УДК 51-74:004.94:677.03

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ СИСТЕМЫ МНОГОМЕРНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЛОТНОСТЕЙ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Емельянов В.М., Добровольская Т.А.

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

Идентификация наночастиц на поверхности текстильных материалов представляет собой актуальную и достаточно сложную задачу. В статье предложен метод повышения точности и быстродействия распознавания наночастиц серебра на волокнистых материалах. При этом учитывалась поляризации лазерного излучения вдоль и поперек волокон по всему диапазону рамановского спектра с анализом последовательно и по порядку одновременно двух пиков по X – поперек и по Y – вдоль волокон. Представлены результаты составления и решения системы многомерных дифференциальных корреляционных уравнений плотностей вероятностей в векторно-матричной форме при распознавании наночастиц коллоидного серебра на текстильных материалах. При этом аналитическое решение получается автоматически. Приведено описание разработанной программы в математическом редакторе MathCad Edition 15, позволяющей получать графическую оценку пересечения эллипсов распределения пиков рамановских спектров, вычислять вероятность их пересечения. Предлагаемый авторами в работе метод позволяет при решении системы с использованием нелинейных квадратичных и дифференциальных по XY уравнений плотностей вероятностей эллипсов распределения пиков рамановских спектрограмм текстильных материалов с наночастицами серебра и без них получить очень высокую точность p и p_{Ag} до 10^{-17} .

Ключевые слова: наночастицы серебра, рамановская спектроскопия, эллипсы распределения, плотность вероятности, векторно-матричное моделирование, система дифференциальных уравнений, точность идентификации наночастиц

COMPUTER SIMULATION FOR SOLVING A SYSTEM OF MULTIDIMENSIONAL DIFFERENTIAL EQUATIONS OF PROBABILITY DENSITIES FOR RECOGNIZING SILVER NANOPARTICLES ON TEXTILE MATERIALS

Emelyanov V.M., Dobrovolskaya T.A.

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

Identification of nanoparticles on the surface of textile materials is an urgent and rather complex task. The article proposes a method for improving the accuracy and speed of recognition of silver nanoparticles on polyester fibers, taking into account the longitudinal and transverse polarization of laser radiation over the entire range of the Raman spectrum, with the analysis of two peaks sequentially and in order simultaneously, X-across and Y-along the fibers. The results of compiling and solving a system of multidimensional differential correlation equations of probability densities in vector-matrix form for the identification of colloidal silver nanoparticles on textile materials with multidimensional correlation components of Raman polarization spectra are presented. To implement the method, a program has been developed in the Mathcad Edition 15 mathematical editor that allows you to obtain a graphical estimate of the intersection of ellipses of the Raman spectrum peak distribution and calculate the probability of their intersection. The method proposed by the authors allows us to obtain a very high accuracy of p and p_{Ag} up to 10^{-17} when solving the system using nonlinear quadratic and XY differential equations of probability densities of ellipses of peak distribution of Raman spectrograms of textile materials with and without silver nanoparticles.

Keywords: silver nanoparticles, Raman spectroscopy, distribution ellipses, probability density, vector-matrix modeling, system of differential equations, accuracy of nanoparticle identification

Производство высококачественной продукции легкой промышленности, способной обеспечить конкурентное преимущество на современном динамически развивающемся рынке, невозможно без внедрения инноваций и цифровизации отрасли в целом. Одним из направлений инновационного развития легкой промышленности является внедрение нанотехнологий, которые позволяют получить продукцию с улучшенными гигиеническими и эксплуатационными свойствами. Результаты научных работ в данном направлении изложены в работах [1–3]. В настоящее время проводится ряд исследований мирового

уровня по исследованию модифицированных наночастицами металлов, в том числе серебра, образцов методами рамановской спектроскопии, а также по распознаванию наночастиц на различных текстильных объектах: волокнах, трикотажных, нетканых материалах, тканях. При этом актуальной задачей является повышение точности идентификации наночастиц металлов с целью дальнейшего контроля режимов нанесения на различных технологических переходах. Решение данной задачи невозможно без внедрения автоматизированных систем управления и контроля технологическими процессами производства изделий легкой

промышленности. Разработка таких систем должна базироваться на математическом аппарате, реализованном с помощью современных компьютерных систем [4; 5].

В работах [6; 7] рассмотрены разработанные авторами методы идентификации наночастиц на текстильных материалах и их программная реализация. К недостаткам данных методов можно отнести недостаточную точность, необходимость подбора значений плотностей вероятностей вручную, что занимает длительное время и значительно увеличивает трудоемкость решения задачи.

Для повышения точности необходимо разработать метод автоматического решения систем уравнений параметров, по которым будет осуществляться идентификация наночастиц.

Цель работы: разработка программной реализации математической модели распознавания наночастиц серебра на поверхности текстильных материалов.

Материалы и методы исследования

Для исследования выбраны полиэфирные волокна, обработанные наночастицами серебра. Исследование характеристик полученных образцов проводилось с использованием методов рамановской спектроскопии. На сканирующем зондовом микроскопе в региональном центре нанотехнологий ЮЗГУ были получены рамановские спектры волокон полиэфира, с наночастицами серебра и без них. На каждом образце проведены пять измерений в различных точках с поперечной (X) и продольной (Y) поляризацией лазерного луча.

В математическом редакторе MathCadEdition 15 были определены математические ожидания и средние квадратические отклонения интенсивности для девяти основных пиков рамановских спектров с поперечной (X) и продольной (Y) поляризацией без наночастиц и с наночастицами серебра соответственно: m_X , m_{XAg} , m_Y , m_{YAg} , S_X , S_{XAg} , S_Y , S_{YAg} .

Рис. 1. Фрагмент программы построения эллипсов распределения интенсивностей излучения рамановских спектров

Авторами для оценки точности идентификации наночастиц серебра на волокнистых материалах предлагается использовать дифференцирование по X и Y одновременно по плотности вероятностей пересечения эллипсов распределения высоты пиков рамановского поляризационного спектра в векторно-матричных аналитических выражениях: $\ln(p) = X_0^T \cdot R_0^{-1} \cdot X_0$ и $\ln(p_{Ag}) = X_{Ag}^T \cdot R_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag}$ для p и p_{Ag} . Для построения эллипсов распределения для соответствующих пиков рамановских спектров без наночастиц и с наночастицами серебра была разработана программная реализация в математическом редакторе MathCad, фрагмент которой представлен на рис. 1.

Графическая оценка пересечения эллипсов распределения рамановских спектров,

полученная с использованием предложенной программы для различных пиков, представлена на рис. 2.

В основу метода положено определение плотностей вероятностей (p и p_{Ag}) по точкам пересечения эллипсов распределений рамановских спектрограмм. Для проведения аналитической оценки p и p_{Ag} в данной работе авторами предложен метод с использованием векторно-матричного анализа 1-3.

Особенностью предложенного метода является то, что решение системы осуществляется автоматически без ручного подбора значений параметра p . При этом в системе (3) выражение $g(x,y)$ представляет двойную производную Якобиана (по dx и по dy), а в выражении $f(x,y)$ отсутствует дифференцирование.

$$Kr_{Ag} := \begin{pmatrix} 1 & r_{Ag i} \\ r_{Ag i} & 1 \end{pmatrix}; Kr_0 := \begin{pmatrix} 1 & r_{0 i} \\ r_{0 i} & 1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где r_0 , r_{Ag} – корреляционные матрицы рамановских поляризационных спектров полиэфирных волокон без наночастиц и с наночастицами серебра.

$$X_0 := \begin{pmatrix} \frac{x - m_{Xi}}{s_{Xi}} \\ \frac{y - m_{Yj}}{s_{Yj}} \end{pmatrix}; X_{Ag} := \begin{pmatrix} \frac{x - m_{XAg i}}{s_{XAg i}} \\ \frac{y - m_{YAg j}}{s_{YAg j}} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где i, j – номера пиков спектрограмм, пресечение которых исследуется.

$$\left\{ \begin{aligned} f(x,y) &:= \ln \left[\frac{1}{(2\pi(|Kr_{Ag}|)^{0.5})} \right] + \frac{-1}{2} \times [X_{Ag}^T \cdot Kr_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag}] - \\ &- \left[\ln \left[\frac{1}{(2\pi(|Kr_0|)^{0.5})} \right] + \frac{-1}{2} \times (X_0^T \cdot Kr_0^{-1} \cdot X_0) \right] \\ g(x,y) &:= \frac{d}{dx} \left[\frac{-1}{2} (X_{Ag}^T \cdot Kr_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag}) \right] \cdot \frac{d}{dy} \left[\frac{-1}{2} (X_0^T \cdot Kr_0^{-1} \cdot X_0) \right] - \\ &- \frac{d}{dx} \left[\frac{-1}{2} (X_0^T \cdot Kr_0^{-1} \cdot X_0) \right] \cdot \frac{d}{dy} \left[\frac{-1}{2} (X_{Ag}^T \cdot Kr_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag}) \right] \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Результаты исследования и их обсуждение

Программная реализация нахождения решения системы уравнений (3) была осуществлена с применением функционала математического редактора MathCad Enterprise Edition 15, фрагмент которой для ис-

следования пересечения 4 и 3 пиков представлен на рис. 3.

Таким образом, результатом решения системы уравнений (3) в программе MathCad является вектор v , содержащий координаты пересечения эллипсов распределения рамановских спектров волокон с наночастицами и без наночастиц.

Рис. 2. Графическая оценка пересечения эллипсов рамановского спектра:
а) для 6 и 8 пиков; б) для 9 и 7 пиков

Для определения плотности вероятностей точек пересечения эллипсов распределения интенсивностей переизлучения рамановских спектров p_0 для уравнения без наночастиц и p_{Ag} для уравнения с наночастицами серебра при условии одновременного дифференцирования по X и по Y используются выражения (4–5).

$$p_{Ag} := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot \left[\left(|Kr_{Ag}| \right)^{0.5} \right]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(X_{Ag}^T \cdot Kr_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag} \right), \quad (4)$$

$$p_0 := \frac{1}{(2 \cdot \pi) \cdot \left[\left(|Kr_0| \right)^{0.5} \right]} \cdot e^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(X_0^T \cdot Kr_0^{-1} \cdot X_0^T \right). \quad (5)$$

При этом в качестве переменных x и y подставляются результаты решения системы дифференциальных уравнений – значения вектора v .

Значения достоверности p_0 и p_{Ag} , определенные по выражениям (4–5), программная реализация которых также представлена на рис. 3

– при исследовании пересечения 6 и 8 пиков спектрограмм:

$$p_{Ag(6-8)} = 0.00308487376484547$$

$$p_{0(6-8)} = 0.00308487376484546$$

– при исследовании пересечения 9 и 7 пиков спектрограмм:

$$p_{Ag(9-7)} = 0.00010197698886222$$

$$p_{0(9-7)} = 0.00010197698886222$$

– при исследовании пересечения 7 и 5 пиков спектрограмм:

$$p_{Ag(7-5)} = 0.02092375812538344$$

$$p_{0(7-6)} = 0.02092375812538343$$

– при исследовании пересечения 2 и 4 пиков спектрограмм:

$$p_{Ag(2-4)} = 0.08739110062099596$$

$$p_{0(2-4)} = 0.08739110062099596$$

Рис. 3. Фрагмент программной реализации решения системы уравнений

Значения p с соответствующим числом знаков формируются программой автоматически. Оценку точности производим по совпадению численных значений после запятой. Анализ результатов дает основание сделать вывод, что p и p_{Ag} для соответствующих пиков либо равны, либо практически равны. По методу, предложенному в предыдущих исследованиях, изложенных в том числе в работе [7], для обеспечения точности 10^{-15} – 10^{-16} в уравнения необходимо было вводить величину Δ , подбираемую в ручном режиме. Разработанный авторами метод в данной работе позволяет получать решение автоматически, при этом точность повышается до 10^{-17} .

На основании решения системы уравнений (3) для точек пересечения по выражениям 6-7 вычисляются радиусы кривизны эллипсов распределения интенсивности излучения рамановских спектров. При этом R – радиус эллипса для рамановских спектров без наночастиц; R_{Ag} – радиус эллипса для рамановских спектров с наночастицами серебра.

$$R_{Ag} := \sqrt{X_{Ag}^T \cdot Kr_{Ag}^{-1} \cdot X_{Ag}}, \quad (6)$$

$$R_0 := \sqrt{X_0^T \cdot Kr_0^{-1} \cdot X_0}. \quad (7)$$

При этом значения R_{Ag} и R_0 для эллипсов распределения рамановских спектров при пересечении 9 и 7 пиков получились следующие:

$$R_{Ag(9-7)} = 4.116 \quad R_{0(9-7)} = 3.757$$

Выводы

На основании проведенных исследований и математической обработки их результатов можно сделать вывод, что предложенный авторами метод использования системы дифференциальных уравнений в векторно-матричном виде (3) дает высокую точность результатов. При этом численное решение в большом диапазоне задания начальных параметров получается автоматически.

Полученные решения системы уравнений по определению координат пересечения эллипсов распределения имеют высокую точность и не зависят от начального значения параметров x и y в указанном диапазоне.

В результате математической обработки результатов исследований выявлена точ-

ность идентификации наночастиц серебра. Так, для 6 и 8 пиков:

$$p_0 = 0.00308487376484546$$

и

$$p_{Ag} = 0.00308487376484547$$

и для 7 и 5 пиков:

$$p_0 = 0.02092375812538343$$

и

$$p_{Ag} = 0.0209375812538344$$

можно оценить до 10^{-17} .

Более высокую точность не дает ни один из исследуемых методов.

Для совершенствования предложенного метода необходимо построение и решение системы дифференциальных уравнений с количеством неизвестных параметров более двух при дифференцировании совместно по двум переменным, оценка точности идентификации наночастиц серебра на текстильных материалах при использовании многомерного дифференцирования с исследованием двух и более пиков рамановского спектра.

Список литературы

1. Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Родионов В.И., Соколовский Р.И., Федосеев А.И. Влияние включений наночастиц серебра в текстильные материалы на их теплофизические свойства // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 5 (371). С. 52–56.
2. Хамматова В.В. Изготовление экспериментальных образцов наномодифицированных текстильных материалов, влияющих на прочность одежды специального назначения // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. № 2 (362). С. 59–65.
3. Хамматова В.В., Разумеев К.Э. Проведение исследований микроструктуры образцов наномодифицированных текстильных материалов для специальной одежды методами микроскопии // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. № 5 (365). С. 84–89.
4. Kovalenko A.V., Plakhtii Ye.G., Khmelenko O.V. Research of Photoluminescence Spectra of ZnSXSeI – X:Mn Nanocrystals Obtained by Method of Self-propagating High-temperature Synthesis. Journal of Nano- and Electronic Physics. 2019. vol. 11. no 4. P. 04031-1 – 04031-5.
5. Carina I.C. Crucho, Barros M.T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. Materials Science and Engineering C. 2017. V. 80. P. 771–784.
6. Емельянов В.М., Добровольская Т.А., Емельянов В.В., Бутов К.В. Распознавание наночастиц серебра на текстильных материалах по поляризационным рамановским спектрам на основе проведения векторно-матричного моделирования // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 9–1. С. 41–45.
7. Emelyanov V.M., Dobrovolskaya T.A., Emelyanov V.V. Multidimensional system of equations with XY-Y differentiation of probability densities p_0 - p_1 for identification of gold nanoparticles. Biointerface Research in Applied Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 6. P. 3652–3656.