



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**ПАГАВА ЛЕОНИД ЛЕОНИДОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО МЕТОДА  
КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ И ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ  
КЛАСТЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные  
материалы»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, с.н.с.  
Могильная Татьяна Юрьевна

Москва 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 4   |
| 1 Анализ современного состояния и целесообразности разработки нового метода контроля наночастиц.....  | 12  |
| 1.1 Области применения наночастиц металлов и полупроводников в практических приложениях .....   | 13  |
| 1.1.1 Области применения наночастиц металлов .....  | 13  |
| 1.1.2 Области применения полупроводниковых наночастиц.....  | 16  |
| 1.2 Технологии осаждения наночастиц из жидкой фазы на поверхность материала .....   | 17  |
| 1.3 Параметры наночастиц, влияющие на характеристики поверхности .....  | 20  |
| 1.4 Методы контроля металлических и полупроводниковых наночастиц ..   | 21  |
| 1.4.1 Обзор оптических методов контроля металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице .....   | 26  |
| 1.5 Выводы и постановка задач исследования .....  | 36  |
| 2 Теоретическое исследование возможности контроля наночастиц и нанокластеров методом вынужденного рассеивания Мандельштама – Бриллюэна.....           | 37  |
| 2.1 Анализ резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с нанокластерами и наночастицами в жидкой матрице.....                          | 39  |
| 2.2 Разработка моделей распределения поля вокруг наночастицы в воде при воздействии лазерного излучения .....   | 44  |
| 2.3 Выводы по главе.....  | 81  |
| 3 Экспериментальные исследования возможности реализации разрабатываемого лазерного метода контроля металлических и полупроводниковых наночастиц ..... | 82  |
| 3.1 Разработка методики проведения экспериментов .....  | 82  |
| 3.1.1. Разработка и схема экспериментальной установки.....  | 84  |
| 3.2 Выделение шумовой составляющей спектральных распределений.....  | 88  |
| 3.3 Определение основных погрешностей, составляющих установки .....   | 91  |
| 3.3.1 Исследование погрешностей источника излучения .....   | 91  |
| 3.3.2 Анализ шумов оптоэлектронного тракта.....   | 97  |
| 3.4 Определение информативных параметров спектров ВРМБ и разработка методики контроля наночастиц металлов и полупроводников.....                      | 104 |
| 3.4.1 Определение типа вещества.....  | 106 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.4.2 | Определение концентрации вещества .....   | 110 |
| 3.4.3 | Определение изменение формы частиц и термодинамической стабильности.....          | 111 |
| 3.4.4 | Определение размера частиц .....  | 113 |
| 3.4.5 | Дополнительные информативные параметры .....                                      | 115 |
| 3.5   | Выводы по главе.....  | 117 |
| 4     | Разработка оптического эталона и практическое применение метода .....             | 119 |
| 4.1   | Проблема создания эталонного образца .....  | 119 |
| 4.2   | Обоснование методов распознавания спектров при наличии ошибок распознавания ..... | 122 |
| 4.2.1 | Подготовка данных для создания методики эталонного образца.                       | 125 |
| 4.2.2 | Алгоритм распознавания по информативным параметрам.....                           | 126 |
| 4.2.3 | Нахождение эталонного спектрального распределения .....                           | 128 |
| 4.2.4 | Определение максимального значения.....   | 130 |
| 4.3   | Разработка программного обеспечения .....   | 130 |
|       | Выводы по главе.....  | 137 |
| 4.4   | ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....  | 138 |
|       | Термины и определения .....   | 140 |
|       | Список сокращений и условных обозначений.....                                     | 143 |
|       | Список используемых источников.....   | 144 |
|       | Приложения .....  | 160 |

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из насущных задач современного материаловедения является разработка новых и совершенствование существующих методов анализа вещества. Связанно это с тем, что технологии производства любых материалов проходят быстрый процесс модификаций и улучшений, основанных на поисках новых концептуальных решений, технологических режимов, а также интеграций различных структур в рабочие области поверхностей материалов при осаждении покрытий из коллоидных растворов [1].

Такие исследования необходимы во многих областях как фундаментальной, так и прикладной науки, поскольку часто возникает задача определения качества композитных материалов и нанопокровтий содержащих наночастицы металлов или полупроводников, которые на определенных этапах технологического процесса находятся в жидкой матрице [2], чаще всего в воде, и в виде особых свойств взаимодействия наночастиц с жидкой фазой образуют коллоидный раствор. Известно, что именно на этой стадии формируются параметры этих частиц, которые потом определяют свойства будущего покрытия или композиционного материала, что приводит к необходимости разработки новых методов контроля параметров данных объектов на этапе технологического процесса их получения [3].

В настоящее время внимание многих исследователей направлено на разработку оптических [4] лазерных методов контроля, позволяющих связать оптические параметры спектральных распределений с параметрами, которые используют технологи для определения качества будущего материала. К наиболее важным параметрам относят концентрацию наночастиц в водной матрице, тип частиц наноматериала, средний размер наночастиц и условия, при которых не возникает термодинамическая нестабильность наночастиц за счет процесса самопроизвольной агрегации в водной матрице [5].

В связи с развитием лазерной техники, особое место занимают методы активной лазерной спектроскопии (Фурье-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, спектроскопия вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, поскольку эти методы обладают повышенной точностью, простой математической обработкой и возможностью экспресс анализа исследуемого объекта. Поэтому они представляют интерес в области исследования наночастиц и нанокластеров. Для жидкой матрицы особый интерес представляет метод основанный на явлении ВРМБ, поскольку известно [6], что в жидкой фазе порог напряженности электромагнитного поля, при котором возникает данный процесс ниже, чем порог возникновения того же Рамановского рассеяния [7].

Помимо принципиальной необходимости исследования физических процессов происходящих при накачке исследуемой среды лазером, для практического применения этого метода необходимо разработать ряд новых методик, которые включают в себя методики исследования физических процессов и новые методики контроля, которые связывают оптические параметры спектральных распределений с основными параметрами исследуемого объекта и раствора, а также методику получения эталонных образцов для пополнения базы исследуемых объектов, поскольку все вышеперечисленные оптические методы являются эталонными.

Такие методики представляют научный интерес с точки зрения установления общих закономерностей взаимодействия лазерного излучения с наночастицами металлов и полупроводников, а также имеют практическое значение для методов получения таких объектов, регулирования и контроля технологических режимов интегрирования, для возможности получения новых свойств материалов, как на пример присвоение антикоррозионных и других стойкостей, повышение радиоэлектронных параметров, возможности взаимодействия с электромагнитными полями и другие не менее интересные характеристики.

Таким образом, актуальной научной и практической задачей сегодня является разработка лазерного метода контроля наночастиц металлов и полупроводников в жидких матрицах, пригодной для внедрения в различные технологические процессы.

**Целью** диссертационной работы является разработка и исследование лазерного метода контроля состояния и динамики образования кластеров наночастиц металлов и полупроводников в жидких матрицах и определение их индивидуальных параметров, для повышения качества покрытий, сформированных в технологическом процессе оседания из раствора, содержащего наночастицы и нанокластеры.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести теоретическое исследование возможности реализации резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с коллоидным раствором на водной основе, содержащим наночастицы металлов или полупроводников.

2. Разработать математические модели для определения принципиальной возможности возникновения резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с наночастицами и определения параметров лазерного излучения для достижения данных эффектов.

3. Экспериментально доказать реализуемость разрабатываемого метода на примере материалов, часто используемых для создания модифицированных покрытий и композиционных материалов, таких как Ag, InP, GaAs и одностенных углеродных нанотрубок в инфракрасной области спектра.

4. Исследовать основные погрешности элементов разработанной установки контроля и разработать требования, при которых погрешность позволит контролировать исследуемые параметры с заданной точностью и повторяемостью.

5. Разработать и апробировать методики определения основных параметров наночастиц по спектральным характеристикам вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна и экспериментально определить диапазон концентраций и размеров частиц, возможных для контроля.

6. Разработать и апробировать методику создания оптических эталонных образцов на базе разрабатываемого метода контроля основанного на методе распознавания образов.

### **Научная новизна**

1. Теоретически обоснована возможность реализации лазерного метода контроля на базе явления вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, и доказана возможность существования полосы поверхностного плазмонного и экситонного резонанса в инфракрасной области спектра для металлических и полупроводниковых наноструктур, на базе чего разработана математическая модель возникновения вынужденной люминесценции при воздействии когерентного лазерного излучения в приближении ДрUDE – Лоренца для среды, представляющей собой жидкую матрицу с частицами в виде идеальных сфер соответствующих размеров. Проведены расчеты для ряда наноструктур перспективных при разработке новых типов материалов, показано, что для металлов Ag и Au возможна реализация плазмонного резонанса, для полупроводниковых материалов, GaAs и InP экситонного, а для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO реализуются оба типа резонансных явлений.

2. Разработана и апробирована методика определения функциональных зависимостей параметров спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна с основными характеристиками наночастиц, таких как средний размер наночастиц в растворе, концентрация раствора, тип частицы и условия термодинамической стабильности.

3. На базе разрабатываемого метода контроля предложен алгоритм получения оптического эталона спектральных распределений вынужденного

рассеяния Мандельштама–Бриллюэна на основе метода распознавания образов. В результате чего разработан лазерный метод контроля параметров металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице, при котором общее электромагнитное поле в среде становится выше порогового за счет явлений вынужденной резонансной люминесценции наночастиц и нанокластеров.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Теоретически и экспериментально установлена возможность достижения порогового значения явления вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в коллоидных растворах с наночастицами Ag, InP, GaAs и ОУНТ за счет реализации вынужденной резонансной люминесценции. Определены типы материалов, которые возможно подвергнуть разработанному методу контроля.

2. Определена связь между оптическими параметрами спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна и параметрами наночастиц и нанокластеров в жидкой матрице, позволяющая определять такие параметры как тип частиц, концентрацию наночастиц в среде, средний размер наночастиц и условия термодинамической стабильности.

3. Разработана лабораторная установка, методики измерений основных параметров наночастиц и методика получения оптического эталона на основе метода распознавания образов для вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, определены основные технические параметры элементов установки.

4. Результаты работы совместно с ООО «СЭРВЭТ» внедрены для измерения остаточных примесей тяжелых металлов и микро пластика после технологического процесса очистки питьевой воды. Также разработанный метод контроля внедрен в технологический процесс нанесения покрытия из наносеребра на «ЭНЕРГОСПЕЦСТРОЙ», что позволило получить повышение



энергетической эффективности экспериментального модуля на 15,8 % по сравнению с контрольным. Все результаты внедрения подтверждены соответствующим Актом.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, государственные стандарты РФ. При выполнении работы значительную часть исследований проводили с применением самостоятельно разработанных оригинальных методик, апробированных на научных конференциях. Для решения поставленных задач в работе также были широко использованы конвенциональные современные экспериментальные и расчетные методы исследования и сертифицированное испытательное оборудование: оптическая и электронная микроскопия, измерение коэффициента обратного рассеяния и численные методы моделирования.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Лазерный метод контроля, основанный на эффекте резонансного вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, параметров металлических и полупроводниковых наночастиц и кластеров в жидкой матрице.

2. Математические модели для определения возможности и условий реализации плазмонного и экситонного резонанса на поверхности наночастиц при воздействии когерентного лазерного излучения с металлическими и полупроводниковыми наночастицами в приближении Друде – Лоренца для среды, представляющей собой жидкую матрицу (например, физиологический раствор или воду). Наночастицы в модели представлены в виде идеальных сфер.

3. Методику измерений параметров наночастиц (тип частицы, концентрация раствора, средний размер наночастиц и условия

термодинамической стабильности) на основе определения функциональных зависимостей спектральных распределений резонансного вынужденного рассеяния Мандельштама – Бриллюэна.

4. Методику для получения эталонных спектральных распределений резонансного вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, разработанную на базе теории распознавания образов.

#### **Степень достоверности результатов**

Все результаты получены на оборудовании, прошедшем поверку с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO). Обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, полученных в диссертационной работе, обеспечивается результатами экспериментальных исследований, успешным представлением основных положений в ряде докладов на российских и международных конференциях, а также результатами натурных испытаний. Технологические рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы проведёнными исследованиями и могут служить руководством при решении практических задач. Использование результатов тестированных компьютерных программ моделирования взаимодействия лазерного электромагнитного излучения с наночастицами изучаемых материалов, сравнением и согласием экспериментальных и расчетных данных с литературными, полученными при сопоставимых условиях.

#### **Апробация результатов**

Материалы диссертации доложены на 12 научно-технических конференциях и семинарах, в их числе: 29th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'21) 18/07/2021 - 23/07/2021, International Scientific Conference "Metrological Support Of Innovative Technologies - ICMSIT-2020» 2020,

Krasnoyarsk, Russia ,30th Annual International Laser Physics Workshop 2022 (LPHYS 2022) 18/07/2022 - 22/07/2022, «XV Международная Научная Школа-Семинар "Фундаментальные Исследования И Инновации: Нанооптика, Фотоника И Когерентная Спектроскопия"» (Йошкар-Ола, 2020); VIII Научно-Практическая Конференция Памяти О.В. Успенского (Москва, 2021)

**Публикации.** Результаты проведённых исследований опубликованы в 23 научных работах, из них 2- в изданиях, входящих в перечень ВАК и 8 в журналах, включённых в международные системы цитирования.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и трёх приложений. Объём диссертации составляет 200 страниц, включая 82 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 153 наименований.

## **1 Анализ современного состояния и целесообразности разработки нового метода контроля наночастиц**

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к разработке высокоэффективных нанокompозитных материалов, состоящих из матрицы и тонкого слоя наноматериалов [8 - 18]. В данном направлении особое внимание занимают металлополимеры – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице [19]. Подобные материалы позволяют получать композиты с заданным уровнем деформационно-прочностных и других технических свойств [20 – 26]. Также подобные материалы могут использоваться как способ повышения характеристик фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [27, 28], что обуславливается их особыми квантовыми эффектами и изменением электронных свойств структурных элементов квантово-механической природы. В основном подобные покрытия получают из наночастиц [29 - 30], матрицей которой является жидкая среда, в частности – коллоидные растворы. Коллоидные растворы или золи представляют собой системы, в которых частицы дисперсной фазы (мицеллы) свободно и независимо перемещаются в жидкой матрице благодаря броуновскому движению. Такие растворы могут длительное время сохраняться в жидкой фазе без осаждения и коагуляции из-за броуновского движения молекул раствора, слабых меж кластерных взаимодействий, зарядового отталкивания и пассивации поверхности. Размер коллоидных кластеров зависит от условий реакции, природы растворителя и стабилизатора, времени и температуры реакции, а также уровня насыщения растворов. Образование кластеров связано с процессом нуклеации (гомогенной или гетерогенной) из раствора [31]. Увеличение размеров кластера и предотвращение их коагуляции связано с пассивацией их поверхности. Известно, что качество таких покрытий существенно зависит от параметров наночастиц и характеристик раствора, таких как: форма частиц, концентрация раствора, время сохранения устойчивого состояния системы и

примесный состав [32 - 36]. При этом одним из способов повышения качества покрытий является повсеместный контроль этих параметров [37, 38].

## **1.1 Области применения наночастиц металлов и полупроводников в практических приложениях**

Применение наночастиц металлов и полупроводников обусловлено их уникальными свойствами, связанными с квантово-размерными эффектами, высокой удельной поверхностью и изменением межатомных взаимодействий [39], что делает их перспективными для применения в оптоэлектронике, биомедицине, катализе, материаловедении и других областях, которые открывают широкие возможности для инноваций в различных областях науки и техники.

### **1.1.1 Области применения наночастиц металлов**

Медицина и биотехнологии:

- Контрастные агенты. Наночастицы металлов, такие как золото и железо, используются в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ) и компьютерной томографии (КТ). Они улучшают качество изображений и позволяют более точно диагностировать заболевания [40].

- Таргетная доставка лекарств. Металлические наночастицы могут быть функционализированы специфическими молекулами, что обеспечивает целенаправленную доставку терапевтических агентов к пораженным клеткам, снижая побочные эффекты и повышая эффективность лечения [41].

- Фототермическая терапия: Наночастицы золота способны преобразовывать световую энергию в тепло при облучении определенной длиной волны, что используется для уничтожения раковых клеток без повреждения здоровых тканей. Наночастицы серебра обладают выраженными антимикробными свойствами и используются в производстве медицинских повязок, покрытий для инструментов и оборудования, а также в средствах личной гигиены для предотвращения роста бактерий и грибков [42].

#### Электроника и сенсорика Нанoeлектроника.

- Транзисторы и интегральные схемы. Использование металлических наночастиц позволяет создавать электронные компоненты с размерами на нанометровом уровне, повышая производительность и снижая энергопотребление устройств [43].

- Газовые и химические датчики. Наночастицы металлов используются в сенсорах для обнаружения низких концентраций газов и химических веществ, что важно для мониторинга окружающей среды и промышленной безопасности [44].

#### Энергетика Катализ.

- Улучшенные катализаторы: Металлические наночастицы, благодаря своей высокой удельной поверхности и уникальным электронным свойствам, используются в качестве эффективных катализаторов в химических реакциях. Так, наночастицы платины и палладия применяются в автомобильных каталитических конвертерах для уменьшения выбросов вредных газов [45].

### Водородная энергетика.

- Разложение воды: Наночастицы металлов могут ускорять процесс электролиза воды, способствуя более эффективному получению водорода — перспективного экологически чистого топлива [46].

### Солнечные элементы.

- Улучшение эффективности: Добавление металлических наночастиц, таких как серебро или золото, в фотоэлектрические элементы позволяет увеличить поглощение света и, соответственно, повысить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую [47].

### Оптика и фотоника, плазмонные свойства.

- Усиление сигналов: Плазмонные резонансы наночастиц золота и серебра используются для усиления оптических сигналов в спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса, что позволяет детектировать мельчайшие количества веществ [48].

### Разработки новых оптических устройств.

- Светопроводящие структуры: Металлические наночастицы применяются в создании нанофотонных устройств, таких как оптические волноводы и коммутаторы, которые могут быть использованы в высокоскоростных оптических коммуникациях [49].

### 1.1.2 Области применения полупроводниковых наночастиц

#### Оптоэлектроника Квантовые точки.

- Светоизлучающие диоды (LEDs): Квантовые точки — наночастицы полупроводников — используются в производстве светодиодов с высокой яркостью и насыщенностью цветов, применяемых в дисплеях и освещении [50].

- Лазеры: Наночастицы полупроводников находят применение в создании низкопороговых нанолазеров, которые могут использоваться в оптической связи и биомедицинских исследованиях [51].

#### Биомедицина Биосенсоры.

- Флуоресцентные метки: Квантовые точки обладают устойчивой флуоресценцией и используются как контрастные агенты в биологической визуализации, позволяя отслеживать биомолекулы и процессы внутри клеток с высокой точностью. Таргетная доставка лекарств [52].

- Сочетание диагностики и терапии: Полупроводниковые наночастицы могут использоваться для одновременной доставки лекарственных препаратов и мониторинга их распределения в организме [53].

#### Энергетика, солнечные элементы.

- Тонкопленочные солнечные батареи: Наночастицы полупроводников, таких как CdTe и CIGS, применяются в создании



тонкопленочных солнечных элементов с пониженной стоимостью и высокой эффективностью [54].

Фотокатализ.

- Очистка воды и воздуха: Наночастицы диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) используются как фотокатализаторы для разложения загрязнителей под воздействием ультрафиолетового излучения [55].

Электроника, транзисторы.

- Новые материалы: Наночастицы полупроводников используются в создании транзисторов с улучшенными характеристиками, что способствует развитию нанoeлектроники и уменьшению размеров электронных устройств [56].

Память.

- Флэш-память и новые типы памяти: Использование наночастиц в памяти позволяет увеличить ее емкость и скорость работы, а также снизить энергопотребление [57].

## **1.2 Технологии осаждения наночастиц из жидкой фазы на поверхность материала**

Существует множество методов получения нанопокровтий, в которых материал в процессе формирования проходит через жидкую фазу [58, 59, 60]. В основном на предприятиях, изготавливающих подобные покрытия используют следующие методы:

*Электрохимическое осаждение*- процесс осаждения материала из электролитического раствора на проводящую подложку под действием электрического тока. Основные этапы процесса включают в себя подготовку

электролита, содержащего ионы нужного металла или полупроводника, погружение электродов (анода и катода) в раствор, протекание электрического тока, вызывающего восстановление катионов на катоде с образованием тонкого слоя материала. Особенности метода заключаются в контроле толщины и состава покрытия путем изменения параметров тока и состава электролита, что дает возможность получения наноструктурированных покрытий с высокой однородностью и осаждение на сложные геометрические поверхности, что важно для микро- и наноустройств. В основном применяют для создания тонкопленочных электродов в микроэлектронике, формирования нанопористых структур для сенсорных и каталитических приложений и изготовление нанопроводов и наноточек путем контроля локализации осаждения.

*Микроэлектронная литография с участием жидкой фазы.* Фотолитография- ключевой метод формирования рисунков на подложках в микроэлектронике. Процесс включает в себя нанесение фоторезиста в виде жидкого слоя на подложку (спин-контактное нанесение), сушку и экспозицию через маску с последующим проявлением в жидком проявителе. Далее идет удаление открытых областей подложки с помощью химических реактивов и удаление остатков резиста (стриппинг) в соответствующих растворителях.

*Гальванопластика в литографии* - электроформование (гальваническое заполнение) — осаждение металла в углублениях резиста из электролита. Формирование 3D наноструктур путем сочетания литографии и электрохимического осаждения. Применяют в основном в производстве межсоединений и контактов в интегральных схемах, создании наноструктурированных поверхностей для оптических и биосенсорных устройств и изготовлении шаблонов для последующего переноса наноструктур.

*Химическое осаждение* из раствора Chemical Bath Deposition (CBD) — метод осаждения тонких пленок из раствора через контролируемую

химическую реакцию в жидкой фазе. Осаждение полупроводниковых материалов (например, CdS, ZnS) на подложки без применения электрического тока. Позволяет контролировать размер зерен и стехиометрии путем изменения температуры, pH и концентрации реагентов.

*Автокаталитическое* осаждение металлов на поверхность за счет окислительно-восстановительных реакций- это достаточно интересный метод, не требующий внешнего источника электрического тока. Катализ поверхности обеспечивает равномерное покрытие сложных и неметаллических подложек. Применяют для нанесения проводящих слоев на диэлектрики и полимеры, создания антикоррозионных и износостойких нанопокровтий и производства нанокомпозитов для различных функциональных применений.

Технологические методы, в основе которых лежит прохождение материала через жидкую фазу при формировании нанопокровтий, являются ключевыми в современной нанотехнологии. Электрохимическое осаждение позволяет получать высококачественные металлические и полупроводниковые нанопокровтия с точным контролем параметров. Микроэлектронная литография открывает возможности для массового производства сложных наноструктур. Химическое осаждение предоставляет собой простые и эффективные подходы к созданию разнообразных наноматериалов без необходимости в сложном оборудовании. Совместное использование этих методов способствует развитию новых материалов и устройств в электронике, энергетике, биомедицине и других областях. Для повышения качества покровтий, получаемых подобными методами, ключевую роль играют методы контроля основных параметров наночастиц находящихся в жидкой матрице, так как состояние и динамика подобных объектов сильно влияет на полученное нанопокровтие.

### **1.3 Параметры наночастиц, влияющие на характеристики поверхности**

При осаждении наночастиц из жидкой фазы на поверхность материала ключевую роль играют различные характеристики наночастиц, которые влияют на стабильность суспензии, взаимодействие с подложкой, формирование слоя и, в конечном итоге, на свойства полученного покрытия.

Ключевыми параметрами являются:

1. Размеры наночастиц. Они имеют сильное влияние на стабильность суспензии. Мелкие наночастицы (менее 10 нм) обладают высокой поверхностной энергией и тенденцией к агрегации, что может привести к образованию неоднородных слоев. Крупные же наночастицы (более 100 нм) могут выпадать в осадок из-за силы тяжести, что снижает стабильность суспензии. Размер наночастиц также влияет на поглощение и рассеяние света, что важно для оптических применений (например, в солнечных элементах). Меньший размер частиц способствует образованию более плотных и гладких покрытий [61].

2. Агрегатное состояние и склонность к агломерации имеет сильное влияние на качество покрытия. Агрегированные наночастицы могут создавать дефекты и неоднородности в слое. Диспергирование путем ультразвуковой обработки или добавления стабилизаторов повышает качество покрытия.

3. Концентрация наночастиц в суспензии влияет на толщину и однородность слоя. Высокая концентрация способствует образованию более толстых слоев, но может привести к агрегации и растрескиванию при высыхании. Оптимальная концентрация необходима для достижения равномерного и стабильного покрытия.

4. Состав и материал наночастиц. Металлические наночастицы (например, золото, серебро) используются в качестве катализаторов или в оптических приложениях из-за их уникальных свойств [62]. Оксиды металлов

(например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) применяются в фотокатализе, сенсорах и защитных покрытиях. Химическая совместимость между наночастицами и подложкой влияет на адгезию и стабильность слоя.

Понимание и контроль параметров наночастиц являются критически важными для успешного осаждения и получения покрытий с требуемыми свойствами. Размер, форма, заряд, поверхностная химия и другие характеристики наночастиц влияют на каждый этап процесса осаждения, начиная от стабильности суспензии и заканчивая функциональностью конечного продукта. Оптимизация этих параметров позволяет улучшить адгезию и однородность покрытий, настроить физические и химические свойства слоя (оптические, электрические или механические), предотвратить дефекты и повысить долговечность покрытий, обеспечить повторяемость и стабильность процесса для масштабирования производства.

В конечном итоге контроль параметров наночастиц в подобных процессах, дает возможность управлять параметрами модифицированных поверхностей и обеспечивает эффективность технологий нанопокровтий, позволяя расширить возможности их применения в различных областях науки и техники.

#### **1.4 Методы контроля металлических и полупроводниковых наночастиц**

Существует достаточно большой набор методов контроля полученных наноструктур и методов исследования свойств наноматериалов. Характерными чертами наноматериалов является наличие у них развитых поверхностей и, следовательно, обширных межфазных границ. Применение для исследования наноматериалов большого разнообразия методов (рис.1) определяется разнообразием свойств поверхности и объемов конденсированного состояния вещества [63].



Рисунок 1 – Основные методы контроля наночастиц

В первую очередь это методы, основанные на регистрации электронов: дифракция электронов, полевые методы (полевая электронная и ионная спектроскопия), различные виды электронной микроскопии, электронная РФС, УФС и Оже-спектроскопия. Широко применяется дифракция рентгеновского излучения с использованием синхротронного излучения, методы EXAFS, XANS [64-68]. Большинство этих методов давно применяется для исследований в физике конденсированного состояния и исследования наноматериалов. Иногда это приводит к модификации этих методов и даже к появлению новых.

Оптические методы, в том числе ИК- и методы комбинационного рассеяния, Мессбауэровской и Раммановской спектроскопии применяются как для изучения поверхности, так и для изучения внутренних слоев нанокластеров и наноматериалов. Широко применяются методы ЯМР, ЭПР и некоторые другие [69]. Для контроля наночастиц в жидкой матрице оптические методы являются наиболее предпочтительными по нескольким существенным причинам: наночастицы по сравнению с макроскопическим твердым телом имеют ряд особенностей, связанных с рассеянием и поглощением света. Эти особенности наиболее отчетливо проявляются в

экспериментах с большим количеством частиц [70]. Например, известно, что при поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части их спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов. Так гранулированные пленки из частиц Au диаметром 4 нм имеют явный максимум поглощения в интервале от 560 до 600 нм. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне. Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение поглощения света при переходе из видимой области спектра в инфракрасную (поглощение излучения сплошными металлическими пленками растет с увеличением длины волны). Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10...100 нм [71].

Помимо этого, на поверхности наночастиц создаются условия возбуждения различных резонансных явлений при накачке поверхности металлических и полупроводниковых частиц различными видами энергии. В том числе понижаются пороги плазмонных и экситонных резонансов [72] особенно при накачке частицы когерентным излучением [73, 74, 75]. Данные резонансные явления приводят к появлению вынужденной люминесценции, параметры которой связаны с вышеперечисленными параметрами нанообъектов. При этом пороги энергии для реализации этих явлений наиболее низкие для частиц в жидкой матрице, особенно при накачке лазерным излучением, при котором удастся перейти к методам нелинейной оптики. В дополнение стоит заметить, что использование лазерного излучения позволяет контролировать процессы в диапазоне длин волн, соответствующих ближнему инфракрасному излучению. Уход в инфракрасную область позволяет диагностировать только нанообъекты, что упрощает выделение полезного сигнала и повышает точность измерений.

Именно когерентность и монохроматичность лазерного излучения обеспечивают условия реализации резонансных явлений, особенно для низких концентраций наночастиц в растворе [76].

Использование высокоточных детекторов, позволяет улавливать минимальные изменения в характеристиках рассеянного или поглощенного света. Например, динамическое светорассеяние (DLS) позволяет измерять размерные распределения наночастиц вплоть до нескольких нанометров с высокой точностью [77].

Преимущества лазерных методов:

1. Неразрушающий и неинвазивный характер исследований. Лазерные методы позволяют проводить анализ без разрушения образца и в большинстве случаев без внесения изменений в его структуру. Отсутствие физического контакта исключает возможность загрязнения или повреждения образца. Минимальное энергетическое воздействие. При правильном выборе параметров лазера (длина волны, мощность) можно избежать нагрева или фотодеструкции наночастиц. Это особенно важно при исследовании биологических систем или при длительном мониторинге динамических процессов.

2. Скорость работы и возможность работы в режиме реального времени. Сигналы регистрируются за доли секунды, что позволяет отслеживать быстрые процессы, такие как агрегация или растворение наночастиц. Онлайн-мониторинг, возможность интеграции систем контроля в технологические процессы для непрерывного наблюдения.

3. Лазерные методы обеспечивают высокое пространственное разрешение, позволяют исследовать распределение наночастиц в разных областях жидкой матрицы. Точность временных измерений важна для изучения кинетики процессов взаимодействия наночастиц с окружающей средой. Так, например, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия



[78] обеспечивает детальное трехмерное изображение распределения наночастиц.

4. Возможность определения различных параметров наночастиц, лазерные методы позволяют измерять различные характеристики наночастиц:

- Размер и распределение по размерам, используя методы DLS и лазерной дифракции.

- Зет-потенциал. Метод электрофоретического светорассеяния определяет поверхностный заряд наночастиц.

- Химический состав и структура: Рамановская спектроскопия и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) на основе лазеров.

5. Высокая степень автоматизации и воспроизводимости. Лазерные приборы оснащены программным обеспечением для автоматизации процесса измерений и обработки данных. Воспроизводимость результатов: стандартизованные методы и калибровки обеспечивают надежность и сопоставимость результатов между разными лабораториями.

6. Безопасность и экологичность. Лазерные методы не требуют использования реагентов, которые могут быть токсичными или вредными для окружающей среды, а отсутствие химических реагентов позволяет снизить риск загрязнения образца и окружающей среды.

7. Возможность исследования в сложных и непрозрачных средах. Лазерные методы могут быть использованы в средах с высокой мутностью или цветом. Использование различных длин волн позволяет подобрать оптимальную длину волны для конкретной среды, чтобы минимизировать поглощение и рассеяние.

8. Универсальность и адаптивность методов. Данные методы можно настроить под конкретные задачи. Выбор между различными лазерными

техниками (статическое и динамическое светорассеяние, спектроскопия и др.).  
Адаптация параметров: регулировка мощности, длины волны и других параметров лазера для оптимизации измерений.

9. Совместимость с микрофлюидными и нанотехнологическими системами. Лазерные методы хорошо интегрируются с современными нанотехнологическими подходами: микрофлюидные устройства. Контроль наночастиц в микроканалах с помощью лазера. Нанопотоника, изучение взаимодействия наночастиц со светом на наномасштабе.

#### 1.4.1 Обзор оптических методов контроля металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице

В таблице 1 представлен сравнительный анализ основных лазерных методов контроля наночастиц металлов и полупроводников.

Таблица 1 - Сравнение оптических методов контроля наночастиц

| Метод        | Диапазон размеров                       | Чувствительность              | Скорость измерений | Информация                                    | Преимущества   | Ограничения  |
|--------------|---|-------------------------------|--------------------|---|--|--|
| Динамическое | От 1 нм до нескольких микрометров       | Высокая                       | Высокая            | Размер распределения частиц                   | Быстрота, простота, широкие размерные диапазоны                      | Ограничение в анализе многокомпонентных и неоднородных систем, чувствительность к агрегации частиц |
| Статическое  | От нескольких нанометров до микрометров | Средняя                       | Средняя            | Молекулярная масса, форма частиц              | Информация о структуре частиц, подходит для агрегатов и макромолекул | Требует высокую точность калибровки, менее чувствителен к мелким размерным изменениям              |
| Nanoparticle | От 10 нанометров до 2 микрометров       | Очень высокая                 | Средняя            | Размер распределения, концентрация            | Высокая разрешающая способность, визуализация отдельных частиц       | Узкий диапазон концентраций, высокая стоимость оборудования  |
| Раман        | От нескольких нанометров до микрометров | Очень высокая (особенно SERS) | Средняя до высокой | Химический состав, структурные характеристики | Высокая химическая селективность, возможность наноуровневого анализа | Требует специальных субстратов для SERS, может быть подвержен фоновому шуму                        |

|                        |   |               |         |   |  |   |
|------------------------|---|---------------|---------|---|--|---|
| <b>Лазерная</b>        | От нанометров до десятков микрометров   | Высокая       | Высокая | Концентрация, оптические свойства           | Высокая чувствительность и селективность, минимальное вмешательство в пробу                          | Ограничена только поглощающими наночастицами, возможные интерференции с другими абсорбентами      |
| <b>Оптическая</b>      | От 100 нанометров до                    | Средняя       | Средняя | Трехмерные изображения внутренней структуры | Высокое пространственное разрешение, неинвазивность  | Ограничена оптической прозрачностью среды, высокая стоимость оборудования                         |
| <b>Лазерная</b>        | От нескольких нанометров до миллиметров | Высокая       | Высокая | Размерное распределение частиц              | Способность анализировать широкий диапазон размеров, автоматизация измерений                         | Меньшая точность для очень малых частиц, чувствительна к агрегации и неоднородности проб          |
| <b>Лазерно-</b>        | От нескольких нанометров до микрометров | Очень высокая | Высокая | Концентрация флуоресцентных наночастиц      | Высокая чувствительность и селективность, многокомпонентный анализ                                   | Требует флуоресцентных меток, возможны проблемы с фотобледеванием или перекрестной флуоресценцией |
| <b>Поверхностный</b>   | От нанометров до нескольких микрометров | Высокая       | Высокая | Концентрация, аффинность к поверхности      | Реальное время мониторинга, не требует маркировки образцов   | Ограничен взаимодействием с поверхностью сенсора, требует специализированных сенсоров             |
| <b>Когерентная</b>     | От нанометров до микрометров            | Очень высокая | Средняя | Химический состав, трехмерная визуализация  | Высокая чувствительность и селективность, меньшее фоновое рассеяние                                  | Сложность настройки и интерпретации данных, высокая стоимость оборудования                        |
| <b>Фотогермическая</b> | От нанометров до нескольких микрометров | Высокая       | Средняя | Оптическое поглощение, тепловые свойства    | Возможность детекции нефлуоресцирующих наночастиц, высокая чувствительность к оптическому поглощению | Требует точного контроля температуры, возможны тепловые эффекты на пробу                          |

Как было показано выше, основными параметрами, влияющими на качество модифицированной поверхности, являются размер наночастиц,

наличие кластеров, термодинамическая стабильность, тип материала и концентрация наночастиц в жидкой матрице.

Одной из основных проблем, с которыми сталкиваются исследователи при работе с оптическими методами являются окружающая среда и наличие контаминантов в водных растворах. Соли, органические соединения и другие загрязнители могут влиять на результаты оптических измерений, создавать фоновый шум и мешать идентификации и измерению сигналов от частиц. Поэтому чаще всего стоит необходимость в разработке специальных методик и подходов для минимизации влияния контаминантов на результаты исследований.

Другой проблемой является дисперсия частиц в водных растворах. Разнообразие размеров, форм и распределение частиц делают их сложными для точного измерения и анализа с использованием оптических методов. Агрегация и хаотичное распределение частиц могут привести к искажению результатов измерений и усложнить интерпретацию данных. Для решения этой проблемы требуется разработка методов обработки и анализа данных, позволяющих корректно оценивать размеры и свойства частиц в растворах.

Третьей проблемой, которую необходимо учитывать при работе с оптическими методами, является интенсивность сигнала. В зависимости от метода измерения, свойств и концентрации частиц, интенсивность сигнала может быть недостаточной для точного измерения, особенно при работе с низко концентрированными образцами частиц. Увеличение чувствительности методов и повышение точности измерений требует разработки специальных приборов и техник усиления сигнала.

Еще одной важной проблемой являются интерференции и контроль параметров окружающей среды. Изменения в температуре, освещенности, составе раствора и другие факторы могут влиять на результаты оптических измерений и требуют тщательного контроля и учета. Для минимизации

влияния внешних факторов необходимо проводить эксперименты в контролируемых условиях и использовать методы компенсации интерференций. Наконец, последней проблемой, на которую следует обратить внимание, является обработка данных и интерпретация результатов оптических методов. Анализ полученных данных может оказаться сложным из-за необходимости коррекции фонового шума, удаления артефактов и выделения значимых сигналов от частиц. Для достоверной интерпретации результатов необходимо использовать специализированные программы и алгоритмы обработки данных, а также контролировать качество измерений и их соответствие стандартам.

Ниже рассмотрены перспективные оптические методики контроля, которые могут быть реализованы как в лабораторном, так и в промышленном исполнении.

### **Методы активной лазерной спектроскопии.**

В настоящее время активно используют методы, основанные не на линейности связи входных и выходных характеристик, а на анализе спектральных распределений, полученных при прохождении или отражении от исследуемой среды лазерного излучения [79-82]. К этим методам относятся: лазерный метод ИК-спектроскопии, методы комбинационного (Рамановского) рассеивания [83] и метод ВРМБ (вынужденного рассеивания Мандельштама-Бриллюэна) [84]. Достоинства этих методов – очень высокая точность, возможность проводить анализ практически для любых малых концентраций, вплоть до наноконцентраций.

Известны математические методы разложения спектрального распределения на отдельные максимумы, которые по определенным параметрам позволяют идентифицировать не только наличие вещества, но и

его концентрацию в объеме, что позволяет выделять информацию о концентрации сразу нескольких объектов, используя только одно измерение.

К недостаткам подобных методов можно отнести высокую стоимость, вследствие использования прецизионного оборудования. Однако при контроле большого количества параметров, контроль данными методами становится дешевле, чем автоматизированная линия, состоящая из разных приборов.

Особенностью метода инфракрасной спектроскопии является наличие полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ, располагающихся в определенном диапазоне инфракрасного спектра, что позволяет контролировать концентрации большого количества веществ в однократном измерении при использовании широкополосного анализатора оптических спектров. Погрешность составляет тысячные проценты массовой доли растворенного вещества.

#### **Метод ИК-спектроскопии.**

Метод основан на анализе спектров поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области (от  $10^{-6}$  м до  $10^{-3}$  м). В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (волновое число), а инфракрасный спектр излучения представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы.

Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой информативной составляющей.

Количественная связь между интенсивностью  $I$  прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения  $I_0$  и величинами, характеризующими поглощающее вещество, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера, т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе. При этом о количестве вещества судят по спектральным распределениям в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (не более пяти), то возможно математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Погрешность количественного анализа, как правило, составляет доли процента. Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений [88, 89]. Метод основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне. Поглощение связано с возбуждением молекулярных колебаний квантами инфракрасного света. При облучении молекулы инфракрасным излучением поглощаются только те кванты, частоты которых соответствуют частотам валентных, деформационных и либрационных колебаний молекул и атомов. Идентификация «чистых» веществ производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ. Для идентификации новых веществ (молекулы которых могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусственного интеллекта. В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются молекулярные структуры, затем строятся их теоретические спектры, которые сравниваются с экспериментальными данными. Исследование строения молекул и др. объектов методами инфракрасной спектроскопии подразумевает получение сведений о параметрах молекулярных моделей и математически сводится к решению обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с

помощью специальной теории, спектральных кривых к экспериментальным данным. Параметрами молекулярных моделей служат массы составляющих систему атомов, длины связей, валентные и торсионные углы, характеристики потенциальной поверхности (силовые постоянные и др.), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей и др. Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакции, регистрировать короткоживущие (время жизни до  $10^{-6}$  с) частицы, уточнять отдельные геометрические параметры, а также получать данные для вычисления термодинамических и функций [85]. В инфракрасной спектроскопии в диапазоне каждой химической группировке органической молекулы соответствует определенный набор полос поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочных материалах [86-89].

Инфракрасная спектроскопия в настоящее время широко применяется для анализа биологических жидкостей, в частности крови и ее фрагментов, а в последнее время для диагностики и прогнозирования различных заболеваний все в возрастающей степени используется ротовая жидкость или смешанная слюна, однако интерпретация полученных результатов осложняется в связи с многокомпонентностью объектов исследования. Кроме того, в последнее время метод находит все более широкое применение для характеристики конформационных и структурных изменений белков, липидов, фосфолипидов биомембран клеток, исследуемых в биоптатах, а также с помощью волоконно-оптических методик.



### **Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния.**

Неупругое рассеяние света называется комбинационным (КР), или Рамановским. При комбинационном рассеянии свет и вещество обмениваются энергией. В результате, частота рассеянного света может, как уменьшаться (при этом энергия переходит от света к веществу — это Стоксовое рассеяние), так и увеличиваться (при этом энергия переходит от вещества к свету — это Анти-Стоксовое рассеяние) [90]. Недостатком спектроскопии КР является то, что она не является количественным методом – в ней нельзя измерять абсолютные интенсивности (сечения рассеяния). Это возможно только в специально поставленных экспериментах. Поэтому если, например, необходимо определить концентрацию, приходится пользоваться относительными интенсивностями, когда в качестве опорного сигнала используется внутренний или внешний стандарт (источник) или другая линия в спектре. Поэтому для количественного контроля чаще используется вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР).

Вынужденное комбинационное рассеяние света представляет собой рассеяние на элементарных возбуждениях среды, индуцированных рассеиваемой волной [91]. Поскольку процесс рассеяния стимулируется самим рассеиваемым оптическим излучением, рассеянное излучение характеризуется высокой степенью когерентности, узкими диаграммами направленности отдельных компонентов и интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью падающего света. Таким образом, при возбуждении среды мощным световым источником происходит модуляция ее параметров, что приводит к амплитудной модуляции рассеянного света, а, следовательно, к появлению в нем новых спектральных компонентов.

Линии фотолюминесценции значительно интенсивнее линий ВКР. Однако, в некоторых случаях спектр фотолюминесценции может накладываться на спектр ВКР, что является в данном случае нежелательным эффектом. Как правило, ВКР наблюдается только при распространении

мощных лазерных импульсов. Важнейшей особенностью вынужденного комбинационного рассеяния является то, что оно наблюдается только при достижении некоторого порогового значения плотности мощности волны накачки, величина которого зависит от характеристик среды.

Это обстоятельство делает подобные анализаторы очень дорогими, и они используются, как правило, в тех областях, где другие методы дают большие погрешности. Помимо того, что резонансные методы отличаются высокой точностью, они могут применяться без аппаратного резервирования [92].

**Метод вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна.** Эффект рассеяния Мандельштама-Бриллюэна – процесс нелинейного рассеяния, при котором свет рассеивается на акустической колебательной моде, приобретая сдвиг по частоте, соответствующий частоте этой моды. Рассеяние возникает за счет модуляции показателя преломления среды при распространении в ней звуковой волны. В случае, когда световое излучение имеет высокую интенсивность и степень когерентности, в результате действия сил электрострикции возникает акустическая волна, которая также когерентна. В результате в среде появляются периодические изменения показателя преломления, эффективность рассеяния резко возрастает и наблюдается эффект вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ).

В обоих методах анализ стоксовой и антистоксовой составляющей позволяет с большой точностью определять не только вещество, но и его концентрацию. В настоящее время этот метод используется только для контроля оптических линий связи и определения различных патогенов в питьевой воде [93 - 94]. Стоит заметить, что в водных растворах порог энергии поглощаемого излучения средой возникновения ВРМБ значительно ниже, чем порог Рамановского рассеивания, что позволяет выбирать менее мощные и более дешевые источники рассеивания [95]. Поэтому Рамановские

спектрографы в настоящее время применяются в основном для контроля твердых сред, содержащих нанобъекты.

Исходя из анализа существующих оптических методов наибольший интерес представляет метод контроля биологических наноструктур вынужденного рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, однако в настоящее время он разработан только для диагностики типа органических вещества. Необходимо исследовать типы резонансов, возникающие в растворах, содержащих металлические и полупроводниковые наноструктуры в жидкой матрице при облучении лазерным излучением, а также условия для достижения пороговых значений, при которых возникает явление резонансного вынужденного рассеяния Мандельштама - Бриллюэна. Так же важной задачей стоит изучение характеристик спектральных распределений ВРМБ и нахождение их функциональных зависимостей с параметрами металлических и полупроводниковых наночастиц.

## 1.5 Выводы и постановка задач исследования

1. В результате анализа существующих методов выявлено, что возможными для применения в линии контроля параметров наночастиц металлов и полупроводников являются методы, основанные на анализе оптических спектров (ИК-спектрометрия, люминесцентные методы, ВРМБ-метод.)

2. В настоящее время не существует приборов для контроля наночастиц металлов и полупроводников, использующих эффект ВРМБ. Поскольку пороговые значения интенсивностей, при которых возникает ВРМБ, ниже на несколько порядков, чем пороговые интенсивности возникновения ВКР, то с точки зрения точности и надежности при контроле п наночастиц металлов и полупроводников данный метод является наиболее перспективным.

3. Для реализации метода необходимо теоретически доказать возможность реализации резонансных явлений (плазмонного и экситонного) при взаимодействии наночастиц в жидкой матрице.

4. Определить связи между параметрами оптического излучения и параметрами наноструктур (исследовать следующие характеристики излучения: время существования люминесценции, форму и количество пиков рассеянного излучения, расстояния между максимумами и резонансные явления возникающие в процессе облучения объекта и. д).

5. Провести статистическую обработку полученных данных и разработать методику контроля параметров наночастиц (требования к оборудованию и экспериментам), которая позволяет их определять с заданной (0.95) достоверностью.

6. Разработать методику получения эталонных образцов для пополнения базы исследуемых материалов.

## 2 Теоретическое исследование возможности контроля наночастиц и нанокластеров методом вынужденного рассеивания Мандельштама – Бриллюэна

Вынужденное рассеивание Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) — это нелинейный оптический эффект, при котором интенсивное световое поле взаимодействует с акустическими (звуковыми) волнами в материале, приводя к распространению новой световой волны с измененной частотой и направлением, процесс основан на взаимодействии света с периодическими модуляциями показателя преломления, вызванными акустическими фононами. Основной принцип работы ВРМБ приведен в блок-схеме на рисунке 2.



Рисунок 2 – блок-схема работы ВРМБ

Принцип возникновения вынужденного рассеивания Мандельштама–Бриллюэна:

1. Электрострикция. Когда интенсивный лазерный луч проходит через материал, он создает переменное электрическое поле. В свою очередь поле приводит к механической деформации материала через эффект электрострикции — свойство диэлектриков изменять форму под влиянием электрического поля. В результате возникают акустические (звуковые) волны — области сжатия и разрежения в материале.

2. Модуляция показателя преломления. Акустические волны вызывают периодические изменения плотности материала, эти изменения плотности приводят к модуляции показателя преломления из-за эффекта фотоупругости. Получается решетка из областей с разным показателем преломления, движущаяся со скоростью звука в материале.

3. Дифракция и рассеивание света. Падающий свет взаимодействует с этой движущейся решеткой показателя преломления. Происходит дифракция света на этой решетке, что приводит к рассеянию света в новых направлениях. Из-за движения решетки (акустической волны) рассеиваемый свет испытывает Доплеровский сдвиг частоты.

4. Доплеровский сдвиг частоты. Частота рассеиваемого света отличается от исходной на величину, пропорциональную частоте акустической волны. Это означает, что свет, рассеянный назад, имеет чуть меньшую частоту (стоксовское излучение), а свет, рассеянный вперед, — чуть большую (антистоксовское излучение).

5. Вынужденный процесс. При достаточно высокой интенсивности падающего света процесс становится вынужденным. Генерация акустических волн усиливается за счет положительной обратной связи: рассеиваемый свет создает более сильные акустические волны, которые, в свою очередь,

усиливают рассеяние, что приводит к экспоненциальному росту интенсивности рассеянного света.

Для возникновения ВРМБ необходима определенная минимальная (пороговая) интенсивность падающего света. Порог зависит от свойств материала, длины взаимодействия и эффективной площади поперечного сечения пучка. Наиболее эффективное рассеяние происходит в обратном направлении (противоположно падающему свету), хотя возможно и рассеяние под другими углами.

## **2.1 Анализ резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с нанокластерами и наночастицами в жидкой матрице**

Для реализации метода, основанного на эффекте ВРМБ было решено использовать взаимодействие с различными резонансными эффектами, характерными наночастицам металлов и полупроводников, для достижения интенсивности электромагнитного поля в исследуемой среде, которое было бы выше порога ВРМБ. Также известно, что во многих жидких средах данный порог значительно ниже, при этом вид спектрального распределения стоксовой и антистоксовой составляющей напрямую связан с параметрами исследуемых частиц [96]. Однако известно, что резонансные эффекты, возникающие в металлических, полупроводниковых и диэлектрических наночастицах отличаются по своему физическому механизму.

Известно, что одночастичные резонансные эффекты при рассеянии и/или поглощении света дисперсными структурными элементами, которыми являются наночастицы и нанокластеры, оказывают значительное интегральное влияние на макро оптические характеристики всей системы в определенных частотных интервалах. В подобных системах имеет место возбуждение поверхностных плазмонных резонансов (ППР), аналогично металлическим наночастицам [97], а также экситонных резонансов (ЭР) в полупроводниках и диэлектриках [98]. Если в полупроводниковых

наночастицах экситонный резонанс достаточно хорошо изучен и его можно наблюдать методами нерезонансной спектроскопии, то в диэлектриках можно наблюдать методами резонансной. При этом взаимодействие с когерентным излучением с большей вероятностью вызывает резонансные явления.

При контроле металлических частиц возникновение дополнительного излучения возможно за счет возбуждения поверхностных плазмонов [99] на границе раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью, образованными квантами колебаний электронного газа в металле или диэлектрике. Подобно электромагнитной волне, поверхностные плазмоны задаются волновым вектором, чья амплитуда зависит от **относительной проводимости** (диэлектрической постоянной) вещества. Если же среда не имеет магнитных свойств, диэлектрическая постоянная приравнивается к квадратному корню из показателя преломления, а, следовательно, обладает **зависимостью от длины волны**. Любое изменение показателя преломления в приграничной области ведет к изменению условий поверхностного плазмонного резонанса, еще одно условие эффективного возбуждения плазмона связано с **поляризацией падающей волны**. В ППР системах в основном используют плоско поляризованные волны, у которых вектор электрического поля параллелен плоскости именно такие волны сильнее всего взаимодействуют с электронами в проводящей пленке [100].

Из работ [101] можем установить, что серебро (Ag) имеет наибольшую интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса, а у золота и меди она немного слабее. Так же, серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции [102] в максимуме полосы ППР не только среди металлов, но и среди всех других известных изученных материалов, поглощающих в той же области спектра (то есть НЧ серебра пропускают свет в этой спектральной области в меньшей степени, чем любые другие частицы такого же размера).



Обычно возникновение полосы ППР рассматривают как результат взаимодействия, падающего на поверхность наночастицы электромагнитного излучения с электронами проводимости металла. Согласно положениям теории электронного газа [103], электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы, что обуславливает, в частности, высокую электропроводность металлов. Под действием переменного электрического поля светового луча происходит смещение подвижных электронов проводимости, однако если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя колеблющегося с частотой возбуждающего электрического поля и когда частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается такое явление как резонансное поглощение и рассеяние света, называемое ППР. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном.

В свою очередь, механизм реализации экситонного резонанса куда сложнее так как в полупроводниковых и диэлектрических частицах возникают и другие типы резонанса.

Простейшее возбуждение электронной системы полупроводника состоит в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне образуется дырка. Она ведет себя как положительно заряженная частица. Имеющие заряды противоположного знака, электрон и дырка должны притягиваться за счет кулоновского взаимодействия. Они образуют квазичастицу (квазиатом), похожую на атом водорода или, если быть точнее, на позитроний, так как обе частицы легкие. Эта квазичастица, состоящая из электрона и дырки, называется экситоном Ваннье–Мотта или экситоном большого радиуса. Размеры экситона Ваннье–Мотта велики по

сравнению с периодом решетки твердого тела. Именно это обстоятельство позволяет с хорошим приближением рассматривать взаимодействие между электроном и дыркой как кулоновское взаимодействие двухточечных зарядов, ослабленное в  $\epsilon$  раз, где  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Атомы или молекулы кристалла представляют собой диполи, существующие либо сами по себе, либо возникающие под действием электрического поля, смещающего разноименные заряды. Диполи стремятся повернуться таким образом, чтобы около положительной дырки образовалась экранирующая “шуба” из отрицательных зарядов, а около отрицательных электронов – “шуба” из положительных зарядов. Таким образом происходит ослабление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии  $r$ , сила притяжения ослаблена в  $\epsilon$  раз:  $F = e^2 / (\epsilon r^2)$ .

Для полупроводников характерные значения  $\epsilon > 10$ . Экситоном малого радиуса (экситоном Френкеля) называют связанное состояние электрона и дырки, находящихся на одном атоме или молекуле. Экситоны Френкеля обнаружены, в частности, в молекулярных кристаллах [98]. Движение экситона Френкеля определяется передачей возбуждения от одного атома (или молекулы). Так, в спектрах поглощения и люминесценции многих кристаллов появляются единственные собственные, не связанные с примесями и дефектами узкие полосы, обусловленные поглощением и излучением экситонов. Экситонные уровни энергии находятся внутри запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости (рис. 3). Спектры поглощения содержат водородоподобную серию линий поглощения. Однако зарегистрировать такие спектры, как правило, можно лишь в полупроводниках, содержащих мало дефектов [98].

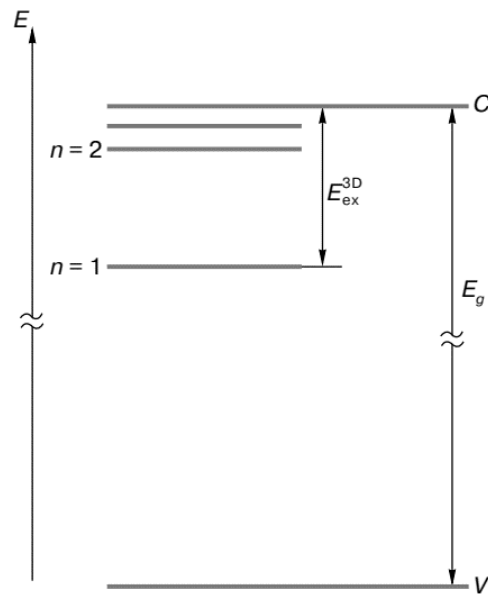


Рисунок 3 – уровни энергии экситона, где  $E_g$  – ширина запрещённой зоны полупроводника (расстояние между потолком валентной зоны  $V$  и дном зоны проводимости  $C$ )

Так как у большинства полупроводников  $\epsilon > 10$ , а эффективная масса электрона в десятки раз меньше массы свободного электрона, то следует, что экситоны в полупроводниках – довольно рыхлые квазичастицы. Для них энергия связи в тысячи раз меньше, чем энергия связи электрона в атоме водорода, для которого  $E = e^4 m / (2^2 \hbar^2)$ . 13,5 эВ ( $m$  – масса свободного электрона). Эффективный радиус экситонов в полупроводниках в сотни раз превосходит боровский радиус водорода. Так для полупроводникового кристалла GaAs  $E_{ex}$ . 4,2 мэВ,  $a_{ex}$ . 15 нм. [104] Для некоторых типов диэлектриков наблюдался так же экситонный резонанс. Не смотря на эти различия для моделирования явлений вынужденной люминесценции применяется подход в приближении Друде – Лоренца.

## **2.2 Разработка моделей распределения поля вокруг наночастицы в воде при воздействии лазерного излучения**

Для расчета параметров распределения поля металлических нанокластеров применимо сферическое приближение, однако стоит отметить, что для наночастиц в водных растворах уровни невырожденные в следствии с взаимодействием с матрицей [105].

Это подтверждается нашим исследованием коллоидных растворов методом динамического светорассеяния [106]

На основании такого подхода в приближении Друде – Лоренца [107] была разработана математическая модель, которая описывает механизм фотосенсибилизации с учётом обоих типов резонанса и пригодна для численного анализа посредством программного обеспечения COMSOL Multiphysics.

Модель построена в двумерном приближении. В качестве окружающей среды твердой подложки с дискретным покрытием предполагали тестовый раствор (рис.4), электромагнитная волна в приближении Гауссова пучка проходит через среду ( $n_1$ ) и падает на массив сферических наночастиц. Приближение сферических частиц, было выбрано, поскольку как показывает рисунок 5 в растворе частицы имели вид сферы, визуализацию осаждённого нанокластерного покрытия осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа Phenom.

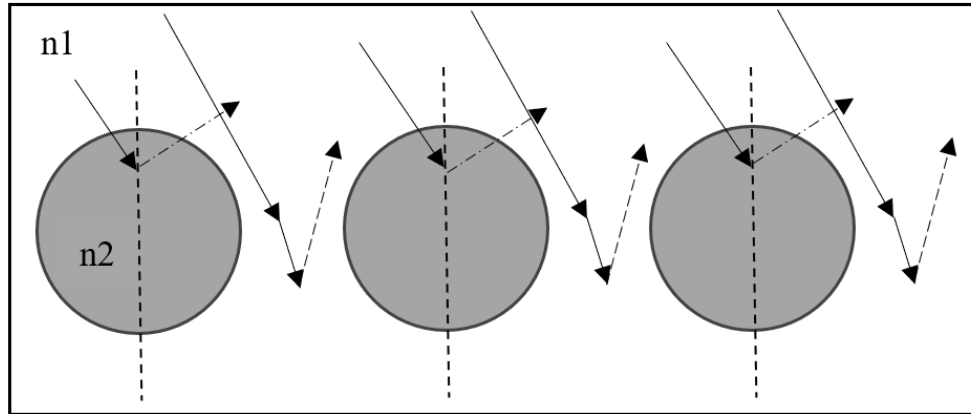


Рисунок 4 - Схема облучения объекта, погружённого в тестовый раствор, где  $n_1$ ,  $n_2$  – коэффициенты преломления сред: раствора, нанокластера.

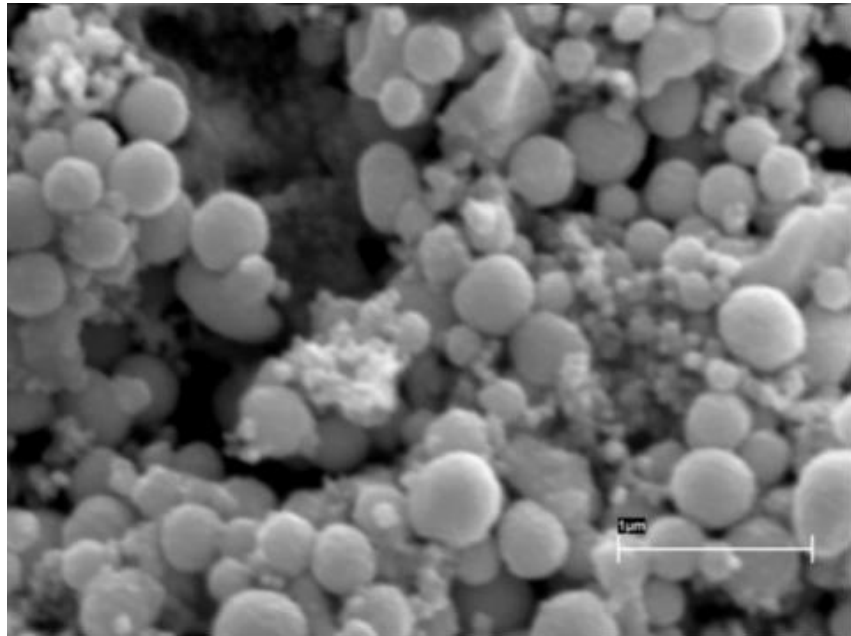


Рисунок 5- Фотография частиц в растворе с сканирующего микроскопа Phenom

Поскольку условный диаметр частицы меньше, чем длина волны излучения, массив не работает как дифракционная решетка, а все среды имеют разные коэффициенты преломления. Для плотно сфокусированного пучка, который использовали при расчетах, применяется плосковолновое расширение, которое приближается к известному параксиальному приближению гауссова пучка рисунок 6.

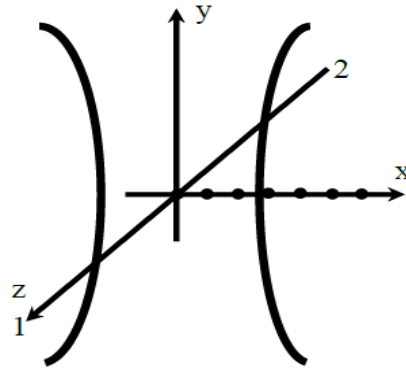


Рисунок 6- Координатная плоскость x, y, z

Выражение, описывающее поле двумерного гауссова пучка в параксиальном приближении

$$E_G(x, y) = E_0 \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega(y)}} \cdot e^{-(x/\omega(y))^2} \cdot \exp\left(-i \left(ky - \eta(y) + \frac{kx^2}{2R(y)}\right)\right) e \quad (1)$$

аппроксимируется расширением плоской волны:

$$E_{pw} = \sum_{j=-M}^M \sum_{k=0}^1 \alpha_{jk} \hat{u}_k(k_j) \cdot \exp\left(-i(k_j \cdot r)\right), \quad (2)$$

где каждый волновой вектор  $k_j$  указывает в разных направлениях значения индекса  $j$ ;  $a_{jk}$  – амплитуда, которая имеет различное значение для каждого волнового вектора, а также для каждого из двух возможных направлений поляризации на волновой вектор  $\hat{u}_{kkj}$ ;  $\omega_0$  – частота плазмы;  $e$  – заряд электрона [108].

Показатель преломления для модельных сред взят из Optical Materials Database COMSOL и справочника [109], сама модель позволяет рассчитывать сечения рассеяния, поглощения, экстинкции и распределение поля для наночастиц на подложке.

Методами спектроскопии установлено, что как для экситонных, так и для поляритонных явлений наблюдается резонанс Ми [110-111], соответствующий колебаниям электронного облака. В классическом электромагнетизме резонанс Ми вычисляют в дипольном или квазистатическом приближении. Это означает, что изменениями электрического поля в зависимости от размеров наночастицы можно пренебречь, при этом приняв условие  $R \ll \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны света, а  $R$  – размер наночастицы. В рамках этого приближения отклик на оптическую волну, вне зависимости от типа резонанса, можно получить исходя из значения диэлектрической проницаемости, справедливой для модели Друде - Лоренца [107]. Тогда отклик на оптическую длину волны  $\omega$  можно получить из формулы (3) для диэлектрической проницаемости скин-слоя на границах материалов:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3)$$

где  $\varepsilon_r(\omega)$  – комплексная диэлектрическая проницаемость скин-слоя;  $\varepsilon_1$  – действительная, а  $\varepsilon_2$  – мнимая части диэлектрической проницаемости.

Для плазмонного резонанса выбираем сферическое приближение [108], тогда при расчетах плазмонных явлений наночастицу, состоящую из  $N$  атомов, можно рассматривать как сферу радиуса  $R = r N^{1/3}$ , где  $r$  - радиус Вигнера-Зейтца,  $N$  – количество атомов в кластере. Тогда потенциал Вудса-Саксона можно выразить как (4):

$$U(r) = - \frac{U_0}{\exp\left[\frac{r-R}{a}\right]+1} \quad (4)$$

где  $U_0$  –глубина потенциальной ямы (стандартное значение – 50 МэВ);  $R = r_0 A^{1/3}$  – радиус ядра ( $r_0 \approx 1,25$  фм – параметр, приближённо равный среднему расстоянию между нуклонами в ядре;  $A$  – массовое число ядра),  $a$  – параметр диффузности, характеризующий размытие края потенциальной ямы (типичное значение – 0,5 фм).

Зависимость (4) указывает на то, что параметры плазмонного резонанса зависят от размера наночастиц или кластеров.

Задача решалась в приближении электронной оболочечной структуры (5), для которой толщина оболочки  $\delta$  соответствовала толщине скин-слоя [120 - 121]:

$$\delta = \frac{1}{\operatorname{Re} \sqrt{-k_0^2 \varepsilon_r}} \varepsilon \quad (5)$$

где  $\varepsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость ядра ( $R - \delta$ ) наночастицы;

$k_0$  – волновой вектор падающей волны в свободном пространстве.

Комплексные компоненты диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  определялись как (6, 7):

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3}, \quad (7)$$

где  $\omega_p$  – частота объемных плазмонных пульсаций;  $\Gamma$  – постоянная затухания скин-слоя.

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_r}} \quad (8)$$

Где  $\omega_{sp}$  – частота поверхностных плазмонных пульсаций

$\omega_p$  – частота объемных плазмонных пульсаций,  $\Gamma$  – постоянная затухания скин-слоя.

$$\omega_p^2 = \frac{n_e q_e^2}{m_e \varepsilon_0} \quad (9)$$

где  $n_e$  – коэффициент преломления электромагнитного излучения в материале наночастицы,  $q_e$  – заряд электрона,  $m_e$  – масса наночастицы.



В рамках модели Друде коэффициент преломления связан с диэлектрической проницаемостью в скин-слое следующим образом (10):

$$\varepsilon_r = (n - ik)^2 \quad (10)$$

где  $n$  – действительный коэффициент преломления, а  $k$  – его мнимая часть.

Основываясь на вышеприведённых обоснованиях, формула для дисперсии относительной диэлектрической проницаемости ядра может быть записана в виде (11):

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \quad (11)$$

Где  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$

$\omega_0$  - частота плазмы можно положить

где  $\omega_0 = \sqrt{n_s e^2 / (m_e \varepsilon_0)}$  связанная с коллективной осцилляцией избыточных зарядов, а  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м - проницаемость вакуума [122]

Используя результаты работ [123, 124], выражение для диэлектрической проницаемости можно записать следующим образом (12):

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^M \frac{f_j \omega_p^2}{\omega_0^2 j - \omega^2 + i \Gamma_{ji}} \quad (12)$$

где  $\Gamma_{ij}$  – постоянная затухания для каждого волнового вектора.

Наиболее простым случаем являются однородные сферические наночастицы с фактором деполяризации 1/3 и весом 1. В этом случае выражение для сечения поглощения значительно упрощается [112]. Сечение поглощения  $\sigma(\omega)$  наночастицей радиуса  $R$  в среде с проницаемостью  $\varepsilon_r$  может быть описано формулой (13):

$$\sigma(\omega) = \frac{9\omega\varepsilon_r^3 \sqrt{2}}{c} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} \cdot \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_r)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (13)$$

где  $c$  - скорость света.

Частота колебаний поверхностного плазмона определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и подложки. При наличии металлических включений действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, что может приводить к возникновению резонансного поглощения (14):

$$\alpha(\omega) = f\varepsilon_r^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{c} 9 \left( -Im \left\{ \frac{1}{2\varepsilon_r + \varepsilon} \right\} \right) \quad (13)$$

Как и в случае плазмонов, частота колебаний экситона также определяется значениями диэлектрических проницаемостей частицы и матрицы. В случае отрицательных значений действительной части диэлектрической проницаемости возможно возникновение эффектов резонансного поглощения [112].

Моделирование процессов, определяющим возникновение экситонного резонанса также производили на модели вида «ядро-оболочка». Для любой заряженной диэлектрической наночастицы радиусом  $R$ , освещенной светом, экстинкция зависит от сродства частицы к электрону  $\chi$  [113].

Для частиц с  $\chi < 0$  переносимые избыточные заряды ограничены оболочкой атомного масштаба, поэтому оптические свойства заряженных диэлектрических наночастиц вполне укладываются в рамки модели «ядро-оболочка» для частиц с  $\chi < 0$ . Соответствующие размерные параметры ядра составят  $R_1 = R - \delta_l$  ( $\delta_l < \delta$ ), при этом распределение электронной плотности будет сосредоточено в оболочке толщиной  $\delta_l$ . При расчете экситонной люминесценции мы полагали, что экситоны работают как квантовые точки, поэтому вокруг оксидных наночастиц будет возникать люминесцентное излучение с конфигурированным энергетическим полем. При моделировании экситонной люминесценции мы ограничились рассмотрением экситона

Френкеля, для которого существует дополнительный параметр – борковский радиус экситона  $R_{ex}$  как критерий низкоразмерности системы (15):

$$R_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (15)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $\mu$  – магнитная проницаемость.

Поскольку экситон – это двухчастичная система, состоящая из электрона и дырки, связанных кулоновским взаимодействием, его осцилляцию в локализованном пространстве можно рассматривать как распространение дипольной волны (аналогично плазмонному резонансу) с соответствующей угловой частотой (16):

$$\omega = 2\pi c/\lambda, \quad (15)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме,  $\lambda$  – длина волны диполя.

В этом случае диэлектрическую проницаемость оболочки можно записать, используя результаты работы [114] (17):

$$\epsilon_s = \epsilon_r + ip_s/\omega\epsilon_0 \quad (17)$$

где  $\epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость ядра,  $p_s$  – объемная проводимость оболочки наночастицы,  $p_s = ie^2 n_s / m_e (\omega + i\gamma)$  – объемная проводимость оболочки кластера  $n_s = 3q / 4\pi(r^3 - r_1^3)$  – электронная плотность оболочки,  $\gamma$  – постоянная затухания для дипольной волны,  $e$  – заряд электрона,  $q$  – количество избыточных зарядов на поверхности оболочки.

Тогда, с учётом результатов, приведенных в работе [114], диэлектрическую проницаемость можно представить, как (18):

$$\epsilon_s = \epsilon_r - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (18)$$

где  $\gamma$  – постоянная затухания для дипольной волны.

Сечение поглощения  $\sigma_s$  для экситонного резонанса может быть вычислено по формуле (19):

$$\sigma_s(\omega) = \frac{9\omega\varepsilon_s^3\lambda^2}{c} \cdot \frac{4\pi(R^3 - R1^3)}{3} \cdot \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_s)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (19)$$

В итоге условие как для плазмонного, так и для экситонного резонансов может быть записано следующим образом (20):

$$\text{Re}(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_{rs}) = 0 \quad (20)$$

где  $\varepsilon_{rs}$  равно  $\varepsilon_r$  для плазмонного и  $\varepsilon_s$  для экситонного резонанса.

Уравнение (20) являются необходимыми условиями резонанса.

Для возбуждения как плазмонного так и экситонного падающей на границу раздела объёмной электромагнитной волной необходимо, чтобы соблюдались законы сохранения энергии и проекции квазиимпульса объёмной и поверхностной плазмонной волны (21):

$$k_{sp} = k_x \pm iG_x \pm jG_y \quad (21)$$

где  $G_{x,y}$  – волновые вектора обратной решетки поверхности структуры;

$i, j$  – целые числа,  $k_{sp}$  – волновой вектор поверхностного плазмона;

$k$  – волновой вектор возбуждающего фотона.

В этом случае расчет был произведен для трехмерной модели для одного кластера.

При увеличении размера частиц выше критического условие резонанса (20) не выполнялось ни для плазмонного, ни для экситонного резонанса и как следствие напряженность электрического поля вокруг кластеров соответствовала напряженности рассеянного гауссова пучка.

На рисунках 7 и 8 показано распределение напряженности электромагнитного поля вдоль и поперек нанокластеров. Видно, что для серебра и никеля на интерфейсе наблюдаются условия, создающие

плазмонный резонанс. Так, для кластеров серебра наблюдается узкая резонансная полоса, что подтверждается как этими экспериментами, так и другими авторами [115].

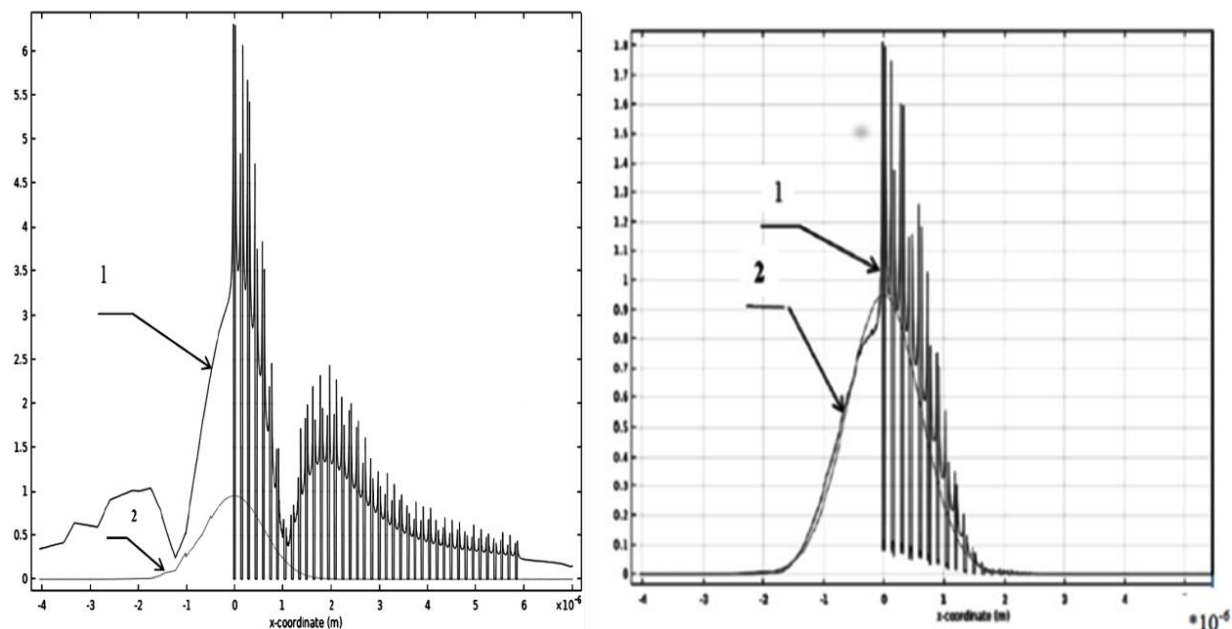


Рисунок 7 - распределение электромагнитного поля при наличии частиц в воде (1) и распределение электрического поля вдоль поверхности частиц (2):

(а) в нанокластерах серебра; (б) в нанокластерах никеля

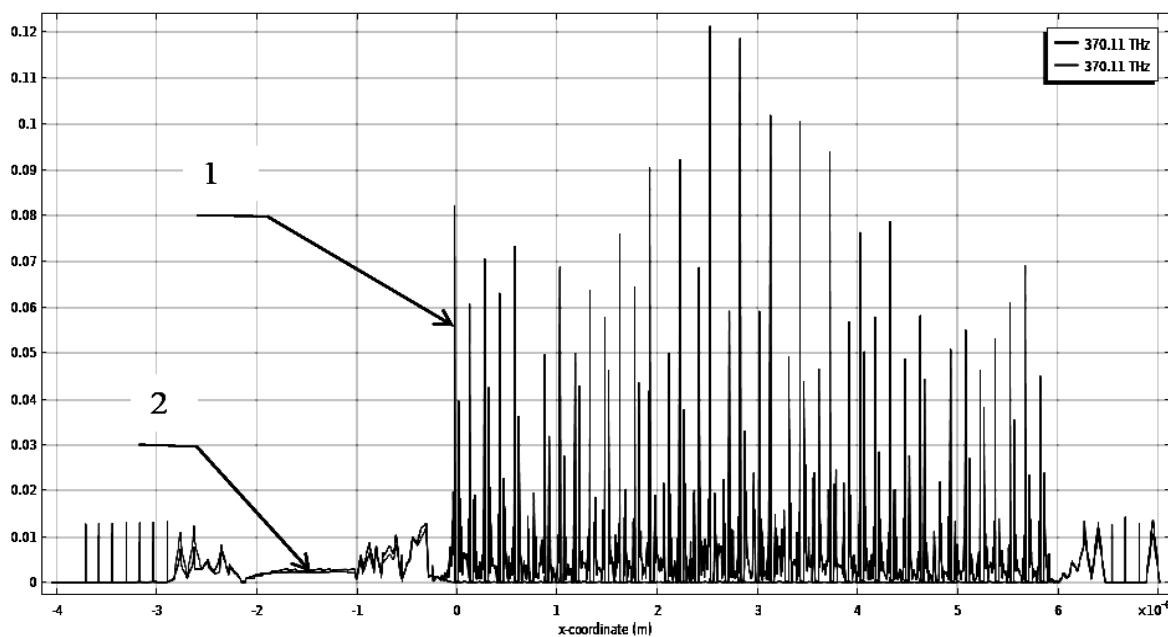


Рисунок 8 - Распределение электромагнитного поля при наличии частиц алюминия в воде (1) распределение электрического поля вдоль поверхности частиц алюминия (2).

Увеличение напряженности электрического поля вблизи поверхности по сравнению с ионным фоном и широкие резонансные полосы вокруг частиц являются предпосылками возбуждения поверхностного плазмона, что приводит к увеличению интенсивности спектров флуоресценции в серебре, так и в никеле. Однако в серебре напряженность электромагнитного поля в максимуме почти в три раза выше, для никеля эта интенсивность меньше. А стоксова компонента, скорее всего, будет иметь меньшую интенсивность, что приведет к меньшей мощности такого конденсатора. В то же время для алюминия такого условия резонанса не существует, и часть поля уходит от поверхности. Очевидно, это результат высокой электропроводности алюминия. Данные расчетов коррелируют с результатами экспериментов работы [115]. Разработанную модель можно распространить и на оксиды металлов, поскольку в некоторых моделях наночастиц их свойства на поверхности имеют металлическую связь. Как показано в [116] при комнатной температуре небольшие металлические кластеры, состоящие менее чем из 100

атомов, являются полупроводниками, и это также справедливо для более крупных кластеров с высокой симметрией. Это свойство не препятствует возникновению СПР, несмотря на фрагментацию резонанса и заключается в рассмотрении электронов, ответственных за связь. В ковалентных системах электроны обычно делокализуются, позволяя образование химических связей между атомами. Это подразумевает обмен или общее использование пары валентных электронов, создающее устойчивую связь.

Основываясь на приведённых рассуждениях и разработанной модели, в программном обеспечении COMSOL Multiphysics были выполнены численные расчёты интегрального распределения интенсивности поля, возникающего в результате люминесценции при плазмонных и экситонных резонансах, с входными параметрами для дистиллированной воды, и поверхностными частицами MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag, InP (для частиц с размерами от 10 нм до 100 нм) при облучении светом с длинами волн в диапазоне от 450 нм до 830 нм. На рис. 9 и 10 представлены распределение нормированной напряженности поля излучения, рассеянного на MgO, для длины волны лазера  $\lambda=532$  нм, диаметра частиц  $d = 10$  нм и 2D интерпретация расчётных данных, соответственно.

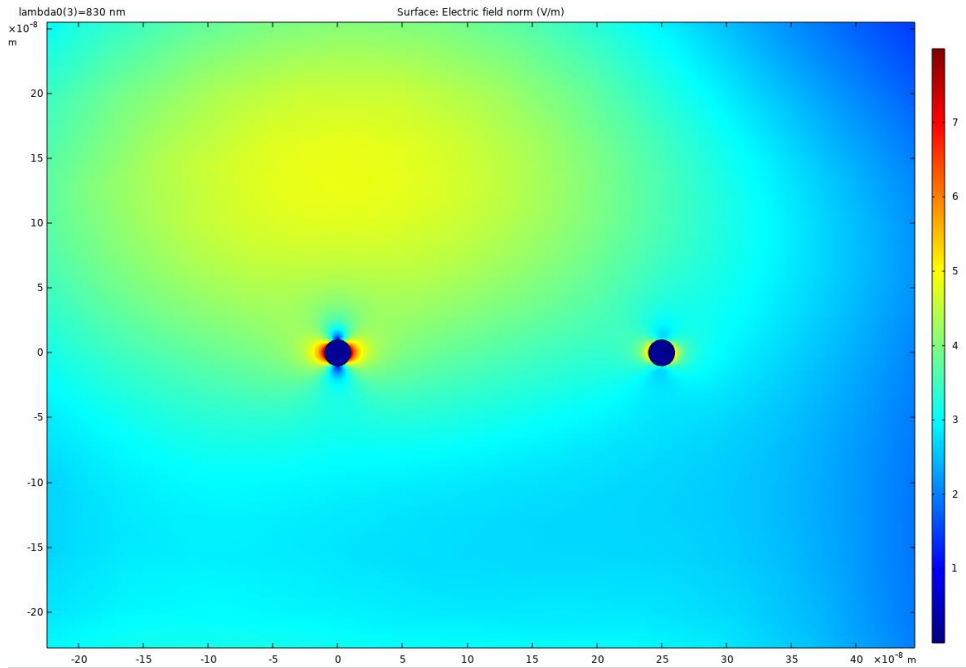


Рисунок 9 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля MgO для  $\lambda=830$  нм,  $d = 10$  нм

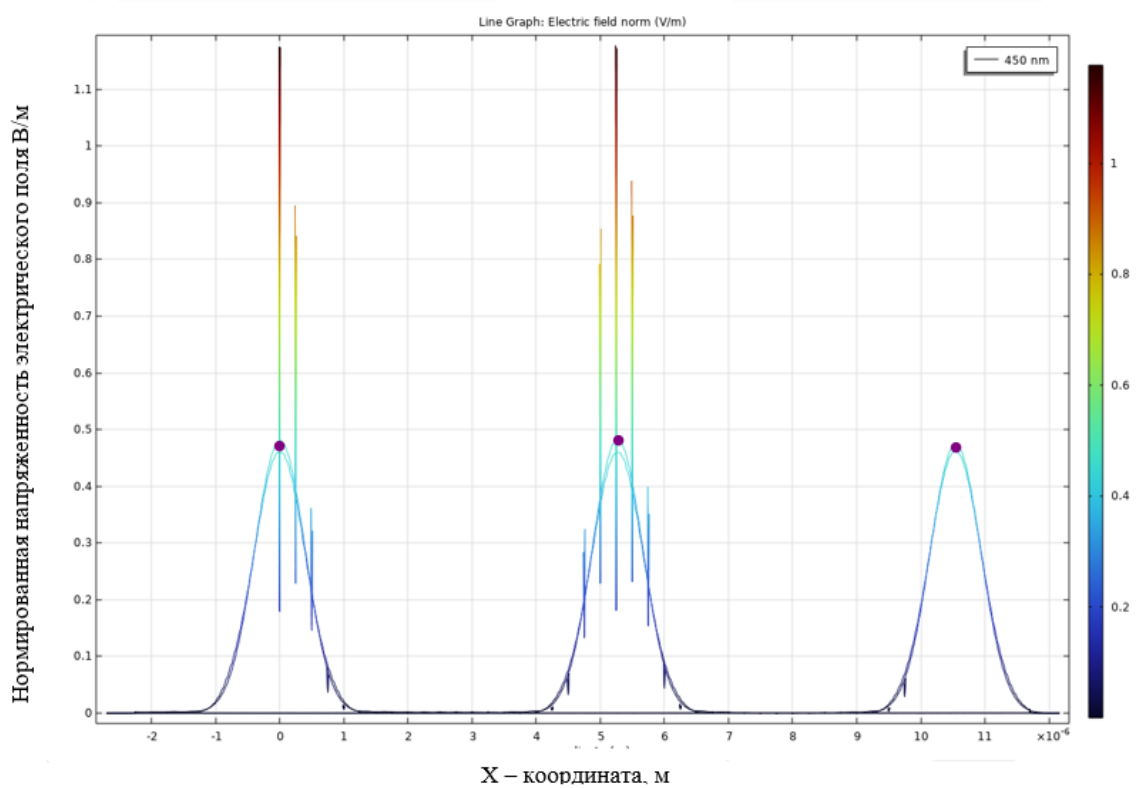


Рисунок 10 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=450$  нм,  $d = 10$  нм



Далее на рисунках 11 – 32 представлены расчеты распределения нормированной напряженности электрического поля для MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для длин волн излучателя 450, 532 и 830 нм с размерами частиц 10 и 70 нм.

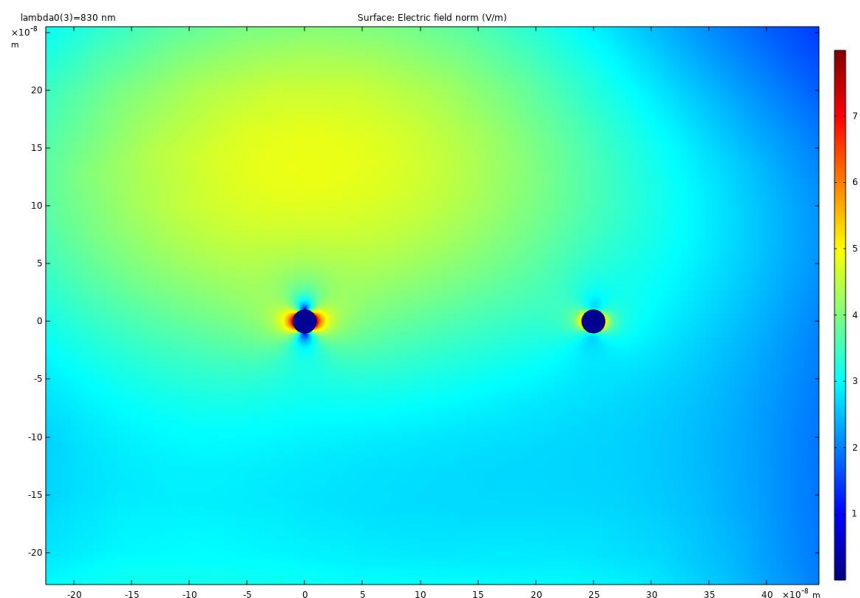


Рисунок 11 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля MgO для  $\lambda=830$  нм,  $d = 10$  нм

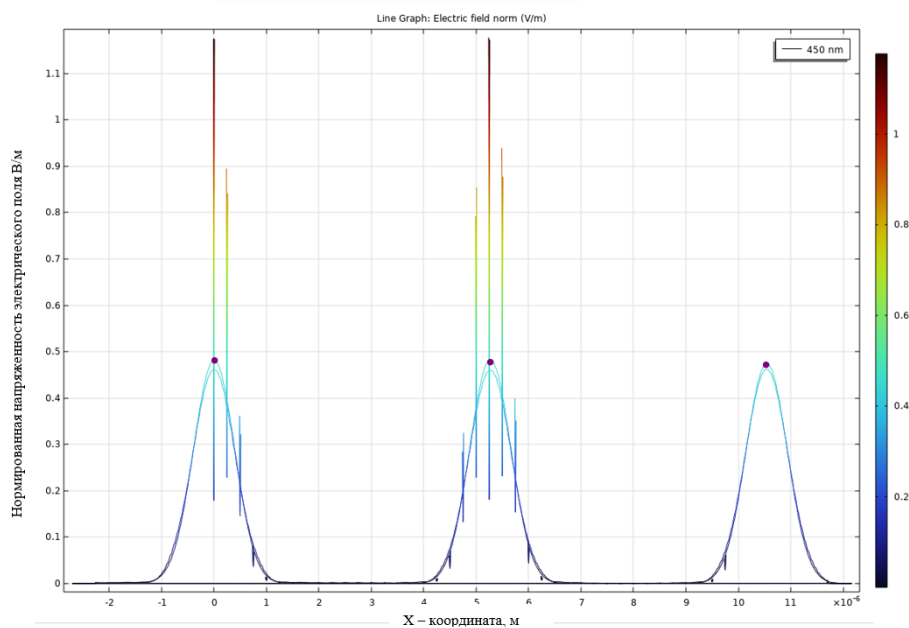


Рисунок 12 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=450$  нм,  $d = 10$  нм

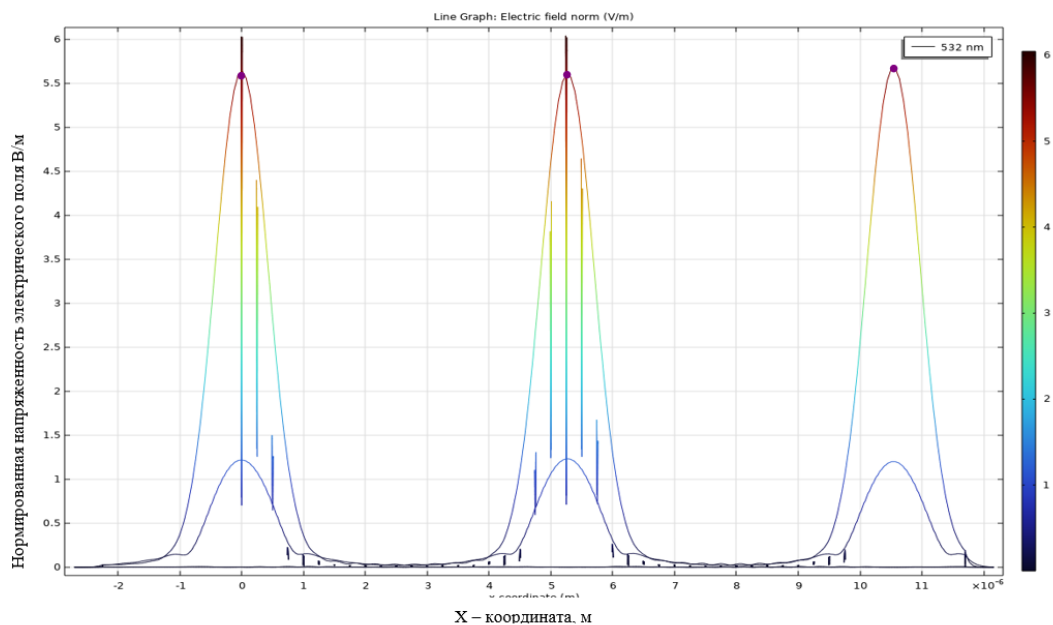


Рисунок 13 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=532$  нм,  $d = 10$  нм

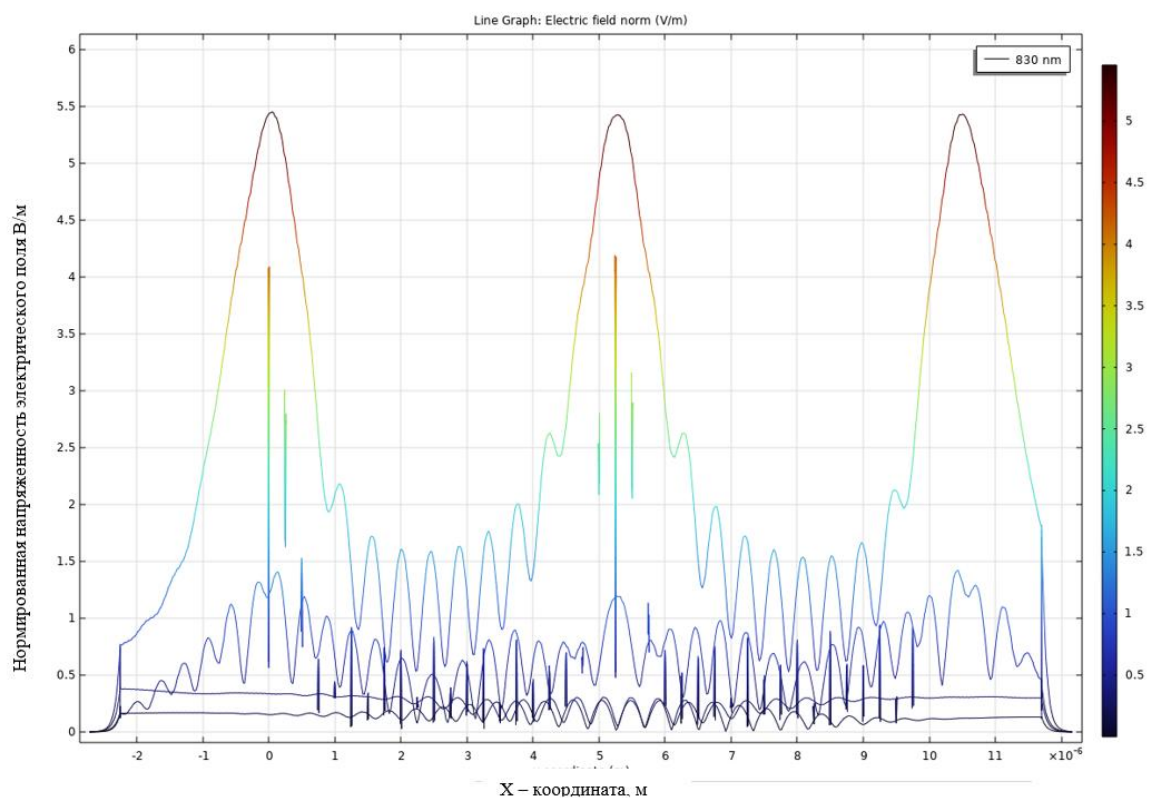


Рисунок 14 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=830$  нм,  $d = 10$  нм

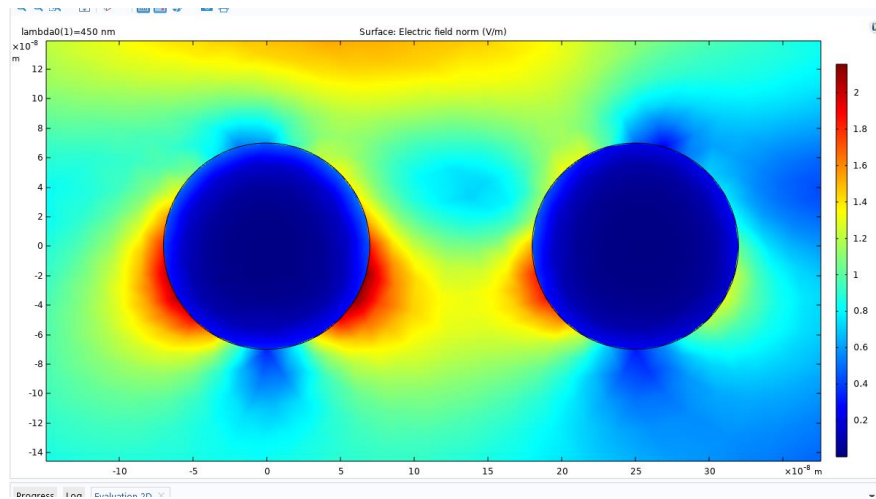


Рисунок 15 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля MgO для  $\lambda=450$  нм,  $d = 70$  нм

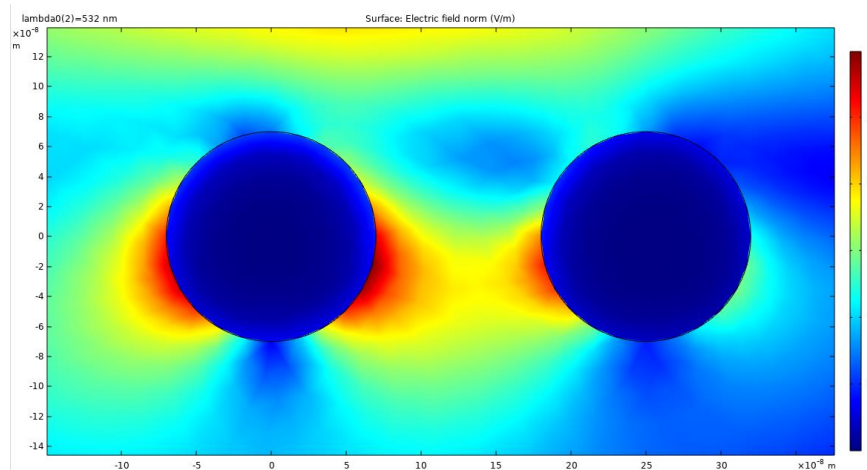


Рисунок 16 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля MgO для  $\lambda = 532$  нм,  $d = 70$  нм

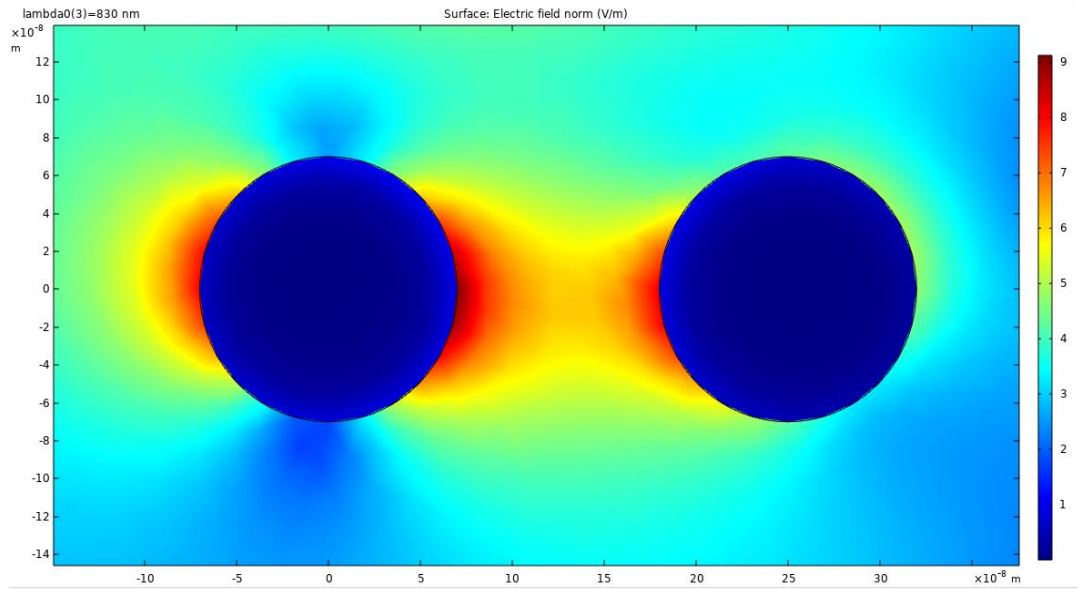


Рисунок 17 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля MgO для  $\lambda = 830$  нм,  $d = 70$  нм

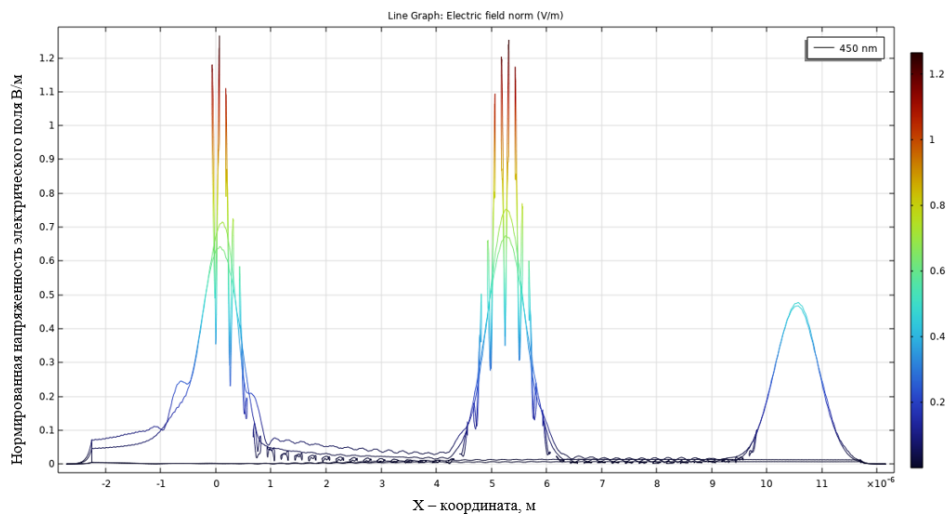


Рисунок 18 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda = 830$  нм,  $d = 50$  нм

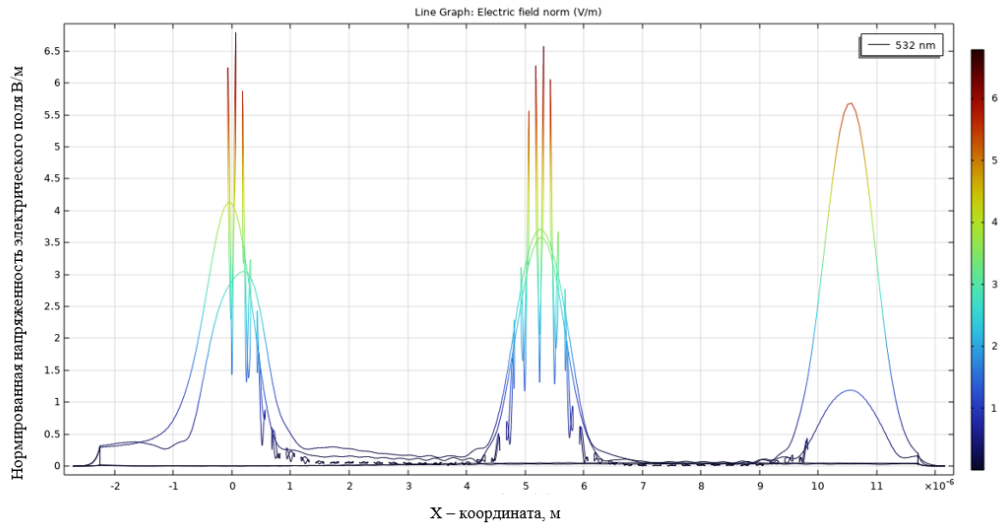


Рисунок 19 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=532\text{нм}$ ,  $d = 70 \text{ нм}$

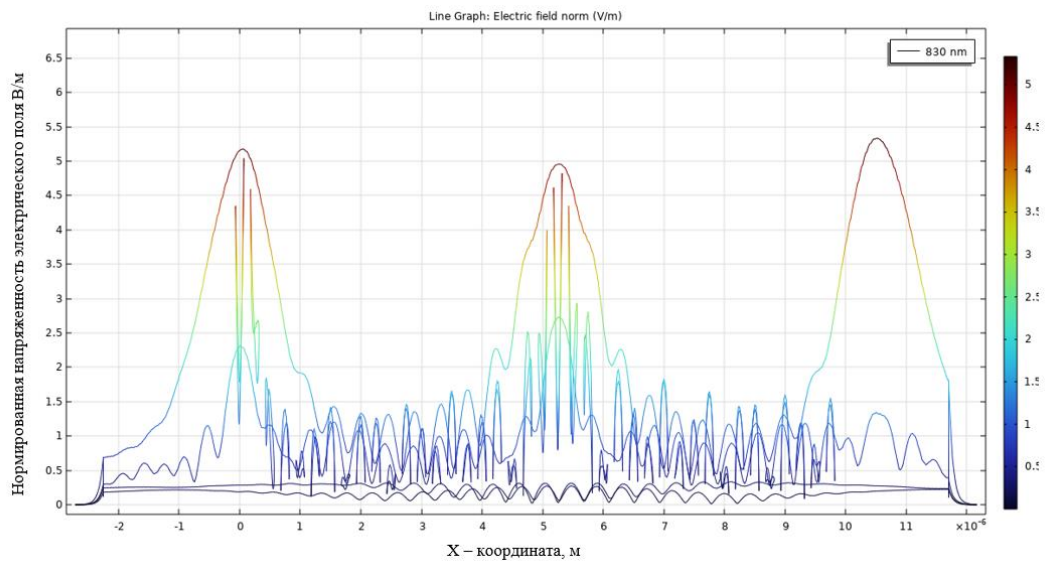


Рисунок 20 – Нормированная напряженность электрического поля MgO для  $\lambda=830\text{нм}$ ,  $d = 70 \text{ нм}$

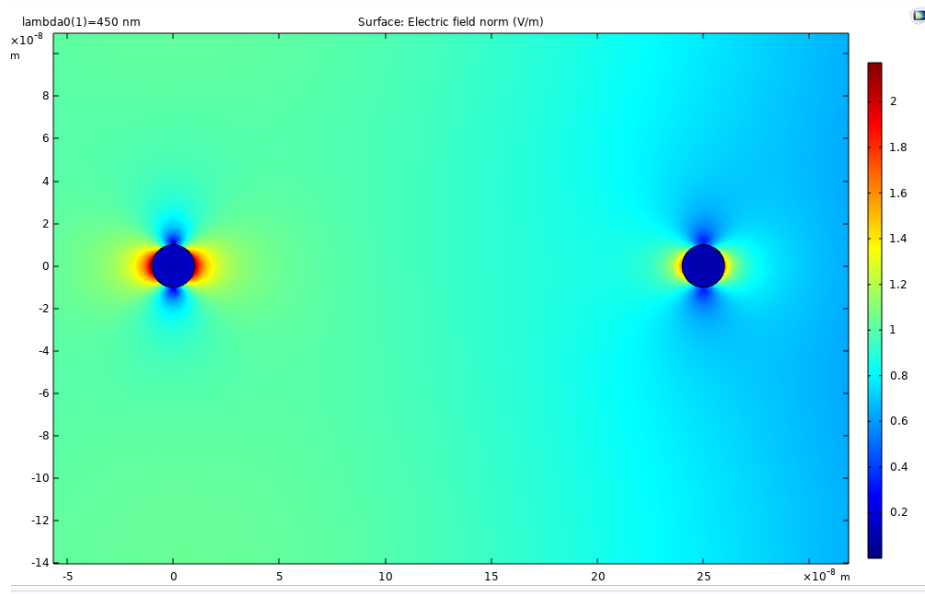


Рисунок 21 – Расширенный двухмерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 450$  нм,  $d = 10$  нм

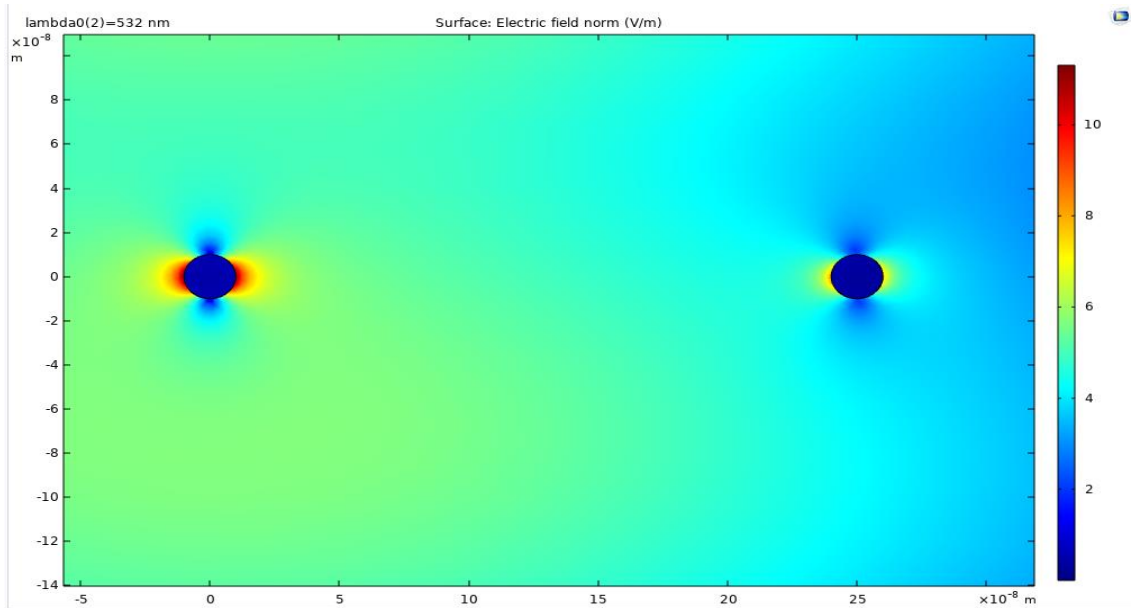


Рисунок 22 – Расширенный двухмерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 532$  нм,  $d = 10$  нм

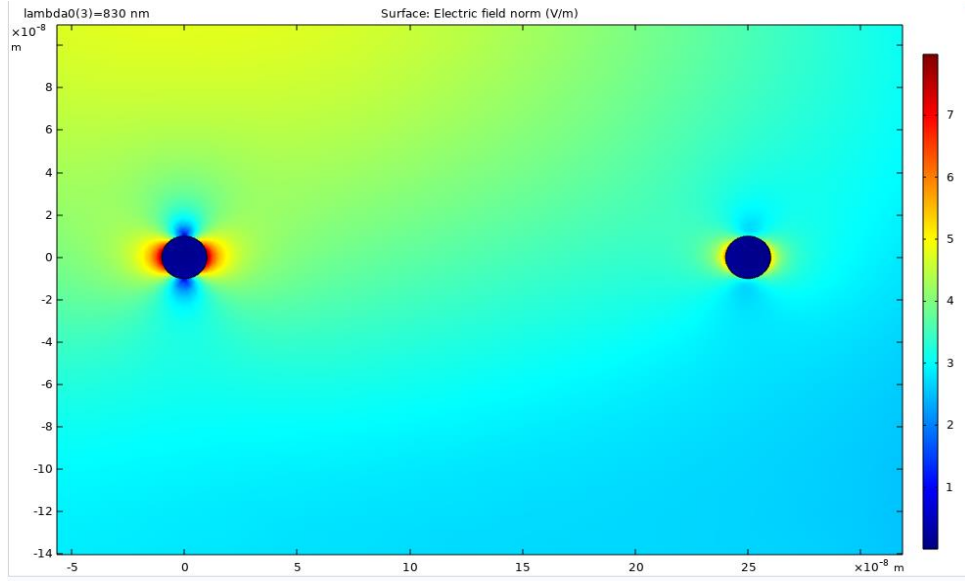


Рисунок 23 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 830$  нм,  $d = 10$  нм

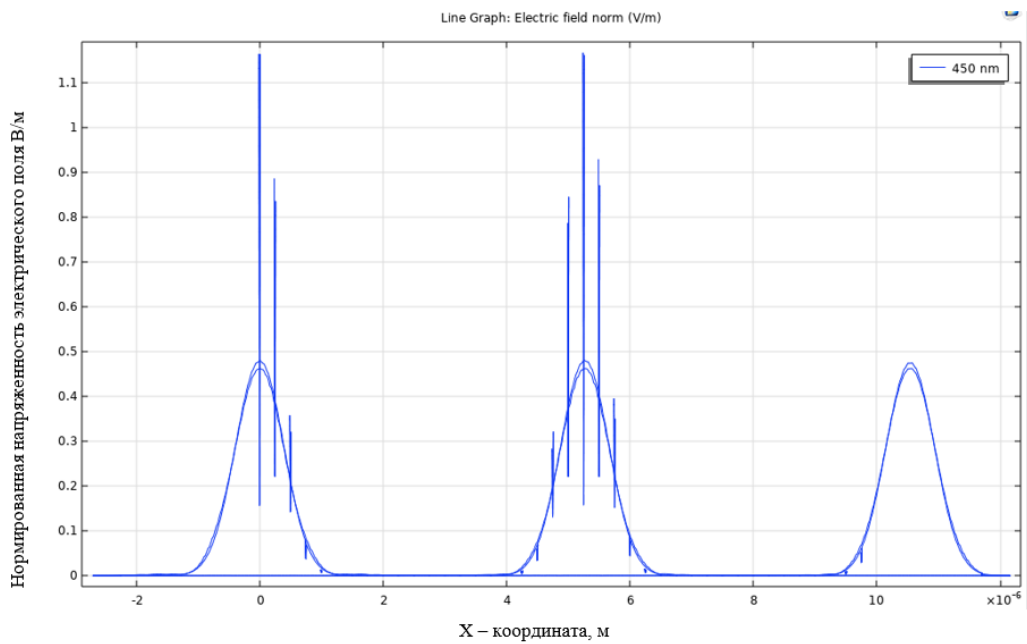


Рисунок 24 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 450$  нм,  $d = 10$  нм

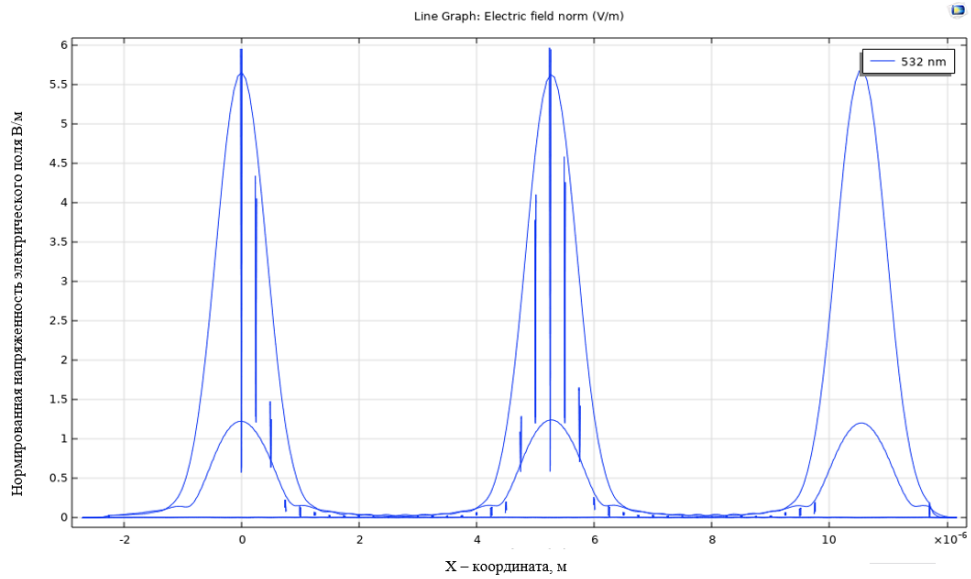


Рисунок 25 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $d = 10 \text{ нм}$

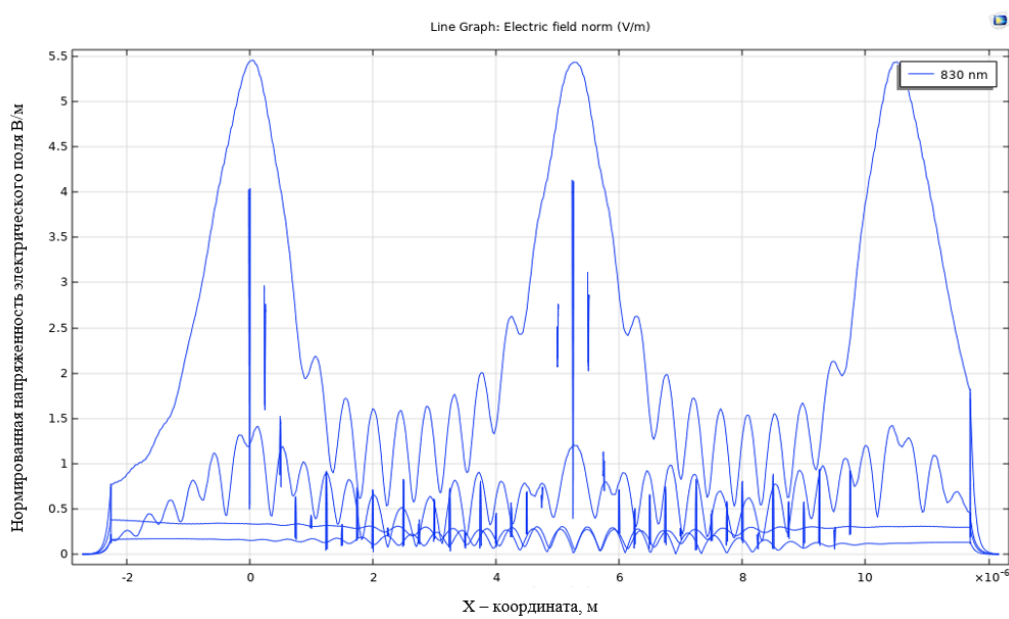


Рисунок 26 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 830 \text{ нм}$ ,  $d = 10 \text{ нм}$



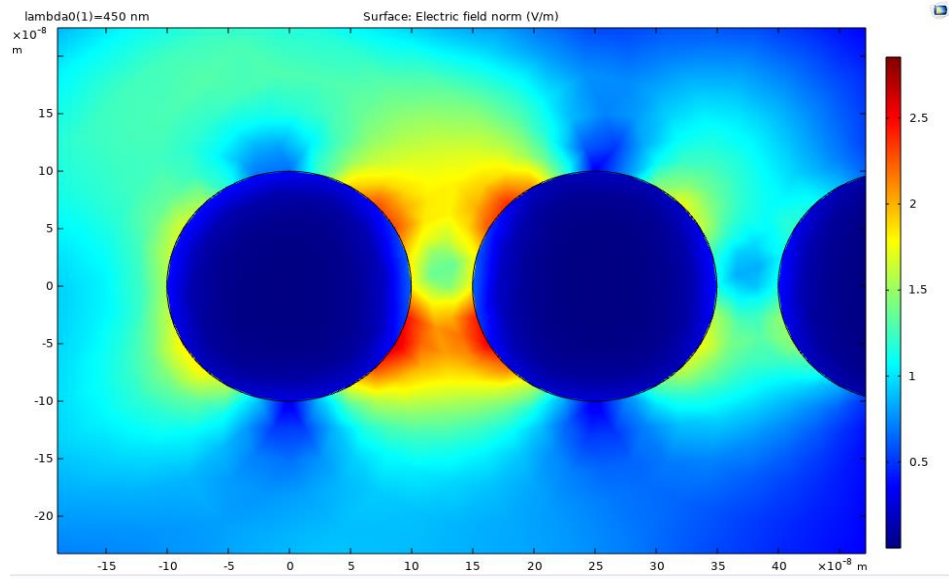


Рисунок 27 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для

$$\lambda = 450 \text{ нм}, d = 70 \text{ нм}$$

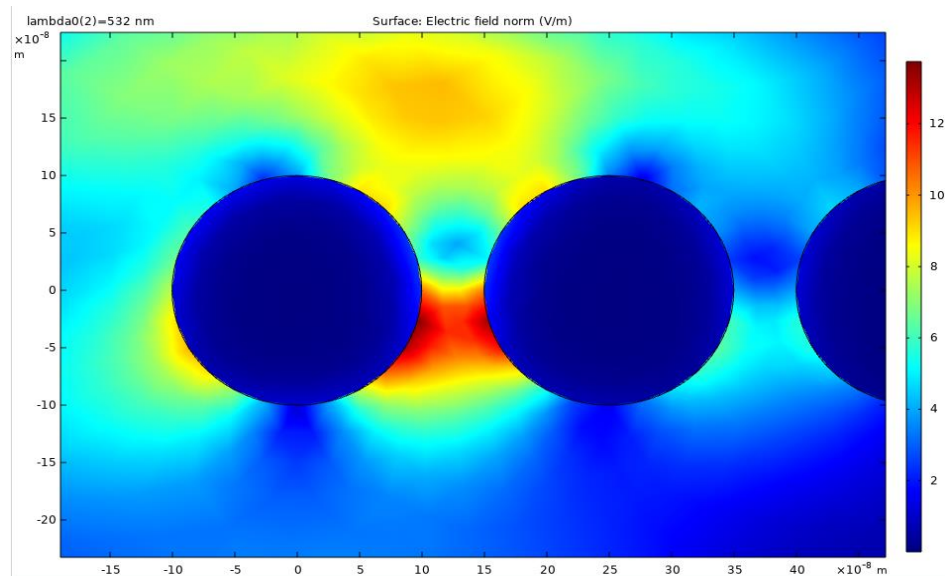


Рисунок 28 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для

$$\lambda = 532 \text{ нм}, d = 70 \text{ нм}$$

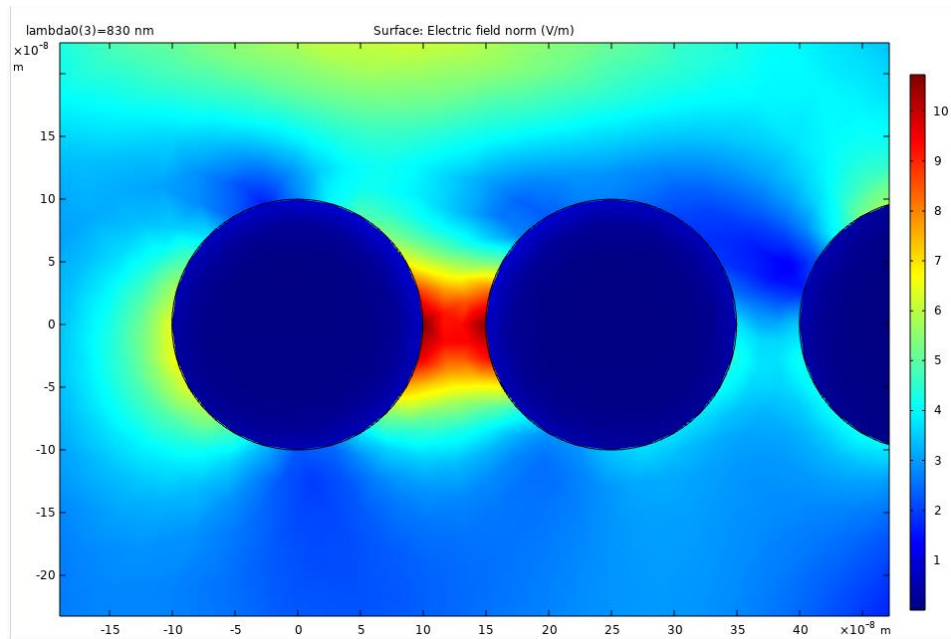


Рисунок 29 – Расширенный двумерный график распределения нормированной напряженности электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для

$$\lambda = 830 \text{ нм}, d = 70 \text{ нм}$$

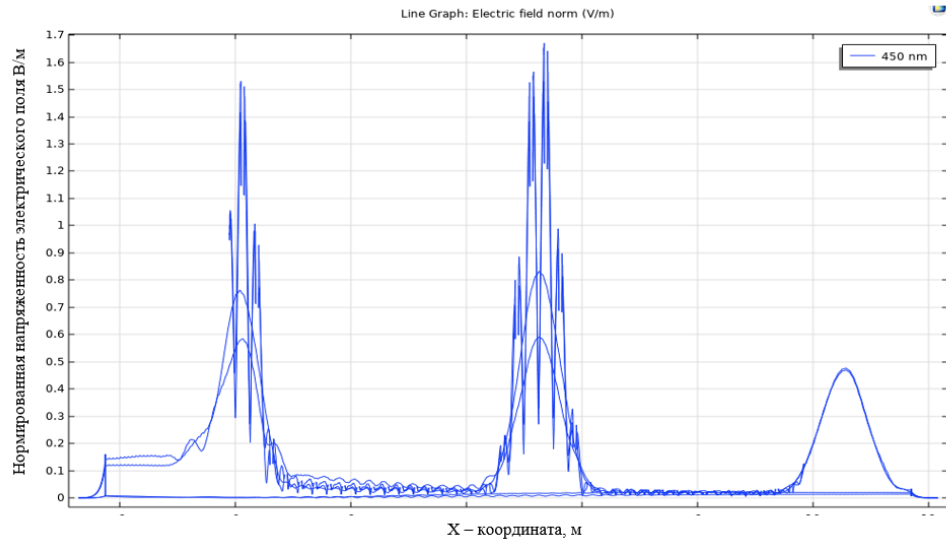


Рисунок 30 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для

$$\lambda = 450 \text{ нм}, d = 70 \text{ нм}$$

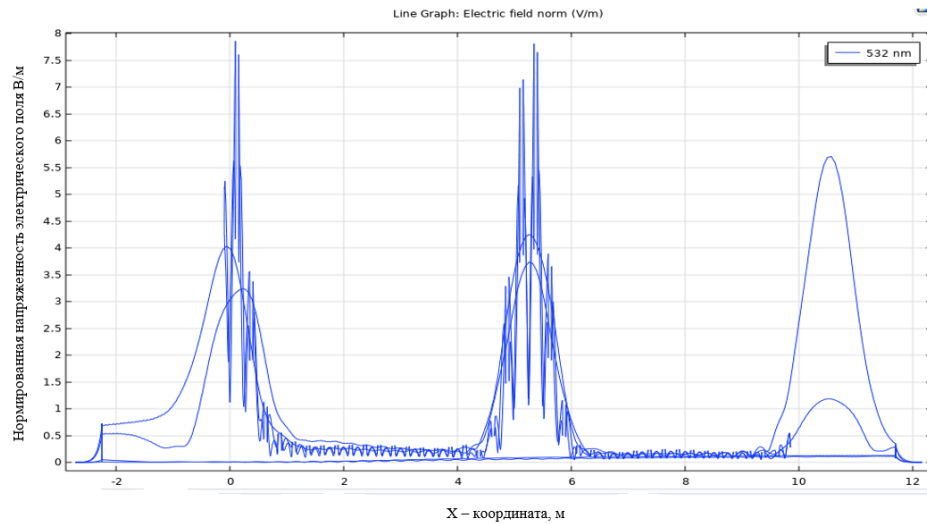


Рисунок 31 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 532\text{ нм}$ ,  $d = 70\text{ нм}$

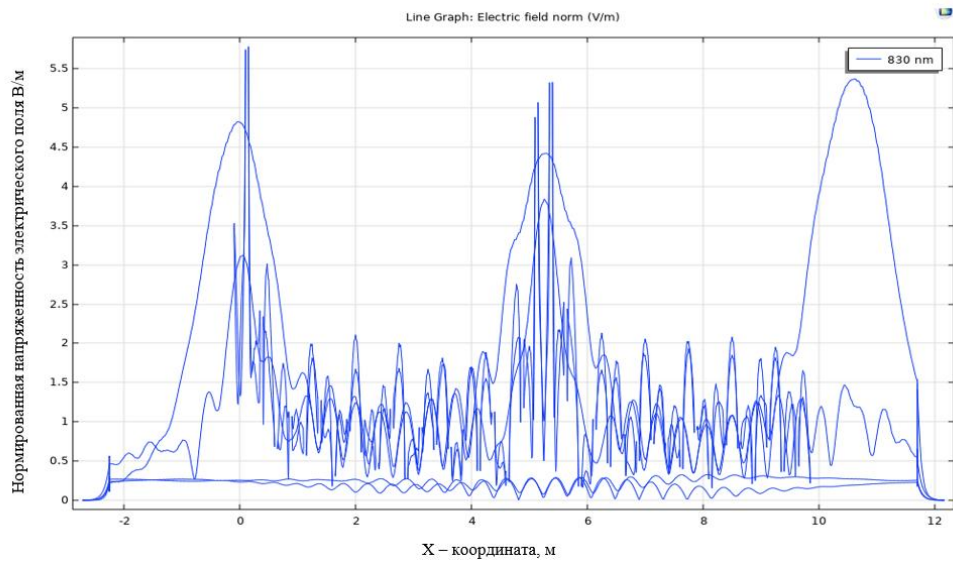


Рисунок 32 – Нормированная напряженность электрического поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\lambda = 532\text{ нм}$ ,  $d = 70\text{ нм}$

Представленное в форме 2D модели распределение нормированной напряженности для сферических наночастиц размером до 100 нм наглядно демонстрирует возможность более интенсивной люминесценции, обусловленной синергией плазмонного и экситонного резонансов.

Таким образом в кластерах металлов, полупроводников и окислах металлов существуют условия для реализации резонансных явлений в воде и других растворах с близким коэффициентом преломления среды.

Ниже приведены расчеты в программном пакете COMSOL 5-5. На рис. 28 представлена 3 D диаграмма рассеяния от наносферы размером 50 нм при температуре 295<sup>0</sup> К при нормальном давлении в воздухе.

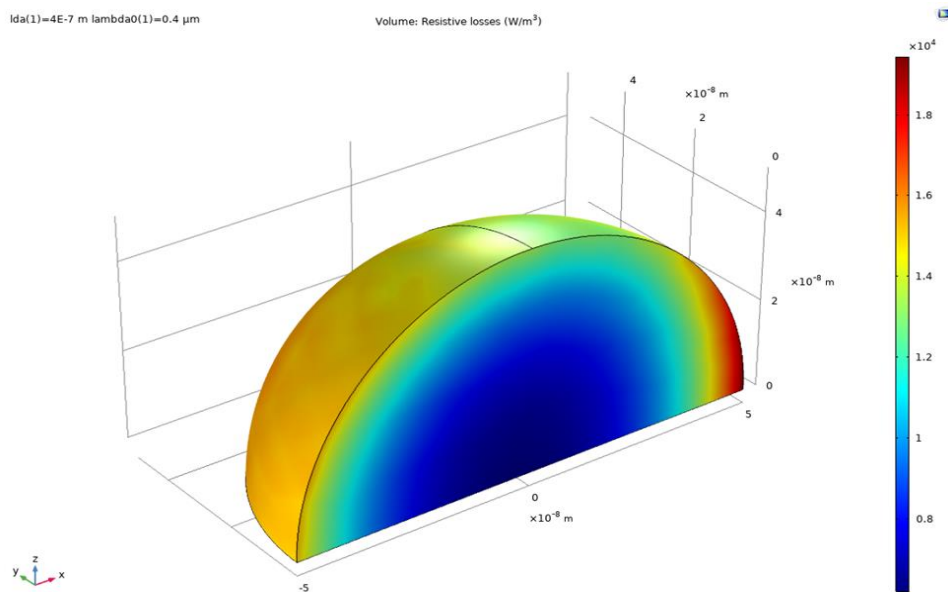


Рисунок 33 - Распределение рассеянной энергии вокруг наносферы чистого серебра размером 30 нм

Наблюдается резкое увеличение сечений поглощения и рассеяния металлических наночастиц при плазмонном резонансе. Плазмонные резонансы наночастиц металлов с высокой проводимостью (такие как Ag, Au, Cu) находятся в видимом диапазоне спектра [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Наночастица накапливает в себе энергию электромагнитной волны главным образом в поверхностном слое, и при плазмонном резонансе происходит локальное усиление излучения вблизи наночастицы и внутри неё. Усиление может достигать сотен раз в ансамбле взаимодействующих наночастиц в результате локального усиления амплитуды поля [118].

На рисунке 34 представлены расчеты зависимости толщины скин слоя от длины волны. В максимуме в диапазоне длин волн от 270 до 370 нм толщина скин слоя 140 нм. Именно в этой области осуществляется максимальное поглощение электромагнитной энергии, на рисунке 35 представлена зависимость потерь от длины волны падающего света.

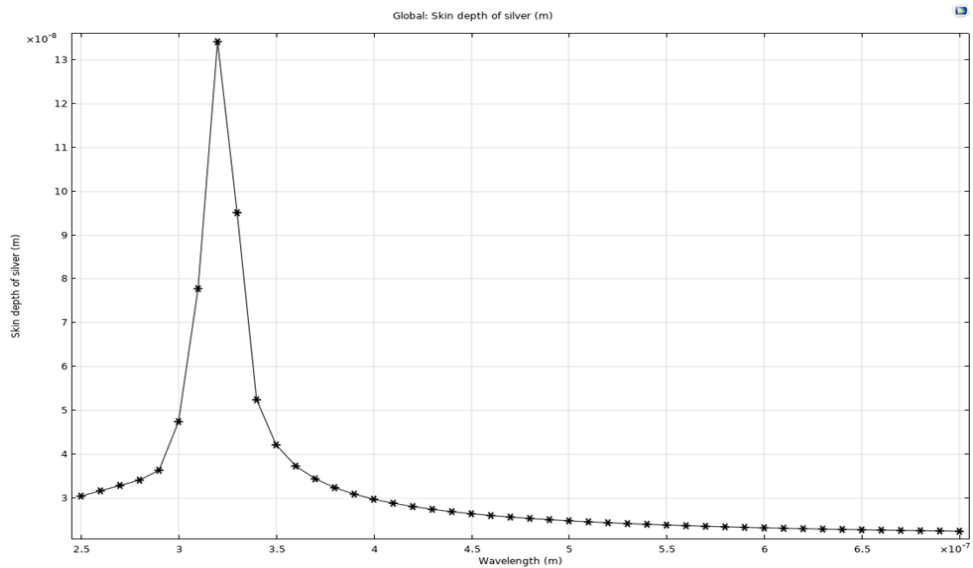


Рисунок 34 - Распределение скин слоя от длины волны

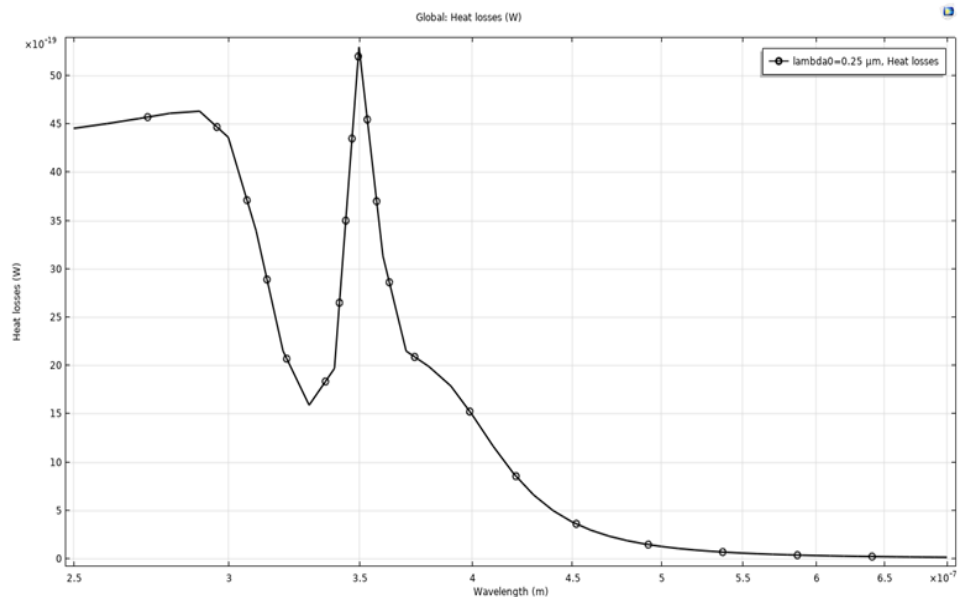


Рисунок 35 - Зависимость потерь энергии от длины волны падающего света (чистый Ag)

Совпадение области длин волн максимальной глубины скин слоя и экстремумов на кривой потерь показывает, что именно здесь реализуются условия для появления плазмонного резонанса. Экстремум на графике 35 объясняется тем, что на поверхности раздела металл–диэлектрик сформирован волноводный канал для поверхностного плазмон поляритона, что в случае образования плазмона колебания заряда, связанные с поверхностным плазмоном, затухают с превращением энергии колебаний в тепло, имеет место также поглощение энергии электромагнитной волны. Именно эта область частот падающего света от 200 до 370 нм дает наибольшую вероятность возникновения плазмонного колебания.

На рисунке 36 представлены кривые модуля действительной и мнимой части коэффициента преломления, а на рисунке 32 модули диэлектрической проницаемости от длины волны падающего света.

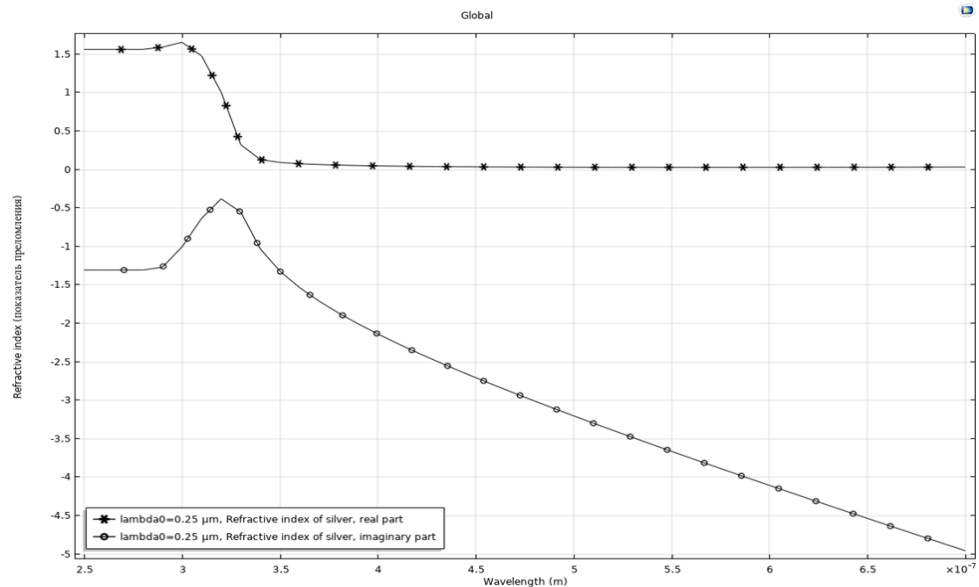


Рисунок 36 - Зависимости показателя преломления от длины волны падающего света (чистый Ag). \* – лямбда 0-0,25 мкм, относительная диэлектрическая проницаемость серебра, действительная часть; ● – лямбда 0-0,25 мкм, относительная диэлектрическая проницаемость серебра, мнимая часть

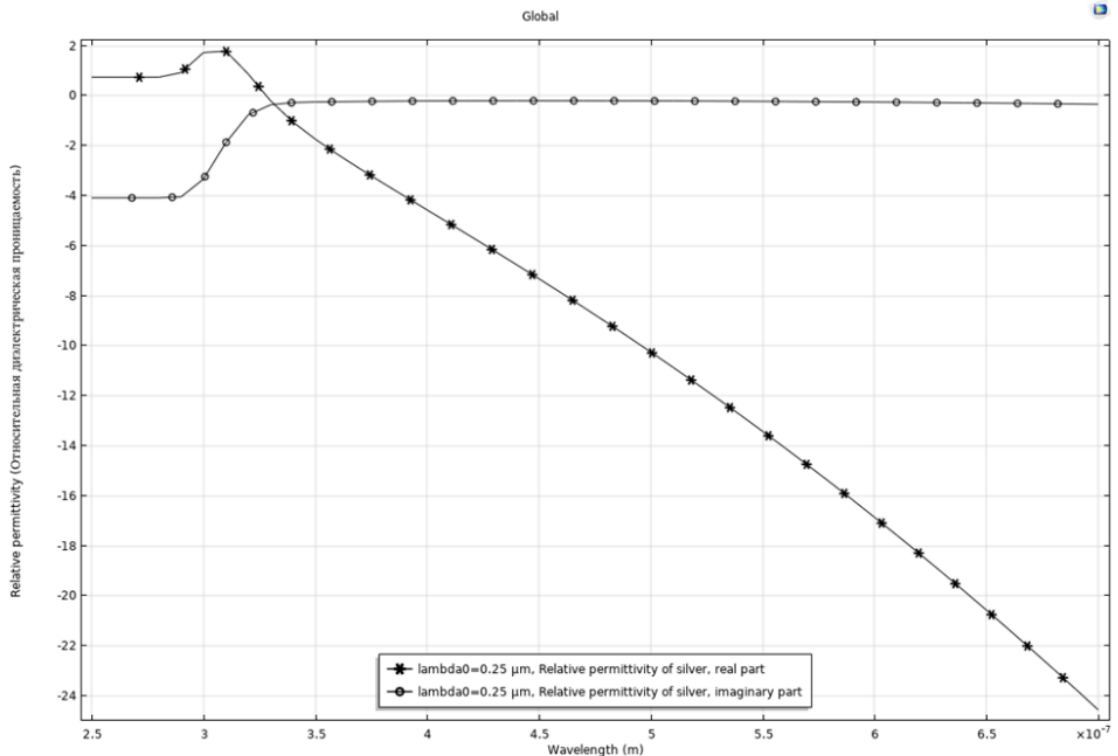


Рисунок 37 - Зависимости диэлектрической проницаемости от длины волны падающего света (чистый Ag): \* – лямбда 0,25 мкм, относительная диэлектрическая проницаемость серебра, действительная часть; ● – лямбда 0,25 мкм, относительная диэлектрическая проницаемость серебра, мнимая часть

Известно, что поверхностные плазмоны стабильно существуют на частотах [Ошибка! Источник ссылки не найден.]:

$$\omega < \omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}}, \quad (1)$$

Учитывая вышесказанное, точка пересечения дает область частот, после которой, согласно условию (20), возникает плазмонный резонанс. Это указывает на определенное значение частоты, на котором происходит резкое усиление поглощения света материалом из-за возбуждения поверхностных плазмонов.

Далее приведены результаты математического моделирования различных материалов таблицы 2 - 6 и на рисунках 38 – 42.

Таблица 2 - Значения максимумов напряженности MgO, В/м

| MgO | $\lambda=430$ | $\lambda=532$ | $\lambda=830$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|
| 10  | 1.1773        | 6.046         | 5.428         |
| 20  | 1.2663        | 6.4585        | 5.3989        |
| 50  | 1.2531        | 6.6383        | 5.2075        |
| 70  | 1.2532        | 6.5737        | 4.9577        |
| 100 | 1.8049        | 8.5916        | 5.5656        |

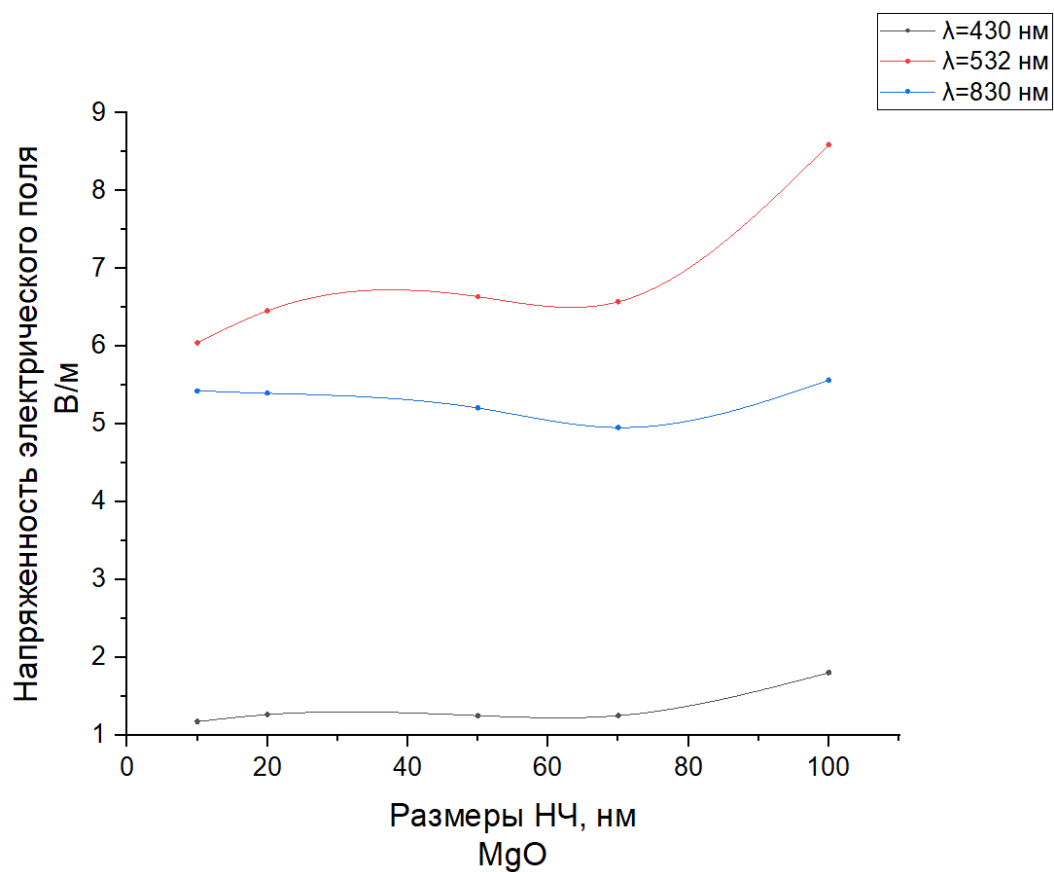


Рисунок 38 – график напряженности электрического поля от размера наночастиц и длины волны излучателя для MgO



Характеристикой ППР зависимости от размера кластера в данной модели является пропорциональность сечения поглощения объему кластера (формулы (7) и (8)). При этом усиление поля при росте частиц для полупроводниковых материалов InP, GaAs Eex и др., а также для благородных металлов Ag связано с металлической проводимостью. Исключение составляет Ni. Это подтверждается экспериментальными данными работы [129]. Для частиц размером более 100 нм не выполняется основное условие появления  $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_r = 0$ .

Таблица 3- Значения максимумов напряженности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, В/м

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\lambda=430$ | $\lambda=532$ | $\lambda=830$ |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 10                             | 1.1663        | 5.9662        | 5.4325        |
| 20                             | 1.226         | 6.2595        | 5.4097        |
| 50                             | 1.186         | 6.3145        | 5.2217        |
| 70                             | 1.1805        | 6.2461        | 4.9526        |
| 100                            | 1.67          | 7.8067        | 5.3262        |

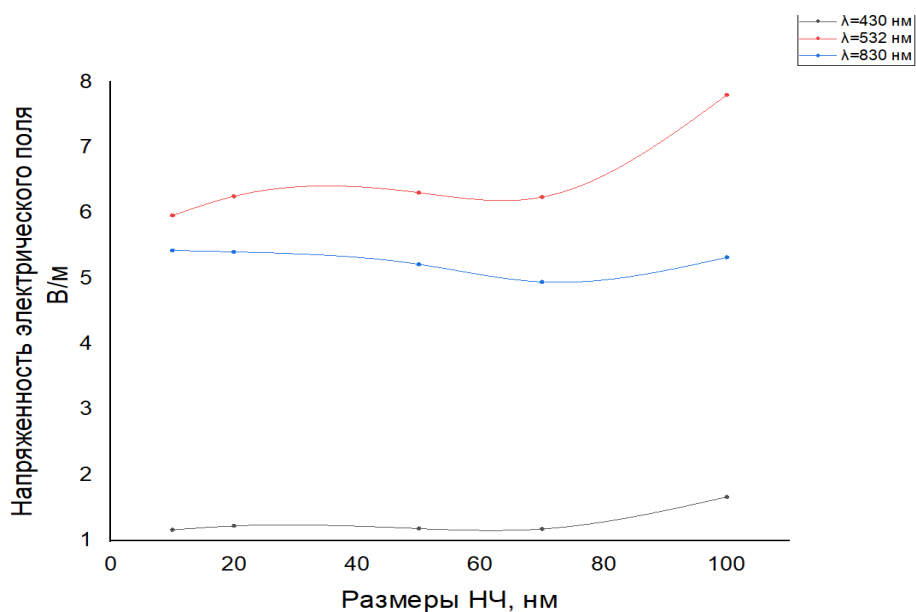


Рисунок 39 – график напряженности электрического поля от размера наночастиц и длины волны излучателя для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 4- Значения максимумов напряженности  $\text{TiO}_2$ , В/м

| $\text{TiO}_2$ | $\lambda=430$ | $\lambda=532$ | $\lambda=830$ |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 10             | 1.182         | 5.9637        | 5.4348        |
| 20             | 1.2248        | 6.1813        | 5.4163        |
| 50             | 1.159         | 6.1334        | 5.2291        |
| 70             | 1.1485        | 6.0452        | 4.9468        |
| 100            | 1.5956        | 7.3082        | 5.158         |

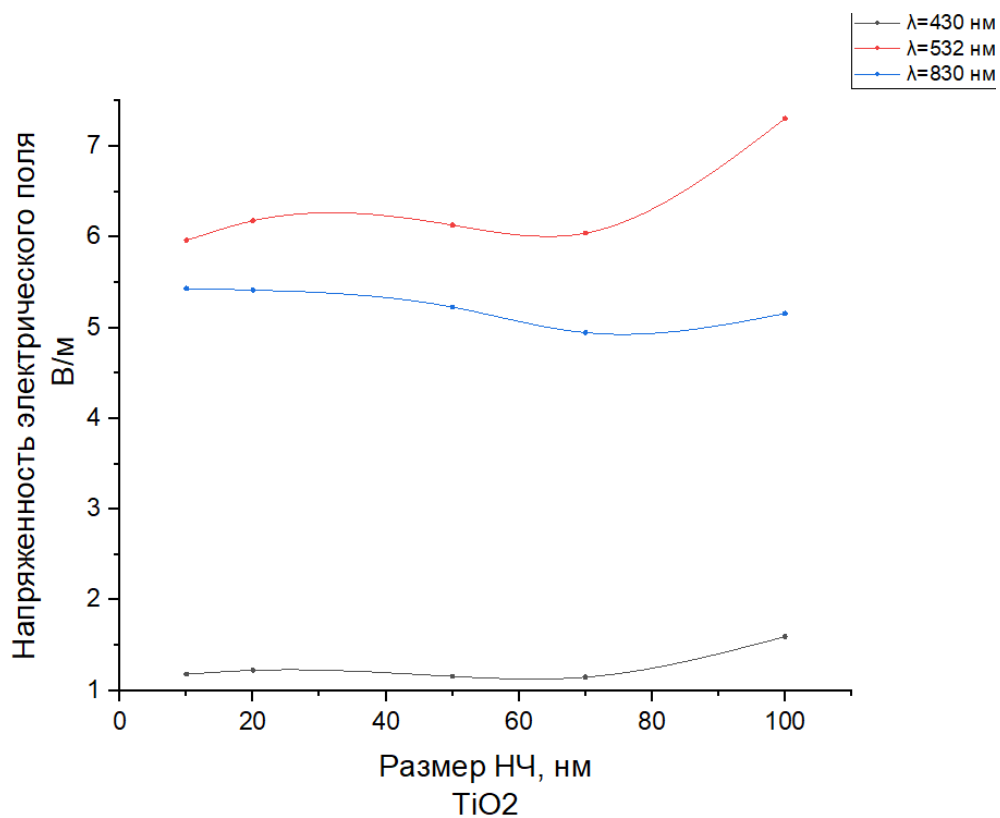
Рисунок 40 – график напряженности электрического поля от размера наночастиц и длины волны излучателя для  $\text{TiO}_2$

Таблица 5- Значения максимумов напряженности Ni, В/м

| Ni  | $\lambda=430$ | $\lambda=532$ | $\lambda=830$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|
| 10  | 37.97         | 51.977        | 13.6985       |
| 20  | 10.9709       | 96.313        | 15.6774       |
| 50  | 4.1594        | 41.297        | 16.7662       |
| 70  | 3.7007        | 23.2795       | 10.6604       |
| 100 | 3.7008        | 26.3851       | 13.3114       |

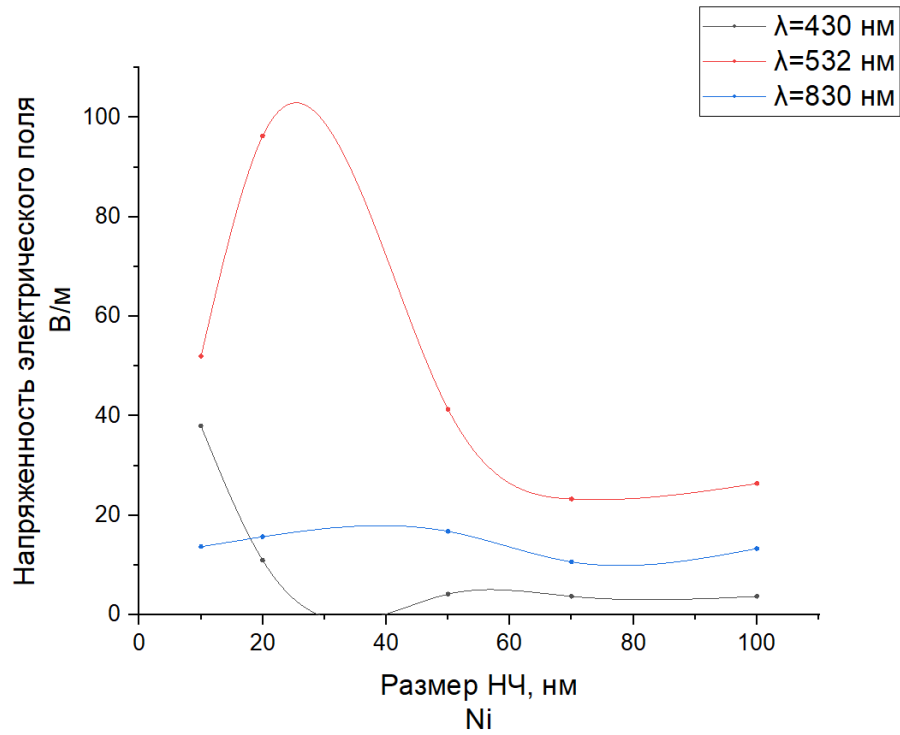


Рисунок 41 – график напряженности электрического поля от размера наночастиц и длины волны излучателя для Ni

Таблица 6- Значения максимумов напряженности  $A_g$ , В/м

| $A_g$ | $\lambda=430$ | $\lambda=532$ | $\lambda=830$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|
| 10    | 1.1172        | 5.8152        | 5.4328        |
| 20    | 1.1727        | 6.092         | 5.4118        |
| 50    | 1.1235        | 6.0841        | 5.2367        |
| 70    | 1.1099        | 5.9904        | 4.9708        |
| 100   | 1.5093        | 7.2071        | 5.186         |

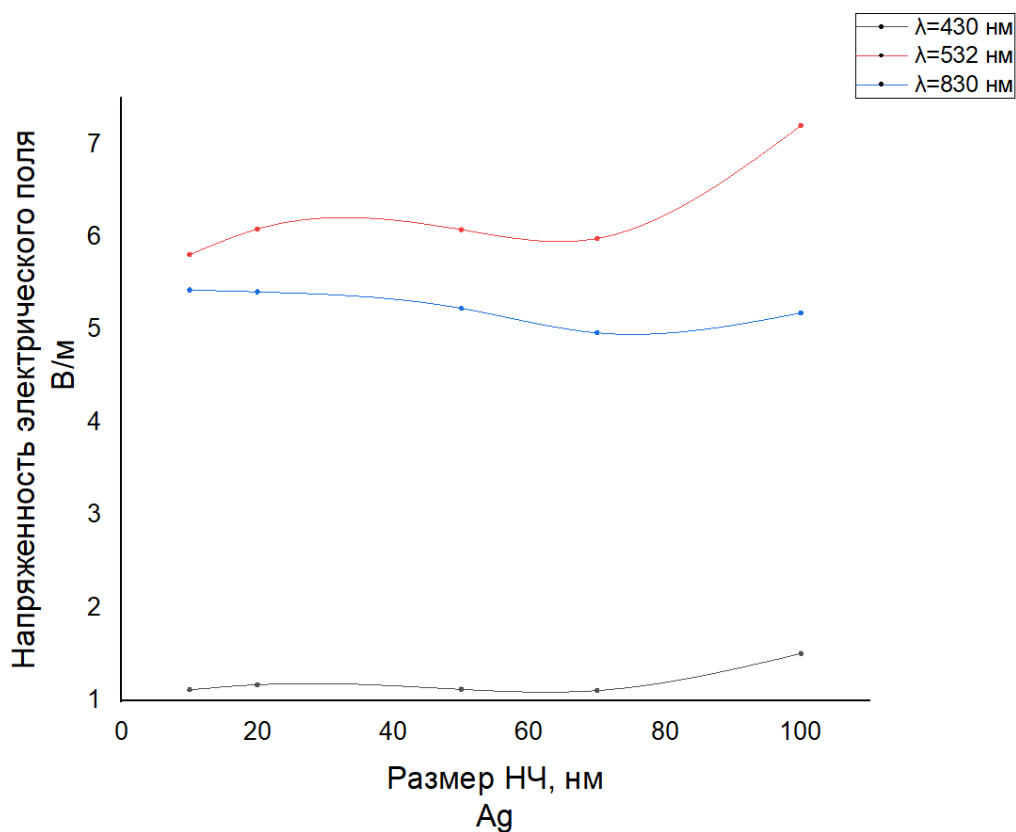


Рисунок 42 – график напряженности электрического поля от размера наночастиц и длины волны излучателя для  $Ag$

Анализ данных (таб. 2-6 и рис. 38 - 42) показывает, что для каждого материала при увеличении размера кластера возникает металлическая проводимость. Возникновение металлической проводимости - сложное явление, которое зависит от атомной структуры элементов, температуры и

симметрии. Если кластер достаточно велик и электроны делокализованы, возникает металличность.

Также расчёты показали, что при увеличении размера частиц величина рассеянного излучения возрастает. Наиболее вероятной причиной тому является экситонное возбуждение, способное генерировать более мощные электрические поля. Модельные вычисления также демонстрируют [119], что при достижении частицами размера более 100 нм возможно угасание эффекта ФК, поскольку перестает выполняться условие резонанса как для поляритонных, так и для экситонных составляющих люминесценции (уравнение 19). Как следствие, напряженность электрического поля вокруг кластеров приходит в соответствие с напряженностью рассеянного гауссова пучка. Интенсивность люминесцентного излучения и как следствие стоксовой составляющей и ВРМБ является гладкой функцией размера частиц, практически линейной после достижения нанокластерами 50 нм, а наиболее сильный отклик достигается в областях  $\lambda=532$  и  $\lambda=830$ . Однако в области видимого диапазона излучения возможна люминесценция водного раствора, как показано в работах [120-121]. Поэтому при разработке метода и методики эксперимента предлагается использовать лазерные источники излучения в ИК области спектра (830, 1014) нм. На рисунках 43 - 47 представлены графики максимального значения напряженности электрического поля, для каждого материала и разных длин волн, при размере НЧ 10,20,50,70 и 100 нм.

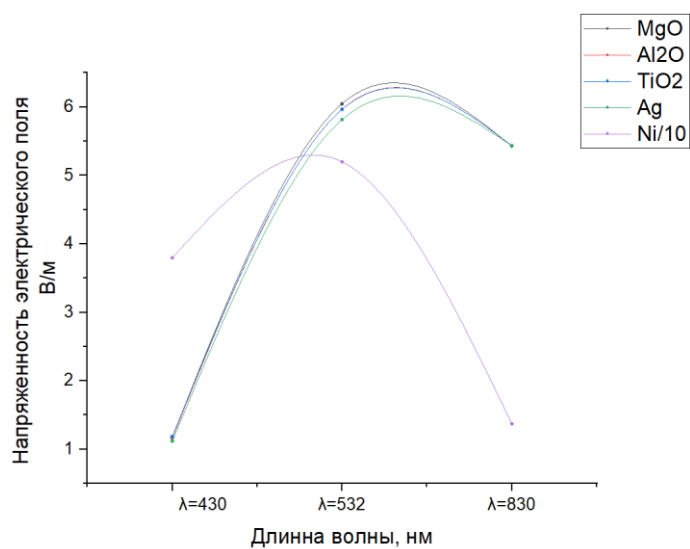


Рисунок 43 – Зависимость напряженности электрического поля от длины волны излучателя для размера наночастиц 10 нм.

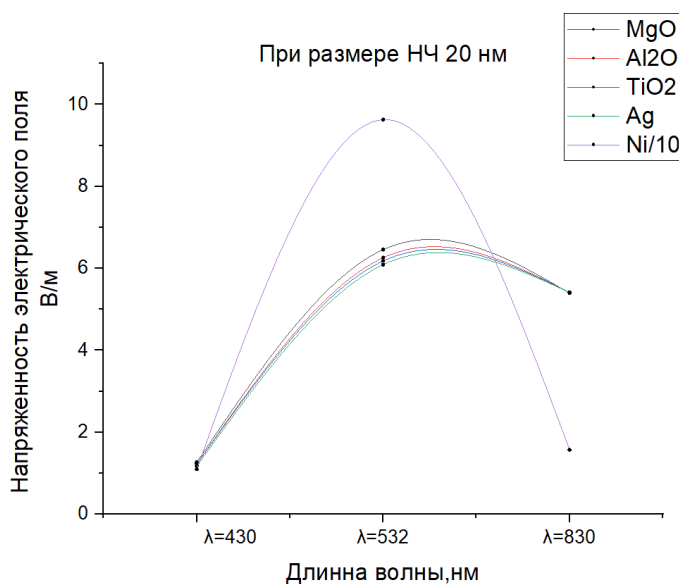


Рисунок 44 – Зависимость напряженности электрического поля от длины волны излучателя для размера наночастиц 20 нм.

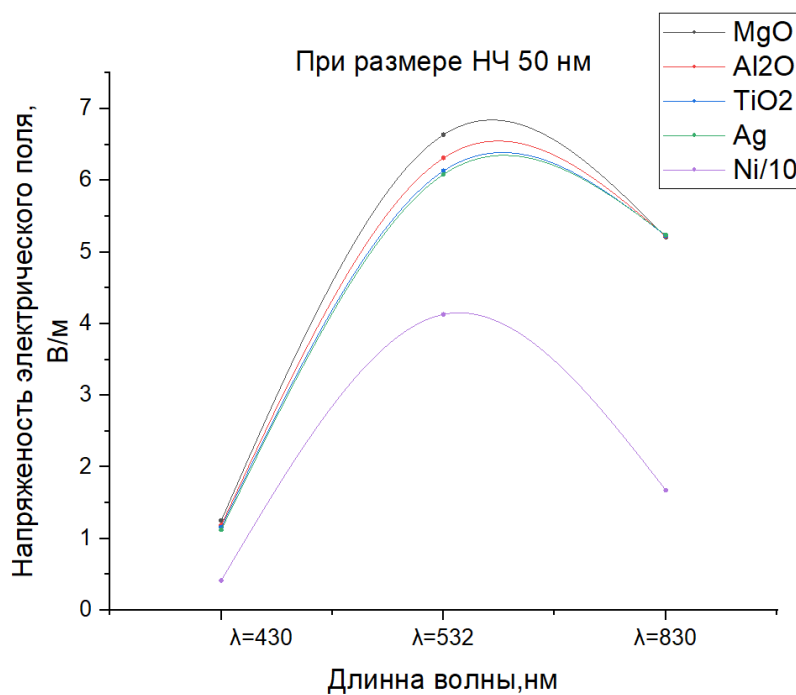


Рисунок 45 – Зависимость напряженности электрического поля от длины волны излучателя для размера наночастиц 50 нм.

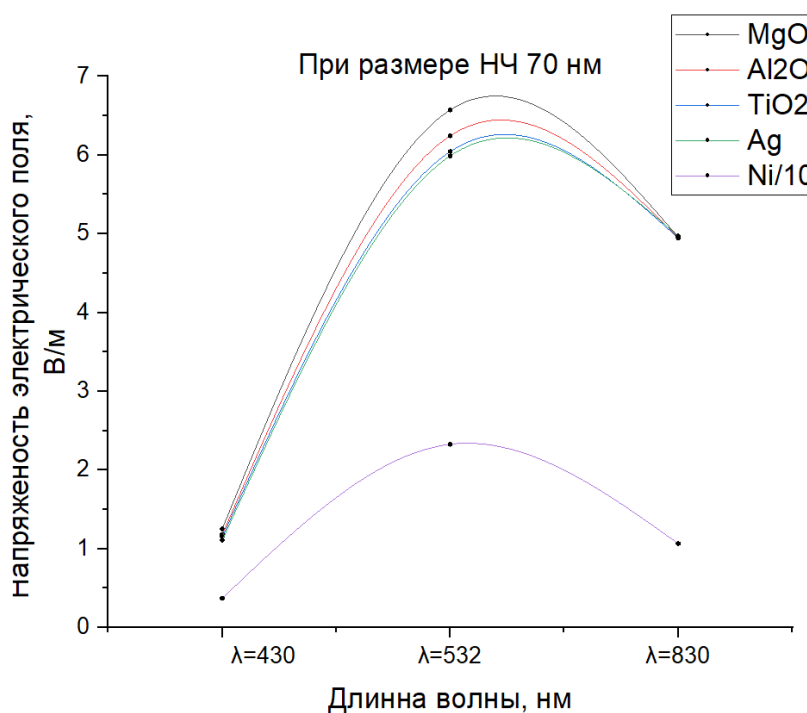


Рисунок 46 – Зависимость напряженности электрического поля от длины волны излучателя для размера нано частиц 70 нм.

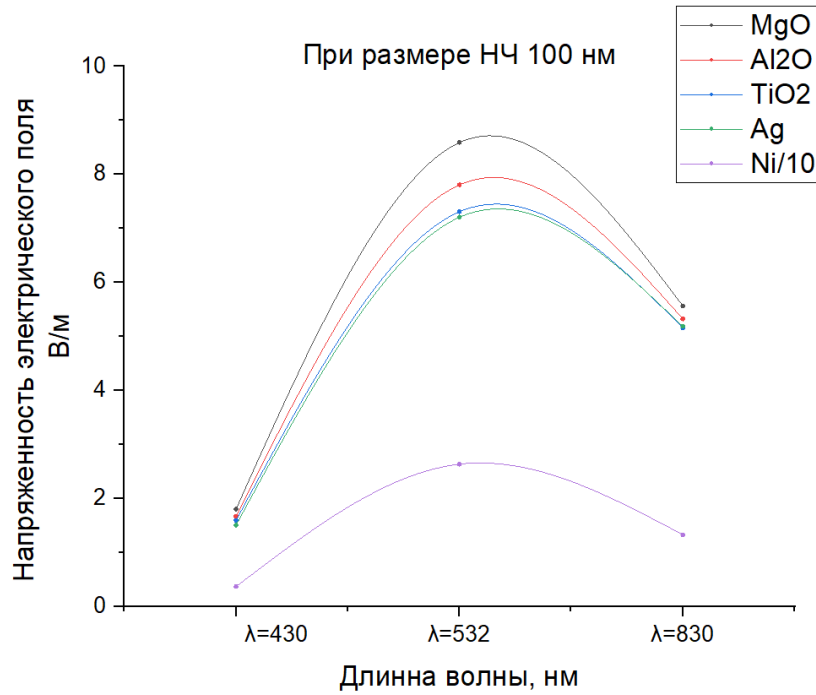


Рисунок 47 – Зависимость напряженности электрического поля от длины волны излучателя для размера наночастиц 100 нм.

Как видно, благодаря сильному эффекту квантового удержания свободных электронов в частицах, непрерывная плотность состояний распадается на дискретные энергетические уровни. Это приводит к флуоресценции, зависящей от размера.



### 2.3 Выводы по главе

1 Анализ возможности увеличения люминесценции за счет накачки водного раствора лазерным излучением показал возможность существования полосы ППР для ансамбля металлических наночастиц, и экситонного для полупроводниковых наночастиц, что позволяет принципиально получить общее излучение выше порога ВРМБ.

2 Показано, что интенсивность этой полосы зависит не только от длины волны, но и от размера частиц, что позволяет разработать методику контроля среднего размера частиц по раствору.

3 Металлы с высокой степенью проводимости вызывают плазмонный резонанс только при наличии частиц менее 100 нм., что скорее всего говорит о появлении явления металлической проводимости, для частиц более крупного размера метод не применим.

4 Для полупроводниковых наночастиц и оксидов возможно наблюдение нескольких максимумов, что говорит о типе резонанса, поскольку экситонный резонанс вызывает несколько максимумов.

5 Линейность зависимости интенсивности люминесценции и как следствие линейности стоксовой составляющей зависит от интенсивности лазерного излучения. Нижняя граница определяется мощность общего поля в среде для определения верхней границы необходимо экспериментально определить интенсивность, при которой стоксовая составляющая, характеризующая объект переходит в антистоксовую область

### **3 Экспериментальные исследования возможности реализации разрабатываемого лазерного метода контроля металлических и полупроводниковых наночастиц**

Экспериментальное решение задачи определения информативных параметров, связывающих показатели исследуемого объекта с оптическими показателями, можно разделить на два основных этапа. Первый этап включает в себя разработку методики эксперимента для определения принципиальной связи информативных параметров с параметрами объекта, второй этап - это определение требований к элементам экспериментальной установки, которые позволят получать не только более достоверные результаты измерений, но и строить калибровочные кривые и эталонные спектры.

#### **3.1 Разработка методики проведения экспериментов**

Методика (метод) измерений - совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности. Для решения задач исследования, первоначально необходимо провести серию предварительных экспериментов для выбора оптимальной рабочей области и погрешности измерений, в которой исследуемые информационные параметры с достаточной точностью отражают интересующие нас зависимости параметров наночастиц и нанокластеров.

В основе разрабатываемого метода положен анализ интенсивности ВРМБ, стоксовых и антистоксовых составляющих, которые несут информацию об объекте, благодаря люминесценции нанообъектов, происходящей в результате, за счет присущих этим объектам плазмонных и экситонных резонансов, при возникновении которых увеличивается общая плотность излучения в среде [140]. При этом стоит отметить, что обычные примеси раствора не дают дополнительных спектральных распределений, что упрощает разработку методики создания эталонного образца.

В качестве исследуемых параметров спектральных распределений ВРМБ были выбраны следующие характеристики:

- 1) Разница между длинами волн Лоренцевских составляющими пика лазерной моды, характеризующей источник излучения и стоксовой составляющей спектра, которая характеризует объект контроля, для определения типа объекта.
- 2) Зависимость отношения нормированных интенсивностей Лоренцевских составляющих эталонного спектра объекта и исследуемого объекта от концентрации, для составления калибровочных кривых.
- 3) Количество максимумов (Лоренцевских составляющих) в стоксовых составляющих объекта, которая характеризует изменение структуры кластера в следствии слипания частиц при увеличении концентрации в растворе, что как известно приводит к ухудшению свойств изготавливаемых покрытий.

Так же важной задачей исследования стоит проверка предположения о том, что полуширина спектра Лоренцевских составляющих объекта связана со средним размером частиц в растворе.

В разработку методики также включаются требования к показателям точности измерений, требования к условиям выполнения измерений, что включает в себя исследования причин и величину их влияния на исследуемые характеристики и точность измерений.

### 3.1.1. Разработка и схема экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки, показанная на рисунке 1, функционирует следующим образом. Лазерное излучение от источника (1) направляется в кювету с образцом (2) через оптическое одномодовое волокно (5). Рассеянный свет, выходящий из кюветы, собирается с помощью фокусирующей оптики и передается в многомодовое оптическое волокно (5\*), после чего поступает на основной вход анализатора оптического спектра (3). Полученные данные со спектроанализатора передаются в память компьютера, где осуществляется дальнейшая обработка и анализ (4).

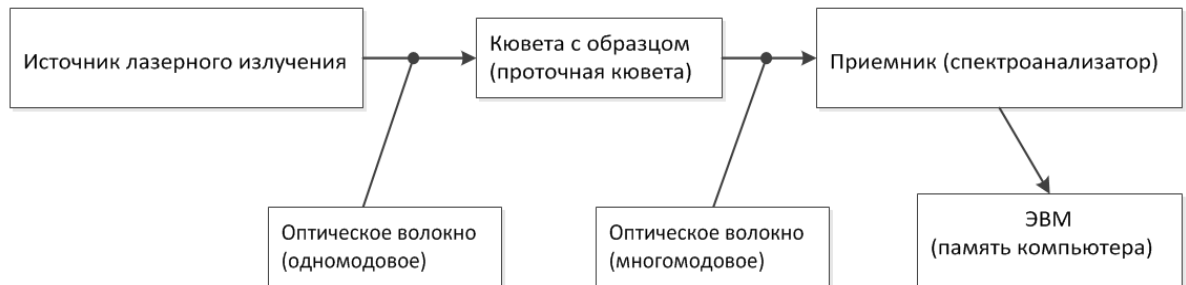


Рисунок 48 – Схема экспериментальной установки

Используемый в установке лабораторный лазерный модуль (ИЛПН-246) был специально разработан в НПО «ПОЛЮС» и представляет собой устройство, состоящее из трех излучателей на длинах волн (670, 810, 1017) нм, сопряженных с волокном. Способ сопряжения соответствует ГОСТу [122] и является стандартным для современных линий оптоволоконной связи. Параметры излучателей, взятые из ТУ [123] представлены в таблице 7.

Таблица 7- Параметры излучателей ИЛПН-246

| <b>Наименование параметра, единица измерения</b>   | <b>Норма, не менее</b> | <b>Норма, номинал</b> | <b>Норма, не более</b> |
|--|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Средняя мощность лазерного излучения, мВт  | -                      | -                     | 10                     |
| Ширина спектральной линии лазерного излучения, МГц   | -                      | -                     | 10                     |
| Размер выходного пучка лазерного излучения в плоскости, параллельной р–п переходу на расстоянии, мм:<br>(10 ± 1) см;<br>(60 ± 1) см:     | 2,1<br>2,1             | 2,5<br>2,1            | 3,1<br>2,1             |
| Размер выходного пучка лазерного излучения в плоскости, перпендикулярной р–п переходу на расстоянии, мм:<br>(10 ± 1) см;<br>(60 ± 1) см: | 3,9<br>3,9             | 5,0<br>5,0            | 5,3<br>5,3             |
| Расходимость лазерного излучения, рад  | -                      | -                     | 10 <sup>-3</sup>       |
| <b>Повышенная температура среды:</b>   |                        |                       |                        |
| Рабочая, °С  |                        |                       | 30                     |
| Предельная (излучатель в выключенном состоянии), °С  |                        |                       | 50                     |
| <b>Пониженная температура среды:</b>   |                        |                       |                        |
| Рабочая, °С  |                        |                       | 15                     |
| Предельная (излучатель в выключенном состоянии), °С  |                        |                       | -50                    |
| Изменение температуры окружающей среды от –50 до +50 °С  |                        |                       |                        |

Как показали наши теоретические исследования, приведенные во второй главе, резонанс достигается в ИК области. В то же время, как показано в работах [124, 125], в видимой области создается много шумов растворителя, поэтому для исследования были выбраны излучатели с длиной волны 810 и 1017 нм.

Приемник лазерного излучения выбирался с большой точностью спектрального разрешения, а также широким диапазоном для наблюдения первых и вторых гармоник лазера (от 600 нм до 1700 нм). Кроме того, чтобы обеспечить непрерывный контроль, спектроанализатор должен обладать высокой воспроизводимостью, повторяемостью и чувствительностью. Эти требования, наряду с высокой разрешающей способностью, которая должна быть интегрирована с первичной цифровой обработкой, достижимы в

приборах, применяющих векторную обработку сигналов на основе преобразований Фурье [126].

В настоящий момент развитие отечественного парка анализаторов оптического спектра, которые удовлетворяют поставленным требованиям, быстро расширяется, так, например оптический анализатор спектра Deviser, характеристики которого указаны в [127], что позволит использовать разработанный метод на многих предприятиях. Среди зарубежных моделей спектроанализаторов, подходящих по характеристикам и стоимости для лабораторного использования, а также разрешённых для продажи на территории Российской Федерации, можно выделить спектроанализатор модели Agilent 86140В от компании «Agilent Technologies» и оптический спектроанализатор AQ6370 от компании «Yokogawa Electric Corp».

В таблице 8 представлены основные метрологические параметры используемого анализатора оптического спектра, взятые из РЭ.

Таблица 8 - Метрологические параметры спектроанализатора Agilent 86140В

|  |                              |
|--|------------------------------|
| Диапазон длин волн   | 600 nm to 1700 nm            |
| Воспроизводимость $\geq 1$ min   | $\pm 0.002$ nm               |
| Предельная спектральная точность   | 0.2 нм для полного диапазона |
| Точность   |                              |
| После калибровки внутренним источником рабочего спектрального диапазона              |                              |
| 1480 to 1570 nm  |                              |
| 1570 to 1620 nm  | $\pm 0.01$ нм                |
| После калибровки внешним источником рабочего диапазона по точкам с шагом $\pm 10$ нм | $\pm 0.025$ нм               |
|  | $\pm 0.01$ нм                |
| После калибровки внешним источником полного спектрального диапазона                  | $\pm 0.2$ нм                 |
| Абсолютная точность  | $\pm 0.5$ нм                 |
| Частотная воспроизводимость (<1 мин)   | $\pm 0.002$ нм               |

От лазерного источника свет направлялся на исследуемый раствор через оптическое одномодовое волокно, соответствующее международному стандарту ITU G.652 [128]. Для передачи выходного излучения на оптический спектроанализатор использовалась собирающая оптика, которая направляла рассеянное излучение через многомодовое градиентное волокно. Этот тип волокна был выбран, поскольку рассеянное излучение может содержать несколько частотных пиков, важных для анализа. Согласно международному стандарту FDDI [129], оптическое волокно в диапазоне длин волн от 0,85 до 1,3 мкм обладает полосой пропускания примерно 160-500 МГц·км. Однако этот показатель рассчитан для источников со слабой когерентностью и может быть значительно ниже при использовании выбранного нами блока лазеров.

Способ сопряжения волокна с элементами оптоволоконного тракта, источником излучения и анализатором спектра соответствует [130, 131] и является стандартным для современных линий оптоволоконной связи. В качестве материала кюветы с образцами используется стекло КИ кварцевое оптическое, прозрачное в видимой и инфракрасной областях спектра, без заметной полосы поглощения в интервале длин волн от 2600 до 2800 нм. имеющие следующие параметры:

- Диапазон длин волн, нм — от 190 до 2000;
- Объем пробы, мкл — 1700;
- Длина оптического пути, мм — 5;
- Ширина щели, мм — 10;
- Габариты, мм — 48×12,5×7,5.

Спектр пропускания излучения для кварцевого стекла марки КИ изображен на рисунке 49.

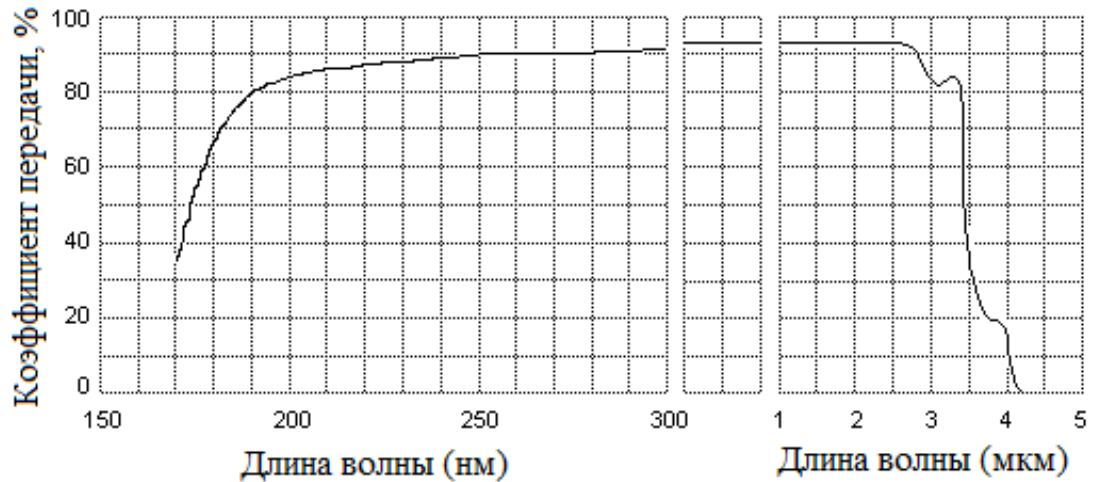


Рисунок 49 – Спектр пропускания кварцевого стекла КИ. Толщина 10 мм

### 3.2 Выделение шумовой составляющей спектральных распределений

#### Аппроксимация спектрального распределения

При обработке амплитудных распределений с использованием только пиковой части функции отклика важно найти простую математическую формулу для описания пика.

Лорецевское распределение представляется тремя встроенными функциями с множеством зависимых и независимых переменных. Эти функции, на самом деле представляют собой композиции, состоящие из двух обычных функций. Например, функция GaussianLorentz представляет собой комбинацию функций Gaussian и Lorentz, имеющих общие  $y_0$  и  $x_c$  (22,23):

$$y_1 = y_0 + \frac{A_1}{\omega_1 \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{\omega_1^2}} \quad (22)$$

$$y_2 = y_0 \frac{2A_2}{\pi} \frac{\omega_2}{4(x-x_c)^2} + \omega_2^2 \quad (23)$$



### Аппроксимация гауссовской составляющей.

Пик полной энергии можно аппроксимировать Гауссианой (24):

$$y(x) = A \exp\left(\frac{-(x-p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (24)$$

Где  $x$  – амплитуда электрического импульса,  $p$  – положение максимума пика,  $\sigma$  – величина, связанная с полной шириной на половине высоты соотношением  $\Gamma = 2,355\sigma$ .

Для реализации работы метода необходимо применить существенно более сложные формулы, особенно если пик энергии имеет ассиметричную форму. Для функции отклика хорошие результаты даёт формула, представляющая собой суперпозицию Гауссовой и лоренцевой линии (25):

$$z(x) = c \left( (1 - \alpha) \exp\left(\frac{(x-p)}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \ln 2\right) + \alpha \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(x-p)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right) \quad (25)$$

где  $x$  – амплитуда импульса,  $p$  – положение максимума,  $\Gamma$  – ширина линии на половине высоты,  $\alpha$  – параметр, определяющий вклад Лоренциана,  $\alpha=0$  – чистый Гауссиан,  $\alpha=1$  – чистый Лоренциан.

Выбор параметров, дающих наилучшее согласие с экспериментальными данными, делается методом нелинейных наименьших квадратов. Это будет реализовано в программе «Обработка спектров». Примерный вид реализации программы приведен на рис 50.

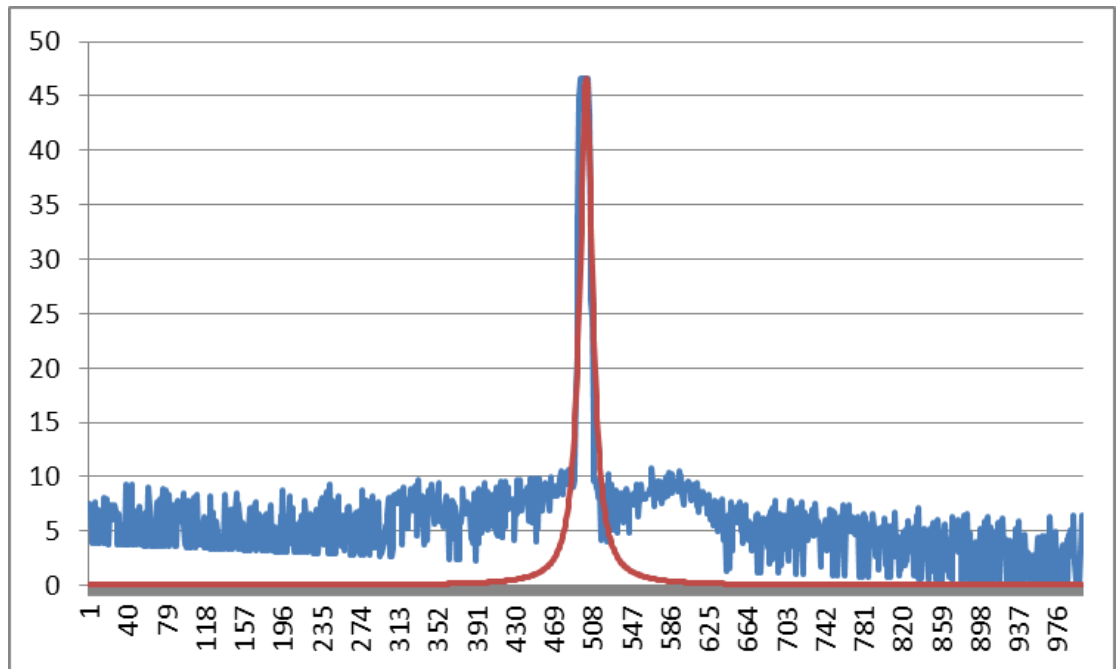


Рисунок 50 - Спектральное распределение, аппроксимированное функцией Лоренца при помощи программы «Обработка спектров»

В то же время многие спектры достаточно точно можно аппроксимировать по простым формулам (26).

Оценку качества аппроксимации различными формулами  $y(x)$  можно делать, сравнивая суммы квадратов отклонений аппроксимирующей кривой и экспериментальных значений, делённых на квадраты ошибок  $s_i$  по всем экспериментальным точкам  $n$ :

$$(\chi^2) \cong XSQ = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{\text{эксп},i} - y_i)^2}{s_i^2} \quad (26)$$

Если  $XSQ \approx 1$ , то формула хорошо описывает экспериментальные данные. Таким образом, одной из главных задач является расчёт и определение функции отклика. Программа «Обработка спектров» выбирает оптимальную функцию методом перебора, постепенно изменяя коэффициенты и сравнивая  $\chi^2$  с предыдущими результатами.

### 3.3 Определение основных погрешностей, составляющих установки

Учет и минимизация погрешностей установки является важным этапом разработки учитывая, нанометровые масштабы измерений. Основная проблема заключается в высокой чувствительности метода к шумам. Большой вклад в систему-шум вносят погрешности, связанные с появлением волновых мод оптического волоконного тракта, нестабильностью коллоидного раствора и изменению лазерной моды в зависимости от времени работы и температуры нагрева. Данные погрешности можно учесть только статистически и как следствие, необходимо сформировать эталоны спектрального распределения растворов наночастиц металлов и полупроводников различных концентраций.

Для выявления инструментальных погрешностей установки были проведены серии исследований каждого элемента для снижения и компенсации погрешности установки.

#### 3.3.1 Исследование погрешностей источника излучения

В исследованиях использовались лазеры с длиной волны 830 и 1017 нм. Электромагнитное излучение от блока лазеров напрямую по волноводу попадало на основной вход спектроанализатора рисунок 51.

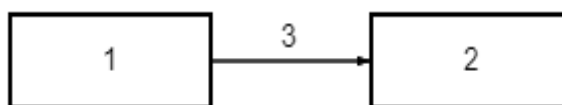
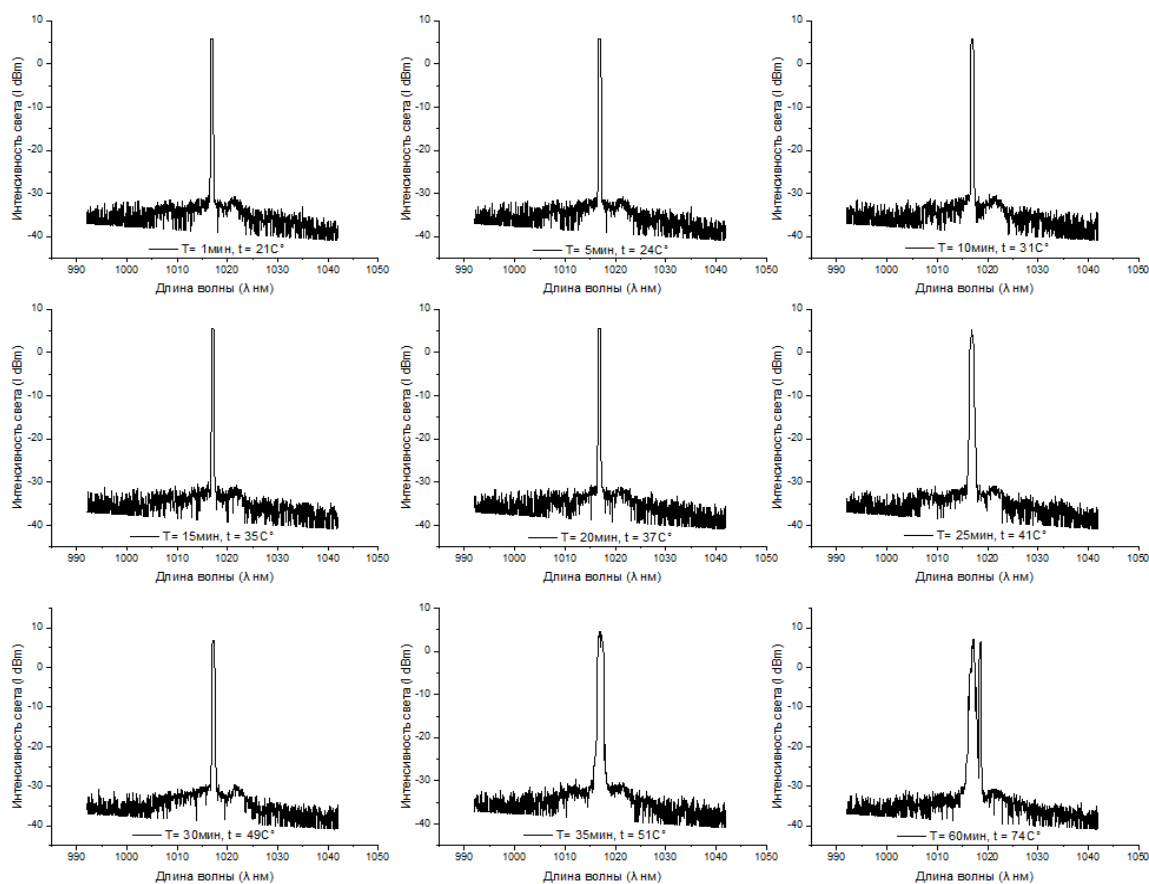


Рисунок 51 – Схема эксперимента, где 1 – блок лазеров, 2 – спектроанализатор, 3 – оптический волновод

Для исключения влияния внешних факторов все эксперименты проводились в нормальных климатических условиях, которые подвергались контролю с помощью поверенных средств измерений параметры, которых приведены далее:

- температура окружающей среды от 15 °С до 35 °С;
- относительная влажность от 45 % до 80 %;
- атмосферное давление от  $8,4 \cdot 10^4$  до  $10,7 \cdot 10^4$  Па.

Далее производилось снятие спектрального распределения лазера, по времени работы  $T = 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30$  мин и т.д. до момента времени сильного изменения спектрального распределения, которое могло бы повлиять на результаты анализа объекта контроля. Во время работы с помощью пирометра также снимались показания внешней стороны блока лазера, для определения температуры нагрева блока, определения возможности возникновения дополнительных квантовых переходов и влияния на результат измерения. На рисунке 52 представлено изменение спектрального распределения при непрерывном времени использования лазера на 1017 нм,



с учетом температуры блока.

Рисунок 52 – Изменение спектрального распределения, где  $t$  – температура блока, а  $T$  – время работы источника излучения

Как видно из полученных данных уже к 35 минуте, начинает происходить расширение волнового фронта, а с достижением температуры выше  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит порождение шумовой моды, что может быть связано с изменением поляризации источника, которое происходит из-за изменения характеристик материала, приводящих к изменению тока нагрузки системы, так же в работе [132] были рассмотрено влияние примесей на спектрально распределение. На рисунках 53, 54 представлено распределение изменение полуширины спектрального распределения основной моды для используемых излучателей.

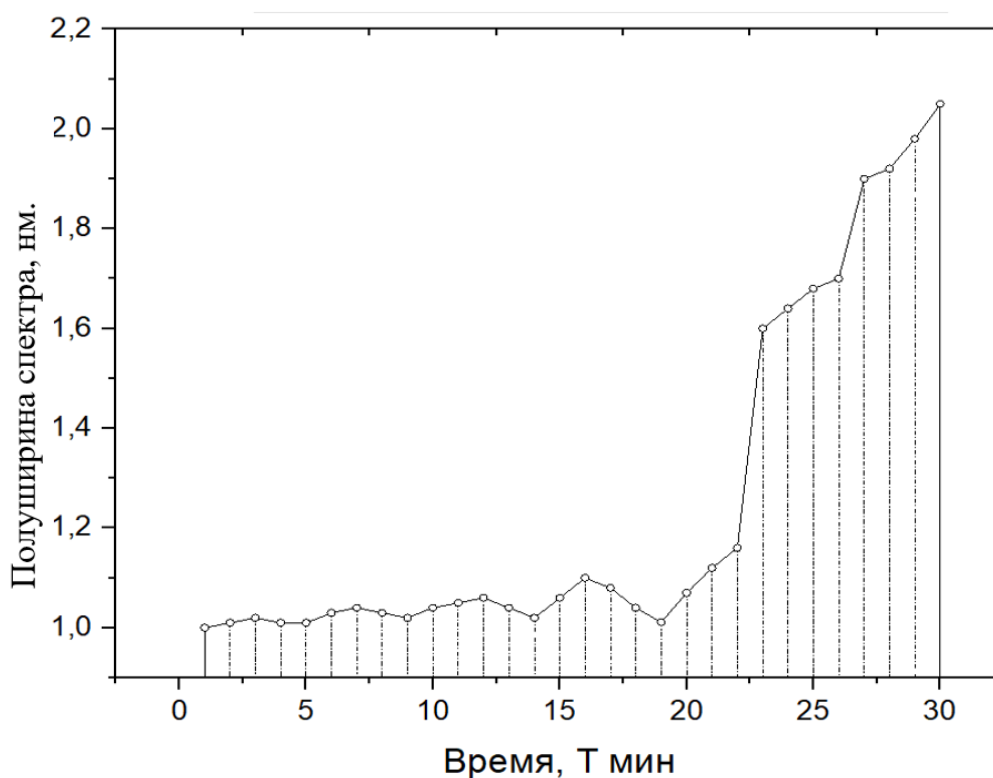


Рисунок 53 – Полуширина спектрального распределения излучателя 1017 нм.

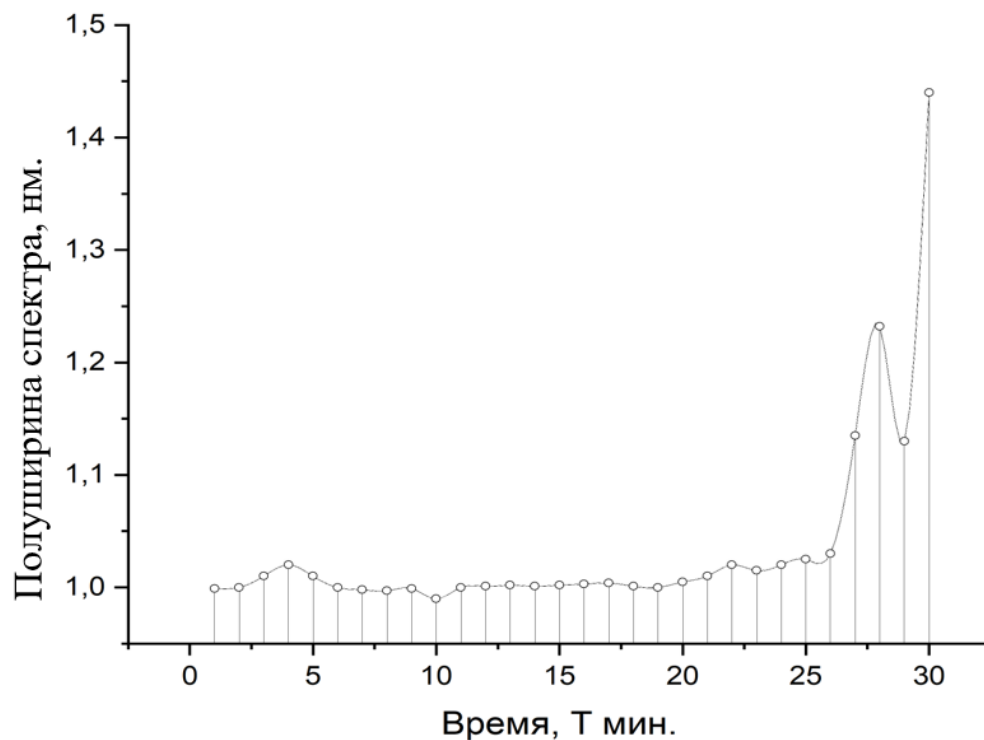


Рисунок 54 – Изменение полуширины ширины спектрального распределения излучателя 830 нм.

В результате было выявлено, что время непрерывной стабильной работы имеющихся лазеров с длиной волны  $\lambda = 830, 1017$  нм различается, при  $\lambda = 830$   $T = 28$  мин, при  $\lambda = 1017$   $T = 33$  мин. Учитывая все это, в дальнейшем при работе с данным блоком будем руководствоваться максимум 20 минутами работы, когда погрешность не превышает 0,02 нм. для предотвращения данной погрешности.

Перемещение пика основной моды и изменение интенсивности в численном виде при работе данных источников в 20 минут. Данные параметры должны быть максимально стабильны, так как при ВРМБ спектроскопии стоксовая составляющая находится по отношению к основной моде в достаточно близком частотном значении. На рисунке 55 после обработки в программном пакете Origin показан разброс значений нахождения Лоренцевской составляющей основной моды.

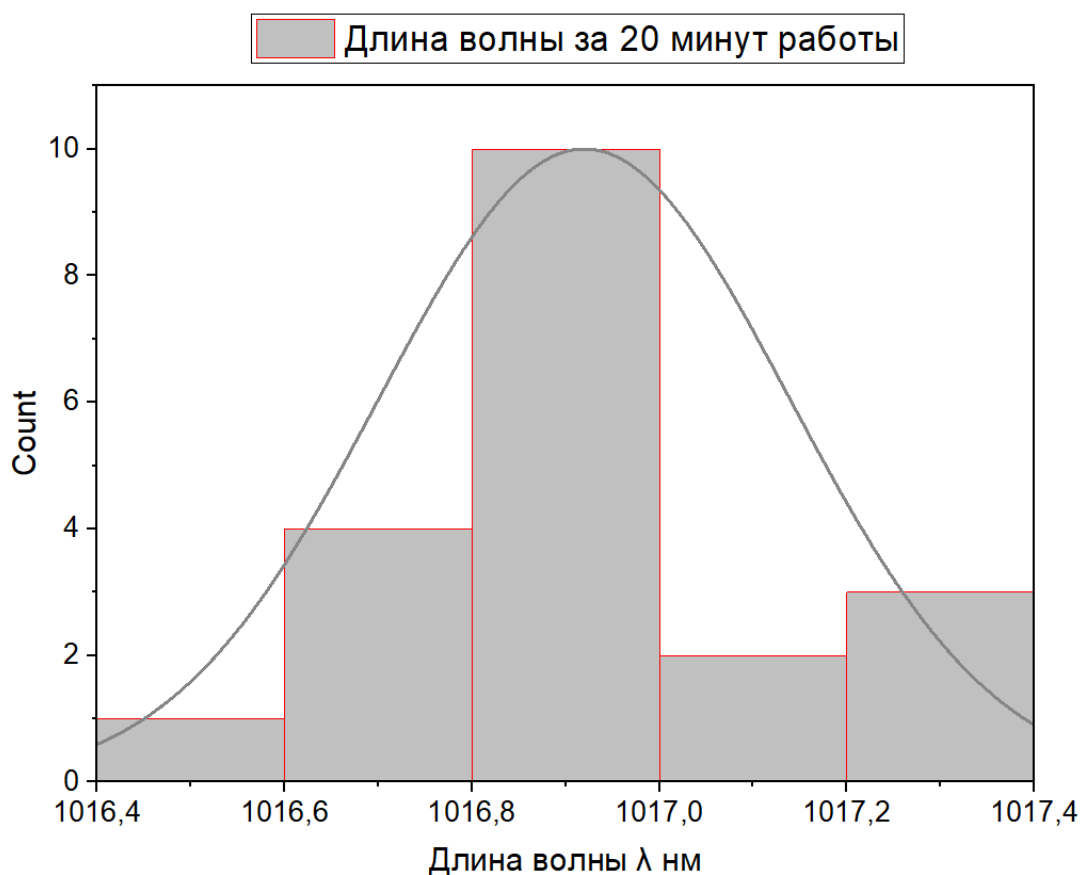


Рисунок 55 – График нормальности по Гауссу изменения  $\lambda_{\text{пика}}$  за 20 мин. работы источника

Как видно данное распределение подходит под нормальный закон распределения.

Рассматривая изменение интенсивности на рисунке 56, можно заметить изменение максимума на (3 dBm) 0,70734%. В данном случае параметр интенсивности практически подчиняется нормальному закону распределения.

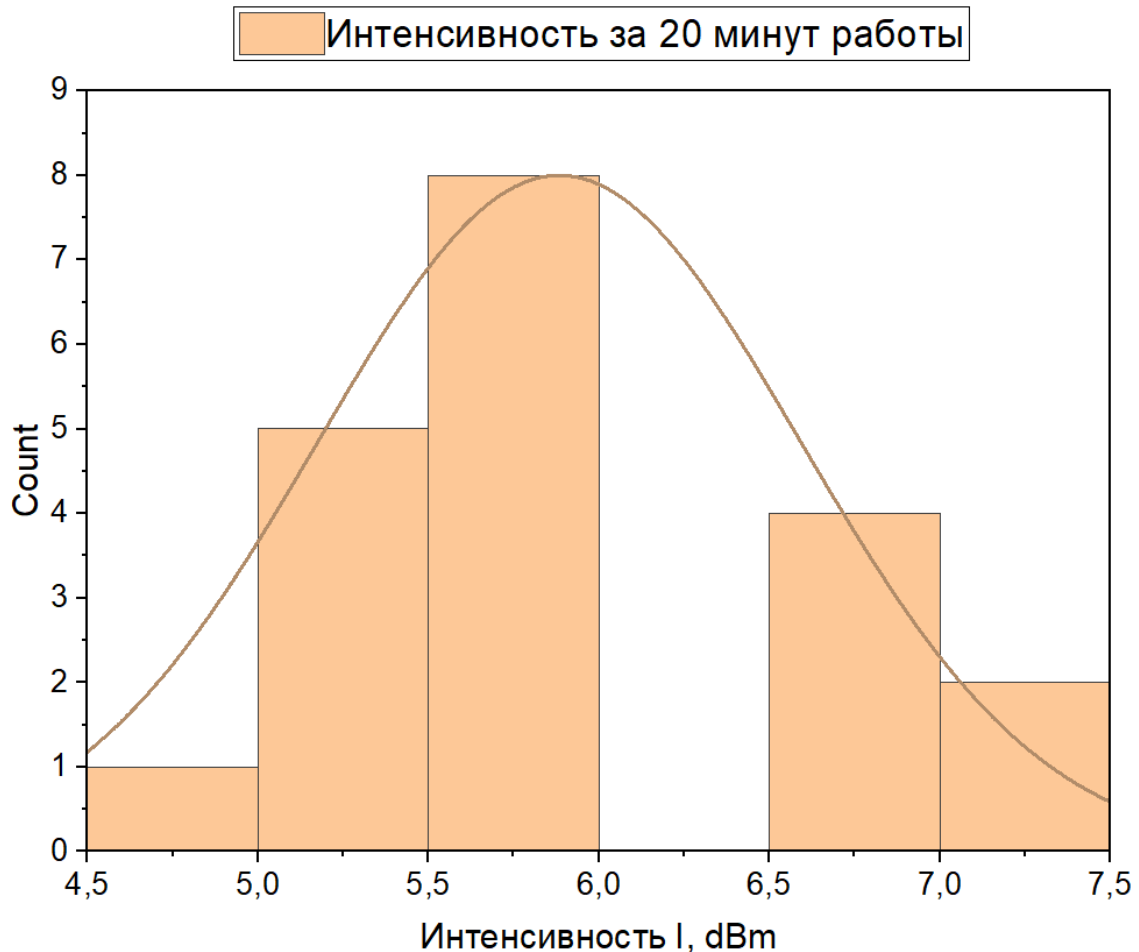


Рисунок 56 – График нормальности по Гауссу изменения  $I_{\text{центра}}$  за 20 мин. работы источника

Ясно, что излучение от источников диапазона от 0,8 до 1,017 мкм достаточно стабильно, чтобы использовать его для исследований комплексного метода ВРМБ. Однако для стабильной работы во время длительной эксплуатации оборудования и для создания эталона такой модуль не подходит, так как изменение волнового фронта и изменение поляризации будет перекрывать все полезные данные спектра ВРМБ, также имеет возможность возникновения различных нелинейных эффектов [143] из-за изменений общей энергии и p-n переходов.



### 3.3.2 Анализ шумов оптоэлектронного тракта

Пустая кювета устанавливалась в держатель, который затем закрывался защитной крышкой. С помощью первого волновода кювета освещалась одним из лазеров, расположенных в основном блоке лазерных источников. После прохождения через кювету излучение направлялось на второй волновод.

После этого по нему излучение подавалось на вход спектроанализатора кювета имела спектр пропускания в диапазоне 320 – 2500 нм. На рисунке 57 представлено спектральное распределение прошедшего пустую кювету.

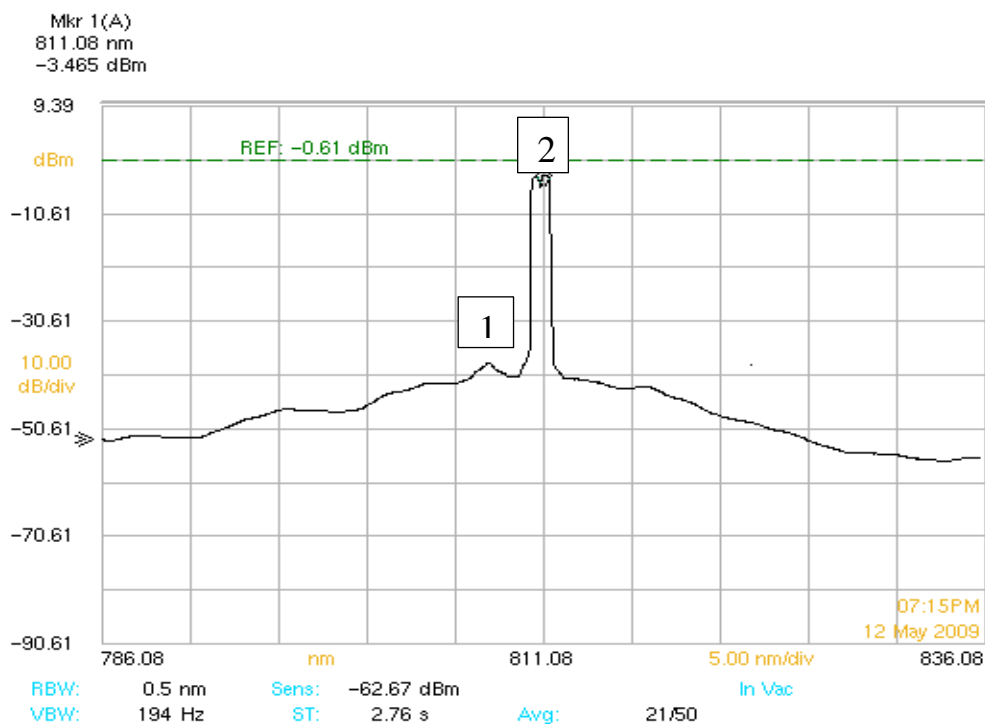


Рисунок 57 - Спектр лазерного излучения, прошедшего сквозь пустую кварцевую кювету с  $\lambda_1 = 810$  нм., где 1- мода кюветы 2- мода лазера

Анализ спектров излучения пустых кювет показал, что для всех используемых основных лазеров характерно расплывание волнового пакета, но даже в этом случае сохраняются параметры формы пика и расстояние  $\Delta\lambda$  между максимумами функций Лоренца спектра, соответствующего лазеру и

спектру объекта. Однако в 7% наблюдалось появление паразитных мод. Причины появления «паразитных» мод чаще всего приписывают следующим эффектам:

1. Несовершенство оптической решетки:

- В DFB лазерах, если оптическая решетка имеет дефекты или неоднородности, это может вызвать появление дополнительных мод.

2. Многомодовый резонатор:

- Если резонатор не строго одномодовый, могут возбуждаться дополнительные продольные или поперечные моды.

3. Интерференция на оптических поверхностях:

- Паразитные отражения на поверхностях компонентов оптической системы (линзы, окна, кюветы) могут приводить к интерференции и появлению дополнительных спектральных максимумов.

4. Прохождение излучения по волноводу:

- В контексте излучения через кювету, если конструкция кюветы создает условия для волноводного распространения света, могут возникнуть дополнительные моды, обусловленные многократным отражением внутри кюветы.

5. Многоходовые интерференционные эффекты:

- Если лазерное излучение проходит через систему с переменными толщинами или слоями, могут возникнуть многоходовые интерференционные эффекты, приводящие к появлению дополнительных пиков в спектре излучения.

В нашем случае, появление «паразитных» мод объясняется существованием нескольких максимумов излучения в спектрах пустых кювет соответствующего обусловленное прохождением излучения по волноводу.

С целью устранения этого явления была экспериментально определена длина волокна, которая по расчетам не должна превышать 40 см. Причины ограничения длины волокна:

#### 1. Резонансные эффекты:

- Длинное волокно может способствовать возникновению резонансных условий, при которых усиливаются "паразитные" моды. Чем короче волокно, тем меньше вероятность возникновения таких резонансов.

#### 2. Интерференция:

- Длинные пути прохождения света внутри волокна могут приводить к многоходовым интерференционным эффектам, что может вызвать появление дополнительных максимумов в спектре.

#### 3. Дисперсия и искажения:

- Чем длиннее волокно, тем больше оно способствует дисперсии (хроматической и модовой), что может привести к искажению передаваемого сигнала.

#### Экспериментальные измерения и подстройка

Достижение оптической длины волокна  $\leq 40$  см требует:

##### 1. Точного измерения и обрезки:

- Волокно должно быть точно измерено и обрезано до нужной длины с высокой точностью.

## 2. Оптимизации оптической схемы:

- Возможно, придется изменять расположение других оптических компонентов для соответствия новой длине волокна.

### Практические шаги для реализации

#### 1. Механическое измерение:

- Использование высокоточных линеек или оптических измерительных устройства для точного измерения длины волокна.

#### 2. Использование волокон с низкими потерями:

- Применение качественных волокон с низким уровнем потерь будет помогать минимизировать возникающие проблемы даже при укорочении длины.

#### 3. Минимизация изгибов и микроповреждений:

- Во время установки избегайте изгибов и механических повреждений, которые могут вносить дополнительные потери.

#### 4. Использование соединителей высокого качества:

- Применение высококачественных оптических соединителей и разъёмов для минимизации отражений и потерь на стыках.

Рассмотрим влияние каждого элемента на результат измерений. В первую очередь с помощью программы OriginPro был проведен анализ спектров каждого этапа, на рисунке 58 - 59 представлены результаты выделения Лоренца и Гаусса посредством реализованных в программе алгоритмов.

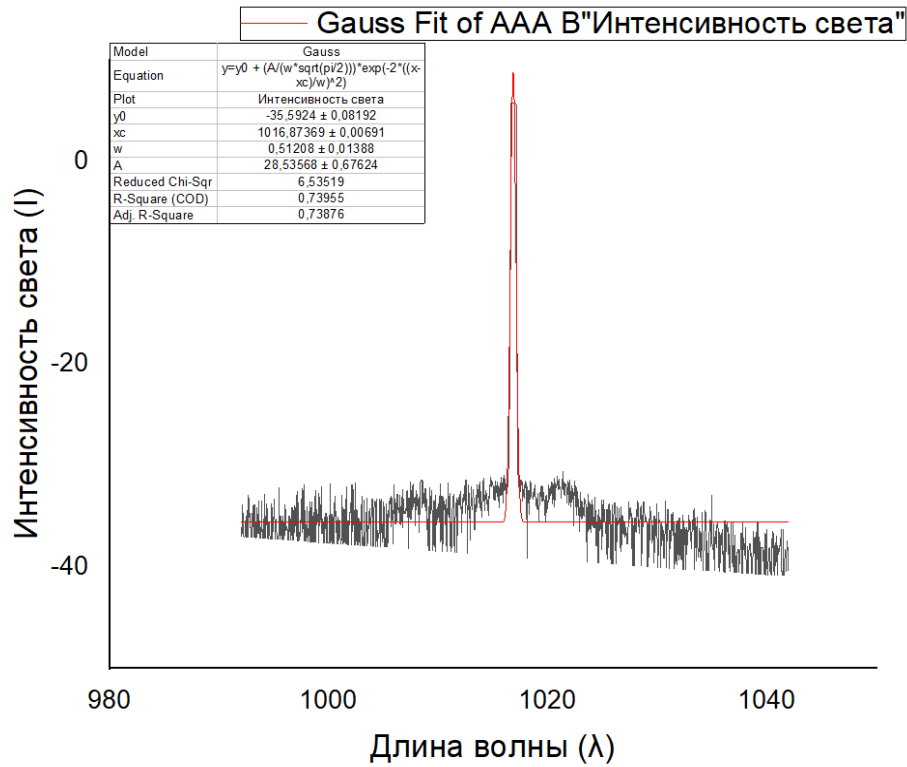


Рисунок 58 – Выделение Гаусса на спектре основной моды источника излучения

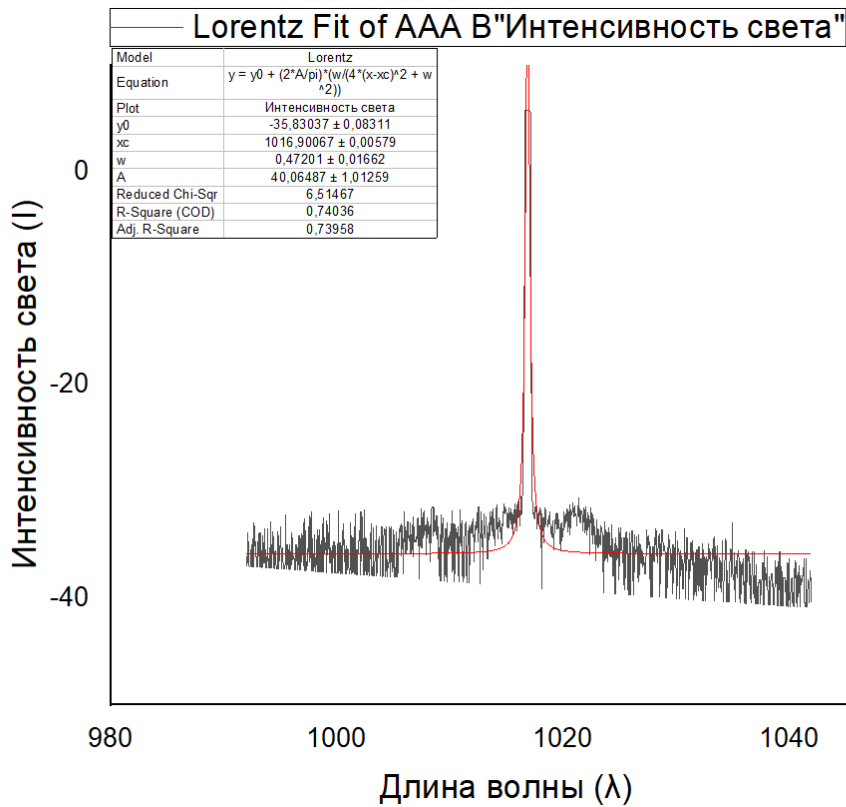


Рисунок 59 – Выделение Лоренца на спектре основной моды источника излучения

Расчет погрешности для каждого этапа исследования (27):

$$|w_A - w_G| = \sigma \quad (27)$$

Где  $w_G$  полуширина Гаусса,  $w_A$  – полуширина Лоренца.

На рисунке 60 представлены результаты расчетов погрешности всех трех этапов эксперимента, для  $\lambda = 1017$  нм.

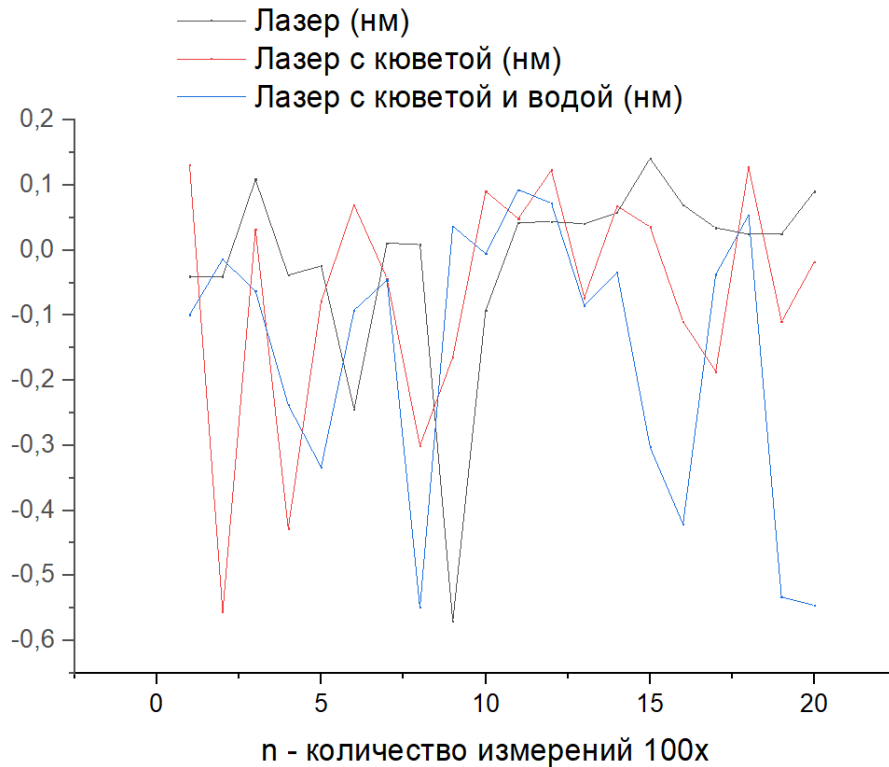


Рисунок 60 – Результаты выделения шумовой составляющей спектров

Как видно тенденция погрешности практически не зависит от добавления в установку тех или иных составляющих. Далее с помощью алгоритмов выделения основной абсолютной погрешности и СКО на рисунки 61, 62, 63 показано, что для реализуемого стандартное отклонение находится в норме.

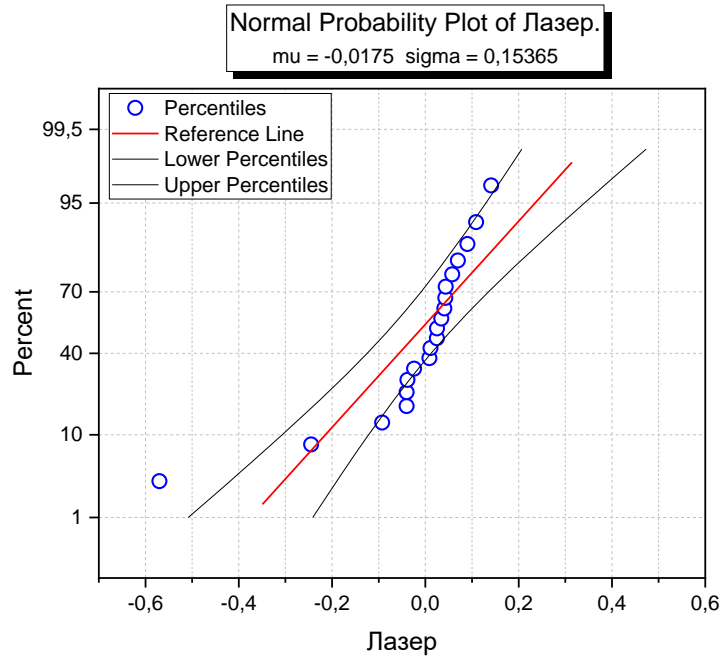


Рисунок 61 – Нормально-вероятностный график для источника излучения

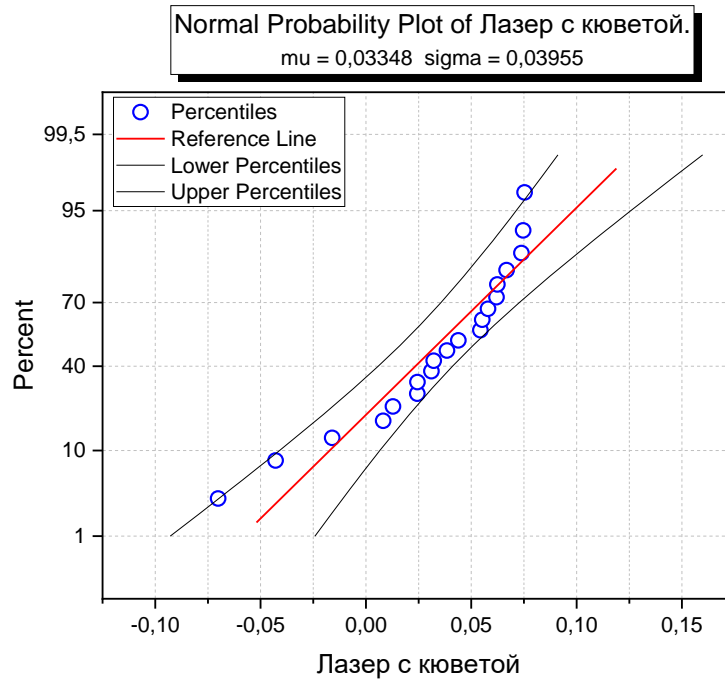


Рисунок 62 - Нормально-вероятностный график для источника излучения с пустой кюветой

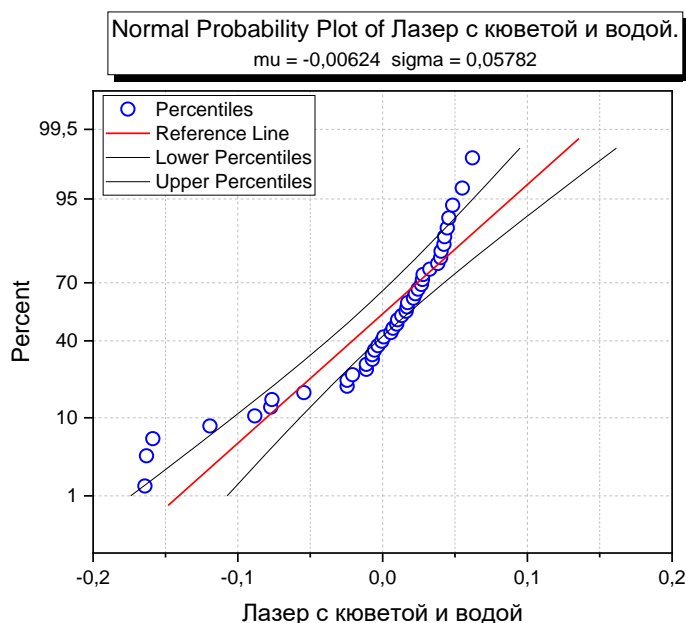


Рисунок 63 – Нормально-вероятностный график для источника излучения с кюветой и водной средой

### 3.4 Определение информативных параметров спектров ВРМБ и разработка методики контроля наночастиц металлов и полупроводников

Для достижения эффекта ВРМБ между частицами металлов и полупроводников есть принципиальная разница, в частности в условиях наращивания дополнительной энергии для достижения ВРМБ посредством различных резонансных явлений (плазмонный, экситонный) соответственно. Для наночастиц металлов уже давно подтверждено наличие связи между лоренцевскими составляющими пика лазерной моды и пика объекта как в наших работах [133, 134, 135], так и в работах других исследователей [136, 137], однако для полупроводников такая связь еще не доказана.

Для данного эксперимента использовались коллоидные растворы, полученные электроискровым методом, на разработанной кафедрой ТППиСУЛА установке, описанной в [139], параметры растворов варьировались по концентрации от  $10^{-12}$  до  $10^{-2}$ , в качестве материала для



наночастиц использовались металлы (Ag) и полупроводниковые частицы (InP, GaAs). Для сравнения с полученными результатами использовались известные методы контроля размера, концентрации и типа вещества [140, 141, 142].

Стенд для испытаний ВРМБ-метода включает в себя следующие комплектующие:

1. Блок лазерных источников излучения с рабочими длинами волн  $\lambda_1=1017$ ,  $\lambda_2=810$  нм;
2. Держатель для кювет с окнами для ввода и вывода излучения;
3. Непрозрачный защитный кожух со съёмной крышкой и отверстиями для ввода и вывода излучения;
4. Волноводы для передачи излучения;
5. Набор однотипных кварцевых кювет;
6. Анализатор спектра «Agilent 86140В», оснащенный встроенными микрокомпьютерами для обработки и передачи спектров в память ЭВМ.

Излучение от лазеров последовательно, через оптически изолированную кювету поступает на спектроанализатор и в память компьютера. Для стабильности результатов выбирается высокая степень усреднения. (50). Запись каждого результата производится два раза через промежуток времени не менее пяти минут. Для ввода/вывода излучения в среду использовались оптические волноводы. Спектральное разрешение равнялось 0,5 нм. Плоскопараллельная кювета с образцом, представляющим собой поочередно освещалась только двумя полупроводниковыми лазерами с длинами волн 1017, 810, нм, однако для выбора наиболее информативной длины волны, и уменьшения возможности ошибки второго рода при обработке результатов, снимались спектры вторых гармоник лазеров на 810, а именно 1620 нм и 1340 нм.

В начале каждой серии экспериментов, помимо спектров несущих информацию, производилась запись спектра излучения лазера, и спектра

излучения, прошедшего через чистую кювету. Результаты фиксировались в памяти компьютера. Последующая обработка спектров проводится с помощью специализированного программного пакета статистической обработки экспериментальных данных.

Запись каждого результата производится два раза через промежуток времени не менее пяти минут, для стабилизации различных наводок и шумов в среде. Для статистической достоверности было проведено около 1000 экспериментов для каждого этапа спектров для каждого эксперимента и посредством статистической обработки в Oridjin усреднены.

### 3.4.1 Определение типа вещества

Как известно для ВРМБ разница между длинами волн Лоренцевских составляющими пика лазерной моды, характеризующей источник излучения и стоксовой и антистоксовой составляющей спектра, которая характеризует объект контроля, определяет тип вещества, и должна оставаться не изменой при изменении концентрации и размера объекта.

Вначале каждого эксперимента производится прогрев лазерного блока до рабочих температур. Контроль установившегося режима генерации излучения следует производить проверкой отсутствия девиаций лазерной моды при помощи анализатора спектра.

Держатель для кювет помещается в непрозрачный кожух и жестко закрепляется на штативе. В полость держателя устанавливается кювета, содержащая раствор исследуемого объекта, после чего плотно закрывается крышка защитного кожуха.

Посредством одномодового оптического волокна на кювету подается излучение с одного из излучателей блока (например, лазером с рабочей длиной волны  $\lambda_1=1017$  нм). Прошедшее сквозь кювету с образцом излучение собирающей оптикой направляется в многомодовый волновод, по которому

поступает на вход анализатора спектра, где производится оцифровка сигнала, и, далее, через параллельный порт данные поступают в память компьютера.

Затем из держателя удаляется кювета с раствором, помещается пустая кювета, и в тех же условиях регистрируется спектр образца в отсутствии исследуемого раствора. Изменение положения волноводов и штативов во время замены кювет не производится. Такая последовательность действий при регистрации спектров должна быть повторена при использовании в качестве источника возбуждения лазера с  $\lambda_2=830$  нм. Запись спектров пустой кюветы после каждого образца производится для калибровки стенда (предупреждения появления нежелательных нелинейных эффектов в отсутствии на оптическом пути раствора с наночастицами). В качестве объекта эксперимента использовались стандартизированные коллоидные растворы, полученные в различных технологических процессах. Параметры растворов, варьировались по концентрации от  $10^{-12}$  до  $10^{-2}$  мг/л, средний размер частиц от 20 – 100 нм, в качестве образцов использовались растворы с частицами Ag, InP и GaAs.

На рисунках 64 - 65 приведены результатов измерений Ag и InP при  $\lambda_1=1017$  нм. с концентрацией раствора 0,01 мг/л. снятые спектроанализатором с фотографиями с атомно силового микроскопа.

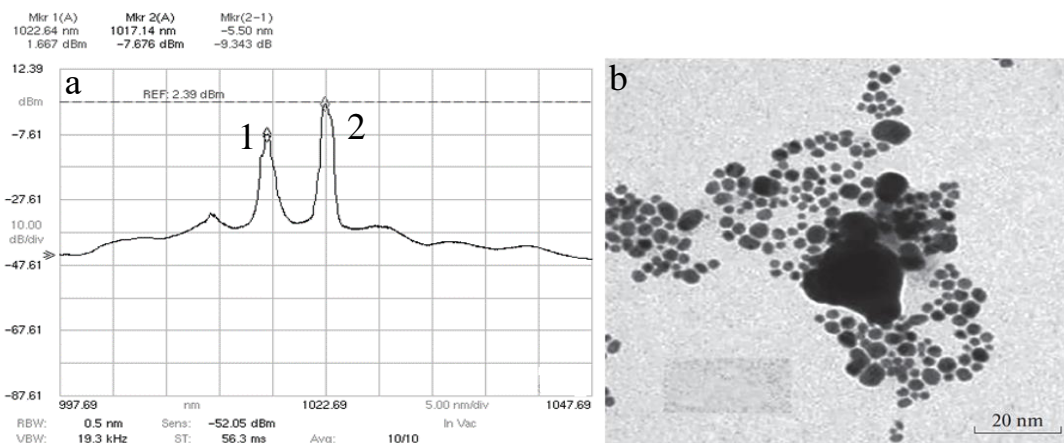


Рисунок 64– (а) - Спектральное распределение ВРМБ с коллоидным раствором Ag с концентрацией 0,01 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту Ag. (б) - фотография наночастиц Ag из взятой пробы коллоидного раствора

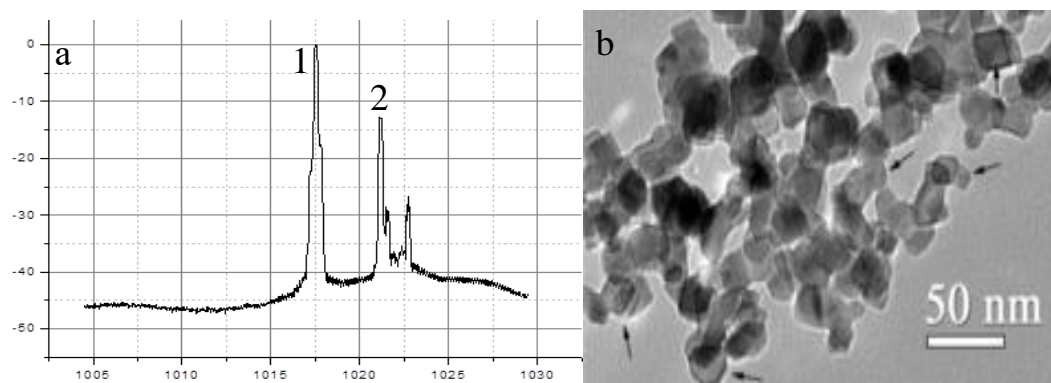


Рисунок 65– (а) - Спектральное распределение ВРМБ с коллоидным раствором InP с концентрацией 0,01 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту InP. (b) - фотография наночастиц InP из взятой пробы коллоидного раствора.

Как видно, между спектрами ВРМБ металлов и полупроводников есть принципиальная разница, вытекающая из-за разных резонансных эффектов и форм-фактора, описанных во второй главе. На графике 66 представлены зависимости расстояний между лоренцевскими составляющими моды лазера и объекта, от концентрации растворов.

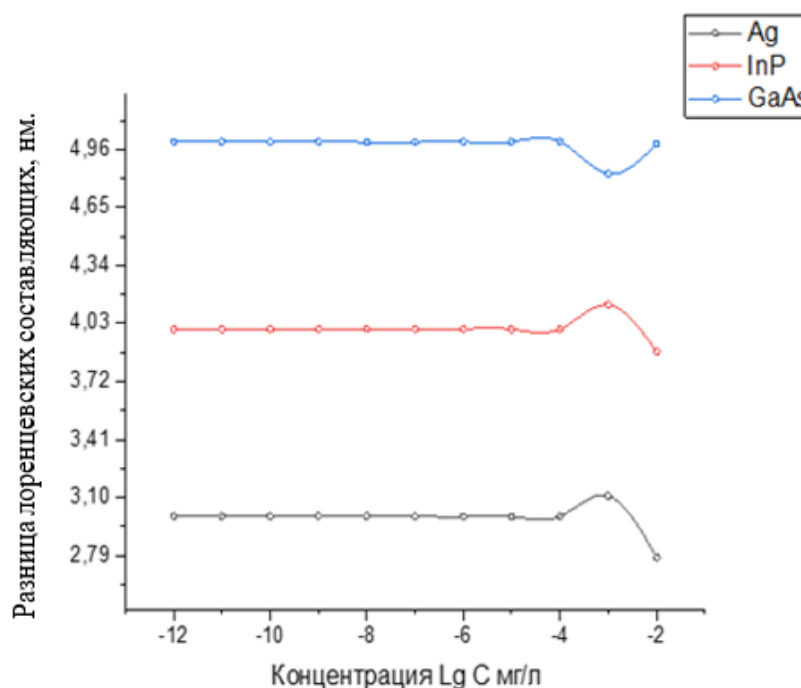


Рисунок 66 – зависимость разницы длин волн между максимумами Лоренцевских составляющих мод от концентрации раствора

Как видно до концентрации  $10^{-3}$  мг/л параметр, соответствующий типу материала, остаётся неизменным, однако при достижении высокой степени концентрации происходит перескок моды материала в антистоксовую составляющую, что не позволяет проводить точный контроль, так же в частных случаях при таких концентрациях могло произойти перекрытие или поглощение мод. При этом разность между (длинами волн) Лоренцевских составляющих в максимумах спектров стоксовой составляющей, характеризующей объекты исследования, и основной модой до определенного момента, не зависит от концентрации для одного и того же типа частиц, говорит о том, что составляющая моды исследуемого объекта появлялась в следствии ВРМБ. Эта разность индивидуальна для каждого материала и позволяет определить тип наночастицы. Данные случаи могут быть обусловлены следующими эффектами, возрастанием общей энергии, что превышает пороговое значение ВРМБ, нагревом полупроводникового лазера чьи параметры теряют нужную стабильность и началом коагуляции частиц.

### 3.4.2 Определение концентрации вещества

Исходя из анализа полученных данных, а также приведенных выше графиков видно, что при изменении концентрации меняется оптическая плотность моды лазера и вещества в соответствии с Законом Бугера — Ламберта — Бера [142]. Тем не менее, эта функция не демонстрирует линейную зависимость, однако показывает тенденцию к увеличению значений оптической плотности. Ниже представлены экспериментальные данные в виде калибровочных кривых, демонстрирующих зависимость оптической плотности от концентрации вещества рисунок 67.

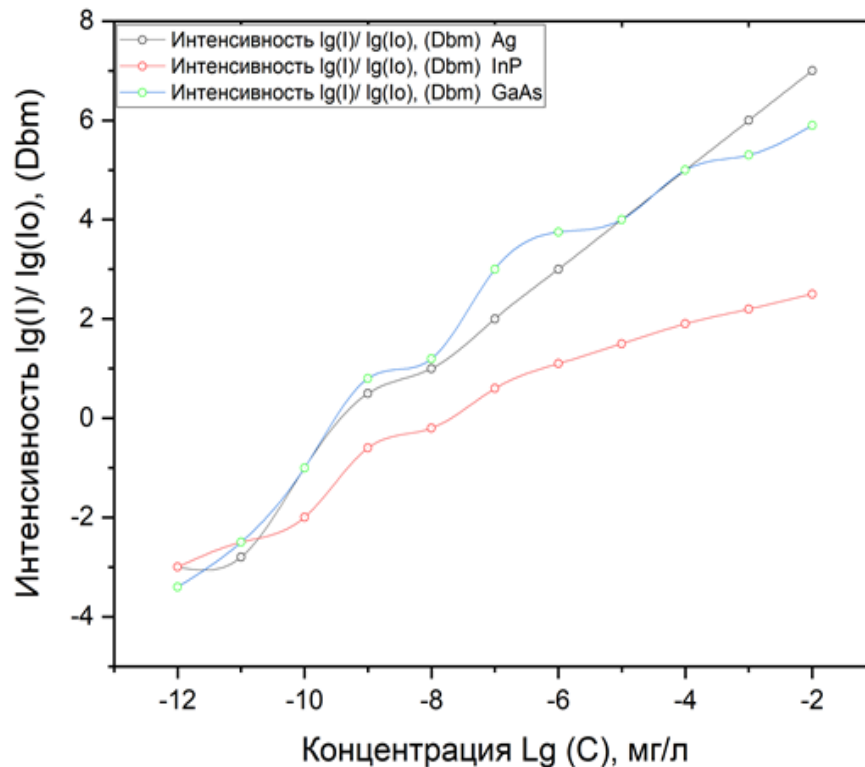


Рисунок 67 - Зависимость логарифма интенсивности от логарифма концентрации исследуемых частиц

Для определения интенсивности так же снимался спектр лазера, проходящего через дистиллированную воду, для определения начала отсчета. Что позволяет контролировать концентрацию с точность до 0,5%.

### 3.4.3 Определение изменение формы частиц и термодинамической стабильности

Момент, когда раствор находится в стабильном состоянии является важным параметром, так как при потере термодинамической стабильности, коагуляции и других факторов изменения состояния раствора, происходит изменение формы, размера и удельного сопротивления поверхности объекта в момент слипания частиц в кластеры. Проведенные эксперименты в данном направлении позволили выявить косвенные признаки в спектрах, позволяющие зафиксировать проявление данного эффекта. Выражается он в появлении дополнительных пиков и искажений в спектральной картине в момент измерения, которые не являются типовыми для исследуемого материала рисунок 68 - 69. На рисунке 68 представлено спектральное распределение ВРМБ для Ag до начала потери термодинамической стабильности для Ag.

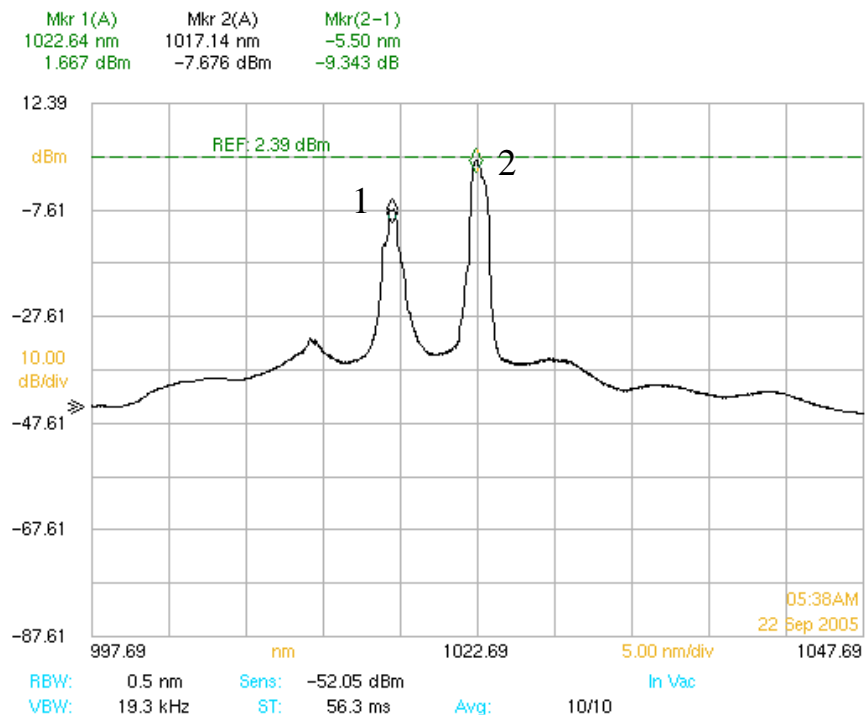


Рисунок 68 - Спектр Ag с концентрацией 0,1 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту Ag

Как видно из предыдущих экспериментов для Ag, начиная с концентрации  $10^{-3}$  мг/л начинается расщепление лазерной моды и стоксовой составляющей, однако в спектре все еще остается пик с максимумом Лоренцевской составляющей рисунок 69, характеризующей тип материала.

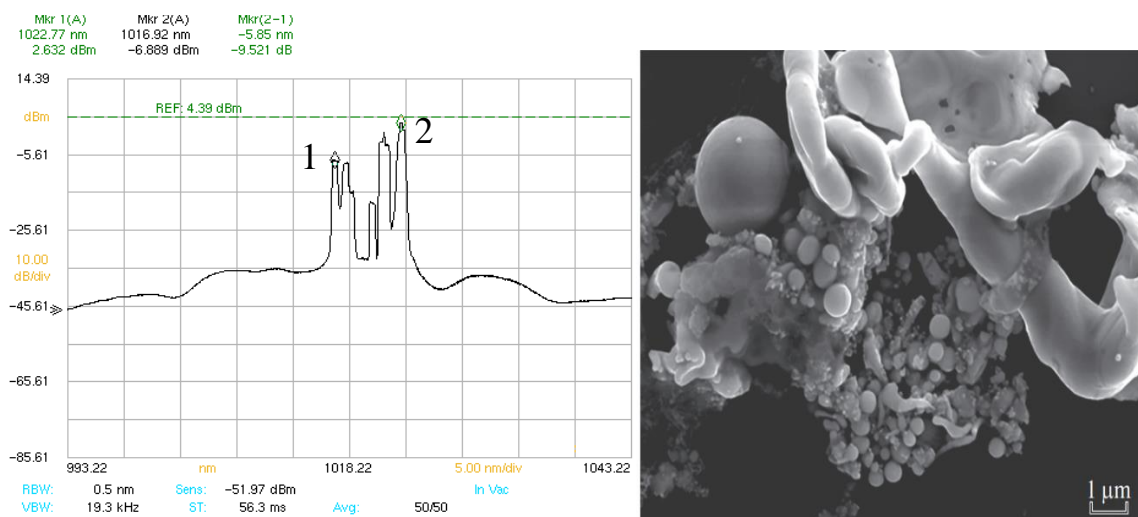


Рисунок 69– (а) – Спектр Ag с концентрацией 0,1 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту Ag. (b) - фотография наночастиц Ag

Наличие нескольких максимумов объясняется нарушением формы частицы. Это приводит к фазовому переходу системы из состояния золя в состояние геля. Такой переход сопровождается увеличением реологической вязкости и формированием трехмерной сетчатой структуры, характерной для гелевой фазы. Дополнительно, в гелевой фазе наблюдается образование крупных кластеров и агломератов, что отрицательно воздействует на качество покрытий, формируемых на основе подобных растворов.



### 3.4.4 Определение размера частиц

Модифицированный метод контроля размеров наночастиц базируется на известных положениях дифракционного метода [143] о связи уширения Лоренцевской функции за счет уширения от нанообъектов. При этом для растворов с низким содержанием наночастиц можно положить только однократное отражение и пренебречь такими причинами уширения как уширение, обусловленное микро деформациями и хаотически распределёнными дислокациями, зависящая от порядка отражения и пропорционально  $\text{tg}\vartheta$ ., которое типично для поликристаллического материала. В случае нанокристаллических веществ наиболее интересно уширение, связанное с малым размером  $D$  кристаллитов ( $D < 150$  нм), причём в этом случае величина уширения пропорциональна  $\text{sec}\vartheta$ . Заметим, что уширение, обусловленное негомогенностью или малым размером частиц, не зависит от порядка отражения, что позволяет разработать методику оценки в реальном эксперименте из-за конечного разрешения дифрактометра линия уширяется и не может быть меньше, чем инструментальная ширина линии.

Средний размер частиц определяют по методу Уоррена [147, 148] (28, 29):

$$\langle D \rangle = \frac{k_{hkl}\lambda}{\cos \vartheta \beta (2\vartheta)} \equiv \frac{k_{hkl}\lambda}{2 \cos \vartheta \beta (\vartheta)} \quad (28)$$

$$\beta = \sqrt{(D\lambda_{exp})^2 - (D\lambda_R)^2} \quad (29)$$

Полную ширину на половине высоты  $D \lambda$  можно определить, используя спектры прохождения через воду. Иначе говоря, за эталон сравнения нужно брать отражение без каких-либо дополнительных, кроме инструментального, уширения. Дифракционные отражения описывают суперпозицией функции гаусса и Лоренца  $V(\vartheta) = c(\vartheta) + (1 - c)g(\vartheta)$  — псевдо-функцией Фойгта. Хорошие результаты даёт формула, представляющая собой суперпозицию Гауссовой и лоренцевой линии (функция Фойгта):

$$z(x) = c \left( (1 - \alpha) \exp \left( \frac{(x - p)}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \ln 2 \right) + \alpha \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(x - p)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right) \quad (30)$$

где  $x$  - амплитуда импульса,  $p$  – положение максимума,  $\Gamma$  – ширина линии на половине высоты,  $\alpha$  – параметр, определяющий вклад Лоренциана,  $\alpha=0$  – чистый Гауссиан,  $\alpha=1$  – чистый Лоренциан

Показано, что псевдо-функция разрешения Фойгта  $Z(x)$  эквивалентны по полуширине уширение  $\beta$  дифракционного отражения выражается через полную ширину отражения на половине высоты (31):

$$D \lambda \exp \text{ как } \beta = 2(D \lambda \exp) - 2(D \lambda_R) \quad (31)$$

При этом следует иметь в виду, что размер областей когерентного рассеяния, определяемый из размерного уширения, может соответствовать размеру индивидуальных частиц (кристаллитов), но может также отражать субдоменную структуру и эффективный размер мозаичных блоков и т. д. Кроме того, нужно учитывать, что форма дифракционного отражения зависит не только от размера, но и от формы наночастиц [144, 145, 146]. Однако на практике для улучшения технологического процесса в основном интересует связь эффективных размеров с концентрацией. При этом известно, что до начала коагуляции частицы при высоких температурах сохраняют форму близкую к сферической. На рисунке 70 представлена калибровочная кривая, полученная в ходе экспериментов.

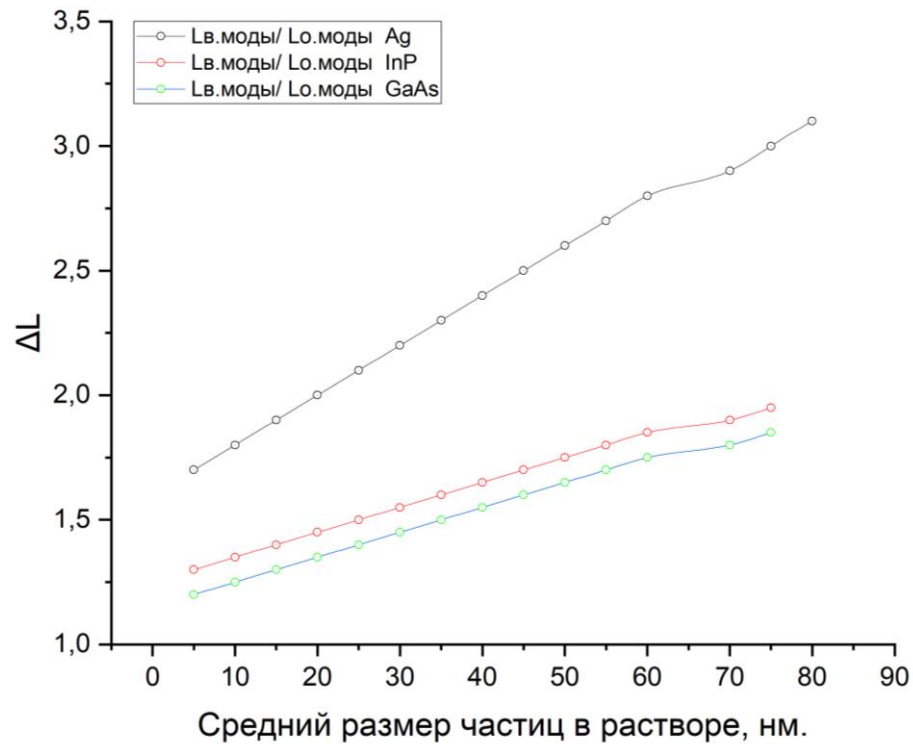


Рисунок 70 - калибровочная кривая  $\Delta L$  к размеру наночастиц

Размер частиц определялся по отношению полуширины спектра моды объекта ( $L_{в. мод.}$ ) к основной моде ( $L_{о. мод.}$ ). Достигнутая точность определения среднего размера достигала 1,5 %.

### 3.4.5 Дополнительные информативные параметры

С целью повышения разрешения и точности измерений было проведено дополнительное исследование спектров второй гармоники более подробно данное исследование описано в нашей работе [147], что позволило увеличить расстояние между максимумами спектральных распределений стоксовой составляющей и основной лазерной модой, что может являться дополнительным информативным параметром при диагностике нанопримесей в коллоидных растворах. Далее представлены два спектра одного и того же раствора, с разницей исследований первой и второй гармоники (рис. 71-72).

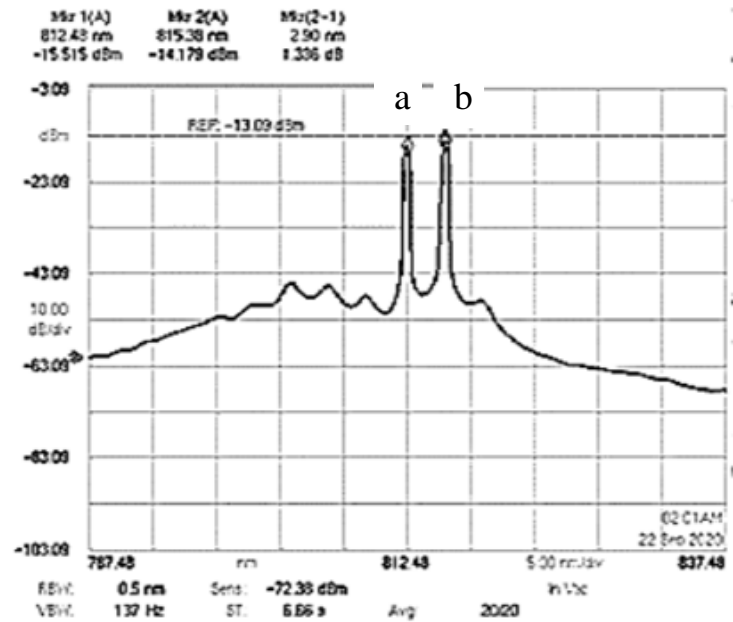


Рисунок 71 - Спектральное распределение лазерного излучения, прошедшего кювету с раствором серебра: а – пик, соответствующий лазерной моде; b – Ag первой гармоники

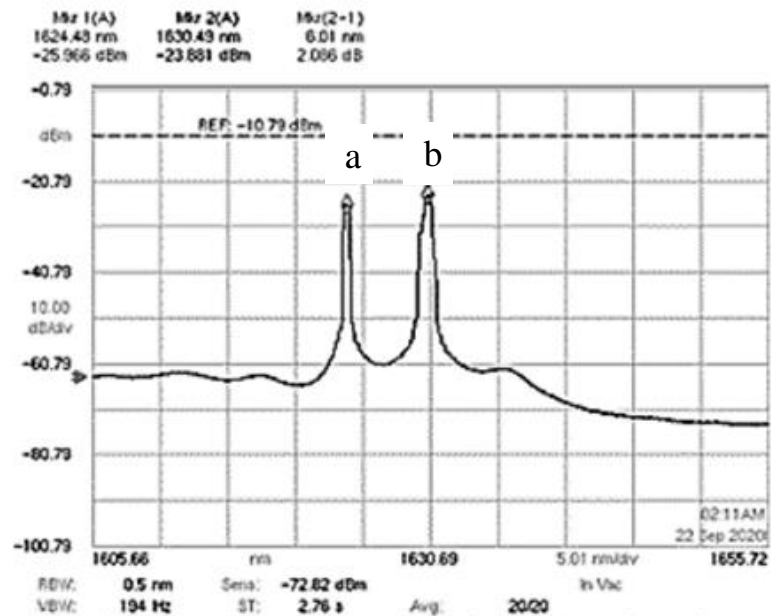


Рисунок 72 - Спектральное распределение лазерного излучения, прошедшего кювету с раствором серебра: а – пик, соответствующий лазерной моде; b – Ag второй гармоники

Таким образом, в случае создания эталона по спектральным распределениям ВРМБ можно рассматривать как область и на второй гармонике поскольку эксперименты показали, что сохраняется диапазон по

частоте между центральной частотой лазерной моды и моды характерной для объекта. Это может служить информативным параметром, который будет использоваться в дополнение к эталону. На базе этих исследований была разработана методика создания эталонного образца.

### **3.5 Выводы по главе**

В результате проведенные в данной главе экспериментальные исследования подтвердили теоретические расчеты о возможности реализации эталонного метода контроля параметров металлических и полупроводниковых наночастиц.

1. Выявлены оптимальные длины волн для лазерных источников излучения, подходящих для предлагаемого метода, с указанием требований для использования в лабораторных условиях и в автоматизированных системах.

2. Установлены требования к основным параметрам оптической системы, включая волноводный тракт и спектральный анализатор.

3. Сконструирована лабораторная установка для измерения спектров в статичной воде и тестовый стенд для изучения динамических параметров спектральных характеристик микробиологических объектов.

4. Разработаны методические рекомендации для проведения экспериментов и обработки их результатов, включая обоснование на каждом этапе эксперимента и меры по обеспечению безопасности, такие как безопасное обращение с исследуемыми веществами и работа с лазерным оборудованием. В соответствии с российскими государственными стандартами, утвержденными постановлением Госстандарта РФ, было установлено, что стандартными сертифицированными приборами невозможно получить полный спектр необходимых параметров для разрабатываемого метода. Поэтому требуется проведение сертификации по методикам,

соответствующим ГОСТ, с предоставлением полной информации для оценки надежности и вероятности измерений.

5. С целью повышения разрешения и точности измерений было проведено дополнительное исследование спектров второй гармоники, более подробно данное исследование описано в нашей работе, что позволило увеличить расстояние между максимумами спектральных распределений стоксовой составляющей и основной лазерной модой, что может являться дополнительным информативным параметром при диагностике нанопримесей в коллоидных растворах.

Учитывая, что разрабатываемый метод является оптическим, следует разработать методику получения эталонов спектральных распределений ВРМБ.

## **4 Разработка оптического эталона и практическое применение метода**

### **4.1 Проблема создания эталонного образца**

Необходимым условием реализации любого оптического метода база данных эталонных образцов, содержащих как эталонные распределения информативные параметры и допустимые погрешности. Если исследуемые информативные параметры и погрешности просто заносятся в базу данных, то получение эталонного спектра основано на создании новой методики, специфичной для каждого вида спектральных распределений. Стоит заметить, эта база, как правило, должна постоянно пополняться и количество экспериментальных измерений должно быть минимизировано и существует необходимость разработки специального дополнительного программного обеспечения для автоматизации этого процесса. Как правило, разрабатываемая методика основывается на алгоритмах регрессии, таких как линейная регрессия регрессионные деревья, нелинейная регрессия, байесовская линейная регрессия, полиномиальная регрессия [148, 149, 150, 151]. Таким образом задача методики на базе минимального количества экспериментальных данных разработать специализированное программное обеспечение, позволяющее получать эталонный спектр и определять по этому спектру и набору информативных параметров тип вещества, концентрацию и исследовать динамический процесс, при котором начинается термодинамическая неустойчивость.

Основной проблемой построения такого программного обеспечения данной задачи является то, что автоматизированная система должна воспринимать большое количество информации. Поэтому в программном обеспечении любой автоматической системы должна быть предусмотрена возможность восприятия внешних – воздействий и возможность изменения (подстройки) своих параметров при поступлении новой информации – т.е. программа распознавания должна быть самообучающейся. Необходимость в

перестройке параметров связана с тем, что автоматическое устройство должно действовать не в строго регламентированной обстановке, а в условиях случайного изменения в определенных пределах входных воздействий. Сложные автоматические системы в связи с упомянутыми условиями работы должны обладать более широкими возможностями:

- a) большим числом воспринимаемых системой параметров внешних воздействий, в общем случае связанных (коррелированных) между собой;
- b) широким диапазоном изменения всех параметров, известного конструктору с очень малой точностью;
- c) способностью системы приспосабливаться (адаптироваться) в процессе самонастройки (обучения системы), в течение которого элементы системы изменяются и фиксируются (запоминаются).

В таких системах каждая новая ситуация резко отличается от предыдущей; поэтому непрерывная перестройка элементов системы здесь не может быть реализована, так как она не обеспечивает подстройку ни по диапазону изменения этих элементов, ни по скорости изменения каждого из них.

Самонастройка (обучение) системы разделена во времени с процессом принятия решения, состоящим в том, что система срабатывает в результате анализа текущей ситуации и сравнения ее с ранее фиксированными ситуациями. Такое разделение существенно экономит время полезной работы системы.

Следовательно, автоматическая система, обладающая перечисленными свойствами, должна включать в себя следующие составные части:

- входное устройство, воспринимающее всю совокупность параметров распознаваемого объекта — образа;
- устройство принятия решения, которое сравнивает текущую ситуацию с ранее фиксированной и принимает решение о наличии того или иного объекта;



- обучающее устройство, управляющее перестройкой элементов распознающей системы.

Теория, распознавания образов использует методы теории вероятностей и математической статистики, так как задача распознавания образов есть частный случай статистической задачи проверки гипотез, формулируемой так: *«по результатам ограниченного числа измерений параметров предъявленного объекта необходимо принять оптимальное решение о принадлежности его к тому или иному классу общей совокупности объектов».*

Задача распознавания исследуемых спектров является типовой задачей многоальтернативного распознавания образов, которая ставится следующим образом:

Пусть на вход распознающей системы подаются нормальные или подвергнутые предварительно нормализующему преобразованию наблюдения  $(x_1)_1^n$ , принадлежащие одному из  $K$ . классов  $s_1, s_2, \dots, s_k$ , характеризующихся неизвестными средними значениями  $a_1, a_2, \dots, a_k$  соответственно и общей дисперсией  $\sigma^2$ . В п. [153] показано, что наиболее целесообразным правилом многоальтернативного распознавания является правило, основанное на критерии максимального правдоподобия.

Оптимизация распознающей системы заключается в отыскании объемов выборок  $m_1^*, m_2^*, \dots, m_k^*, n^*$ , минимизирующих некоторый критерий  $H(m_1, m_2, \dots, m_k, n)$  и удовлетворяющих ограничениям  $h_i(m_1, m_2, \dots, m_k, n, \alpha_1^{(K)}, \alpha_2^{(K)}, \dots, \alpha_K^{(K)}, \beta_1^{(K)}, \beta_2^{(K)}, \dots, \beta_K^{(K)}, \Theta_{12}, \Theta_{1K}, \dots, \Theta_{K-1K}) \geq b_i, i=1, Q$  на допустимые объемы выборок, вероятности ошибок и соотношения  $\Theta_{rl}$  между параметрами законов распределения  $r$ -го и  $l$ -го классов. Как и в двух альтернативном случае в качестве критерия оптимальности синтезируемой системы распознавания будем использовать минимальный суммарный объем обучающих и контрольной выборок, необходимых для достижения заданного уровня достоверности при априорно налагаемом ограничении на нормированные на  $\sigma$  разности между неизвестными средними значениями  $a_r, r = 1, K$ , которые не

должны быть меньше некоторой величины  $\Delta$ , определяемой как разрешающая способность распознающей системы. На основе оптимизированных выборок создается эталон системы, с которым сравнивается объект распознавания.

Особенность этой задачи заключается в том, что существует большое количество спектров, распознавание которых может существенно увеличить объем выборок, что, в свою очередь, повысит стоимость и продолжительность разработки из-за удорожания экспериментальной части. Однако определение спектров с одной стороны является избыточной информацией, а с другой — недостаток выборки может привести к увеличению вероятности ошибок первого и второго рода. Поэтому в данной работе предложен алгоритм распознавания, который, помимо сравнения с эталоном, использует распознавание на основе информативных параметров, характерных для конкретного вида организма. Эти параметры были определены нами в предыдущих исследованиях для различных вирусов и бактерий. На текущем этапе разработки был создан алгоритм самообучения для работы с большим количеством видов исследуемых спектров, а также самообучающийся алгоритм, использующий распознавание на основе эталона и информативных параметров. Последний стал основой программного обеспечения и прошел апробацию на спектральных распределениях. Полная реализация этого алгоритма будет осуществлена на следующем этапе.

#### **4.2 Обоснование методов распознавания спектров при наличии ошибок распознавания**

В основе всех спектральных методов определения химического (или молекулярного) состава образца лежит анализ параметров (частот, полуширин, интегральных и пиковых интенсивностей) спектральных линий, возникающих в спектре вторичного излучения, которых нет в спектре возбуждающего света. В случае многокомпонентного анализа смесей по спектрам неупругого рассеяния в видимой и ближней ИК-области, часто

используют сравнение измеренного спектра с эталонным. А именно, спектр смеси рассматривают как линейную комбинацию чистых веществ с весовыми коэффициентами, зависящими, в том числе, от концентрации компонента в смеси. Таким образом, если известны спектры чистого вещества при разных концентрациях, то можно определить количества этого вещества в образце.

Часто, компонентный анализ вещества по его спектру сталкивается с определенными трудностями. Это может быть малое количество исследуемого компонента в веществе, перекрытие линий, относящихся к различным компонентам смеси. В спектре наряду с полезным сигналом, присутствуют шумы, обусловленные, в том числе дополнительными эффектами. Например, наблюдению КР часто мешает флуоресценция.

Таким образом, идентификации состава вещества по его спектру в автоматическом режиме, т.е. распознавание без участия специалиста-эксперта, требует разработки дополнительных подходов к анализу спектров. Классические алгоритмы работают либо с использованием исходных данных, либо с использованием исходных данных в домене частоты (т.е. с использованием быстрого преобразования Фурье). Этот класс алгоритмов является надежным в более широком классе случаев:

1. Подготовка данных: сначала необходимо подготовить массив данных, чтобы он имел длину, являющуюся степенью двойки. Если длина массива не является степенью двойки, то массив будет дополнен нулями до ближайшей степени двойки (например, если длина массива 5, то он будет дополнен до 8 нулями).

2. Вычисление БПФ: выполняется БПФ для подготовленного массива данных. Преобразование выполняется с помощью алгоритма быстрого преобразования Фурье, который разделяет массив данных на меньшие подмассивы и применяет рекурсию для вычисления преобразования.

3. Вычисление спектра мощности: из полученного комплексного спектра после БПФ вычисляется спектр мощности. Для этого каждый

комплексный элемент спектра умножается на своего сопряженного и результирующее значение записывается в массив

4. Поиск пиков: в полученном массиве спектра мощности производится поиск пиков. Пиками считаются значения, которые превышают заданный порог или являются локальными максимумами.

5. Возврат результатов: найденные пики, соответствующие частотам, возвращаются в качестве результата алгоритма. Также, для получения более надежных результатов может быть полезно проводить предварительную обработку спектров, применяя такие операции как вычитание базовой линии, применение скользящего среднего, удаление выбросов, и т.д. Детекция пиков производится с помощью модуля `reakutils`. Поведение подобных функций по умолчанию возвращает все обнаруженные максимумы. Пользователь может выбрать различные варианты для выбора между этими пиками. Параметры, относящиеся к “интенсивности пика”: а) Высота (`height`): минимальная требуемая высота пиков (число) или минимальная и максимальная высоты (последовательность из двух чисел). б) Относительная высота, или заметность (`prominence`): минимальная заметность обнаруживаемого пика (одиночное число) или минимальная и максимальная заметность (последовательность из 2 чисел). Вкратце, “заметность” пика измеряет, насколько пик выделяется из окружающей его среды, и представляет собой расстояние по вертикали между пиком и его самой низкой “линией контура”. Его не следует путать с высотой, поскольку вершина может иметь значительную высоту, но при этом незначительно выделяться в окружении других вершин. - в дополнение к выпуклости, может определить ширину (в точках) окна, используемую для анализа соседних минимумов, при этом пиковый максимум находится в центре окна. – с) Порог (`Threshold`): одно число (минимальный требуемый порог) или последовательность из двух чисел (минимальное и максимальное). Пороговые значения — это разница высоты максимума с двумя соседними точками (полезно, например, для обнаружения всплесков). Параметры относящиеся к “расстоянию между пиками”: а) Расстояние (`Distance`):

требуемое минимальное горизонтальное расстояние между соседними пиками. Сначала удаляются более мелкие пики. b) Ширина (Width): требуемая минимальная ширина пиков в образцах (единичное число) или минимальная и максимальная ширина. Ширина оценивается по высоте пика, заметности и соседнему сигналу. Кроме того, пользователь может определить `rel_height` (значение с плавающей точкой между 0. и 1.), используемое для вычисления ширины. c) Размер плато (`plateau_size()`), используемый для выбора пиков с плоскими вершинами (как, например, в сигналах в квадратной формы). Затем функция поиска пиков возвращает соответствующие свойства обнаруженных пиков в словаре свойств. Будем варьировать параметр чувствительности (Threshold) – насколько мелкие пики алгоритм замечает. При слишком малой чувствительности есть шанс, что мы пропустим нужный пик и получим ложноотрицательный результат, что крайне нежелательно. Однако, при увеличении этого параметра мы начинаем получать паразитные пики. Чтобы от них избавиться, мы проводим последующий их отсев по относительной высоте вершины и по ширине пика – выбрасываем слишком низкие и узкие пики. В результате отсева, получаем хорошие результаты даже в неоднозначных случаях.

#### **4.2.1 Подготовка данных для создания методики эталонного образца**

В общем случае, подготовка данных для алгоритма машинного обучения имеет следующие этапы сбор данных: собрать данные, которые будут использоваться для обучения алгоритма классификации, изучение данных: анализ данных, чтобы понять их структуру, качество и распределение. Это включает в себя проверку на отсутствующие значения, выбросы, несбалансированность классов и т.д. Предварительная обработка данных: выполнить предварительную обработку данных, чтобы подготовить их для дальнейшего использования в алгоритме классификации. Это может включать в себя удаление выбросов, заполнение отсутствующих значений, масштабирование данных и выбор признаков: выбрать наиболее значимые

признаки, которые будут использоваться для классификации. Это может быть выполнено с помощью методов отбора признаков или анализа главных компонент [152].

#### **4.2.2 Алгоритм распознавания по информативным параметрам**

Исследования показали, что если в среде существует нанообъект определенного типа, то в спектральном распределении будет пик, для которого разность между лоренцевскими составляющими основной и стоксовой моды будет характеризовать тип вещества, по крайней мере до наступления термодинамической неустойчивости. Как правило при диагностике металлических нанокластеров наблюдается один пик, однако при контроле полупроводниковых частиц количество пиков в исходных спектрах может быть больше, что связано с особенностями экситонного резонанса. Поэтому, важной задачей является нахождение надежного алгоритма детекции этих пиков в спектре.

Для интерпретации результатов необходимо знать функцию отклика (аппаратную функцию), то есть функцию, описывающую электрическое распределение для излучения определённой энергии. Во многих приборах функция отклика имеет вид пика конечной ширины. Это наиболее простой случай для интерпретации результатов. В общем случае это не так. Например, при использовании полупроводниковых приборов для регистрации электронов функция отклика имеет вид острого пика с длинным хвостом со стороны малых энергий. В этом случае надо хорошо знать поведение и величину хвоста.

Вид функции определяется параметрами используемого прибора и в некоторых случаях может быть рассчитан, но в большинстве случаев находится путём измерения спектров набора источников монохроматического излучения.

Для определения количества пиков варьировался параметр чувствительности – насколько мелкие пики алгоритм замечает. При слишком

малой чувствительности есть шанс, что мы пропустим нужный пик и получим ложноотрицательный результат, что крайне нежелательно. Однако, при увеличении этого параметра мы начинаем получать паразитные пики. Чтобы от них избавиться, мы проводим последующий их отсев по относительной высоте вершины и по ширине пика – выбрасываем слишком низкие и узкие пики рисунок 73.

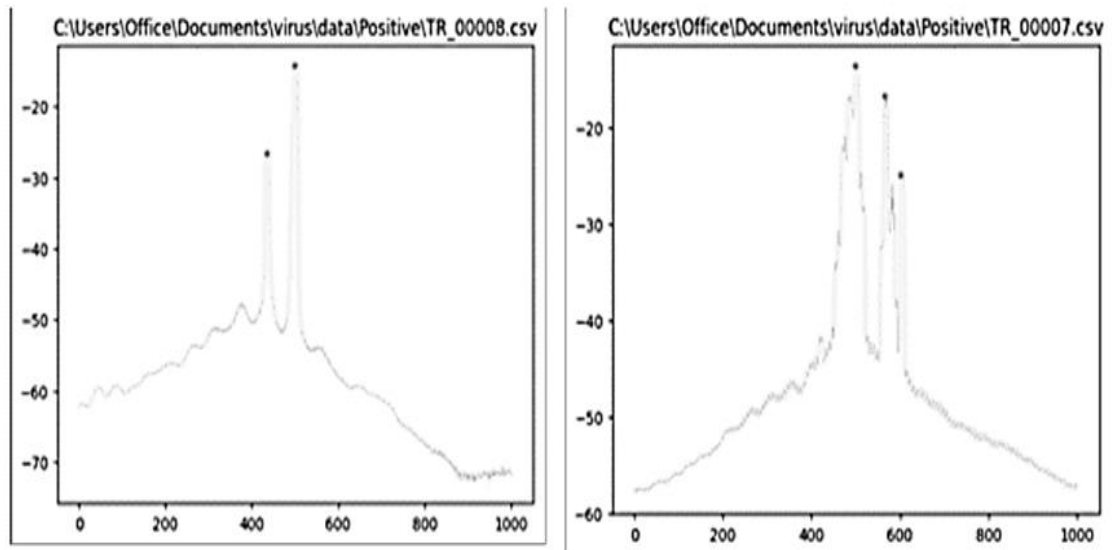


Рисунок 73 - Детектирование пиков даже в сложных случаях

При этом положение основной моды известно и определяется параметрами лазера. Для определения разницы между основной стоксовой составляющей, при обработке амплитудных распределений с использованием только пиковой части функции отклика важно найти простую математическую формулу для описания пика.

Для многих случаев пик полной энергии можно аппроксимировать Гауссианом (32):

$$y(x) = A \exp\left(-\frac{(x-p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (32)$$

Где  $x$  – амплитуда электрического импульса,  $p$  – положение максимума пика,  $\sigma$  – величина, связанная с полной шириной на половине высоты соотношением  $\Gamma = 2,355\sigma$ .

При наличии погрешности применяются и существенно более сложные формулы, особенно если пик энергии имеет ассиметричную форму.

Для функции отклика в детектор заряженных частиц хорошие результаты даёт формула, представляющая собой суперпозицию Гауссовой и лоренцевой линии:

$$z(x) = c \left( (1 - \alpha) \exp \left( \frac{(x-p)}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \ln 2 \right) + \alpha \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(x-p)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right) \quad (33)$$

где  $x$  – амплитуда импульса,  $p$  – положение максимума,  $\Gamma$  – ширина линии на половине высоты,  $\alpha$  – параметр, определяющий вклад Лоренциана,  $\alpha=0$  – чистый Гауссиан,  $\alpha=1$  – чистый Лоренциан.

Выбор параметров, дающих наилучшее согласие с экспериментальными данными, делается методом нелинейных наименьших квадратов. Это реализовано в программе «Обработка спектров» описанной выше.

#### 4.2.3 Нахождение эталонного спектрального распределения

Программа SysfL, входящая в пакет программ «Обработка спектров» предназначена для формирования эталонного спектрального распределения, используемого для последующего распознавания спектральных распределений того же типа, путём вычисления среднего квадратического отклонения (СКО) интенсивностей текущего спектра от соответствующих интенсивностей эталонного. Эталонный спектр формируется путём нахождения среднего арифметического подобранных вручную типовых спектров, характеризующих явление рисунок 74.



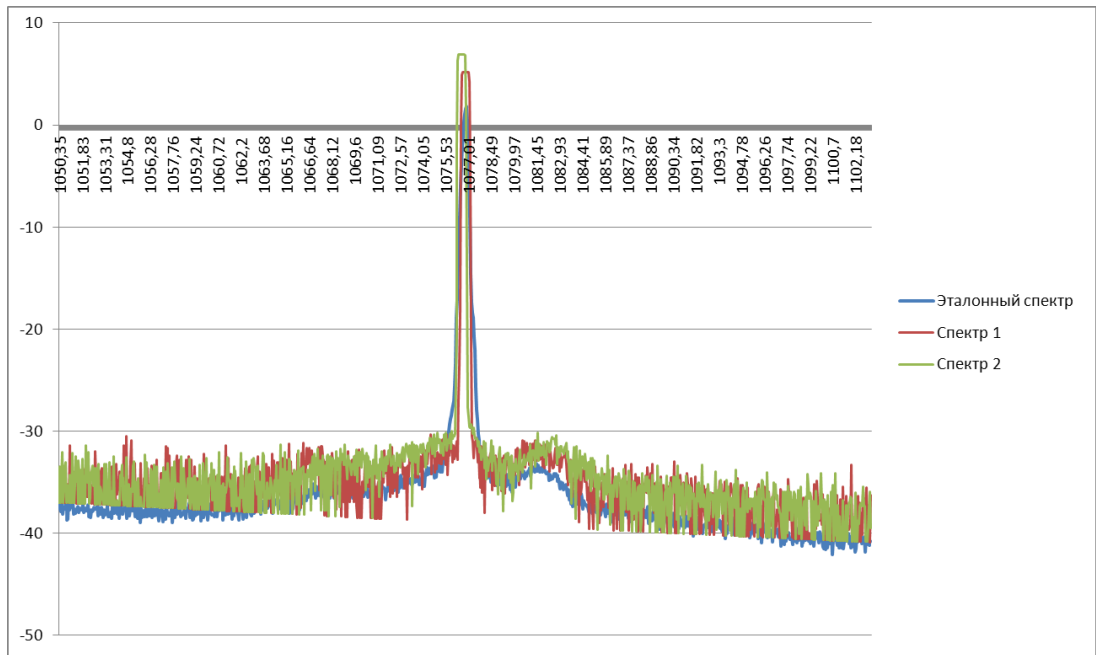


Рисунок 74 - Типовые спектральные распределения, наложенные на эталонное, сгенерированное программой «SysfL»

После сравнения текущего спектрального распределение с эталонным определяется параметр СКО, вычисляемый по формуле (34).

$$\text{СКО} = \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{(X_i - X)^2}}{n} \quad (34)$$

Если значение текущего СКО находится в заданном допуске, то спектр признаётся типовым и добавляется к эталонному распределению.

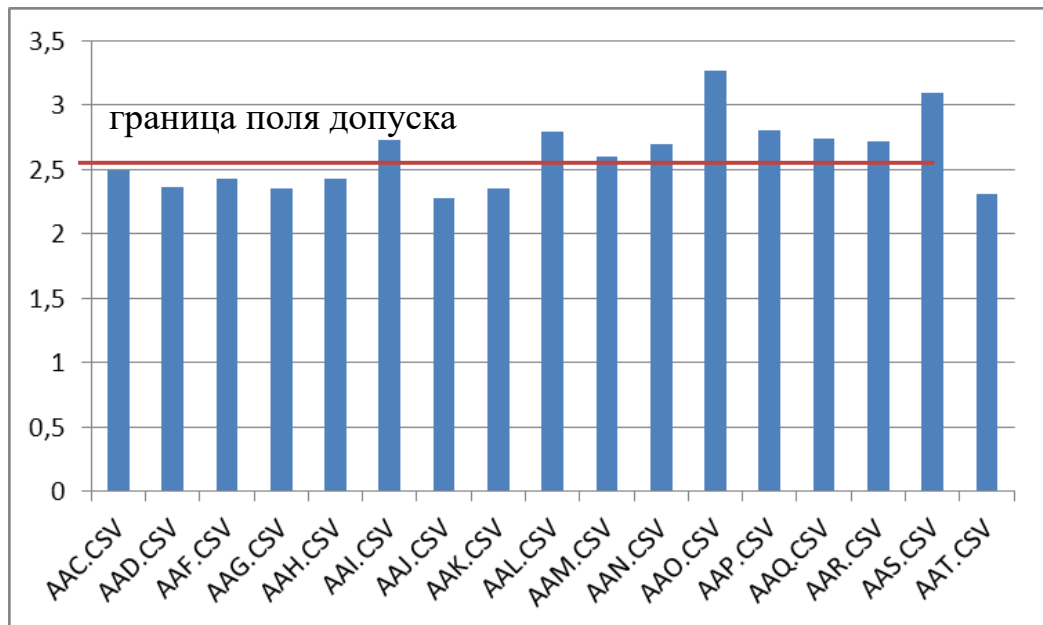


Рисунок 75 - Величины отклонений некоторых спектральных распределений, полученные при помощи программы «SysfL»

На рисунке 75 показаны величины отклонений некоторых спектральных распределений, полученные при помощи программы «SysfL».

#### 4.2.4 Определение максимального значения

Ещё одним информативным параметром является значение интенсивности и частота главного максимума. Программа «SysfL» определяет её путём последовательного сравнения всех интенсивностей спектрального распределения. На рисунке 76 показан график, полученный при помощи программы «SysfL», который иллюстрирует поиск главного максимума спектра, соответствующий лазерному излучению, по результатам нескольких измерений.

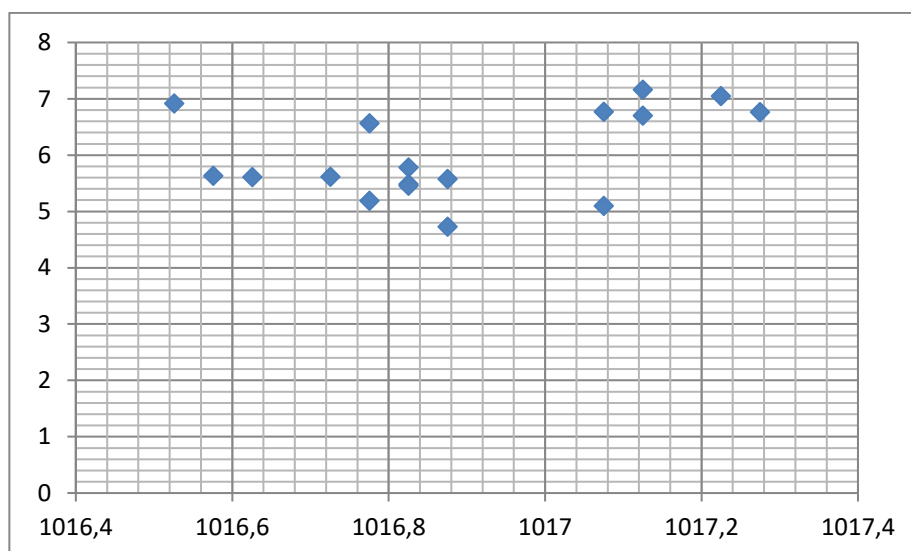


Рисунок 76 - Главный максимум спектра, соответствующий лазерному излучению, по результатам нескольких измерений. График получен при помощи программы «SysfL»

#### 4.3 Разработка программного обеспечения

Программа «Обработка спектров» предназначена для автоматизации обработки спектральных распределений обратного рассеяния лазерного излучения при его распространении в питьевой воде. Программа реализует определение текущих значений информативных параметров и их сравнение с эталонными значениями. Информативными параметрами являются:

- Координаты главного максимума;

- количество пиков;
- среднее квадратическое отклонение от эталонного спектрального распределения (СКО);
- распределения Лоренца, аппроксимирующие пики.

Программа способна формировать эталонное спектральное распределение и корректировать его в процессе работы на основании поступающих спектров.

Программа разработана в среде программирования BorlandDelphi 7 и предназначена для использования в ОС MicrosoftWindowsXP и более новых версиях Windows.

### *Описание логической структуры*

Программа состоит из нескольких функциональных блоков, общий алгоритм работы которых приведён на рисунке 77.

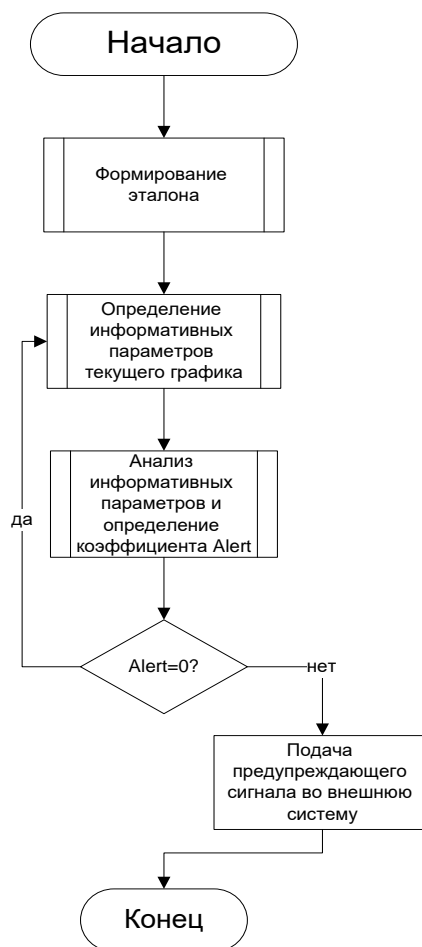


Рисунок 77 - Общий алгоритм работы программы

### **Вызов и загрузка**

Для вызова программы необходимо запустить файл «Обработка спектров.exe», предварительно поместив его в папку, содержащую файлы обрабатываемых спектров. Для формирования эталонного спектра при первом запуске программы её следует поместить в папку только с файлами спектров, удовлетворяющих параметрам эталона. Очень важно, чтобы спектральные распределения находились в одном частотном диапазоне.

### **Входные данные**

В качестве входных данных используются текстовые файлы, представляющие собой автоматические отчёты, формируемые спектроанализатором. Седьмая строка файла должна содержать нижнюю границу частотного диапазона и иметь вид:

START,992.000

Восьмая строка должна содержать верхнюю границу частотного диапазона и иметь вид:

STOP,1042.000

Начиная с тридцать второй строки (включительно) файл должен содержать точки спектрального распределения, по одной на строку. Пример оформления точек:

1,-35.845

2,-35.849

3,-34.454

Точек должно быть не более 1050.

### **Выходные данные**

Выходные данные представлены в виде нескольких текстовых файлов, которые сохраняются автоматически в папку с Программой.

- Файл «Главные максимумы.txt» имеет следующую структуру:  
Имя\_файла\_спектра Главный\_максимум частота (нм) интенсивность (dBm)

В файле перечисляются все главные максимумы спектров, находящихся в той же папке. Каждая строка содержит информацию об одном файле.

•Файл «СКО.txt» содержит среднее квадратическое отклонение всех спектров, находящихся в той же папке от эталонного спектра и имеет следующую структуру:

Имя\_файла\_спектра СКО значение

Каждая строка содержит информацию об одном файле.

•Файл «Эталон.txt» содержит координаты точек эталонного спектрального распределения. Его содержимое упорядочено следующим образом:

частота интенсивность

Каждая строчка содержит координаты одной точки.

Пример:

1050,35 -37,0076470588235

1050,41 -37,6931764705882

1050,46 -37,8844705882353

1050,51 -36,8738823529412

1050,56 -38,119

1050,62 -37,5111176470588

1050,67 -37,5658823529412

Также Программа осуществляет вывод данных непосредственно в поле ввода/вывода, находящегося в окне программы. Данные представлены следующим образом (рис.78):

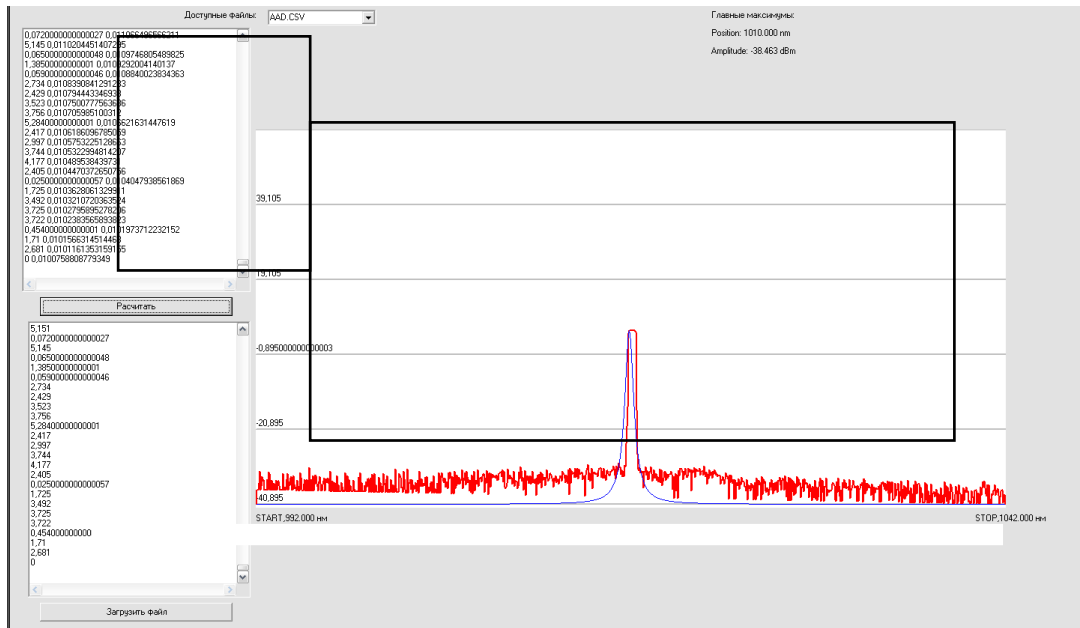


Рисунок 78 - Вид окна программы

Выходные данные организованы следующим образом:

- Частота
- Интенсивность\_исходного\_графика
- интенсивность\_распределения\_лоренца\_1

Каждая строка может содержать несколько интенсивностей распределений Лоренца, в зависимости от количества аппроксимируемых пиков. Количество строк соответствует количеству точек исходного спектрального распределения.

Также после сравнения текущих параметров спектрального распределения с их эталонными значениями программа может выдать предупреждающее сообщение, если эти параметры не удовлетворяют заданному полю допуска. Предупреждающее сообщение имеет следующий вид:

«Внимание! Текущий\_параметр\_спектра не соответствует заданным критериям. Спектр: имя\_файла\_спектра».

Далее представлена программа, чей код представлен в Приложении В, с дополнительным функционалом, разработанная для автоматизированных систем контроля на основе разрабатываемого метода.

Общий вид программы представлен на рисунке 79.

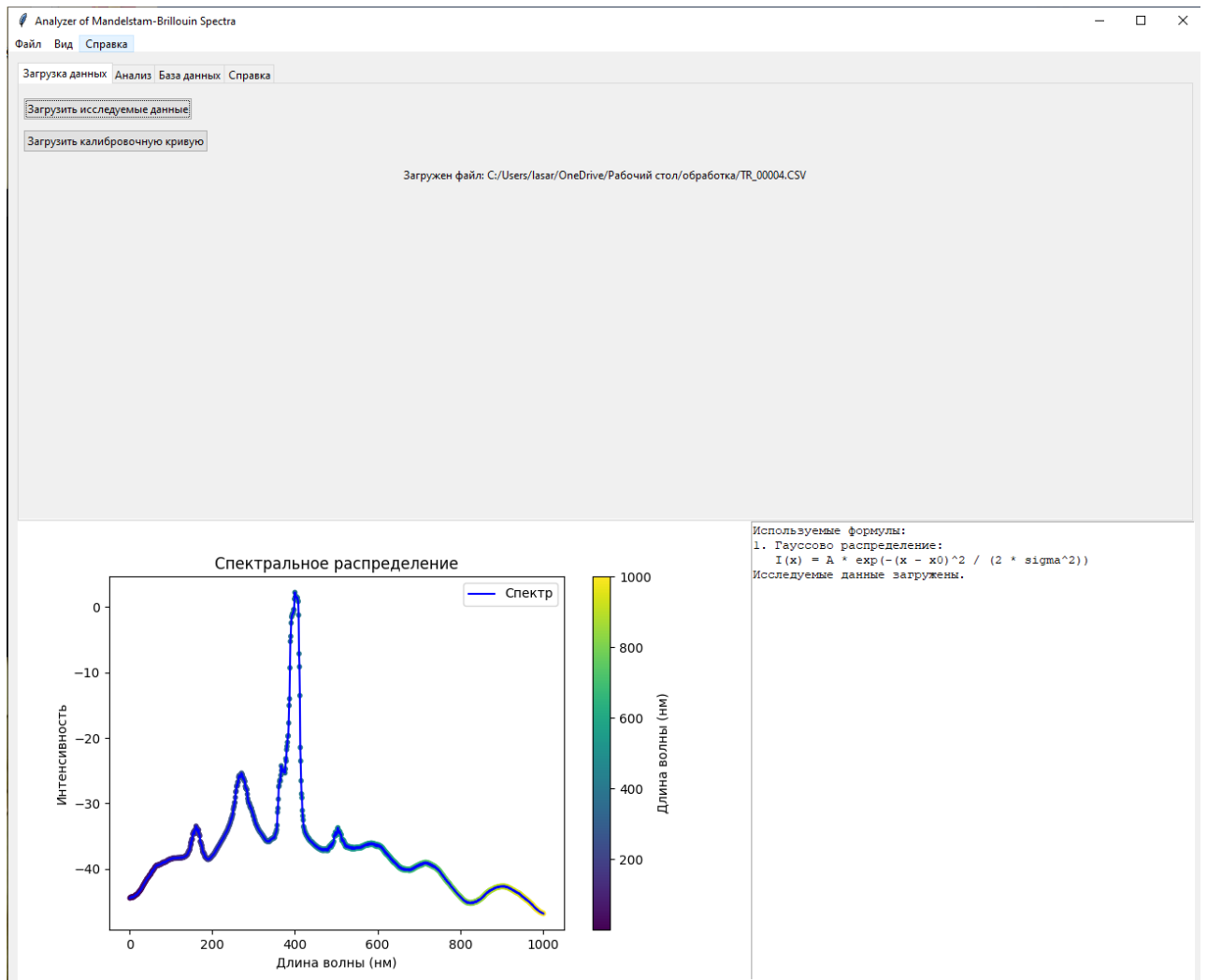


Рисунок 79 – окно загрузки данных программы для автоматизированного контроля

Программа позволяет оператору вносить вручную спектральное распределение для проведения исследования или подключить модуль автоматического выполнения программы со скоростью обработки, настраиваемой в коде приложения для оптимизации со скоростью приема данных. Так как методика определения концентрации требует внесения спектра дистиллированной воды и 2-3 точки с известной концентрацией для построения калибровочной кривой, программа дает возможность внести эти данные для использования их для заданного материала.

Вкладка «анализ» включает в себя выполнение основных функций программы, которая позволят выявить пики спектрального распределения,

рассчитать концентрацию, рассчитать размер частиц по вышеописанному методу Уоррена и др. важные функции рисунок 80.

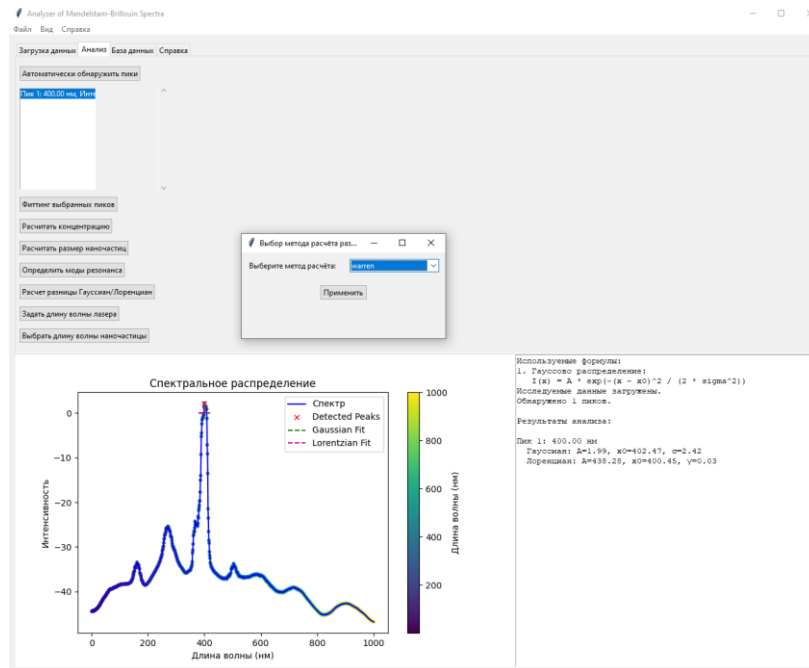


Рисунок 80 – Окно анализа разработанной программы для автоматизированного контроля

Вкладка «База данных» рисунок 81 содержит основные функции для хранения и работы с эталонными спектрами и материалами для контроля.

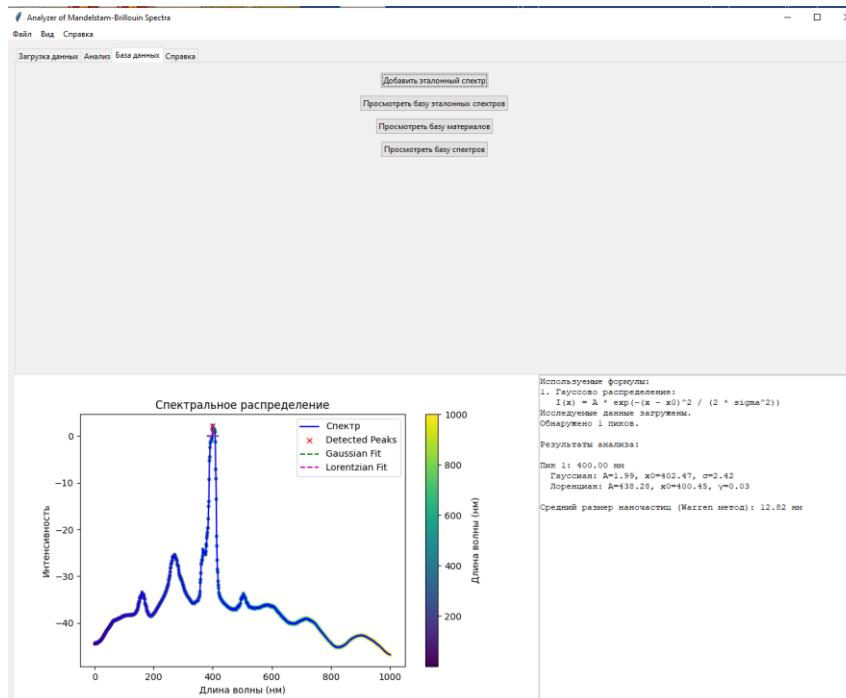


Рисунок 81 – Вкладка база данных разработанной программы для автоматизированного контроля



Вкладка «Справка» содержит руководство и данные о версии программы рисунок 82.

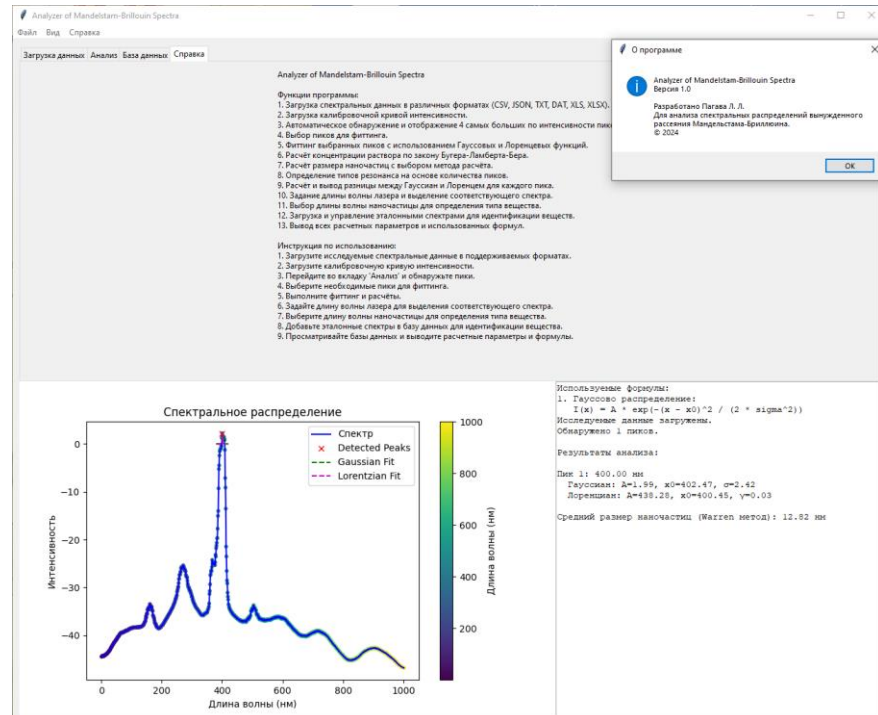


Рисунок 82 – Вкладка справка разработанной программы для автоматизированного контроля

### Выводы по главе

На базе теории распознавания образов был разработан и реализован алгоритм самообучающейся программы для распознавания наличия нанокластеров Ag и InP в жидкой матрице в (воде) для малых концентраций. Метод включал в себя распознавание по эталону и характеристикам спектрального распределения, присущим всему виду, что позволило резко уменьшить объем выборки. Программное обеспечение было апробировано на различных спектрах металлических и полупроводниковых материалов, ОУНТ пленках Ленгмюра - Блуджетт. Оценка по функции правдоподобия показала, что вероятность распознавания не менее 95% в соответствии с отчетом [203].

#### 4.4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически доказана возможность реализации резонансных явлений ППР и ЭР при взаимодействии лазерного излучения с коллоидным раствором на основе воды с наночастицами металлов и полупроводников.

2. Разработаны математические модели, позволяющие определить параметры лазерного излучения, такие как длина волны (350 -1200 нм), при которых, возможна реализация резонансных явлений ППР и ЭР и как следствие резонансной люминесценции, при которой общее поле системы достигает порога ВРМБ. Показано, что возможна реализация резонансных явлений ППР и ЭР в ближнем ИК диапазоне длин волн лазерного излучения. Проведены расчеты по определению зависимостей интенсивности поля люминесценции от длины волны и размера нанокластеров. Показано, что вплоть до размера частиц порядка 100 нм оптическая плотность исследуемого распределения поля в диапазоне длин волн 350-1200 нм является практически линейной функцией логарифма концентраций. Данные модели позволяют понять, как изменение характеристик лазерного излучения и свойств наночастиц влияет на процессы резонансной люминесценции. Это открывает возможности для точной настройки оптических систем и разработки новых наноматериалов с заданными свойствами.

3. Экспериментально определены требования к оборудованию и условия, при которых параметры спектральных распределений: разницы между длинами волн, Лоренцевских составляющих лазерной моды и стоксовой составляющей, характеризующих объект, интенсивностью стоксовой составляющей, характеризующей концентрацию и шириной спектра, характеризующий средний размер кластера могут быть определены с точностью 0.95.

4. Экспериментально определены информативные параметры и построены калибровочные кривые позволяющие с вероятностью 0.95 определять концентрации размер и параметры термодинамической неустойчивости для растворов наночастиц в водной матрице Ag, InP, GaAs и одностенных углеродных нанотрубки (ОУНТ) в ИК области спектра, часто используемых для создания покрытий и композиционных материалов.

5. Разработаны и апробированы методики определения параметров по спектральным характеристикам ВРМБ и методика создания оптических

эталонных образцов, позволяющая контролировать концентрацию, средний размер кластеров и концентрацию кластеров, при которых нарушается термодинамическое равновесие с погрешностью, не превышающей 1%.

б. Разработан неразрушающий лазерный метод экспресс анализа наночастиц в коллоидном растворе, позволяющий определять тип материала, концентрацию, средний размер, а также условия термодинамической устойчивости наночастиц в растворе с вероятностью 0.95. Время измерения образца не превышает 20 минут.

## ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| агрегативная<br>устойчивость | – способность противостоять слипанию частиц, т. е. способность системы сохранять степень дисперсности   |
| барьер Шоттки                | – потенциальный барьер, появляющийся в приконтактном слое полупроводника, граничащего с металлом, равный разности работ выхода (энергий, затрачиваемых на удаление электрона из твёрдого тела или жидкости в вакуум) металла и полупроводника |
| безызлучательный<br>переход  | – переход с одного энергетического уровня на другой, при котором квант энергии выделяется в виде тепла в среде  |
| выработка энергии            | – количество электрической энергии, вырабатываемой ФЭП за нормативный промежуток времени при максимальной мощности фотоэлектрического солнечного элемента   |
| горячий электрон             | – энергетические носители заряда, которые могут, сталкиваясь с валентными электронами атомов в кристаллической решетке, выбивать эти электроны из валентной зоны с последующим их переходом в зону проводимости                               |
| изоморфизм                   | – способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах  |
| излучательный<br>переход     | – переход с одного энергетического уровня на другой, при поглощении квантов электромагнитной энергии (фотонов)  |
| коллоидный раствор           | – дисперсионная система, в которой частицы дисперсной фазы (наночастицы) распределены в дисперсионной среде (жидкости)  |

|                           |   |
|---------------------------|---|
| концептуальная модель     | – абстрактная модель, определяющая структуру исследуемого объекта (составные части и связи), свойства составных частей, причинно-следственные связи   |
| лиофобность               | – частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с дисперсионной средой, не сольватируются и не растворяются в ней, однако при этом для частиц характерна потеря агрегативной устойчивости  |
| люминесценция             | – нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения  |
| мицелла                   | – частица дисперсной фазы, окружённая слоем молекул или ионов дисперсионной среды   |
| плазмон                   | – квазичастица, представляющая собой сочетание колеблющихся электронов и связанного с ним электромагнитного пол   |
| плазмонный резонанс       | – резонансные колебания электронов при возбуждении поверхностного плазмона на его резонансной частоте внешней электромагнитной волной. В случае наноразмерных металлических структур, о которых речь идёт в данной работе, подразумевается локализованный поверхностный плазмонный резонанс |
| процентиль                | – которое заданная случайная величина не превышает с фиксированной вероятностью (вероятность задана в процентах)  |
| феноменологическая модель | – формулировка закономерностей, определяющих взаимосвязь между различными наблюдениями явлений (феноменов) в соответствии с фундаментальной теорией, но непосредственно из этой теории не следующих   |
| электрический диполь      | – совокупность двух равных по величине разноимённых точечных зарядов расположенных на некотором расстоянии друг от друга  |

- электрофорез – явление перемещения дисперсной фазы относительно жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля
- энергетический переход;  
энергопереход – изменения структуры первичного энергопотребления и постепенный переход от существующей схемы энергообеспечения к новому состоянию энергетической системы

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения с соответствующими обозначениями:

ВРМБ - Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна

ВКР - Вынужденное комбинационное рассеяние

НЧ - Наночастицы

ППР - Поверхностный плазмонный резонанс

ИК - Инфракрасная область спектра

ИОР - установка измерения обратного рассеяния лазерного излучения в режиме реального времени

ЭР - Экситонный резонанс

РЭ - Руководство по эксплуатации

ПЭВМ – персональная электронная вычислительная машина

РФЭС - Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УФС - Ультрафиолетовая спектроскопия

ЯМР - Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ФЭП – фотоэлектрический преобразователь (фотоэлектрический элемент)

ЭО – установка электрофоретического осаждения

CVD – англ. Chemical Vapour Deposition; химическое осаждение из газовой фазы

СВД - химическое осаждение в ванне

**Список используемых источников**

- 1 Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – Москва: Издательство Химия, 2000. – 671 с. – ISBN 5-7245-1107-X. – EDN HGLPHZ.
- 2 Гадалов Владимир Николаевич, Петренко Владимир Романович, Скрипкина Юлия Владимировна, Губанов Олег Михайлович, Архипов Игорь Константинович, Гвоздев Александр Евгеньевич, Кутепов Сергей Николаевич, Калинин Антон Алексеевич КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ // Известия ТулГУ. Технические науки. 2021. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kompozitsionnye-metallicheskie-polimernye-materialy-s-nano-i-ultradispersnymi-chastitsami> (дата обращения: 28.05.2024).
- 3 Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978., 232 с.
- 4 Измерение малых концентраций наночастиц в аэрозолях при помощи оптических диэлектрических микрорезонаторов на примере наночастиц TiO<sub>2</sub> К.Н. Миньков, А. Д. Иванов, А. А. Самойленко, Д. Д. Ружицкая, Г. Г. Левин, А. А. Ефимов, Статьи Поступила в редакцию: 10.10.2017 Принята в печать: 16.02.2018 УДК 535 1 Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, 119361, Москва, ул. Озерная
- 5 Компания «ВИ-ДЕЙ» – инновационные строительные материалы: сайт. [Электронный ресурс] URL: <http://www.nanokras.ru> (дата обращения: 24.12.2023).
- 6 Фторопластовая суспензия Ф-2МСД. [Электронный ресурс] URL: <http://www.Ytopolymer.ru> (дата обращения: 24.12.2023).
- 7 Металлополимерные наноконпозиты (получение, свойства, применение) / Н.З. Ляхов, А.П. Алхимов, В.М. Бузник, В.М. Фомин, Л.И. Игнатьева, А.К. Цветников, В.Г. Кудрявый, В.Ф. Косарев, С.П. Губин, О.И. Ломовский, А.А. Оклопкова, Н.Ф. Уваров, С.В. Клинков, И.И. Шабалин. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2005. 260 с.



8 Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: ИММСНАНБ, 1999, 164 с.

9 Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик, В.А. Лиопо, В.А. Струк, В.Я. Прушак, А.В. Протасеня, В.В. Дмитроченко. Минск: НПК «Тэхналогія», 2007. 431 с.

10 Авдейчик С.В., Струк В.А., Ловшенко Ф.Г. Триботехнические технологии функциональных композиционных материалов. Том 1. Модельные. Гродно: ГГАУ. 2007. 318 с.

11 Овчинников Е.В., Струк В.А., Губанов В.А. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение. Гродно: Изд-во ГГАУ, 2007. 326 с.

12 Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.

13 Полимерные конструкционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие. 4-е исправ. и доп. изд. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головикин, Ю.А. Горбаткина, В.К. Крыжановский, А.М. Куперман, И.Д. СимоновЕмельянов, В.И. Халиулин, В.А. Бунаков СПб.: Профессия, 2014. 512 с.

14 Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 490 с.

15 Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.

16 Нанокompозиты: исследования, производство и применение / Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. М.: ТорусПресс, 2014. 224 с.

17 Композиционные покрытия на основе полиимида А-ООО и наночастиц WS<sub>2</sub> с повышенными триботехническими характеристиками в условиях сухого трения скольжения / А.Д. Бреки, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов, Н.Е. Стариков, Ю.А. Фадин, А.Г. Колмаков // Материаловедение. 2016. № 5. С. 41-44.

18 Композиционные металлические полимерные материалы с нано- и ультрадисперсными частицами В.Н. Гадалов, В.Р. Петренко, Ю.В. Скрипкина, О.М. Губанов, И.К. Архипов, А.Е. Гвоздев, С.Н. Кутепов, А.А. Калинин

19 УДК 538.95 Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.

20 Кувшинов, В.В., Крит, Б.Л., Морозова, Н.В., Кукушкин, Д.Ю., и Савкин, А.В. (2018). Возможности Повышения Мощности Фотоэлектрических Преобразователей Модификацией Их Поверхностей Нанокластерами Серебра.

21 Эпельфельд, А.В., Белкин, П.Н., Борисов, А.М., Васин, В.А., Крит, Б.Л., Людин, В., Сомов, О., Сорокин, В.А., Суминов, И., & Францкевич, В. (2017). Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий : в 3 т. / Т. I : Микродуговое оксидирование.

22 МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИННОВАЦИИ Вестн. Ом. ун-та. 2012. № 2. С. 249–252. УДК 678.019.3:621.793.184:620.3 П.Б. Гринберг, К.Н. Полещенко, В.И. Суриков, Е.Е. Тарасов ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ НА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

23 See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/295548179> Синтез наночастиц металлов и полупроводников в потоке несмешивающихся жидкостей 2016

24 Mechanical properties and scratch recovery of nanoclay/polyester composite coatings for pre-coated metal (PCM) sheets Weikang Lin a , Yitian Zhao a , Grant Edwards a , Qiang Guo b , Tianzhen Chen b , Shuning Song c , Michael Heitzmann a , Darren Martin c , Lisbeth Grøndahl d,\*\*, Mingyuan Lu a,\* , Han Huan

25 Research Article Features of Surface Structures of Alumina and Titanium Dioxide Nanoparticles Produced Using Different Synthesis Methods Vyacheslav Syzrantsev,1,2 Evgenii Paukshtis,3 Tatyana Larina,3 Yuriy Chesalov,3 Sergey Bardakhanov , 2,4,5 and Andrey Nomoev1, pdf 2065687

26 В. Н. Гадалов, В. Р. Петренко, Ю. В. Скрипкина, О. М. Губанов, И. К. Архипов, А. Е. Гвоздев, С. Н. Кутепов, А. А. Калинин Композиционные металлические полимерные материалы с нано- и ультрадисперсными частицами

27 Федеральное Агентство По Образованию Белгородский Государственный Университет Физический Факультет Кафедра Общей Физики Захвалинский В.С. ,Захвалинская М.Н.Материалы И Методы Нанотехнологии В Физике Учебное Пособие Белгород 2008г.

28 Т.А. Вартамян ОСНОВЫ ФИЗИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР Учебное пособи pdf 1467

29 Сидоров А.И. Двойной плазмонный резонанс в сферических наноструктурах металл-диэлектрик-металл. Tech. Phys., 2006, 51, 477-481. <https://doi.org/10.1134/S106378420604013X>

30 Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. // ФММ, 2000, т. 89, № 1, с. 91-112.

31 Никитин Е. Е., Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.

32 Ismardi, Abrar & Rosadi, Official & Kirom, Mukhammad & Syarif, Dani. (2016). Synthesis and thermal characterization of Al<sub>2</sub>O nanoparticles. Journal of Physics: Conference Series. 776. 012048. 10.1088/1742-6596/776/1/012048.

33 Никитин Д.А. Получение электропроводящих покрытий на основе наночастиц серебра Исследовательский проект. – Брянск, - 22 с.

34 Вартамян Т.А. Основы физики металлических наноструктур Текст: учебное пособие / Т.А. Вартамян. – 1-е изд. – СПб.: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с.

35 Евстропьев, С. К., Никоноров, Н. В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. — СПб.: Университет ИТМО, 2018. — 87 с.

36 Hafshejani L.D., Tangsir S., Koponen H., Riikonen J., Karhunen T., Tapper U., Lehto V.-P., Moazed H., Naseri A.A., Hooshmand A., Jokiniemi J., Bhatnagar A., Lähde A. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by flame spray pyrolysis (FSP): Role of Fe ions in the precursor Text // Powder Technology. – 2016. – Vol. 298. – P. 42–49. – DOI: [10.1016/j.powtec.2016.05.003](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.003).

37 Романовский Б.В., Макшина Е.В. Нанокompозиты как функциональные материалы Текст // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 55.

38 Зеленков А.С., Квасницкий В.Н. Измерение электромагнитных параметров наночастиц с помощью информационной системы Текст //

Вестник МФЮА. – 2016. – № 2. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izmerenie-elektromagnitnyh-parametrov-nanochastits-s-pomoschyu-informatsionnoy-sistemy> (дата обращения: 28.05.2024).

39 Довнар Р.И., Смотрин С.М., Ануфрик С.С., Соколова Т.Н., Анучин С.Н., Иоскевич Н.Н. Антибактериальные и физико-химические свойства наночастиц серебра и оксида цинка Электронный ресурс // Журнал ГрГМУ. – 2022. – № 1. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/antibakterialnye-i-fiziko-himicheskie-svoystva-nanochastits-serebra-i-oksida-tsinka> (дата обращения: 28.09.2023).

40 Нам И.Ф., Яновский В.А., Шипунов Я.А. Современные тенденции создания контрастных средств для магнитно-резонансной томографии Электронный ресурс // Сибирский медицинский журнал. – 2012. – № 3. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tendentsii-sozdaniya-kontrastnyh-sredstv-dlya-magnitno-rezonansnoy-tomografii> (дата обращения: 28.09.2023).

41 Trafton A. Tumors Targeted Using Tiny Gold Particles Text // MIT Tech Talk. – 2009. – Vol. 53, No. 17. – P. 4.

42 Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods Text // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128, No. 6. – P. 2115–2120. – DOI: 10.1021/ja057254a.

43 Torres-Torres C., López-Suárez A., Can-Uc B., Rangel-Rojo R., Tamayo-Rivera L., Oliver A. Collective optical Kerr effect exhibited by an integrated configuration of silicon quantum dots and gold nanoparticles embedded in ion-implanted silica Text // Nanotechnology. – 2015. – Vol. 26, No. 29. – P. 295701. – DOI: 10.1088/0957-4484/26/29/295701.

44 Мокрушин А.С., Симоненко Е.П. Полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры Электронный ресурс // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал. – Режим доступа: <https://bigenc.ru/c/poluprovodnikovye-metalloksidnye-gazovye-sensory-3390e2/?v=5840787> (дата обращения: 21.12.2022).

45 Ю В., Лю М., Лю Х., Ан С., Лю Ч., Ма С. Иммобилизация металлических коллоидов, стабилизированных полимером, путем модифицированного координационного захвата: получение нанесенных

металлических коллоидов с особыми каталитическими свойствами Текст // Журнал молекулярного катализа А: Химический. – 1999. – Т. 142, № 2. – С. 201–211. – DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00282-9.

46 Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В., Жильцов В.А., Тимофеев А.В., Крутяков Ю.А., Вошинин С.А., Кудринский А.А., Бульба В.А., Острый И.И. Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости Текст // Катализ в промышленности. – 2011. – № 5. – С. 34–44.

47 Duan Y., Guan H. Microwave Absorbing Materials Text. – Singapore: Pan Stanford Publishing, 2016. – 378 p.

48 Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г. Влияние поверхностного плазмонного резонанса на флуориметрические свойства молекул и комплексов Текст // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2017. – Т. 17, вып. 2. – С. 132–137. – DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137.

49 Lu F., Yang Z. Nanophotonics and Integrated Photonics Text // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, No. 23. – P. 12605. – DOI: 10.3390/app132312605.

50 Müller G. Electroluminescence I Text. – Academic Press, 2000. – 240 p. – ISBN: 0-12-752173-9.

51 Syzrantsev, Vyacheslav & Paukshtis, Evgenii & Larina, Tatyana & Chesalov, Yuriy & Bardakhanov, Sergey & Nomoev, A.. (2018). Features of Surface Structures of Alumina and Titanium Dioxide Nanoparticles Produced Using Different Synthesis Methods. Journal of Nanomaterials. 2018. 1-10. 10.1155/2018/2065687.

52 bahadır, Elif & Sezgintürk, Mustafa. (2015). Electrochemical biosensors for hormone analyses. Biosensors and Bioelectronics. 68. 10.1016/j.bios.2014.12.054.

53 Jahangirian H, Lemraski EG, Webster TJ, Rafiee-Moghaddam R, Abdollahi Y. A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine. Int J Nanomedicine. 2017 Apr 12;12:2957-2978. doi: 10.2147/IJN.S127683. PMID: 28442906; PMCID: PMC5396976.

54 Green, M.A. et al. "Solar cell efficiency tables (version 52)". Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2018.

55 Lin, Hangyu & Huang, C.P. & Li, W. & Ni, Chaoying & Shah, Syed & Tseng, Yaohsuan. (2006). Size Dependency of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on Its Optical

Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol. Applied Catalysis B: Environmental. 68. 1-11. 10.1016/j.apcatb.2006.07.018.

56 Асеев А.Л. Нанотехнологии: вчера, сегодня, завтра Текст // Наука из первых рук. – 2008. – Т. 23, № 5. – С. 24–41.

57 Детинич Г. SK hynix побила рекорд Micron и представила самую высокую в мире флеш-память — 238-слойную Электронный ресурс // 3DNews. – 03.08.2022. – Режим доступа: <https://3dnews.ru/1067524> (дата обращения: 21.04.2023).

58 Горынин Игорь Васильевич Создание конструкционных и функциональных наноматериалов // Инновации. 2008. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sozдание-konstruktsionnyh-i-funksionalnyh-nanomaterialov> (дата обращения: 29.09.2024).

59 Могильная Т.Ю., Ботиков А.Г., Томилин В.И., Бобков П.В. Monitoring of toxicants by stimulated Mandelstam-Brillouin scattering in a turbulent flow of water Текст // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 414, No. 1. – P. 012023 (12 p.). – DOI: 10.1088/1742-6596/414/1/012023.

60 Суздаев А. И. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов Текст. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с. – (Синергетика: от прошлого к будущему).

61 Тимошенко В.Ю. Оптика наносистем Электронный ресурс // Научно-образовательный центр по нанотехнологиям, Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2009. – Режим доступа: <https://istina.msu.ru/courses/9327665> (Дата обращения: 28.09.2023)

62 А.М. Ефимов, Е.С. Постников ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ФОРМАЛИЗМ ОПТИКИ И СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Учебное пособие. — СПб: Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008. — 103 с.

63 Алов Н.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия Текст // Большая российская энциклопедия. – Т. 28. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 2015. – С. 397.

64 Maan J.C., Spicer W.E., Libsch A., Firkins L., Vennik J., De Keyser W. Электронная и ионная спектроскопия твёрдых тел Текст / Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — 467 с.

65 Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия Текст / Пер. с англ. И.А. Брытов, Н.И. Комяк, В.В. Кораблёв. — Л.: Машиностроение, 1981. — 431 с.

66 Ожерельев О.А., Федин А.С., Мереуца Н.К. Применение EXAFS-спектроскопии для исследования высокотемпературной сорбции фторидов на поверхности циркония Текст // Вестник Северского государственного технологического института. — 2002. — № 2. — С. 24–29.

67 Минкина Т.М., Солдатов А.В., Мотузова Г.В., Невидомская Д.Г., Подковырина Ю.С. Применение методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и экстракционного фракционирования при оценке трансформации соединений Cu(II) в почве Электронный ресурс // Плодородие. — 2012. — № 4. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metodov-rentgenovskoy-spektroskopii-pogloscheniya-xanes-i-ekstraktsionnogo-fraktsionirovaniya-pri-otsenke-transformatsii> (дата обращения: 28.09.2024).

68 Могильная Т.Ю., Томилин В.И., Бобков П.В. Monitoring of toxicants by SBS in a turbulent flow of water Текст // Laser Physics. — 2013. — Vol. 23, No. 6. — P. 062003. — DOI: 10.1088/1054-660X/23/6/062003.

69 Mogilnaya T.Yu., Bobkov P.V., Kononenko E.V. Real-time monitoring of pathogens and nanomarkers in water by resonance laser spectroscopy techniques Текст // TechConnect World Conference & Expo 2014: Proceedings. — Washington, DC, June 16–18, 2014. — P. 21–24.

70 Методы диагностики микро- и наноструктур Электронный ресурс: научно-образовательный модуль в системе дистанционного обучения Moodle / Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (Национальный исследовательский университет)». — Самара: СГАУ, 2013. — Режим доступа: <http://repo.ssau.ru/handle/Uchebnye-izdaniya/Metody-diagnostiki-mikro-i-nanostruktur-Elektronnyi-resurs-nauchobrazovat-modul-v-sisteme-distanc-obucheniya-MOODLE-70892> (20.08.2023).

71 Тимошенко В.Ю. Оптика наносистем Электронный ресурс: учебный курс / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Научно-образовательный центр по нанотехнологиям. — 2009. — Режим доступа: <https://istina.msu.ru/courses/9327665/> (15.02.2024).

- 72 Астапенко В.А. Наноплазмоника и метаматериалы Текст. — М.: Московский физико-технический институт, 2011. — 180 с.
- 73 Климов В.В. Наноплазмоника Текст. — М.: Физматлит, 2010. — 480 с.
- 74 Van Dorpe P., Liu Z., Van Roy W., Moutsny V.F., Sawicki M., Borghs G., De Boeck J. Very high spin polarization in GaAs by injection from a (Ga,Mn)As Zener diode Текст // Applied Physics Letters. — 2004. — Vol. 84, No. 17. — P. 3495–3497.
- 75 Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия Текст. — М.: Физматгиз, 1962. — 966 с.
- 76 Берн Б.Дж., Пекора Р. Динамическое рассеяние света Текст. — М.: Мир, 1983. — 518 с.
- 77 Pawley J.B. (ed.). Handbook of Biological Confocal Microscopy Текст. — 3rd ed. — New York: Springer, 2006. — 1019 p. — ISBN 0-387-25921-X.
- 78 Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул Текст / Пер. с англ. — М.: Иностранная литература, 1957. — 592 с.
- 79 Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения Текст / Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 256 с.
- 80 Кузнецов В.А., Цуканов В.Н., Яковлев М.Я. Волоконно-оптические информационно-измерительные системы [Текст]. — М.: Физико-математическая литература, 2005. — 680 с.
- 81 Миков С.Н., Пузов И.П., Горелик В.С. Светоиндуцированные изменения в спектрах фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света для ультрадисперсных алмазов [Электронный ресурс] // \*Краткие сообщения по физике ФИАН\*. — 1999. — № 2. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/svetoindutsirovannye-izmeneniya-v-spektrah-fotolyuminestsentsii-i-kombinatsionnogo-rasseyaniya-sveta-dlya-ultradispersnyh-almazov> (дата обращения: 28.01.2024).
- 82 Шен Ю.Р. Принципы нелинейной оптики [Текст] / Пер. с англ. — М.: Наука, 1989. — 512 с. — ISBN 5-02-014043-0.
- 83 Дмитриев В.Г. Нелинейная оптика и обращение волнового фронта [Текст]. — М.: Физматлит, 2003. — 400 с.



84 Бёккер Ю. Спектроскопия [Текст] / Пер. с нем. Л.Н. Казанцевой; под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. — М.: Техносфера, 2009. — 528 с. — ISBN 978-5-94836-220-5.

85 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных [Текст] / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с. — ISBN 5-94774-572-0.

86 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы [Текст]. — М.: Техносфера, 2012. — 184 с.

87 Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул [Текст] / Пер. с англ. — 2-е изд. — М.: Иностранная литература, 1963. — 536 с.

88 Беллами Л.Дж. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул [Текст] / Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 456 с.

89 Vandenabeele P. Practical Raman Spectroscopy: An Introduction [Text]. — Chichester: Wiley, 2013. — 192 p. — ISBN 978-0-470-68319-4.

90 Kneipp K. Surface-Enhanced Non-Linear Raman Scattering at the Single Molecule Level [Text] // Chemical Physics. — 1999. — Vol. 247, No. 1. — P. 155–162. — DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00165-2.

91 Спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса\*\* [Электронный ресурс] // InScience. — Режим доступа: [https://inscience.ru/library/article\\_post/spektroskopiya-poverhnostnogo-plazmonnogo-rezonansa](https://inscience.ru/library/article_post/spektroskopiya-poverhnostnogo-plazmonnogo-rezonansa) (дата обращения: 20.06.2023).

92 Томилин В.И. Разработка методики и технических средств анализа нанообъектов на примере патогенных микроорганизмов в питьевой воде [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.11.15 / Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана. — М., 2017. — 22 с. — EDN ZQFBPR.

93 Томилин В.И., Могильная Т.Ю. Исследование стоксовых и антистоксовых компонент сигнала лазерного прибора для контроля параметров питьевой воды [Текст] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия "Приборостроение". — 201

94 Слобожанина М.Г., Бочкова Н.В., Бочков А.В., Слобожанин А.Н. Оценка порогов проявления вынужденных нелинейных рассеяний непрерывного лазерного излучения в мощных волоконных усилителях //

Журнал технической физики. — 2022. — Т. 92, № 12. — С. 1909–1918. — DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53758.161-22. — EDN FXQNLE.

95 Агравал Г.П. Нелинейная волоконная оптика Текст / Пер. с англ. — М.: Мир, 1996. — 432 с.

96 Перлин Е.Ю., Вартамян Т.А., Федоров А.В. Физика твердого тела: Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов: Учебное пособие Текст. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2008. — 216 с.

97 Днепровский В. С. Экситоны перестают быть экзотическими квазичастицами Электронный ресурс / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. URL: <http://semiconductors.phys.msu.ru/old/publ/excitons.pdf> (дата обращения: 22.02.2024).

98 Марадудин А.А., Сэмблз Дж.Р., Барнс У.Л., ред. Современная плазмоника Текст. — Амстердам: Elsevier, 2014. — С. 1–23. — ISBN 978-0-444-59526-3.

99 Нурлигареев Д.Х., Недоспасов И.А., Харитонов К.Ю. Особенности отражения ТМ-поляризованных плоских волн от плоской границы одномерного фотонного кристалла // Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2024): Сборник докладов Международной научно-технической конференции, Москва, 12–16 апреля 2024 года. — Москва: МИРЭА — Российский технологический университет, 2024. — С. 649–654. — EDN BHKLSU.

100 Васильев А.М., Кукушкин Д.Ю., Трофимов В.В. Осаждение нанокластеров металлов из коллоидных растворов на поверхность пористых рулонных материалов методом электрофореза // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2019. — Т. 83, № 12. — С. 1670–1674. — DOI: 10.1134/S0367676519120305. — EDN SCKXNM.

101 Masala O., Seshadri R. Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles // Annual Review of Materials Research. — 2004. — Vol. 34. — P. 41–81.

102 Mahan G.D. Many-Particle Physics Text. — 3rd ed. — New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. — 1000 p.

103 В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Е.А. Муляров, С.Г. Тиходеев. Линейное и нелинейное поглощение экситонов в полупроводниковых

квантовых нитях, кристаллизованных в диэлектрической матрице. ЖЭТФ, т. 114, N 2(8), с. 700-710 (1998).

104 Mogilnaya T.Yu., Vasiliev A.M., Pagawa L.L., Kukushkin D.Yu. The Development of a Mathematical Model of the Propagation of Radiation in Metal Nanoclusters in Order to Determine the Possibility of Controlling Their Properties by the SBS Method // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1515. — P. 022020. — DOI: 10.1088/1742-6596/1515/2/022020. — EDN DAFSOO.

105 Крит Б.Л., Федотикова М.В., Могильная Т.Ю. и др. Разработка методики контроля параметров фотоэлектрических преобразователей // Приборы. — 2023. — № 2(272). — С. 42–46. — EDN DFYIHM.

106 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела Текст: В двух томах / Под ред. М.И. Каганова. — М.: Мир, 1979.

107 Squires G.L. Practical Physics Text. — 4th ed. — Cambridge: Cambridge University Press, 2001. — ISBN 978-0-521-77940-1. — DOI: 10.1017/CBO9781139164498.

108 Физические величины: Справочник Текст / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с. — ISBN 5-283-04013-5.

109 Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen // Annalen der Physik. — 1908. — Bd. 25, Heft 3. — S. 377–445. — DOI: 10.1002/andp.19083300302.

110 Борен К., Хаффмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами Текст. — М.: Мир, 1986. — 660 с.

111 Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с. — ISBN 978-5-9221-1120-1. — Текст : электрон. // ЭБС "Консультант студента" : сайт. URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922111201.html> (дата обращения: 28.09.2024). — Режим доступа: по подписке.

112 Rodrigo, S. G. Optical Properties of Nanostructured Metallic Systems. — Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2012.

113 Mogilnaya, T. Y., Vasiliev, A. M., Pagawa, L. L., Botikov, A. G. Research of Surface Plasmonic Resonance at the Silicon Nano-Silver Interface in the Information Recording Unit of the Diagnostic Complex Intest // Journal of Physics: Conference Series : 29, Virtual, Online, 19–23 июля 2021 года. Vol. 2249.

— Virtual, Online, 2022. — P. 012007. — DOI: 10.1088/1742-6596/2249/1/012007. — EDN PFGVLX.

114 Шевцова, В. И., Гайдук, П. И. Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. — 2012. — № 2. — С. 15-18. — EDN RUPOSF.

115 Huo, Y., Liu, Y., Xia, M. et al. *Polymers*. — 2022. — V. 14. — P. 2648. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14132648> (дата обращения: 12.05.2023).

116 Sotnikov, D., Zherdev, A., Dzantiev, B. Detection of intermolecular interactions based on registration of surface plasmon resonance // *Advances in Biological Chemistry*, Vol. 55 / Institute of Biochemistry named after A.N. Bach, Federal Research Center «Fundamentals of Biotechnology» of the Russian Academy of Sciences. — Moscow, 2015. — pp. 391–420.

117 Mogil'naya, T. Y., Krit, B. L., Morozova, N. V., Kuvshinov, V. V., Sleptsov, V. V., Fedotikova, M. V., Pagava, L. L., Gorozheev, M. Y. Evaluation the Influence of Impurities on the Occurrence of a Local Surface Plasmon Resonance Effect // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. — 2021. — Vol. 57, No. 5. — pp. 567–571. — DOI: 10.3103/S1068375521050094.

118 Mogil'naya, T. Y., Krit, B. L., Morozova, N. V., Kuvshinov, V. V., Sleptsov, V. V., Fedotikova, M. V., Pagava, L. L., Gorozheev, M. Y. Assessment of the Impurities Impact on Achieving the Effect of Local Surface Plasmon Resonance // ISSN 1068-3755, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. — 2021. — Vol. 57, No. 5. — pp. 567—571.

119 Нано-серебро в блоке записи информации диагностического комплекса “Интест” / Васильев А.М., Пагава Л.Л., Ботиков А.Г. // Пятнадцатая Международная научная Школа-семинар «Фундаментальные исследования и инновации: нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия»: материалы пятнадцатой международной научной школы «Наука и инновации -2020». — ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет», 2020. — С. 64–72.

120 Пагава, Л. Л., Могильная, Т. Ю. Разработка оптического метода контроля параметров формы наночастиц серебра в коллоидных растворах, осаждаемых на подложку ФЭП // Материалы VII научно-практической конференции памяти О.В. Успенского: Сборник докладов, Москва, 10–11

декабря 2020 года. — Москва: Издательский Дом Академии Жуковского, 2021. — С. 133-139. — EDN ONDJDE.

121 ГОСТ Р 52266-2020 Кабели оптические. Общие технические условия.

122 Технические условия: Излучатель лазерный с системой автоматической подстройки длины волны (частоты).

123 Mogilnaya, T. Y., Krit, B. L., Sleptsov, V. V. et al. The effect of nonmetallic impurities on the occurring of the surface plasmon resonance at the deposition of nanocluster coatings onto the surface of photo-electric converters // Optics Communications. — 2021. — Vol. 494. — P. 127065. — DOI: 10.1016/j.optcom.2021.127065. — EDN DTXUQZ.

124 Crit, B. L., Fedotikova, M. V., Mogilnaya, T. Y., Gorozheev, M. Yu., Petelin, N. A., Babenkov, I. A., Kuvshinov, V. V., Morozova, N. V. Development of a Method for Controlling the Parameters of Photovoltaic Converters // ISSN 0030-400X, Optics and Spectroscopy. — 2024. ©Pleiades Publishing, Ltd., 2024. DOI: 10.1134/S0030400X24700346.

125 Ефимова, А. И., Зайцев, В. Б., Болдырев, Н. Ю., Кашкаров, П. К. Инфракрасная фурье-спектрометрия: учебное пособие. — М.: Физический факультет МГУ, 2008. — 133 с.

126 AE8600D анализатор оптического спектра Deviser. URL: <https://eutest.ru/products/product/AE8600DanalizatoropticheskogospektraDeviser/?https://eutest.ru/products/section/spectrum-analyzers/&yclid=16068224879529033727> (дата обращения: 11.09.2023).

127 ITU. Need a wall-outlet connector for FTTH installation? There's an ITU standard for that // ITU News. — 2018-01-18. Archived from the original on 2021-04-05. Retrieved 2021-04-05.

128 Selvarajan, A., Kar, S., Srinivas, T. Optical Fiber Communication: Principles and Systems. — Tata McGraw-Hill Education, 2003. — pp. 241–249. — ISBN 978-1-259-08220-7.

129 ITU-T G.651, «Характеристики многомодового оптоволоконного кабеля с градиентным показателем преломления 50/125 мкм».

130 ITU-T G.652, «Характеристики одномодового оптоволоконного кабеля».

131 Mogilnaya, T. Yu., Krit, B. L., Morozova, N. V., Kuvshinov, V. V., Sleptsov, V. V., Fedotikova, M. V., Vasiliev, A. M., Diteleva, A. O., Gorozheev, M.

Yu. Evaluation of the influence of impurities on achieving the effect of local surface plasmon resonance // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. — 2020. — V. 56.

132 Изучение взаимодействия nano-частиц серебра с материалом подложки фотоэлектрического преобразователя // *Материалы VII научно-практической конференции памяти О. В. Успенского. 7-я Научно-практическая конференция АО МНПК "Авионика"*. — 2020. — С. 140–148.

133 Могильная, Т. Ю., Петелин, Н. А., Васильев, А. М., Федотикова, М. В., Крит, Б. Л. Разработка методики исследования явления плазмонного резонанса на поверхности фотоэлектрических преобразователей с покрытием из наносеребра // *Материалы VIII научно-практической конференции памяти О. В. Успенского: сборник докладов / под ред. В. А. Сорокина*. — М.: Издательский дом Академии имени Н. Е. Жуковского, 2022. — С. 79–83.

134 Mogilnaya, T. Y., Vasiliev, A. M., Kukushkin, D. Y. Mathematical Model of the Propagation of Radiation in Metal Nanoclusters // *New Trends in Physical Science Research*. — Vol. 4. — pp. 99–109.

135 Chiao, R. Y., Stoicheff, B. P., Townes, C. H. Stimulated Brillouin scattering and coherent generation of intense hypersonic waves // *Physical Review Letters*. — 1964. — Vol. 12.

136 Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*. — 2nd ed. — New York, USA: Academic Press, 2003.

137 Васильев, А. М., Кукушкин, Д. Ю., Трофимов, В. В. Осаждение нанокластеров металлов из коллоидных растворов на поверхность пористых рулонных материалов методом электрофореза // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. — 2019. — Т. 83, № 12. — С. 1670-1674. — DOI 10.1134/S0367676519120305. — EDN SCKXNM.

138 Захарченко, В. Н. *Коллоидная химия*. — М.: Высшая школа, 1989.

139 Гельфман, М. И., Ковалевич, О. В., Юстров, В. П. *Коллоидная химия*. — СПб.: Лань, 2010. — 336 с.

140 Ершов, Ю. А. *Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем*. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. — 352 с.

141 Уэйн, Р. *Основы и применения фотохимии*. — М.: Мир, 1991. — 304 с. — 2000 экз. — ISBN 5-03-002098-5.

142 Гусев, А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. — 2-е изд., испр. — М.: Физматлит, 2007. — 414 с.

- 143 Shao, W., Liu, H., Liu, X., et al. // *Carbohydr. Polym.* — 2015. — V. 132. — P. 351. — DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.06.057.
- 144 Sulaeva, I., Hettegger, H., Bergen, A., et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2020. — V. 110. — P. 110619. — DOI: 10.1016/j.msec.2019.110619.
- 145 Kravanja, G., Primožič, M., Knez, Z., Leitgeb, M. // *Molecules.* — 2019. — V. 24. — P. 1960. — DOI: 10.3390/molecules24101960.
- 146 Могильная Т.Ю., Пагава Л.Л. Исследование спектров второй гармоники ВРМБ коллоидных растворов наносеребра и биологических объектов, содержащих ДНК // X Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов X Международной конференции по фотонике и информационной оптике. — Москва: Издательство Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2021.
- 147 Себер, Дж. Линейный регрессионный анализ. — М.: Мир, 1980. — 456 с. — 13 700 экз.
- 148 Демиденко, Е. З. Линейная и нелинейная регрессия. — М.: Финансы и статистика, 1981. — 302 с.
- 149 Carlin, V. P., Louis, T. A. *Bayesian Methods for Data Analysis.* — 3rd ed. — Boca Raton, FL: Chapman and Hall/CRC, 2008. — ISBN 1-58488-697-8.
- 150 Адамадзиев, К. Р., Адамадзиева, А. К. Методика оценки связей и зависимостей в экономике с помощью полиномиальных моделей регрессии // *Фундаментальные исследования.* — 2014. — № 5-4. — С. 789-795. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33998> (дата обращения: 29.09.2024).
- 151 James, G., Witten, D., Hastie, T., Tibshirani, R. *An Introduction to Statistical Learning.* — Springer, 2013.
- 152 Статистическая методика оценки параметров фотоэлектрических преобразователей // *Материалы III Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы».* — Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2022. — С. 221-225. — Федотикова М. В., Крит Б. Л., Могильная Т. Ю., Горожеев М. Ю., Петелин Н. А., Бабенков И. А., Кувшинов В. В., Морозова Н. В., Ремизовская Н. А.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**



**ПРИЛОЖЕНИЕ А****Акт о результатах внедрения метода контроля для остаточного содержания микропластика в воде после процесса флотации****СЭРВЭТ**

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

ИНН 7703444588,  
123001, г. Москва,  
Гранатный пер., д.2, стр. 2, пом. VI,  
тел. +7 916 132 63 64  
e-mail: info-ros@mail.ru

Исх. № 17-п

от « 16 » апреля 2024 г.

**АКТ**  
о применении результатов НИР

Результаты исследований учёных Московского авиационного института (национального исследовательского университета), в том числе Пагавы Л.Л., были применены нашей компанией при проведении исследований по разработке метода контроля остаточного содержания микропластика в воде после процесса флотации. Обнаружение микропластика и изучение их влияния на человека являются актуальными задачами не только отечественной, но и мировой науки.

В рамках проведения научно-исследовательских работ была разработана методика контроля пластиковых частиц и микропримесей в остаточной воде после технологического процесса очистки питьевой воды. В качестве объектов исследований была использована вода после флотации с различным предварительным содержанием флокулянтов и коагулянтов.

Проведенные замеры в стандартных условиях тестирования позволили повысить точность определения частиц микропластика и микропримесей в исследуемых образцах до 95%, что существенно лучше применяемых методик. Результаты проведенной научно-исследовательской работы имеют перспективу применения в народном хозяйстве, в частности, в отрасли контроля качества питьевой воды и сточных вод.

Генеральный директор



А.А. Агибалов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Акт о применении результатов НИР



#### АКТ

#### о применении результатов НИР

Результаты исследований учёных Московского авиационного института (национального исследовательского университета) были применены нашим предприятием при оснащении системами солнечного электроснабжения ряда учреждений санаторно-курортного комплекса Республики Крым.

В качестве объектов были использованы два фотоэлектрических модуля PSM 4 мощностью 135 W. Конструктивно стандартный (контрольный) модуль представляет собой панель из последовательно соединённых 72 фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) из монокристаллического кремния, покрытых защитным закалённым стеклом марки М1.

На поверхность ФЭП экспериментального модуля было нанесено покрытие из наночастиц серебра по технологии, разработанной в Московском авиационном институте (национальном исследовательском университете).

Проведённые замеры в стандартных условиях тестирования (температура 25<sup>0</sup>С, интенсивность освещения 1 000 Вт\*м<sup>2</sup>) показали величину тока 4,6 А и напряжение 34 В при максимальной мощности. Таким образом, отмечено увеличение энергетической эффективности экспериментального модуля по сравнению с контрольным на 15,8%, предположительно – за счёт повышения КПД ФЭП.

Ген. директор ООО «ЭНЕРГОСПЕЦСТРОЙ»



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Код разработанной программы для автоматизированного контроля

```
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit
from scipy.signal import find_peaks
import sqlite3
import json
import tkinter as tk
from tkinter import filedialog, messagebox, simpledialog, colorchooser
from tkinter import ttk
from matplotlib.backends.backend_tkagg import FigureCanvasTkAgg

# Функции для Гауссианы и Лоренцевой
def gaussian(x, a, x0, sigma):
    return a * np.exp(-(x - x0)**2 / (2 * sigma**2))

def lorentzian(x, a, x0, gamma):
    return a * gamma**2 / ((x - x0)**2 + gamma**2)

# Закон Бугера-Ламберта-Бера
def beer_lambert(absorbance, path_length, molar_extinction):
    return absorbance / (path_length * molar_extinction)

# Методы расчёта размера наночастиц
def warren_method(fwhm):
    # Примерная формула метода Уоррена
    return (0.9 * 1.064) / (fwhm * np.sqrt(2 * np.log(2))) # Примерные константы

def scherrer_method(fwhm, wavelength, geometry=0.9):
    # Формула Шредера
    return (geometry * wavelength) / (fwhm * np.sqrt(8 * np.log(2)))

# Класс для анализа спектральных распределений
```

```

class SpectralAnalysis:
    def __init__(self, db_name='spectral_data.db'):
        self.db_name = db_name
        self.conn = sqlite3.connect(self.db_name)
        self.create_tables()

    def create_tables(self):
        cursor = self.conn.cursor()
        # Таблица спектров
        cursor.execute("""
            CREATE TABLE IF NOT EXISTS spectra (
                id INTEGER PRIMARY KEY,
                name TEXT,
                material_type TEXT,
                data TEXT
            )
        """)
        # Таблица типов материалов
        cursor.execute("""
            CREATE TABLE IF NOT EXISTS material_types (
                id INTEGER PRIMARY KEY,
                type_name TEXT,
                category TEXT, -- Металлы, Полупроводники, Диэлектрики
                num_peaks INTEGER,
                peak_distances TEXT -- JSON список расстояний между пиками в нм
            )
        """)
        self.conn.commit()
        # Добавим некоторые типы материалов, если их нет
        cursor.execute("SELECT COUNT(*) FROM material_types")
        if cursor.fetchone()[0] == 0:
            materials = [
                ('Металл', 'Металлы', 3, json.dumps([20, 30])),
                ('Полупроводник', 'Полупроводники', 4, json.dumps([15, 25, 35])),
                ('Диэлектрик', 'Диэлектрики', 2, json.dumps([40]))
            ]
            cursor.executemany(

```

```

        "INSERT INTO material_types (type_name, category, num_peaks, peak_distances) VALUES (?, ?, ?, ?)",
        materials
    )
    self.conn.commit()

def load_data(self, file_path, file_format='csv'):
    try:
        if file_format.lower() == 'csv':
            df = pd.read_csv(file_path)
        elif file_format.lower() in ['json', 'json']:
            df = pd.read_json(file_path)
        elif file_format.lower() in ['txt', 'dat']:
            df = pd.read_csv(file_path, delimiter='\t')
        elif file_format.lower() in ['xls', 'xlsx']:
            df = pd.read_excel(file_path)
        else:
            raise ValueError("Неподдерживаемый формат файла. Используйте CSV, JSON, TXT, DAT, XLS или XLSX.")
        if 'wavelength' not in df.columns or 'intensity' not in df.columns:
            raise ValueError("Файл должен содержать столбцы 'wavelength' и 'intensity'. Проверьте файл.")
        return df['wavelength'].values, df['intensity'].values
    except Exception as e:
        raise ValueError(f"Ошибка при загрузке данных: {e}")

def plot_spectrum(self, ax, wavelength, intensity, title='Спектральное распределение', color_map='viridis',
line_color='blue', line_style='-'):
    ax.clear()
    ax.plot(wavelength, intensity, color=line_color, linestyle=line_style, label='Спектр')
    scatter = ax.scatter(wavelength, intensity, c=wavelength, cmap=color_map, s=10)
    plt.colorbar(scatter, ax=ax).set_label('Длина волны (нм)')
    ax.set_xlabel('Длина волны (нм)')
    ax.set_ylabel('Интенсивность')
    ax.set_title(title)
    ax.legend()
    return ax

def add_to_database(self, name, material_type, category, wavelength, intensity):
    cursor = self.conn.cursor()

```

```

data = json.dumps({'wavelength': wavelength.tolist(), 'intensity': intensity.tolist()})
cursor.execute('INSERT INTO spectra (name, material_type, data) VALUES (?, ?, ?)',
               (name, f"{{material_type}} ({{category}})", data))
self.conn.commit()

def add_reference_spectrum(self, name, category, wavelength, intensity):
    cursor = self.conn.cursor()
    data = json.dumps({'wavelength': wavelength.tolist(), 'intensity': intensity.tolist()})
    cursor.execute('INSERT INTO spectra (name, material_type, data) VALUES (?, ?, ?)',
                  (name, f"Эталон {category}: {name}", data))
    self.conn.commit()

def compare_spectra_to_reference(self, experimental_wavelength, experimental_intensity):
    cursor = self.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT name, category, data FROM spectra WHERE material_type LIKE 'Эталон %'")
    references = cursor.fetchall()
    results = []
    for ref in references:
        ref_name, ref_category, ref_data = ref
        ref_dict = json.loads(ref_data)
        ref_wavelength = np.array(ref_dict['wavelength'])
        ref_intensity = np.array(ref_dict['intensity'])
        # Интерполяция для сравнения
        try:
            interp_intensity = np.interp(experimental_wavelength, ref_wavelength, ref_intensity)
            correlation = np.corrcoef(experimental_intensity, interp_intensity)[0,1]
            results.append((ref_name, ref_category, correlation))
        except:
            continue
    # Сортировка по корреляции
    results.sort(key=lambda x: x[2], reverse=True)
    return results

def calculate_concentration(self, absorbance, path_length, molar_extinction):
    return beer_lambert(absorbance, path_length, molar_extinction)

def calculate_nanoparticle_size(self, fwhm, method='warren', wavelength=None):

```

```

if method == 'warren':
    return warren_method(fwhm)
elif method == 'scherrer':
    if wavelength is None:
        raise ValueError("Длина волны нужна для метода Шредера.")
    return scherrer_method(fwhm, wavelength)
else:
    raise ValueError("Неподдерживаемый метод расчёта размера.")

def get_material_info(self, type_name):
    cursor = self.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT num_peaks, peak_distances FROM material_types WHERE type_name=?",
(type_name,))
    result = cursor.fetchone()
    if result:
        num_peaks, peak_distances = result
        return num_peaks, json.loads(peak_distances)
    else:
        raise ValueError("Тип материала не найден в базе данных.")

def auto_detect_peaks(self, wavelength, intensity, height=None, distance=None, top_n=4):
    peaks, properties = find_peaks(intensity, height=height, distance=distance)
    peak_wavelengths = wavelength[peaks]
    peak_intensities = intensity[peaks]
    if len(peaks) == 0:
        return []
    # Сортировка пиков по интенсивности и выбор top_n
    sorted_indices = np.argsort(peak_intensities)[::-1][:top_n]
    top_peaks = list(zip(peak_wavelengths[sorted_indices], peak_intensities[sorted_indices]))
    return top_peaks

def determine_substance(self, selected_wavelength):
    """
    Определение типа вещества на основе выбранной длины волны наночастицы.
    """
    cursor = self.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT material_type FROM spectra")

```

```

materials = cursor.fetchall()
for material in materials:
    material_type = material[0]
    # Извлечение информации о длине волны из material_type
    # Предполагается, что формат: "Категория: Имя" или содержит длину волны
    if f"{selected_wavelength:.2f}" in material_type:
        return material_type
return "Неопределено"

# Класс для GUI
class SpectralApp:
    def __init__(self, root):
        self.analysis = SpectralAnalysis()
        self.root = root
        self.root.title("Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra")
        self.color_theme = 'light' # По умолчанию светлая тема
        self.create_widgets()
        self.current_wavelength = None
        self.current_intensity = None
        self.detected_peaks = []
        self.fitted_peaks = []
        self.laser_wavelength = None
        self.calibration_curve = None
        self.calibration_path_length = None
        self.calibration_molar_extinction = None
        self.selected_nanoparticle_wavelength = None

    def create_widgets(self):
        # Создание меню
        menubar = tk.Menu(self.root)
        self.root.config(menu=menubar)

        # Меню Файл
        file_menu = tk.Menu(menubar, tearoff=0)
        menubar.add_cascade(label="Файл", menu=file_menu)
        file_menu.add_command(label="Загрузить спектр", command=self.load_spectrum)
        file_menu.add_command(label="Сохранить результаты", command=self.save_results)

```



```
file_menu.add_separator()
file_menu.add_command(label="Выход", command=self.root.quit)

# Меню Вид
view_menu = tk.Menu(menuubar, tearoff=0)
menuubar.add_cascade(label="Вид", menu=view_menu)
view_menu.add_command(label="Настройки графика", command=self.plot_settings)
view_menu.add_command(label="Регулировка цветовой схемы", command=self.change_color_theme)

# Меню Справка
help_menu = tk.Menu(menuubar, tearoff=0)
menuubar.add_cascade(label="Справка", menu=help_menu)
help_menu.add_command(label="Руководство", command=self.show_help)
help_menu.add_command(label="О программе", command=self.show_about)

# Главный фрейм
main_frame = ttk.Frame(self.root, padding="10")
main_frame.pack(fill='both', expand=True)

# Вкладки
tab_control = ttk.Notebook(main_frame)

self.tab_load = ttk.Frame(tab_control)
self.tab_analyze = ttk.Frame(tab_control)
self.tab_database = ttk.Frame(tab_control)
self.tab_help = ttk.Frame(tab_control)

tab_control.add(self.tab_load, text='Загрузка данных')
tab_control.add(self.tab_analyze, text='Анализ')
tab_control.add(self.tab_database, text='База данных')
tab_control.add(self.tab_help, text='Справка')
tab_control.pack(expand=1, fill="both")

# Вкладка Загрузка данных
load_frame = ttk.Frame(self.tab_load)
load_frame.pack(pady=10, fill='x')
```

```

ttk.Button(load_frame, text="Загрузить исследуемые данные",
command=self.load_spectrum).grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(load_frame, text="Загрузить калибровочную кривую",
command=self.load_calibration_curve).grid(row=1, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

self.label_file = ttk.Label(self.tab_load, text="Файл не выбран")
self.label_file.pack()

# Вкладка Анализ
analyze_frame = ttk.Frame(self.tab_analyze)
analyze_frame.pack(pady=10, fill='x')

ttk.Button(analyze_frame, text="Автоматически обнаружить пики",
command=self.auto_detect_peaks).grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

self.peaks_listbox = tk.Listbox(analyze_frame, selectmode=tk.MULTIPLE, height=10)
self.peaks_listbox.grid(row=1, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

scrollbar = ttk.Scrollbar(analyze_frame, orient="vertical", command=self.peaks_listbox.yview)
scrollbar.grid(row=1, column=1, sticky='ns')

self.peaks_listbox.configure(yscrollcommand=scrollbar.set)

ttk.Button(analyze_frame, text="Фиттинг выбранных пиков",
command=self.fit_selected_peaks).grid(row=2, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Расчитать концентрацию",
command=self.calculate_concentration).grid(row=3, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Расчитать размер наночастиц",
command=self.calculate_size).grid(row=4, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Определить моды резонанса",
command=self.determine_modes).grid(row=5, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Расчет разницы Гауссиан/Лоренциан",
command=self.calculate_fit_difference).grid(row=6, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Задать длину волны лазера",
command=self.set_laser_wavelength).grid(row=7, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

ttk.Button(analyze_frame, text="Выбрать длину волны наночастицы",
command=self.select_nanoparticle_wavelength).grid(row=8, column=0, padx=5, pady=5, sticky='w')

# Вкладка База данных
db_frame = ttk.Frame(self.tab_database)
db_frame.pack(pady=10, fill='x')

ttk.Button(db_frame, text="Добавить эталонный спектр",
command=self.add_reference_spectrum).pack(pady=5)

```

```

ttk.Button(db_frame, text="Просмотреть базу эталонных спектров",
command=self.view_reference_spectra).pack(pady=5)

ttk.Button(db_frame, text="Просмотреть базу материалов",
command=self.view_materials).pack(pady=5)

ttk.Button(db_frame, text="Просмотреть базу спектров", command=self.view_spectra).pack(pady=5)

# Вкладка Справка
help_text = (
    "Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra\n\n"

    "Функции программы:\n"

    "1. Загрузка спектральных данных в различных форматах (CSV, JSON, TXT, DAT, XLS, XLSX).\n"

    "2. Загрузка калибровочной кривой интенсивности.\n"

    "3. Автоматическое обнаружение и отображение 4 самых больших по интенсивности пиков.\n"

    "4. Выбор пиков для фиттинга.\n"

    "5. Фиттинг выбранных пиков с использованием Гауссовых и Лоренцевых функций.\n"

    "6. Расчёт концентрации раствора по закону Бугера-Ламберта-Бера.\n"

    "7. Расчёт размера наночастиц с выбором метода расчёта.\n"

    "8. Определение типов резонанса на основе количества пиков.\n"

    "9. Расчёт и вывод разницы между Гауссиан и Лоренцем для каждого пика.\n"

    "10. Задание длины волны лазера и выделение соответствующего спектра.\n"

    "11. Выбор длины волны наночастицы для определения типа вещества.\n"

    "12. Загрузка и управление эталонными спектрами для идентификации веществ.\n"

    "13. Вывод всех расчетных параметров и использованных формул.\n\n"

    "Инструкция по использованию:\n"

    "1. Загрузите исследуемые спектральные данные в поддерживаемых форматах.\n"

    "2. Загрузите калибровочную кривую интенсивности.\n"

    "3. Перейдите во вкладку 'Анализ' и обнаружьте пики.\n"

    "4. Выберите необходимые пики для фиттинга.\n"

    "5. Выполните фиттинг и расчёты.\n"

    "6. Задайте длину волны лазера для выделения соответствующего спектра.\n"

    "7. Выберите длину волны наночастицы для определения типа вещества.\n"

```

"8. Добавьте эталонные спектры в базу данных для идентификации вещества.\n"

"9. Просматривайте базы данных и выводите расчетные параметры и формулы.\n"

)

```
ttk.Label(self.tab_help, text=help_text, justify="left").pack(pady=10)
```

```
# Область для графика
```

```
self.fig, self.ax = plt.subplots(figsize=(8, 5))
```

```
self.canvas = FigureCanvasTkAgg(self.fig, master=main_frame)
```

```
self.canvas.draw()
```

```
self.canvas.get_tk_widget().pack(side=tk.LEFT, fill=tk.BOTH, expand=True)
```

```
self.canvas.mpl_connect("button_press_event", self.on_click)
```

```
self.canvas.mpl_connect("scroll_event", self.on_zoom)
```

```
# Панель результатов
```

```
results_frame = ttk.Frame(main_frame)
```

```
results_frame.pack(side=tk.RIGHT, fill=tk.BOTH, expand=True)
```

```
self.results_text = tk.Text(results_frame, wrap='word', width=60)
```

```
self.results_text.pack(fill=tk.BOTH, expand=True)
```

```
self.display_formulas()
```

```
def display_formulas(self):
```

```
    """
```

```
    Отображение используемых формул в текстовом поле результатов.
```

```
    """
```

```
    formulas = (
```

```
        "Используемые формулы:\n"
```

```
        "1. Гауссово распределение:\n"
```

```
        "  $I(x) = A * \exp(-(x - x_0)^2 / (2 * \sigma^2))$ \n\n"
```

```
        "2. Лоренцево распределение:\n"
```

```
        "  $I(x) = A * \gamma^2 / ((x - x_0)^2 + \gamma^2)$ \n\n"
```

```
        "3. Закон Бугера-Ламберта-Бера:\n"
```

```
        "  $C = \text{Abs} / (\text{path\_length} * \text{molar\_extinction})$ \n\n"
```

```
        "4. Метод Уоррена:\n"
```

```
        "  $\text{Size} = (0.9 * \text{wavelength}) / (\text{FWHM} * \sqrt{2 * \ln(2)})$ \n\n"
```

```
        "5. Формула Шредера:\n"
```

```

    " Size = (geometry * wavelength) / (FWHM * sqrt(8 * ln(2)))\n"
)
self.results_text.insert(tk.END, formulas)

def load_spectrum(self):
    """
    Загрузка исследуемых спектральных данных.
    """
    file_path = filedialog.askopenfilename(
        filetypes=[
            ("CSV files", "*.csv"),
            ("JSON files", "*.json"),
            ("TXT files", "*.txt"),
            ("DAT files", "*.dat"),
            ("Excel files", "*.xls *.xlsx")
        ]
    )
    if file_path:
        file_format = file_path.split('.')[-1]
        try:
            wavelength, intensity = self.analysis.load_data(file_path, file_format)
            self.current_wavelength = wavelength
            self.current_intensity = intensity
            self.label_file.config(text=f"Загружен файл: {file_path}")
            self.plot_spectrum(wavelength, intensity)
            self.results_text.delete(5.0, tk.END) # Оставляем формулы
            self.results_text.insert(tk.END, "Исследуемые данные загружены.\n")
        except ValueError as e:
            messagebox.showerror("Ошибка загрузки", str(e))

def load_calibration_curve(self):
    """
    Загрузка данных для калибровочной кривой.
    """
    file_path = filedialog.askopenfilename(
        filetypes=[
            ("CSV files", "*.csv"),

```

```

        ("Excel files", "*.xls *.xlsx"),
        ("All files", "*.*")
    ]
)
if file_path:
    file_format = file_path.split('.')[-1]
    try:
        wavelength, intensity = self.analysis.load_data(file_path, file_format)
        self.calibration_curve = (wavelength, intensity)
        # Предполагается, что первое значение - начало отсчета
        if len(intensity) < 2:
            raise ValueError("Калибровочная кривая должна содержать как минимум две точки.")
        self.calibration_path_length = simpledialog.askfloat("Длина пути", "Введите длину пути света в
растворе (см):", initialvalue=1.0)
        self.calibration_molar_extinction = simpledialog.askfloat("Молярный коэффициент экстинкции",
"Введите молярный коэффициент экстинкции (L/(mol·cm)):", initialvalue=1e4)
        if self.calibration_path_length and self.calibration_molar_extinction:
            self.results_text.insert(tk.END, "Калибровочная кривая загружена и параметры сохранены.\n")
    except ValueError as e:
        messagebox.showerror("Ошибка загрузки", str(e))

def plot_spectrum(self, wavelength, intensity):
    """
    Отображение спектра на графике.
    """
    self.analysis.plot_spectrum(self.ax, wavelength, intensity)
    # Если задана длина волны лазера, выделим ее
    if self.laser_wavelength:
        self.ax.axvline(x=self.laser_wavelength, color='red', linestyle='--', label='Laser Wavelength')
    # Если выбрана длина волны наночастицы, выделим ее
    if self.selected_nanoparticle_wavelength:
        self.ax.axvline(x=self.selected_nanoparticle_wavelength, color='green', linestyle='--', label='Nanoparticle
Wavelength')
    self.ax.legend()
    self.canvas.draw()

def auto_detect_peaks(self):
    """

```

Автоматическое обнаружение пиков на спектре.

```

"""
if self.current_wavelength is None or self.current_intensity is None:
    messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")
    return
peaks = self.analysis.auto_detect_peaks(
    self.current_wavelength,
    self.current_intensity,
    height=np.max(self.current_intensity)*0.1,
    distance=20,
    top_n=4
)
if not peaks:
    messagebox.showwarning("Предупреждение", "Не удалось обнаружить пики на спектре.")
    return
self.detected_peaks = peaks
self.update_peaks_listbox()
self.mark_peaks_on_plot()
self.results_text.insert(tk.END, f"Обнаружено {len(peaks)} пиков.\n")

```

```
def update_peaks_listbox(self):
```

```

"""
Обновление списка пиков в интерфейсе.
"""
self.peaks_listbox.delete(0, tk.END)
for idx, peak in enumerate(self.detected_peaks, start=1):
    self.peaks_listbox.insert(tk.END, f"Пик {idx}: {peak[0]:.2f} нм, Интенсивность: {peak[1]:.2f}")

```

```
def mark_peaks_on_plot(self):
```

```

"""
Отметка обнаруженных пиков на графике.
"""
# Удаление предыдущих меток пиков
lines_to_remove = []
for line in self.ax.get_lines():
    if 'Detected Peaks' in line.get_label():
        lines_to_remove.append(line)

```

```

for line in lines_to_remove:
    line.remove()

# Обозначение новых пиков
for peak in self.detected_peaks:
    self.ax.plot(peak[0], peak[1], 'rx', label='Detected Peaks')

# Обновление легенды без дублирования
handles, labels = self.ax.get_legend_handles_labels()
by_label = dict(zip(labels, handles))
self.ax.legend(by_label.values(), by_label.keys())
self.canvas.draw()

def fit_selected_peaks(self):
    """
    Фиттинг выбранных пиков с использованием Гауссовых и Лоренцевых функций.
    """
    selected_indices = self.peaks_listbox.curselection()
    if not selected_indices:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Выберите пики для фиттинга.")
        return
    self.fitted_peaks = []
    for idx in selected_indices:
        peak = self.detected_peaks[idx]
        x0, a = peak
        mask = (self.current_wavelength >= x0 - 20) & (self.current_wavelength <= x0 + 20)
        if not np.any(mask):
            messagebox.showwarning("Предупреждение", f"Нет данных для фиттинга пика на {x0:.2f} нм.")
            continue
        x_fit = self.current_wavelength[mask]
        y_fit = self.current_intensity[mask]
        try:
            # Фиттинг Гауссовой функции
            popt_gauss, _ = curve_fit(gaussian, x_fit, y_fit, p0=[a, x0, 5])
            fitted_gauss = gaussian(x_fit, *popt_gauss)
            self.ax.plot(x_fit, fitted_gauss, 'g--', label='Gaussian Fit')

```



```

# Фиттинг Лоренцевой функции
popt_lorentz, _ = curve_fit(lorentzian, x_fit, y_fit, p0=[a, x0, 5])
fitted_lorentz = lorentzian(x_fit, *popt_lorentz)
self.ax.plot(x_fit, fitted_lorentz, 'm--', label='Lorentzian Fit')

self.fitted_peaks.append({'Gaussian': popt_gauss, 'Lorentzian': popt_lorentz, 'peak_position': x0})
except RuntimeError:
    messagebox.showerror("Ошибка фиттинга", f"Не удалось отфиттить пик на {x0:.2f} нм.")
# Обновление легенды без дублирования
handles, labels = self.ax.get_legend_handles_labels()
by_label = dict(zip(labels, handles))
self.ax.legend(by_label.values(), by_label.keys())
self.canvas.draw()
if self.fitted_peaks:
    messagebox.showinfo("Успех", "Фиттинг выбранных пиков завершён.")
    self.display_calculated_parameters()

def calculate_fit_difference(self):
    """
    Расчёт разницы между Гауссианом и Лоренцевой для всех фиттированных пиков.
    """
    if not self.fitted_peaks:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала выполните фиттинг пиков.")
        return
    differences = []
    for peak in self.fitted_peaks:
        gauss = peak['Gaussian']
        lorentz = peak['Lorentzian']
        # Разница в параметрах
        diff_a = abs(gauss[0] - lorentz[0])
        diff_x0 = abs(gauss[1] - lorentz[1])
        diff_sigma_gamma = abs(gauss[2] - lorentz[2])
        differences.append((peak['peak_position'], diff_a, diff_x0, diff_sigma_gamma))
    # Вывод результатов
    self.results_text.insert(tk.END, "\nРазница между Гауссианом и Лоренцевой:\n")
    for diff in differences:

```

```
self.results_text.insert(tk.END, f"Пик на {diff[0]:.2f} нм:  $\Delta A = \{diff[1]:.2f\}$ ,  $\Delta x_0 = \{diff[2]:.2f\}$ ,  $\Delta \sigma / \gamma = \{diff[3]:.2f\} \backslash n"$ )
```

```
def set_laser_wavelength(self):
```

```
    """
```

```
    Задание длины волны лазера и выделение соответствующего спектра.
```

```
    """
```

```
wavelength = simpledialog.askfloat("Длина волны лазера", "Введите длину волны лазера (нм):")
```

```
if wavelength:
```

```
    self.laser_wavelength = wavelength
```

```
    self.plot_spectrum(self.current_wavelength, self.current_intensity)
```

```
    self.results_text.insert(tk.END, f"Длина волны лазера установлена: {wavelength} нм.\n")
```

```
def select_nanoparticle_wavelength(self):
```

```
    """
```

```
    Выбор длины волны наночастицы для определения типа вещества.
```

```
    """
```

```
wavelength = simpledialog.askfloat("Длина волны наночастицы", "Введите длину волны наночастицы (нм):")
```

```
if wavelength:
```

```
    self.selected_nanoparticle_wavelength = wavelength
```

```
    self.plot_spectrum(self.current_wavelength, self.current_intensity)
```

```
    self.results_text.insert(tk.END, f"Длина волны наночастицы установлена: {wavelength} нм.\n")
```

```
    substance_type = self.analysis.determine_substance(wavelength)
```

```
    self.results_text.insert(tk.END, f"Определённый тип вещества: {substance_type}\n")
```

```
    messagebox.showinfo("Определение вещества", f"Определённый тип вещества: {substance_type}")
```

```
def add_reference_spectrum(self):
```

```
    """
```

```
    Добавление эталонного спектра в базу данных.
```

```
    """
```

```
file_path = filedialog.askopenfilename(
```

```
    filetypes=[
```

```
        ("CSV files", "*.csv"),
```

```
        ("JSON files", "*.json"),
```

```
        ("TXT files", "*.txt"),
```

```
        ("DAT files", "*.dat"),
```

```
        ("Excel files", "*.xls *.xlsx")
```

```

    ]
)
if file_path:
    file_format = file_path.split('.')[-1]
    try:
        wavelength, intensity = self.analysis.load_data(file_path, file_format)
        name = simpledialog.askstring("Имя эталонного спектра", "Введите имя эталонного спектра:")
        category = simpledialog.askstring("Категория", "Введите категорию (Металлы, Полупроводники,
Диэлектрики):")
        if not name or not category:
            messagebox.showerror("Ошибка", "Имя и категория обязательны.")
            return
        self.analysis.add_reference_spectrum(name, category, wavelength, intensity)
        messagebox.showinfo("Успех", "Эталонный спектр успешно добавлен в базу данных.")
    except ValueError as e:
        messagebox.showerror("Ошибка загрузки", str(e))

def view_reference_spectra(self):
    """
    Просмотр всех эталонных спектров в базе данных.
    """
    cursor = self.analysis.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT name, material_type FROM spectra WHERE material_type LIKE 'Эталон %'")
    rows = cursor.fetchall()
    if rows:
        view_window = tk.Toplevel(self.root)
        view_window.title("База эталонных спектров")
        tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Имя эталона', 'Категория'), show='headings')
        tree.heading('Имя эталона', text='Имя эталона')
        tree.heading('Категория', text='Категория')
        for row in rows:
            tree.insert("", tk.END, values=row)
        tree.pack(expand=True, fill='both')
    else:
        messagebox.showinfo("База эталонных спектров", "База данных пуста.")

def view_materials(self):

```

```

"""
Просмотр всех материалов в базе данных.
"""

cursor = self.analysis.conn.cursor()
cursor.execute("SELECT type_name, category, num_peaks, peak_distances FROM material_types")
rows = cursor.fetchall()
if rows:
    view_window = tk.Toplevel(self.root)
    view_window.title("База данных материалов")
    tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Тип материала', 'Категория', 'Количество пиков',
'Расстояния (нм)'), show='headings')
    tree.heading('Тип материала', text='Тип материала')
    tree.heading('Категория', text='Категория')
    tree.heading('Количество пиков', text='Количество пиков')
    tree.heading('Расстояния (нм)', text='Расстояния (нм)')
    for row in rows:
        tree.insert("", tk.END, values=(row[0], row[1], row[2], ', '.join(map(str, row[3]))))
    tree.pack(expand=True, fill='both')
else:
    messagebox.showinfo("База данных материалов", "База данных пуста.")

def view_spectra(self):
    """
    Просмотр всех спектров в базе данных.
    """
    cursor = self.analysis.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT name, material_type FROM spectra")
    rows = cursor.fetchall()
    if rows:
        view_window = tk.Toplevel(self.root)
        view_window.title("База данных спектров")
        tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Имя спектра', 'Тип материала'), show='headings')
        tree.heading('Имя спектра', text='Имя спектра')
        tree.heading('Тип материала', text='Тип материала')
        for row in rows:
            tree.insert("", tk.END, values=row)
        tree.pack(expand=True, fill='both')

```

```

else:
    messagebox.showinfo("База данных спектров", "База данных пуста.")

def save_results(self):
    """
    Сохранение текущего графика.
    """
    if self.fig:
        file_path = filedialog.asksaveasfilename(
            defaulttextextension=".png",
            filetypes=[("PNG files", "*.png"), ("PDF files", "*.pdf"), ("All files", "*.*")]
        )
        if file_path:
            self.fig.savefig(file_path)
            messagebox.showinfo("Успех", f"График сохранён по пути: {file_path}")
        else:
            messagebox.showwarning("Предупреждение", "Нет графика для сохранения.")

def plot_settings(self):
    """
    Открытие окна настроек графика.
    """
    if self.fig:
        settings_window = tk.Toplevel(self.root)
        settings_window.title("Настройки графика")

        ttk.Label(settings_window, text="Цвет карты спектра:").grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5,
            sticky='e')
        color_var = tk.StringVar(value='viridis')
        color_combobox = ttk.Combobox(settings_window, textvariable=color_var, values=plt.colormaps(),
            state='readonly')
        color_combobox.grid(row=0, column=1, padx=5, pady=5)
        color_combobox.set('viridis')

        ttk.Label(settings_window, text="Цвет линии спектра:").grid(row=1, column=0, padx=5, pady=5,
            sticky='e')
        line_color_button = ttk.Button(settings_window, text="Выбрать цвет", command=lambda:
            self.choose_color(line_color_var))

```

```

line_color_button.grid(row=1, column=1, padx=5, pady=5, sticky='w')
line_color_var = tk.StringVar(value='blue')
ttk.Label(settings_window, textvariable=line_color_var).grid(row=1, column=2, padx=5, pady=5,
sticky='w')

ttk.Label(settings_window, text="Стиль линии фиттинга:").grid(row=2, column=0, padx=5, pady=5,
sticky='e')
linestyle_var = tk.StringVar(value='--')
linestyle_combobox = ttk.Combobox(settings_window, textvariable=linestyle_var, values=['-', '--', '-.', ':'],
state='readonly')
linestyle_combobox.grid(row=2, column=1, padx=5, pady=5)
linestyle_combobox.set('--')

ttk.Label(settings_window, text="Формула на графике:").grid(row=3, column=0, padx=5, pady=5,
sticky='e')
formula_var = tk.StringVar()
formula_entry = ttk.Entry(settings_window, textvariable=formula_var, width=40)
formula_entry.grid(row=3, column=1, colspan=2, padx=5, pady=5, sticky='w')

def apply_settings():
    color_map = color_var.get()
    line_color = line_color_var.get()
    line_style = linestyle_var.get()
    self.ax.clear()
    self.analysis.plot_spectrum(self.ax, self.current_wavelength, self.current_intensity,
color_map=color_map, line_color=line_color, line_style=line_style)
    # Отображение пиков и фиттинга
    self.mark_peaks_on_plot()
    if self.fitted_peaks:
        for peak in self.fitted_peaks:
            x_fit = self.current_wavelength[
                (self.current_wavelength >= peak['Lorentzian'][1] - 20) &
                (self.current_wavelength <= peak['Lorentzian'][1] + 20)
            ]
            if len(x_fit) == 0:
                continue
            lorentz = lorentzian(x_fit, *peak['Lorentzian'])
            gaussian_fit = gaussian(x_fit, *peak['Gaussian'])
            self.ax.plot(x_fit, lorentz, 'm' + line_style, label='Lorentzian Fit')

```

```

        self.ax.plot(x_fit, gaussian_fit, 'g' + line_style, label='Gaussian Fit')
# Применение формулы, если задана
if formula_var.get():
    self.ax.text(0.05, 0.95, formula_var.get(), transform=self.ax.transAxes, fontsize=10,
                verticalalignment='top')
if self.laser_wavelength:
    self.ax.axvline(x=self.laser_wavelength, color='red', linestyle='--', label='Laser Wavelength')
if self.selected_nanoparticle_wavelength:
    self.ax.axvline(x=self.selected_nanoparticle_wavelength, color='green', linestyle='--',
label='Nanoparticle Wavelength')
    self.ax.legend()
    self.canvas.draw()
    settings_window.destroy()

    ttk.Button(settings_window, text="Применить", command=apply_settings).grid(row=4, column=0,
columnspan=3, pady=10)
else:
    messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")

def choose_color(self, color_var):
    """
    Выбор цвета пользователем.
    """
    color_code = colorchooser.askcolor(title="Выберите цвет")[1]
    if color_code:
        color_var.set(color_code)

def edit_scales(self):
    """
    Открытие окна для редактирования шкалы графика.
    """
    if not self.current_wavelength or not self.current_intensity:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")
        return
    scale_window = tk.Toplevel(self.root)
    scale_window.title("Редактирование шкалы")

```

```
ttk.Label(scale_window, text="Минимальная длина волны (нм):").grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5, sticky='e')
```

```
min_wavelength_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_xlim()[0])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=min_wavelength_var).grid(row=0, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Label(scale_window, text="Максимальная длина волны (нм):").grid(row=1, column=0, padx=5, pady=5, sticky='e')
```

```
max_wavelength_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_xlim()[1])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=max_wavelength_var).grid(row=1, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Label(scale_window, text="Минимальная интенсивность:").grid(row=2, column=0, padx=5, pady=5, sticky='e')
```

```
min_intensity_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_ylim()[0])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=min_intensity_var).grid(row=2, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Label(scale_window, text="Максимальная интенсивность:").grid(row=3, column=0, padx=5, pady=5, sticky='e')
```

```
max_intensity_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_ylim()[1])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=max_intensity_var).grid(row=3, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
def apply_scales():
```

```
    min_wl = min_wavelength_var.get()
```

```
    max_wl = max_wavelength_var.get()
```

```
    min_int = min_intensity_var.get()
```

```
    max_int = max_intensity_var.get()
```

```
    if min_wl >= max_wl or min_int >= max_int:
```

```
        messagebox.showerror("Ошибка", "Минимальные значения должны быть меньше максимальных.")
```

```
    return
```

```
    self.ax.set_xlim([min_wl, max_wl])
```

```
    self.ax.set_ylim([min_int, max_int])
```

```
    self.canvas.draw()
```

```
    scale_window.destroy()
```

```
ttk.Button(scale_window, text="Применить", command=apply_scales).grid(row=4, column=0, columnspan=2, pady=10)
```

```
def change_color_theme(self):
```

```
    """
```

```
    Изменение цветовой схемы интерфейса.
```



```

"""
theme_window = tk.Toplevel(self.root)
theme_window.title("Регулировка цветовой схемы")

ttk.Label(theme_window, text="Выберите цветовую схему:").pack(padx=10, pady=10)

themes = ['light', 'dark']
theme_var = tk.StringVar(value=self.color_theme)
for theme in themes:
    ttk.Radiobutton(theme_window, text=theme.capitalize(), variable=theme_var,
value=theme).pack(anchor='w', padx=20)

def apply_theme():
    selected_theme = theme_var.get()
    self.color_theme = selected_theme
    style = ttk.Style()
    if selected_theme == 'dark':
        style.theme_use('clam')
        style.configure('.', background='#2e2e2e', foreground='white')
        style.configure('Treeview', background='#3e3e3e', foreground='white', fieldbackground='#3e3e3e')
        style.map('Treeview', background=[('selected', '#5e5e5e')])
        self.root.configure(bg='#2e2e2e')
    else:
        style.theme_use('default')
        style.configure('.', background='SystemButtonFace', foreground='black')
        style.configure('Treeview', background='white', foreground='black', fieldbackground='white')
        style.map('Treeview', background=[('selected', '#cce6ff')])
        self.root.configure(bg='SystemButtonFace')
    self.canvas.getTkWidget().configure(bg=self.root['bg'])
    style.configure('TLabel', background=self.root['bg'], foreground='black' if selected_theme == 'light' else
'white')
    style.configure('TButton', background=self.root['bg'], foreground='black' if selected_theme == 'light'
else 'white')
    style.configure('Treeview.Heading', background='#4a4a4a' if selected_theme == 'dark' else '#f0f0f0',
foreground='white' if selected_theme == 'dark' else 'black')
    theme_window.destroy()

ttk.Button(theme_window, text="Применить", command=apply_theme).pack(pady=10)

```

```

def show_help(self):
    """
    Отображение справочного текста.
    """
    help_text = (
        "Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra\n\n"
        "Функции программы:\n"
        "1. Загрузка спектральных данных в различных форматах (CSV, JSON, TXT, DAT, XLS, XLSX).\n\n"
        "2. Загрузка калибровочной кривой интенсивности.\n\n"
        "3. Автоматическое обнаружение и отображение 4 самых больших по интенсивности пиков.\n\n"
        "4. Выбор пиков для фиттинга.\n\n"
        "5. Фиттинг выбранных пиков с использованием Гауссовых и Лоренцевых функций.\n\n"
        "6. Расчёт концентрации раствора по закону Бугера-Ламберта-Бера.\n\n"
        "7. Расчёт размера наночастиц с выбором метода расчёта.\n\n"
        "8. Определение типов резонанса на основе количества пиков.\n\n"
        "9. Расчёт и вывод разницы между Гауссиан и Лоренцем для каждого пика.\n\n"
        "10. Задание длины волны лазера и выделение соответствующего спектра.\n\n"
        "11. Выбор длины волны наночастицы для определения типа вещества.\n\n"
        "12. Загрузка и управление эталонными спектрами для идентификации веществ.\n\n"
        "13. Вывод всех расчетных параметров и использованных формул.\n\n"
        "Инструкция по использованию:\n\n"
        "1. Загрузите исследуемые спектральные данные в поддерживаемых форматах.\n\n"
        "2. Загрузите калибровочную кривую интенсивности.\n\n"
        "3. Перейдите во вкладку 'Анализ' и обнаружьте пики.\n\n"
        "4. Выберите необходимые пики для фиттинга.\n\n"
        "5. Выполните фиттинг и расчёты.\n\n"
        "6. Задайте длину волны лазера для выделения соответствующего спектра.\n\n"
        "7. Выберите длину волны наночастицы для определения типа вещества.\n\n"
        "8. Добавьте эталонные спектры в базу данных для идентификации вещества.\n\n"
        "9. Просматривайте базы данных и выводите расчетные параметры и формулы.\n\n"
    )
    messagebox.showinfo("Руководство", help_text)

def show_about(self):
    """
    Отображение информации о программе.

```

```

"""
about_text = (
    "Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra\n"
    "Версия 1.0\n\n"
    "Разработано Пагава Л. Л.\n"
    "Для анализа спектральных распределений вынужденного рассеяния Манделъстама-Бриллюина.\n"
    "© 2024"
)
messagebox.showinfo("О программе", about_text)

def display_calculated_parameters(self):
    """
    Вывод всех расчетных параметров в текстовое поле.
    """
    if self.fitted_peaks:
        self.results_text.insert(tk.END, "\nРезультаты анализа:\n")
        for idx, peak in enumerate(self.fitted_peaks, start=1):
            gauss = peak['Gaussian']
            lorentz = peak['Lorentzian']
            self.results_text.insert(tk.END, f"\nПик {idx}: {peak['peak_position']:.2f} нм\n")
            self.results_text.insert(tk.END, f" Гауссиан: A={gauss[0]:.2f}, x0={gauss[1]:.2f}, σ={gauss[2]:.2f}\n")
            self.results_text.insert(tk.END, f" Лоренциан: A={lorentz[0]:.2f}, x0={lorentz[1]:.2f}, γ={lorentz[2]:.2f}\n")
        else:
            self.results_text.insert(tk.END, "\nНет фиттированных пиков.\n")

def calculate_concentration(self):
    """
    Расчёт концентрации раствора по калибровочной кривой.
    """
    if self.calibration_curve is None:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите калибровочную кривую.")
        return
    if self.current_wavelength is None or self.current_intensity is None:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")
        return
    try:

```

```

wavelength_cal, intensity_cal = self.calibration_curve
# Логарифмическая калибровка
absorbance = -np.log10(self.current_intensity / np.max(self.current_intensity))
concentration = self.analysis.calculate_concentration(absorbance, self.calibration_path_length,
self.calibration_molar_extinction)
avg_concentration = np.mean(concentration)
self.results_text.insert(tk.END, f"\nСредняя концентрация наночастиц: {avg_concentration:.4f}
мол/л\n")
messagebox.showinfo("Концентрация наночастиц", f"Средняя концентрация наночастиц:
{avg_concentration:.4f} мол/л")
except Exception as e:
messagebox.showerror("Ошибка расчёта", str(e))

def determine_modes(self):
"""
Определение типов резонанса на основе количества фиттированных пиков.
"""
if not self.fitted_peaks:
messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала выполните фиттинг пиков.")
return
num_fits = len(self.fitted_peaks)
if num_fits == 2:
resonance = "Металлический резонанс (Plasmonic Resonance)"
elif 2 < num_fits <=5:
resonance = "Экситонный резонанс (Excitonic Resonance)"
elif num_fits >5:
resonance = "Смешанный резонанс (Plasmonic и Excitonic)"
else:
resonance = "Неопределено"
self.results_text.insert(tk.END, f"\nТип резонанса: {resonance}\n")
messagebox.showinfo("Тип резонанса", f"Тип резонанса: {resonance}")

def calculate_size(self):
"""
Расчёт размера наночастиц с выбором метода расчёта.
"""
if not self.fitted_peaks:
messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала выполните фиттинг пиков.")

```

```

return

settings_window = tk.Toplevel(self.root)
settings_window.title("Выбор метода расчёта размера наночастиц")

ttk.Label(settings_window, text="Выберите метод расчёта:").grid(row=0, column=0, padx=10, pady=10,
sticky='e')

method_var = tk.StringVar(value='warren')
methods = ['warren', 'scherrer']

method_combobox = ttk.Combobox(settings_window, textvariable=method_var, values=methods,
state='readonly')

method_combobox.grid(row=0, column=1, padx=10, pady=10)
method_combobox.set('warren')

def apply_method():
    method = method_var.get()
    fwhms = []
    for peak in self.fitted_peaks:
        lorentz = peak['Lorentzian']
        gamma = lorentz[2]
        fwhm = 2 * gamma # Для Лоренцианой FWHM = 2 * gamma
        if fwhm > 0:
            fwhms.append(fwhm)
    if not fwhms:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Нет валидных данных для расчёта размера.")
        return
    average_fwhm = np.mean(fwhms)
    try:
        if method == 'scherrer':
            if self.selected_nanoparticle_wavelength is None:
                messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала выберите длину волны наночастицы.")
                return
            size = self.analysis.calculate_nanoparticle_size(average_fwhm, method=method,
wavelength=self.selected_nanoparticle_wavelength)
        else:
            size = self.analysis.calculate_nanoparticle_size(average_fwhm, method=method)
        self.results_text.insert(tk.END, f"\nСредний размер наночастиц ({method.capitalize()} метод):
{size:.2f} нм\n")
        messagebox.showinfo("Размер наночастиц", f"Средний размер наночастиц ({method.capitalize()}
метод): {size:.2f} нм")

```

```

        settings_window.destroy()
    except ValueError as e:
        messagebox.showerror("Ошибка расчёта", str(e))

    ttk.Button(settings_window, text="Применить", command=apply_method).grid(row=1, column=0,
    columnspan=2, pady=10)

def select_nanoparticle_wavelength(self):
    """
    Выбор длины волны наночастицы для определения типа вещества.
    """
    wavelength = simpledialog.askfloat("Длина волны наночастицы", "Введите длину волны наночастицы
    (нм):")
    if wavelength:
        self.selected_nanoparticle_wavelength = wavelength
        self.plot_spectrum(self.current_wavelength, self.current_intensity)
        self.results_text.insert(tk.END, f"Длина волны наночастицы установлена: {wavelength} нм.\n")
        substance_type = self.analysis.determine_substance(wavelength)
        self.results_text.insert(tk.END, f"Определённый тип вещества: {substance_type}\n")
        messagebox.showinfo("Определение вещества", f"Определённый тип вещества: {substance_type}")

def add_reference_spectrum(self):
    """
    Добавление эталонного спектра в базу данных.
    """
    file_path = filedialog.askopenfilename(
        filetypes=[
            ("CSV files", "*.csv"),
            ("JSON files", "*.json"),
            ("TXT files", "*.txt"),
            ("DAT files", "*.dat"),
            ("Excel files", "*.xls *.xlsx")
        ]
    )
    if file_path:
        file_format = file_path.split('.')[-1]
        try:
            wavelength, intensity = self.analysis.load_data(file_path, file_format)

```

```

name = simpledialog.askstring("Имя эталонного спектра", "Введите имя эталонного спектра:")
category = simpledialog.askstring("Категория", "Введите категорию (Металлы, Полупроводники,
Диэлектрики):")
if not name or not category:
    messagebox.showerror("Ошибка", "Имя и категория обязательны.")
    return
self.analysis.add_reference_spectrum(name, category, wavelength, intensity)
messagebox.showinfo("Успех", "Эталонный спектр успешно добавлен в базу данных.")
except ValueError as e:
    messagebox.showerror("Ошибка загрузки", str(e))

def view_reference_spectra(self):
    """
    Просмотр всех эталонных спектров в базе данных.
    """
    cursor = self.analysis.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT name, material_type FROM spectra WHERE material_type LIKE 'Эталон %'")
    rows = cursor.fetchall()
    if rows:
        view_window = tk.Toplevel(self.root)
        view_window.title("База эталонных спектров")
        tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Имя эталона', 'Категория'), show='headings')
        tree.heading('Имя эталона', text='Имя эталона')
        tree.heading('Категория', text='Категория')
        for row in rows:
            tree.insert("", tk.END, values=row)
            tree.pack(expand=True, fill='both')
    else:
        messagebox.showinfo("База эталонных спектров", "База данных пуста.")

def view_materials(self):
    """
    Просмотр всех материалов в базе данных.
    """
    cursor = self.analysis.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT type_name, category, num_peaks, peak_distances FROM material_types")
    rows = cursor.fetchall()

```

```

if rows:
    view_window = tk.Toplevel(self.root)
    view_window.title("База данных материалов")
    tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Тип материала', 'Категория', 'Количество пиков',
'Расстояния (нм)'), show='headings')
    tree.heading('Тип материала', text='Тип материала')
    tree.heading('Категория', text='Категория')
    tree.heading('Количество пиков', text='Количество пиков')
    tree.heading('Расстояния (нм)', text='Расстояния (нм)')
    for row in rows:
        tree.insert("", tk.END, values=(row[0], row[1], row[2], ', '.join(map(str, row[3])))
    tree.pack(expand=True, fill='both')
else:
    messagebox.showinfo("База данных материалов", "База данных пуста.")

```

```

def view_spectra(self):
    """
    Просмотр всех спектров в базе данных.
    """
    cursor = self.analysis.conn.cursor()
    cursor.execute("SELECT name, material_type FROM spectra")
    rows = cursor.fetchall()
    if rows:
        view_window = tk.Toplevel(self.root)
        view_window.title("База данных спектров")
        tree = ttk.Treeview(view_window, columns=('Имя спектра', 'Тип материала'), show='headings')
        tree.heading('Имя спектра', text='Имя спектра')
        tree.heading('Тип материала', text='Тип материала')
        for row in rows:
            tree.insert("", tk.END, values=row)
        tree.pack(expand=True, fill='both')
    else:
        messagebox.showinfo("База данных спектров", "База данных пуста.")

```

```

def save_results(self):
    """
    Сохранение текущего графика.

```



```

"""
if self.fig:
    file_path = filedialog.asksaveasfilename(
        defaultextension=".png",
        filetypes=[("PNG files", "*.png"), ("PDF files", "*.pdf"), ("All files", "*.*")]
    )
    if file_path:
        self.fig.savefig(file_path)
        messagebox.showinfo("Успех", f"График сохранён по пути: {file_path}")
    else:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Нет графика для сохранения.")

def plot_settings(self):
    """
    Открытие окна настроек графика.
    """
    if self.fig:
        settings_window = tk.Toplevel(self.root)
        settings_window.title("Настройки графика")

        ttk.Label(settings_window, text="Цвет карты спектра:").grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5,
            sticky='e')
        color_var = tk.StringVar(value='viridis')
        color_combobox = ttk.Combobox(settings_window, textvariable=color_var, values=plt.colormaps(),
            state='readonly')
        color_combobox.grid(row=0, column=1, padx=5, pady=5)
        color_combobox.set('viridis')

        ttk.Label(settings_window, text="Цвет линии спектра:").grid(row=1, column=0, padx=5, pady=5,
            sticky='e')
        line_color_button = ttk.Button(settings_window, text="Выбрать цвет", command=lambda:
            self.choose_color(line_color_var))
        line_color_button.grid(row=1, column=1, padx=5, pady=5, sticky='w')
        line_color_var = tk.StringVar(value='blue')
        ttk.Label(settings_window, textvariable=line_color_var).grid(row=1, column=2, padx=5, pady=5,
            sticky='w')

        ttk.Label(settings_window, text="Стиль линии фиттинга:").grid(row=2, column=0, padx=5, pady=5,
            sticky='e')

```

```

linestyle_var = tk.StringVar(value='--')

linestyle_combobox = ttk.Combobox(settings_window, textvariable=linestyle_var, values=['-', '--', '-.', ':'],
state='readonly')

linestyle_combobox.grid(row=2, column=1, padx=5, pady=5)

linestyle_combobox.set('--')

ttk.Label(settings_window, text="Формула на графике:").grid(row=3, column=0, padx=5, pady=5,
sticky='e')

formula_var = tk.StringVar()

formula_entry = ttk.Entry(settings_window, textvariable=formula_var, width=40)

formula_entry.grid(row=3, column=1, columnspan=2, padx=5, pady=5, sticky='w')

def apply_settings():
    color_map = color_var.get()

    line_color = line_color_var.get()

    line_style = linestyle_var.get()

    self.ax.clear()

    self.analysis.plot_spectrum(self.ax, self.current_wavelength, self.current_intensity,
color_map=color_map, line_color=line_color, line_style=line_style)

    # Отображение пиков и фиттинга
    self.mark_peaks_on_plot()

    if self.fitted_peaks:
        for peak in self.fitted_peaks:
            x_fit = self.current_wavelength[
                (self.current_wavelength >= peak['Lorentzian'][1] - 20) &
                (self.current_wavelength <= peak['Lorentzian'][1] + 20)
            ]

            if len(x_fit) == 0:
                continue

            lorentz = lorentzian(x_fit, *peak['Lorentzian'])
            gaussian_fit = gaussian(x_fit, *peak['Gaussian'])

            self.ax.plot(x_fit, lorentz, 'm' + line_style, label='Lorentzian Fit')
            self.ax.plot(x_fit, gaussian_fit, 'g' + line_style, label='Gaussian Fit')

    # Применение формулы, если задана
    if formula_var.get():

```

```

self.ax.text(0.05, 0.95, formula_var.get(), transform=self.ax.transAxes, fontsize=10,
             verticalalignment='top')

if self.laser_wavelength:
    self.ax.axvline(x=self.laser_wavelength, color='red', linestyle='--', label='Laser Wavelength')

if self.selected_nanoparticle_wavelength:
    self.ax.axvline(x=self.selected_nanoparticle_wavelength, color='green', linestyle='--',
label='Nanoparticle Wavelength')

self.ax.legend()

self.canvas.draw()

settings_window.destroy()

ttk.Button(settings_window, text="Применить", command=apply_settings).grid(row=4, column=0,
columnspan=3, pady=10)

else:
    messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")

def choose_color(self, color_var):
    """
    Выбор цвета пользователем.
    """
    color_code = colorchooser.askcolor(title="Выберите цвет")[1]
    if color_code:
        color_var.set(color_code)

def edit_scales(self):
    """
    Открытие окна для редактирования шкалы графика.
    """
    if not self.current_wavelength or not self.current_intensity:
        messagebox.showwarning("Предупреждение", "Сначала загрузите спектр.")
    return
    scale_window = tk.Toplevel(self.root)
    scale_window.title("Редактирование шкалы")

```

```
ttk.Label(scale_window, text="Минимальная длина волны (нм):").grid(row=0, column=0, padx=5, pady=5,
sticky='e')
```

```
min_wavelength_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_xlim()[0])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=min_wavelength_var).grid(row=0, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Label(scale_window, text="Максимальная длина волны (нм):").grid(row=1, column=0, padx=5,
pady=5, sticky='e')
```

```
max_wavelength_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_xlim()[1])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=max_wavelength_var).grid(row=1, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Label(scale_window, text="Минимальная интенсивность:").grid(row=2, column=0, padx=5, pady=5,
sticky='e')
```

```
min_intensity_var = tk.DoubleVar(value=self.ax.get_ylim()[0])
```

```
ttk.Entry(scale_window, textvariable=min_intensity_var).grid(row=2, column=1, padx=5, pady=5)
```

```
ttk.Button(scale_window, text="Применить", command=apply_scales).grid(row=4, column=0,
columnspan=2, pady=10)
```

```
def change_color_theme(self):
```

```
    """
```

```
    Изменение цветовой схемы интерфейса.
```

```
    """
```

```
    theme_window = tk.Toplevel(self.root)
```

```
    theme_window.title("Регулировка цветовой схемы")
```

```
    ttk.Label(theme_window, text="Выберите цветовую схему:").pack(padx=10, pady=10)
```

```
    themes = ['light', 'dark']
```

```
    theme_var = tk.StringVar(value=self.color_theme)
```

```
    for theme in themes:
```

```
        ttk.Radiobutton(theme_window, text=theme.capitalize(), variable=theme_var,
value=theme).pack(anchor='w', padx=20)
```

```
def apply_theme():
```

```

selected_theme = theme_var.get()
self.color_theme = selected_theme
style = ttk.Style()
if selected_theme == 'dark':
    style.theme_use('clam')
    style.configure('.', background='#2e2e2e', foreground='white')
    style.configure('Treeview', background='#3e3e3e', foreground='white', fieldbackground='#3e3e3e')
    style.map('Treeview', background=[('selected', '#5e5e5e')])
    self.root.configure(bg='#2e2e2e')
else:
    style.theme_use('default')
    style.configure('.', background='SystemButtonFace', foreground='black')
    style.configure('Treeview', background='white', foreground='black', fieldbackground='white')
    style.map('Treeview', background=[('selected', '#cce6ff')])
    self.root.configure(bg='SystemButtonFace')
self.canvas.get_tk_widget().configure(bg=self.root['bg'])
style.configure('TLabel', background=self.root['bg'], foreground='black' if selected_theme == 'light' else
'white')
style.configure('TButton', background=self.root['bg'], foreground='black' if selected_theme == 'light'
else 'white')
style.configure('Treeview.Heading', background='#4a4a4a' if selected_theme == 'dark' else '#f0f0f0',
foreground='white' if selected_theme == 'dark' else 'black')
theme_window.destroy()

ttk.Button(theme_window, text="Применить", command=apply_theme).pack(pady=10)

def show_help(self):
    """
    Отображение справочного текста.
    """
    help_text = (
        "Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra\n\n"
        "Функции программы:\n"
        "1. Загрузка спектральных данных в различных форматах (CSV, JSON, TXT, DAT, XLS, XLSX).\n"
        "2. Загрузка калибровочной кривой интенсивности.\n"
    )

```

```

"3. Автоматическое обнаружение и отображение 4 самых больших по интенсивности пиков.\n"
"4. Выбор пиков для фиттинга.\n"
"5. Фиттинг выбранных пиков с использованием Гауссовых и Лоренцевых функций.\n"
"6. Расчёт концентрации раствора по закону Бугера-Ламберта-Бера.\n"
"7. Расчёт размера наночастиц с выбором метода расчёта.\n"
"8. Определение типов резонанса на основе количества пиков.\n"
"9. Расчёт и вывод разницы между Гауссиан и Лоренцем для каждого пика.\n"
"10. Задание длины волны лазера и выделение соответствующего спектра.\n"
"11. Выбор длины волны наночастицы для определения типа вещества.\n"
"12. Загрузка и управление эталонными спектрами для идентификации веществ.\n"
"13. Вывод всех расчетных параметров и использованных формул.\n\n"
"Инструкция по использованию:\n"
"1. Загрузите исследуемые спектральные данные в поддерживаемых форматах.\n"
"2. Загрузите калибровочную кривую интенсивности.\n"
"3. Перейдите во вкладку 'Анализ' и обнаружьте пики.\n"
"4. Выберите необходимые пики для фиттинга.\n"
"5. Выполните фиттинг и расчёты.\n"
"6. Задайте длину волны лазера для выделения соответствующего спектра.\n"
"7. Выберите длину волны наночастицы для определения типа вещества.\n"
"8. Добавьте эталонные спектры в базу данных для идентификации вещества.\n"
"9. Просматривайте базы данных и выводите расчетные параметры и формулы.\n"
)
messagebox.showinfo("Руководство", help_text)

def show_about(self):
    """
    Отображение информации о программе.
    """
    about_text = (
        "Analyzer of Mandelstam-Brillouin Spectra\n"
        "Версия 1.0\n"
        "Разработано Пагава Л. Л.\n"
        "Для анализа спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельстама-Бриллюина.\n"
        "© 2024"
    )

```

```

)
messagebox.showinfo("О программе", about_text)

def display_calculated_parameters(self):
    """
    Вывод всех расчетных параметров в текстовое поле.
    """
    if self.fitted_peaks:
        self.results_text.insert(tk.END, "\nРезультаты анализа:\n")
        for idx, peak in enumerate(self.fitted_peaks, start=1):
            gauss = peak['Gaussian']
            lorentz = peak['Lorentzian']
            self.results_text.insert(tk.END, f"\nПик {idx}: {peak['peak_position']:.2f} нм\n")
            self.results_text.insert(tk.END, f" Гауссиан: A={gauss[0]:.2f}, x0={gauss[1]:.2f}, σ={gauss[2]:.2f}\n")
            self.results_text.insert(tk.END, f" Лоренциан: A={lorentz[0]:.2f}, x0={lorentz[1]:.2f},
γ={lorentz[2]:.2f}\n")
        else:
            self.results_text.insert(tk.END, "\nНет фиттированных пиков.\n")

def on_click(self, event):
    """
    Обработка событий кликов для изменения масштаба графика.
    """
    if event.button == 1: # Левая кнопка мыши
        return
    elif event.button == 3: # Правая кнопка мыши
        scale_factor = 1.1
    else:
        scale_factor = 0.9
    xmin, xmax = self.ax.get_xlim()
    ymin, ymax = self.ax.get_ylim()
    xdata = event.xdata
    ydata = event.ydata
    if xdata is None or ydata is None:

```

```

    return

    new_width = (xmax - xmin) * scale_factor
    new_height = (ymax - ymin) * scale_factor
    self.ax.set_xlim([xdata - new_width / 2, xdata + new_width / 2])
    self.ax.set_ylim([ydata - new_height / 2, ydata + new_height / 2])
    self.canvas.draw()

def on_zoom(self, event):
    scale_factor = base_scale
    else:
        scale_factor = 1
    xlim = self.ax.get_xlim()
    ylim = self.ax.get_ylim()
    xdata = event.xdata
    ydata = event.ydata
    if xdata is None or ydata is None:
        return
    new_width = (xlim[1] - xlim[0]) * scale_factor
    new_height = (ylim[1] - ylim[0]) * scale_factor
    self.ax.set_xlim([xdata - new_width / 2, xdata + new_width / 2])
    self.ax.set_ylim([ydata - new_height / 2, ydata + new_height / 2])
    self.canvas.draw()

# Запуск программы
if __name__ == "__main__":
    root = tk.Tk()
    app = SpectralApp(root)
    root.mainloop()

# Закрытие соединения с базой данных при закрытии приложения
app.analysis.conn.close()

```