизованными модами со спектрографом и усиленным CCD (ICCD: "усиленное устройство с зарядовой связью"). Кроме того, был проведен некоторый анализ для выяснения правильного положения

строба ICCD и CCD для достижения наилучшей эффективности подавления флуоресценции. Однако данные устройства либо очень сложны, имеют большой физический размер и высокую стоимость, либо способны одновременно измерять лишь одну полосу длин волн спектра, так что в их случае необходимо длительное время измерения, и поэтому они не подходят для локальных задач и не могут быть использованы в случае перемещения образцов от рамановского спектрометра. Для преодоления данных сложностей CCD и ICCD следует заменить на более подходящие детекторы.

Сложности возникают при использовании рамановского спектрометра для проверки подлинности SERS-метки или SERRS-метки, присутствующей в маркировке (например, рисунке, напечатанном краской, содержащей SERS/SERRS-метку), нанесенной на ценный документ, например банкноту. Более конкретно, спектр, измеряемый рамановским спектрометром, включает в себя "отпечаток" метки (т.е. уникальные идентифицирующие спектральные характеристики метки), а также дополнительные помехи или фоновую информацию. Отпечатки (спектральные) SERS- или SERRS-меток содержат колебательные полосы, которые представлены множеством пиков, имеющих форму гауссовского/лоренцовского распределения в разных местоположениях спектра и различную ширину. Местоположения пиков в спектре не является абсолютным и будет зависеть от длины волны света лазерного возбуждения (в связи со смещением длины волны лазера). Сигналы рамановского рассеяния и SERS/SERRS представляют собой физические эффекты, отличные от флуоресценции: подложка ценного документа (например, бумага банкноты), а также маркировка (например, краски на банкноте) имеют спектры флуоресценции, которые можно измерить с помощью рамановского спектрометра. В случае, если на одной и той же измерительной дорожке спектрометра присутствуют разные краски (например, несколько отпечатанных изображений на банкноте), подложки (например, бумага) и метки, результирующее спектральное содержимое суммируется. Таким образом, результат измерения, полученный на рамановском спектрометре, обычно состоит из спектральной информации в виде нескольких видов данных, полученной в результате кумулятивных эффектов. Некоторая часть спектральной информации известна ("известные спектральные данные"), например краска, бумага, метка, и стабильна во времени (в зависимости от формата банкноты). Однако некоторая часть спектральной информации не известна ("неизвестные спектральные данные") и связана с (различными) внешними условиями в процессе измерения, такими как, например, загрязняющие пары (например, наличие от человека следов потоотделения, или даже пива, или пищевых продуктов...) или наличие пятен на подложке меток и т.д. Эта неизвестная спектральная информация добавляется в процессе обращения банкноты и не может быть предвидена. Более того, такие сложности становятся еще более актуальными в случае выполнения измерения на ценном документе, движущемся с высокой скоростью, при которой требуется очень короткое время для аккумуляции заряда светодиодом (например, 100-500 мкс), как, например, в случае банкноты, транспортируемой со скоростью несколько м/с (например, 10-12 м/с или быстрее) в устройстве для сортировки банкнот при высоком пространственном разрешении (например, в несколько миллиметров).

В таком жестком режиме существующие решения предшествующего уровня техники предусматривают, например, как описано в US 10417856 B2, применение большого количества (т.е. 100 или более) спектральных каналов для измерения всего рамановского спектра вместе с небольшой входной щелью (чем выше спектральное разрешение, тем меньше должна быть щель, а значит меньше света попадает на CCD-датчик), возможно, в сочетании со светопоглощающими стенками (для частичного поглощения создающего помехи возбуждающего света рэлеевского рассеяния) в рамановском спектрометре. Задача, рассматриваемая в данном патенте, представляет собой ситуацию, когда составные банкноты должны быть проверены на подлинность путем детекции SERS-спектра защитной метки. Раскрываемое решение заключается в том, чтобы картировать всю банкноту с помощью множества небольших измерений в ходе транспортировки банкноты. Для этого необходимо несколько сотен микросекунд времени для аккумуляции заряда светодиодом, и следствием этого является то, что уровень поддающихся считыванию сигналов в данном режиме очень низкий (вот почему необходим компромисс по спектральному разрешению). Улучшенная различительная способность между рамановским спектром метки и спектрами от других компонентов банкноты раскрыта в US 2007/0165209 A1. Однако по-прежнему существует потребность в более быстрой детекции рамановского спектра с более высоким уровнем сигнала для обеспечения более надежной диагностики.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу и соответствующей системе, которые позволяют проверять наличие или отсутствие подлинных SERS- или SERRS-меток, обладающих уникальным характерным признаком поверхностно-усиленного рассеивания, на машиночитаемой маркировке, нанесенной на ценный документ (например, банкноту или этикетку с маркировкой, напечатанной краской, содержащей метки), с применением рамановского спектрометра, приспособленного для проведения анализа маркировки методом рамановской спектроскопии. Настоящее изобретение можно применять для проверки подлинности ценного документа или предмета, помеченного SERS-или SERRS-метками, в соответствии с различными способами, например,

метка(и) может(могут) находиться в части подложки ценного документа или предмета в определенной области: например, в случае бумажной подложки (например, банкноты) метка может быть закрепле-

на на волокнах бумаги в указанной области; в данном случае маркировка, содержащая метку(и), является частью подложки, которая пропитана указанной(ыми) меткой(ами);

метку(и) можно смешать с краской, которой отпечатывают на определенной области подложки ценного документа или предмета; в данном случае маркировка, содержащая метку(и), представляет собой часть подложки, на которой напечатано краской, содержащей указанную(ые) метку(и);

метку(и) можно смешать с материалом, например лаком, наносимым на определенную область подложки ценного документа или предмета (например, в виде слоя); в данном случае маркировка, содержащая метку(и), является частью на подложке, на которую нанесен материал;

метку(и) можно смешать со специальным материалом слоя покрытия, нанесенного на пластиковую подложку.

Во всех случаях маркировка, наносимая на ценный документ или предмет, содержит материал (например, часть самой подложки, которая содержит меченые волокна, или краску, нанесенную на подложку, или слой лака, нанесенный на подложку и т.д.), который включает SERS- или SERRS-метку(и).

Способ по настоящему изобретению делает возможной надежную и быструю детекцию наличия подлинных SERS- или SERRS-меток и особенно подходит для проверки подлинности ценных документов, маркированных указанными метками, т.е. таких как банкноты, которые движутся относительно рамановского спектрометра с заданной скоростью и, возможно, с высокой скоростью (например, 10 м/с или более) или лишь кратковременно доступны для взаимодействия с рамановским спектрометром (например, как в сортировочных машинах).

Для преодоления вышеупомянутых недостатков предшествующего уровня техники настоящее изобретение относится к способу проверки подлинности маркировки, нанесенной на подложку и имеющей композицию, содержащую первый материал, включающий SERS-метку или SERRS-метку, при этом способ включает стадии

определения полной модели рамановского спектра подлинной маркировки, нанесенной на подлинную подложку и имеющей композицию, содержащую подлинный первый материал, включающий подлинную SERS-метку или подлинную SERRS-метку, в виде первой взвешенной суммы эталонного рамановского спектра подлинной метки, эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки, которая не маркирована подлинной меткой, и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, не включающего подлинную метку, собранных при соответствующем освещении подлинной метки, эталонной подлинной подложки и эталонного подлинного первого материала возбуждающим светом;

определения упрощенной модели рамановского спектра упрощенной маркировки, причем упрощенная маркировка отличается от подлинной маркировки только своей композицией, не включающей подлинную метку, в виде второй взвешенной суммы эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала;

при освещении маркировки возбуждающим светом измерения соответствующего рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, с помощью рамановского спектрометра с получением измеренного рамановского спектра маркировки;

согласования измеренного рамановского спектра с полной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в полной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между полной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения соответствующей первой невязки;

согласования измеренного рамановского спектра с упрощенной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в упрощенной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между упрощенной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения соответствующей второй невязки;

вычисления F-значения, соответствующего F-критерию сравнения полной модели и упрощенной модели для измеренного рамановского спектра, из полученной первой невязки и второй невязки; и

принятия решения о наличии или отсутствии метки в маркировке на основании вычисленного F-значения.

Таким образом, в случае если F-значение совместимо с наличием подлинной SERS- или SERRS-метки в тестируемой маркировке, маркировку считают подлинной. В случае если F-значение не совместимо с наличием подлинной SERS- или SERRS-метки в тестируемой маркировке, маркировку можно считать поддельной или, по крайней мере, подозрительной. Эталонная подлинная подложка отличается от подлинной подложки лишь тем, что на нее не нанесена маркировка с подлинной (SERS- или SERRS-) меткой. Аналогично, эталонный подлинный первый материал отличается от подлинного первого материала лишь тем, что не включает подлинную (SERS- или SERRS-) метку. Конечно, в случае если подлежащая проверке маркировка действительно является подлинной, ее первый материал и ее метка также соответствуют подлинному первому материалу, включающему подлинную метку. Вышеупомянутая эталонная подлинная подложка обозначает соответствующую подлинную подложку без маркировки (например, бумажную подложку банкноты перед отпечатыванием на ней изображения), а эталонный подлинный первый материал обозначает соответствующий подлинный первый материал без какого-либо

включения метки.

Способ по настоящему изобретению, в частности, адаптирован для случая, в котором во время операции по измерению рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, маркировка перемещается относительно рамановского спектрометра.

В описанном выше способе композиция маркировки может включать второй материал, а соответствующие взвешенные суммы полной модели и упрощенной модели могут дополнительно включать эталонный спектр соответствующего подлинного второго материала, собранный при освещении указанного подлинного второго материала возбуждающим светом, с соответствующим весовым коэффициентом. Упомянутый второй материал (например, краска) обычно отличается от первого материала, включающего метку, и не включает метку.

В предпочтительном варианте рамановский спектрометр имеет множество спектральных каналов, а операция измерения рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, включает распределение собранного рамановского света по множеству спектральных каналов и получение двумерного цифрового изображения распределенных спектральных данных с помощью визуализационного блока;

предварительную обработку полученного двумерного цифрового изображения путем осуществления блоком обработки, снабженным памятью, следующих операций:

преобразование двумерных спектральных данных в одномерные спектральные данные посредством линейного группирования и преобразование сгруппированных данных в данные по длинам волн;

передискретизацию одномерных спектральных данных с получением одномерного спектра с точками данных, равноудаленными по длине волны;

калибровку одномерного спектра по отношению к эталонному спектру белого света, хранящемуся в памяти, с получением откалиброванного спектра;

фильтрацию фильтром нижних частот откалиброванного спектра с получением отфильтрованного спектра; и

совмещение по длине волны отфильтрованного спектра с эталонным спектром метки, хранящимся в памяти, с получением тем самым предварительно обработанного спектра; и

выполнение операций вычисления первой невязки и второй невязки с использованием предварительно обработанного спектра в качестве измеренного рамановского спектра.

Оптика и решетка рамановского спектрометра дают типичную (двумерную) деформацию линий рамановского рассеяния, образующихся на двумерном изображении (линии рамановского рассеяния изогнуты и сжаты). Для компенсации указанной деформации линий рамановского рассеяния выполняют операции группировки и калибровки линий. Операцию калибровки обычно выполняют с (эталонным) возбуждающим светом, испускаемым аргоновой лампой, с целью расчета двумерной деформации линий рамановского рассеяния путем сравнения с наблюдаемым изображением аргоновых линий.

В соответствии с вышеуказанным предпочтительным вариантом способ может включать определение вектора измерения спектра как вектора, соответствующего полученному предварительно обработанному спектру;

определение первого вектора спектра как произведения первого вектора весовых коэффициентов и полной матрицы плана и определение соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью способа наименьших квадратов первый вектор невязки, соответствующий разнице между указанным первым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем полная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие собой эталонные спектральные данные полной модели;

определение второго вектора спектра как произведения второго вектора весовых коэффициентов и упрощенной матрицы плана и определение соответствующих неотрицательных компонентов второго вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью метода наименьших квадратов второй вектор невязки, соответствующий разнице между упомянутым вторым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем упрощенная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие эталонные спектральные данные упрощенной модели;

вычисление первой остаточной суммы квадратов RSS1 ошибок, соответствующей первому вектору весовых коэффициентов, причем первый вектор весовых коэффициентов имеет число p_1 неотрицательных компонентов;

вычисление второй остаточной суммы квадратов RSS2 ошибок, соответствующей второму вектору весовых коэффициентов, причем второй вектор весовых коэффициентов имеет число p_2 неотрицательных компонентов; и

вычисление F-значения как частного разности между второй остаточной суммой квадратов RSS2 и первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между числами p_2 и p_1 , и первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между числом N компонентов вектора измерения спектра и числом p_1 :

$$F = ((RSS2-RSS1)/(p_1-p_2))/(RSS1/(N-p_1)).$$

Более того, операции по определению соответствующих неотрицательных компонентов первого

вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов могут включать

моделирование первого вектора весовых коэффициентов, минимизирующего первый вектор невязки, как произведение псевдообратной матрицы полной матрицы плана и вектора измерения спектра, и моделирование второго вектора весовых коэффициентов, минимизирующего второй вектор невязки, как произведение псевдообратной матрицы упрощенной матрицы плана и вектора измерения спектра; и, в случае если компонент соответственно первого вектора весовых коэффициентов или второго вектора весовых коэффициентов имеет отрицательное значение,

модификацию соответственно полной матрицы плана или упрощенной матрицы плана путем удаления из указанной матрицы вектора спектра, соответствующего указанному отрицательному компоненту;

принятие за нуль указанного компонента с отрицательным значением; и

повторное вычисление соответственно псевдообратной матрицы модифицированной полной матрицы плана или модифицированной упрощенной матрицы плана до тех пор, пока полученные компоненты первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов не будут иметь лишь неотрицательные значения.

Настоящее изобретение дополнительно относится к системе, пригодной для реализации стадий вышеупомянутого способа, системе для проверки подлинности маркировки, нанесенной на подложку и имеющей композицию, содержащую первый материал, включающий SERS-метку или SERRS-метку, причем система содержит источник света, рамановский спектрометр, визуализационный блок и блок управления, содержащий блок обработки и память, причем источник света управляется блоком управления через токовую петлю для подачи откалиброванного возбуждающего света, причем система выполнена с возможностью осуществления операций

освещения маркировки возбуждающим светом, подаваемым от источника света, управляемого блоком управления; и

сбора результирующего рамановского света от маркировки и распределение собранного рамановского света в рамановском спектрометре, имеющем множество спектральных каналов, а также получения двумерного цифрового изображения соответствующих спектральных данных с помощью визуализационного блока и сохранения в памяти полученных спектральных данных в виде измеренного рамановского спектра маркировки,

при этом память хранит полную модель рамановского спектра подлинной маркировки, нанесенной на подлинную подложку и имеющей композицию, содержащую подлинный первый материал, включающий подлинную SERS-метку или подлинную SERRS-метку, в виде первой взвешенной суммы эталонного рамановского спектра подлинной метки, эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки, которая не маркирована подлинной меткой, и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, не включающего подлинную метку, собранных при соответствующем освещении подлинной метки, эталонной подлинной подложки и эталонного подлинного первого материала возбуждающим светом;

память хранит упрощенную модель рамановского спектра упрощенной маркировки, причем упрощенная маркировка отличается от подлинной маркировки только своей композицией, не включающей подлинную метку, в виде второй взвешенной суммы эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, и

при этом система дополнительно выполнена с возможностью осуществления с помощью блока обработки операций

согласования измеренного рамановского спектра, сохраненного в памяти, с сохраненной полной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в полной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между полной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения и сохранения в памяти соответствующей первой невязки;

согласования измеренного рамановского спектра, сохраненного в памяти, с сохраненной упрощенной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в упрощенной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между упрощенной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения и сохранения в памяти соответствующей второй невязки;

вычисления и сохранения в памяти F-значения, соответствующего F-критерию сравнения полной модели и упрощенной модели для измеренного рамановского спектра, из сохраненной первой невязки и второй невязки; и

принятия решения о том, присутствует или нет метка в маркировке на основе сохраненного F-значения, и выдачи сигнала, указывающего на результат решения.

В предпочтительном варианте осуществления системы, в которой во время операции измерения сигнала рамановского света, рассеиваемого маркировкой, маркировка перемещается относительно рамановского спектрометра, блок управления синхронизирует освещение маркировки с помощью источника света и получение измеренного рамановского спектра с помощью рамановского спектрометра и визуализационного блока с движением маркировки.

В описанной выше системе, в случае когда композиция маркировки включает второй материал, соответствующие взвешенные суммы полной модели и упрощенной модели дополнительно включают эталонный спектр соответствующего подлинного второго материала, собранный при освещении указанного подлинного второго материала возбуждающим светом и сохраненный в памяти, с соответствующим весовым коэффициентом. Например, в случае печатной маркировки указанный подлинный второй материал может соответствовать набору красок, применяемых для печати маркировки, но без включения SERS- или SERRS-метки.

В вышеупомянутой системе блок обработки может быть выполнен с возможностью осуществления операций предварительной обработки сохраненного двумерного цифрового изображения посредством преобразования двумерных спектральных данных в одномерные спектральные данные посредством линейного группирования и преобразование сгруппированных данных в данные по длинам волн;

передискретизации одномерных спектральных данных с получением одномерного спектра с точками данных, равноудаленными по длине волны;

калибровки одномерного спектра по отношению к эталонному спектру белого света, хранящемуся в памяти, с получением откалиброванного спектра;

фильтрации фильтром нижних частот откалиброванного спектра с получением отфильтрованного спектра;

совмещения по длине волны отфильтрованного спектра с эталонным спектром метки, хранящимся в памяти, с получением тем самым и сохранением в памяти предварительно обработанного спектра; и

выполнения операций вычисления первой невязки и второй невязки с использованием предварительно обработанного спектра, сохраненного в памяти, в качестве измеренного рамановского спектра.

Более того, блок обработки может быть дополнительно выполнен с возможностью определения вектора измерения спектра как вектора, соответствующего полученному предварительно обработанному спектру;

определения первого вектора спектра как произведения первого вектора весовых коэффициентов и полной матрицы плана и определения соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью способа наименьших квадратов первый вектор невязки, соответствующий разнице между указанным первым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем полная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие собой эталонные спектральные данные полной модели;

определения второго вектора спектра как произведения второго вектора весовых коэффициентов и упрощенной матрицы плана и определения соответствующих неотрицательных компонентов второго вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью метода наименьших квадратов второй вектор невязки, соответствующий разнице между упомянутым вторым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем упрощенная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие эталонные спектральные данные упрощенной модели;

вычисления первой остаточной суммы квадратов RSS1 ошибок, соответствующей первому вектору весовых коэффициентов, причем первый вектор весовых коэффициентов имеет число $p1$ неотрицательных компонентов, и сохранения в памяти вычисленной первой остаточной суммы квадратов RSS1 и числа $p1$;

вычисления второй остаточной суммы квадратов RSS2 ошибок, соответствующей второму вектору весовых коэффициентов, причем второй вектор весовых коэффициентов имеет число $p2$ неотрицательных компонентов, и сохранения в памяти вычисленной второй остаточной суммы квадратов RSS2 и числа $p2$; и

вычисления F-значения как частного разности между сохраненной второй остаточной суммой квадратов RSS2 и сохраненной первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между сохраненными числами $p2$ и $p1$, и сохраненной первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между числом N компонентов вектора измерения спектра и числом $p1$:

$$F = ((RSS2 - RSS1) / (p1 - p2)) / (RSS1 / (N - p1)).$$

Блок обработки может дополнительно быть выполнен с возможностью определения соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов посредством

моделирования первого вектора весовых коэффициентов, минимизирующего первый вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы полной матрицы плана и вектора измерения спектра;

моделирования второго вектора весовых коэффициентов, минимизирующего второй вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы упрощенной матрицы плана и вектора измерения спектра; и, в случае если компонент соответственно первого вектора весовых коэффициентов или второго вектора весовых коэффициентов имеет отрицательное значение,

модификации соответственно полной матрицы плана или упрощенной матрицы плана путем удаления из указанной матрицы вектора спектра, соответствующего указанному отрицательному компоненту; принятия за нуль указанного компонента с отрицательным значением; и

повторного вычисления соответственно псевдообратной матрицы модифицированной полной матрицы плана или модифицированной упрощенной матрицы плана до тех пор, пока полученные компоненты первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов не будут иметь лишь неотрицательные значения, и сохранения полученных компонентов в памяти.

Далее настоящее изобретение будет описано более полно со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых проиллюстрированы основные аспекты и признаки настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 проиллюстрированы значения относительной продолжительности существования (не в масштабе) сигналов рамановского рассеяния и фотолюминесценции (в том числе флуоресценции).

На фиг. 2 проиллюстрирован рамановский спектр SERS-метки для демонстрации эффекта увеличения интенсивности рамановского рассеяния света, обусловленного структурой SERS-частицы.

На фиг. 3 проиллюстрирован рамановский спектр SERRS-метки.

На фиг. 4 представлена блок-схема, на которой проиллюстрирован вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению.

На фиг. 5 представлена блок-схема, на которой проиллюстрирован способ ограничения неотрицательности согласно настоящему изобретению.

На фиг. 6 представлен схематический вид системы, включающей рамановский спектрометр согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

Подробное описание

Для преодоления вышеупомянутых недостатков известного уровня техники и детекции наличия SERS-метки или SERRS-метки в маркировке, нанесенной на подлежащую проверке на подлинность подложку, а также надежной количественной оценки величины сигнала, поступающего от отпечатков SERS/SERRS-меток (т.е. очень специфических пиков на их рамановских спектрах) в необработанных спектральных данных от маркировки, измеренных рамановским спектрометром, в способе согласно настоящему изобретению сравнивают измеренные спектральные данные от тестируемой маркировки с эталонными рамановскими спектральными моделями различных отдельных материалов, образующих соответствующую подлинную маркировку, и эталонный рамановский спектр эталонной подлинной подложки, а также применяют надежную модель оценки качества, способную надежно определить, была ли идентифицирована SERS/SERRS-метка в маркировке или нет. В случае если метка идентифицирована как подлинная в маркировке, саму маркировку считают подлинной, а в более общем смысле подлинным считают ценный документ, содержащий данную маркировку (нанесенную на подложку данного ценного документа).

Дополнительную/нежелательную спектральную информацию в необработанных спектральных данных, полученных рамановским спектрометром, разделяют на две подспектральные категории, которые соответственно относятся к вышеупомянутым "известным спектральным данным" и "неизвестным спектральным данным", с целью улучшения соотношения сигнал/шум (SNR) и обеспечения быстрой и надежной проверки наличия SERS/SERRS-метки на маркировке, нанесенной на ценные документы, совместимые с высокоскоростными сортировочными устройствами. Для моделирования измеренной спектральной информации используют известные спектральные данные, тогда как неизвестные спектральные данные, которые по ожиданиям будут "низкочастотными" данными, моделируют с помощью простых многочленов (например, многочленов Лежандра или многочленов Якоби, Гегенбауэра, Цернике, Чебышева, Романовского).

Эффект спектрального усиления, обусловленный именно структурой примера SERS-метки, проиллюстрирован на фиг. 2 с рамановским спектром и спектром SERS (значения интенсивности рассеяния нанесены в зависимости от рамановского сдвига в см^{-1}), а эффект спектрального усиления, обусловленный именно структурой примера SERRS-метки, проиллюстрирован на фиг. 3 (где рамановский спектр масштабирован в 8 раз для лучшего перекрытия со спектром SERRS). На обеих фигурах отчетливо видны характерные пики интенсивности усиленного рамановского рассеяния, которые настолько специфичны для именно структуры наночастиц, образующих метку, что они представляют собой идентификационные признаки (т.е. они являются "отпечатком" метки).

Согласно иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения, подлежащая проверке на подлинность маркировка (рисунок) отпечатана на бумажной подложке банкноты несколькими красками. В случае если маркировка (и, следовательно, банкнота) является подлинной, композиция каждой (подлинной) краски известна, и к одной из данных красок для печати на банкноте была добавлена подлинная SERS-метка, для которой известен (эталонный) рамановский спектр. Краски, включающие SERS-метку, соответствуют вышеупомянутому первому материалу, а другой(им) краске(ам) соответствует вышеупомянутый второй материал. В данном конкретном варианте осуществления в маркировке присутствуют четыре различных краски (каждая из которых имеет свою конкретную композицию), и каждая краска, если она подлинная и не включает метку, имеет известный (эталонный) рамановский спектр. Эталонные рамановские спектры подлинной SERS-метки, эталонной подлинной бумажной подложки (соответствующей подлинной банкноте) и каждой из четырех эталонных подлинных красок можно измерить с помощью рамановского спектрометра при освещении соответственно подлинной SERS-метки,

эталонной подлинной бумажной подложки и каждой из четырех эталонных подлинных красок возбуждающим светом (в данном случае лазерным лучом). Затем данные эталонные рамановские спектры используют для получения полной модели рамановского спектра оригинальной подлинной маркировки в виде линейной комбинации различных эталонных спектров. Каждый эталонный спектр соответствует получению с помощью рамановского спектрометра определенного количества значений интенсивности рассеянного света на разных длинах волн. Таким образом, для каждого из вышеупомянутых подлинной SERS-метки, эталонной подлинной бумажной подложки и четырех эталонных подлинных красок можно получить интерполированную эталонную спектральную кривую, дающую измеренную интенсивность рассеяния I в зависимости от длины волны λ , т.е. $I(\lambda)$. Для простоты предположим, что из каждой эталонной спектральной кривой извлекается одно и то же число n (например, $n=1024$) эталонных значений интенсивности (соответствующих n различным значениям длины волны).

В полной модели рамановского спектра оригинальной подлинной маркировки (с четырьмя подлинными красками), нанесенной на (подлинную) подложку, (дискретное) представление спектральной кривой содержит n значений интенсивности рамановского рассеяния I_i , $i=1, \dots, n$, (взятых вдоль спектральной кривой), и каждое значение интенсивности I_i моделируют как линейную комбинацию $(p1-1)$ эталонных значений интенсивности рамановского рассеяния X_{i2}, \dots, X_{ip1} , (поскольку $X_{i1}=1$, для $i=1, \dots, n$), с $p1=7$ в конкретном варианте осуществления ($p1$ обозначает количество независимых переменных в модели). Таким образом, имеем следующее:

$$I_i = \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_7 X_{i7},$$

где β_1, \dots, β_7 являются весовыми коэффициентами, и

$X_{i2}, i=1, \dots, n$ представляют собой n значений интенсивности в выбранных репрезентативных точках вдоль (нормализованного) эталонного рамановского спектра подлинной SERS-метки.

Выбранные точки находятся в спектральной полосе шириной приблизительно 150 нм в ближнем ИК-диапазоне (ближнем инфракрасном диапазоне, 750-1400 нм). Нормализацию спектральной кривой осуществляют путем удаления значения смещения (при этом данные обычно не центрированы в 0 на оси ординат), взяв разницу между измеренным значением и минимумом измеренных значений и установив максимальное пиковое значение на уровне, например, 1000.

$X_{i3}, i=1, \dots, n$ представляют собой n значений интенсивности в выбранных репрезентативных точках вдоль (нормализованного) эталонного рамановского спектра эталонной подлинной бумаги; и

$X_{i4}, \dots, X_{i7}, i=1, \dots, n$ представляют собой соответствующие n значений интенсивности в выбранных репрезентативных точках вдоль (нормализованных) эталонных спектров соответствующих четырех эталонных подлинных красок, используемых для печати подлинной маркировки (каждая из четырех эталонных подлинных красок считается отдельной, т.е. без включения SERS-метки).

В векторной записи вектор I может быть связан с n скалярными компонентами I_i , $i=1, \dots, n$, вектор β может быть связан с $p1$ (в данном случае $p1=7$) скалярными весовыми коэффициентами $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{p1}$, а матрица X ($n \times p1$) может быть связана с полной моделью, у которой первый столбец содержит n значений $X_{i1}=1$ ($i=1, \dots, n$), а столбцы, начиная со второго и по $p1$ -й, образованы соответственно компонентами X_{i2} ($i=1, \dots, n$), ..., X_{ip1} ($i=1, \dots, n$).

Таким образом, представление рамановского спектра в полной модели имеет следующий вид: $I=X\beta$.

В соответствии с настоящим изобретением "упрощенная" маркировка представляет собой маркировку, нанесенную на (подлинную) бумажную основу, которая отличается от подлинной маркировки лишь тем фактом, что она не включает (подлинную) SERS-метку. Таким образом, в упрощенной модели рамановского спектра такой упрощенной маркировки имеем n значений интенсивности рамановского рассеяния J_i , $i=1, \dots, n$, взятых на спектральной кривой, которые моделируются как линейная комбинация $(p2-1)$ эталонных значений интенсивности рамановского рассеяния (поскольку $Z_{i1}=1$, для $i=1, \dots, n$) Z_{i2}, \dots, Z_{ip2} : при этом в данном случае $p2=6$. Таким образом, имеем следующее:

$$J_i = \mu_1 Z_{i1} + \mu_2 Z_{i2} + \dots + \mu_6 Z_{i6},$$

где μ_1, \dots, μ_6 являются весовыми коэффициентами,

$Z_{i2}, i=1, \dots, n$ представляют собой n значений интенсивности в выбранных репрезентативных точках вдоль (нормализованного) эталонного рамановского спектра эталонной подлинной бумаги, и

$Z_{i3}, \dots, Z_{i6}, i=1, \dots, n$ представляют собой соответствующие n значений интенсивности в выбранных репрезентативных точках вдоль четырех (нормализованных) эталонных спектров соответствующих четырех красок, используемых для печати упрощенной маркировки (разумеется, без включения SERS-метки).

Фактически при определении упрощенной модели в данном случае имеем следующее (для $i=1, \dots, n$):

$$Z_{i1} = X_{i1} = 1 \text{ и } Z_{ik} = X_{i(k+1)},$$

для $k=2, \dots, p2$.

В векторной записи вектор J может быть связан с n скалярными компонентами J_i , $i=1, \dots, n$, вектор μ может быть связан с $p2$ (в данном случае $p2=6$) скалярными весовыми коэффициентами $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{p2}$, а матрица Z ($n \times p2$) может быть связана с упрощенной моделью, у которой первый столбец содержит n значений $Z_{i1}=1$ ($i=1, \dots, n$), а столбцы, начиная со второго и по $p2$ -й, образованы соответственно компонентами Z_{i2} ($i=1, \dots, n$), ..., Z_{ip2} ($i=1, \dots, n$).

Таким образом, представление рамановского спектра в упрощенной модели имеет следующий вид:
 $J=Z\mu$.

Маркировку на подлежащей проверке на подлинность банкноте освещают лазерным возбуждающим светом и измеряют соответствующий рамановский световой сигнал, рассеиваемый маркировкой, с помощью рамановского спектрометра с получением измеренного рамановского спектра маркировки. Предпочтительно, применяют рамановский спектрометр, оснащенный источником многомодового лазера (MML). Действительно, даже если применение источника одномодового лазера (SML) является обычной практикой для получения наилучшего возможного разрешения, опыт показывает, что применение источника MML в действительности повышает скорость детекции. Например, мощность лазера может быть увеличена в десять раз (без каких-либо жертв) относительно источника SML, а время интегрирования измерения уменьшено в десять раз (например, вместо 2 мс можно достичь 0,2 мс). Это связано с двумя основными различиями между источниками SML и MML: мощностью лазера (например, SML имеет мощность около 100 мВт на 760 нм, тогда как MML имеет намного более высокую мощность, например, около 1 Вт) и шириной спектральной линии (SML имеет ширину около 0,02 нм, тогда как MML имеет ширину 0,08 нм).

Данный измеренный рамановский спектр дает измеренную интенсивность рассеянного (рамановского) света Y в зависимости от длины волны рассеянного света λ , т.е. $Y(\lambda)$. Рамановский спектрометр имеет множество спектральных каналов, а рамановский световой сигнал, рассеиваемый маркировкой и собранный спектрометром, сначала распределяется в данных спектральных каналах (через решетку), и визуализационный блок (CCD) получает двумерное цифровое изображение соответствующих распределенных спектральных данных в виде двумерного массива значений интенсивности в зависимости от значений длины волны, т.е. двумерные спектральные данные. Поскольку двумерные спектральные данные, полученные с рамановского спектрометра, являются необработанными, их подвергают дальнейшей предварительной обработке в основном для уменьшения объема данных, подлежащих последующему анализу блоком обработки (для сокращения времени обработки и обеспечения совместимости с детекцией банкнот в высокоскоростных сортировщиках), улучшения соотношения сигнал/шум (SNR) и точного определения полосы рамановского рассеяния отпечатка метки.

Стадия предварительной обработки двумерного цифрового изображения, полученного визуализационным блоком, выполняется блоком обработки, снабженным памятью, и предусматривает следующие операции.

1) Преобразование полученных двумерных спектральных данных в одномерные спектральные данные посредством линейного группирования и преобразования сгруппированных данных в данные по длинам волн. Данное преобразование значительно уменьшает объем подлежащих обработке данных и улучшает SNR (шум обычно уменьшается на коэффициент квадратного корня из количества пикселей в столбце двумерного цифрового изображения).

2) Передискретизацию одномерных спектральных данных с получением одномерного спектра с точками данных, равноудаленными по длине волны. Данную операцию выполняют посредством интерполяции с помощью сплайн-функции или многочленной интерполяции спектральных данных. Данная передискретизация обладает преимуществом в том, что уменьшает сжатие спектра по оси абсцисс, а также обеспечивает линейное разрешение спектра, что позволяет применять хорошо известные инструменты для обработки сигналов (низкочастотную фильтрацию с помощью свертки с использованием FFT, свертки с использованием FIR и т.д.).

3) Калибровку передискретизированного одномерного спектра относительно эталонного спектра белого света (например, от кварцевой вольфрамово-галогенной лампы с целью балансировки чувствительности рамановского спектрометра), который хранится в памяти, с получением откалиброванного (одномерного) спектра. Данная операция позволяет сбалансировать интенсивность света, подаваемого рамановским спектрометром (поскольку обычно спектрометр выдает разные значения для одной и той же интенсивности света на разных длинах волн).

4) Фильтрацию фильтром нижних частот откалиброванного спектра с получением отфильтрованного спектра. Действительно, нежелательный высокочастотный шум в спектральных данных в основном связан с визуализационным блоком (т.е. его формирователем изображений и его схемой) и, как известно, является артефактом измерения. Данную фильтрацию можно осуществить с помощью различных методологий, таких как применение фильтра скользящего среднего, фильтра на основе FFT (быстрого преобразования Фурье) или фильтра Савицкого-Голея. Предпочтительно применяют фильтрацию на основе FFT (поскольку данный способ можно применять и для совмещения спектра).

5) Совмещение по длине волны отфильтрованного спектра с эталонным спектром подлинной метки, хранящимся в памяти. Действительно, хранящийся эталонный рамановский спектр подлинной метки обычно не совмещается с рамановским спектром, измеренным по маркировке, по многим возможным причинам, например, по причине отклонения результатов спектрометра, изменения температуры, влияющего на длину волны источника света и/или решетку, механических возмущений вследствие вибраций и т.д. Таким образом, для получения наилучшей возможной достоверности отпечатка метки рамановский

спектр, полученный от маркировки, сопоставляют по длине волны с эталонным спектром. Это совмещение может быть реализовано различными способами, например такими, как следующие:

путем запуска алгоритма с разными шагами сдвига и выбора наилучшего положения на оси длин волн;

путем запуска алгоритма с различными шагами сдвига и интерполяции для нахождения наилучшего положения на оси длин волн;

предпочтительно путем выполнения в частотной области свертки с отпечатком метки;

путем отслеживания за положением источника света в ходе измерения от маркировки.

В результате вышеописанных операций получают предварительно обработанный рамановский спектр из двумерных спектральных данных, полученных визуализационным блоком.

(Дискретное) представление спектральной кривой $Y(\lambda)$ предварительно обработанного рамановского спектра содержит n (предварительно обработанных) значений интенсивности рамановского рассеяния Y_i , $i=1, \dots, n$ (взятых вдоль спектральной кривой), и $(n-мерный)$ вектор Y может быть связан с n скалярными компонентами Y_i , $i=1, \dots, n$.

Для согласования (предварительно обработанного) рамановского спектра с полной моделью вектор (измерения) спектра Y раскладывают следующим образом: $Y=I+\varepsilon$ (линейный регрессионный анализ), с первым вектором спектра: $I=X\beta$, где X представляет собой матрицу (плана) $n \times p_1$ полной модели, β представляет собой соответствующий первый вектор весовых коэффициентов, а ε представляет собой вектор ошибки или вектор невязки с компонентами ε_i , $i=1, \dots, n$. Значения компонентов β_k ($k=1, \dots, p_1$; в данном случае $p_1=7$) первого вектора весовых коэффициентов β , которые минимизируют вектор ошибки ε , можно определить различными известными способами оптимизации. Например, можно вычислить (итеративно) векторы невязки для множества выбранных значений компонентов вектора β и выбрать вектор β , соответствующий вектору невязки с более низкой нормой. Другой способ заключается в применении хорошо известного алгоритма оптимизации, такого как, например, симплексный алгоритм Данцига. Предпочтительно применяют способ разности наименьших квадратов (LSR), который обладает преимуществом в том, что он менее интенсивен в том, что касается вычислений, производимых процессором (CPU), и поэтому лучше подходит для проверки подлинности маркировок на банкнотах в высокоскоростных сортировочных машинах.

Аналогично для согласования (предварительно обработанного) рамановского спектра с упрощенной моделью вектор Y раскладывают следующим образом: $Y=J+\varepsilon'$, со вторым вектором спектра $J=Z\mu$, где Z представляет собой матрицу (плана) $n \times p_2$ упрощенной модели, μ представляет собой соответствующий второй вектор весовых коэффициентов, а μ' представляет собой вектор ошибки или вектор невязки с компонентами μ'_i , $i=1, \dots, n$. Значения компонентов μ_m ($m=1, \dots, p_2$; в данном случае $p_2=(p_1-1)=6$) второго вектора весовых коэффициентов μ , которые минимизируют вектор ошибки ε' , можно определить способом разности наименьших квадратов (LSR).

Согласно способу LSR оценки параметра наименьших квадратов β для полной модели (соответственно μ для упрощенной модели) с учетом измерений Y получают из p_1 (соответственно p_2) нормальных уравнений

$$\varepsilon_i = Y_i - \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_{p_1} X_{ip_1} \quad (i=1, \dots, n), \text{ т. е. } \varepsilon = Y - X\beta, \text{ и}$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{p_1} X_{ij} X_{ik} \beta_k = \sum_{i=1}^n X_{ij} Y_i, \quad j=1, \dots, p_1;$$

или соответственно

$$\varepsilon'_i = Y_i - \mu_1 Z_{i1} + \mu_2 Z_{i2} + \dots + \mu_{p_2} Z_{ip_2} \quad (i=1, \dots, n), \text{ т. е. } \varepsilon' = Y - Z\mu, \text{ и}$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{p_2} Z_{ij} Z_{ik} \mu_k = \sum_{i=1}^n Z_{ij} Y_i, \quad j=1, \dots, p_2.$$

Способ LSR дает решение, которое минимизирует квадратичную невязку, т.е. $\tilde{\beta} = \min_{\beta} \|\varepsilon\|^2$ для полной модели и $\tilde{\mu} = \min_{\mu} \|\varepsilon'\|^2$ для упрощенной модели. Если предположить, что столбцы матрицы плана полной модели X линейно независимы, можно использовать (левую) псевдообратную X^+ данной матрицы плана X полной модели с $X^+ = (X^T X)^{-1} X^T$, где X^T является преобразованием X , и записать ее в виде $\tilde{\beta} = X^+ Y$ (и имеем $X^+ X = Id$). В случае если строки матрицы плана полной модели X линейно независимы, можно использовать (правую) псевдообратную X^+ , если эта матрица X с $X^+ = X^T (X X^T)^{-1}$, и по-прежнему записать ее в виде $\tilde{\beta} = X^+ Y$ (и имеем $X X^+ = Id$). На практике применяют способ сингулярного разложения (SVD) для вычисления псевдообратной матрицы плана с целью получения стабильного и быстрого расчета. Аналогичным образом вычисляют псевдообратную Z^+ матрицы плана упрощенной модели Z и записывают в виде $\tilde{\mu} = Z^+ Y$.

Эти псевдообратные матрицы предпочтительно предварительно вычисляют (после того как известны соответствующие матрицы плана) и сохраняют в памяти блока обработки. После определения первого вектора весовых коэффициентов $\tilde{\beta}$ и второго вектора весовых коэффициентов $\tilde{\mu}$ статистическую значимость данных оценочных весовых коэффициентов двух моделей (с учетом одного и того же вектора измерений Y), т.е. качество полной модели по сравнению с упрощенной моделью, можно проверить пу-

тем вычисления классического F-критерия.

Однако проблема с вышеупомянутым способом LSR заключается в том, что он не учитывает, является ли полученное решение "допустимым". Действительно, если в решении присутствует отрицательное значение весового компонента β_j ($j \in \{2, \dots, 7\}$) вектора β или весового компонента μ_r ($r \in \{2, \dots, 6\}$) вектора μ , то интенсивность соответствующего спектрального компонента будет отрицательной, что физически невозможно (это будет недопустимым решением). Было замечено, что способ проверки подлинности намного более надежен при применении конкретных способов минимизации для соблюдения ограничения неотрицательности (NNC) для значений весовых коэффициентов. Известны некоторые способы, интегрирующие указанное ограничение неотрицательности: например, способ активного набора (подробно описанный в книге Charles L. Lawson, Richard J. Hanson, "Solving Least Square Problems, SIAM 1995) или способ градиентного спуска Ландвебера. Согласно настоящему изобретению для соблюдения ограничения неотрицательности способ LSR сочетают со следующим способом, показанным на фиг. 5. Это будет объяснено в случае полной модели с $p1=7$ весовых коэффициентов и может быть непосредственно перенесено с соответствующими изменениями на случай упрощенной модели (с $p2=6$ весовых коэффициентов). Способ вычисления значений $p1$ компонентов β_1, \dots, β_7 вектора весовых коэффициентов $\tilde{\beta}$ начинается (S1) путем их вычисления из псевдообратной матрицы X^+ и вектора измерения спектра Y , хранящихся в памяти блока обработки, т.е. $\tilde{\beta} = X^+Y$, затем выполняют проверку (S2) для определения, есть ли какое-либо отрицательное значение весового коэффициента в первоначально вычисленном векторе весовых коэффициентов $\tilde{\beta}$. В примере, показанном на фиг. 5, два весовых коэффициента β_2 и β_6 имеют отрицательные значения (соответствующие SERS-метке и третьей краске соответственно), тогда значение весового коэффициента β_2 задают равным нулю (S3) и соответствующий столбец матрицы плана X , т.е. столбец, соответствующий рамановскому спектру (подлинной) SERS-метки (с компонентами X_{12}, \dots, X_{n2}), удаляют (S4) из (исходной) матрицы плана X и таким образом получают новую матрицу плана $n \times X$ ($p1-1$) X' . Затем вычисляют соответствующую новую псевдообратную матрицу X'^+ (S5) и используют ее для вычисления (S6) нового вектора весовых коэффициентов $\tilde{\beta}'$, с $\tilde{\beta}' = X'^+Y$: данный новый вектор весовых коэффициентов имеет только ($p1-1$) компонентов $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3, \beta'_4, \beta'_5, \beta'_6$ и β'_7 (поскольку β_2 был задан равным нулю). Затем выполняют проверку (S7) для определения, есть ли какое-либо отрицательное значение весового коэффициента (да - "Y") в вычисленном векторе весовых коэффициентов $\tilde{\beta}'$ или нет (нет - "N"). В примере, показанном на фиг. 5, один весовой коэффициент β'_6 имеет отрицательное значение (соответствующее третьей краске), тогда значение весового коэффициента β'_6 задают равным нулю (S8) и соответствующий столбец матрицы плана X' , т.е. столбец, соответствующий рамановскому спектру (эталонной подлинной) третьей краски (с компонентами X_{16}, \dots, X_{n6}), удаляют (S9) из (исходной) матрицы плана X' и таким образом получают новую матрицу плана $n \times X$ ($p1-2$) X'' . Затем вычисляют соответствующую новую псевдообратную матрицу X''^+ (S10) и используют ее для вычисления (S11) нового вектора весовых коэффициентов $\tilde{\beta}''$, с $\tilde{\beta}'' = X''^+Y$: данный новый вектор весовых коэффициентов имеет только ($p1-2$) компонентов $\beta''_1, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5$ и β''_7 (поскольку β_2 и β'_6 были заданы равными нулю). Затем выполняют проверку (S12) для определения, есть ли какое-либо отрицательное значение весового коэффициента ("Y") в вычисленном векторе весовых коэффициентов $\tilde{\beta}''$ или нет ("N"). В примере, представленном на фиг. 5, все остальные значения весовых компонентов $\beta''_1, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5$ и β''_7 являются положительными. В результате (S13) окончательные $p1$ значений весовых компонентов, полученные с помощью способа LSR при ограничении неотрицательности, т.е. способа LSR-NNC, равны $\beta''_1, 0, \beta''_3, \beta''_4, \beta''_5, 0$ и β''_7 , и вычисление останавливается (S14). В случае наличия отрицательного значения на стадии S12 (т.е. Y) соответственно выполняют стадии (S8)-(S12). Способ LSR-NNC также применяют для вычисления (неотрицательных) значений компонентов второго вектора весовых коэффициентов $\tilde{\mu} = Z^+Y$.

Получив надежные значения (т.е. неотрицательные значения, соответствующие физически возможным) с помощью способа LSR в сочетании с ограничением неотрицательности (LSR-NNC), для компонентов первого вектора весовых коэффициентов $\tilde{\beta}$ и второго вектора весовых коэффициентов $\tilde{\mu}$ теперь можно вычислить надежный F-критерий для сравнения качества полной модели с упрощенной моделью. Для осуществления этого вычисляют F-значение как частное разности между второй остаточной суммой квадратов $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\epsilon'_i)^2$ упрощенной модели и первой остаточной суммой квадратов $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i)^2$ полной модели, поделенной на разность ($p2-p1$) между числами $p2$ и $p1$, и первой остаточной суммой квадратов $RSS1$, поделенной на разность между числом n (в данном случае $n=1024$) компонентов вектора измерения спектра Y и числом $p1$:

$$F = ((RSS2 - RSS1) / (p1 - p2)) / (RSS1 / (n - p1)).$$

Таким образом, $F = [(RSS2 - RSS1) / RSS1] \times K$, с коэффициентом $K \equiv (n - p1) / (p1 - p2)$.

В рассматриваемом примере имеется одинаковое количество точек данных, т.е. n , для обеих моделей. Полная модель (модель 1) содержит на один параметр больше по сравнению с упрощенной моделью (моделью 2). Как обычно, модель с большим количеством параметров всегда сможет согласовать данные

по меньшей мере так же, как и модель с меньшим количеством параметров, а F-критерий будет определять, дает ли полная модель значимо лучшее согласование данных, чем упрощенная модель (без метки). Из приведенной выше классической формулы получаем значение коэффициента K, определяемое как $(n-p1)/(p1-p2)=(n-7)/1=1017$. F-значение представляет собой число, представляющее вероятность наличия подлинной SERS-метки в маркировке.

Как правило, значение F зависит от SNR следующим образом:

при низком SNR и наличии в маркировке SERS-метки: значение F является низким; это нормально, поскольку случайный шум оказывает такое же влияние, как и отпечаток, выполняющий роль отличительного признака SERS-метки;

при низком SNR и отсутствии (подлинной) SERS-метки в маркировке: значение F является низким;

при высоком SNR и наличии (подлинной) SERS-метки в маркировке: значение F является высоким;

при высоком SNR и отсутствии (подлинной) SERS-метки в маркировке: значение F является низким.

Тренд между SNR и значением F, будучи линейным, не очень подходит для вынесения решения при проверке подлинности маркировки, когда значение F находится в диапазоне от 8000 до 1000000. Дополнительную стадию "сжатия" можно задействовать для изменения значения F с тем, чтобы создать плато на кривой, представляющей зависимость значения F по отношению к SNR. В данном варианте осуществления модифицированное ("сжатое") значение F' получается посредством преобразования $F' = \text{константа} \times \text{Log}(F)$, например, при значении константы, равной 5.

Из серии экспериментов можно достоверно сделать вывод, что

значение F', которое ниже нижнего порогового значения (LTV) приблизительно 20 (например, от 1 до 20), соответствует отсутствию (подлинной) SERS-метки в маркировке, и выносятся отрицательное решение D⁻, указывающее на то, что соответствующая банкнота не является подлинной;

значение F', которое выше верхнего порогового значения (HTV) приблизительно 50 (например, от 50 до 80), указывает на наличие SERS-метки в маркировке, и выносятся положительное решение D⁺, указывающее, что соответствующая банкнота является подлинной;

тогда как промежуточные значения F' (например, от нижнего порогового значения LTV до верхнего порогового значения HTV) не позволяют сделать вывод (результат сильно зависит от уровня SNR).

В данном последнем случае, поскольку невозможно вынести решение, присутствует ли SERS-метка в маркировке или нет, и поэтому нельзя вынести решение, является ли банкнота подлинной или нет, банкноту сохраняют (R) для более детального (например, криминалистического) анализа.

Стадии вышеуказанного предпочтительного варианта осуществления способа проверки подлинности маркировки, нанесенной на подложку и имеющей композицию, включающую краску и SERS-метку (или SERRS-метку), обобщены на фиг. 4. После начала способа (M0) задают значения числа эталонных рамановских спектров в полной модели и в упрощенной модели p1 (при p1≥4) и p2=(p1-1) и сохраняют в памяти блока обработки (M1), а также берут количество n точек на измеряемом рамановском спектре. На стадии (M2) задают соответствующие рамановские спектры X_{i2}, ..., X_{ip1} (i=1, ..., n) полной модели и Z_{i2}, ..., Z_{ip2} упрощенной модели и сохраняют соответствующую полную матрицу плана X и упрощенную матрицу плана Z. На стадии (M3) вычисляют и сохраняют соответствующую псевдообратную X⁺ полной матрицы плана и псевдообратную Z⁺ упрощенной матрицы плана. Затем на стадии (M4) измеренный рамановский спектр получают от маркировки в виде двумерного изображения, полученного визуализационным блоком рамановского спектрометра (при освещении маркировки возбуждающим лазерным светом), и подвергают предварительной обработке с получением одномерного спектра и получением соответствующего вектора измерения спектра Y, имеющего n компонентов. На стадии (M5) осуществляют способ LSR вместе со способом NNC (т.е. LSR-NNC) для вычисления первого вектора весовых коэффициентов $\hat{\beta} = X^+Y$, соответствующего полной модели, и второго вектора весовых коэффициентов $\check{\mu} = Z^+Y$, соответствующего упрощенной модели, которые минимизируют соответственно квадрат первого вектора невязки ε (т.е. Y-Xβ) для полной модели и квадрат второго вектора невязки ε' (т.е. Y-Zμ) для упрощенной модели. Затем на стадии (M6) вычисляют первую остаточную сумму квадратов $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i)^2$ и вторую остаточную сумму квадратов $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\epsilon'_i)^2$ и получают соответствующее значение F, где $F = K(RSS2 - RSS1)/RSS1$ (и K=(n-p1)/(p1-p2)).

На стадии (M7) вычисляют сжатое значение F' (например, посредством преобразования $F' = 5 \text{Log}(F)$). Наконец, выносят решение с учетом сжатого значения F' и сохраненных значений HTV (верхнего порогового значения) и LTV (нижнего порогового значения), которые допустимы для маркировки:

на стадии (M8) значение F' сравнивают со значением HTV: если F' превышает HTV (условие c1), на стадии (M9) выносят положительное решение D⁺, т.е. банкнота с маркировкой является подлинной (и вычисление останавливается (M9')); если F' меньше или равно HTV (условие c2), то

на стадии (M10) значение F' сравнивают со значением LTV: если F' меньше LTV (условие c3), на стадии (M11) выносят отрицательное решение D⁻, т.е. банкнота с маркировкой не является подлинной (и вычисление останавливается (M11')); если F' превышает или равно LTV (условие c4), то на стадии (M12) банкноту сохраняют (R) для последующего анализа (и вычисление останавливается на (M12')).

В случае если маркировка содержит множество SERS-меток или SERRS-меток, решение о подлинности только на основе одного значения F может быть не достаточно надежным. Согласно настоящему изобретению можно применять множество различных упрощенных моделей и вычислять различные F -значения для сравнения полной модели подлинной маркировки (т.е. содержащей множество эталонных спектров различных меток) с каждой из упрощенных моделей. Например, различные упрощенные модели могут соответствовать маркировке, отличающейся от подлинной маркировки только отсутствием одной из различных меток подлинной маркировки. Данные F -значения получают из (предварительно обработанного) вектора спектра Y , полученного из измеренного рамановского спектра маркировки, подлежащего проверке подлинности, путем применения вышеупомянутого способа LSR-NNC для нахождения различных векторов весовых коэффициентов, минимизирующих квадраты соответствующих векторов невязки. Решение о подлинности маркировки должно включать разные пороговые правила для каждого из вычисленных F -значений, что приводит к определенной сложности. В данном случае решение о подлинности предпочтительно может быть основано на дереве решений, включающем указанные правила пороговых значений.

Настоящее изобретение также относится к системе (60), конкретный вариант осуществления которой проиллюстрирован на фиг. 6, содержащей источник (61) света, рамановский спектрометр (62), визуализационный блок (63), блок (64) обработки, блок (65) памяти и блок (66) управления. Блок (66) управления управляет источником (61) света (в данном случае лазером) через токовую петлю для подачи калиброванного возбуждающего света и освещения на маркировку (67) на банкноте (68), подлежащей проверке на подлинность, при достижении (движущейся) маркировки уровня визуализационного блока (65). Лазерный возбуждающий свет подают через дихроичное зеркало (69) на маркировку (67). В ответ на освещение рамановский свет рассеивается от маркировки, собирается через дихроичное зеркало (69) и распределяется через решетку (70) к CCD-датчику (71) визуализационного блока (63). Соответствующее двумерное цифровое изображение собранного рамановского спектра получают с помощью визуализационного блока (63), и оно представляет собой измеренный двумерный рамановский спектр, который сохраняют в блоке (65) памяти. Блок (65) памяти хранит полную модель подлинной маркировки (нанесенной на подлинную подложку подлинной банкноты), т.е. количество n точек из выбранных эталонных спектров, количество p_1 весовых коэффициентов, образующих первый вектор β весовых коэффициентов, и количество p_2 весовых коэффициентов, образующих второй вектор μ весовых коэффициентов, как пояснялось выше. Эталонные спектры полной модели хранятся в виде компонентов полной матрицы X (плана), а эталонные спектры упрощенной модели хранятся в виде компонентов упрощенной матрицы Z (плана). Блок (65) памяти дополнительно хранит упрощенную модель, предварительно вычисленные псевдообратные X^+ и Z^+ , соответственно, матрицы X и матрицы Z . Сохраненный двумерный измеренный рамановский спектр предварительно обрабатывается блоком (64) обработки, как описано выше, с получением (одномерного) предварительно обработанного спектра в форме вектора Y измерения спектра, имеющего n компонентов, который сохраняют в блоке (65) памяти. Блок (64) обработки затем вычисляет первый вектор $\hat{\beta} = X^+Y$ весовых коэффициентов, соответствующий полной модели, который минимизирует квадрат первого вектора невязки $\varepsilon = Y - X\beta$, и вычисляет второй вектор $\hat{\mu} = Z^+Y$ весовых коэффициентов, который минимизирует квадрат второго вектора невязки $\varepsilon' = Y - Z\mu$, и сохраняет в блоке (65) памяти вычисленные векторы невязки. В блоке памяти также хранятся значения параметров HTV и LTV , соответствующие верхнему пороговому значению и нижнему пороговому значению, которые необходимо учитывать с помощью F -критерия для полной и упрощенной модели. Первая остаточная сумма квадратов $RSS1 = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2$ и вторая остаточная сумма квадратов $RSS2 = \sum_{i=1}^n (\varepsilon'_i)^2$, соответственно связанные с полной моделью и второй моделью, вычисляются блоком (64) обработки, а соответствующее F -значение F -критерия дополнительно вычисляется блоком (64) обработки в виде

$$F = K(RSS2 - RSS1) / RSS1,$$

где $K = (n - p_1) / (p_1 - p_2)$.

Блок (64) обработки вычисляет сжатое значение F' как $F' = 5 \log(F)$ и сохраняет данное значение в блоке (65) памяти. Блок (64) обработки, наконец, выдает решение (предпочтительно отображаемое на экране) на основе сохраненного значения F' и сохраненных значений параметров HTV и LTV при сравнении значения F' с HTV и LTV (как объяснялось выше). В случае признания маркировки не подлинной (что соответствует отрицательному решению D^-), соответствующую банкноту сохраняют как поддельную. В случае если $F' \geq LTV$, банкноту считают подозрительной и сохраняют для дальнейшего (криминалистического) анализа.

Вышеуказанный предмет изобретения следует считать иллюстративным, а не ограничивающим, и он служит для лучшего понимания настоящего изобретения, определяемого независимыми пунктами формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ проверки подлинности маркировки, нанесенной на подложку и имеющей композицию, содержащую первый материал, включающий SERS-метку или SERRS-метку, отличающийся тем, что способ включает следующие стадии, выполняемые системой, содержащей источник света, рамановский спектрометр, визуализационный блок и блок управления, содержащий блок обработки и память, причем источник света управляется блоком управления через токовую петлю для подачи откалиброванного возбуждающего света:

сохранение в памяти полной модели рамановского спектра подлинной маркировки, нанесенной на подлинную подложку и имеющей композицию, содержащую подлинный первый материал, включающий подлинную SERS-метку или подлинную SERRS-метку, в виде первой взвешенной суммы эталонного рамановского спектра подлинной метки, эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки, которая не маркирована подлинной меткой, и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, не включающего подлинную метку, собранных при соответствующем освещении подлинной метки, эталонной подлинной подложки и эталонного подлинного первого материала возбуждающим светом;

сохранение в памяти упрощенной модели рамановского спектра упрощенной маркировки, причем упрощенная маркировка отличается от подлинной маркировки только своей композицией, не включающей подлинную метку, в виде второй взвешенной суммы эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала;

при освещении маркировки возбуждающим светом измерение соответствующего рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, с помощью рамановского спектрометра с получением измеренного рамановского спектра маркировки;

выполнение блоком обработки

согласования измеренного рамановского спектра с полной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в полной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между полной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения соответствующей первой невязки;

согласования измеренного рамановского спектра с упрощенной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в упрощенной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между упрощенной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения соответствующей второй невязки;

вычисления F-значения, соответствующего F-критерию сравнения полной модели и упрощенной модели для измеренного рамановского спектра, из полученной первой невязки и второй невязки; и

принятия решения о наличии или отсутствии метки в маркировке на основании вычисленного F-значения.

2. Способ по п. 1, где во время операции измерения рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, маркировка перемещается относительно рамановского спектрометра.

3. Способ по любому из пп. 1 и 2, где композиция маркировки включает второй материал, а соответствующие взвешенные суммы полной модели и упрощенной модели дополнительно включают эталонный спектр соответствующего подлинного второго материала, собранный при освещении указанного подлинного второго материала возбуждающим светом, с соответствующим весовым коэффициентом.

4. Способ по любому из пп. 1-3, где рамановский спектрометр имеет множество спектральных каналов, а операция измерения рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, включает распределение собранного рамановского света по множеству спектральных каналов и получение двумерного цифрового изображения распределенных спектральных данных с помощью визуализационного блока;

предварительную обработку полученного двумерного цифрового изображения путем осуществления блоком обработки операций

преобразования двумерных спектральных данных в одномерные спектральные данные посредством линейного группирования и преобразования сгруппированных данных в данные по длинам волн;

передискретизации одномерных спектральных данных с получением одномерного спектра с точками данных, равноудаленными по длине волны;

калибровки одномерного спектра по отношению к эталонному спектру белого света, хранящемуся в памяти, с получением откалиброванного спектра;

фильтрации фильтром нижних частот откалиброванного спектра с получением отфильтрованного спектра; и

совмещения по длине волны отфильтрованного спектра с эталонным спектром метки, хранящимся в памяти, с получением тем самым предварительно обработанного спектра; и

выполнение операций вычисления первой невязки и второй невязки с использованием предварительно обработанного спектра в качестве измеренного рамановского спектра.

5. Способ по п.4, включающий

определение вектора измерения спектра как вектора, соответствующего полученному предварительно обработанному спектру;

определение первого вектора спектра как произведения первого вектора весовых коэффициентов и полной матрицы плана и определение соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью способа наименьших квадратов первый вектор невязки, соответствующий разнице между указанным первым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем полная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие собой эталонные спектральные данные полной модели;

определение второго вектора спектра как произведения второго вектора весовых коэффициентов и упрощенной матрицы плана и определение соответствующих неотрицательных компонентов второго вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью метода наименьших квадратов второй вектор невязки, соответствующий разнице между упомянутым вторым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем упрощенная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие эталонные спектральные данные упрощенной модели;

вычисление первой остаточной суммы квадратов RSS1 ошибок, соответствующей первому вектору весовых коэффициентов, причем первый вектор весовых коэффициентов имеет число $p1$ неотрицательных компонентов;

вычисление второй остаточной суммы квадратов RSS2 ошибок, соответствующей второму вектору весовых коэффициентов, причем второй вектор весовых коэффициентов имеет число $p2$ неотрицательных компонентов; и

вычисление F-значения как частного разности между второй остаточной суммой квадратов RSS2 и первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между числами $p2$ и $p1$, и первой остаточной суммой квадратов RSS1, поделенной на разность между числом N компонентов вектора измерения спектра и числом $p1$:

$$F = ((RSS2-RSS1)/(p1-p2))/(RSS1/(N-p1)).$$

6. Способ по п.5, где определение соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов включает

моделирование первого вектора весовых коэффициентов, минимизирующего первый вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы полной матрицы плана и вектора измерения спектра и моделирование второго вектора весовых коэффициентов, минимизирующего второй вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы упрощенной матрицы плана и вектора измерения спектра; и, в случае если компонент соответственно первого вектора весовых коэффициентов или второго вектора весовых коэффициентов имеет отрицательное значение,

модификацию соответственно полной матрицы плана или упрощенной матрицы плана путем удаления из указанной матрицы вектора спектра, соответствующего указанному отрицательному компоненту;

принятие за ноль указанного компонента с отрицательным значением; и

повторное вычисление соответственно псевдообратной матрицы модифицированной полной матрицы плана или модифицированной упрощенной матрицы плана до тех пор, пока полученные компоненты первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов не будут иметь лишь неотрицательные значения.

7. Система для проверки подлинности маркировки, нанесенной на подложку и имеющей композицию, содержащую первый материал, включающий SERS-метку или SERRS-метку, причем система содержит источник света, рамановский спектрометр, визуализационный блок и блок управления, содержащий блок обработки и память, причем источник света управляется блоком управления через токовую петлю для подачи откалиброванного возбуждающего света, причем система выполнена с возможностью осуществления операций

освещения маркировки возбуждающим светом, подаваемым от источника света, управляемого блоком управления; и

сбора результирующего рамановского света от маркировки и распределения собранного рамановского света в рамановском спектрометре, имеющем множество спектральных каналов, а также получения двумерного цифрового изображения соответствующих спектральных данных с помощью визуализационного блока и сохранения в памяти полученных спектральных данных в виде измеренного рамановского спектра маркировки,

при этом система отличается тем, что

память хранит полную модель рамановского спектра подлинной маркировки, нанесенной на подлинную подложку и имеющей композицию, содержащую подлинный первый материал, включающий подлинную SERS-метку или подлинную SERRS-метку, в виде первой взвешенной суммы эталонного рамановского спектра подлинной метки, эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки, которая не маркирована подлинной меткой, и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, не включающего подлинную метку, собранных при соответствующем освещении подлинной метки, эталонной подлинной подложки и эталонного подлинного первого материала

возбуждающим светом;

память хранит упрощенную модель рамановского спектра упрощенной маркировки, причем упрощенная маркировка отличается от подлинной маркировки только своей композицией, не включающей подлинную метку, в виде второй взвешенной суммы эталонного рамановского спектра эталонной подлинной подложки и эталонного рамановского спектра эталонного подлинного первого материала, и

при этом система дополнительно выполнена с возможностью осуществления с помощью блока обработки операций

согласования измеренного рамановского спектра, сохраненного в памяти, с сохраненной полной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в полной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между полной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения и сохранения в памяти соответствующей первой невязки;

согласования измеренного рамановского спектра, сохраненного в памяти, с сохраненной упрощенной моделью рамановского спектра путем вычисления весовых коэффициентов в упрощенной модели, которые минимизируют при ограничении неотрицательности указанных весовых коэффициентов разницу между упрощенной моделью и измеренным рамановским спектром, и получения и сохранения в памяти соответствующей второй невязки;

вычисления и сохранения в памяти F-значения, соответствующего F-критерию сравнения полной модели и упрощенной модели для измеренного рамановского спектра из сохраненной первой невязки и второй невязки; и

принятия решения о том, присутствует или нет метка в маркировке на основе сохраненного F-значения, и выдачи сигнала, указывающего на результат решения.

8. Система по п.7, где во время операции измерения рамановского светового сигнала, рассеиваемого маркировкой, маркировка перемещается относительно рамановского спектрометра и блок управления синхронизирует освещение маркировки с помощью источника света и получение измеренного рамановского спектра с помощью рамановского спектрометра и визуализационного блока с движением маркировки.

9. Система по любому из пп.7 и 8, где композиция маркировки включает второй материал, а соответствующие взвешенные суммы полной модели и упрощенной модели дополнительно включают эталонный спектр соответствующего подлинного второго материала, собранный при освещении указанного подлинного второго материала возбуждающим светом и сохраненный в памяти, с соответствующим весовым коэффициентом.

10. Система по любому из пп.7-9, где блок обработки выполнен с возможностью осуществления операций предварительной обработки сохраненного двумерного цифрового изображения посредством преобразования двумерных спектральных данных в одномерные спектральные данные посредством линейного группирования и преобразования сгруппированных данных в данные по длинам волн;

передискретизации одномерных спектральных данных с получением одномерного спектра с точками данных, равноудаленными по длине волны;

калибровки одномерного спектра по отношению к эталонному спектру белого света, хранящемуся в памяти, с получением откалиброванного спектра;

фильтрации фильтром нижних частот откалиброванного спектра с получением отфильтрованного спектра;

совмещения по длине волны отфильтрованного спектра с эталонным спектром метки, хранящимся в памяти, с получением тем самым и сохранением в памяти предварительно обработанного спектра; и

выполнения операций вычисления первой невязки и второй невязки с использованием предварительно обработанного спектра, сохраненного в памяти, в качестве измеренного рамановского спектра.

11. Система по п.10, где блок обработки выполнен с возможностью

определения вектора измерения спектра как вектора, соответствующего полученному предварительно обработанному спектру;

определения первого вектора спектра как произведения первого вектора весовых коэффициентов и полной матрицы плана и определения соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью способа наименьших квадратов первый вектор невязки, соответствующий разнице между указанным первым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем полная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие собой эталонные спектральные данные полной модели;

определения второго вектора спектра как произведения второго вектора весовых коэффициентов и упрощенной матрицы плана и определения соответствующих неотрицательных компонентов второго вектора весовых коэффициентов, который минимизирует с помощью метода наименьших квадратов второй вектор невязки, соответствующий разнице между упомянутым вторым вектором спектра и вектором измерения спектра, причем упрощенная матрица плана имеет столбцы, соответственно представляющие эталонные спектральные данные упрощенной модели;

вычисления первой остаточной суммы квадратов RSS1 ошибок, соответствующей первому вектору

весовых коэффициентов, причем первый вектор весовых коэффициентов имеет число p_1 неотрицательных компонентов, и сохранения в памяти вычисленной первой остаточной суммы квадратов RSS_1 и числа p_1 ;

вычисления второй остаточной суммы квадратов RSS_2 ошибок, соответствующей второму вектору весовых коэффициентов, причем второй вектор весовых коэффициентов имеет число p_2 неотрицательных компонентов, и сохранения в памяти вычисленной второй остаточной суммы квадратов RSS_2 и числа p_2 ; и

вычисления F-значения как частного разности между сохраненной второй остаточной суммой квадратов RSS_2 и сохраненной первой остаточной суммой квадратов RSS_1 , поделенной на разность между сохраненными числами p_2 и p_1 , и сохраненной первой остаточной суммой квадратов RSS_1 , поделенной на разность между числом N компонентов вектора измерения спектра и числом p_1 :

$$F = ((RSS_2 - RSS_1) / (p_2 - p_1)) / (RSS_1 / (N - p_1)).$$

12. Система по п.11, где блок обработки выполнен с возможностью определения соответствующих неотрицательных компонентов первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов посредством

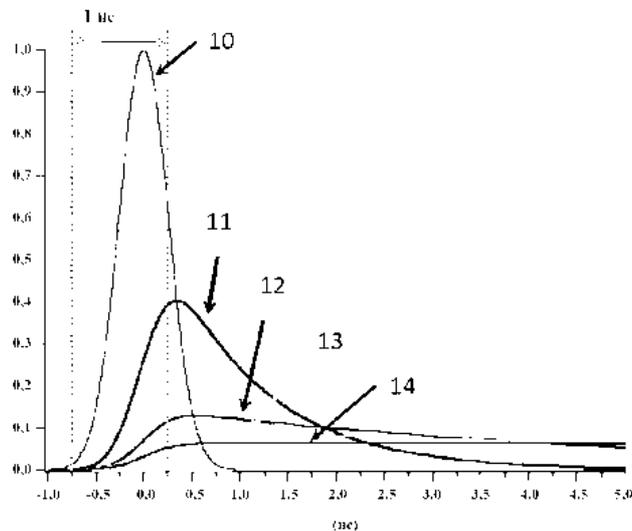
моделирования первого вектора весовых коэффициентов, минимизирующего первый вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы полной матрицы плана и вектора измерения спектра;

моделирования второго вектора весовых коэффициентов, минимизирующего второй вектор невязки, как произведения псевдообратной матрицы упрощенной матрицы плана и вектора измерения спектра; и, в случае если компонент соответственно первого вектора весовых коэффициентов или второго вектора весовых коэффициентов имеет отрицательное значение,

модификации соответственно полной матрицы плана или упрощенной матрицы плана путем удаления из указанной матрицы вектора спектра, соответствующего указанному отрицательному компоненту;

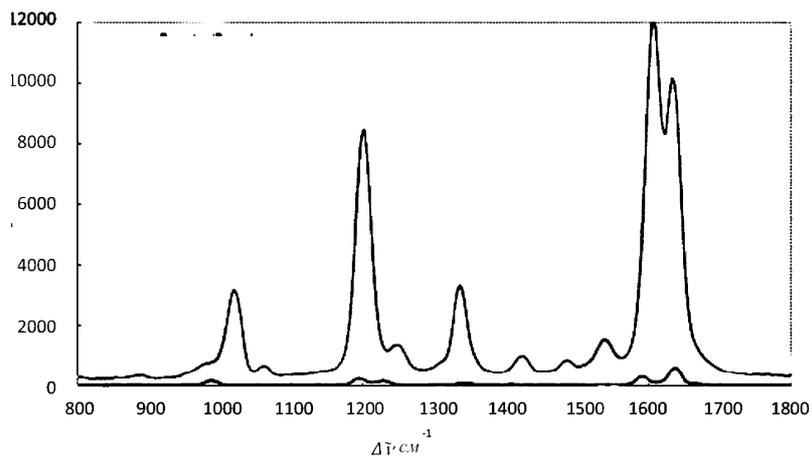
принятия за нуль указанного компонента с отрицательным значением; и

повторного вычисления соответственно псевдообратной матрицы модифицированной полной матрицы плана или модифицированной упрощенной матрицы плана до тех пор, пока полученные компоненты первого вектора весовых коэффициентов и второго вектора весовых коэффициентов не будут иметь лишь неотрицательные значения, и сохранения полученных компонентов в памяти.

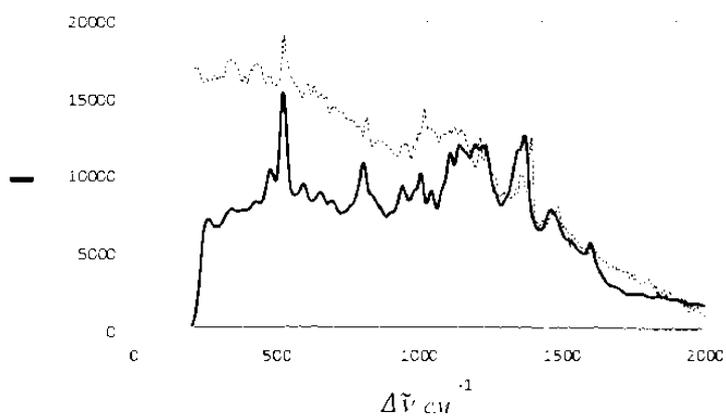


Фиг. 1

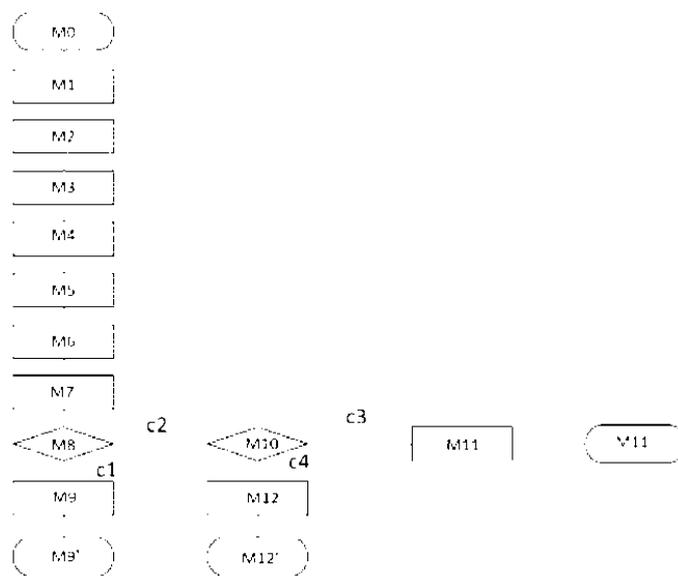
043851



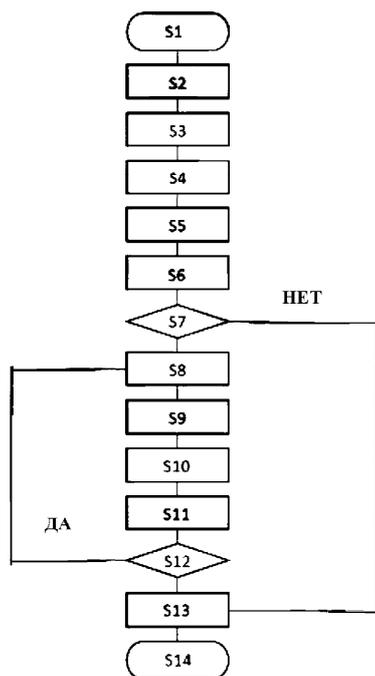
Фиг. 2



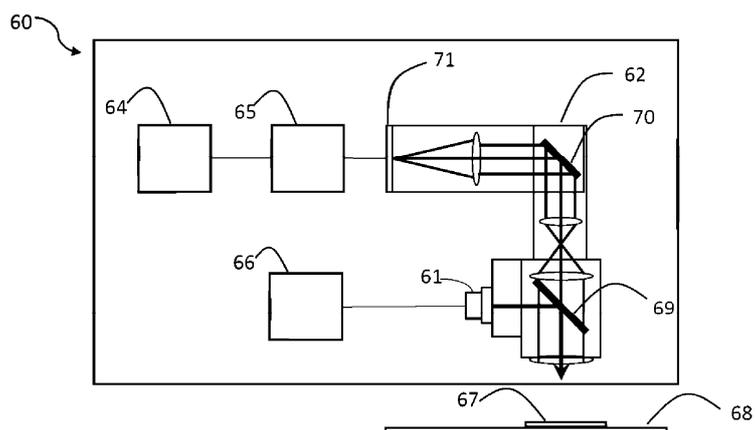
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6