

УДК 51-74:677.03
DOI 10.17513/snt.39968

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНЫХ КОРРЕЛИРОВАННЫХ ДАННЫХ В НЕКОРРЕЛИРОВАННЫЕ РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Аннотация. В статье определена структура многомерных систем уравнений для получения эквивалентных радиусов эллипсов распределений R_0 и R_1 с одновременным выявлением плотностей вероятностей p_0 и p_1 с возможностью преобразования в некоррелированный вид многомерных корреляционных статистических данных рамановских поляризационных спектров текстильных материалов для выявления наночастиц коллоидного серебра при концентрации 11% на полиэфирах волокон. Полученные аналитические формы уравнений плотностей вероятностей доказывают присутствие в этих уравнениях матрицы преобразования, которая указывает на некоррелированный вид многомерных корреляционных статистических данных рамановских поляризационных спектров. Получена разрешающая способность идентификации наночастиц серебра по плотностям вероятностей пересечения эллипсов распределения $p_0=6,726262049965924 \cdot 10^{-10}$ и $p_1=6,726262049965901 \cdot 10^{-10}$ одного двумерного максимального пика при эквивалентных радиусах эллипсов распределений $R_0=6,2099845877792195$ и $R_1=6,2099845877792195$. Использована гипотеза Байеса об умножении полученных при преобразовании некорреляционных многомерных статистических поляризационных данных по направлениям X и Y для 11%-ной концентрации коллоидного серебра для 9 пиков с применением результатов рассматриваемых исследований: $R_{00}=31,671270751460366$; $p_{00}=3,417274939020597 \cdot 10^{-283}$. Предложенный метод математического преобразования позволяет значительно повысить чувствительность идентификации наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов.

Ключевые слова: корреляционные уравнения, наночастицы коллоидного серебра, рамановские спектры, аналитическое преобразование, корреляционные составляющие, вероятность распознавания, разрешающая способность, идентификация наночастиц

MATHEMATICAL TRANSFORMATION OF MULTIDIMENSIONAL CORRELATED DATA INTO UNCORRELATED RAMAN SPECTRA TO INCREASE THE SENSITIVITY OF SILVER NANOPARTICLE DETECTION ON THE SURFACE OF TEXTILE MATERIALS

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

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

Annotation. The article defines the structure of multidimensional systems of equations for obtaining equivalent ellipse radii of distributions R_0 and R_1 with simultaneous detection of probability densities p_0 and p_1 with the possibility of converting multidimensional correlation statistical data of Raman polarization spectra of textile materials into an uncorrelated form to identify colloidal silver nanoparticles at a concentration of 11% on polyester fibers. The obtained analytical forms of the probability density equations prove the presence of a transformation matrix in these equations, which indicates an uncorrelated form of multidimensional correlation statistical data of Raman polarization spectra. The resolution of the identification of silver nanoparticles was obtained by the probability densities of intersection of distribution ellipses $p_0=6.726262049965924 \times 10^{-10}$ and $p_1=6.726262049965901 \times 10^{-10}$ of one two-dimensional maximum peak with equivalent radii of distribution ellipses $R_0=6.2099845877792195$ and $R_1=6.2099845877792195$. The Bayes hypothesis was used to multiply the non-correlative multidimensional statistical polarization data obtained by transformation in the X and Y directions for 11% colloidal silver concentration for 9 peaks using the results of the studies under consideration: $R_{00}=31.671270751460366$; $p_{00} = 3.417274939020597 \times 10^{-283}$. The proposed method of mathematical transformation makes it possible to significantly increase the sensitivity of identification of silver nanoparticles on the surface of textile materials.

Keywords: correlation equations, colloidal silver nanoparticles, analytical transformation, Raman spectra, correlation components, recognition probability, resolution, identification of nanoparticles

Для молекулярной биотехнологии необходима разрешающая способность до 10^{-16} как технических устройств и математических моделей обработки с оценкой плотностей вероятностей пересечения разбросов априорных (начальных) и апостериорных (после опыта) экспериментальных данных

[1, 2]. Для обеспечения такой разрешающей способности выявлено возможное усиление сигналов с помощью рамановской спектроскопии с применением графена и кремниевых поверхностных вертикальных нановолокон при комбинации различных наночастиц металлов Ag, Au, Cu с ис-

пользованием плазмонных эффектов [3, 4]. Наиболее перспективным методом увеличения разрешающей способности является использование взаимозависимостей (корреляции) между многомерными параметрами при обработке большого количества статистических данных рамановской спектроскопии [5, 6]. Применяя гипотезу Байеса об умножении взаимозависимых (корреляционных) вероятностей P_i / P_{ic} , можно получить общую вероятность $P_0 = \prod P_i / P_{ic}$ появления событий [5]. Однако для большого количества параметров получить взаимозависимые вероятности практически невозможно, а также затруднительно составить и решить многомерную систему до 81 уравнений. Поэтому для того, чтобы применить гипотезу Байеса для большого количества параметров, необходимо математически преобразовать все взаимозависимые (корреляционные) параметры в независимый (некорреляционный) вид, и тогда можно использовать гипотезу Байеса для независимых вероятностей P_i в целях

вычисления общей вероятности появления независимых событий $P_0 = \prod P_i$.

Цель работы – разработка математического инструментария на основе компьютерных технологий для повышения чувствительности идентификации наночастиц серебра.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследования были выбраны полиэфирные волокна, на которые был нанесен 11%-й раствор коллоидного серебра. Математическая обработка данных рамановских спектров текстильных волокон проводилась с использованием прикладной программы Matchcad.

Вероятность соприкосновения эллипсов статистического разброса интенсивностей одного пика рамановского спектра волокон с наночастицами и без наночастиц серебра при зависимых (корреляционных) данных будет выглядеть при решении системы уравнений как в векторно-матричной форме эллипсов, применяемой в работах [7, 8], так и в аналитической:

$$p0 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot \left[(|Kr0|)^{0.5} \right]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R0^2, \quad p1 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot \left[(|Kr1|)^{0.5} \right]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R1^2, \quad (1)$$

где $Kr0 = \begin{pmatrix} 1 & rXY0_{ij} \\ rXY0_{ij} & 1 \end{pmatrix}$, $Kr1 = \begin{pmatrix} 1 & rXY1_{ij} \\ rXY1_{ij} & 1 \end{pmatrix}$ – корреляционные матрицы

данных эллипса разброса интенсивности пиков рамановского спектра без наночастиц и с наночастицами серебра соответственно;

$$R0^2 = \frac{1}{\left[1 - (rXY0_{ij})^2 \right]} \cdot \left[\frac{(x - \bar{X}0_i)^2}{(\sigma X0_i)^2} - 2 \times \frac{(y - \bar{Y}0_j)}{\sigma Y0_j} \times \frac{(x - \bar{X}0_i)}{\sigma X0_i} \times rXY0_{ij} + \frac{(y - \bar{Y}0_j)^2}{(\sigma Y0_j)^2} \right],$$

$$R1^2 = \frac{1}{\left[1 - (rXY1_{ij})^2 \right]} \cdot \left[\frac{(x - \bar{X}1_i)^2}{(\sigma X1_i)^2} - 2 \times \frac{(y - \bar{Y}1_j)}{\sigma Y1_j} \times \frac{(x - \bar{X}1_i)}{\sigma X1_i} \times rXY1_{ij} + \frac{(y - \bar{Y}1_j)^2}{(\sigma Y1_j)^2} \right] - \text{эквив}$$

валентные радиусы эллипсов разброса значений пика рамановского спектра

Решение уравнений (1) в виде графического изображения $p0$ и $p1$ плотности вероятностей пересечения эллипсов интенсивностей пиков рамановских спектров волокон без наночастиц и с наночастицами серебра с корреляцией двумерных параметров X, Y представлено на рисунке 1.

Точность решения нелинейных уравнений по $R0$ и $R1$ для волокон без наночастиц и с наночастицами серебра составляет: $f(v_0, v_1) = 5,458183058222525 \cdot 10^{-15}$, $g(v_0, v_1) = 9,223526074702766 \cdot 10^{-18}$. Эквивалентные радиусы эллипсов при решении

имеют значения: $R0=2,650146690664009$, $R1=2,6501466906640103$.

Плотность вероятностей пересечения эллипсов разбросов данных оценивается при таком решении: $p0=0,00676493265273759$, $p1=0,01395994530203525$. Из результатов решения уравнений видно, что $R0$ и $R1$ практически не различаются в пределах точности решения системы уравнений, тогда как значения решения $p0$ и $p1$ плотности вероятностей пересечения эллипсов по $R0$ и $R1$ различаются значительно – на 2 порядка.

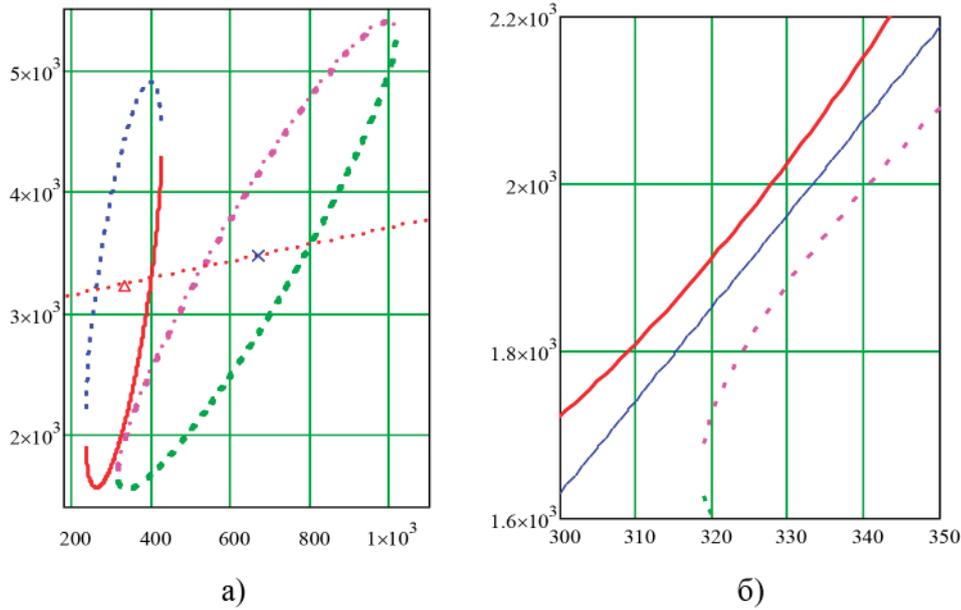


Рис. 1. Графическое изображение пересечения эллипсов распределения рамановских спектров полиэфирных волокон с наночастицами серебра и без наночастиц:
 а) – общий вид пересечения эллипсов распределения; б) – фрагмент зоны пересечения

Так как решение уравнений (1) не дает достаточной разрешающей способности по p_0 и p_1 , то в рамках данного исследования предложено преобразовать математические модели с наночастицами серебра и без наночастиц в некоррелированный вид с одновременным решением системы уравнений. Преобразование в некоррелированные данные с использованием специальной матрицы будет иметь следующий вид:

$$p_0 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot [(|Krp0|)^{0.5}]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R_0^2, \quad p_1 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot [(|Krp1|)^{0.5}]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R_1^2, \quad (2)$$

где $Krp0 = \begin{pmatrix} 1 - rXY_{0_{ij}} & 0 \\ 0 & 1 + rXY_{0_{ij}} \end{pmatrix}$, $Krp1 = \begin{pmatrix} 1 - rXY_{1_{ij}} & 0 \\ 0 & 1 + rXY_{1_{ij}} \end{pmatrix}$ – матрицы преобразования корреляционных в некорреляционные данные эллипса разброса интенсивности пиков рамановского спектра для волокон без наночастиц и с наночастицами;

$$R_0^2 = \frac{(x - \bar{X}_0)^2}{(1 - rXY_{0_{ij}}) \cdot (\sigma X_0)^2} + \frac{(y - \bar{Y}_0)^2}{(1 - rXY_{0_{ij}}) \cdot (\sigma Y_0)^2},$$

$$R_1^2 = \frac{(x - \bar{X}_1)^2}{(1 - rXY_{1_{ij}}) \cdot (\sigma X_1)^2} + \frac{(y - \bar{Y}_1)^2}{(1 - rXY_{1_{ij}}) \cdot (\sigma Y_1)^2} - \text{эквивалентные радиусы эллипсов}$$

разброса значений пика рамановского спектра для волокон без наночастиц и с наночастицами серебра соответственно.

При решении уравнений (2) при привязке распределения данных к оси $\bar{Y}_0_j - Y_1_j$ для $p_1 = 1,961857350956933 \cdot 10^{-9}$ были получены результаты:

$$f(v_0, v_1) = -8,566236531471608 \cdot 10^{-15}, \quad g(v_0, v_1) = -1,3439058138006006 \cdot 10^{-17};$$

$$R_0 = 6,21119148401521, \quad R_1 = 6,21119148401521;$$

$$p_0 = 9,50708084190474 \cdot 10^{-10}, \quad p_1 = 1,961857350956933 \cdot 10^{-9}.$$

Анализ этого решения показывает, что по сравнению с непреобразованными данными точность решения повышается, радиусы эллипсов увеличиваются в 2,5 раза и плотности вероятностей пересечения эллипсов уменьшаются до 10^{-10} . Однако p_0 и p_1 плотности вероятностей пересечения эллипсов для R_0 и R_1 различаются значительно – на 2 порядка.

Вариант решения уравнений (2) при привязке к нулевой оси $\bar{Y}_0 = 0$ – $\bar{Y}_1 = 0$ дает следующие результаты:

$$f(v_0, v_1) = -8,562907845112253 \cdot 10^{-15},$$

$$g(v_0, v_1) = 0,0000000000000000 \cdot 10^0;$$

$$R_0 = 6,2099845877792195,$$

$$R_1 = 6,2099845877792195;$$

$$p_0 = 9,5786092391055 \cdot 10^{-10},$$

$$p_1 = 1,976617771551228 \cdot 10^{-9}.$$

Ввиду значительного различия эквивалентных радиусов (почти на 2 порядка) следует искать неточности или ошибки в математических моделях.

В первую очередь необходимо проверить выражения (2) на наличие корреляционных взаимозависимостей. Проведенный анализ показал, что в математическом выражении p_0 имеется корреляционная зависимость $|K_{rp0}| = 1 - r_{XY0}^2$, а должна быть некорреляционная зависимость в виде $|K_{rp0}| = 1$, где $r_{XY0} = 0$, так как выражения p_0 и R_0 уже преобразованы в некорреляционный вид, в знаменателе p_0 осталось непреобразованное $|K_{rp0}|$. Таким образом, в ходе проведения данного исследования было установлено, что в математическом выражении p_0 и p_1 не должно быть корреляционных зависимостей $|K_{rp0}| = 1 - r_{XY0}^2$ и $|K_{rp1}| = 1 - r_{XY1}^2$, а должны быть некорреляционные зависимости в виде $|K_{rp0}| = 1$ и $|K_{rp1}| = 1$, и соответственно предложена следующая структура уравнений:

$$p_0 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot [(1)^{0.5}]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R_0^2, \quad p_1 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot [(1)^{0.5}]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot R_1^2 \quad (3)$$

Графическое изображение p_0 и p_1 (3) вероятности пересечения эллипсов интенсивностей пиков рамановских спектров волокон с наночастицами и без наночастиц при привязке эллипсов распределения данных к оси \bar{MENY}_0 – \bar{MENY}_1 показано на рисунке 2.

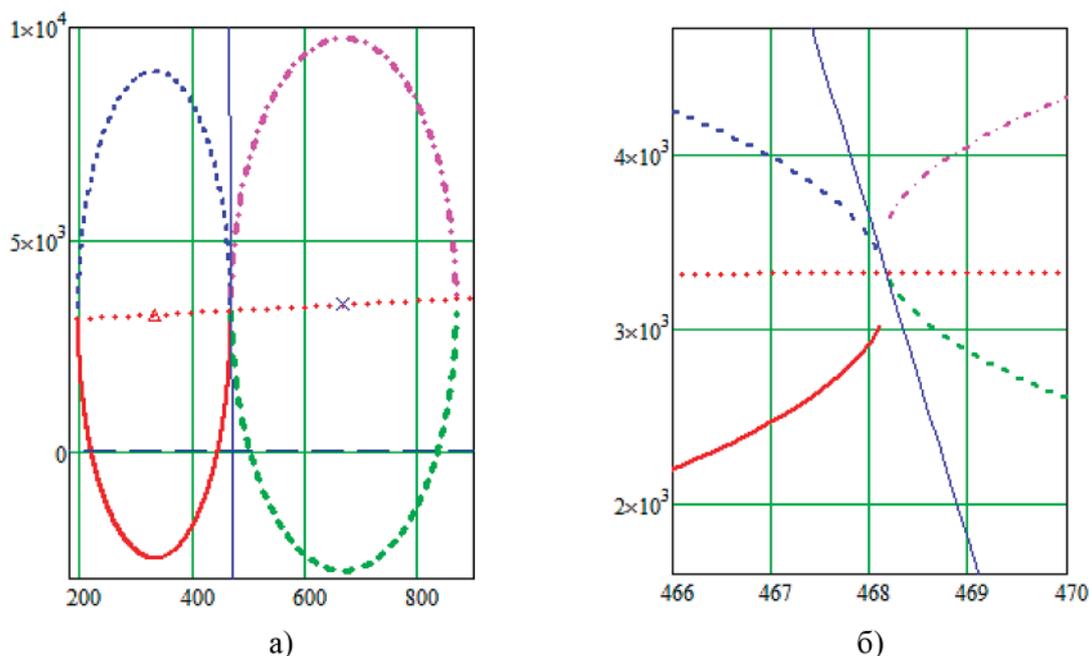


Рис. 2. Графическое изображение пересечения эллипсов распределения данных пиков рамановских спектров полиэфирных волокон с наночастицами серебра и без наночастиц с преобразованием двумерных параметров X, Y в некорреляционный вид: а) – общий вид пересечения эллипсов распределения; б) – фрагмент зоны пересечения

Решение системы уравнений (3) дает результат:

$$\begin{aligned} f(v_0, v_1) &= -8,566236531471608 \cdot 10^{-15}, \\ g(v_0, v_1) &= -1,3439058138006006 \cdot 10^{-17}; \\ R_0 &= 6,21119148401521, \\ R_1 &= 6,21119148401521; \\ p_0 &= 6,676033594918151 \cdot 10^{-10}, \\ p_1 &= 6,676033594918175 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

По результатам этого решения видно, что по сравнению с преобразованными данными (2) точность решения такая же, радиусы эллипсов одинаковые и плотности вероятностей пересечения эллипсов практически одинаковые. Плотности вероятностей p_0 и p_1 пересечения эллипсов для R_0 и R_1 также практически не различаются.

Для варианта решения системы уравнений по (3) при привязке к нулевой оси $MENY_0=0$ – $MENY_1=0$ дает результат:

$$f(v_0, v_1) = -8,562907845112253 \cdot 10^{-15},$$

$$SQL = \sum_{j=0}^8 \sum_{i=0}^8 QL_{ij} = 282.466, \quad SQ = 10^{SQL}, \quad Sp = \frac{1}{SQ} = 3.4197944251370243 \cdot 10^{-283}. \quad (4)$$

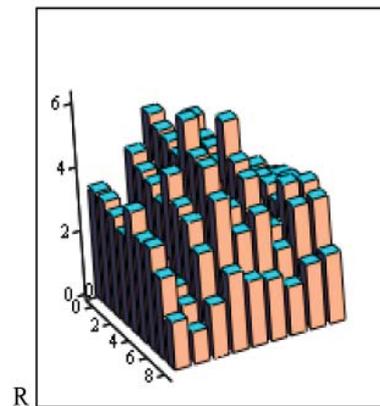
$$R = \begin{pmatrix} 3.432 & 1.96 & 4.284 & 5.341 & 3.617 & 4.889 & 2.892 & 2.941 & 2.798 \\ 3.417 & 1.972 & 3.986 & 5.092 & 3.659 & 4.469 & 2.929 & 2.887 & 2.741 \\ 3.203 & 1.855 & 3.851 & 5.029 & 3.579 & 4.481 & 2.813 & 3.209 & 3.03 \\ 2.911 & 1.699 & 3.536 & 4.844 & 3.441 & 4.304 & 2.648 & 3.426 & 3.309 \\ 3.879 & 2.113 & 4.67 & 6.21 & 3.984 & 5.824 & 3.09 & 3.495 & 3.46 \\ 3.229 & 1.829 & 3.957 & 5.319 & 3.672 & 4.803 & 2.856 & 3.216 & 3.066 \\ 3.287 & 1.876 & 3.722 & 5.265 & 3.789 & 4.543 & 2.842 & 4.027 & 3.9 \\ 2.609 & 1.572 & 3.017 & 4.488 & 3.284 & 3.713 & 2.414 & 3.599 & 3.643 \\ 1.498 & 1.009 & 1.66 & 2.45 & 2.047 & 1.914 & 1.517 & 2.031 & 2.15 \end{pmatrix}$$


Рис. 3. Матрица эквивалентных радиусов пересечения эллипсов распределения рамановских спектров полиэфирных волокон с концентрацией наночастиц серебра 11%

Результаты вычисления по (4) были проверены по произведению плотностей вероятностей:

$$p_0 = \prod_{i=0}^8 \prod_{j=0}^8 p_{ij} = 3.4172749390203787 \cdot 10^{-283}. \quad (5)$$

Результаты вычислений общей плотности вероятностей по сумме логарифма достоверности (4) незначительно отличаются от результата вычислений по произведению плотностей вероятностей (5) всего лишь в третьем знаке $Sp = 3,419 \cdot 10^{-283}$ и $p_0 = 3,417 \cdot 10^{-283}$ десятичной базы степенного выражения.

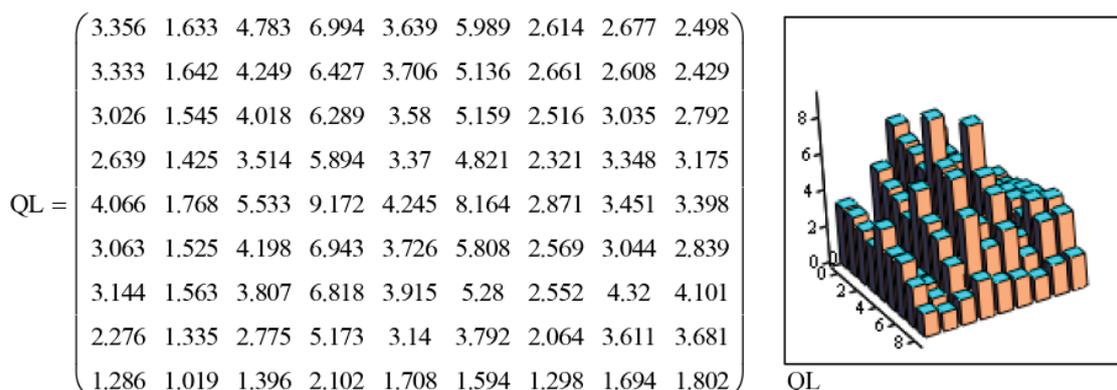


Рис. 4. Матрица достоверности пересечения эллипсов распределения рамановских спектров полиэфирных волокон с концентрацией наночастиц серебра 11% и без наночастиц

Для более точной проверки результатов вычисления (4) и (5) плотностей вероятностей непосредственно используем уравнение преобразования p по сумме квадратов эквивалентных радиусов эллипсов распределения рамановских спектров $R_{i,j}$:

$$p_0 = \frac{1}{(2 \cdot \pi)^{81} \cdot [(1)^{0.5}]^8} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=0}^8 \sum_{i=0}^8 (R_{i,j})^2} = 3.417274939020597 \cdot 10^{-283}. \quad (6)$$

Проверка еще большей точности получения общей плотности вероятностей по произведению плотностей вероятностей и по сумме квадратов эквивалентных радиусов эллипсов проведена непосредственно при решении системы уравнений отдельно по $p\phi$:

$$p\phi_0 = \prod_{i=0}^8 \prod_{j=0}^8 p\phi_{i,j} = 3.417244586697245 \cdot 10^{-283}. \quad (7)$$

$$p_0\phi = \frac{1}{(2 \cdot \pi)^{81} \cdot [(1)^{0.5}]^8} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=0}^8 \sum_{i=0}^8 (R_{\phi_{i,j}})^2} = 3.4172445866974437 \cdot 10^{-283}. \quad (8)$$

Выводы

В работе разработан математический метод преобразования корреляционных статистических данных в некоррелированный вид при одновременном решении системы уравнений по R_0 и R_1 с получением плотностей вероятностей p_0 и p_1 по R_0 и R_1 с обязательной заменой корреляционных составляющих: $|Kr_0|=1-rXY_0^2$ и $|Kr_1|=1-rXY_1^2$ – на некорреляционные: $|Kr_0|=1$ и $|Kr_1|=1$.

Этот метод позволяет увеличить чувствительность идентификации наночастиц серебра до 10^{283} раз и, следовательно, повысить разрешающую способность метода для концентрации наночастиц серебра 11% за счет применения гипотезы Байеса для умножения плотностей вероятностей.

Для повышения точности проверки результатов вычисления плотностей вероятностей непосредственно было использовано уравнение преобразования p_0 по сумме квадратов эквивалентных радиусов эллипсов

распределения рамановских спектров $R_{i,j}$. Здесь результат показывает сходимость баз уравнений в 12-м десятичном знаке.

Для повышения точности решение системы уравнений было осуществлено отдельно по плотности вероятностей $p\phi$. Результат показывает сходимость баз уравнений $p\phi_0$ и $p_0\phi$ в 12-м десятичном знаке (выражения 7 и 8), а уравнений p_0 и $p\phi_0$ (выражения 5 и 7) – только в 4-м десятичном знаке. Это обуславливает необходимость дополнительного проведения исследований составления и решения системы многомерных корреляционных уравнений по плотностям вероятностей $p\phi$.

Список литературы

1. Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Соловьев В.В., Кукушкин И.В. Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света// Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. № 9-10. С. 637-642. DOI: 10.7868/S0370274X17100125.

2. Turkoglu E.A., Bakhshpour M., Denizli A. Molecularly imprinted biomimetic surface plasmon resonance sensor for hormone detection // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9, Is. 4. P. 4090-4095. DOI:10.33263/briac94.090095.
3. Daoudi K., Gaidi M., Columbus S. Silver nanoprisms/graphene oxide/silicon nanowires composites for R6G surface-enhanced Raman spectroscopy sensor // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2020. Vol. 10, Is. 3. P. 5670-5674, DOI:10.33263/briac103.670674.
4. Saviñon-Flores F., Méndez E., López-Castaños M., Carabarin-Lima A., López-Castaños K. A., González-Fuentes M.A., Méndez-Albores A. A Review on SERS-Based Detection of Human Virus Infections: Influenza and Coronavirus // *Biosensors*. 2021. Vol. 11 (3), Is. 66. DOI: 10.3390/bios11030066.
5. Hadi Rouhbakhsh, Nahid Farkhari, Sohrab Ahmadi-kandjani, Saeed Karima, Habib Tajalli, Mohammad Rashidi. A Low-Cost Stable SERS Substrate Based on Modified Silicon Nanowires // *Plasmonics*. 2019. Vol. 14. P. 869-874. DOI: 10.1007/s11468-018-0868-2.
6. Alhmod H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N.H. A MACEing silicon: Towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 116. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100636.
7. Emelyanov V.M., Dobrovolskaya T.A., Emelyanov V.V. Automatic Solution of the System of Equations of the Equivalent Radius of the Distribution Ellipses of Dielectric Materials for the Recognition of Gold Nanoparticles // *IEEE Xplore: 2021 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED)* (Prague, Czech Republic, 27-28 April 2021). P. 9444524-9444525. DOI: 10.1109/SED51197.2021.9444524.
8. Dobrovolskaya T.A., Emelyanov V.M., Emelyanov V.V. Improving the Accuracy of the Solution of a Multidimensional System by Differentiating the XY Probability Density Equations for the Identification of Gold Nanoparticles on Fibers // *IEEE Xplore: 2020 Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies (MWENT)* (Moscow, 11-13 March 2020). P. 9067394-9067395. DOI: 10.1109/MWENT47943.2020.9067394.