УДК 004.94:515.145.256:67.03

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ НА НИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА

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

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

В статье приведены результаты математической обработки рамановских поляризационных спектров полиэфирных волокон при нанесении на них наночастиц серебра, золота. При этом, для увеличения точности, цифровые данные для получения рамановских спектрограмм текстильных материалов при нанесении на них наночастиц серебра, золота снимались при поляризации луча вдоль и поперек волокон, в трех повторностях. Аналитический вид фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм в работе представлен математической моделью, которая была получена регрессией с использованием нескольких отрезков полинома, реализуемой комбинацией встроенных функций программы Mathcad. Для разработки данной математической модели рамановских спектров и выделения фоновой составляющей в работе предложен алгоритм и программная реализация математического метода в математическом редакторе MathCad Edition 14.

Ключевые слова: математическое моделирование, полиэфирное волокно, наночастицы коллоидного серебра, золота, рамановские спектры, поляризационные характеристики рамановской спектроскопии, алгоритм, программная реализация

COMPUTER MODELING OF RAMAN TEXTILE MATERIALS SPECIES WITH THE APPLICATION OF SILVER, GOLD NANOPARTICLE

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

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

The results of mathematical processing of Raman polarization spectra of polyester fibers are presented in the article when silver, gold nanoparticles are deposited on them. At the same time, to increase accuracy, digital data for obtaining Raman spectrograms of textile materials when silver, gold nanoparticles were deposited on them were taken with polarization of the beam along and across the fibers, in triplicates. The analytical form of the background luminescent components of the spectrograms in the work is represented by a mathematical model that was obtained by regression using several segments of the polynomial realized by a combination of the built-in functions of the Mathcad program. To develop this mathematical model of Raman spectra and isolate the background component, the algorithm and software implementation of the mathematical method in the mathematical editor MathCad Edition 14 is proposed.

Keywords: mathematical modeling, polyester fiber, colloidal silver nanoparticles, gold, Raman spectra, polarization characteristics of Raman spectroscopy, algorithm, software implementation

Одним из инновационных направлений развития легкой промышленности является внедрение нанотехнологий. Некоторые вопросы разработки наномодифицированных материалов и изделий из них отражены в работах [1–3]. Актуальность работы обусловлена тем, что оценить наличие наночастиц на поверхности текстильных материалов и тем более определить их принадлежность к серебру или золоту трудно из-за их малого количества [4–5]. Решение данной проблемы возможно при применении многомерных методов оценки достоверности по поляризационным характеристикам и составляющим рамановских спектров.

Математическая обработка рамановских спектрограмм возможна только при использовании информационных технологий, современных прикладных программных продуктов, обеспечивающих обработку большого массива данных с высокой точностью.

Цель работы – разработка алгоритма и программной реализации математического моделирования рамановских спектров наномодифицированных текстильных материалов.

Материалы и методы исследования

Для реализации поставленной цели разработана программа проведения исследований, которая включает следующие этапы:

1. Обработка материалов наночастицами серебра, золота.
2. Получение рамановских спектров текстильных материалов.
3. Математическая обработка полученных рамановских спектрограмм.
4. Разработка компьютерной реализации математической модели рамановских спектров.

При проведении эксперимента выбраны полиэфирные (ПЭ) волокна, на которые были нанесены наночастицы серебра из коллоидного раствора наночастиц серебра АgБион – 2 (ТУ 2499-003-44471019-2006, концерн «Наноиндустрия»), а также наночастицы золота из коллоидного раствора наночастиц золота (ТУ 9154-001-93099853-06 НПО БИОТЕСТ).

Измерения были проведены на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) с конфокальным рамановским и флюоресцентным спектрометром OmegaScope™ – в региональном центре нанотехнологий Юго-Западного государственного университета. На каждом образце были проведены измерения с поляризацией лазерного луча вдоль и поперек волокон. Перевод рамановских спектрограмм из программы Spekwin32 в Mathcad осуществлялся через Excel compatible ASCII. В результате были получены 751 цифровое значение параметров рамановских спектрограмм наночастиц серебра и золота. На рис. 1 представлены выборочные фрагменты 16 цифровых значений параметров рамановских спектрограмм (для l = 496..511). При этом на рис. 1, а – для наночастиц серебра при поляризации луча вдоль волокон в первой серии экспериментов, на рис. 1, б – для наночастиц золота при поляризации луча поперек волокон в первой серии экспериментов. В представленных матрицах цифровых параметров столбец 0 соответствует волновым числам спектрограммы, столбец 1 – интенсивности спектра. На основании цифровых значений в программе Mathcad построены рамановские спектрограммы. На рис. 2 представлены рамановские спектрограммы для всех 751 цифровых значений (l = 0..750), снятые в трех сериях экспериментов. На рис. 2, а – для наночастиц серебра с поляризацией луча вдоль волокон, на рис. 2, б – для наночастиц серебра с поляризацией луча поперек волокон.

Из рис. 2 видно, что наблюдается значительное отклонение спектрограмм от оси x, на основании чего можно сделать вывод, что в спектрограммах присутствует фоновая люминесцентная составляющая, которую необходимо учесть при обработке спектров [6–7]. Для этого была произведена оцифровка фоновых составляющих по 26 точкам и получены соответствующие матрицы для наночастиц серебра: Af1-Af3 – с поляризацией вдоль волокон; Af4-Af6 – с поляризацией поперек волокон и для наночастиц золота: AfAu1-AfAu3 – с поляризацией вдоль волокон; AfAu1-AfAu3 – с поляризацией поперек волокон.

Аналитический вид фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм в работе представлен математической моделью (1), которая была получена регрессией с использованием нескольких отрезков полинома, реализуемой комбинацией встроенных функций программы Mathcad loess и interp:

$$A(t):=interp(loess(X,Y,k), X,Y,t), \qquad (1)$$

где s:= loess(X,Y,k) – вектор коэффициентов для построения аппроксимирующего полинома второй степени; interp(s,X,Y,t) – результат полиномиальной регрессии; X – вектор значений аргумента; Y – вектор значений функции; k – параметр, определяющий размер отрезков полиномов; t – значение аргумента, при котором вычисляется интерполирующая функция.

При реализации данного метода в системе Mathcad предложена следующая программная реализация в общем виде:

$$X_{ii}:=Af_{ii,0}\ Y_{ii}:=Af_{ii,1}$$

$$k:=0.3$$

$$s:=loess(X,Y,k)$$

$$A(t):=interp(s,X,Y,t). \qquad (2)$$

EE1Ag =

	0	1
496	$3.118\cdot10^3$	$1.257\cdot10^3$
497	$3.111\cdot10^3$	$1.266\cdot10^3$
498	$3.103\cdot10^3$	$1.272\cdot10^3$
499	$3.095\cdot10^3$	$1.305\cdot10^3$
500	$3.087\cdot10^3$	$1.331\cdot10^3$
501	$3.08\cdot10^3$	$1.389\cdot10^3$
502	$3.072\cdot10^3$	$1.461\cdot10^3$
503	$3.064\cdot10^3$	$1.565\cdot10^3$
504	$3.057\cdot10^3$	$1.593\cdot10^3$
505	$3.049\cdot10^3$	$1.56\cdot10^3$
506	$3.041\cdot10^3$	$1.514\cdot10^3$
507	$3.034\cdot10^3$	$1.453\cdot10^3$
508	$3.026\cdot10^3$	$1.418\cdot10^3$
509	$3.018\cdot10^3$	$1.4\cdot10^3$
510	$3.011\cdot10^3$	$1.396\cdot10^3$
511	$3.003\cdot10^3$	...

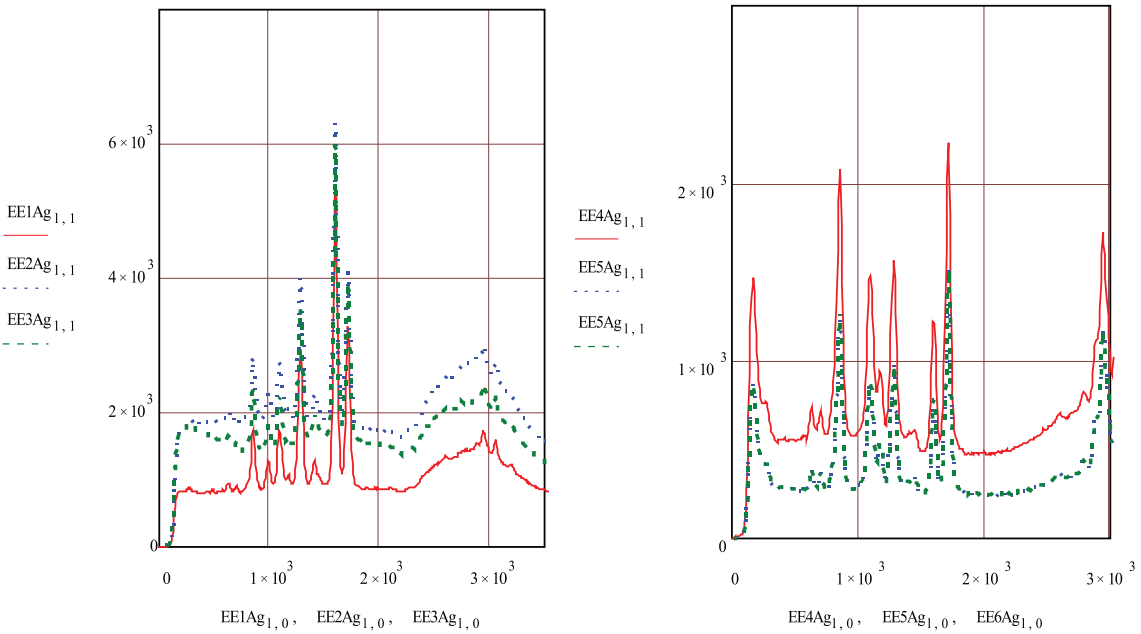
а

EE4Au =

	0	1
496	$3.118\cdot10^3$	288.75
497	$3.111\cdot10^3$	294.46
498	$3.103\cdot10^3$	303.85
499	$3.095\cdot10^3$	327.46
500	$3.087\cdot10^3$	354.78
501	$3.08\cdot10^3$	425.87
502	$3.072\cdot10^3$	538.57
503	$3.064\cdot10^3$	713.73
504	$3.057\cdot10^3$	864.04
505	$3.049\cdot10^3$	891.23
506	$3.041\cdot10^3$	787.19
507	$3.034\cdot10^3$	627.35
508	$3.026\cdot10^3$	491.06
509	$3.018\cdot10^3$	414.07
510	$3.011\cdot10^3$	379.79
511	$3.003\cdot10^3$	...

б

Рис. 1. Цифровые значения рамановских спектрограмм наночастиц серебра, золота



а *б*

Рис. 2. Спектрограммы рамановского комбинационного рассеяния света

В данном случае в качестве аргумента X выступают значения волновых чисел из столбца 0 матриц Af, полученных в результате оцифровки спектрограмм, а в качестве аргумента Y – значения интенсивности из столбца 1 матриц Af, полученных в результате оцифровки спектрограмм. Данную программу необходимо применить для всех спектров, полученных в работе.

Для программной реализации предложенного метода был составлен алгоритм проведения математического моделирования составляющих рамановских спектров, представленный на рис. 3.

Особенностью алгоритма, представленного на рис. 3, является наличие циклических вычислений для определения коэффициентов полиномиальной модели. Для решения данной задачи можно использовать встроенный язык программирования системы Mathcad, в котором имеется оператор цикла for.

Программная реализация циклического вычисления корней уравнения с использованием функции loess имеет вид

$$
\begin{aligned}
s := \;& X \leftarrow X \\
& Y \leftarrow Y \\
& k1 \leftarrow 0.3 \\
& n \leftarrow \mathrm{cols}(X) - 1 \\
& \text{for } j \in 0..n \\
& \quad ss1^{\langle j \rangle} \leftarrow \mathrm{loess}\left(X^{\langle j \rangle}, Y^{\langle j \rangle}, k1\right) \\
& ss1
\end{aligned}
$$

Программная реализация алгоритма в программе Mathcad реализована при проведении моделирования рамановских спектров полиэфирных волокон при нанесении на них наночастиц серебра, золота.

Результаты исследования и их обсуждение

Для анализа результатов математического моделирования фоновых составляющих рассмотрим выборочные графические зависимости, представленные на рис. 4. На рис. 4, а, изображены экспериментальная зависимость $Y1_{ii}$ от $X1_{ii}$ значений фоновых составляющих спектрограмм с наночастицами серебра при поляризации вдоль волокон, полученных в результате оцифровки по 26 точкам, и теоретическая зависимость $A1(X1_{ii})$ от $X1_{ii}$ значений фоновых составляющих спектрограмм с наночастицами серебра при поляризации вдоль волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 26 точкам. На рис. 4, б, изображены экспериментальная зависимость $Y6_{ii}$ от $X6_{ii}$ значений фоновых составляющих спектрограмм с наночастицами серебра при поляризации поперек волокон, полученных в результате оцифровки по 26 точкам, и теоретическая зависимость $A6(X6_{ii})$ от $X6_{ii}$ значений фоновых составляющих спектрограмм с наночастицами серебра при поляризации поперек волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 26 точкам.

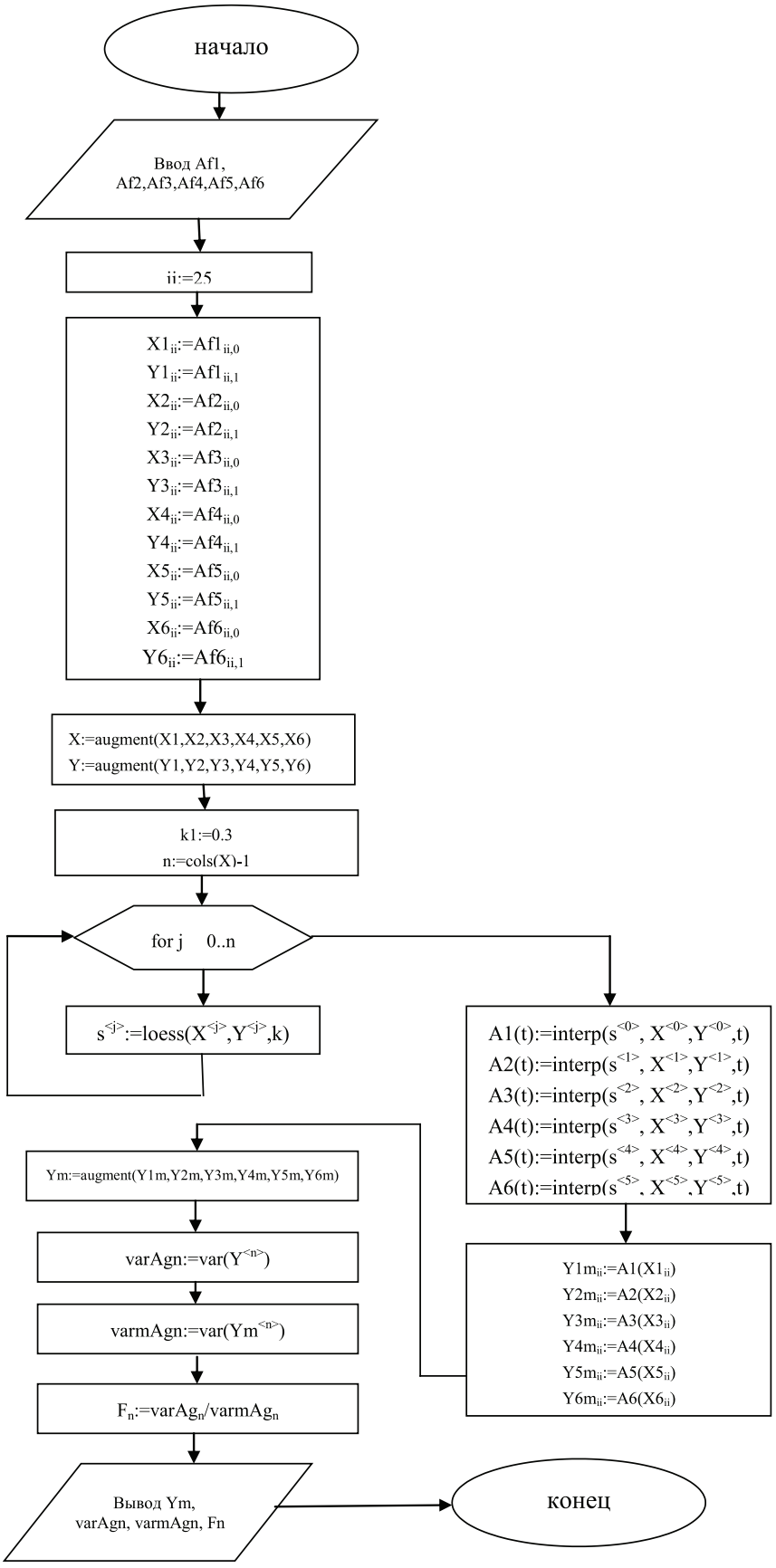
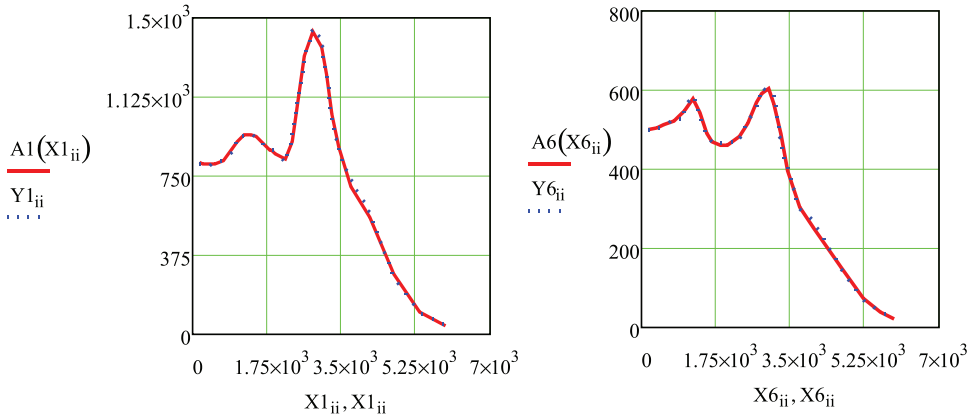
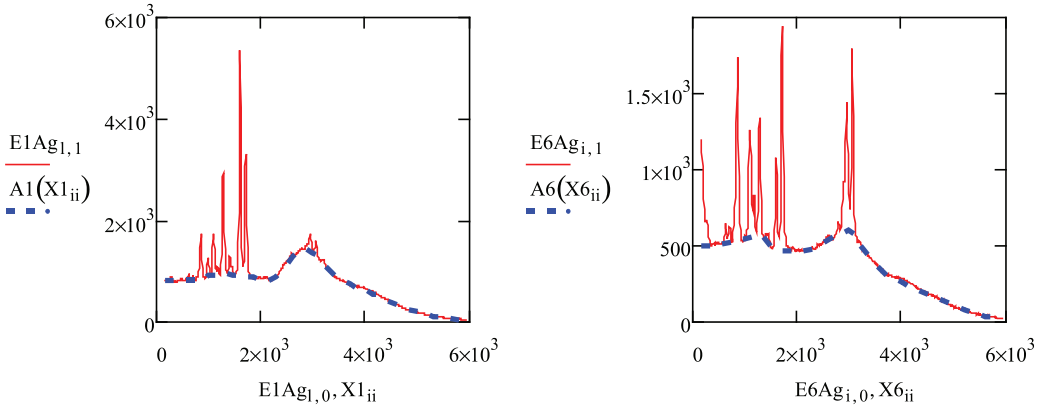


Рис. 3. Алгоритм проведения математического моделирования



а *б*

Рис. 4. Фоновые люминесцентные составляющие рамановских спектрограмм



а *б*

Рис. 5. Совместные графические данные смоделированных фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм и начальных спектрограмм

Совмещение смоделированных фоновых люминесцентных составляющих с рамановским спектром представлено на рис. 5. Соответственно для спектров с наночастицами серебра с поляризацией вдоль волокон (рис. 5, а) и поперек волокон (рис. 5, б). Визуальный анализ показывает достаточно высокую точность аппроксимации.

Универсальность предложенной математической модели (2) заключается в том, что в зависимости от подставляемого аргумента t в выражение A(t) можно моделировать различное число значений. Так, при использовании в качестве аргумента t в данной модели реального количества экспериментальных значений параметров спектрограмм (в нашем случае 751) можно смоделировать также 751 значение параметров фоновых составляющих. Таким образом, используя предложенную в работе математическую модель по 26 исходным значениям, были смоделированы параметры фоновых составляющих по реальному количеству данных равных 751. При этом использованы следующие обозначения параметров:

– значения интенсивности фоновой составляющей спектрограммы с наночастицами серебра при поляризации вдоль ($A1(X1_{ii})$, $A2(X2_{ii})$, $A3(X3_{ii})$) поперек ($A4(X4_{ii})$, $A5(X5_{ii})$, $A6(X6_{ii})$) волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 26 точкам в первой – третьей повторности соответственно;

– значение интенсивности фоновой составляющей спектрограммы с наноча-

стицами серебра при поляризации вдоль (A1($E1Ag_{i,0}$), A2($E2Ag_{i,0}$), A3($E3Ag_{i,0}$)) и поперек (A4($E4Ag_{i,0}$), A5($E5Ag_{i,0}$), A6($E6Ag_{i,0}$)) волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 751 точке в первой – третьей повторности соответственно;

– значение интенсивности фоновой составляющей спектрограммы с наночастицами золота при поляризации вдоль (A1Au($XAu1_{ii}$), A2Au($XAu2_{ii}$), A3Au($XAu3_{ii}$)) и поперек (A4Au($XAu4_{ii}$), A5Au($XAu5_{ii}$), A6Au($XAu6_{ii}$)) волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 26 точкам в первой – третьей повторности соответственно;

– значение интенсивности фоновой составляющей спектрограммы с наночастицами золота при поляризации вдоль (A1Au($E1Au_{i,0}$), A2Au($E2Au_{i,0}$), A3Au($E3Au_{i,0}$)) и поперек (A4Au($E4Au_{i,0}$), A5Au($E5Au_{i,0}$), A6Au($E6Au_{i,0}$)) волокон, полученных по результатам моделирования по модели (2) по 751 точке в первой – третьей повторности соответственно.

Адекватность полученных математических моделей была проверена по критерию Фишера и представлена в таблице.

Проверка математических моделей на адекватность

Параметры	Расчетное значение F_R	Табличное значение F_t
A1($X1_{ii}$)	1,012	1,96
A2($X2_{ii}$)	1,019	
A3($X3_{ii}$)	1,012	
A4($X4_{ii}$)	1,003	
A5($X5_{ii}$)	1,001	
A6($X6_{ii}$)	1,003	
A1Au($XAu1_{ii}$)	1,002	
A2Au($XAu2_{ii}$)	1,002	
A3Au($XAu3_{ii}$)	1,012	
A4Au($XAu4_{ii}$)	1,001	
A5Au($XAu5_{ii}$)	1,006	
A6Au($XAu6_{ii}$)	1,002	

В результате можно констатировать, что математические модели фоновых составляющих, реализованные в программе Matchcad, являются адекватными.

Выводы

1. С учетом большого разброса значений информационных параметров при идентификации наночастиц серебра и золота на текстильных материалах предложен метод математической обработки параметров фоновых флюоресцирующих составляющих спектрограмм с информационной неопределенностью при принятии решения о наличии наночастиц.

2. Сложность проведения математической обработки спектрограмм возникает в том, что оцифровка фоновой составляющей производится по 26 точкам с параметром X_{ii}, а данных в спектре $E_{j,j}$ при i = 0…750, поэтому возникает необходимость специального математического моделирования фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм.

3. Фоновая составляющая выделена математическим моделированием данных по многомерной регрессии по 26 точкам с последующей интерполяцией и приближением к исходной спектрограмме с количеством точек i = 0…750.

Таким образом, в работе разработана математическая модель фоновых составляющих рамановских спектрограмм при аппроксимации массива данных отрезками нескольких полиномов и реализована программная реализация данного метода в системе Mathcad.

Список литературы

1. Гольдаде В.А., Грищенкова В.А., Кудрявцева Т.Н., Пинчук Л.С. Инновационные текстильные материалы с использованием наномодифицированных полиэфирных волокон со специальными свойствами [Электронный ресурс] // Технический текстиль. – 2009. – № 19. – Режим доступа: http://rustm.net/catalog/article/1475.html.

2. Крылов А.Л., Кудрявцева Т.Н., Грищенкова В.А. Инновационные текстильные изделия со специальными свойствами на основе наномодифицированных методом крейзинга полиэфирных волокон // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (Smartex). – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 110–116.

3. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды / Г.Е. Кричевский. – М.: Известия, 2011. – 526 с.

4. Schedin F., Lidorikis E., Lombardo A., Kravets V.G., Geim A.K., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Ferrari A.C. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene. URL: http://www-g.eng.cam.ac.uk/nms/publications/pdf/Schedin_Arxiv_2010.

5. Jin Wang, Ling Tao Kong, Zheng Guo, Jing Yao Xu, Jin Huai Liu. Synthesis of novel decorated one-dimensional gold nanoparticle and its application in ultrasensitive detection of insecticide// Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – Issue 25. P. 5271–5279. URL: http://www.rsc.org/Publishing/Journals/jm/index.asp

6. 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.

7. 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. – № 10–15. – С. 3310–3315.