

Раздел III. Биотехнологии, биомедицинские нанотехнологии

УДК 621.315.592:539.213:539.217.5:541.64

Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая

НЕЙРОМОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Исследована целесообразность моделирования значения коэффициента газочувствительности по технологическим параметрам процесса получения пленок Си-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) на основе использования искусственных нейронных сетей. Посредством нейронной сети установлены оптимальные технологические параметры создания эффективных сенсоров газа к диоксиду азота. Качество работы искусственной нейронной сети определялось по среднеквадратичной ошибке прогнозирования значений свойства на обучающей выборке, по коэффициенту корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства на обучающей выборке и среднеквадратичной ошибке прогноза на контрольной выборке. Для получения пленок использован метод некогерентного ИК-излучения.

Нейронная сеть; полиакрилонитрил; ИК-отжиг; электропроводящие органические полимеры; газочувствительные материалы.

T.A. Bednaya, T.V. Semenistaya

NEURAL NETWORK MODEL OF THE PROPERTIES OF FILMS COPPER-CONTAINING PAN TO CREATION A GAS ANALYZERS

Expediency of modeling the value of factor of gas-sensitivity on technological parameters of process of Cu-containing polyacrylonitrile (PAN) films fabrication by using artificial neural networks is investigated. Optimal technological parameters of creation of the effective sensors to nitrogen dioxide are established by means of the neural network. Quality of work of the artificial neural network was determined by a root-mean-square error of predicting of values of property on a training sample, on factor of correlation between predicted and experimental values of property on a training sample and a root-mean-square error of a forecast on a control sample. To fabricate the film method of incoherent IR-radiation is used.

Neural network; polyacrylonitrile; IR-pyrolize; electroconductive organic polymers; gas-sensing materials.

В настоящее время в медицине возрос интерес к диагностике функциональных расстройств человека с использованием газоанализаторов, с помощью которых есть возможность обнаружить микрокомпоненты во вдыхаемом и выдыхаемом человеком газе. Они в свою очередь могут свидетельствовать о различных расстройствах в организме. Поэтому создание экономичных низкотемпературных сенсоров газов, является перспективным направлением исследований.

Особо выделяют химические сенсоры газов – они сочетают простоту и дешевизну конструкции с высокой чувствительностью, непрерывностью действия, отсутствием расходимых материалов, обратимостью показаний и легко включаются в автоматизированные системы. Одним из них являются сенсоры газов с чувствительным слоем на основе металлосодержащих органических полимерных наноконструктивных материалов. Достоинством таких сенсоров является возможность их функционирования при комнатной температуре.

В направлении разработки критериев для создания газочувствительных слоев сенсоров газов с заданными свойствами интенсивно проводятся исследования. Прогноз свойств материалов чувствительного слоя позволяет значительно сократить затраты времени и средств при создании сенсоров. В связи с этим предлагается использовать подход, основанный на принципах моделирования газочувствительных характеристик по данным о технологических режимах формирования материала. Поскольку метод получения наноструктуры оказывает сильное влияние на эволюцию свойств материалов [1].

В работе исследовали целесообразность моделирования значения коэффициента газочувствительности плёнок медьсодержащего ПАН путем построения искусственных нейронных сетей.

Объектом исследования являются пленки полупроводникового нанокompозитного материала, который состоит из ПАН и модифицирующей добавки (содержание меди по массе: 0,25 %; 0,5 %; 0,75 %; 1 %). Легирование медью проводили для повышения избирательности и адсорбционной активности ПАН.

Пленкообразующий раствор состава ПАН, CuCl_2 в диметилформамиде наносили на диэлектрическую подложку. Для удаления растворителя полученные образцы сушили в термошкафу в течение 30 минут при температуре 160 °С и выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре до полного их обесцвечивания.

Пленки состава ПАН/Cu формировали методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения. Термообработку проводили по причине того, что ПАН является диэлектриком, но после термической обработки (500 °С) становится полимером с сопряженными связями и следующими электрофизическими свойствами: удельная электропроводность при 20 °С равна $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, энергия активации проводимости 0,32 эВ [2].

ИК-отжиг образцов проводился в два этапа. Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температурам 250 °С и 300 °С, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – 350 и 450 °С. Время воздействия ИК-излучения при каждой температуре варьировали (2 ± 20 минут).

Для проведения исследований электрофизических свойств на поверхности плёнок формировались серебряные контакты на расстоянии 1 мм друг от друга. Измерения сопротивления полученных образцов газочувствительного материала проводили на тераомметре Е6-13А. Коэффициент газочувствительности рассчитывали по формуле $S = (R_0 - R_g) / R_g$, при $R_0 > R_g$, где R_0 – значение сопротивления плёнки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Для проведения компьютерного эксперимента выбрано 44 образца плёнок медьсодержащего ПАН, изготовленных в разных температурно-временных режимах ИК-отжига и разным содержанием модифицирующей добавки.

При обработке экспериментальных данных использовали различные подходы к аппроксимации функций характеристик объекта исследования от заданных параметров. Задача прогноза свойств является типичной обратной задачей воссоздания причин по их следствиям. Как и большинство обратных задач, она относится к типу плохо определенных (некорректных), т.е. можно подобрать множество регрессионных моделей, удовлетворяющих заданным критериям.

Одним из самых простых способов прогноза свойств является метод множественной линейной регрессии [3], представляющий результаты наблюдений с помощью полинома вида $y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4$.

Для вычисления коэффициентов уравнения линейной регрессии (b_0, b_1, b_2, b_3, b_4) использовали метод наименьших квадратов, обеспечивающий минимум суммы квадратов отклонений опытных данных от значений, вычисленных по уравнению регрессии. В результате получено уравнение:

$$S = 0,03m - 0,001T_1 + 0,019t_1 + 0,136T_2 + 0,012t_2 + 0,46,$$

где S – газочувствительность образца; m – массовая концентрация меди в пленкообразующем растворе (масс.%), T₁, t₁ – температура и время первого этапа ИК-отжига, T₂, t₂ – температура и время второго этапа ИК-отжига.

Результаты статистики: коэффициент детерминации r² = 0,002; критерий Фишера F = 0,015; объясненная дисперсия ν = 0,13; среднее квадратичное отклонение s = 0,11. Результаты неудовлетворительны, поэтому необходимо использовать другие методы моделирования.

Прогноз свойств может быть осуществлен также с помощью нейронных сетей [4–6], представляющих собой упрощенную математическую модель обработки информации головным мозгом человека. Согласно общим правилам построения нейросетевых моделей, экспериментальные данные, которые используются при обучении искусственных нейронных сетей, не проходят никакой предварительной обработки в отличие от регрессионного анализа. При этом необходимый объем данных, требуемых для обучения нейросети, может быть существенно меньше, чем для построения регрессионной зависимости.

На первом этапе построения нейросетевой модели формировали базу экспериментальных данных технологических параметров формирования материала пленок состава ПАН/Cu (табл. 1), результаты которых составляют пространство измерений. На втором этапе по результатам измерений вычисляют и выделяют характерные признаки, объединяемые в вектор признаков, входящий в пространство признаков.

Таблица 1

Нормированные параметры технологического процесса ($\tilde{x}_i = x_i/x_{\max}$) формирования пленок Си-содержащего ПАН, значения газочувствительности, разбиение на выборки

№	ω (Cu), масс.%	T ₁ , °C	t ₁ , мин	T ₂ , °C	t ₂ , мин	S, отн. ед.	№	ω (Cu), масс.%	T ₁ , °C	t ₁ , мин	T ₂ , °C	t ₂ , мин	S, отн. ед.
1.	0,25	0,83	0,25	1,00	0,20	0,62	23.	0,75	0,83	0,25	1,00	0,20	0,00
2.	0,25	0,83	0,25	0,78	1,00	0,26	24.	0,75	0,83	0,25	0,78	1,00	0,34
3.	0,25	0,83	1,00	0,78	0,20	0,38	25.	0,75	0,83	1,00	0,78	0,20	0,76
4.	0,25	0,83	1,00	0,78	0,50	0,00	26.	0,75	0,83	1,00	0,78	0,50	0,58
5.	0,25	0,83	1,00	1,00	0,20	0,03	27.	0,75	0,83	1,00	1,00	0,20	0,00
6.	0,25	1,00	0,25	0,78	0,20	0,07	28.	0,75	1,00	0,25	0,78	0,20	0,09
7.	0,25	1,00	0,25	1,00	0,20	0,00	29.	0,75	1,00	0,25	1,00	0,20	0,03
8.	0,25	1,00	0,75	0,78	0,50	0,78	30.	0,75	1,00	0,75	0,78	0,50	0,34
9.	0,25	1,00	1,00	0,78	0,20	0,59	31.	0,75	1,00	1,00	0,78	0,20	0,65
10.	0,25	1,00	1,00	0,78	0,50	0,52	32.	0,75	1,00	1,00	0,78	0,50	0,38
11.	0,25	1,00	1,00	0,78	1,00	0,00	33.	0,75	1,00	1,00	0,78	1,00	0,35
12.	0,50	0,83	0,25	1,00	0,20	0,00	34.	1,00	0,83	0,25	1,00	0,20	0,00
13.	0,50	0,83	0,25	0,78	1,00	0,78	35.	1,00	0,83	0,25	0,78	1,00	0,50
14.	0,50	0,83	1,00	0,78	0,20	0,77	36.	1,00	0,83	1,00	0,78	0,20	0,59
15.	0,50	0,83	1,00	0,78	0,50	0,81	37.	1,00	0,83	1,00	0,78	0,50	0,71
16.	0,50	0,83	1,00	1,00	0,20	0,00	38.	1,00	0,83	1,00	1,00	0,20	0,05
17.	0,50	1,00	0,25	0,78	0,20	0,66	39.	1,00	1,00	0,25	0,78	0,20	0,71
18.	0,50	1,00	0,25	1,00	0,20	0,00	40.	1,00	1,00	0,25	1,00	0,20	0,00
19.	0,50	1,00	0,75	0,78	0,50	0,63	41.	1,00	1,00	0,75	0,78	0,50	0,00
20.	0,50	1,00	1,00	0,78	0,20	0,80	42.	1,00	1,00	1,00	0,78	0,20	0,66
21.	0,50	1,00	1,00	0,78	0,50	0,21	43.	1,00	1,00	1,00	0,78	0,50	0,69
22.	0,50	1,00	1,00	0,78	1,00	0,64	44.	1,00	1,00	1,00	0,78	1,00	0,27

В работе [4] приводится математическое обоснование возможности аппроксимации сетями типа «многослойный персептрон». Многослойные сети отличаются тем, что между входными и выходными данными располагаются несколько так называемых скрытых слоев нейронов. Они представляют собой нейроны, которые не имеют непосредственных входов исходных данных, а связаны только с выходами входного слоя и с входом выходного слоя. Таким образом, скрытые слои дополнительно преобразуют информацию и добавляют нелинейности в модели.

В процессе обучения сеть в определенном порядке просматривает обучающую выборку, выбирая оптимальные значения весов. Функция активации ограничивает амплитуду выходного сигнала нейрона.

Для моделирования зависимости коэффициента газочувствительности от технологических параметров предлагается использовать нейросеть с прямым распространением сигнала (многослойный персептрон).

Для построения нейросетевой модели использовалась искусственная нейронная сеть, содержащая 5 входных, 1 выходной нейронов. Каждый входной нейрон соответствовал одному из технологических параметров: температура и время первого и второго этапов отжига, а также массовая доля модифицирующей добавки; выходной – коэффициенту газочувствительности к NO_2 . Для анализа полученных экспериментальных данных применен метод построения нейросетевой модели с использованием программного приложения Statistica Neural Networks 4.0, путем построения нейронной сети в виде двухслойного персептрона (рис. 1). Полученные в результате обучения сети данные обрабатывали с помощью программы Statistica 6.0.

Выбор количества слоев нейросети и алгоритм обучения осуществляли из 6 методов: обратного распространения, сопряженных градиентов, Квази-Ньютона, Левенберга-Маркара, быстрого распространения, дельта-дельта-с-чертой.

Наименьшая среднеквадратическая ошибка и наибольший коэффициент корреляции оказалась у нейросети с 4 нейронами в 1 скрытом слое и 8 во втором, алгоритмом обучения метод сопряженных градиентов. Архитектура нейронной сети представлена на рис. 1.

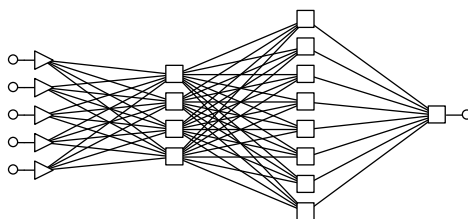


Рис. 1. Двухслойный персептрон нейронной сети

При обучении нейронной сети «с учителем» компьютерная программа для построения нейронной сети вычисляет отклонения значений коэффициента газочувствительности на выходном нейроне от реальных показателей и обратном прохождении этих отклонений до породивших его элементов с целью коррекции ошибки. На каждой эпохе на вход сети подавали все обучающие наблюдения, которые сравнивали с целевыми значениями и вычисляли ошибки. Значение ошибки использовали для корректировки весов сети. Действия повторяли до тех пор, пока ошибка не перестанет уменьшаться (рис. 2).

Качество работы искусственной нейронной сети определяли по среднеквадратичной ошибке прогнозирования значений свойства на обучающей выборке s_e , по коэффициенту корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства на обучающей выборке R и среднеквадратичной ошибке прогноза на контрольной выборке s_v : $s_t = 0,14$, $R = 0,86$, $s_v = 0,24$.

Составлено уравнение корреляционной зависимости между расчётными и экспериментальными значениями газочувствительности пленок ПАН и медьсодержащего ПАН: $S_{\text{расчёт}} = 0,812S_{\text{экспер}} + 0,036$. Визуализация уравнения представлена на рис. 3.

Таким образом, можно утверждать, что применяемый метод может быть использован для предсказания значения коэффициента газочувствительности пленок, что позволит сузить область поиска изначально задаваемых технологических параметров при формировании материала пленок.

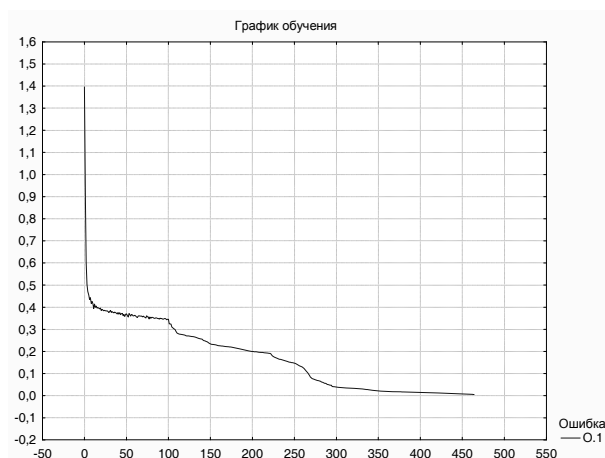


Рис. 2. Изменение ошибки сети в процессе ее обучения (500 эпох)

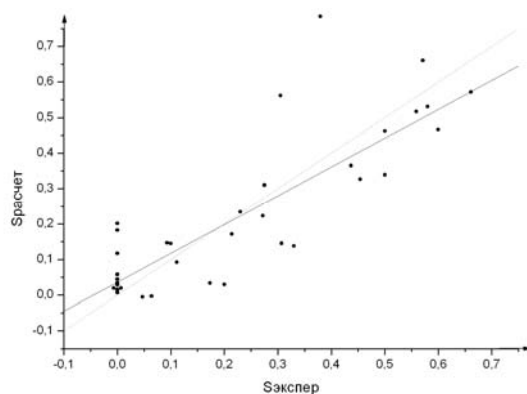


Рис. 3. Диаграмма разброса экспериментальных и расчетных значений пленок медьсодержащего ПАН согласно QSPR модели (коэффициент детерминации разброса экспериментальных и расчетных значений $r^2=0,73$)

Установлен оптимальный набор технологических параметров $m(\text{Cu})=0,3\text{масс.}\%$, $T_{\text{сушки}}=160\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{сушки}}=30\text{ мин}$, $T_{\text{ИК-отжига 1 этап}}=250\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{ИК-отжига 1 этап}}=20\text{ мин}$, $T_{\text{ИК-отжига 2 этап}}=350\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{ИК-отжига 2 этап}}=2\text{ мин}$.

Показано, что применение нейросетевой модели позволяет по технологическим параметрам прогнозировать значение коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащих ПАН.

Установлены оптимальные параметры для разработки эффективного сенсора газа на основе ПАН, работающего при температурах диапазона $17\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанобъектов: Учеб. пособие. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с
2. Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. – М.: Наука, 1970. – 128 с.
3. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Кн. 1, 2. – М.: Мир, 1981. – 252 с
4. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс. – 2-е изд.: Пер. с англ. – М.: Изд. дом «Вильямс», 2006. – 1104 с.

5. *Афанасенко А.Г., Веревкин А.П.* Нейросетевое моделирование показателей качества процесса карбонизации // Вестник УГАТУ. Управление, ВТ и И. – 2009. – Т. 13, № 2 (35). – С. 222-225.
6. *Бахметов Н.А., Токарев С.В.* Моделирование технологических процессов с помощью нейронных сетей // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С. 139-140.

Статью рекомендовал к опубликованию к.т.н., доцент К.Н. Матюхин.

Бедная Татьяна Алексеевна – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова»; e-mail: bednayat@mail.ru; 346844, Ростовская обл., Неклиновский р-он., с. Боцманово, ул. Морская, 37; тел.: 89289561532; кафедра теоретической, общей физики и технологии; аспирант.

Семенистая Татьяна Валерьевна – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: semenistaya@yandex.ru; 347939, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44, ГСП 17А; тел.: 89515222035; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

Bednaya Tatyana Alekseevna – Federal State-Owned State-Financed Educational Establishment of Higher Vocational Education «Taganrog state pedagogical institute named after A.P. Chekhov»; e-mail: bednayat@mail.ru; 37, Morskaya, Neklinovskiy district, Rostov region, 346844, Russia; phone: +7289561532; the department of theoretical, general physics and technology; postgraduate student.

Semenistaya Tatiana Valerievna – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: semenistaya@yandex.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +79515222035; the department of chemistry and ecology; cand. chem. sc.; associate professor.

УДК 574(07)

И.С. Захаров, А.В. Завгородний, Т.В. Гурская

АППАРАТУРНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ БИОТЕСТОВОЙ РЕАКЦИИ ПОЛОСОВОГО БАКТЕРИАЛЬНОГО ХЕМОТАКСИСА

Исследован новый метод контроля тест-реакции бактериального полосового хемотаксиса, использующегося для оценки токсичности водных сред. С помощью фотометрического прибора на базе монохроматического излучателя и линейки фотоприемников получены функции изменения коэффициента пропускания среды с бактериальной полосой по высоте пробы. На основе математического моделирования структуры полосы инфузорий функцией с линейными трендами и принципа зависимости между функциями, описывающими коэффициент пропускания полосы в среде, применен кросскорреляционный метод выявления информативных параметров реакции.

Бактерии; хемотаксис; биотест; метод; контроль.

I.S. Zakharov, A.V. Zavgorodny, T.V. Gurskaya

DEVICE METHOD FOR CONTROL OF BACTERIA BAND CHEMOTAXIS BIOASSAY

The article is about a new method to control the bioassay of band bacterial chemotaxis, which is used to assess the toxicity of aquatic environments. With the help of the photometric device based on a monochromatic source and the line of photodetectors function obtained transmittance change the environment with bacterial stripe height of the sample. Based on mathematical