

ПРОВЕДЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОГРАММ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН ПРИ НАНЕСЕНИИ НА НИХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

¹Емельянов В.М., ¹Добровольская Т.А., ¹Емельянов В.В., ¹Орлов Е.Ю.

¹ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет», Курск, Россия (305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94), e-mail: dobtatiana74@mail.ru

Проведен анализ рамановских спектрограмм полиэфирных волокон, обработанных и необработанных наночастицами золота. Установлено различие в интенсивности рамановских спектров образцов с наночастицами золота и без них. Разработана методика математического моделирования составляющих рамановских спектров, на основании которой были построены аналитические модели фоновых люминесцентных составляющих и произведено математическое вычитание фоновых составляющих из исходных спектрограмм. Соответственно, были получены спектрограммы без учета фоновой составляющей. Проведено разложение полученных рамановских спектрограмм без учета фоновых люминесцентных составляющих на информативные пики. Осуществлено математическое моделирование пиков спектров полиэфирных волокон и предложены критерии оценки точности при моделировании параметров. В результате представлены рекомендации для разработки методики контроля наночастиц золота на поверхности полиэфирных волокон при повышении достоверности.

Ключевые слова: полиэфирное волокно, наночастицы золота, рамановские спектры, математическое моделирование, фоновые люминесцентные составляющие, достоверность контроля.

CARRYING OUT MATHEMATICAL MODELING OF COMPONENTS THE RAMAN SPECTROGRAMS OF POLYESTER FIBERS WHEN DRAWING NANOPARTICLES OF GOLD ON THEM

¹Emelyanov V. M., ¹Dobrovolskaya T.A., ¹Emelyanov V. V., ¹Orlov E.Y.

¹Southwest State University, Kursk, Russia (305040, Kursk, to st. is 50 years of October, 94), e-mail: dobtatiana74@mail.ru

The analysis of the Raman spectrograms of the polyester fibers processed and raw by nanoparticles of gold is carried out. Distinction in intensity of the Raman ranges of samples with nanoparticles of gold and without them is established. The technique of mathematical modeling of making Raman ranges on the basis of which analytical models of background luminescent components were constructed is developed and mathematical subtraction of background components from initial spectrograms is made. Spectrograms without a background component were respectively received. Decomposition of the received Raman spectrograms without background luminescent components on informative peaks is carried out. Mathematical modeling of peaks of ranges of polyester fibers is carried out and criteria of an assessment of accuracy are offered when modeling parameters. Recommendations for development of a technique of control of nanoparticles of gold on a surface of polyester fibers are as a result submitted at reliability increase.

Keywords: polyester fiber, gold nanoparticles, the Raman ranges, mathematical modeling, background luminescent components, reliability of control.

Введение

Применение современных методов обработки, повышение требований к качеству продукции легкой промышленности привели к необходимости создания наноструктурированных текстильных материалов. Наиболее перспективными являются материалы, в поверхностную структуру которых введены наночастицы золота вследствие их особых свойств. Поэтому имеются основательные предпосылки для разработки технологического процесса нанесения наночастиц золота на текстильные материалы с целью увеличения срока службы металлизированных материалов. Для создания процесса

управления технологическим режимом обработки материала коллоидным раствором золота необходимо построить математическую модель, характеризующую данное явление. Моделирование процессов подбора технологических режимов в текстильном производстве характеризуется некоторыми трудностями, обусловленными технологическими особенностями обработки.

Цель работы: разработка метода построения математической модели составляющих рамановских спектрограмм текстильных материалов при нанесении на них наночастиц золота для создания автоматизированной системы технологической подготовки производства.

Материал и методы исследования

Для обеспечения контроля наличия малого количества наночастиц золота на полиэфирных (ПЭ) волокнах необходимо применить рамановский спектрометр с последующим выделением информативных спектральных составляющих. При этом необходимо учесть физический эффект гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) [1-2], который позволяет значительно усилить сигнал от составляющих рамановского спектра в несколько раз именно при присутствии наночастиц золота.

При проведении эксперимента выбраны ПЭ волокна, на которые были нанесены наночастицы золота из коллоидного раствора (ТУ 9154-001-93099853-06 НПО БИОТЕСТ). Получены следующие виды образцов волокон: образцы 0 – без наночастиц; образцы 3, 4 и 5 – с наночастицами золота. Образец 3 – с наночастицами 5,5 нм высушен в сушильном шкафу; образец 4 – с наночастицами 10 нм высушен в естественных условиях; образец 5 – с наночастицами 10 нм высушен в сушильном шкафу. Для сравнения были приведены измерения на волокнах без обработки и с обработкой материала наночастицами золота на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) с конфокальным рамановским и флюоресцентным спектрометром OmegaScore™ -.

Результаты исследования и их обсуждение

После перевода цифровой части рамановских спектрограмм из программы Spekwin32 в Mathcad получены матрицы с цифровыми составляющими рамановских спектров E, E3, E4, E5 для образцов 0 и 3,4,5 соответственно. Ниже для примера представлены матрицы E без наночастиц и E3 с наночастицами золота в формате Mathcad. В первых столбцах приведены волновые числа ($E_{3i,0}$, $E_{4i,0}$, $E_{5i,0}$, $E_{i,0}$), во вторых – интенсивность рамановского спектра ($E_{3i,1}$, $E_{4i,1}$, $E_{5i,1}$, $E_{i,1}$). На рис.1 представлены полученные спектрограммы. Анализ показывает, что интенсивность спектрограмм волокон, обработанных наночастицами золота (E3, E4, E5), гораздо выше, чем у образцов, необработанных наночастицами (E).

	0	1
0	$5.331 \cdot 10^3$	96.532
1	$5.331 \cdot 10^3$	86.264
2	$5.332 \cdot 10^3$	71.541
3	$5.332 \cdot 10^3$	78.42
4	$5.333 \cdot 10^3$	83.164
5	$5.333 \cdot 10^3$	83.315
6	$5.334 \cdot 10^3$	44.598
7	$5.334 \cdot 10^3$	99.373
8	$5.335 \cdot 10^3$	115.28
9	$5.335 \cdot 10^3$	123.439
10	$5.335 \cdot 10^3$	136.114
11	$5.336 \cdot 10^3$	171.56
12	$5.336 \cdot 10^3$	143.567
13	$5.337 \cdot 10^3$	136.368
14	$5.337 \cdot 10^3$	129.169
15	$5.338 \cdot 10^3$...

	0	1
0	$5.331 \cdot 10^3$	175.276
1	$5.331 \cdot 10^3$	172.216
2	$5.332 \cdot 10^3$	156.832
3	$5.332 \cdot 10^3$	141.845
4	$5.333 \cdot 10^3$	144.436
5	$5.333 \cdot 10^3$	147.028
6	$5.334 \cdot 10^3$	134.854
7	$5.334 \cdot 10^3$	194.223
8	$5.335 \cdot 10^3$	194.755
9	$5.335 \cdot 10^3$	179.731
10	$5.335 \cdot 10^3$	245.799
11	$5.336 \cdot 10^3$	212.86
12	$5.336 \cdot 10^3$	223.14
13	$5.337 \cdot 10^3$	287.797
14	$5.337 \cdot 10^3$	286.052
15	$5.338 \cdot 10^3$...

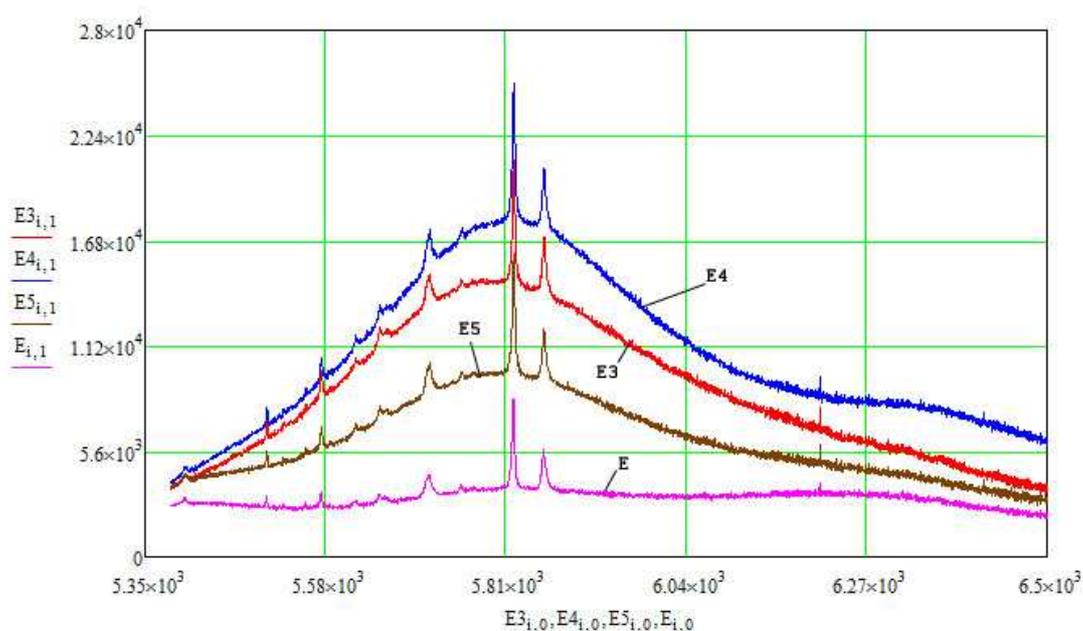


Рис. 1. Спектрограммы рамановского комбинационного рассеяния света ПЭ волокна

Из рис. 1 видно, что на спектрограммах присутствует фоновая люминесцентная составляющая, которую необходимо учесть при обработке спектров. Следует произвести оцифровку этих фоновых составляющих [3-5]. В результате были получены матрицы A_1 , A_3 , A_4 , A_5 , представляющие собой координаты фоновых составляющих. Для примера представлены матрицы A_1 и A_3 , представляющие собой оцифрованный вид фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм в формате Mathcad для образцов 0 и 3 без наночастиц и с наночастицами золота.

	0	1
0	$5.366 \cdot 10^3$	$2.556 \cdot 10^3$
1	$5.381 \cdot 10^3$	$2.623 \cdot 10^3$
2	$5.413 \cdot 10^3$	$2.721 \cdot 10^3$
3	$5.482 \cdot 10^3$	$2.563 \cdot 10^3$
4	$5.538 \cdot 10^3$	$2.438 \cdot 10^3$
5	$5.596 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$
6	$5.642 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$
7	$5.671 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$
8	$5.698 \cdot 10^3$	$3.306 \cdot 10^3$
9	$5.735 \cdot 10^3$	$3.328 \cdot 10^3$
10	$5.79 \cdot 10^3$	$3.357 \cdot 10^3$
11	$5.935 \cdot 10^3$	$3.204 \cdot 10^3$
12	$6.005 \cdot 10^3$	$3.08 \cdot 10^3$
13	$6.073 \cdot 10^3$	$3.008 \cdot 10^3$
14	$6.102 \cdot 10^3$	$3.025 \cdot 10^3$
15	$6.196 \cdot 10^3$...

	0	1
0	$5.366 \cdot 10^3$	$3.31 \cdot 10^3$
1	$5.38 \cdot 10^3$	$3.43 \cdot 10^3$
2	$5.407 \cdot 10^3$	$4.02 \cdot 10^3$
3	$5.438 \cdot 10^3$	$4.639 \cdot 10^3$
4	$5.441 \cdot 10^3$	$4.7 \cdot 10^3$
5	$5.474 \cdot 10^3$	$5.41 \cdot 10^3$
6	$5.482 \cdot 10^3$	$5.57 \cdot 10^3$
7	$5.499 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$
8	$5.514 \cdot 10^3$	$6.39 \cdot 10^3$
9	$5.55 \cdot 10^3$	$7.23 \cdot 10^3$
10	$5.567 \cdot 10^3$	$8.14 \cdot 10^3$
11	$5.583 \cdot 10^3$	$8.61 \cdot 10^3$
12	$5.59 \cdot 10^3$	$8.7 \cdot 10^3$
13	$5.631 \cdot 10^3$	$1.031 \cdot 10^4$
14	$5.663 \cdot 10^3$	$1.168 \cdot 10^4$
15	$5.671 \cdot 10^3$...

Аналитический вид фоновых люминесцентных составляющих спектрограмм представлен математическими моделями 1-4, которые были получены регрессией с использованием нескольких отрезков полинома, реализуемой комбинацией встроенных функций программы Mathcad loess и interp:

$$\begin{aligned}
 X_{ii} &= A1_{ii,0} & Y_{ii,1} &= A1_{ii,1} \\
 k1 &= 0.3 \\
 s1 &= \text{loess}(X, Y, k1) \\
 A1(t) &= \text{interp}(s1, X, Y, t) \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X3_{ii} &= A_3_{ii,0} & Y3_{ii,1} &= A_3_{ii,1} \\
 k1 &= 0.3 \\
 s_3 &= \text{loess}(X3, Y3, k1) \\
 A_3(t) &= \text{interp}(s_3, X3, Y3, t) \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X4_{ii} &= A4_{ii,0} & Y4_{ii,1} &= A4_{ii,1} \\
 k1 &= 0.3 \\
 s_4 &= \text{loess}(X4, Y4, k1) \\
 A_4(t) &= \text{interp}(s_4, X4, Y4, t) \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X5_{ii} &= A_5_{ii,0} & Y5_{ii,1} &= A_5_{ii,1} \\
 k1 &= 0.3 \\
 s_5 &= \text{loess}(X5, Y5, k1) \\
 A_5(t) &= \text{interp}(s_5, X5, Y5, t) \quad (4)
 \end{aligned}$$

Проведенное математическое моделирование дает возможность математического вычитания из начального спектра фоновых составляющих (рис. 2а). В соответствии с моделями (1-4), были получены спектры без учета фоновых составляющих для всех образцов и определены коэффициенты различия интенсивности спектров ПЭ волокон без наночастиц и с наночастицами золота. Так, интенсивность спектров с наночастицами золота больше интенсивности без наночастиц для образца 3 – в 2,49 раза; образца 4 – в 2,82 раза; образца 5 – в 2.46 раза.

Осуществим разложение полученных спектрограмм на информативные пики. Проведем нормировку спектральных составляющих относительно пика с наибольшей интенсивностью $E_{i,0} = 5820 \text{ см}^{-1}$ спектра ПЭ волокна (рис. 2б, линия 1).

Математическое моделирование параметров пиков спектров волокон в программе Matcad выполнено с использованием функции $\text{dnorm}(E, M, \sigma)$, где E – значение волновых чисел рамановских спектров, M – математическое ожидание, σ – среднее квадратическое отклонение. Выражениями 5-8 представлены результаты моделирования без наночастиц золота и с наночастицами золота. При этом значения M, Y и σ определялись с использованием функции Trace в программе Matcad.

$$M \square 5819.62$$

$$Y \square 4741.8$$

$$\sigma \square 1.5$$

$$YY00_i \square \text{dnorm}(E_{i,0}, M, \sigma)$$

$$Y00 \square YY00 \cdot Y \quad (5)$$

$$M3 \square 5820.235$$

$$Y3 \square 6696.7$$

$$\sigma3 \square 1.5$$

$$YY003_i \square \text{dnorm}(E_{3i,0}, M3, \sigma3)$$

$$Y003 \square YY003 \cdot Y3 \quad (6)$$

$$M4 \square 5820.24$$

$$Y4 \square 7580.3$$

$$\sigma \square 1.5$$

$$Y004_i \square \text{dnorm}(E_{4i,0}, M4, \sigma4)$$

$$Y004 \square YY004 \cdot Y4 \quad (7)$$

$$M5 \square 5820.143$$

$$Y5 \square 6618.5$$

$$\sigma5 \square 1.5$$

$$Y005_i \square \text{dnorm}(E_{5i,0}, M5, \sigma5)$$

$$Y005 \square YY005 \cdot Y5 \quad (8)$$

Графические результаты моделирования представлены на рис. 2б (линия 2).

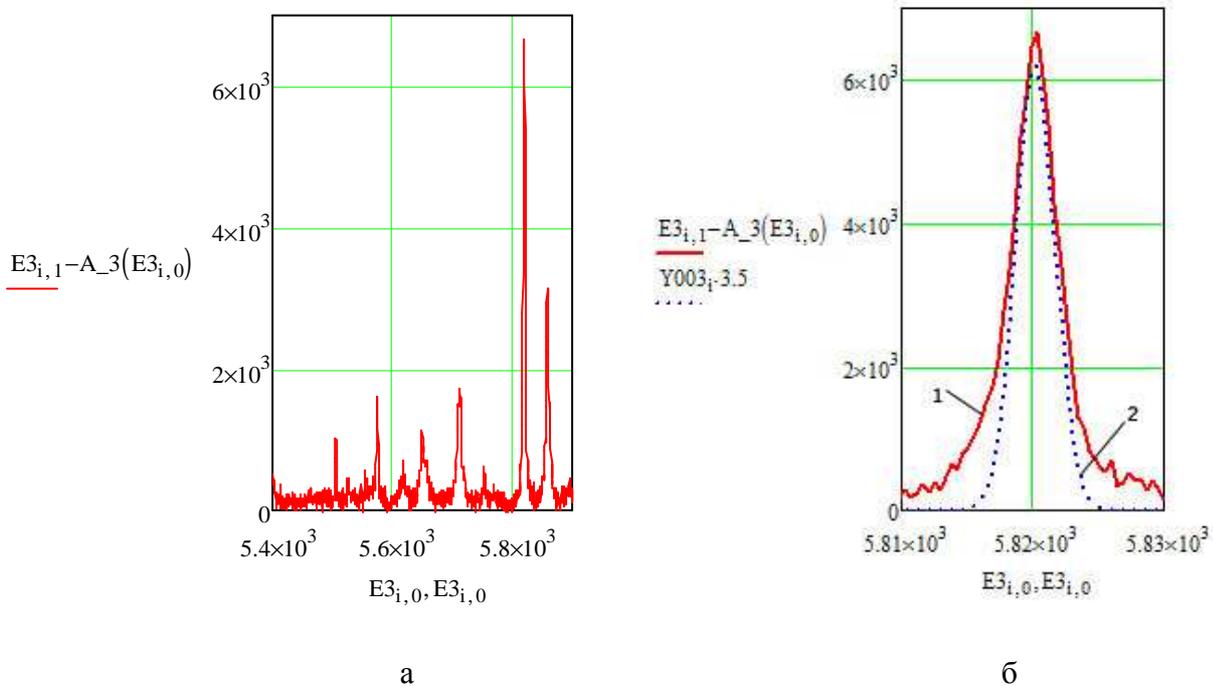


Рис. 2. Графические результаты моделирования рамановских спектрограмм: а – спектрограмма ПЭ волокна без учета фоновых составляющих; б – графики пиков спектров в диапазоне $E_{3i,0} = 5810 - 5830 \text{ см}^{-1}$ и их математические модели.

Анализ рис. 2б показывает, что полученная по результатам моделирования кривая нормального распределения 2 достаточно точно описывает основную часть пика (линия 1), но имеются значительные отклонения на хвостах пика.

В качестве критерия оценки точности при моделировании параметров выбран минимум положительных значений разности:

$$E0E_{i,1} \square E_{i,1} - A1(E_{i,0}) - Y00_{i,1} \cdot 3.7 \Rightarrow \min, \quad (9)$$

$$E0E_{3i,1} \square E_{3i,1} - A_3(E_{3i,0}) - Y003_{i,1} \cdot 3.5 \Rightarrow \min, \quad (10)$$

$$E0E_{4i,1} \square E_{4i,1} - A_4(E_{4i,0}) - Y004_{i,1} \cdot 3.65 \Rightarrow \min, \quad (11)$$

$$E0E_{5i,1} \square E_{5i,1} - A_5(E_{5i,0}) - Y005_{i,1} \cdot 3.6 \Rightarrow \min, \quad (12)$$

На рис. 3а представлены график оценки точности параметров (линия 3). Анализ графика показал, что наблюдаются два выраженных пика, которые также можно описать кривыми нормального распределения. Проведем математическое моделирование пиков полученной кривой.

$$M3_01 \square 5816.4$$

$$Y3_01 \square 1213$$

$$\sigma3_01 \square 1.6$$

$$YY003_01_i \square \text{dnorm}(E_{3i,0}, M3_01, \sigma3_01)$$

$$Y003_01_i \square YY003_01_i \cdot Y3_01 \quad (13)$$

$$M3_02 \square 5823.9$$

$$Y3_02 \square 654.5$$

$$\sigma3_02 \square 1.7$$

$$YY003_02_i \square \text{dnorm}(E_{3i,0}, M3_02, \sigma3_02)$$

$$Y003_02_i \square YY003_02_i \cdot Y3_02 \quad (14)$$

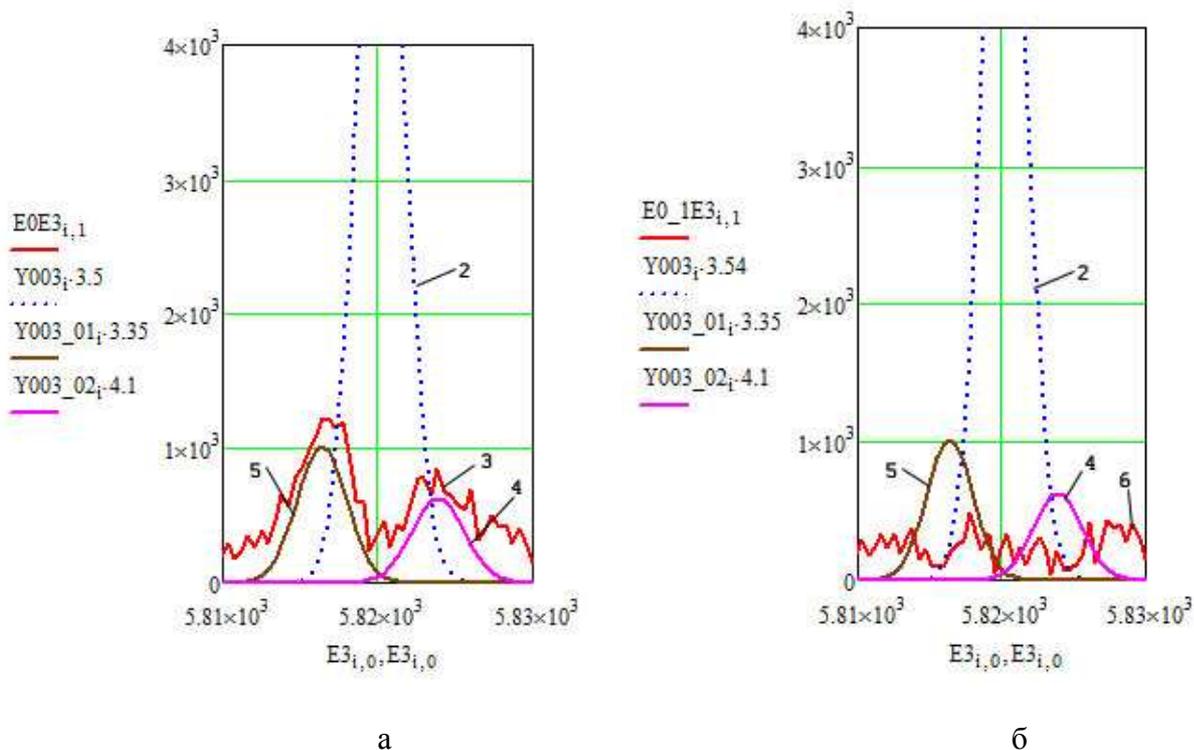


Рис. 3. Графики оценки точности параметров пиков рамановских спектров в диапазоне $E_{3i,0} = 5810 - 5830 \text{ cm}^{-1}$ и их математические модели

На рис 3а показаны смоделированные кривые нормального распределения (линии 4,5) по моделям (13-14), описывающие остаточные пики. На следующем этапе была проведена оценка точности полученных результатов моделирования:

$$E0_1E3_{i,1} \square E0E3_{i,1} - Y003_01_{i \cdot 3.35} - Y003_02_{i \cdot 4.1} \Leftrightarrow \min \quad (15)$$

На рис. 3б (линия б) представлен график оценки точности после моделирования информативного пика в целом и по остаточным пикам (хвостам основного пика). Результаты показывают повышение точности проведенного моделирования.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что интенсивность рамановских спектров образцов ПЭ волокон, обработанных наночастицами золота, более чем в 2,4 раза больше, чем интенсивность спектров образцов, необработанных наночастицами. Проведенное математическое моделирование составляющих рамановских спектров позволяет сделать вывод, что для повышения достоверности контроля наночастиц золота на поверхности текстильных волокон при построении математических моделей в автоматизированной системе технологической подготовки производства недостаточно проводить контроль только по пикам и необходимо учитывать весь диапазон (все точки) рамановских спектрограмм.

Работа выполнена в рамках гранта по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (соглашение № 14.В37.21.0063) в НОЦ-Нанозлектроника на оборудовании регионального центра нанотехнологий ЮЗГУ и института физики твердого тела РАН.

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 // «Нанотехнологии-производству 2013»: тезисы докладов IX-ой научно-практической конференции. – М.: Концерн «Наноиндустрия», 2013. – С. 105-109.
2. 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.
3. Emeljanov V.M., Dobrovol'skaja T., Danilova S., Emeljanov V., Orlov E. Identification of silver nanoparticles on polyester fiber on Raman spectrograms of the in the conditions of information uncertainty // Open Journal of Metal. – 2013. – Vol. 3. - №. 3. – P. 29-33. URL: <http://www.scirp.org/journal/ojmetal/>.

4. F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V.G. Kravets, A.K. Geim, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov and A.C. Ferrari. 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, JingYao Xu and JinHuai 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>.

Рецензенты:

Сизов А.С., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ФГУП «18 ЦНИИ НИЦ» МО РФ, г. Курск.

Кузьменко А.П., д.ф.-м.н., профессор, директор регионального центра нанотехнологий Юго-Западного государственного университета, г. Курск.