

УДК 51-74:677.03

**ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ РАСПОЗНАВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА НА ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ
ПЕРЕСЕЧЕНИЯ ЭЛЛИПСОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ДВУХМЕРНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ
РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ**

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

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

В статье приведены результаты векторно-матричного моделирования плотности вероятности пересечения эллипсов распределения при распознавании наночастиц коллоидного серебра на полиэфирных волокнах по решению системы уравнений с многомерными корреляционными составляющими рамановских поляризационных спектров. Программная реализация математического метода осуществлялась в математическом редакторе MathCad Edition 14. Представлены результаты сравнения параметров пересечения распределения многомерных корреляционных составляющих рамановских спектров с контролем по поляризационным характеристикам. Достоверность распознавания наночастиц оценивалась по совместной вероятности нормальных распределений интенсивностей рамановских спектрограмм наночастиц серебра на полиэфирных волокнах в зависимости от продольной и поперечной поляризации лазерного излучения по всему диапазону спектра с анализом девяти основных пиков. Выигрыш в оценке достоверности определения режимов нанесения наночастиц серебра на полиэфирные волокна составил 1892 раза.

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

**INCREASE OF RELIABILITY OF RECOGNITION OF NANOPARTICLES
OF SILVER ON POLYESTER FIBRES WHEN MODELLING CROSSING
OF ELLIPSES OF DISTRIBUTION OF TWO-DIMENSIONAL CORRELATION
POLARIZING RAMAN RANGES**

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

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

In article results of vector-matrix modeling of density of probability of crossing of ellipses of distribution of recognition of nanoparticles of colloidal silver are given in polyester fibers according to the decision of system of the equations with multidimensional correlation components of the Raman polarizing ranges. The program realization of a mathematical method was enabled in the mathematical MathCad Edition 14 editor. Results of comparison of parameters of crossing of distribution of multidimensional correlation components of the Raman ranges with control on polarizing characteristics are presented. Reliability of recognition of nanoparticles was estimated on joint probability of normal distributions of intensiveness of the Raman spectrograms of nanoparticles of silver on polyester fibers depending on longitudinal and cross polarization of laser radiation on all range of a range with the analysis of 9 main peaks. The prize in an assessment of reliability of definition of the modes of drawing nanoparticles of silver napoliefirny fibers has made 1892 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, density of probability of crossing of dispersions of normal two-dimensional distributions

Методы идентификации наночастиц серебра, рассмотренные в работах [3–7], не дают достаточной чувствительности при определении режимов нанесения наночастиц на поверхность полиэфирных волокон. Поэтому в работе предлагается способ повышения чувствительности идентификации наночастиц с использованием метода составления системы уравнений в векторно-матричной форме записи системы нелинейных квадратических выражений с оценкой плотности вероятности пересечения эллипсов распределения пиков рамановского поляризационного спектра на основе кор-

реляционных данных об объекте системы наночастицы – полиэфирное волокно.

Цель работы – повышение достоверности распознавания наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов на основе проведения статистического моделирования корреляционных параметров интенсивности спектров полиэфирного волокна.

Материалы и методы исследования

Для проведения эксперимента были выбраны полиэфирные волокна (ПЭ), на которые нанесли коллоидный раствор, содержащий наночастицы серебра. В региональном центре нанотехнологий при ЮЗГУ с использованием сканирующего

зондового микроскопа (СЗМ) с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром OmegaScope™ – были получены рамановские спектры полиэфирных волокон, покрытых и не покрытых наночастицами серебра. Всего для исследования было выделено девять информативных пиков.

В ходе предварительного исследования были определены корреляционные матрицы и параметры распределений (математические ожидания и средние квадратические отклонения) рамановских спектрограмм с учетом поляризации излучения поперек и вдоль волокон одновременно за одно измерение [9, 10].

На следующем этапе осуществлено моделирование статистических данных для выявления пересечений эллипсов распределений значений интенсивностей пиков спектрограмм [1–2]. 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 [8].

Для выявления R – радиуса кривизны пересечения эллипсов распределения необходимо записать его в векторно-матричных аналитических выражениях по координатам точек пересечения. В данной работе рассматривается система только двух векторно-матричных аналитических выражений $R^2 = X^T \cdot \Sigma^{-1} \cdot X$ для p_0 и p_1 .

Реализованное решение в общем виде с использованием встроенных функций программного

продукта MathCad Edition 14 представлено выражениями (1)–(3). При этом использованы следующие обозначения: rXY , $rXYAg$ – 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.

Аналитическая оценка p_0 и p_1 – плотностей вероятностей по точкам пересечения эллипсов распределений производится по векторно-матричным аналитическим выражениям:

$$\Sigma_0 := \begin{pmatrix} 1 & rXYAg_i \\ rXYAg_i & 1 \end{pmatrix}; \quad \Sigma_1 := \begin{pmatrix} 1 & rXY_i \\ rXY_i & 1 \end{pmatrix}; \quad (1)$$

$$p := -4.6366281 \quad i := 0;$$

$$f(x, y) := \ln \left[\frac{1}{(2\pi) \cdot [(\sum 1)^{0.5}]} \right] + \frac{-1}{2} \cdot \left[\left(\frac{x - MENX_i}{\sigma\Delta X_i} \quad \frac{y - MENY_i}{\sigma\Delta Y_i} \right) \cdot \Sigma_1^{-1} \cdot \begin{pmatrix} x - MENX_i \\ \sigma\Delta X_i \\ y - MENY_i \\ \sigma\Delta Y_i \end{pmatrix} \right] - p; \quad (2)$$

$$g(x, y) := \ln \left[\frac{1}{(2\pi) \cdot [(\sum 0)^{0.5}]} \right] + \frac{-1}{2} \cdot \left[\left(\frac{x - MENXAg_i}{\sigma\Delta XAg_i} \quad \frac{y - MENYAg_i}{\sigma\Delta YAg_i} \right) \cdot \Sigma_0^{-1} \cdot \begin{pmatrix} x - MENXAg_i \\ \sigma\Delta XAg_i \\ y - MENYAg_i \\ \sigma\Delta YAg_i \end{pmatrix} \right] - p; \quad (3)$$

Given

$$f(x, y) = 0 \quad g(x, y) = 0$$

$$v2 := \text{Find}(x, y)$$

$$v2 = \begin{pmatrix} 467.833355 \\ 465.010299 \end{pmatrix}$$

$$f(v2_0, v2_1) = -4.532 \times 10^{-4}$$

$$g(v2_0, v2_1) = -9.999 \times 10^{-4} \quad (4)$$

Радиус кривизны для точки пересечения эллипсов распределения интенсивностей переизлучения рамановских спектров приведен в выражениях

$$R1 := \left[\left(\frac{467.833 - MENX_i}{\sigma\Delta X_i} \quad \frac{465.01 - MENY_i}{\sigma\Delta Y_i} \right) \cdot \Sigma_1^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 467.833 - MENX_i \\ \sigma\Delta X_i \\ 465.01 - MENY_i \\ \sigma\Delta Y_i \end{pmatrix} \right]; \quad (5)$$

$$R0 := \left[\left(\frac{467.833 - MENXAg_i}{\sigma\Delta XAg_i} \quad \frac{465.01 - MENYAg_i}{\sigma\Delta YAg_i} \right) \cdot \Sigma_0^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 467.833 - MENXAg_i \\ \sigma\Delta XAg_i \\ 465.01 - MENYAg_i \\ \sigma\Delta YAg_i \end{pmatrix} \right]; \quad (6)$$

$$R1 = 2.953136 \quad R2 = 2.442229$$

Плотность вероятности для точки пересечения эллипсов распределения интенсивностей переизлучения рамановских спектров приведена в выражениях

$$p1 := \ln \left[\frac{1}{(2 \cdot \pi) \left[\left(\left[\sum 1 \right] \right)^{0.5} \right]} \right] + \frac{-1}{2} \cdot R1^2; \quad (7)$$

$$p1 = -4.637101 e^{p1} = 9.6857363 \times 10^{-3} 1 - 9.6857363 \times 10^{-3} = 0.990314;$$

$$p0 := \ln \left[\frac{1}{(2 \cdot \pi) \left[\left(\left[\sum 0 \right] \right)^{0.5} \right]} \right] + \frac{-1}{2} \cdot R0^2; \quad (8)$$

$$p0 := -4.637619 e^{p0} = 9.68071879 \times 10^{-3} 1 - 9.68071879 \times 10^{-3} = 0.990319.$$

Результаты исследования и их обсуждение

При векторно-матричном моделировании аналитического пересечения эллипсов распределения с решением системы уравнений при равенстве плотностей вероятностей эллипсов распределения $p1 = p0$ получены координаты по девяти пикам:

для поперечной поляризации X

$$XLn^T = (467.833 \ 185.989 \ 258.451 \ 394.003 \ 448.954 \ 557.808 \ 614.384 \ 346.974 \ 692.274); \quad (9)$$

для продольной поляризации Y

$$YLn^T = (465.010 \ 367.542 \ 748.514 \ 1975.35 \ 2554.92 \ 1047.91 \ 1102.10 \ 103.662 \ 152.334). \quad (10)$$

Критериями пересечения эллипсов распределения при решении уравнений являются плотности вероятности $p1 = p0 = p$.

$$p^T = (9.69 \cdot 10^{-3} \ 0.0699 \ 0.0113 \ 5.289 \cdot 10^{-4} \ 0.0207 \ 1.139 \cdot 10^{-3} \ 0.0331 \ 1.057 \cdot 10^{-3} \ 1.625 \cdot 10^{-3}), \quad (11)$$

а вероятности пересечения эллипсов будут

$$Q^T = (0.99031 \ 0.93011 \ 0.98866 \ 0.99947 \ 0.97927 \ 0.99886 \ 0.96689 \ 0.99894 \ 0.99837). \quad (12)$$

Эквивалентный радиус эллипсов (6) при пересечении для волокна без наночастиц

$$R0Ln^T = (2.442 \ 1.285 \ 2.317 \ 3.413 \ 2.023 \ 3.196 \ 1.773 \ 3.168 \ 3.029) \quad (13)$$

и эквивалентный радиус эллипсов (5) при пересечении для волокна с наночастицами

$$R1Ln^T = (2.953 \ 1.588 \ 2.767 \ 3.815 \ 2.733 \ 3.455 \ 2.700 \ 3.399 \ 3.274). \quad (14)$$

Средний эквивалентный радиус эллипсов (2) при пересечении для волокна без наночастиц и с наночастицами

$$RcpLn^T = (2.697 \ 1.437 \ 2.542 \ 3.614 \ 2.378 \ 3.325 \ 2.236 \ 3.284 \ 3.151). \quad (15)$$

Для точки пересечения эллипсов распределения оценены по плотности вероятностей (7) и (8)

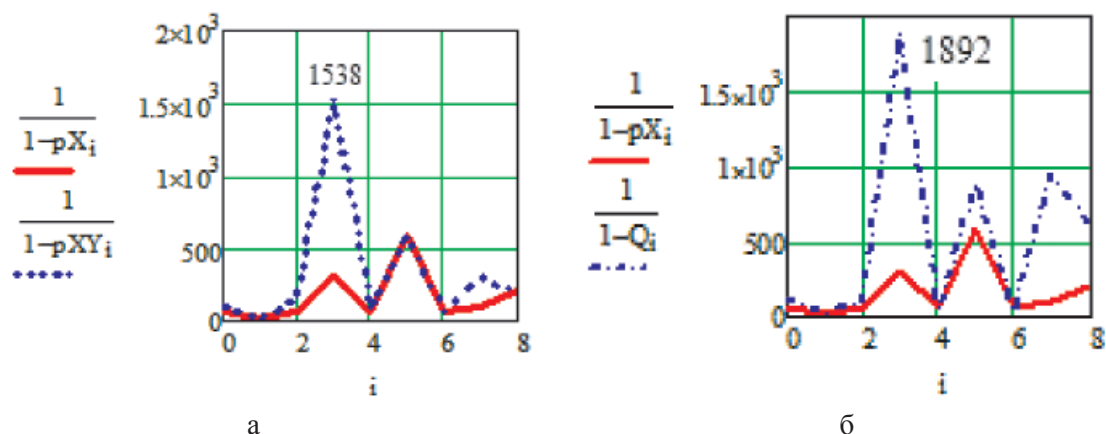
$$p1^T = (9.6857 \cdot 10^{-3} \ 0.069816 \ 0.0113263 \ 5.2857 \cdot 10^{-4} \ 0.020717 \ 1.1375 \cdot 10^{-3} \ 0.033087 \ 1.056346 \cdot 10^{-3} \ 1.62383 \cdot 10^{-3}), \quad (16)$$

$$p0^T = (9.6807 \cdot 10^{-3} \ 0.069826 \ 0.0113234 \ 5.2835 \cdot 10^{-4} \ 0.020713 \ 1.1376 \cdot 10^{-3} \ 0.033073 \ 1.055722 \cdot 10^{-3} \ 1.62317 \cdot 10^{-3}). \quad (17)$$

Выводы

В работе предложен векторно-матричный метод повышения достоверности распознавания наночастиц серебра на поверхности полиэфирных волокон при приведении моделирования по многомерным

корреляционным составляющим рамановских спектров. Проведена оценка достоверности идентификации наносеребра на волокнах полиэфира с учетом поляризации луча. На рисунке представлены графические результаты повышения информативности оценки определения достоверности.



Повышение информативности оценки достоверности при применении двухмерного измерения

При этом на данных графиках используются следующие обозначения: на рисунке а, б сплошной линией ---- представлены измерения при поперечной поляризации X с генерацией многомерных корреляционных данных; на рисунке а, б линиями и -.-.- соответственно показаны измерения в поперечном X и продольном Y направлениях с учетом коэффициентов корреляции и эквивалентного радиуса эллипса в точке пересечения эллипсов распределения.

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный метод дает существенный выигрыш в оценке достоверности определения режимов нанесения наночастиц серебра на волокна. Например, для 4 пика увеличение произошло в 1892 раза.

Список литературы

1. Бутов К.В., Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Данилова С.А., Емельянов В.В. Моделирование эквивалентного радиуса эллипса распределения корреляционных рамановских спектров при распознавании наночастиц серебра на полиэфирных волокнах // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XIII Международной конференции. – Курск: ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС», 2016. – Ч. 1. – С. 277–281.
2. Добровольская Т.А., Емельянов В.М., Данилова С.А., Емельянов В.В., Бутов К.В. Оценка достоверности распознавания наночастиц серебра на полиэфирных волокнах по двумерным моделям и экспериментальным данным рамановских спектров // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XIII Международной конференции. – Курск: ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС», 2016. – Ч. 1. – С. 271–276.
3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Орлов Е.Ю., Бутов К.В. Применение методов рамановской спектроскопии для выявления наночастиц золота на полиэфирных волокнах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2013. – № 2. – С. 37–43.

7. 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.

8. 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.

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.