Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Інститут високих технологій

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол №____засідання кафедри
від “____”_____2021 р.

АНАЛІЗ СПОТВОРЕНЬ СПЕКТРІВ ГІГАНТСЬКОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ТА МЕТОДИ ЇХ ЗАПОБІГАННЯ

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студента напряму підготовки
105 Прикладна фізика та наноматеріали
Саганенка Євгенія Валерійовича

Науковий керівник, д. фіз. – мат. н., проф
Іванісік Анатолій Іванович

Оцінка захисту роботи

_____

Київ 2021 р.

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 44 с., 16 рис., 1 табл., 3 додатки, 15 джерел.

У роботі досліджено вплив наночастинок на максимальний коефіцієт підсилення в залежності від раманівського зсуву за ефекту гігантського раманівського розсіяння. Порівняно підсилення раманівського розсіяння золота, срібла та міді у воді. Досліджено збільшення коефіцієнта підсилення раманівського розсіювання на ділянці спектра де люмінесценція спадає („червоний діапазон”- 600 нм). Мінімізовано спотворення спектрів раманівського розсіювання за використання різних наночастинок. Розглянуті наночастинки благородних металів Ag, Cu, Au. Підібрано пропорційну залежність золота, срібла та міді, яка дає найбільше підсилення та найменші спотворення в області спектру, де люмінесценція спадає.

Ключові слова: РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ, ГІГАНТСЬКЕ РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ, НАНОЧАСТИНКИ

ЗМІСТ

ВСТУП 4

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 6

1.1 Раманівське розсіяння світла 6

1.2 Явище гігантського раманівського розсіяння 8

1.3 Дисперсія середовища 12

1.4 Вхідні дані 16

2. ОБГРУНТУВАННЯ ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ЯВИЩА ГІГАНТСЬКОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ 17

2.1 Вираз для коефіцієнта підсилення 17

2.2 Порівняння ефективності наночастинок різних металів 19

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ 21

3.1 Демонстрація спотворень спектрів гігантського раманівського розсіювання у воді для срібла, золота та міді 21

3.2 Обрахунок максимального коефіцієнт підсилення від раманівського зсуву для наночастинок срібла (Мінімізація спотворень спектрів) 24

3.3 Порівняння результатів для срібла при різних довжинах хвиль 25

3.4 Порівняння результатів для суміші наночастинок срібла, золота та міді . 27

3.5 Підбір найкращої пропорції для суміші наночастинок срібла, золота та міді 28

ВИСНОВКИ 33

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 34

ДОДАТКИ 36

ВСТУП

Спектроскопія раманівського розсіювання - потужний аналітичний метод, який займає важливе місце в інших відомих методах аналізу складу речовин та дослідження будови складних молекул. Різниця в енергії між квантом збудження та квантом світла раманівського розсіювання дорівнює енергетичному зазору між енергетичними підрівнями. Рамановський спектр молекули несе інформацію про переходи між рівнями енергії, тобто інформацію про коливання атомів. Конформаційну перебудову в молекулі можна оцінити за допомогою спектроскопії раманівського розсівання світла. Раманівська спектроскопія - потужний метод аналізу та вивчення складу та структури молекул. Однак реєстрація раманівського розсіювання є двофотонним процесом, який є дуже складним і вимагає технологічно вдосконаленого обладнання та ретельно оптимізованих експериментальних умов. Одним із способів збільшення інтенсивності спектральної лінії є величезне раманівське розсіювання, що демонструється у значному збільшенні (до 10^6 раз) інтенсивності спектральної лінії яке проявляється в молекулах, адсорбованих на поверхні дорогоцінних металів, таких як срібло (Ag), золото (Au) та мідь (Cu). Гігантське раманівське розсіювання дає можливість вивчати стан різних груп на поверхні біологічних макромолекул. Це дозволяє нам реєструвати спектри гігантського раманівського розсіювання при концентраціях, що на 3-4 порядки нижче, ніж раманівське розсіювання, що важливо через обмежену кількість біологічних сполук. В наші дні спектроскопія гігантського раманівського розсіювання стрімко розвивається. Провідний напрямок досліджень стосується пошуку нових і найзручніших систем, в яких будуть повністю реалізовані переваги цього методу (високий коефіцієнт посилення сигналів раманівського розсіювання).

Метою даної роботи був пошук способів вирівнення коефіцієнта підсилення раманівського розсіювання в залежності від раманівського зсуву на ділянці спектра де люмінесценція спадає („червоний діапазон”- 620-700 нм).

Мінімізація спотворення раманівських спектрів за використання різних наночастинок або їх сплавів.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Раманівське розсіяння світла

1926 року в Москві Г.С. Ландерсберг та Л.І.Мандельштейн розпочали експеримент з вивчення розсіяного світла в середовищі. У той же час (1928 рік) індійські вчені Ч. Раман і К.Кришнан провели подібні експерименти. Результати їх дослідів показали, що в разі опромінювання будь-якої речовини світлом, в якої є одна чи кілька основних ліній, то в спектрі розсіяного світла є також інші лінії в яких частоти рівні $\omega' = \omega_0 \pm \Omega$ (ω_0 – частота вимушеного випромінення, ω'-частота світла яке є розсіяним), і розподілені симетрично щодо збуджуючої. Це явище називається ефектом Рамана, і в 1930 р. вчений з Індії був нагороджений Нобелівською премією [1].

Класичне пояснення походження ефекту Рамана базується на впливі молекулярних коливань на дипольний момент цих молекул.

Припустімо, що монохроматична електромагнітна хвиля, яка проходить крізь середовище, змінюється відповідно до закону

$$E = E_0 \sin \omega_0 \tau \tag{1.1}$$

Тоді ця хвиля власним електричним полем створює всередині молекули дипольний момент

$$P = \alpha E_0 \sin \omega_0 \tau \tag{1.2}$$

проте атоми коливаються всередині молекули з певною частотою Ω, відповідно поляризація

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha^0 \cdot \sin \Omega t \tag{1.3}$$

і дипольний момент

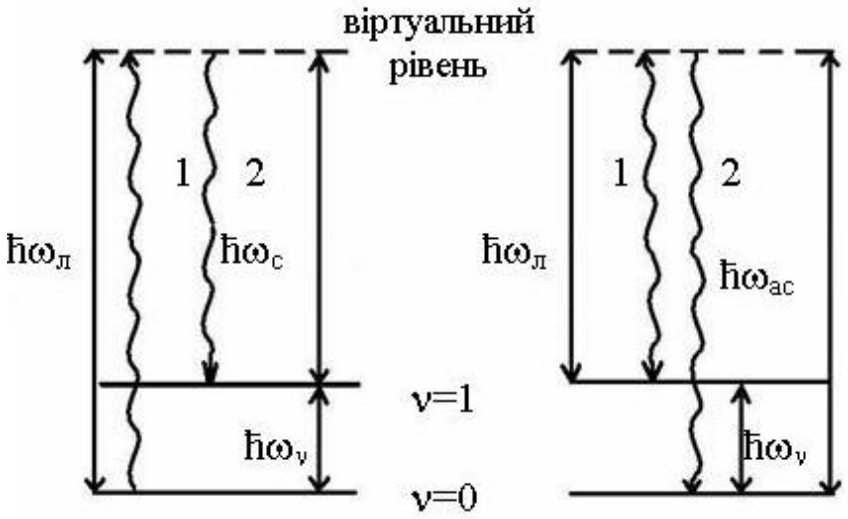
$$P = \alpha_0 E_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha^0 E_0 [\cos(\omega_0 - \Omega)t - \cos(\omega_0 + \Omega)t] \tag{1.4}$$

Тому раманівське розсіяння світла найчастіше пов’язане зі зміною стану коливань молекул. Цей спектр складається із спектральних компонент, розміщених симетрично відносно лінії збудження, яка має частоту ω0. Компонента з частотою ω0 - Ω (червоний або компонента Стокса) відповідає компоненті з частотою ω0 \ + Ω (фіолетовий або антистоксова компонента). Додаткових складових з’являється стільки, скільки є частот коливального спектра, за які відповідають коливальні ступені вільності (3N-3-R), де N-кількість атомів в молекулі, 3- число поступальних ступенів вільності, R-число обертальних ступенів вільності [2]—[3]. Виходячи з цього, якщо вимірювати частоти раманівського розсіювання, можна знайти частоти власних (чи нормальних) коливань молекули, яка з’являється в спектрах раманівського розсіювання світла.

Для того, щоб спостерігати спектр раманівського розсіювання, необхідно сфокусувати інтенсивний пучок на досліджуваному об'єкті. Як джерело світла збудження найчастіше використовуються ртутні лампи, а лазерні промені почали використовуватися з 1960-х років. Світло , яке згенероване лазером фокусується і дістається спектрографа, де спектр піддається реєстрації фотографічним чи фотоелектричним способом [4].

Згідно з квантовою теорією, процес раманівського розсіювання включає дві взаємопов’язані поведінки - поглинання вихідних фотонів та випромінювання фотонів за енергії яка утворюється як результат взаємодії електронів молекули та поля світлової хвилі, що падає [5]. Якщо в результаті цього спостерігається перехід на основний рівень молекули, значить має місце релеївське розсіяння світла при частоті хвилі ω_0, яка падає. Якщо відбувається перехід від основного стану молекули до віртуального збудженого енергетичного рівня, а від віртуального збудженого стану до коливального рівня енергії електрона з коливальною енергією руху $\hbar\omega_{v,}$ то випромінюється квант який має енергію $\hbar\omega_c = \hbar\omega_л - \hbar\omega_v$, іншими словами випромінюється одна зі спектральних ліній стоксівської зони розсіяння. Також є ймовірність переходу

із коливально-електронного рівня молекул на уявний збуджений рівень, а з уявного збудженого рівня можливий перехід на основний рівень в результаті випромінюється квант який має енергію $\hbar\omega_{ac}= \hbar\omega_{л}+ \hbar\omega_{v}$, а значить утворюється одна із антистоксівських компонент [6]. Обговорений механізм енергетичних переходів ілюструється на (рисунок 1.1).



(а) (б)

Рис. 1.1. Схема енергетичного мігрування молекули для стоксових (а), і антистоксових (б) компонент.

Інтенсивність червоних або компонент Стокса набагато вища ніж інтенсивності фіолетових чи антистоксових компонет, так як антистоксівське випромінювання визначається молекулами в збудженому стані. Чим більша величина лінійного зміщення, тим більша різниця спектральної інтенсивності між зоною Стокса та зоною антистокса, і вона може бути зовсім не видима при дуже великому фіолетовому зміщенні компоненти [1]—[3].

1.2 Явище гігантського раманівського розсіяння

Гігантське раманівське розсіювання - це ефект, який збільшує (до 10^6 разів) інтенсивність спектральних ліній в раманівському розсіянні на адсорбованих

молекулах. У іноземній літературі цей ефект зазвичай має назву поверхнево підсиленим (surface-enhanced) раманівським розсіянням. Молекули для спостереження гігантського раманівського розсіювання адсорбують на спеціальних заздалегіть зроблених шороховатих площинах металів (часто це Ag, Au, Cu) або на дрібних (100-1000Å) частинках дорогоцінних металів. Слабкий раманівський ефект(гігантський) можна спостерігати на площинах K, Na, Al, Li [7]—[8].

Механізм величезного раманівського розсіювання до кінця не вивчений. Досліджено, що повне посилення інтенсивності лінії залежить від кількох факторів. Перший, що підсилює до 10^3 разів, стосується збільшення напруженості електричного поля, яке взаємодіє з молекулою поруч поверхні металу. Дане підсилення пояснюється резонансом падаючого чи розсіяного електромагнітного випромінювання із своїм електронним плазмонним коливанням, яке локалізовані поруч шороховатої поверхні металів. Оскільки благородні метали мають високу відбиваючу здатність у видимому світлі області спектру, вони будуть мати посилений ефект на поверхні благородних металів.

Другий фактор стосується зміни поляризуємості молекули та реагуючих з нею наночастинок металу. Дана взаємодія має хімічну природу. Розмір виграшу залежить від природи зв'язку, що утворюється адсорбованою молекулою та металом [9].

Електромагнітне підсилення в гігантському раманівському розсіянні.

Важливим фактором є те, що коли молекула адсорбується на шорсткій металевій поверхні, її специфічність обумовлена тим, що в оптичному діапазоні дійсна частка діелектричної проникності від’ємна. З однієї сторони, через це світлові хвилі можуть не поширюватися і розпадатися в обсязі металу, з іншого боку, поверхневі плазмони (групові коливання вільних електронів) мають змогу збуджуватися в наночастинках металів. Якщо збудження замкнене в приповерхневій області, це поверхневий плазмон. Він може поширюватися

поверхнею кристалічної решітки, а може розташовуватися в області сферичних частинок поблизу поверхні. На гладких металевих поверхнях поверхневі плазмони не взаємодіють із світловими хвилями: вони не можуть бути збуджені цими хвилями, а також не можуть пройти крізь них.

У найпростішому випадку, коли металева поверхня гладка і світло падає по нормалі відносно металу, через інтерференцію падаючої хвилі та відбитої хвилі буде створюватися стояча хвиля з подвоєною напруженістю електричного поля. Для молекул у цих регіонах усі дипольні моменти також будуть подвоєні порівняно з дипольними моментами інших молекул.

Поблизу шорсткої поверхні металу або біля поверхні дрібних металевих частинок утворюється більше світлове поле, розмір якого набагато менше довжини хвилі падаючого світла. Розглянемо невелику сферичну частинку, яку можна використовувати як електродинамічну модель базового горба шорсткої поверхні, де діелектрична проникність $\varepsilon_1(\omega)$ – складова частотно-залежна діелектрична константа для металу.

На поверхні сфери напруженість поля можна визначити так:

$$E_{індуковане} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} E_{лазер} \tag{1.5}$$

ε_2 – діелектрична проникливість навколишнього середовища.

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1'(\omega) + i\varepsilon_1''(\omega) \tag{1.6}$$

де $\varepsilon_1'(\omega)$ і $\varepsilon_1''(\omega)$ – реальная і уявна частинки діелектричної проникності.

У металів існує діапазон, відносно якого дійсна частина діелектричної проникності від`ємна $\varepsilon_1'(\omega) < 0$. В такому випадку за деякої частоти, яка має назву «резонансною» виконують рівність $\varepsilon_1' = -2\varepsilon_2$ та, в результаті, на поверхні

сфери напруженість поля значно збільшується. Цифра «2» у рівнянні (1.5) – це коефіцієнт, який визначається структурою.

Металева куля не тільки посилює поле накачування, а, будучи в полі стокового диполя, також і випромінюване даним диполем поле на частоті Стокса [10]. Це утворює четверту степінь підсилення E^4 раз. Але виходячи з того, що світло розсіяне за ефектом Рамана відрізняється відносно частоти чим падаюче, то загальне підсилення виглядатиме $E^2_{лазер} E^2_{Раманівське}$. Це означає, що лише при малих значеннях зсуву частоти обидва поля можуть резонувати для поверхневих плазмонів. Це пояснює той факт, що інтенсивність лінії зменшується із збільшенням частоти; тоді як плазмон збуджується тільки одним із двох полів. Це посилення відповідає закону збереження енергії. Це означає лише те, що за участю металевих сферичних частинок перехід енергії від хвилі збудження до розсіяної хвилі раманівського розсіювання є більш ефективною, а металеві сферичні частинки відіграють роль приймальної та випромінюючої антен. Даний механізм підсилення, стосується резонансного збільшення локальних полів за умови збудження дипольних коливань електронного газу всередині маленьких металевих частинок, та який являється електромагнітним механізмом підсилення [11].

Хімічне підсилення. Підсилення, яке стосується зміни поляризованості молекул та електронів металу, що взаємодіють з ними має назву «хімічне». Коли молекули сходяться з металевою поверхнею, їх енергетичні рівні енергії енергії будуть розширюватися і зближуватися, а під час адсорбції з’являться нові хімічні зв’язки. Тому утворюється нова молекула з електронним спектром, в якій крім енергетичного рівня вихідної молекули утворюється також новий енергетичний рівень, пов’язаний із перенесенням заряду між молекулою та металом. Цей енергетичний рівень значно розширюється за рахунок взаємодії між електронами в молекулах та металах і називається смугою переносу заряду. Якщо дана смуга досягає видимої області спектру, значить метал-молекулярний комплекс почне резонансно збуджуватись за рахунок випромінювання накачки.

Отже, новоутворені молекули мають резонансну раманівську поляризацію, і інтенсивність раманівського підсилення значно збільшується [12, с. 4732]—[13].

1.3 Дисперсія середовища

За винятком абсолютного вакууму, усі середовища мають дисперсію, тобто кореляцію між показником заломлення електромагнітних хвиль та їх частотою. Завдяки вимушеному коливанню заряджених частинок (електронів та іонів) під дією змінного поля електромагнітних хвиль утворюється дисперсія світла [14]. У класичній теорії Лоренца побудова коливальної системи описується за основи класичних уявлень про рух та законів Ньютона. Всі електрони які входять в атом ми можемо розділити на оптичні електрони і електрони внутрішньої оболонки. В оптичній області спектра на випромінювання та поглинання світла несуть вплив лише оптичні електрони. Природна частота електронів внутрішньої оболонки дуже висока, саме тому їх коливання в полі світлової хвилі майже не збуджуються. Тому в теорії дисперсії ми можемо розглядати тільки оптичні електрони.

Для наочності будемо вважати, що в атомі є лише один оптичний електрон. Класична теорія дисперсії розглядає оптичний електрон як гармонічний осцилятор який затухає, коливання якого можна описати рівнянням:

$$m\ddot{r} = -kr - g\dot{r} + eE \tag{1.7}$$

де m – маса, e – заряд електрона, $-kr$ – квазіпружна повертаюча сила, яка повертає електрон назад в положення рівноваги, $-g\dot{r}$ – сила, аналогічна силі тертя та введена задля врахування поглинання світла, E – напруженість електричного поля, яка діє на сам електрон.

Розділимо (1.5) на m і матимемо:

$$\ddot{r} + \Gamma \dot{r} + \omega^2 r = \frac{e}{m} E \tag{1.8}$$

де $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, $\Gamma = \frac{g}{m}$.

Щодо розсіяння та поглинання світла, атоми та молекули поводяться так, ніби середовище – це сукупність осциляторів з різними власними частотами та коефіцієнтами ослаблення. Ці частоти та коефіцієнти загасання неможливо знайти на основі класичних моделей. У даній теорії їх слід розглядати наче формально введену константу.

Отже рішення рівняння (1.6) буде:

$$r = \frac{e/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{1.9}$$

Атом в електричному полі отримує дипольний момент $p=er=\alpha E$, в якому α – поляризовність атома та яку можна визначити за формулою:

$$\alpha = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{1.10}$$

Припустивши, що N – число атомів в одиниці об`єму, то вектор поляризації середовища отримає вигляд $P=Np=N\alpha E$.

Дисперсійну залежність відносно одного коливання можна знайти з матеріального рівняння $D=E+4\pi P=\varepsilon E$, а значить:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\infty} + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{1.11}$$

де ε^{∞} – діелектрична проникність на безкінечних частотах, $S = f\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}$ – величина без розмірності, яка дає характеристику силі взаємодії між

осцилятором та електромагнітною хвилею, введемо назву для неї «приведена сила осцилятора», f – сила осцилятора, $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}$ – плазмова частота, Γ – стала загасання.

Потужність генератора – величина без розміру, за допомогою якої можна виразити ймовірність квантових переходів в процесах випромінювання, фото поглинання та кулонівського збудження атомних, молекулярних або ядерних систем. Використовуючи потужність генератора, є змога виявити можливість спонтанного і вимушеного поглинання, а також випромінювання світла, поляризованість атома, ширину енергетичного рівня та спектральні лінії. Вона використовується задля описування дипольних електричних та магнітних випромінювань.

Ширина спектральної лінії – це ступінь немонохроматичності даної спектральної лінії. Можна думати про це як про ширину, при якій різниця частот відповідає зменшенню інтенсивності вдвічі (саме тому вона ще має назву «напівширина спектральної лінії»). З (1.11) можна спостерігати, що діелектрична проникність має залежність від частоти та *ε(ω)* є комплексною величиною, так як ми враховували поглинання світла.

Введемо комплексний показник заломлення:

$$\sqrt{\varepsilon} = n + ik \tag{1.12}$$

де n – дійсний показник заломлення, k – коефіцієнт екстинції, який характеризує затухання.

Взявши в квадрат (1.12) та підставивши результати до (1.10) отримаємо:

$$n^2 + k^2 = 1 + 4\pi \frac{S\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma^2}(\omega_0^2 - \omega^2) \tag{1.13}$$

$$n \cdot k = 4\pi \frac{S\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma^2}\omega\Gamma \qquad (1.14)$$

Ці співвідношення виражають показники заломлення n і затухання k як функцію частоти ω (рисунок 1.2) [15].

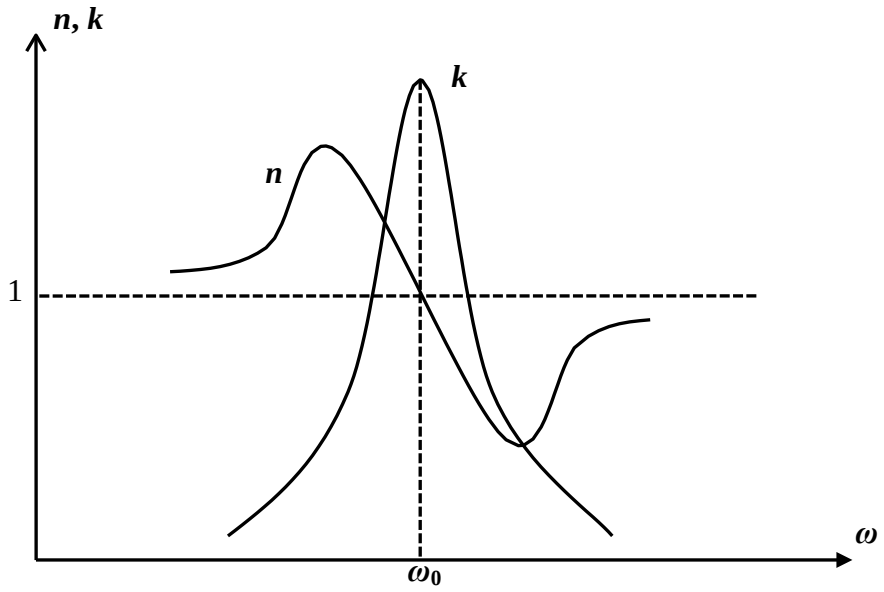


Рис. 1.2. Зв'язок між показником заломлення та коефіцієнтом поглинання від частоти.

1.4 Вхідні дані

З роботи P. B. Jonson і R. W. Christy “Optical constants of the noble metals” [12, с. 4374], де науковці проводили аналіз даних з точки зору комплексного показника заломлення ñ = n + ik, ними були отримані наступні дані (Таблиця 1.1), які були взяті нами за основу досліджень :

Таблиця 1.1

Оптичні константи для міді, срібла та золота, а також приблизні похибки в n та k, де n і k - показники заломлення : n - дійсна чистина, k - уявна частина, Δn і Δk – відповідні похибки

	Copper		Silver		Gold		Error	
eV	n	k	n	k	n	k	Δn	Δk
0.64	1.09	13.43	0.24	14.08	0.92	13.78	±0.18	±0.65
0.77	0.76	11.12	0.15	11.85	0.56	11.21	±0.08	±0.30
0.89	0.60	9.439	0.13	10.10	0.43	9.519	±0.06	±0.17
1.02	0.48	8.245	0.09	8.828	0.35	8.145	±0.04	±0.10
1.14	0.36	7.217	0.04	7.795	0.27	7.150	±0.03	±0.07
1.26	0.32	6.421	0.04	6.992	0.22	6.350	±0.02	±0.05
1.39	0.30	5.768	0.04	6.312	0.17	5.663	±0.02	±0.03
1.51	0.26	5.180	0.04	5.727	0.16	5.083	±0.02	±0.025
1.64	0.24	4.665	0.03	5.242	0.14	4.542	±0.02	±0.015
1.76	0.21	4.205	0.04	4.838	0.13	4.103	±0.02	±0.010
1.88	0.22	3.747	0.05	4.483	0.14	3.697	±0.02	±0.007
2.01	0.30	3.205	0.06	4.152	0.21	3.272	±0.02	±0.007
2.13	0.70	2.704	0.05	3.858	0.29	2.863	±0.02	±0.007
2.26	1.02	2.577	0.06	3.586	0.43	2.455	±0.02	±0.007
2.38	1.18	2.608	0.05	3.324	0.62	2.081	±0.02	±0.007
2.50	1.22	2.564	0.05	3.093	1.04	1.833	±0.02	±0.007
2.63	1.25	2.483	0.05	2.869	1.31	1.849	±0.02	±0.007
2.75	1.24	2.397	0.04	2.657	1.38	1.914	±0.02	±0.007
2.88	1.25	2.305	0.04	2.462	1.45	1.948	±0.02	±0.007
3.00	1.28	2.207	0.05	2.275	1.46	1.958	±0.02	±0.007
3.12	1.32	2.116	0.05	2.070	1.47	1.952	±0.02	±0.007
3.25	1.33	2.045	0.05	1.864	1.46	1.933	±0.02	±0.007
3.37	1.36	1.975	0.07	1.657	1.48	1.895	±0.02	±0.007
3.50	1.37	1.916	0.10	1.419	1.50	1.866	±0.02	±0.007
3.62	1.36	1.864	0.14	1.142	1.48	1.871	±0.02	±0.007
3.74	1.34	1.821	0.17	0.829	1.48	1.883	±0.02	±0.007
3.87	1.38	1.783	0.81	0.392	1.54	1.898	±0.02	±0.007
3.99	1.38	1.729	1.13	0.616	1.53	1.893	±0.02	±0.007
4.12	1.40	1.679	1.34	0.964	1.53	1.889	±0.02	±0.007
4.24	1.42	1.633	1.39	1.161	1.49	1.878	±0.02	±0.007
4.36	1.45	1.633	1.41	1.264	1.47	1.869	±0.02	±0.007
4.49	1.46	1.646	1.41	1.331	1.43	1.847	±0.02	±0.007
4.61	1.45	1.668	1.38	1.372	1.38	1.803	±0.02	±0.007
4.74	1.41	1.691	1.35	1.387	1.35	1.749	±0.02	±0.007
4.86	1.41	1.741	1.33	1.393	1.33	1.688	±0.02	±0.007
4.98	1.37	1.783	1.31	1.389	1.33	1.631	±0.02	±0.007
5.11	1.34	1.799	1.30	1.378	1.32	1.577	±0.02	±0.007
5.23	1.28	1.802	1.28	1.367	1.32	1.536	±0.02	±0.007
5.36	1.23	1.792	1.28	1.357	1.30	1.497	±0.02	±0.007
5.48	1.18	1.768	1.26	1.344	1.31	1.460	±0.02	±0.007
5.60	1.13	1.737	1.25	1.342	1.30	1.427	±0.02	±0.007
5.73	1.08	1.699	1.22	1.336	1.30	1.387	±0.02	±0.007
5.85	1.04	1.651	1.20	1.325	1.30	1.350	±0.02	±0.007
5.98	1.01	1.599	1.18	1.312	1.30	1.304	±0.02	±0.007
6.10	0.99	1.550	1.15	1.296	1.33	1.277	±0.02	±0.007
6.22	0.98	1.493	1.14	1.277	1.33	1.251	±0.02	±0.007
6.35	0.97	1.440	1.12	1.255	1.34	1.226	±0.02	±0.007
6.47	0.95	1.388	1.10	1.232	1.32	1.203	±0.02	±0.007
6.60	0.94	1.337	1.07	1.212	1.28	1.188	±0.02	±0.007

2. ОБГРУНТУВАННЯ ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ЯВИЩА ГІГАНТСЬКОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ

2.1 Вираз для коефіцієнта підсилення

До розгляду візьмемо поле рівномірно поляризованої сфери (рисунок 2.1) [15]. Перед поляризацією в сфери була однорідна суміш додатних та від'ємних зарядів з об'ємною густиною $+\rho$, $-\rho$. Змістимо всі додатні заряди по відношенню до від'ємних на одну і таку ж саму відстань δl.

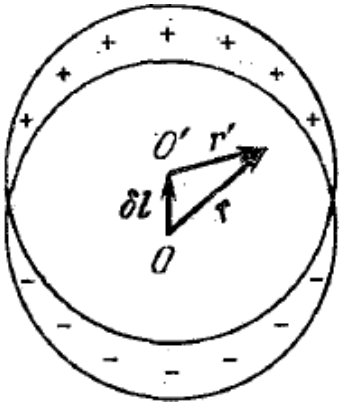


Рис. 2.1. Рівномірно поляризована сфера.

Гігантське раманівське розсіяння виникає через резонансне збільшення локального (діючого на адсорбовану молекулу) світлового поля, котре виникає у системі поруч розміщених субмікроскопічних частинок рідкісних металів, отже $E_{лок} = E_0 + E$.

Поле у середині рівномірно поляризованої сфери буде залежити від зовнішнього поля E_0, його задають співвідношенням:

$$E = E_0 - \frac{4}{3}\pi P \tag{2.1}$$

Вектор поляризації $P=\alpha E$, саме тому підставивши у (2.1), маємо співвідношення між зовнішнім та внутрішнім полями:

$$(1+\frac{4}{3}\pi\alpha)E = E_0 \tag{2.2}$$

Також можна представити як

$$E = \frac{3}{\varepsilon + 2} E_0 \tag{2.3}$$

із формули $\varepsilon=1+4\pi\alpha$ отримуємо α та, використовуючи (2.3), підставимо до вектору поляризації:

$$P = \alpha E = \frac{3\alpha}{\varepsilon + 2} E_0 = \frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0 \tag{2.4}$$

Сфера із радіусом a у зовнішньому однорідному полі E_0 отримує дипольний момент $p=PV$, у якому V – об`єм.

$$p = a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0 \tag{2.5}$$

На границі для $\cos\theta = 1,\ \vec{P} \| \vec{r}$ і $a = r$:

$$|E| = \frac{4\pi}{3} r^3 [\frac{3P}{r^3} - \frac{P}{r^3}] = \frac{3p}{r^3} - \frac{p}{r^3} = \frac{2p}{r^3}$$

$$|\vec{E}| = \frac{1}{r^3} 2r^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0 = 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0$$

Варто врахувати те, що внутрішнє поле залежить від зовнішнього:

$$E = 2\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 \qquad (2.6)$$

де ε_1 – діелектрична проникність металу, ε_2 – діелектрична проникність середовища.

Підставивши отримане до локального поля:

$$E_{лок} = E_0 + 2\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 = (1 + 2\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}) E_0 \qquad (2.7)$$

Позначимо $G_1 = (1 + 2\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2})$ – підсилення поля накачки. Загалом підсилення буде складатись із добутку підсилення поля накачки G_1 та підсилення поля накачки на раманівській частоті G_2. Отже:

$$G = |G_1 * G_2|^2 = |(1 + 2\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2})(1 + 2\frac{\varepsilon_1' - \varepsilon_2'}{\varepsilon_1' + 2\varepsilon_2'})|^2 \qquad (2.8)$$

Діелектрична проникність $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, в свою чергу $\varepsilon' = n^2 - k^2$, $\varepsilon'' = 2nk$, де n і k – показники заломлення виміряні Джонсоном та Крісті[12].

2.2 Порівняння ефективності наночастинок різних металів

Срібло часто використовують у багатьох дослідженнях ГКР, також воно представляє особливий інтерес через те, що у відповідній області довжин хвиль проявляє ефект підсилення сигналів непружного розсіяння. З поміж інших металів найкращі результати за результатами досліджень є саме у наночастинок Ag.

Для визначення зміни підсилення від діелектричної проникності були побудовані залежності (рисунок 2.2).

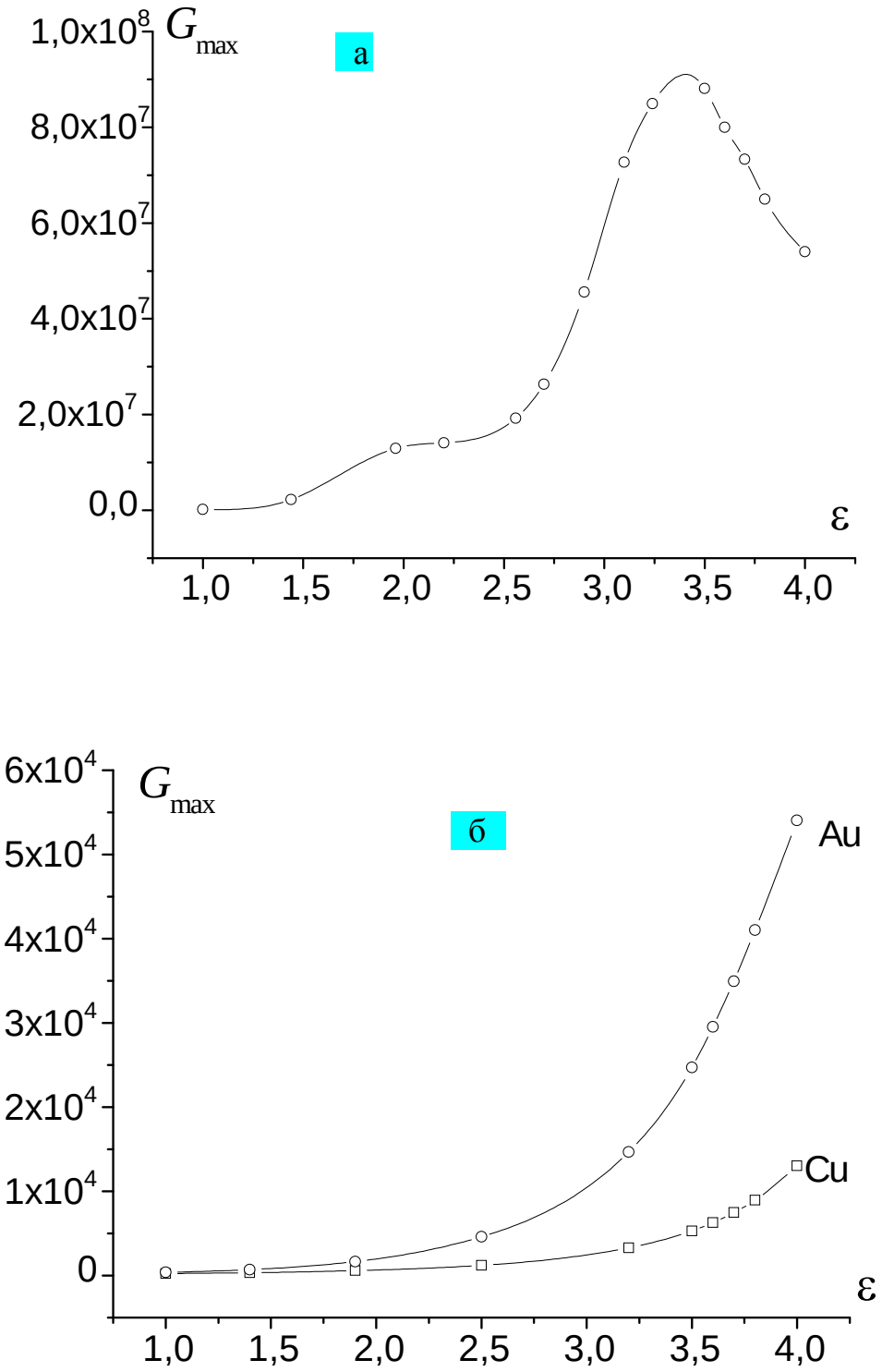


Рис. 2.2. Залежність підсилення від зміни діелектричної проникності середовища для: а – Ag; б – Au, Cu.

Зі збільшенням діелектричної проникності середовища підсилення ліній комбінаційного розсіювання для різних частинок металів збільшується. Суттєве підсилення спостерігається для частинок срібла.

Отже, з поміж досліджених металів найефективнішим за результатами теоретичних розрахунків виявляється срібло, тому саме його слід використовувати для суттєвого збільшення підсилення ліній ГКР.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Демонстрація спотворень спектрів гігантського раманівського розсіювання у воді для срібла, золота та міді

В даній частині роботи було продемонстровано спотворення спектрів гігантського раманівського розсіювання у воді за окремого використання наночастинок срібла, золота та міді. На основі інформації з таблиць (Додатки А, Б, В), в яких подається розрахункові дані залежності коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі збуджуючого випромінювання (λ_L) для раманівських зсувів (dw), що показали найбільше підсилення, було побудовано графіки (рисунки 3.1, 3.2, 3.3), які ілюструють дану залежність.

Виходячи з даних отриманих з таблиць видно, що максимальна нерівномірність підсилення по спектру (спотворення) досягається:

1) Для срібла за довжини хвилі збуджуючого випромінювання в 367 нм (ультрафіолетова область спектру) і дорівнює $1{,}339 \cdot 10^6$.

2) Для золота за довжини хвилі збуджуючого випромінювання в 533 нм (зелена область спектру) і дорівнює 629,491.
3) Для міді за довжини хвилі збуджуючого випромінювання в 586 нм (жовта область спектру) і дорівнює 301,054.

При цьому згідно з графіками найбільший коефіцієнт підсилення досягається за раманівського зсуву:

1) Для срібла – 10 $см^{-1}$
2) Для золота – 100 $см^{-1}$
3) Для міді – 100 $см^{-1}$

Також, виходячи з графіка для срібла, можна спостерігати значне підсилення спектрів саме в зоні люмінісценсії (~400нм), зменшення максимального коефіцієнта підсилення у необхідній нам зоні спектру (600нм). Проте саме в червоній зоні спектру срібло показує найбільшу мінімізацію спотворень. Відносно золота та міді можна спостерігати значне підсилення (спотворення) саме в необхідній нам червоній зоні, через це можна зробити припущення, що створення пропорційної суміші частинок дасть бажаний результат.

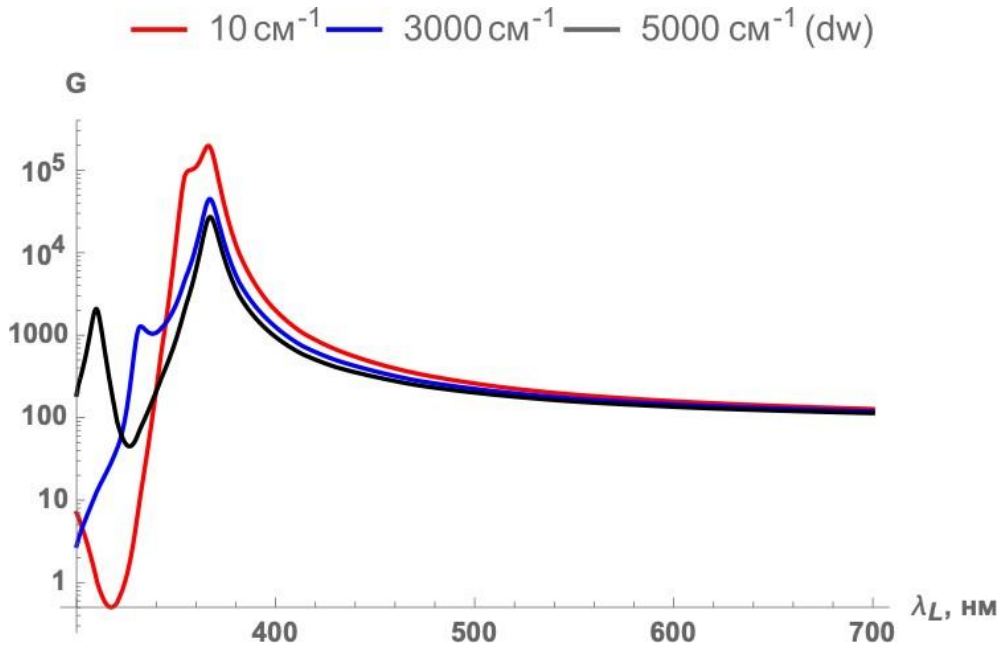


Рис. 3.1. Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі збуджуючого випромінювання (λ_L) за раманівського зсуву (dw) в 10 $см^{-1}$, 3000 $см^{-1}$ та 5000 $см^{-1}$. Ілюстрація спотворення спектру за використання наночастинок срібла.

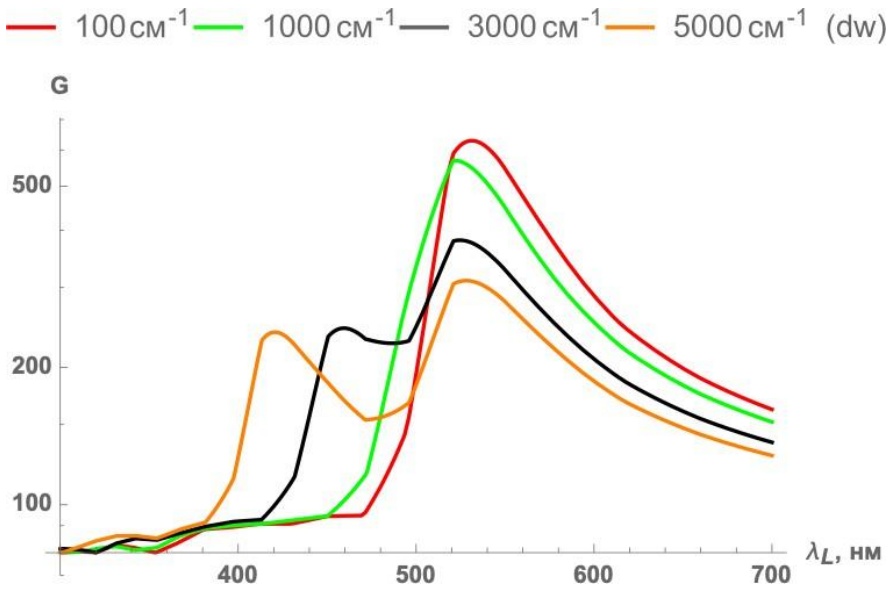


Рис. 3.2. Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі збуджуючого випромінювання (λ_L) за раманівського зсуву (dw) в 100 $см^{-1}$, 1000 $см^{-1}$, 3000 $см^{-1}$ та 5000 $см^{-1}$. Ілюстрація спотворення спектру за використання наночастинок золота.

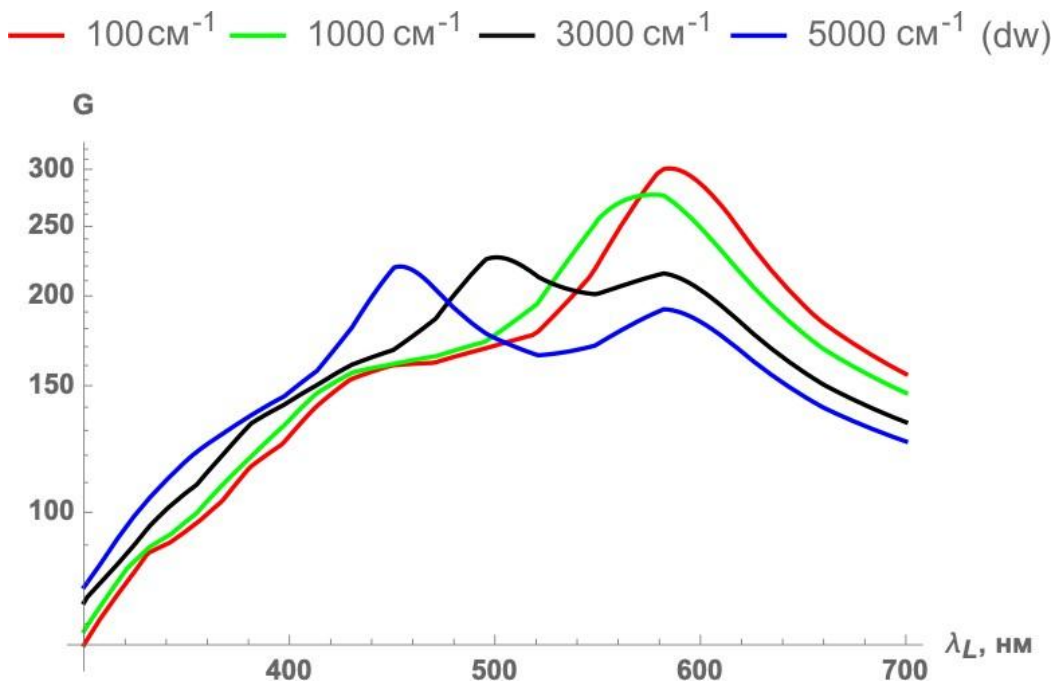


Рис. 3.3. Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі збуджуючого випромінювання (λ_L) за раманівського зсуву (dw) в 100 $см^{-1}$, 1000 $см^{-1}$, 3000 $см^{-1}$ та 5000 $см^{-1}$. Ілюстрація спотворення спектру за використання наночастинок міді.

3.2 Обрахунок максимального коефіцієнт підсилення від раманівського зсуву для наночастинок срібла (Мінімізація спотворень спектрів)

В даній частині роботи було розглянуто залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від раманівського зсуву (dw), де за основу було взято довжину хвилі лазера 550 нм (жовта область спектру). Експеремент проводився із зміною кроку раманівського зсуву від 100 нм до 2000 нм. Досліджуваним матеріалом в цьому експеременті було срібло.

З графіка нижче (рисунок 3.4) можна спостерігати, що за сталої довжини хвилі збудження лазером 550 нм максимальний коефіцієнт підсилення (G) буде рівний приблизно $1.2 \cdot 10^6$. Аналізуючи графік, чітко видно, що для даної довжини хвилі збудження збільшення коефіцієнта раманівського зсуву дає

менший показник максимального коефіцієнта підсилення, це говорить нам про те, що в даному випадку для отримання найбільшого підсилення слід використовувати незначний коефіцієнт dw. Це дає змогу зробити висновки, що наночастинки срібла, як досліджувальний матеріал, дають досить сильний коефіцієнт підсилення, проте для отримання максильного коефіцієнта підсилення, варто дослідити різні довжини хвиль збудження лазером.

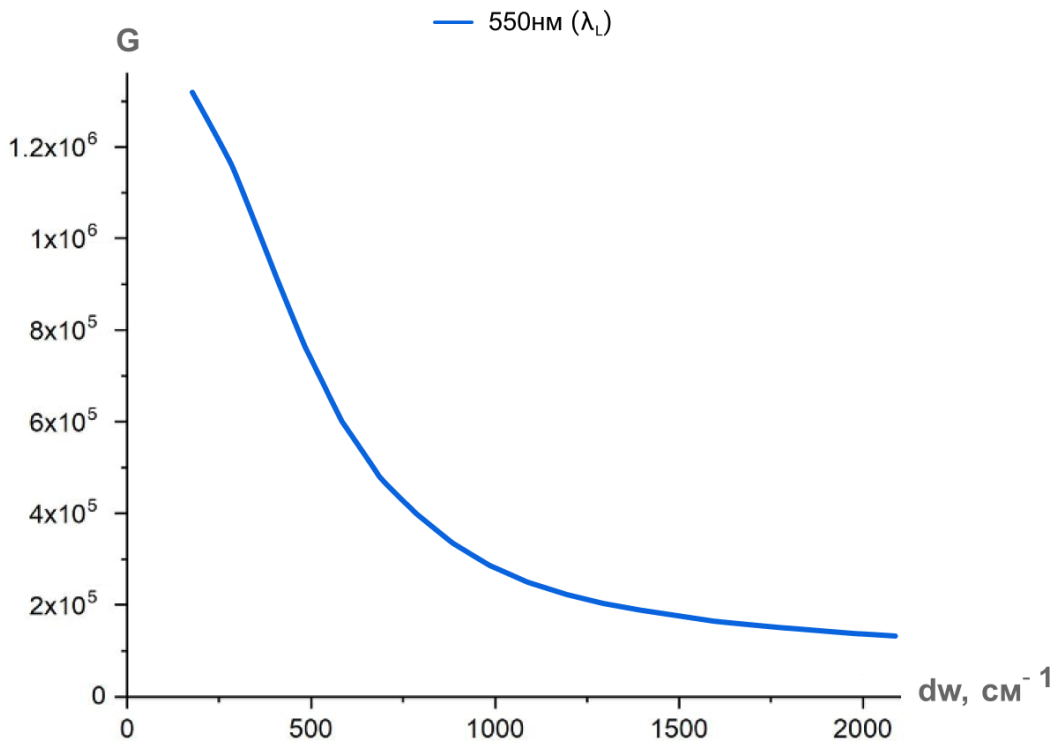


Рис. 3.4. Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від раманівського зсуву (dw) за сталої довжини хвилі збудження лазером (λ_L) в 550 нм. Було розглянуто крок зсуву 100-2000 $см^{-1}$ за використання наночастинок срібла.

3.3 Порівняння результатів для срібла при різних довжинах хвиль

В даній частині роботи було порівняно результати вимірів залежності максимального коефіцієнта підсилення (G) від раманівського зсуву (dw) за

різних довжин хвиль збудження лазером (300-700 нм). В даному експеременті досліджувальним матеріалом було срібло.

З графіка нижче (рисунок 3.5) можна спостерігати, що найбільше (близько $3 \cdot 10^6$) підсилення спектрів раманівського розсіювання за ефекту гігантського раманівського розсіювання в фіолетовій області спектра (400 нм). Також варто звернути увагу, що стабільне підсилення ($1.25 \cdot 10^6$) на всій довжині раманівського зсуву (dw) можна спостерігати в червоному діапазоні (700 нм) та ближньму червоному діапазоні (600 нм). Це дає змогу зробити висновки, що в необхідній нам червоній області спектру, за рамівського зсуву, можна спостерігати майже однакове підсилення раманівських спектрів, та несуттєві спотворення, які можуть не враховуватись.

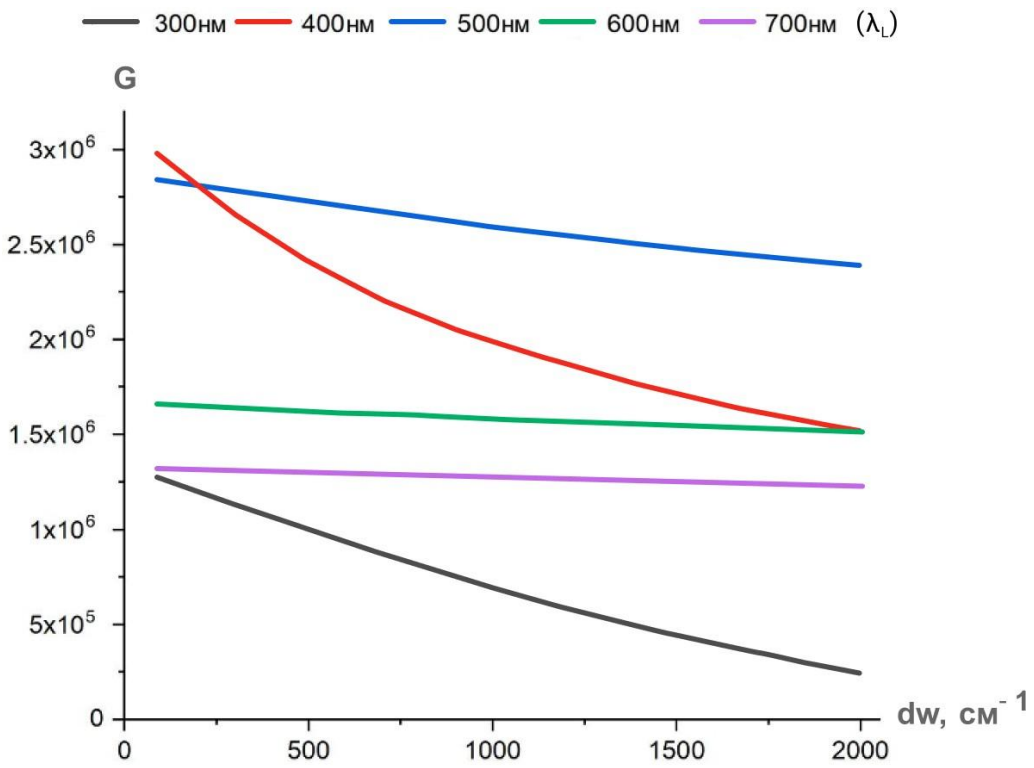


Рис. 3.5. Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від раманівського зсуву (dw) при фіксованих довжин хвиль (λ_L) в 300-700 нм для срібла

3.4 Порівняння результатів для суміші наночастинок срібла, золота та міді

В даній частині роботи було проведено порівняння результатів при дослідженні максимального коефіцієнта підсилення (G) за довжини хвилі лазера 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм та 700 нм в діапазоні раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. Використовувалась пропорція суміші металів – 0.9 : 0.05 : 0.05, де 0.9 – срібло, 0.05 – золото, 0.05 – мідь.

З графіка (рисунок 3.6) можна спостерігати, що поєднання наночастинок срібла, золота та міді значно зменшує нерівномірність підсилення по спектру (спотворення) в червоній області видимого діапазону та збільшує коефіцієнт підсилення. Саме золото та мідь дає змогу отримати порівняно значний приріст до максимального коефіцієнта підсилення раманівських спектрів і несуттєве їх спотворення. Виходячи з цього, наступною метою є підбір найкращої пропорції суміші золота срібла та міді, для отримання найменших спотворень в червоній області спекту.

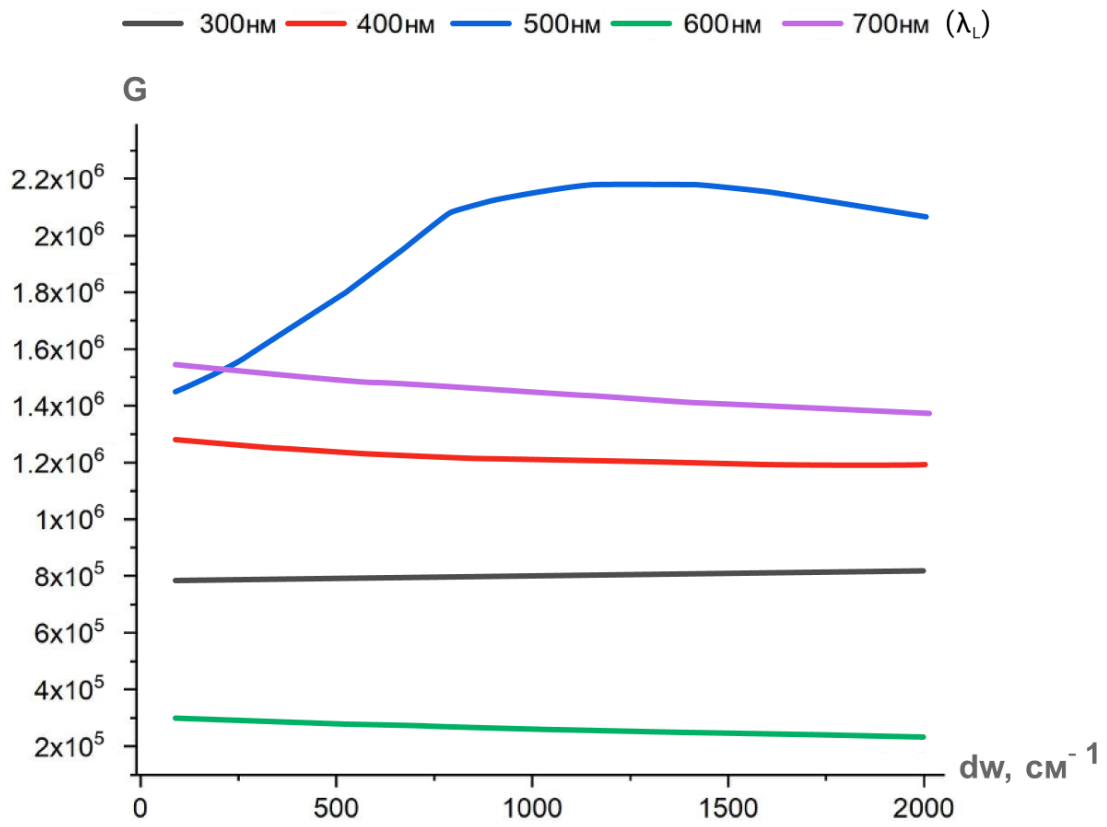


Рис. 3.6. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) за довжин хвиль (λ_L) збудження лазером 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм. В діапазоні раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. Пропорція суміші: Срібло: 0.9, Золото: 0.05, Мідь: 0.05.

3.5 Підбір найкращої пропорції для суміші наночастинок срібла, золота та міді

В даній частині роботи ключовою метою було підбір найкращих пропорцій наночастинок срібла, золота та міді, для отримання найбільшого коефіцієнта підсилення, (G) по відношенню до раманівського зсуву саме на сталих довжинах хвиль (λ_L) збудження лазером. Це було вибрано для найбільш коректного усвідомлення найкращої пропорційної суміші частинок.

З графіків (малюнки 3.7, 3.8, 3.9, 3.10), де ілюструється залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від раманівського зсуву (dw) за сталих довжин хвиль підсилення лазером (λ_L) в 300нм, 400нм, 500нм, 600нм, 700нм в пропорційних залежностях золота, срібла та міді можна спостерігати, що найкращим поєданням в пропорційній залежності благородних металів, є саме пропорція срібло: 0.9, золото: 0.05, мідь: 0.05, де максимальний коефіцієнт підсилення майже не змінювався на всій довжині раманівського зсуву і був рівний приблизно 380. Слід зазначити, що в даному досліді розглядались сталі частоти підсилення лазером для найбільш коректного порівняння пропорцій.

На графіку (малюнок 3.11), де проілюстровано максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100 $см^{-1}$ та 1000 $см^{-1}$. За хвилі (λ_L) збудження лазером 600 нм. На якому : “A” – срібло, “C” – мідь, “G” – золото, число поруч – частка в пропорції. Для найбільшої наочності було обрано для порівняння два раманівських зсува на початку та середині діапазону вимірів. З графіка можна чітко спостерігати, що саме пропорція срібло: 0.9, золото: 0.05, мідь: 0.05 дає найбільший коефіцієнт підсилення та, як результат, буде найкращою для використання.

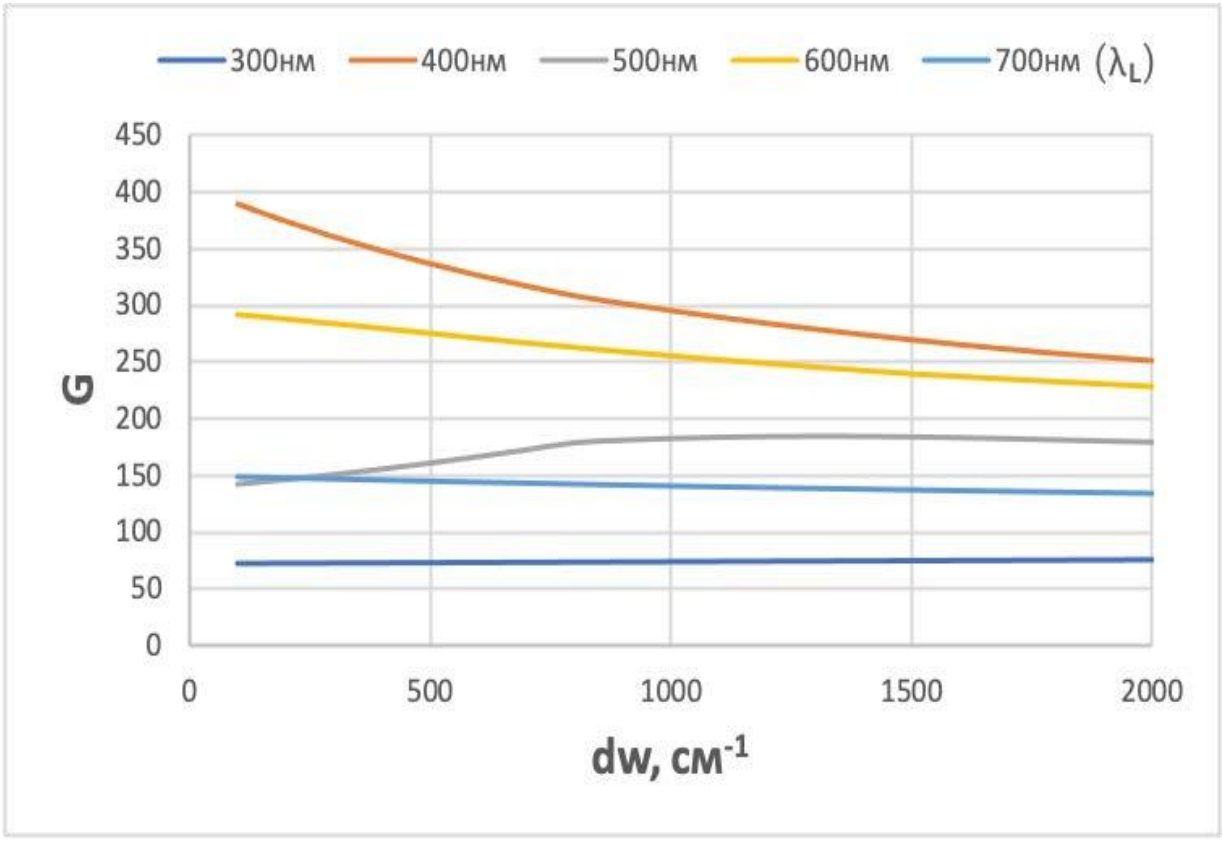


Рис. 3.7. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. За хвиль (λ_L) збудження лазером 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм. Пропорція суміші: Срібло: 0.1, Золото: 0.3, Мідь: 0.6.

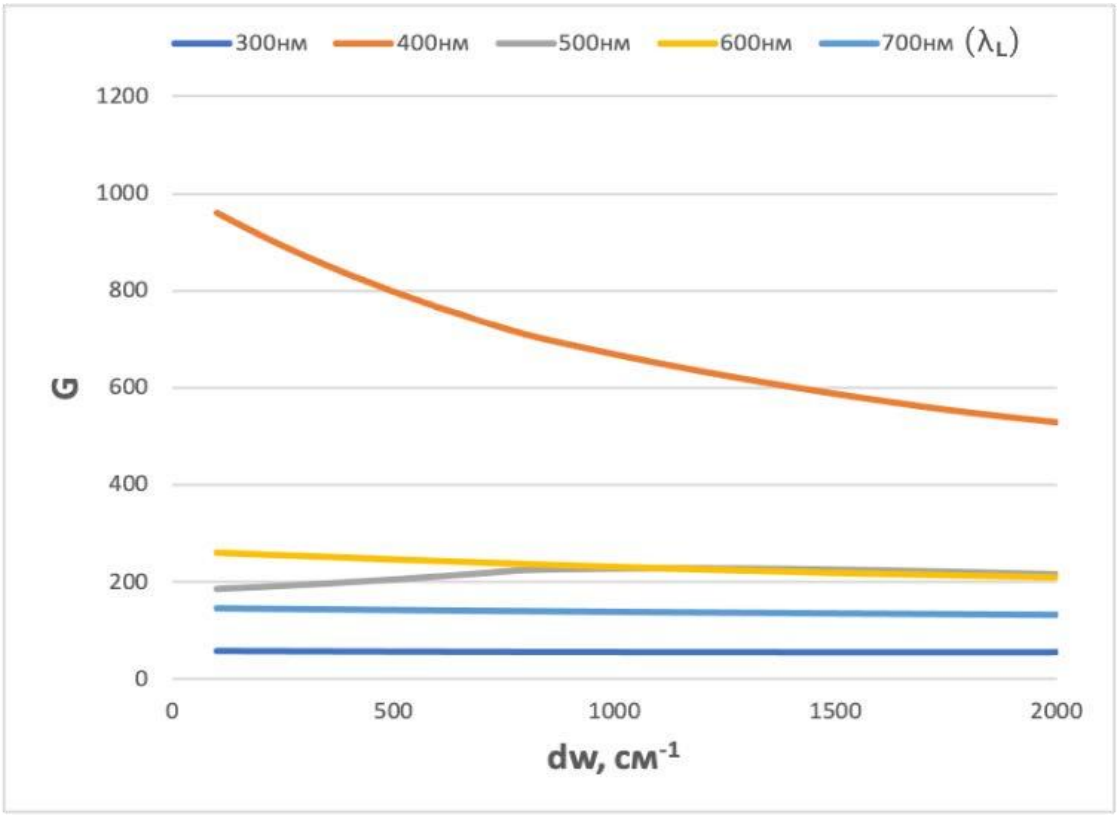


Рис. 3.8. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. За хвиль (λ_L) збудження лазером 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм. Пропорція суміші: Срібло: 0.3, Золото: 0.35, Мідь: 0.35.

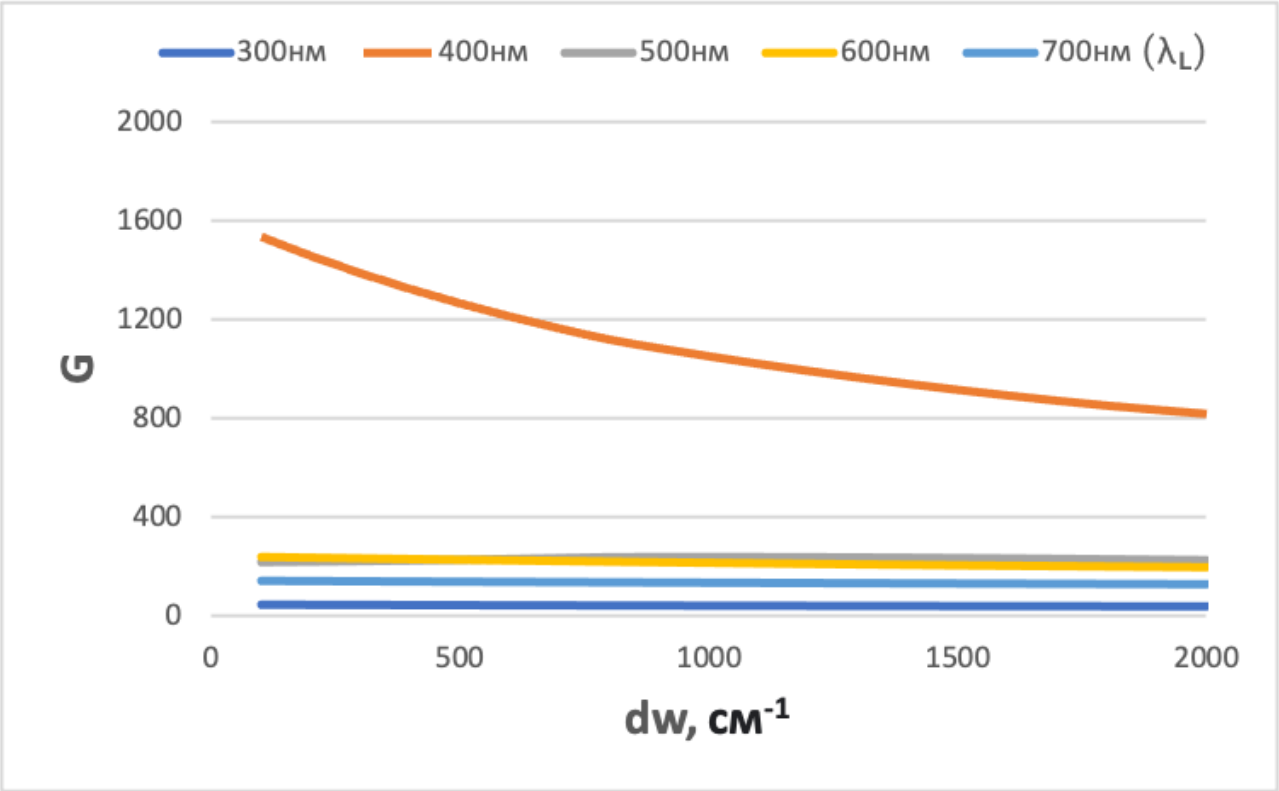


Рис. 3.9. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. За хвиль (λ_L) збудження лазером 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм. Пропорція суміші: Срібло: 0.5, Золото: 0.25, Мідь: 0.25.

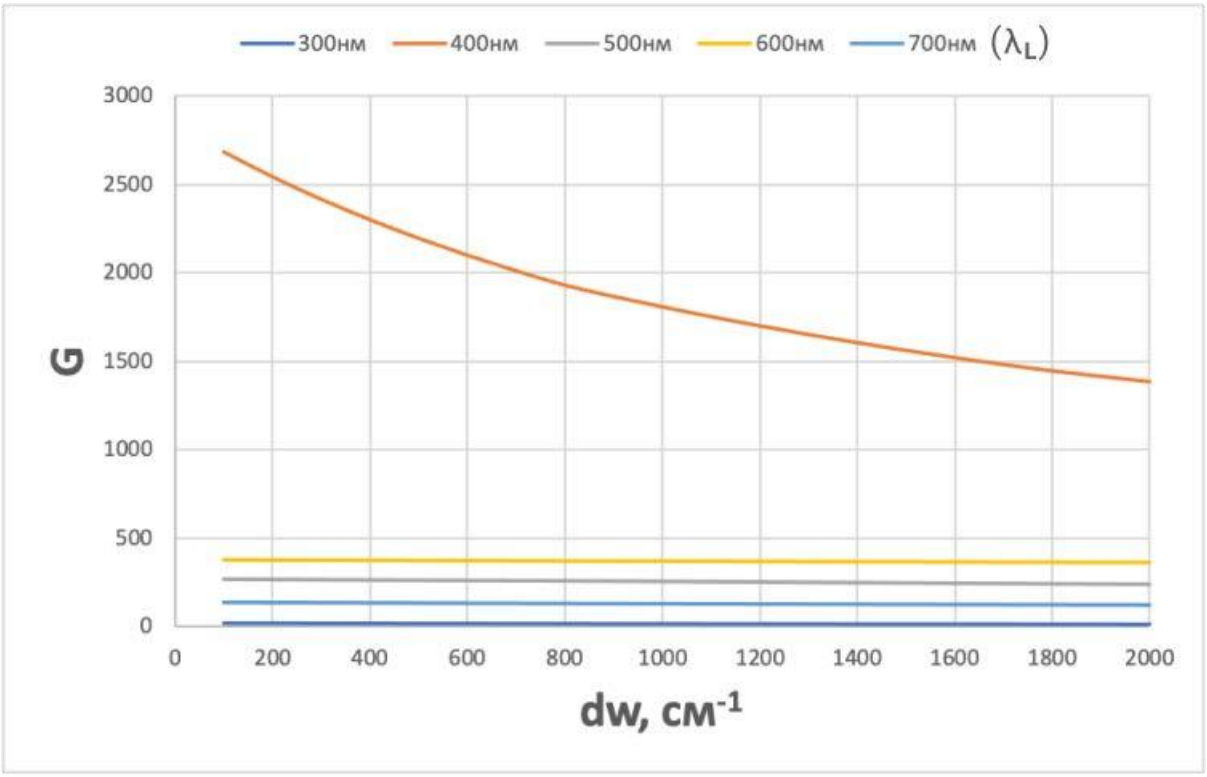


Рис. 3.10. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100-2000 $см^{-1}$ з кроком 100 $см^{-1}$. За хвиль (λ_L) збудження лазером 300 нм, 400 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм. Пропорція суміші: Срібло: 0.9, Золото: 0.05, Мідь: 0.05.

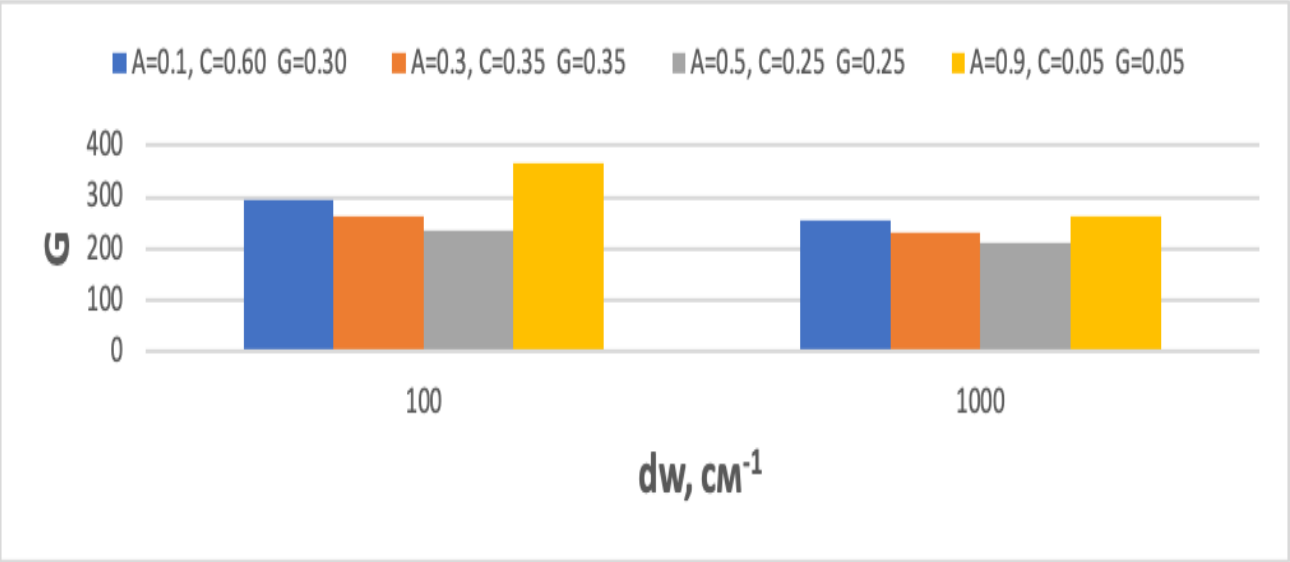


Рис. 3.11. Максимальний коефіцієнт підсилення (G) по відношенню до раманівського зсуву (dw) 100 $см^{-1}$ та 1000 $см^{-1}$. За хвилі (λ_L) збудження лазером 600 нм. Де “A” – срібло, “C” – мідь, “G” – золото, число поруч – частка в пропорції.

ВИСНОВКИ

1. Найбільше підсилення (G) спектрів раманівського розсіювання за ефекту гігантського раманівського розсіювання дають наночастинки срібла: близько $1 \cdot 10^6$ в ультрафіолетовій області спектра за раманівського зсуву (dw) 10 $см^{-1}$. Проте це підсилення (близько $5 \cdot 10^2$) досягається в зоні люмінесценції (червона область спектру), де випромінювання спадає.

2. Наночастинки золота та міді дають значно менше підсилення ($2.5 \cdot 10^2$), але в червоній області видимого діапазону. За рахунок використання даних благородних металів та поєднання їх зі сріблом можлива мінімізація спотворень в зоні спекту, де люмінесценція спадає.

3. Підібрано найкращу пропорційну залежність наночастинок срібла, золота та міді (срібло: 0.9, золото: 0.05, мідь: 0.05), яка допомогла отримати найбільше ($2.2 \cdot 10^5$) підсилення спектрів раманівського розсіювання та мінімізувати їх спотворення в червоній області спектру (600 нм).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии – М.: Мир 2008. – 398 с.

2. Фабелинский И. Л. Комбинационному рассеянию света - 70 лет (Из истории физики) // Успехи физических наук.- 1998.- Т. 168, №12. – С. 1342-1360.

3. Іванісік А., Ісаєнко О., Середюк О. Вплив діелектричного середовища на інтенсивність гігантського комбінаційного розсіювання // Вісник Київського університету. – 2011. – № 15. – С. 17 – 19.

4. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]/ Гол. ред. А. М. Прохоров, редкол.: Д. М. Алєксєєв [и др.]. — М., Сов. энцикл.1988

5. В. І. Бойчук, І. В. Білинський, Р. І. Пазюк. Коефіцієнт поглинання світла, зумовлений міжпідзонними переходами електронів у надґратках сферичних квантових точок. – 2015

6. William H. McMaster. Polarization and the Stokes Parameters (англ.) // Am. J. Phys. : journal. — 1954. — Vol. 22.

7. Moskovits M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a brief perspective in Surface-Enhanced Raman Scattering // Physics and Applications. – 2006. – P. 1 – 18.

8. Chang R.K. Surface Enhanced Raman Scattering / R.K. Chang, T.E. Furtak.- N.Y.: Plenum Press, 1982. – 293 p.

9. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Оптика. – М.: Наука 1985. – 751 с.

10. Іванісік А.І. Залежність ефективності генерації стоксової компоненти вимушеного комбінаційно-го розсіяння від поглинання та спектрально скла-ду випромінювання накачування/ Іванісік А.І., Конопатський А. В. // Вісник Київського універ-ситету. Сер: фіз.-мат. н.. – 2008. – В.2.

11.Вплив наночастинок благородних металів на ефективність вимушеного комбінаційного розсіювання / А. І. Іванісік, О. Ю. Ісаєнко, П. А. Коротков, Г. В. Понежа // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки. - 2012. - Вип. 3.

12. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev.– 1972.– V.6, N.6.

13.П. Гешев Гигантское комбинационное рассеяние света // Наука в Сибири, № 8. – 2007. – 11 с.

14. *Вислоух В. А.* Дисперсия света // Физическая энциклопедия : [в 5 т.] / Гол. ред. А. М. Прохоров. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1: Ааронова — Бома эффект — Длинные линии. — С. 650—652. — 707 с.

15.Сивухин Д. В. Общий курс физики. Оптика. – М.: Наука 1985. – 751 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі лазера (λ_L) для срібла

λ_L (300-400), нм	G (300-400)	λ_L (401-501), нм	G (401-501)	λ_L (502-602), нм	G (502-602)	λ_L (603-700), нм	G (603-700)
300	13,044	401	2910,963	502	281,964	603	165,199
301	12,121	402	2717,203	503	279,568	604	164,661
302	10,725	403	2542,306	504	277,219	605	164,128
303	9,434	404	2383,970	505	274,914	606	163,601
304	8,250	405	2240,226	506	272,652	607	163,079
305	7,171	406	2109,381	507	270,433	608	162,562
306	6,196	407	1989,974	508	268,256	609	162,051
307	5,322	408	1880,743	509	266,118	610	161,545
308	4,543	409	1780,589	510	264,020	611	161,044
309	3,856	410	1688,555	511	261,960	612	160,548
310	3,252	411	1603,806	512	259,938	613	160,057
311	2,733	412	1525,606	513	257,952	614	159,570
312	2,289	413	1453,311	514	256,002	615	159,089
313	1,897	414	1394,294	515	254,086	616	158,612
314	1,555	415	1341,495	516	252,204	617	158,151
315	1,260	416	1291,844	517	250,355	618	157,724
316	1,008	417	1245,100	518	248,538	619	157,300
317	0,795	418	1201,042	519	246,753	620	156,880
318	0,619	419	1159,474	520	244,998	621	156,463
319	0,474	420	1120,213	521	243,267	622	156,051
320	0,358	421	1083,094	522	241,526	623	155,642
321	0,292	422	1047,966	523	239,815	624	155,236
322	0,257	423	1014,690	524	238,133	625	154,834
323	0,236	424	983,142	525	236,480	626	154,436
324	0,228	425	953,203	526	234,855	627	154,041
325	0,233	426	924,767	527	233,257	628	153,649
326	0,253	427	897,737	528	231,686	629	153,261
327	0,295	428	872,022	529	230,142	630	152,876
328	0,367	429	847,538	530	228,623	631	152,494
329	0,488	430	824,209	531	227,128	632	152,116
330	0,691	431	803,296	532	225,659	633	151,741

331	1,030	432	784,388	533	224,213	634	151,369
332	1,523	433	766,242	534	222,790	635	151,000
333	2,161	434	748,816	535	221,390	636	150,634
334	3,061	435	732,073	536	220,013	637	150,271
335	4,335	436	715,978	537	218,657	638	149,912
336	6,140	437	700,498	538	217,323	639	149,555
337	8,705	438	685,602	539	216,010	640	149,201
338	12,366	439	671,260	540	214,717	641	148,850
339	17,613	440	657,446	541	213,444	642	148,503
340	25,180	441	644,134	542	212,190	643	148,157
341	36,167	442	631,299	543	210,956	644	147,815
342	52,253	443	618,920	544	209,740	645	147,476
343	73,577	444	606,974	545	208,543	646	147,139
344	101,161	445	595,441	546	207,364	647	146,805
345	140,091	446	584,303	547	206,203	648	146,474
346	195,618	447	573,542	548	205,058	649	146,145
347	275,770	448	563,141	549	204,009	650	145,820
348	393,044	449	553,083	550	203,058	651	145,496
349	567,299	450	543,354	551	202,119	652	145,176
350	830,804	451	533,798	552	201,192	653	144,857
351	1237,343	452	523,984	553	200,277	654	144,542
352	1879,161	453	514,503	554	199,372	655	144,229
353	2919,632	454	505,342	555	198,479	656	143,918
354	4658,829	455	496,484	556	197,596	657	143,610
355	6898,912	456	487,918	557	196,725	658	143,304
356	10115,431	457	479,629	558	195,863	659	143,000
357	15146,743	458	471,607	559	195,012	660	142,696
358	23218,064	459	463,839	560	194,171	661	142,392
359	36518,979	460	456,315	561	193,341	662	142,091
360	59045,636	461	449,025	562	192,520	663	141,791
361	98170,371	462	441,959	563	191,708	664	141,495
362	167317,238	463	435,107	564	190,907	665	141,200
363	289305,952	464	428,461	565	190,114	666	140,908
364	495380,021	465	422,013	566	189,331	667	140,618
365	802097,802	466	415,754	567	188,557	668	140,330
366	1,144*10^6	467	409,678	568	187,791	669	140,045
367	1,339*10^6	468	403,776	569	187,035	670	139,762
368	1,249*10^6	469	398,043	570	186,287	671	139,481
369	988740,515	470	392,472	571	185,548	672	139,202
370	717234,233	471	387,056	572	184,817	673	138,925
371	499600,001	472	382,170	573	184,094	674	138,650
372	344858,989	473	377,627	574	183,380	675	138,377
373	240160,171	474	373,193	575	182,673	676	138,107
374	170227,532	475	368,865	576	181,974	677	137,838

375	123241,146	476	364,639	577	181,283	678	137,572
376	91195,940	477	360,512	578	180,600	679	137,307
377	68924,454	478	356,482	579	179,924	680	137,045
378	53132,251	479	352,544	580	179,255	681	136,784
379	41710,104	480	348,696	581	178,594	682	136,526
380	33290,896	481	344,935	582	177,937	683	136,269
381	26974,204	482	341,258	583	177,264	684	136,014
382	22448,985	483	337,664	584	176,596	685	135,761
383	19097,644	484	334,149	585	175,935	686	135,510
384	16394,070	485	330,711	586	175,282	687	135,261
385	14189,714	486	327,348	587	174,635	688	135,013
386	12374,765	487	324,057	588	173,996	689	134,767
387	10866,958	488	320,837	589	173,365	690	134,524
388	9603,909	489	317,685	590	172,740	691	134,281
389	8537,761	490	314,599	591	172,121	692	134,041
390	7631,419	491	311,579	592	171,510	693	133,802
391	6855,841	492	308,620	593	170,905	694	133,565
392	6188,082	493	305,723	594	170,307	695	133,330
393	5609,858	494	302,885	595	169,715	696	133,097
394	5106,484	495	300,105	596	169,129	697	132,865
395	4666,072	496	297,376	597	168,550	698	132,634
396	4278,937	497	294,677	598	167,976	699	132,406
397	3937,129	498	292,032	599	167,409	700	132,179
398	3634,966	499	289,440	600	166,848		
399	3366,366	500	286,898	601	166,293		
400	3126,290	501	284,407	602	165,743		

Додаток Б

Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі лазера (λ_L) для золота

λ_L (300-400), нм	G (300-400)	λ_L (401-501), нм	G (401-501)	λ_L (502-602), нм	G (502-602)	λ_L (603-700), нм	G (603-700)
300	78,720	401	89,654	502	202,687	603	283,366
301	78,529	402	89,749	503	214,233	604	280,511
302	78,567	403	89,843	504	226,539	605	277,717
303	78,604	404	89,939	505	239,648	606	274,982
304	78,642	405	90,034	506	253,601	607	272,304
305	78,679	406	90,129	507	268,440	608	269,682
306	78,717	407	90,225	508	284,203	609	267,114
307	78,755	408	90,321	509	300,929	610	264,598
308	78,792	409	90,417	510	318,654	611	262,134
309	78,830	410	90,513	511	337,408	612	259,720
310	78,867	411	90,609	512	357,218	613	257,355
311	78,888	412	90,705	513	378,103	614	255,037
312	78,863	413	90,802	514	400,076	615	252,765
313	78,838	414	90,824	515	423,140	616	250,539
314	78,813	415	90,821	516	447,287	617	248,443
315	78,788	416	90,819	517	472,496	618	246,613
316	78,764	417	90,816	518	498,734	619	244,815
317	78,739	418	90,814	519	525,949	620	243,046
318	78,714	419	90,812	520	554,073	621	241,307
319	78,690	420	90,809	521	580,309	622	239,597
320	78,666	421	90,806	522	588,675	623	237,914
321	78,816	422	90,804	523	596,205	624	236,260
322	79,069	423	90,801	524	602,967	625	234,632
323	79,326	424	90,799	525	608,953	626	233,031
324	79,586	425	90,796	526	614,159	627	231,456
325	79,850	426	90,793	527	618,588	628	229,906
326	80,119	427	90,791	528	622,245	629	228,380
327	80,391	428	90,788	529	625,142	630	226,879
328	80,667	429	90,785	530	627,295	631	225,402
329	80,948	430	90,783	531	628,722	632	223,948
330	81,233	431	90,868	532	629,445	633	222,516
331	81,522	432	91,031	533	629,491	634	221,107

332	81,612	433	91,196	534	628,887	635	219,720
333	81,504	434	91,362	535	627,662	636	218,353
334	81,396	435	91,529	536	625,849	637	217,008
335	81,288	436	91,698	537	623,481	638	215,684
336	81,179	437	91,868	538	620,591	639	214,379
337	81,071	438	92,040	539	617,214	640	213,094
338	80,963	439	92,214	540	613,383	641	211,828
339	80,854	440	92,389	541	609,135	642	210,581
340	80,746	441	92,566	542	604,502	643	209,353
341	80,638	442	92,744	543	599,519	644	208,143
342	80,529	443	92,924	544	594,217	645	206,950
343	80,387	444	93,105	545	588,630	646	205,775
344	80,213	445	93,289	546	582,786	647	204,618
345	80,041	446	93,473	547	576,717	648	203,476
346	79,869	447	93,660	548	570,450	649	202,352
347	79,698	448	93,848	549	563,500	650	201,243
348	79,528	449	94,038	550	555,971	651	200,150
349	79,359	450	94,230	551	548,485	652	199,073
350	79,191	451	94,390	552	541,050	653	198,011
351	79,023	452	94,411	553	533,675	654	196,964
352	78,856	453	94,431	554	526,366	655	195,931
353	78,690	454	94,451	555	519,130	656	194,913
354	78,525	455	94,471	556	511,973	657	193,909
355	78,730	456	94,490	557	504,900	658	192,918
356	79,043	457	94,508	558	497,916	659	191,942
357	79,357	458	94,526	559	491,023	660	191,026
358	79,672	459	94,544	560	484,225	661	190,147
359	79,988	460	94,560	561	477,525	662	189,280
360	80,306	461	94,577	562	470,926	663	188,425
361	80,624	462	94,592	563	464,429	664	187,580
362	80,944	463	94,607	564	458,036	665	186,745
363	81,266	464	94,622	565	451,747	666	185,922
364	81,588	465	94,636	566	445,564	667	185,108
365	81,912	466	94,649	567	439,487	668	184,305
366	82,236	467	94,662	568	433,517	669	183,512
367	82,563	468	94,673	569	427,653	670	182,728
368	82,898	469	94,685	570	421,895	671	181,954
369	83,294	470	94,695	571	416,243	672	181,190
370	83,691	471	94,705	572	410,697	673	180,434
371	84,090	472	95,522	573	405,255	674	179,689
372	84,490	473	96,854	574	399,916	675	178,952
373	84,891	474	98,235	575	394,680	676	178,223
374	85,294	475	99,665	576	389,546	677	177,504
375	85,698	476	101,147	577	384,512	678	176,793

376	86,104	477	102,684	578	379,577	679	176,091
377	86,511	478	104,278	579	374,740	680	175,396
378	86,919	479	105,931	580	369,999	681	174,710
379	87,329	480	107,647	581	365,352	682	174,032
380	87,740	481	109,429	582	360,785	683	173,362
381	88,152	482	111,279	583	356,187	684	172,700
382	88,378	483	113,200	584	351,686	685	172,045
383	88,440	484	115,197	585	347,292	686	171,398
384	88,502	485	117,273	586	343,001	687	170,758
385	88,563	486	119,432	587	338,811	688	170,125
386	88,625	487	121,677	588	334,719	689	169,500
387	88,686	488	124,015	589	330,722	690	168,881
388	88,747	489	126,448	590	326,818	691	168,270
389	88,808	490	128,983	591	323,003	692	167,665
390	88,868	491	131,624	592	319,275	693	167,067
391	88,929	492	134,377	593	315,632	694	166,476
392	88,989	493	137,249	594	312,071	695	165,891
393	89,050	494	140,245	595	308,590	696	165,313
394	89,110	495	143,373	596	305,187	697	164,741
395	89,169	496	147,155	597	301,859	698	164,175
396	89,229	497	154,964	598	298,605	699	163,616
397	89,289	498	163,303	599	295,422	700	163,062
398	89,370	499	172,208	600	292,309		
399	89,465	500	181,715	601	289,263		
400	89,559	501	191,861	602	286,282		

Додаток В

Залежність максимального коефіцієнта підсилення (G) від довжини хвилі лазера (λ_L) для міді

λ_L (300-400), нм	G (300-400)	λ_L (401-501), нм	G (401-501)	λ_L (502-602), нм	G (502-602)	λ_L (603-700), нм	G (603-700)
300	65,090	401	127,987	502	170,829	603	284,340
301	65,828	402	128,960	503	171,152	604	282,572
302	66,525	403	129,932	504	171,475	605	280,752
303	67,227	404	130,903	505	171,797	606	278,885
304	67,935	405	131,873	506	172,118	607	276,974
305	68,649	406	132,842	507	172,439	608	275,026
306	69,370	407	133,810	508	172,760	609	273,043
307	70,096	408	134,776	509	173,080	610	271,031
308	70,828	409	135,741	510	173,400	611	268,993
309	71,566	410	136,705	511	173,719	612	266,933
310	72,310	411	137,666	512	174,038	613	264,854
311	73,033	412	138,626	513	174,356	614	262,759
312	73,689	413	139,583	514	174,673	615	260,653
313	74,344	414	140,426	515	174,991	616	258,538
314	75,001	415	141,228	516	175,307	617	256,320
315	75,658	416	142,026	517	175,623	618	253,880
316	76,316	417	142,819	518	175,939	619	251,491
317	76,973	418	143,608	519	176,254	620	249,153
318	77,632	419	144,392	520	176,569	621	246,863
319	78,290	420	145,171	521	176,990	622	244,620
320	78,948	421	145,945	522	178,123	623	242,424
321	79,644	422	146,714	523	179,274	624	240,272
322	80,367	423	147,477	524	180,439	625	238,165
323	81,098	424	148,236	525	181,619	626	236,099
324	81,838	425	148,989	526	182,813	627	234,076
325	82,587	426	149,736	527	184,023	628	232,092
326	83,345	427	150,478	528	185,249	629	230,148
327	84,111	428	151,215	529	186,490	630	228,242
328	84,886	429	151,945	530	187,746	631	226,374
329	85,670	430	152,670	531	189,019	632	224,541
330	86,463	431	153,213	532	190,308	633	222,745
331	87,265	432	153,599	533	191,614	634	220,982

332	87,815	433	153,982	534	192,936	635	219,254
333	88,108	434	154,360	535	194,276	636	217,558
334	88,399	435	154,733	536	195,633	637	215,894
335	88,687	436	155,103	537	197,007	638	214,261
336	88,973	437	155,468	538	198,399	639	212,659
337	89,256	438	155,829	539	199,809	640	211,086
338	89,538	439	156,185	540	201,238	641	209,543
339	89,817	440	156,537	541	202,685	642	208,027
340	90,093	441	156,885	542	204,151	643	206,539
341	90,367	442	157,229	543	205,636	644	205,078
342	90,639	443	157,568	544	207,140	645	203,644
343	90,995	444	157,903	545	208,665	646	202,235
344	91,430	445	158,234	546	210,209	647	200,851
345	91,862	446	158,560	547	211,774	648	199,491
346	92,293	447	158,882	548	213,359	649	198,155
347	92,721	448	159,200	549	215,367	650	196,843
348	93,147	449	159,513	550	217,834	651	195,553
349	93,570	450	159,823	551	220,317	652	194,285
350	93,992	451	160,087	552	222,815	653	193,040
351	94,411	452	160,177	553	225,329	654	191,815
352	94,828	453	160,264	554	227,856	655	190,611
353	95,242	454	160,349	555	230,397	656	189,428
354	95,655	455	160,431	556	232,949	657	188,264
355	96,197	456	160,510	557	235,513	658	187,120
356	96,777	457	160,586	558	238,087	659	185,994
357	97,357	458	160,659	559	240,670	660	185,013
358	97,937	459	160,730	560	243,261	661	184,114
359	98,517	460	160,798	561	245,859	662	183,228
360	99,096	461	160,863	562	248,462	663	182,354
361	99,676	462	160,926	563	251,070	664	181,492
362	100,255	463	160,985	564	253,681	665	180,642
363	100,834	464	161,043	565	256,293	666	179,803
364	101,412	465	161,098	566	258,907	667	178,975
365	101,990	466	161,150	567	261,519	668	178,159
366	102,567	467	161,200	568	264,129	669	177,354
367	103,144	468	161,247	569	266,736	670	176,559
368	103,753	469	161,292	570	269,337	671	175,775
369	104,614	470	161,334	571	271,932	672	175,001
370	105,478	471	161,374	572	274,518	673	174,237
371	106,344	472	161,596	573	277,095	674	173,483
372	107,213	473	161,925	574	279,660	675	172,739
373	108,084	474	162,252	575	282,213	676	172,004
374	108,957	475	162,576	576	284,751	677	171,279
375	109,833	476	162,899	577	287,273	678	170,563

376	110,711	477	163,219	578	289,777	679	169,857
377	111,591	478	163,537	579	292,261	680	169,159
378	112,472	479	163,853	580	294,724	681	168,470
379	113,356	480	164,166	581	297,164	682	167,789
380	114,241	481	164,477	582	299,427	683	167,117
381	115,128	482	164,787	583	300,182	684	166,453
382	115,849	483	165,094	584	300,634	685	165,798
383	116,424	484	165,398	585	300,923	686	165,150
384	116,996	485	165,701	586	301,054	687	164,511
385	117,567	486	166,001	587	301,031	688	163,879
386	118,136	487	166,299	588	300,860	689	163,255
387	118,703	488	166,594	589	300,545	690	162,638
388	119,267	489	166,888	590	300,092	691	162,029
389	119,830	490	167,179	591	299,508	692	161,427
390	120,390	491	167,468	592	298,797	693	160,832
391	120,949	492	167,754	593	297,965	694	160,245
392	121,505	493	168,038	594	297,020	695	159,664
393	122,058	494	168,320	595	295,966	696	159,090
394	122,610	495	168,600	596	294,809	697	158,522
395	123,159	496	168,883	597	293,557	698	157,962
396	123,705	497	169,209	598	292,213	699	157,407
397	124,250	498	169,534	599	290,786	700	156,859
398	125,069	499	169,858	600	289,279		
399	126,042	500	170,182	601	287,698		
400	127,015	501	170,506	602	286,050		