

УДК 51-74:677.03

## РАСПОЗНАВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПО ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ РАМАНОВСКИМ СПЕКТРАМ НА ОСНОВЕ ПРОВЕДЕНИЯ ВЕКТОРНО-МАТРИЧНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Бутов К.В.**

*ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», Курск, e-mail: dobtatiana74@mail.ru*

В работе предложен метод распознавания наночастиц серебра на полиэфирных волокнах на основе проведения векторно-матричного моделирования оценок пересечения эллипсов распределения по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров. Программная реализация математического метода осуществлялась в математическом редакторе MathCad Edition 14. Приведены результаты векторно-матричного моделирования эквивалентного радиуса эллипса распределения двухмерных корреляционных распределений при решении уравнений распознавания наночастиц коллоидного серебра на волокнах полиэфира по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров с контролем по поляризационным характеристикам. Осуществлено определение достоверности распознавания наночастиц серебра с анализом 9 основных информативных пиков при учете поляризации луча. В результате увеличение в оценке достоверности определения режимов нанесения наночастиц серебра на полиэфирные волокна составило более 1500 раз.

**Ключевые слова:** векторно-матричное моделирование, полиэфирное волокно, наночастицы коллоидного серебра, рамановские спектры, поляризационные характеристики рамановской спектроскопии, многомерные корреляционные составляющие рамановских спектров, достоверность распознавания, вероятность пересечения разбросов нормальных двухмерных распределений

## RECOGNITION OF NANOPARTICLES OF SILVER ON TEXTILE MATERIALS ON POLARIZING RAMAN RANGES ON THE BASIS OF CARRYING OUT VECTOR-MATRIX MODELLING

**Emelyanov V.M., Dobrovolskaya T.A., Emelyanov V.V., Butov K.V.**

*Southwest State University, Kursk, e-mail: dobtatiana74@mail.ru*

In work the method of recognition of nanoparticles of silver on polyester fibers on the basis of carrying out vector-matrix modeling of estimates of crossing of ellipses of distribution on multidimensional correlation components of the Raman ranges is offered. The program realization of a mathematical method was enabled in the mathematical MathCad Edition 14 editor. Results of vector-matrix modeling of equivalent radius of an ellipse of distribution of two-dimensional correlation distributions at the solution of the equations of recognition of nanoparticles of colloidal silver are given in polyester fibers on multidimensional correlation components of the Raman ranges with control according to polarizing characteristics. Determination of reliability of recognition of nanoparticles of silver with the analysis of 9 main informative peaks at the accounting of polarization of a beam is carried out. As a result increase in an assessment of reliability of definition of the modes of drawing nanoparticles of silver at polyester fibers has made more than 1500 times.

**Keywords:** vector-matrix modeling, polyester fiber, nanoparticles of colloidal silver, the Raman ranges, polarizing characteristics of the Raman spectroscopy, multidimensional correlation components of the Raman ranges, reliability of recognition, probability of crossing of dispersions of normal two-dimensional distributions

Увеличить достоверность распознавания наночастиц серебра на поверхности текстильных волокон позволяют корреляционные поляризационные характеристики рамановских спектров исследуемых образцов материалов. В связи с этим значительный интерес представляет проведение статистического моделирования корреляционных параметров интенсивности рамановских спектров волокон с наночастицами серебра при решении системы уравнений векторно-матричного аналитического вида корреляционных эллипсов взаимозависимых параметров с определением координат пересечения [1–6].

В данной работе рассматривается метод векторно-матричного решения системы не-

линейных уравнений, составленных на основе корреляционных данных об объекте системы наночастицы – полиэфирное волокно. Оценить точность решения системы векторно-матричных уравнений предлагается при сравнении по 3 видам решения задачи: с аналитической формой решения системы уравнений, с экспериментальными данными при генерации корреляционных зависимостей и ручным методом отыскания пересечения эллипсов распределения в аналитической форме.

**Цель работы** – повышение точности распознавания наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов по поляризационным характеристикам рамановских спектров с использованием методов

векторно-матричной аналитической оценки пересечения эллипсов распределения интенсивности поляризационных рамановских спектров.

### Материалы и методы исследования

При проведении эксперимента полиэфирные волокна (ПЭ) были обработаны коллоидным раствором, содержащим наночастицы серебра. На следующем этапе с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром OmegaScore™ – в региональном центре нанотехнологий при ЮЗГУ были получены рамановские спектры волокон, покрытых и не покрытых наночастицами серебра. Всего для исследования было выделено пять информативных пиков.

В ходе предварительных экспериментов по изменению случайных значений распределения интенсивностей пиков спектров рамановского комбинационного излучения при этом выявлены корреляционные матрицы и параметры распределений (математические ожидания и средние квадратические отклонения) с учетом поляризации излучения поперек и вдоль волокон одновременно за одно измерение [9].

На следующем этапе было проведено моделирование статистических данных для выявления пересечений эллипсов распределений значений интенсивно-

стей пиков спектрограмм [8, 10]. Генерация заданного количества случайных значений проводилась по нормальному закону с использованием встроенных функций математического редактора MathCad Edition 14, а также методике, предложенной авторами статьи и изложенной в работе [7].

Сгенерированные 96 значений данных для 2 пика рамановского спектра полиэфирного волокна с наночастицами серебра по оси  $X$  и  $Y$  приведены на рис. 1, а, а для 8 пика – на рис. 1, б.

Так как данные рис. 1, а пересекаются, то можно легко найти точку пересечения. По данным рис. 1, б видно, что эллипсы распределения не пересекаются. Поэтому необходимо сгенерировать большее количество данных. На рис. 1, в и г приведены 1600 сгенерированных данных. По ним видно, что по 2 пика эллипсы пересекаются со значительным перехлестыванием, а эллипсы распределения 8 пика пересекаются нормально.

На рис. 2 приведены пересечения аналитических эллипсов распределения данных пиков спектрограмм. Эти эллипсы построены по аналитическим математическим выражениям с параметрами математических ожиданий, средних квадратических отклонений и коэффициентов корреляции для волокон полиэфира без наночастиц (сплошная кривая) и с наночастицами (кривая точками). Для удобства построения эти рисунки развернуты на  $180^\circ$  вокруг оси  $X$  по сравнению с рис. 1.

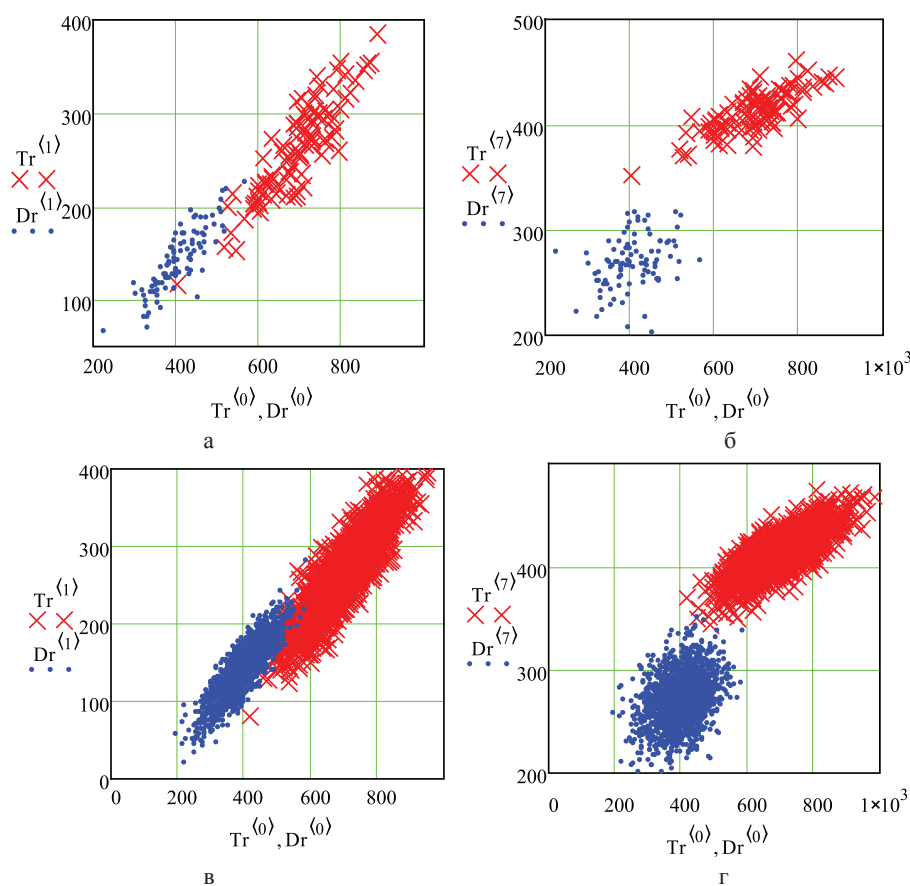


Рис. 1. Двухмерные корреляционные зависимости рамановских поляризационных спектрограмм полиэфирных волокон с наночастицами серебра:

а, б – общий вид при генерации  $n = 96$  данных для 2 и 8 пиков;  
в, г – общий вид при генерации  $n = 1600$  данных для 2 и 8 пиков

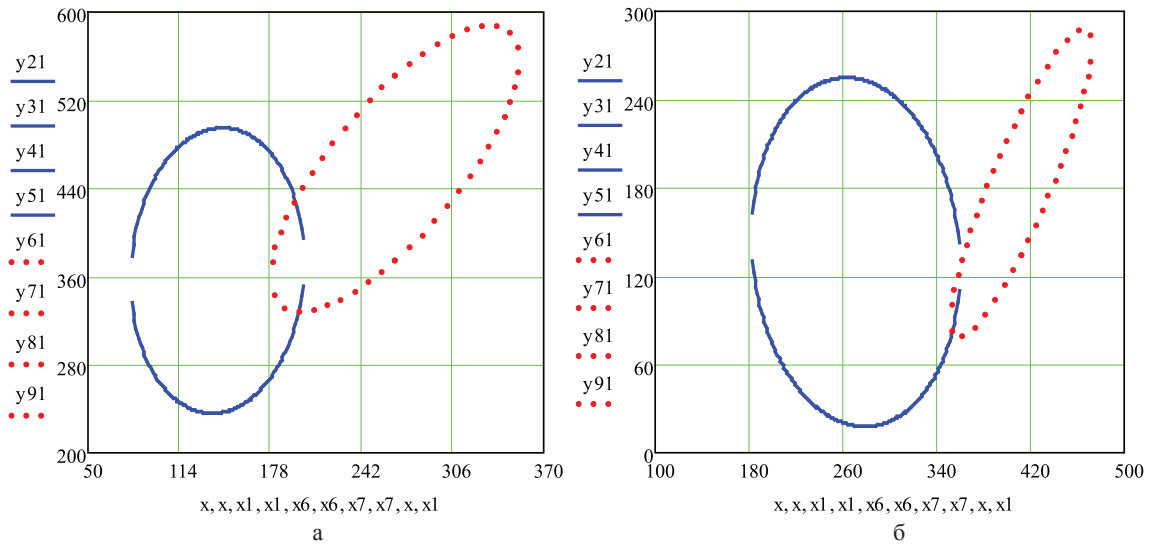


Рис. 2. Пересечение эллипсов распределения при задании по аналитическим выражениям:  
 а – общий вид для 2 пика; б – общий вид для 8 пика

Пересечения эллипсов распределения по рис. 1 определяются вручную с подбором количества сгенерированных данных. По рис. 2 – также вручную при подборе обобщенного параметра кривизны эллипса  $R$  с использованием аналитических выражений.

Для автоматического выявления пересечения необходимо решить систему векторно-матричных аналитических уравнений, и это даст координаты точки пересечения. В данной работе рассматривается система только двух векторно-матричных уравнений

$$R^2 = X^T \cdot \Sigma^{-1} \cdot X.$$

Аналитическую оценку пересечения эллипсов распределений предложено производить по решению системы векторно-матричных уравнений с нахождением координат точки пересечения в программе MathCad Edition 14. Реализованное решение в общем виде с использованием встроенных функций математического редактора MathCad Edition 14 представлено выражени-

ем 1. При этом использованы следующие обозначения:  $r_{XY}$ ,  $r_{XYAg}$  – корреляционные матрицы рамановских поляризационных спектров полиэфирных волокон без наночастиц серебра и с наночастицами серебра соответственно;  $MENX$ ,  $MENXAg$  – математические ожидания интенсивности пиков спектров с поляризацией поперек волокон  $X$  без наночастиц серебра и с наночастицами серебра соответственно;  $MENY$ ,  $MENYAg$  – математические ожидания интенсивности пиков спектров с поляризацией вдоль волокон  $Y$  без наночастиц серебра и с наночастицами серебра соответственно;  $\sigma_{\Delta X}$ ,  $\sigma_{\Delta XAg}$  – средние квадратические отклонения интенсивности пиков спектров с поляризацией поперек волокон  $X$  без наночастиц серебра и с наночастицами серебра соответственно;  $\sigma_{\Delta Y}$ ,  $\sigma_{\Delta YAg}$  – средние квадратические отклонения интенсивности пиков спектров с поляризацией вдоль волокон  $Y$  без наночастиц серебра и с наночастицами серебра соответственно;  $i$  – номер пика спектрограммы.

$$\begin{aligned}
 & R := 4.2 \quad i := 2 \\
 & \sum 0 := \begin{pmatrix} 1 & r_{XYAg_i} \\ r_{XYAg_i} & 1 \end{pmatrix}; \quad \sum 1 := \begin{pmatrix} 1 & r_{XY_i} \\ r_{XY_i} & 1 \end{pmatrix}; \\
 & f(x, y) := \left[ \begin{pmatrix} \frac{x - MENXAg_i}{\sigma_{\Delta XAg_i}} & \frac{y - MENYAg_i}{\sigma_{\Delta YAg_i}} \end{pmatrix} \cdot \sum 0^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{x - MENXAg_i}{\sigma_{\Delta XAg_i}} \\ \frac{y - MENYAg_i}{\sigma_{\Delta YAg_i}} \end{pmatrix} \right]; \\
 & g(x, y) := \left[ \begin{pmatrix} \frac{x - MENX_i}{\sigma_{\Delta X_i}} & \frac{y - MENY_i}{\sigma_{\Delta Y_i}} \end{pmatrix} \cdot \sum 1^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \frac{x - MENX_i}{\sigma_{\Delta X_i}} \\ \frac{y - MENY_i}{\sigma_{\Delta Y_i}} \end{pmatrix} \right]; \quad (1) \\
 & x := 480.0 \quad y := 3500.0 \\
 & \text{Given} \\
 & f(x, y) = 0 \quad g(x, y) = 0 \\
 & v := \text{Find}(x, y)
 \end{aligned}$$

### Результаты исследования и их обсуждение

Решение системы векторно-матричных уравнений (1) для пика 1, представленное в виде цифровых результатов на рис. 3, а, производится по критерию пересечения эллипсов не в двух точках, а в одной для координат предельных значений  $XV1_{(1)} = 486.178811$  и  $XV1_{(2)} = 486.178808$  для  $RV1 = 2.6327965$ . Для двойного пересечения эллипсов распределения выявлена точка перехода из одного пересечения (только соприкосновение)  $RV1 = 2.6328692$   $XV1 = 486.177701$ . Для координаты  $YV1_{(1)} = 481.330075$  и  $YV1_{(2)} = 481.330068$  для  $RV1 = 2.6327965$  выявлено предельное значение пересечения. При начале двойного пересечения выявлена точка перехода из одной точки пересечения  $RV1 = 2.6328692$   $YV1 = 481.328982$ .

ZV1:=	2.8284271	528.881098	567.397079	466.50686	419.022421
	2.7568098	518.967917	548.460805	467.245771	428.143148
	2.6832816	506.118037	523.180335	471.641128	444.879353
	2.6683328	502.620537	516.13478	473.48887	450.26329
	2.6532998	498.375443	507.449003	476.112918	457.326935
	2.6457513	495.707274	501.901315	477.981469	462.078417
	2.6381812	492.138552	494.353583	480.757906	468.839866
	2.637423	491.673577	493.358002	481.144058	469.757365
	2.6366646	491.170217	492.276776	481.568669	470.760607
	2.6359059	490.616012	491.082044	482.044198	471.877456
	2.6351471	489.989775	489.726418	482.591832	473.155297
	2.634388	489.249474	488.115866	483.253606	474.688164
	2.6336287	488.282254	485.997865	484.142372	476.728579
	2.6328692	486.177701	481.328982	486.1777	481.32898
	2.6327965	486.178811	481.330075	486.178808	481.330068

а

Решение системы векторно-матричных уравнений (1) для 4 пика показано на цифровых результатах на рис. 3, б. Координаты предельных значений  $XV4_{(1)} = 405.802541$  и  $XV4_{(2)} = 405.802526$  для  $RV4 = 3.5795803$ . Для двойного пересечения эллипсов распределения выявлена точка перехода из одного пересечения (только соприкосновение)  $RV4 = 3.57959$   $XV4 = 405.802447$ . Для координаты  $YV4_{(1)} = 2037.304707$  и  $YV4_{(2)} = 2037.304497$  для  $RV4 = 3.5795803$  выявлено предельное значение пересечения. При начале двойного пересечения выявлена точка перехода из одной точки пересечения  $RV4 = 3.57959$   $YV4 = 2037.0304042$ .

Для сопоставления предложенных методов проведем анализ полученных результатов.

ZV4:=	4.2	474.715302	2922.778198	397.99878	1555.201174
	4.1	467.880833	2839.957276	393.254287	1556.074083
	4.0	460.569268	2750.705985	389.342931	1567.810358
	3.95	456.679978	2702.917121	387.825891	1579.044933
	3.9	452.591056	2652.410746	386.686471	1594.752844
	3.85	448.253001	2598.497769	386.004246	1615.814451
	3.8	443.592333	2540.150213	385.879713	1643.412441
	3.7	432.736521	2402.161016	387.952054	1726.575957
	3.6	416.105858	2182.412469	396.916265	1900.448188
	3.59	413.018533	2139.924531	399.298666	1938.822014
	3.58	406.976006	2054.38332	404.647295	2020.33173
	3.57959	405.802447	2037.304042	405.80245	2037.304083
	3.579582	405.802521	2037.304544	405.802532	2037.304699
	3.579581	405.802528	2037.304566	405.802525	2037.304522
	3.5795803	405.802541	2037.304707	405.802526	2037.304497

б

Рис. 3. Цифровые результаты решения системы аналитических уравнений:  
а – для 1 пика; б – для 4 пика

При векторно-матричном моделировании аналитического пересечения эллипсов распределения с решением системы уравнений получены координаты по 9 пикам: для поперечной поляризации  $X$  ( $ZV1_{i,1}$  и  $ZV1_{i,3}$ )

$$XVn^T = (486.179 \ 192.216 \ 267.413 \ 405.802 \ 474.453 \ 566.051 \ 654.178 \ 349.533 \ 697.074), \quad (2)$$

для продольной поляризации  $Y$  ( $ZV1_{i,2}$  и  $ZV1_{i,4}$ )

$$YVn^T = (481.330 \ 373.025 \ 771.516 \ 2037.30 \ 2731.06 \ 1061.18 \ 1214.31 \ 105.588 \ 154.196), \quad (3)$$

и эквивалентный радиус кривизны эллипсов при пересечении ( $ZV1_{i,0}$ )

$$RVn^T = (2.633 \ 1.463 \ 2.537 \ 3.580 \ 2.403 \ 3.336 \ 2.241 \ 3.255 \ 3.122). \quad (4)$$

По сравнению с экспериментальными данными при моделировании с использованием генерации многомерных корреляционных зависимостей координаты пересечения эллипсов распределения следующие (по рис. 1):

для поперечной поляризации  $X$

$$XЭn^T = (508.31 \ 187.17 \ 269.05 \ 401.42 \ 477.04 \ 551.12 \ 670.90 \ 334.39 \ 712.03), \quad (5)$$

для продольной поляризации  $Y$

$$YЭn^T = (590.97 \ 558.13 \ 827.27 \ 2005.9 \ 2945.7 \ 1138.8 \ 1318.1 \ 133.93 \ 166.18). \quad (6)$$

При выборе точек пересечения эллипсов распределения, построенных по математическим ожиданиям, средним квадратическим отклонениям, и коэффициентов корреляции

с подбором эквивалентного радиуса эллипсов распределения получены координаты пересечения (по рис. 2):

для поперечной поляризации  $X$

$$XPn^T = (488.20 \ 192.22 \ 267.37 \ 409.82 \ 474.45 \ 565.68 \ 654.19 \ 349.52 \ 697.07), \quad (7)$$

для продольной поляризации  $Y$

$$YPn^T = (486.00 \ 373.44 \ 770.96 \ 2095.7 \ 2731.2 \ 1059.1 \ 1214.3 \ 105.60 \ 154.13), \quad (8)$$

и эквивалентный радиус кривизны эллипсов при пересечении

$$RPn^T = (2.636 \ 1.463 \ 2.538 \ 3.584 \ 2.403 \ 3.335 \ 2.241 \ 3.255 \ 3.122). \quad (9)$$

### Выводы

В работе предложен векторно-матричный метод моделирования эквивалентного радиуса эллипса распределения двумерных корреляционных распределений при решении уравнений распознавания наночастиц коллоидного серебра на волокнах полиэфира по многомерным корреляционным составляющим рамановских спектров. Рассмотрены различные способы определения пересечения эллипсов распределения при распознавании наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов. Выявлено, что наиболее близкое соответствие имеет место при оценках  $XVn$ ,  $YVn$ ,  $RVn$  по сравнению с экспериментальными  $XЭn$ ,  $YЭn$ , где оценить эквивалентный радиус кривизны эллипсов не представилось возможным вообще.

При оценке достоверности идентификации наносеребра на волокнах полиэфира выявлены следующие значения для одномерных измерений по оси  $X$  в поперечном направлении волокна: для поперечной поляризации  $X$

$$pX^T = (0.97917 \ 0.92208 \ 0.97917 \ 0.99653 \ 0.97917 \ 0.99826 \ 0.97917 \ 0.98958 \ 0.99479), \quad (10)$$

для продольной поляризации  $Y$

$$pY^T = (0.78125 \ 0.70833 \ 0.77083 \ 0.81250 \ 0.77083 \ 0.72917 \ 0.79167 \ 0.72917 \ 0.87500). \quad (11)$$

а при двумерном измерении в поперечном  $X$  и продольном  $Y$  направлениях с учетом коэффициентов корреляции:

$$pXY^T = (0.9896 \ 0.92708 \ 0.99306 \ 0.99935 \ 0.98611 \ 0.99826 \ 0.97917 \ 0.99653 \ 0.99479). \quad (12)$$

Таким образом, предложенный метод дает существенный выигрыш в оценке достоверности определения режимов нанесения наночастиц серебра на волокна. Например, для 4 пика увеличение произошло более чем в 1500 раз.

### Список литературы

1. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Орлов Е.Ю. Математическое моделирование составляющих рамановских спектрограмм при контроле процесса нанесения наночастиц золота 10 нм Au // Нанотехника. – 2013. – № 2. – С. 81–87.
2. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Орлов Е.Ю. Достоверность контроля наночастиц серебра на полиэфирных волокнах по составляющим рамановских спектрограмм с учетом информационной неопределенности // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 3310–3315.
3. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Данилова С.А., Емельянов В.В. Математическое моделирование рамановских спектрограмм при осуществлении контроля наночастиц серебра на полиэфирных волокнах // Естественные и технические науки. – 2013. – № 6. – С. 415–417.
4. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Данилова С.А., Емельянов В.В., Бутов К.В., Орлов Е.Ю. Идентификация наночастиц серебра и золота на полиэфирных волокнах при контроле по поляризационным характеристикам составляющих рамановских спектров // Наукоедение. – 2013. – Вып 6(19). – URL: www.naukovedenie.ru.
5. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Орлов Е.Ю., Бутов К.В. Применение методов рамановской спектроскопии для выявления наночастиц золота на полиэфир-

ных волокнах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2013. – № 2. – С. 37–43.

6. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Данилова С.А., Емельянов В.В., Бутов К.В. Выделение фоновых составляющих рамановских спектров для контроля наночастиц золота на поверхности текстильных материалов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2014. – № 1. – С. 8–15.

7. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Бутов К.В. Многомерная корреляционная оценка наличия наночастиц серебра на полиэфирных волокнах по поляризационным рамановским спектрам // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 8–2. – С. 261–267.

8. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Данилова С.А., Емельянов В.В., Бутов К.В. Векторно-матричная аналитическая модель распознавания наночастиц серебра на полиэфирных волокнах по поляризационным рамановским спектрам // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XIII Международной конференции. – Курск: ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС», 2016. – ч. 1. – С. 295–300.

9. Dobrovolskaya T.A., Emelyanov V.M., Danilova S.A., Emelyanov V.V., Butov K.V. Development of a technique of an analytical assessment of crossing of ellipses of distribution on polarizing Raman ranges at identification of nanoparticles of silver on polyester fibers // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015 – Vol. 7. – № 4. – P. 04032-1–04032-3.

10. Emelyanov V.M., Dobrovolskaya T.A., Danilova S.A., Emelyanov V.V., Butov K.V. Development of two-dimensional analytical model according to polarizing characteristics of the Raman ranges at recognition of nanoparticles of silver on polyester fibers // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015 – Vol. 7. – № 4. – P. 04007-1–04007-4.