



7-й Урало-Сибирский семинар
«Спектроскопия комбинационного
рассеяния света»

Екатеринбург | 23–25 августа 2021

Научный совет РАН по физике конденсированных сред
Научный совет РАН по спектроскопии атомов и молекул
Российское минералогическое общество
Комиссия по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии
Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН
Центр коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик»
ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

7-й Урало-Сибирский семинар

«Спектроскопия комбинационного рассеяния света»



Екатеринбург | 23–25 августа 2021

ОРГАНИЗАТОРЫ:



Институт геологии и геохимии
им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН



Центр коллективного пользования
ИГГ УрО РАН «Геоаналитик»



ФИЦ «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской
академии наук»



Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН



Институт химии твердого тела УрО РАН



**Ural Federal
University**

named after the first President
of Russia B.N.Yeltsin

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина

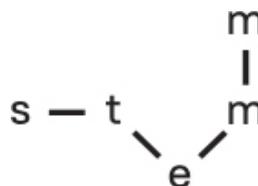
СЕМИНАР ПРОВОДИТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



HORIBA



RENISHAW 
apply innovation™



годнауки.рф -
навигатор научных событий



7-й Урало-Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света». Материалы семинара. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2021. 134 с.

В сборнике материалов семинара представлены тезисы докладов специалистов, принявших участие в 7-м Урало-Сибирском семинаре по спектроскопии комбинационного рассеяния света (23–25.08.2021 г., Екатеринбург, Институт геологии и геохимии УрО РАН). В сборнике материалов семинара освещены современные направления исследований комбинационного рассеяния света, включающие как традиционные области применения спектроскопии КР (колебательную спектроскопию конденсированных сред различной природы), так и принципиально новые области, такие как спектроскопия наноразмерных квантовых точек и структур. Сборник материалов представляет интерес для специалистов по оптике, физике твёрдого тела, физике элементарных возбуждений в конденсированных средах, молекулярной физике, биофизике, биологии, химии, геологии и технологии материалов.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Шабанов В. Ф., академик РАН, д.ф.-м.н., ФИЦ КНЦ СО РАН – сопредседатель
Суровцев Н. В., член-корр. РАН, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН – сопредседатель
Вотьяков С. Л., академик РАН, д.г.-м.н., Центр коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик»
Втюрин А. Н., д.ф.-м.н., ИФ СО РАН, Красноярск
Колесов Б. А., д.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
Корсаков А. В., д.г.-м.н., ИГМ СО РАН, Новосибирск
Крылов А. С., к.ф.-м.н., ИФ СО РАН, Красноярск
Милехин А. Г., д.ф.-м.н., ИФП СО РАН, Новосибирск
Наумов А. В., д.ф.-м.н., профессор РАН, ИСАН, Троицк, Москва
Поносов Ю. С., к.ф.-м.н., ИФМ УрО РАН, Екатеринбург
Шур В. Я., д.ф.-м.н., ИЕНиМ УрФУ, Екатеринбург

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Щапова Ю. В., к.ф.-м.н., ИГГ УрО РАН – председатель
Киселёва Д. В., к.г.-м.н., ИГГ УрО РАН – секретарь
Замятин Д. А., к.г.-м.н., ИГГ УрО РАН
Крылова С. Н., к.ф.-м.н., ИФ СО РАН
Леонидов И. И., к.х.н., ИХТТ УрО РАН
Пелегов Д. В., к.ф.-м.н., ИЕНиМ УрФУ
Панкрушина Е. А., асп., ИГГ УрО РАН
Рянская А. Д., асп., ИГГ УрО РАН

РЕДАКЦИОННАЯ ГРУППА

Киселёва Д. В., к.г.-м.н., ИГГ УрО РАН
Крылов А. С., к.ф.-м.н., ИФ ФИЦ КНЦ СО РАН
Одинцова А. Ю., ИГГ УрО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Комбинационное рассеяние в молекулах

- 10 **Бедин С. А., Кожина Е. П., Андреев С. Н., Наумов А. В.**
Горячие точки на SERS-подложках, изготовленных методом шаблонного синтеза
- 12 **Бунтов Е. А., Зацепин А. Ф.**
DFT-моделирование комбинационного рассеяния изолированных и 2D-упорядоченных карбиновых цепей
- 13 **Григорьев М. В., Крылова С. Н., Чернышев В. А., Русейкина А. В.**
Спектроскопия комбинационного рассеяния соединения SrTmCuS_3
- 15 **Демишкевич Е. А., Матвеева К. И., Зюбин А. Ю., Самусев И. Г.**
Исследование плазмонных свойств наноструктурированных золотых островковых плёнок, термоосажденных на кварцевую поверхность
- 16 **Добрынина Е. А., Зыкова В. А.**
Изучение водных растворов солей из ряда Гофмейстера методами оптической спектроскопии
- 18 **Кожина Е. П., Бедин С. А., Андреев С. Н., Наумов А. В.**
Метаповерхности для SERS-спектроскопии с оптимизированными дендритными наноструктурами на основе трековых мембран
- 20 **Крылова С. Н., Крылов А. С., Втюрин А. Н., Li Jing, Tian Ye, Jin Li and Wei Xiaoyong**
Динамика решетки AgNbO_3 и $95.5\%\text{AgNbO}_3\text{-}4.5\%\text{LiTaO}_3$; исследование методом комбинационного рассеяния света
- 21 **Милёхин А. Г., Rahaman M., Дуда Т. А., Родякина Е. Е., Васильев Р. Б., Milekhin I. A., Аникин К. В., Dzhagan V. M., Латышев А. В., Zahn D. R. T.**
Плазмон-усиленное комбинационное рассеяние света с нанометровым пространственным разрешением
- 22 **Наумов А. В.**
Сверхчувствительная флуоресцентная и КР-спектроскопия одиночных молекул
- 23 **Находнова А. В., Самойлов В. М., Гончарова Н. Н.**
Применение метода рамановской спектроскопии для контроля качества карбидокремниевых материалов
- 25 **Окотруб К. А., Окотруб С. В., Мокроусова В.И., Амстиславский С. Я., Суровцев Н. В.**
Исследование сосуществования фаз липидов в ооцитах домашней кошки методом спектроскопии комбинационного рассеяния света дейтерированных меток
- 26 **Соловьева Е. В., Смирнов А. Н., Стрельников А. С., Пузык А. М., Иванов П. В.**
Гигантское комбинационное рассеяние органических лигандов, выполняющих функцию молекулярных линкеров наночастиц благородных металлов

28 Шукшин В. Е., Шлегель В. Н., Григорьева В. Д.

Анализ поляризованных спектров спонтанного комбинационного рассеяния монокристаллического $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Секция 2. Комбинационное рассеяние в кристаллах**31 Бородин У. О., Горяйнов С. В., Крылов А. С., Семерикова А. И., Крылова С. Н., Лихачёва А. Ю.**

Поведение гидроканкринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при высоких P - T параметрах

34 Втюрин А. Н.

Комбинационное рассеяние света на низкочастотных колебаниях с учетом затухания

35 Герасимова Ю. В., Александровский А. С., Лапаш Н. М., Герасимов М. А., Крылов А. С., Втюрин А. Н.

Спектроскопия комбинационного рассеяния и электронных возбуждений структурно неупорядоченного кристалла $\text{FeTiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

37 Горелик В. С., Пятышев А. Ю.

Комбинационная опалесценция на крутильной моде в гиротропных кристаллах

40 Зайцева И. В., Пугачев А. М., Суровцев Н. В., Ивлева Л. И., Лыков П. А.

Применение спектроскопии КРС и РМБ для изучения локальных полярных областей в параэлектрической фазе в сегнетоэлектриках и релаксорах

42 Корсаков А. В., Мусияченко К. А.

КР-картирование для изучения структурных и химических неоднородностей в минералах

46 Крылов А. С., Senkovska I., Крылова С. Н., Юшина И. Д., Слюсарева Е. А., Kaskel S., Втюрин А. Н.

Низкочастотная спектроскопия КР металлоорганических каркасов

47 Курусь Н. Н., Небогатикова Н. А., Милёхин А. Г.

Плазмон-усиленное комбинационное рассеяние света графеном

49 Марченко А. В., Милёхин А. Г., Курусь Н. Н.

Эмиссия света монослоями дисульфида молибдена

51 Орешонков А. С., Шестаков Н. П., Молокеев М. С., Рогинский Е. М., Адищев С. В., Пугачев А. М., Гудим И. А., Темеров В. Л., Чимитова О. Д.

КР и ИК спектроскопия тригональных и моноклинных боратов $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$

53 Чернышев В. А., Глухов К. И.

Фононный спектр редкоземельных станнатов $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La-Lu, Y}$), *ab initio* расчет

Секция 3. Комбинационное рассеяние в разупорядоченных средах**56 Адищев С. В., Суровцев Н. В.**

Низкочастотное рассеяние света в дибутилфталате

Секция 4. Комбинационное рассеяние в микро-, мезо- и наноструктурах**57 Басалаева Л. С., Дуда Т. В., Васильев Р. Б., Милехин А. Г.**

Изучение фононного спектра нанопластинок ZnSe с помощью КРС и ИК спектроскопии

- 58 Головкина Е. В., Втюрин А. Н., I. Senkovska, Крылов А. С.**
Угловые зависимости поляризованных спектров КРС металлоорганических каркасов
- 59 Рябин А. А., Лукманова А. И., Пелегов Д. В.**
Исследование микронных частиц при помощи микро-СКРС: проблемы и особенности метода на примере железософсата лития
- 61 Суровцев Н. В.**
Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света нанометровых фосфолипидных мембран
- 64 Федотова Я. В., Кукушкин В. И., Соловьёв В. В., Кукушкин И. В.**
Гигантское усиление рамановского рассеяния света в ближней ИК-области спектра

Секция 5. Рассеяние Мандельштама–Бриллюэна

- 66 Адищев С. В., Суровцев Н. В.**
Исследование температурной зависимости скорости звука в мембране многослойных везикул методом рассеяния Мандельштама-Бриллюэна
- 67 Бессонов В. Д., Телегин А. В., Теплов В. С.**
Процессы возбуждения и релаксации в плёнках ЖИГ
- 69 Губанов В. А., Бессонов В. Д., Садовников А. В.**
Исследование фазового распространения ПМСВ в пленке ЖИГ методом БЛС
- 70 Зыкова В. А., Суровцев Н. В., Журавлева И. Ю.**
Спектроскопия рассеяния Мандельштама – Бриллюэна для характеристики ксеногенных коллагенсодержащих биоматериалов
- 72 Садовников А. В., Бегинин Е. Н., Никитов С. А.**
Управляемый спин-волновой транспорт в 3D структурах магноники

Секция 6. Теория комбинационного рассеяния света

- 74 Абалмасов В. А.**
Частота ангармонического осциллятора как функция температуры

Секция 7. Техника и методика спектроскопии комбинационного рассеяния

- 75 Nasara R. N., Слаутин Б. Н., Govindarajan K., Lin S.- K., Пелегов Д. В.**
Особенности интерпретации нехарактеристических пиков на примере статистического анализа спектров КРС титаната лития
- 77 Низамова А. В., Гареев Б. И., Баталин Г. А., Куликова А. В.**
Рамановская спектроскопия минералов тяжелой фракции
- 79 Петров Д. В., Костенко М. А., Матросов И. И.**
Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для контроля концентрации метана в атмосферном воздухе

80 Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г.
Применение микроспектроскопии КРС для исследования взаимодействия компонентов солевых систем

82 Телегин А. В., Бессонов В. Д., Калашникова А. М., Хохлов А. Е.
Мандельштам – Бриллюэновская спектроскопия оптически-возбужденных спиновых волн в магнетиках

Секция 8. Комбинационное рассеяние в биологических объектах

84 Демишкевич Е. А., Зюбин А. Ю., Рафальский В. В., Моисеева К. И., Матвеева К. И., Цибульникова А. В., Самусев И. Г.
Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния тромбоцитов при проведении антитромбоцитарной терапии

85 Матвеева К. И., Зюбин А. Ю., Демишкевич Е. А., Рафальский В. В., Цибульникова А. В., Моисеева Е. И., Кундалевич А. А., Ханкаев А. А., Бутова В. В., Самусев И. Г.
Исследование спектральной гетерогенности тромбоцитов человека методом гигантского комбинационного рассеяния света

87 Сараева К. П., Окотруб К. А., Суровцев Н. В.
Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования однослойных везикул DOPC/DPPC-d62

88 Слатинская О. В., Лунева О. Г., Деев Л. И., Максимов Г. В.
Изменение конформации гема и глобина в эритроците и растворе при изменении парциального давления кислорода

91 Слатинская О. В., Лунева О. Г., Деев Л. И., Максимов Г. В.
Изменение конформации гема и глобина гемоглобина при нормобарической гипоксии в эритроцитах человека

94 Смирнов А. Н., Свинко В. О., Шевчук А. И., Шаройко В. В., Соловьева Е. В.
Золотые нанокости для КР и флуоресцентной биовизуализации фолат-рецептор-положительных раковых клеток

96 Черкасова О. П., Манькова А. А., Вражнов Д. А., Кистенев Ю. В.
Изучение плазмы крови мышей в динамике развития глиобластомы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света

98 Шамаева Д. В., Окотруб К. А., Суровцев Н. В.
Исследование фазовой тройной диаграммы DOPC-DPPC(d62)-Chol методом картирования КРС

Секция 9. Комбинационное рассеяние в минеральном веществе для решения задач минералогии, геммологии, петрологии, геотермобарометрии

99 Горяйнов С. В., Афанасьев В. П.
КР спектры импактных алмазов Попигайского метеоритного кратера

102 Карпутин И. С., Резвухин Д. И., Николенко Е. И., Резвухина О. В.
Идентификация полиминеральных включений в хромистом пиропе из дайки “Алданская” методом КР-спектроскопии

105 Плечов П. Ю.

Количественные методы определения содержания воды в природных стеклах по спектрам комбинационного рассеяния

106 Резвухин Д. И., Алифирова Т. А.

КР-исследование природных хромистых титанатов из групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита

109 Резвухина О. В., Резвухин Д. И., Замятин Д. А., Корсаков А. В.

КР-исследование включений в цирконе и рутиле из алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский (Кокчетавский массив)

Секция 10. Практические приложения комбинационного рассеяния в материаловедении, науках о жизни и о Земле**112 Кундалевич А. А., Зюбин А. Ю., Матвеева К. И., Самусев И. Г.**

Гигантское комбинационное рассеяния света в исследованиях структуры Балтийского янтаря

113 Кунилова И. В., Лавриненко А. А.

Влияние температуры сжигания бурых углей на структуру золы

115 Мороз Т. Н., Беликова Г. И., Горяйнов С. В.

Спектры комбинационного рассеяния пиритов в черных сланцах и газонефтяных отложениях

118 Находнова А. В., Самойлов В. М., Фатеева М. А., Гончарова Н. Н.

Применение рамановской спектроскопии для контроля температурных полей керны печи Ачесона

121 Никифоров А. Н., Nasara R. N., Govindarajan K., Lin S.-K., Пелегов Д. В.

Деградация $\text{Li}_{3.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, индуцированная лазерным излучением мощностью 0.09–4.9 мВт

123 Тахтин В. Ю., Пономарева Д. В., Зейналова С. З., Тимошук Е. И.

Влияние состава газовой среды при термообработке на упорядоченность структуры и прочностные характеристики стеклоуглеродных высокопористых открытоячеистых материалов

Секция 11. Современное оборудование для спектроскопии КРС**126 Быков В. А., Быков Ан. В., Быков А. А., Котов В. В., Леесмент С. И., Поляков В. В., Тимофеев С. В.**

Сканирующая спектроскопия нанометрового разрешения для исследования строения и свойств микро- и наноструктур

ГОРЯЧИЕ ТОЧКИ НА SERS-ПОДЛОЖКАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА

Бедин С. А.^{1,2}, Кожина Е. П.^{1,3}, Андреев С. Н.¹, Наумов А. В.^{1,4}

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, 119991, Россия
(E-mail: Liza.kozhina.99@mail.ru)

²Московский физико-технологический институт, Долгопрудный, 141700, Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Россия

⁴Институт спектроскопии РАН, Троицк, 108840, Россия

SERS – поверхностно усиленное рамановское рассеяние, используется в качестве универсального аналитического инструмента для спектральной идентификации молекул, адсорбированных на специально приготовленных подложках. Когда молекулы анализируемого вещества оказываются в области «горячей точки», сигнал от них усиливается в сотни раз и является доминирующим по сравнению с сигналом от случайно адсорбированных по поверхности молекул [1]. Горячие точки на поверхности подложки могут быть получены на наноструктурах с большой кривизной поверхности (“tip hot spot”) или в зазоре между соседними наноструктурами, если расстояние между ними менее 4 нанометров друг от друга (“gap hot spot”) [2].

В данной работе предлагается изготавливать ГКР-активные подложки (ГКР – гигантское комбинационное рассеяние) с ансамблями нанопроволок (НП) методом шаблонного синтеза, используя в качестве шаблона трековые мембраны (ТМ). Их ключевой особенностью является наличие пор калиброванного размера, регулируемая плотность пор и возможность варьировать их геометрию [3]. Диаметр пор может составлять от десятков нанометров до нескольких микрометров, а их глубина обычно соответствует толщине трековой мембраны (10–12 мкм).

В качестве шаблонов использовали промышленные ТМ с диаметром пор от 60 до 150 нм и по-

верхностной плотностью пор от $8.4 \cdot 10^9$ до $9.3 \cdot 10^9$ см⁻², соответственно. Поры в исходных ТМ гальванически заполняли серебром с формированием массивной металлической подложки из меди. После заполнения полимерный шаблон с НП внутри пор отмывали от электролита и растворяли в концентрированном растворе щёлочи (6М NaOH) при высокой температуре (60°C). После растворения шаблона металлические подложки с НП промывали в дистиллированной воде.

Аттестацию полученных подложек проводили методами оптической микроскопии на оптическом инспекционном микроскопе Nikon LV100 (Japan) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на JEOL JSM-6000. На этом этапе была получена информация о длине НП и их поведении при испарении воды с их поверхности.

На рисунке 1 приведена поверхность подложки с ансамблем НП диаметром 60 нм. Используя оптический микроскоп, наблюдали за процессом высыхания подложек с НП после отделения шаблона. Размер НП достаточно мал, и отдельных НП не различить. На рис. 1а показано, что на мокрой подложке НП однородно расположены по всей поверхности. При высыхании под воздействием капиллярных сил НП агрегируют в пучки микронных размеров (рис. 1б), размеры которых достаточны для наблюдения в оптическом микроскопе. После полного высыхания подложек

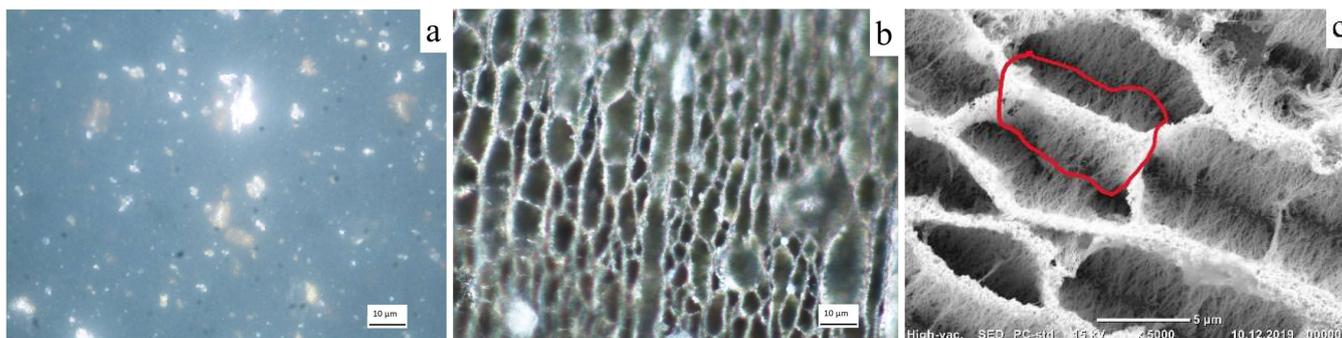


Рис. 1. Поверхность подложки с ансамблем НП диаметром 60 нм и длиной 12 мкм. Фото поверхности в мокром виде в оптическом микроскопе (а) и тот же участок после высыхания (б). Увеличенное изображение поверхности подложки (вид сверху), полученное на РЭМ (с)

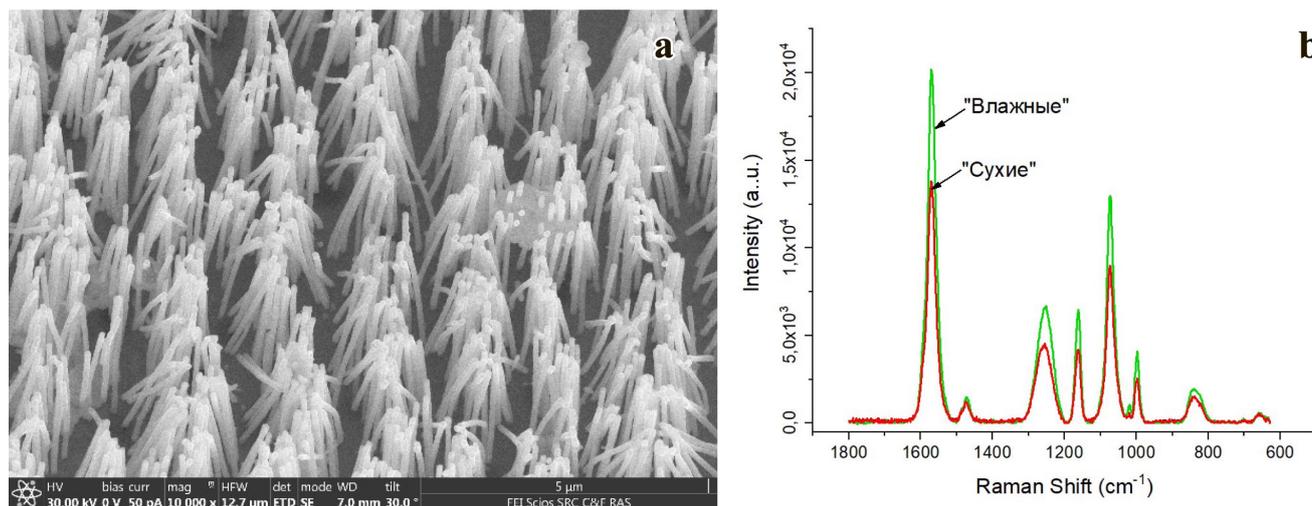


Рис. 2. Микрофотография слипающихся НП диаметром 100 нм (а); Спектр 4-мРВА с концентрацией 10 мкг/л, снятый на сухой и влажной подложке с НП длиной 5 мкм (б)

проводили их аттестацию на РЭМ (рис. 1с), в ходе которой была получена информация о длине НП, характере слипания отдельных НП друг с другом и размере области слипания.

Для получения спектров тестового вещества использовали два типа подложек. Первый тип подложек высушивали после отмывки от травителя, после чего наносили тестовое вещество. Второй тип оставляли в дистиллированной воде до момента нанесения тестового вещества, и на мокрые подложки наносили тестовое вещество. В качестве тестового вещества использовали 4-меркаптофенилбороновую (4-мРВА) кислоту в различных концентрациях, растворённую в воде. После полного высыхания подложек с них снимали SERS- спектры.

В процессе слипания НП в области их контакта образуются горячие точки типа “gap hot spot”. В таком виде ансамбли НП остаются равномерно распределёнными и сохраняют структуру исходной ТМ. При нанесении тестового вещества на ещё влажные подложки, за счет гибкости НП, при высыхании их вершины смыкаются друг с другом (рис. 2а), и молекулы оказываются в области горячей точки, что демонстрируют более интенсивные SERS-спектры (рис. 2б).

В работе было показано, что область слипания НП напрямую зависит от длины и диаметра НП. НП малого диаметра (60 нм) и большей длины (12 мкм) более гибкие и агломерируют с большей площадью. НП большего диаметра (150 нм) образуют менее плотные пучки, в которых участвует меньшее количество НП. На процессе агломерации НП также сказывается длина НП. НП большей длины легче изгибаются под действием капиллярных сил. Обсуждается методика расчёта механических свойств ансамблей НП.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания МПГУ «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» (АААА-А20-120061890084-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Radziuk D. and Moehwald H. *Phys Chem Chem Phys* **17**(33), 21072–21093 (2015).
2. Kuttner C., in *Plasmonics* Ed. T. Gric. (2018).
3. Apel P. *Radiation Measurements* **34**(1–6), 559–566 (2001).

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ И 2D-УПОРЯДОЧЕННЫХ КАРБИНОВЫХ ЦЕПЕЙ

Бунтов Е. А., Зацепин А. Ф.

Уральский федеральный университет, Физико-технологический институт, Екатеринбург, 620002, Россия (E-mail: e.a.buntov@urfu.ru)

В последние годы большой интерес вызывают одномерные аллотропы углерода, содержащие sp^1 -связи, как отдельные цепи, так и карбиноподобные кристаллы, удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса.

В связи с трудностями стабильного синтеза цепочечных структур особое значение приобретают методы *ab initio* моделирования, широко применяемые для исследования одномерного углерода [1].

Одним из недавних достижений является ионная конденсация sp^1 цепочек, упорядоченных в гексагональную структуру с межцепочечным расстоянием около 5 Å, т.н. 2D-упорядоченный линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ).

Основной проблемой синтеза ЛЦУ является отсутствие простой методики аттестации, способной оперативно характеризовать его структурные особенности [2].

В наших работах объединены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния пленок и расчет рамановской восприимчивости из первых принципов с использованием структурной модели

ЛЦУ, с учетом и без учета поверхности подложки. DFT-расчеты позволяют идентифицировать типы колебаний в спектрах КРС, устанавливают зависимость между линейной длиной фрагмента, углом изгиба и комбинационно-активными фоннными модами углеродных цепочек, обеспечивая интерпретацию высокочастотным и низкочастотным колебаниям с учетом распределения структурных параметров ЛЦУ. Результаты расчетов объясняют инверсию рамановского спектра отдельной цепи, наблюдаемую в случае ансамбля цепочек, взаимодействием между цепями, усиленным за счет изгибов в структуре ЛЦУ. Эффект усиления низкочастотных колебаний в КРС-спектре объясняется влиянием приповерхностных слоев подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buntov E., Zatsepin A., Kitayeva T. and Vagapov A. *Journal of Carbon Research*, С 5, 56 (2019).
2. Buntov E. A., Zatsepin A. F., Guseva M. B., Ponosov Y. S. *Carbon* 117, 271–278 (2017).

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СОЕДИНЕНИЯ SrTmCuS_3 Григорьев М. В.¹, Крылова С. Н.², Чернышев В. А.³, Русейкина А. В.¹¹Институт химии ТюмГУ, Тюмень, 625003, Россия (E-mail: a.v.rusejkina@utmn.ru)²Институт физики им. Л. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия (E-mail: slanku@iph.krasn.ru)³Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург, 620002, Россия (E-mail: vchern@inbox.ru)

Кристаллы соединения SrTmCuS_3 ромбической сингонии, пр.гр. *Сттм* (№ 063), точечная группа $D2h$ (mmm), структурный тип KZrCuS_3 : $a = 3.92237(4) \text{ \AA}$, $b = 12.9577(1) \text{ \AA}$, $c = 10.0667(1) \text{ \AA}$; $V = 511.639(10) \text{ \AA}^3$.

КР спектры соединения SrTmCuS_3 были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием КР спектрометра Jobin Yvon T64000 с тремя монохроматорами, работающего в режиме вычитания, и ПЗС-матрицы, охлаждаемой до 140 К. Спектральное разрешение для записанных стоксовых спектров комбинационного рассеяния было лучше 1 см^{-1} . В качестве источника возбуждающего света использовался одномодовый криптон 647.09 нм лазера Lixel Kr^+ , мощность на образце была ограничена 5 мВт, чтобы избежать лазерно-индуцированных эффектов внутри образца во время измерения. Фактор-групповой анализ структуры SrTmCuS_3 был проведен для определения симметрии мод с использованием локальной симметрии всех позиций атомов. 15 КР-активных мод включают 5 мод A_g , 5 мод B_{3g} , 4 моды B_{1g} и моду B_{2g} . Согласно теоретико-групповому анализу, атомы тулия не участвуют в КР модах.

Интерпретация КР спектра показана на рис. 1. КР моды с частотами ниже 150 см^{-1} представляют собой колебания решетки. В этих колебаниях принимают участие все атомы, кроме тулия. Эта интерпретация согласуется с результатами расчета (таблица). Моды с частотами выше 150 см^{-1} представляют собой внутрение колебания групп атомов.

Проведены ab initio расчеты кристаллической структуры и фононного спектра SrTmCuS_3 . Расчеты выполнены в рамках DFT с функционалом B3LYP, который учитывает вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока. Использовалась программа CRYSTAL17 [1], предназначенная для моделирования периодических структур. Для описания внутренних электронных оболочек тулия был использован квазирелятивистский псевдопотенциал ECP58MWB, заменяющий внутренние оболочки редкоземельного иона по 4f включительно [2]. Для описания внешних

Таблица. КР моды SrTmCuS_3 (ν_{calc} , см^{-1}). Интенсивность рассчитана для поликристаллического образца (I_{calc} , rel.un.)

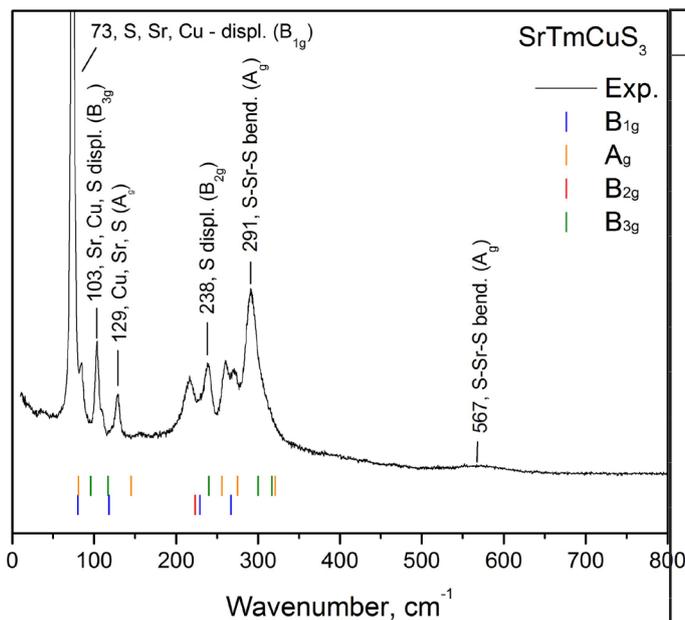


Рис. 1. Экспериментальный и рассчитанный КР спектр SrTmCuS_3 . Рассчитанные частоты обозначены вертикальными штрихами

Тип	ν_{calc}	I_{calc}	Ионы-участники
B_{1g}	80	171	$\text{Sr}^S, \text{Cu}^S, \text{S1}^W, \text{S2}^S$
A_g	81	255	$\text{Sr}^S, \text{Cu}^S, \text{S1}, \text{S2}^S$
B_{3g}	96	158	$\text{Sr}^S, \text{Cu}^W, \text{S1}$
B_{3g}	117	49	$\text{Sr}^W, \text{Cu}^S, \text{S1}$
B_{1g}	118	40	$\text{Sr}^S, \text{Cu}^S, \text{S1}^W$
A_g	145	21	$\text{Sr}^S, \text{Cu}^S, \text{S1}$
B_{2g}	223	151	S1^S
B_{1g}	229	63	$\text{Sr}^W, \text{S1}^S$
B_{3g}	240	41	$\text{Sr}^W, \text{Cu}^W, \text{S1}^S, \text{S2}$
A_g	256	100	$\text{Cu}, \text{S1}, \text{S2}^S$
B_{1g}	267	0.11	$\text{Sr}^W, \text{Cu}^W, \text{S2}^S$
A_g	275	58	$\text{S1}^W, \text{S1}^S, \text{S2}$
B_{3g}	300	112	$\text{Cu}^W, \text{S1}^S, \text{S2}^S$
B_{3g}	317	38	$\text{S1}, \text{S2}^S$
A_g	321	1000	$\text{S1}^S, \text{S2}$

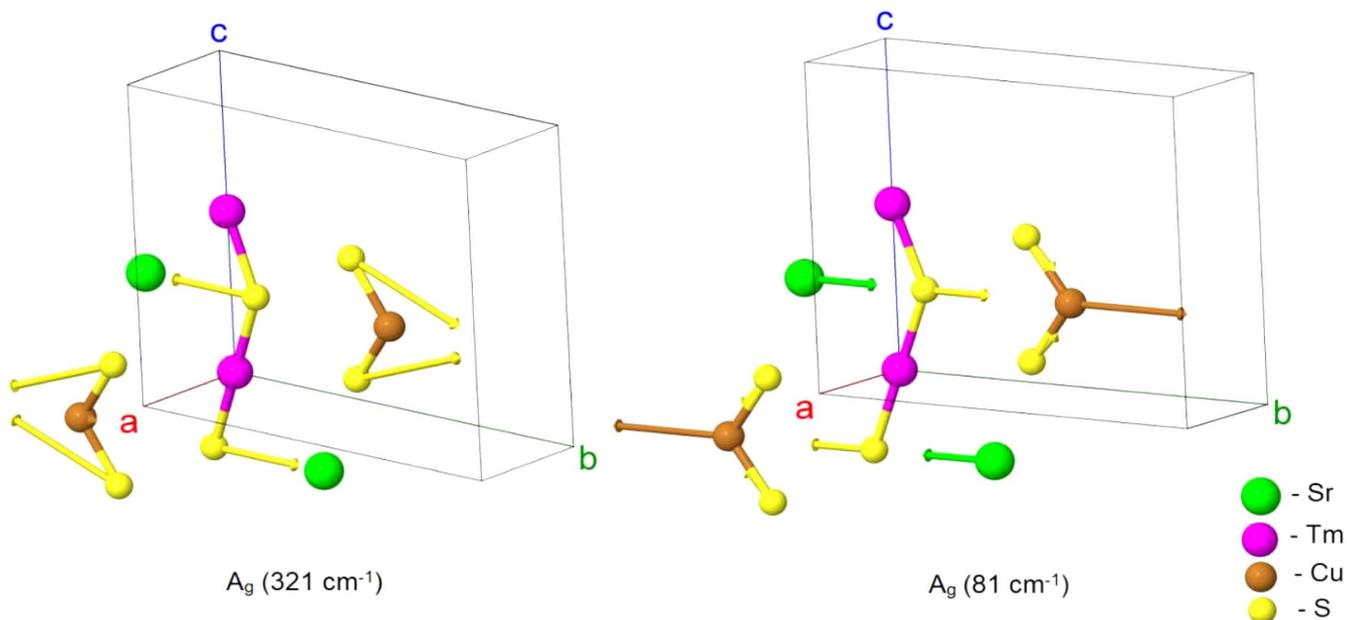


Рис. 2. Смещения ионов в двух наиболее интенсивных КР модах

оболочек $5s^25p^6$, участвующих в химической связи, был использован валентный базисный набор TZVP типа «ЕСР58МWB-II» [2]. Такой подход позволяет успешно описывать структуру и динамику решетки соединений с подрешеткой редкоземельных ионов. Точность расчета самосогласованного поля была не менее 10^{-9} ат.ед., двухэлектронных интегралов – не менее 10^{-8} ат. ед. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой k - точек $8 \times 8 \times 8$. Частоты и типы фононных мод были определены из *ab initio* расчета (таблица).

Степень участия каждого иона в каждой моде была оценена на основе анализа векторов смещения, полученных при *ab initio* расчете. Смещения ионов в наиболее интенсивных КР модах показаны на рис. 2. Согласно расчетам, ионы стронция и меди существенно участвуют в низкочастотных модах с частотами до $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$. Наибольшее участие меди проявляется в КР модах $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), 81 cm^{-1} (A_g), 117 cm^{-1} (B_{2g}).

Сера участвует во всех модах, причем, активно в модах с частотами выше 180 cm^{-1} . Отметим, что в КР моде $\sim 223 \text{ cm}^{-1}$ (B_{3g}) участвуют только ионы серы S1.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование КР спектров SrTmCuS_3 . *Ab initio* расчеты кристаллической структуры и фононного спектра SrTmCuS_3 были выполнены в рамках подхода МО ЛКАО и теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. Результаты расчетов позволили интерпретировать наблюдаемые колебательные спектры и оценить степень участия ионов в фононных модах.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.crystal.unito.it/index.php>.
2. Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group. <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/click-pse.en.html>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛОТЫХ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК, ТЕРМООСАЖДЕННЫХ НА КВАРЦЕВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Демишкевич Е. А., Матвеева К. И., Зюбин А. Ю., Самусев И. Г.

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236016, Россия
(E-mail: ldemishkevich@gmail.com, matveeva.k.i@inbox.ru, azubin@mail.ru, is.cranz@gmail.com)

Наночастицы (НЧ) золота являются распространенной основой сенсоров для биомедицинских применений [1]. Такие частицы обладают способностью усиления флуоресценции благодаря индуцируемому вблизи поверхности металлической частицы явлению поверхностного плазмонного резонанса, являющегося важным практическим инструментом для исследований молекулярной структуры и детекции разнообразных веществ в фундаментальной и прикладной науке [2].

В представляемой работе отражены результаты исследований по разработке методологии создания модифицированных гидрозолями золотых наночастиц размером 32 нм островковых кластеров на кварцевых поверхностях. Показано, что порядок усиления сигнала комбинационного рассеяния света поверхностными плазмонами наночастиц золота для молекул красителя родамина 6Ж может достигать 10^4 – 10^5 раз. Для создания наночастиц золота в работе использовался контролируемый синтез их гидрозолей методом восстановления из соли HAuCl_4 . Размер полу-

ченных частиц и свойства плазмонного поглощения гидрозолей были исследованы с помощью методов фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии, соответственно. Золи адсорбировались на химически очищенные кварцевые стекла. Для исследования спектров гигантского комбинационного рассеяния использовался спектрометр комбинационного рассеяния Centaur U HR (ООО «Наноскантехнология», Россия и ЗАО «SolarLS», Республика Беларусь), на котором с помощью DPSS лазера Cobolt Samba ($\lambda=532$ нм) мощностью 50 мВт были получены спектры гигантского комбинационного рассеяния молекул родамина 6Ж ($C=5 \cdot 10^{-5}$), адсорбированных на слое термически нанесенных на кварцевое стекло гидрозолей. Для каждого образца был рассчитан порядок усиления сигнала комбинационного рассеяния.

В работе показана перспективность использования предложенного подхода как эффективного метода для исследования широкого круга соединений с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeh Y. C., Creran B., Rotello V. M. *Nanoscale*, **4**(6), 1871–1880 (2012).
2. Мусихин С. Ф., Александрова О. А., Лучинин В. В., Максимов А. И., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. *Биотехносфера*, **2**(26), 2–16 (2013).

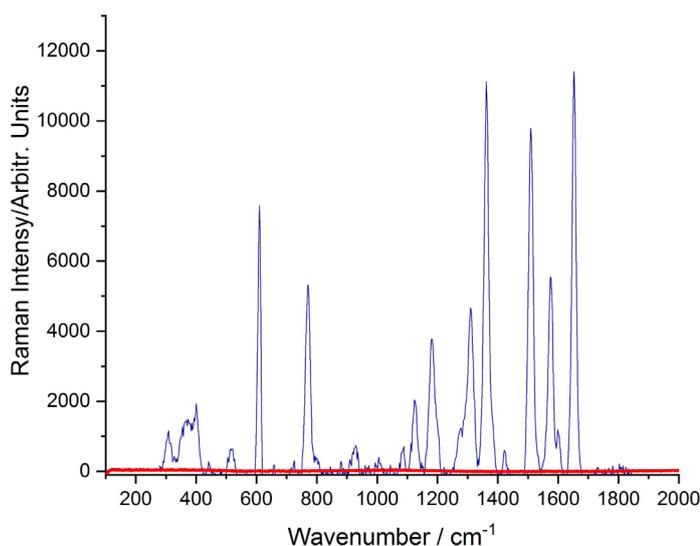


Рис. 1. Спектр гигантского комбинационного рассеяния красителя родамина 6Ж на поверхности островковой пленки золота (синяя линия) и контроля родамина 6Ж на поверхности кварцевого стекла (красная линия)

ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ИЗ РЯДА ГОФМЕЙСТЕРА МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Добрынина Е. А., Зыкова В. А.

Институт Автоматики и Электростроения СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: e.dobrynina@g.nsu.ru, leradangy@gmail.com)

Вода является основным компонентом клеток и организмов и служит средой для протекания большинства биохимических реакций. Характеристики водного раствора изменяются при добавлении солей, что влияет на свойства растворенных в воде биомолекул, в частности, на стабильность белков. Согласно современным представлениям, добавление солей оказывает влияние на свойства белков посредством модификаций водородных связей раствора, однако, механизм этого явления все еще не до конца изучен. В зависимости от характера влияния ионов на водородные связи воды их разделили на космотропы (создают структурный порядок в воде) и хаотропы (нарушают структуру воды) и, в соответствии со степенью влияния, расположили в ряд, названный рядом Гофмейстера [1]. Косвенное подтверждение гипотезы о модификации ионами сетки водородных связей воды проявляется в экспериментах по измерению вязкости раствора. При добавлении соли вязкость водного раствора (η) меняется довольно сильно с концентрацией растворенного вещества (c)

и может быть описана уравнением Джонса-Доула [2]:

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + B_{JD}c \dots$$

где коэффициент B_{JD} может быть рассмотрен как количественная мера космотропности и хаотропности ионов: для космотропных ионов коэффициенты B_{JD} положительные, а для хаотропов коэффициент B_{JD} имеет отрицательное значение.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных солей на сетку водородных связей воды путем наблюдения за вязкоупругими свойствами раствора методом рассеяния Мандельштама-Бриллюэна и изменением спектральной полосы ОН-колебаний спектров комбинационного рассеяния света. Объектами исследования работы являлись водные растворы солей различных концентраций, состоящие как из космотропных, так и из хаотропных ионов [Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , NaOAc , LiCl , NaCl , (космотропы), NH_4NO_3 , KI (хаотроп), NaNO_3 , KCl , NaCNS , NH_4Cl (Na^+ , Cl^- – космотроп, NO_3^- , K^+ , CNS^- , NH_4^+ – хаотроп)].

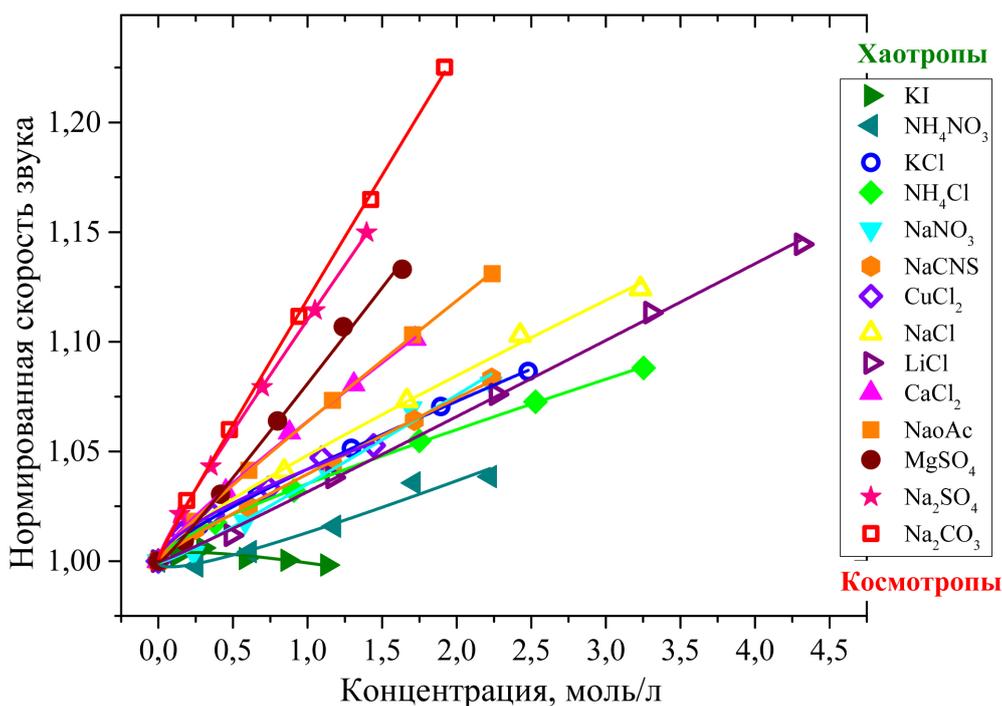


Рис. 1. Зависимость скоростей звука для всех исследуемых веществ, нормированных на скорость звука воды, от молярной концентрации

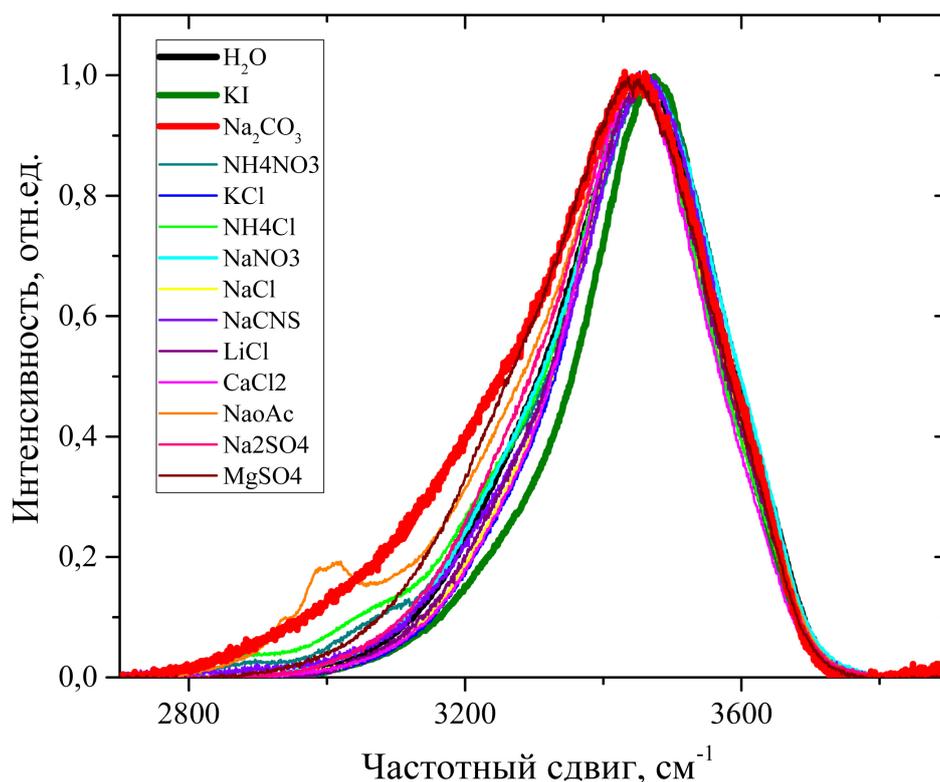


Рис. 2. Деполяризованный КР спектр для случая воды и случаев всех исследованных растворов примерно одинаковой молярной концентрации

Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна

Методом рассеяния Мандельштама-Бриллюэна были получены концентрационные зависимости скоростей звука для всех исследуемых растворов (рис. 1). Как видно из представленных на рисунке результатов, при увеличении доли растворенного вещества скорость звука увеличивается для всех рассмотренных солей, однако, для водных растворов космотропов скорость звука меняется сильнее, чем для хаотропов. Полученный результат согласуется с предположением о специфическом влиянии космотропных и хаотропных ионов на сетку водородных связей воды – если предположение о том, что космотропы создают упорядоченные структуры вокруг себя, в то время как хаотропы почти не взаимодействуют с молекулами воды верно, то при одном и том же количестве растворенного вещества водный раствор космотропа будет характеризоваться более высокой упорядоченностью, чем хаотропа, и, как следствие, большим значением скорости звука.

Комбинационное рассеяние света

Спектр КРС воды довольно сложен и не может быть однозначно разложен на отдельные точно определяемые линии, отвечающие конкретным колебаниям молекул воды. Однако, согласно имеющимся исследованиям, ширина линии деполяризованного спектра связана с силой водородных связей: чем шире эта линия, тем сильнее Н-связи в воде [3].

На рис. 2 представлены НV спектры для случая воды (H_2O), а также для растворов самой космотропной (Na_2CO_3) и самой хаотропной (KI) из рассмотренных солей приблизительно одинаковых концентраций. Спектры растворов остальных солей располагаются между двумя указанными крайними случаями. Как видно из приведенного рисунка, при добавлении космотропных ионов, линия деполяризованного спектра уширяется по сравнению со случаем воды, в то время как при добавлении хаотропов линия заужается.

Таким образом, полученный результат свидетельствует о том, что добавление космотропных ионов приводит к усилению Н-связей, в то время как хаотропные ионы ослабляют их, что в свою очередь также согласуется с предположением о том, что космотропы структурируют сетку водородных связей воды вокруг себя, а хаотропы разупорядочивают ее. Численный анализ полученных результатов показал, что наблюдаемые изменения параметров спектров коррелируют со значением коэффициента B_{JD} , взятого для всех рассмотренных солей из литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hofmeister F. Arch. Exp. Pathol. Pharmacol., **24** (1888).
2. Zhao H. Chem. Tech. & Biotech., **81**(6) (2006).
3. Наберухин Ю. И. *Лекции по молекулярной спектроскопии* (1978).

МЕТАПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ SERS-СПЕКТРОСКОПИИ С ОПТИМИЗИРОВАННЫМИ ДЕНДРИТНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Кожина Е. П.^{1,2}, Бедин С. А.^{1,3}, Андреев С. Н.¹, Наумов А. В.^{1,4}

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, 119991, Россия
(E-mail: Liza.kozhina.99@mail.ru)

²Московский физико-технологический институт, Долгопрудный, 141700, Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Россия

⁴Институт спектроскопии РАН, Троицк, 108840, Россия

Наноструктуры, изготовленные из благородных металлов, сильно локализуют электрические поля в оптическом диапазоне. Это явление играет ключевую роль в усилении по своей природе слабого рамановского сигнала, а в некоторых случаях и люминесценции молекул, адсорбированных на таких поверхностях. Также, высокое локальное электрическое поле объясняет большие коэффициенты усиления сигналов, наблюдаемые экспериментально в SERS-спектроскопии (SERS (англ.) – усиленное поверхностью рамановское рассеяние), где сигнал комбинационного рассеяния пропорционален – в первом приближении – четвертой степени нормированной амплитуды электрического поля [1].

Области концентрации высокоинтенсивных локальных электрических полей вблизи наноструктурированных поверхностей, так называемые «горячие точки», возникают на шероховатых металлических поверхностях, а также в зазорах между соседними наноструктурами (НС) [2, 3]. Современные методы синтеза НС, такие как электронно-лучевая литография и шаблонный синтез, позволяют получать самые разнообразные формы НС [4, 5].

Меняя соответствующие комбинации параметров подложек, в том числе и геометрию, можно настроить их резонанс на желаемый волновой диапазон, необходимый для конкретной экспериментальной задачи [6]. Наиболее сложные геометрии присутствуют на сильно разветвленных дендритных НС, так как их ветви сильно разнонаправлены, что облегчит задачу регистрации плазмонных мод более высокого порядка. Основная проблема роста дендритов связана с образованием объемных агломератов, в результате чего регистрация SERS-сигнала вещества сверхнизкой концентрации не может быть стабильной из-за его проникновения внутрь ветвей дендритов [7, 8]. Проблема может быть решена путем пространственного разделения дендритных НС с использованием пористых шаблонов, таких как трековые мембраны (ТМ) и пористый оксид алюминия.

В данной работе мы предлагаем изготовление метаповерхностей с дендритными наноструктурами, сформированными на вершинах серебряных нанопроволок (НП), используя метод шаблонного синтеза на основе трековых мембран (ТМ). В результате использования ТМ, ветви дендритных НС образуются равномерно по поверхности шаблона и не перекрывают друг друга, сохраняя уникальный рисунок распределения «горячих точек» на поверхности.

Результаты и обсуждение

Подложки с дендритными наноструктурами, образующимися на вершинах серебряных НП, были изготовлены методом шаблонного синтеза на основе ТМ толщиной 12 мкм, диаметром пор 100 нм и поверхностной плотностью пор 10^8 см⁻². Поры в ТМ электрохимически заполняли серебром [9]. В качестве электролита использовался йодистый электролит серебрения следующего состава: серебро в пересчете на металл – 15–20 г/л, йодистый калий – 260–300 г/л [10, 11]. Используя реверсивное осаждение, при малом значении тока (2–3 мА) добивались равномерного заполнения пор ТМ, затем подавали постоянный ток в диапазоне от 10 до 30 мА в течение 15–20 секунд, в результате чего на вершинах НП образовывались дендритные структуры. Ветви дендритов разветвлялись с увеличением подаваемого тока (рис. 1 а, б). Осаждение проводилось при комнатной температуре.

Математическое моделирование усиления локальных электромагнитных полей проведено при помощи полностью электромагнитного кода KARAT в планарной геометрии (X, Z). Поскольку ветви дендритов разнонаправлены, распределение электромагнитного поля считалось около серебряной наночастицы (НЧ) в форме звезды, углы между вершинами которой равны 45 градусов. Дендриты со слабо развитыми ветвями аппроксимировались кругом с диаметром 140 нм.

При накачке лазера, равной 500 нм, поле концентрируется на вершинах звезды, в то время как при 375 нм – в зазорах между ее вершинами. Максимальное усиление поля в этих случаях равно 13 и 10, соответственно, что

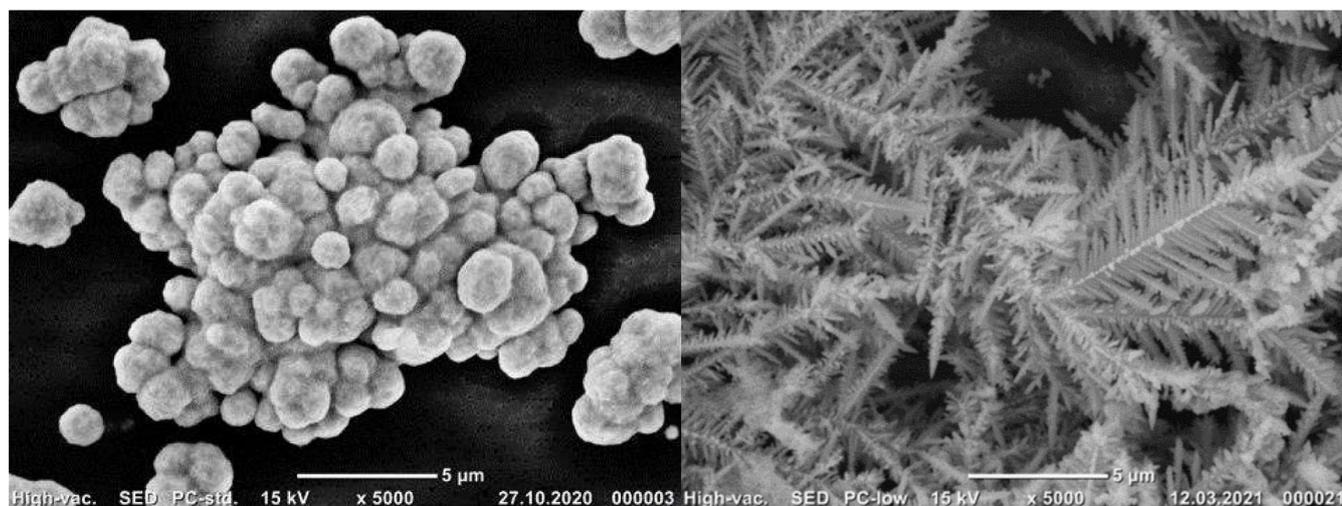


Рис. 1. (а) дендриты в виде круглых шапочек (рост при 10 мА), (б) ветвистые дендриты (рост при токе 30 мА)

показывает, что наличие пространственного эффекта дает больший вклад, чем концентрация напряженности поля на остриях. Для дендритов, которые росли при малом токе, картина распределения строилась вокруг кругов, и максимальные усиления поля равны 1.87 и 2.2 (накачка 500 и 375 нм). SERS-спектры красителя малахитовый зеленый также зависели от формы дендритов на подложке. Было получено, что усиление сигнала на ветвистых дендритах в 4 раза больше, чем на дендритах в виде круглых шапок.

Выводы

В зависимости от подаваемого во время синтеза тока, были получены дендриты с развитыми ветвями и дендриты в виде круглых шапок. Интенсивность SERS-спектров малахитового зеленого в 4 раза больше при нанесении красителя на ветвистую подложку, что также демонстрирует наличие оптимальной формы ветвей дендритов. Математическое моделирование локальных полей показало, что усиление поля для развитых дендритов на порядок больше, чем для круглых. Расчеты указывают на локальное усиление электрических полей вблизи вершин звезды, а также между ее вершинами. Из-за наличия наноразмерных неоднородностей между ветвями дендритов можно ожидать образования «горячих точек» с высокоинтенсивным локальным электрическим полем, которое можно использовать для оптических приложений.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания МПГУ «Физика наноструктурирован-

ных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нано-технологиях и фотонике» (АААА-А20-120061890084-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Langer J., Jimenez de Aberasturi D. et al. ACS Nano **14**(1), 28–117 (2020).
2. Etchegoin P. G. and Le Ru E. C. Phys Chem Chem Phys **10**(40), 6079–6089 (2008).
3. Kumar C. S. S. R. *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (2012).
4. Melchior P., Bayer D., Schneider C. et al. Physical Review **B83**(23) (2011).
5. Jägeler-Hoheisel T., Cordeiro J., Lecarme O. et al. The Journal of Physical Chemistry **C117**(44), 23126–23132 (2013).
6. Kozhina E. P., Bedin S. A., Nechaeva N. L. et al. Applied Sciences **11**(4), 1375 (2021).
7. Ye W., Shen C., Tian J. et al. Solid State Sciences **11**(6), 1088–1093 (2009).
8. Senthil Kumaran C. K., Agilan S., Dhayalan V. et al. Advanced Materials Research **678**, 27–31 (2013).
9. Bedin S. A., Rybalko O. G., Polyakov N. B. et al. Inorganic Materials: Applied Research **1**(4), 359–364 (2010).
10. Буркат Г. К. *Электроосаждение драгоценных металлов* (2009).
11. Fourcade F. and Tzedakis T. Journal of Electroanalytical Chemistry **493**(1–2), 20–27 (2000).

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ AgNbO_3 И $95.5\%\text{AgNbO}_3\text{-}4.5\%\text{LiTaO}_3$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Крылова С. Н.¹, Крылов А. С.¹, Втюрин А. Н.^{1,2}, Li Jing³, Tian Ye³, Jin Li³ and Wei Xiaoyong³

¹ИФ СО РАН, Красноярск, 660036, Россия (E-mail: slanky@iph.krasn.ru)

²Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, 660041, Россия

³Electronic Materials Research Laboratory & Intl. Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China

AgNbO_3 привлекает внимание исследователей как сегнетоэлектрический материал. Легирование ионами лития стабилизирует сегнетоэлектричество в AgNbO_3 [1]. Улучшенные характеристики накопления энергии могут быть достигнуты в керамике ниобате серебра путем легирования ионов тантала [2]. Поэтому наше внимание было обращено на материал, содержащий ионы лития и тантала. В настоящее время наблюдается последовательность температурных переходов в AgNbO_3 . Параэлектрическая фаза $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ обнаружена выше 852 К. AgNbO_3 находится в параэлектрической фазе $\text{P4}/\text{mbm}$ в интервале температур от 660 до 852 К. При температурах от 626 до 660 К AgNbO_3 находится в параэлектрической фазе Cmcm . В интервале температур от 540 до 626 К наблюдается антисегнетоэлектрическая фаза Pbcm . AgNbO_3 находится в антисегнетоэлектрической фазе Pbcm при температурах от 340 до 540 К. Ниже 340 К мнения исследователей относительно сегнетоэлектрической фазы AgNbO_3 не совпадают. При этих температурах предложены фазы Pbcm и $\text{Pmc}21$. Однако фаза Pbcm не является сегнетоэлектрической. Исследования диэлектрических свойств AgNbO_3 свидетельствуют о шестом фазовом переходе при температуре 250 К. Исследования возможных фазовых переходов ниже 250 К не проводились. Новый материал

$95.5\%\text{AgNbO}_3\text{-}4.5\%\text{LiTaO}_3$ также не был исследован при низких температурах [3]. Поэтому целью работы было сравнительное изучение обоих материалов при низких температурах методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Выполнены температурные измерения в керамике AgNbO_3 и $95.5\%\text{AgNbO}_3\text{-}4.5\%\text{LiTaO}_3$ в диапазоне от 10 до 415 К методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Представлена интерпретация спектров комбинационного рассеяния AgNbO_3 при комнатной температуре. Наблюдались мягкие фононные моды. Определены температуры спектральных аномалий. Исследованы отличия температурного поведения спектров чистого ниобата серебра и допированного ионами лития и тантала.

Работа поддержана российским фондом фундаментальных исследований, номер гранта 21-52-12018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang T., Zhang Ch., Wang L., Chai Y., Shen Sh., Sun Y., Yuan H. and Feng Sh. J. Am. Ceram. Soc., **97**(6), 1895–1898 (2014).
2. Zhao L., Liu Q., Gao J., Zhang Sh., and Li J-F. Adv. Mater. **29**, 1701824 (2017)
3. Li S., Nie H., Wang G., Liu N., Zhou M., Cao F. and Dong X. J. Mater. Chem. **C7**, 4403–4414 (2019).

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА С НАНОМЕТРОВЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Милёхин А. Г.¹, Rahaman M., Дуда Т. А.¹, Родякина Е. Е., Васильев Р. Б.², Milekhin I. A.,
Аникин К. В., Dzhagan V. M., Латышев А. В., Zahn D. R. T.

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: milekhin@isp.nsc.ru)

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

Сообщается о последних достижениях в исследовании комбинационного рассеяния света (КРС) двумерными и нульмерными полупроводниковыми наноструктурами, расположенными на поверхности массивов золотых нанокластеров, усиленного металлизированным зондом атомного-силового микроскопа (АСМ) (от англ. gap-mode tip-enhanced Raman scattering). Такая геометрия эксперимента обеспечивает гигантское усиление сигнала КРС при нанометровом пространственном разрешении (нано-КРС).

Основное внимание будет уделено коллоидным сферическим нанокристаллам CdSe и нанопластинкам CdSe/CdS типа ядро/оболочка, нанесенным на поверхность плазмонных структур методом Ленгмюра-Блоджетт, и двумерным структурам, включая дисульфид молибдена (MoS₂) и графен. Плазмонные структуры представляют собой массивы золотых нанокластеров диаметром 50–200 нм, которые были сформированы с помощью нанолитографии на поверхности Si и Si/SiO₂.

Плазмонные свойства массивов нанокластеров Au на поверхности Si и Si/SiO₂ были изучены, и определена зависимость энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса от структурных параметров нанокластеров.

Обсуждается резонансное гигантское нано-КРС оптическими фонами наноструктур, когда энергия

возбуждающего излучения близка к энергии ЛППР. Будут представлены результаты изучения нано-КРС оптическими и поверхностными оптическими фонами двумерных и нульмерных наноструктур на массивах нанокластеров Au. Изображения нано-КРС массивов двумерных и нульмерных наноструктур представляют собой набор упорядоченных колец с диаметром, близким к размеру нанокластеров. Сравнение АСМ и нано-КРС изображений свидетельствует о том, что сигнал КРС от наноструктур наблюдается преимущественно для областей, расположенных вблизи граней нанокластеров Au, где ожидается максимальное локальное электромагнитное поле.

Показано, что усиление имеет электромагнитный характер, а коэффициент усиления сигнала КРС может превышать величину 10⁵.

Гигантское усиление КРС позволило получить информацию о правилах отбора для нано-КРС, величинах механических напряжений в нанопластинках и распределении локального электромагнитного поля вблизи металлических наноструктур, о фазовом составе полупроводниковых наноструктур.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 19-52-12041, РФФИ 19-52-12041-ННИО_а РФФИ 18-02-00615_а РФФИ 18-29-20066_мк).

СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ И КР-СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Наумов А. В.^{1,2,3}

¹Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, 119435, Россия

(E-mail: a_v_naumov@mail.ru)

²Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, Троицкий филиал, Москва, Троицк, 142190, Россия

³Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, 142190, Россия

В последние годы методы детектирования одиночных молекул в конденсированных средах стали одним из основных инструментов нанофотоники и все чаще становятся основой различных фотонных технологий и приложений в физике конденсированного состояния вещества, квантовых технологиях, био- и медицинской физике. Широкое распространение (особенно, в биофотонике) приобрели методы оптической наноскопии – дальнеполевой микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения (Нобелевская премия 2014 года) [1].

В развитие техники флуоресцентной наноскопии нами предложен и реализован «многоцветовой» (многопараметрический) подход, когда вместе с детектированием изображений примесных зондовых молекул на различных длинах волн регистрируются их спектры, в т.ч. в зависимости от различных внешних параметров (температуры, мощности и поляризации возбуждающего излучения). Комбинирование эпи-люминесцентной микроскопии с инструментами адаптивной оптики позволяет реализовать трехмерную наноскопию одиночных квантовых излучателей за счет модификации аппаратной функции рассеяния точки по биспиральной схеме.

Особый интерес с точки зрения аналитики представляет возможность детектирования спектров комбинационного рассеяния света от сверхмалых концентраций примесных молекул (в пределе – до одной молекулы), что, однако, затруднено вследствие низкой эффективности процесса. Ситуация менялась с появлением методов гигантского усиления КРС, в частности, на случайно или специально структурированной поверхности (surface enhanced Raman scattering, SERS). SERS-технология привлекает сейчас большое внимание, т.к. имеет высокий потенциал практического применения в биосенсорике. Инжиниринг таких метаповерхностей требует решения теоретической задачи об усилении КРС молекул в ближнем поле плазмонных наноструктур, что

позволит создавать метаповерхности с заданными свойствами (тонкой настройкой под определенные аналиты). Необходимо разрабатывать оптимальные методы синтеза метаповерхностей с заданными характеристиками.

Указанные вопросы обсуждаются в данной лекции. Продемонстрированы возможности многопараметрической флуоресцентной 3D-наноскопии для диагностики тонких диэлектрических пленок [2] и трекинга одиночных наночастиц, обсуждается вопрос о влиянии различных параметров на спектры одиночных примесных макромолекул в широком диапазоне низких температур [1-3]. Особое внимание уделяется возможности детектирования спектров КРС от ультрамалых объемов анализируемого вещества (вплоть до единичных молекул) при использовании специально разработанных металлических SERS-метаповерхностей, синтезированных в порах полимерных трековых мембран [4, 5].

Обсуждаемые результаты относятся к теме ГЗ Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9). Исследования органических макромолекул выполняются при поддержке гранта РФФИ (20-03-00923).

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В. Успехи Физических Наук **183**, 633 (2013).
2. Naumov A.V. et al. Nano Lett. **18**, 6129 (2018).
3. Савостьянов А.О. et al. Письма в ЖЭТФ **107**, 426 (2018).
4. Kozhina E.P. et al. Appl Sci-Basel **11**, 1375 (2021).
5. Kozhina E.P. et al. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **84**, 1465 (2020).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Находнова А. В., Самойлов В. М., Гончарова Н. Н.

АО «НИИГрафит», Москва, 111524, Россия

(E-mail: AVNakhodnova@rosatom.ru, VMSamoylov@rosatom.ru, NNiGoncharova@rosatom.ru)

Введение

Интерес к керамике и композитам на основе карбида кремния (SiC) обусловлен уникальным сочетанием физико-химических свойств этих материалов, которые определяются высокой износостойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, сохранением высокой конструкционной прочности в высокотемпературном диапазоне (1000–1500°C), низкой плотностью и структурной стабильностью при длительных высокотемпературных нагружениях в окислительной атмосфере, стойкостью к многократным теплосменам и агрессивным средам, высокой жаростойкостью и теплопроводностью, низким значением коэффициента линейного термического расширения, который позволяет керамике выдерживать термоциклические нагрузки, доступностью сырьевых материалов для производства керамики. Изделия из карбидокремниевой керамики находят применение в атомной энергетике, в оборудовании для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, на предприятиях, производящих электротермическое оборудование, судостроении и др. [1].

Высокая сложность технологии получения композиционных материалов на основе карбида кремния в сочетании с высокими требованиями к структуре материала приводит к необходимости использования новых подходов к исследованиям структуры карбидокремниевых материалов [2].

Основная часть

Целью данной работы являлось исследование карбидокремниевых материалов, полученных по технологии силицированного графита (СГ) и сырьевых материалов для их производства методом рамановской спектроскопии для обоснования возможности разработки методики контроля распределения компонентов композиционных материалов на основе SiC.

В основе технологии СГ лежит инфильтрация внутрь графитовой заготовки кремния (в виде расплава кремния или его паров или газа, разлагающегося с образованием кремния, например силана или окиси кремния) [3-4]. В результате взаимодействия с кремнием при температуре порядка 1600°C, часть графита образует β -SiC, однако в составе заготовки остаётся как непрореагировавший графит, так и сво-

бодный кремний. В связи с этим, для идентификации всех трех фаз, входящих в состав материала СГ, было проведено исследование методом рамановской спектроскопии исходных сырьевых материалов: порошка SiC, искусственного графита марки МПГ-7 и кремния.

Рамановские спектры регистрировали в широком спектральном диапазоне 100–3000 cm^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Микроспектрометр снабжен оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Размер пятна лазера при увеличении $\times 100$ составил 0.5 μm . Мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм. Результаты исследования приведены на рис. 1.

Из представленных на рисунке спектров видно, что каждый из исследованных материалов имеет свой специфический рамановский спектр.

Следующим шагом было исследование возможности определения фаз карбида кремния, углерода и кремния в материале марки СГ-П. Результаты исследования представлены на рис. 2.

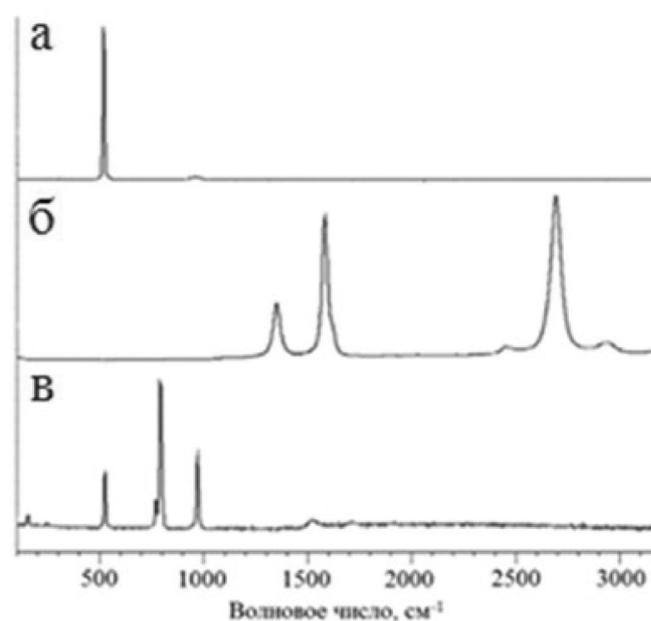


Рис. 1. Рамановские спектры кремния (а), искусственного графита (б), порошка карбида кремния (в)

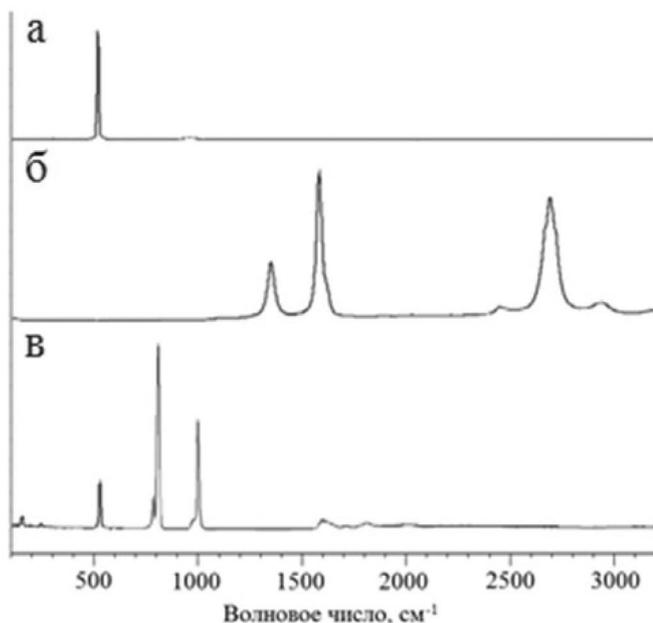


Рис. 2. Рамановские спектры материала СГ-II, где (а) свободный кремний, (б) остаточный графит, (в) карбид кремния

Из представленных на рис. 2 спектров видно, что метод рамановской спектроскопии позволил обнаружить в исследуемом материале все 3 фазы.

Также в данной работе был исследован образец силицированного углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). Результаты исследования представлены на рис. 3. Видно, что в исследуемом материале было обнаружено 5 фаз: непрореагировавшая графитовая матрица, карбид кремния, свободный кремний, непрореагировавшее углеродное волокно, силицированное углеродное волокно (см. рис. 3)

Заключение

По результатам проведенного исследования был сделан вывод, что метод рамановской спектроскопии позволяет определять фазы, входящие в состав карбидокремниевых материалов, и может быть использован для разработки методики контроля распределения компонентов композиционных материалов на основе SiC.

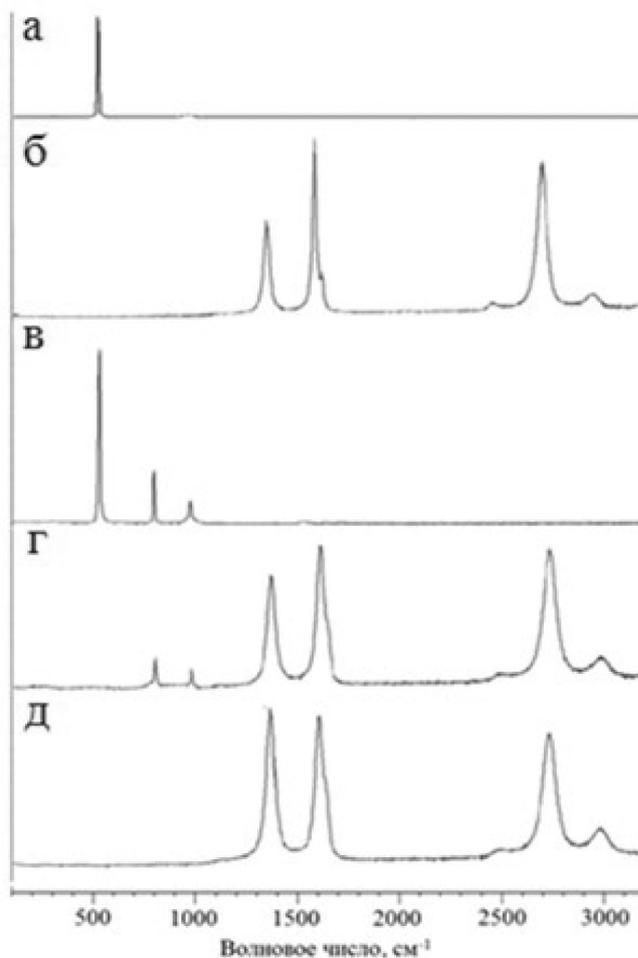


Рис. 3. Рамановские спектры силицированного УУКМ, где (а) свободный кремний матрицы, (б) остаточный графит матрицы, (в) карбид кремния матрицы, (г) силицированное углеродное волокно, (д) непрореагировавшее углеродное волокно

ЛИТЕРАТУРА

1. Шикунов С. Л., Курлов В. Н. Журнал технической физики **87**(12), 1871–1878 (2017).
2. Helary D., Dugne O., Bourrat X. Journal of Nuclear Materials **373**, 150–156 (2008).
3. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D. C. et al. Materials Research Society **23**(5), 1237–1248 (2008).
4. Wang Y., Tan S., Jiang D. Carbon **42**(8), 1833–1839 (2004).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ ЛИПИДОВ В ООЦИТАХ ДОМАШНЕЙ КОШКИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ МЕТОК

Окотруб К. А.¹, Окотруб С. В.², Мокроусова В.И.², Амстиславский С. Я.², Суровцев Н. В.¹

¹*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: okotrub@iae.nsk.su, lab21@iae.nsk.su)*

²*Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: s.v.ranneva@gmail.com, t-w-i-x@mail.ru, amstis@yandex.ru)*

Криоконсервация гамет и ранних эмбрионов – перспективный подход для сохранения генетического материала лабораторных, сельскохозяйственных и исчезающих животных. Однако технология криоконсервации не универсальна; в каждом случае (для каждого вида и типа) необходимо найти определенные протоколы криоконсервации, учитывающие специфичность клеток. Основные трудности криоконсервации связаны с явлениями фазовых переходов в биологических образцах при охлаждении до криогенных температур. Эти переходы коренным образом меняют окружение биологических клеток и условия протекания биологических процессов внутри клетки. В настоящее время разработаны протоколы криоконсервации для уменьшения повреждений, связанных с кристаллизацией воды внутри и вокруг клеток. Для этого в водные растворы добавляют криопротекторы – соединения, подавляющие образование льда и имеющие относительно низкую токсичность. В то же время существуют другие источники криоповреждений, связанные с фазовыми переходами материалов, образующих биологические клетки, которые до сих пор недостаточно изучены. К таким материалам в том числе относятся липиды, формирующие биологические мембраны, и цитоплазматические липидные гранулы.

В данной работе мы применили метод спектроскопии КРС дейтерированных меток для изучения фазового разделения и конформационного упорядочения различных липидных фракций в цитоплазматических липидных гранулах. С этой целью ооциты кошек культивировали с дейтерированными жирными кислотами, линии комбинационного рассеяния которых сдвинуты от линий комбинационного рассеяния остальных липидов. Затем ооциты охлаждались в оптическом криостате в температурном режиме, приближенном к используемым на практике протоколам криоконсервации. Было исследовано перераспределение фракций дейтерированных липидов

липидных гранул в замороженных ооцитах, и изучены температурные зависимости средних спектров КРС.

Картирование КРС при $T = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволило оценить перераспределение липидов с насыщенными, мононенасыщенными и полиненасыщенными углеводородными цепями внутри липидных гранул. Были идентифицированы две сосуществующие фазы: упорядоченная фаза, богатая насыщенными углеводородными цепями, и неупорядоченная фаза, богатая мононенасыщенными и полиненасыщенными липидами. Данные картирования указывают на то, что липиды в упорядоченном конформационном состоянии имеют тенденцию к распределению у поверхности липидных гранул.

Полученные температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния света позволили изучить, как изменяется фазовое состояние для дейтерированных фракций липидов при охлаждении. Различные липидные фракции внутри липидных гранул претерпевают фазовый переход при разных температурах, что свидетельствует о том, что постепенные изменения липидного фазового состояния во время охлаждения связаны с фазовым разделением, которое приводит к пространственному перераспределению различных липидных фракций. Для ооцитов, культивируемых с добавлением олеиновой кислоты, дейтерированная фракция демонстрирует отдельный фазовый переход на $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае культивирования со стеариновой кислотой происходит постепенное уменьшение доли упорядоченной фазы, которая частично сохраняется вплоть до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, что немного превышает стандартные температуры культивирования ооцитов.

Проведенное исследование КРС липидных гранул внутри ооцитов кошек с использованием дейтерированных углеводородных меток демонстрирует возможности этого подхода для изучения эффектов разделения липидов *in vivo* и фазовых переходов в сложных биологических смесях липидов.

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ФУНКЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНКЕРОВ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соловьева Е. В., Смирнов А. Н., Стрельников А. С., Пузык А. М., Иванов П. В.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Россия (E-mails: solovyeva.elena.v@gmail.com, e.solovieva@spbu.ru)

Введение

Органо-неорганические системы на основе плазмонных наночастиц (НЧ), модифицированных органическими лигандами, представляют высокий интерес для нанооптики и органической электроники, а также для выявления фундаментальных закономерностей, происходящих в условиях высоко локализованного электромагнитного поля. Особое значение имеют системы, в которых НЧ объединены в димеры и более крупные агрегаты, т.к. для них проявляется эффект «горячих точек», состоящий в более эффективном усилении оптического сигнала за счет суперпозиции локальных электромагнитных полей вблизи соседних шероховатостей [1]. Использование молекулярных линкеров – один из наиболее простых подходов сшивки НЧ благородных металлов [2]. Главный критерий потенциального молекулярного линкера – наличие двух пространственно разнесенных функциональных групп. Исследованные в настоящей работе потенциальные молекулярные линкеры представлены на рис. 1.

Методика эксперимента

Модификация НЧ органическими лигандами проводилась путем их дозированного добавления в раствор серебряного/золотого золь, предварительно полученного методом химического восстановления. Для каждого соединения была получена серия его растворов в золотом и серебряном золях с различной концентрацией, которая варьировалась в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-5} моль/л.

Исследование спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) полученных систем проводилось на спектрометре LabRam HR-800 (Horiba) при возбуждении лазерными линиями 488, 514 и 633 нм. Анализ положения полосы плазмонного резонанса проводился по спектрам поглощения в УФ и видимой области, зарегистрированным на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu). Морфология и дисперсность получаемых систем анализировались по снимкам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученным на электронном микроскопе Libra 200FE (Carl Zeiss). Исследование приповерхностного слоя модифицированных НЧ

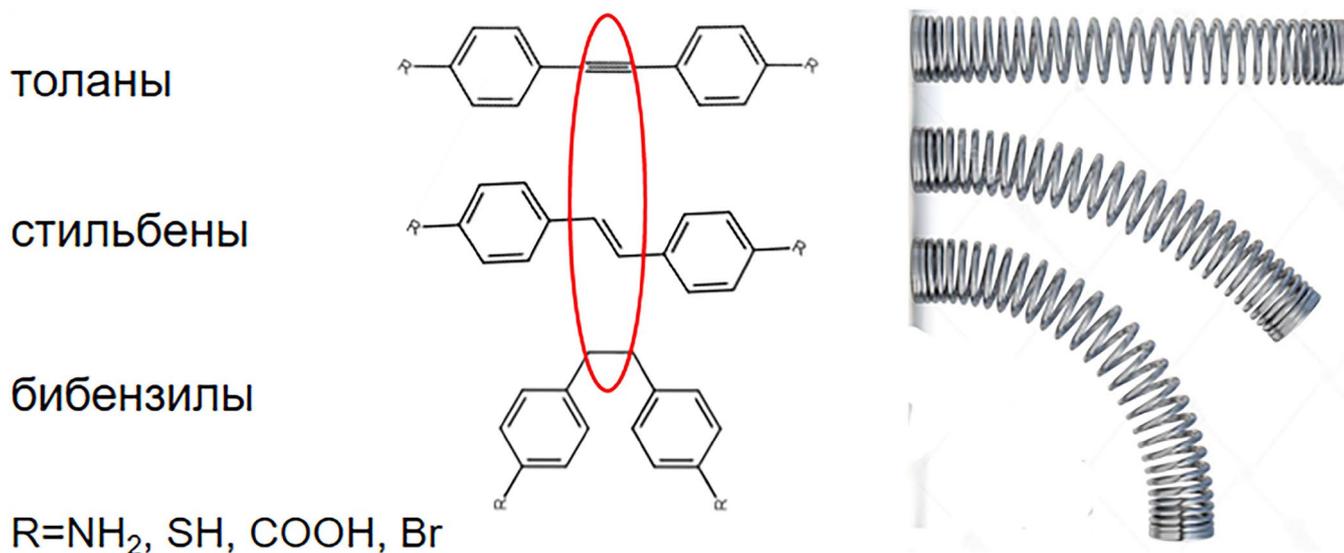


Рис. 1. Общая структурная формула исследованных бифункциональных молекулярных линкеров. Использование лигандов, различающихся сопряженной системой, жесткостью углеродного каркаса и концевыми химическими группами, позволило реализовать систематический подход

выполнялось с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Scientific Escalab 250Xi.

Результаты и их обсуждение

ПЭМ исследование морфологии, размера и дисперсности золотых и серебряных НЧ, модифицированных производными бибензила, стильбена и толана, позволило выявить четыре различных типа формируемых частиц и их агрегатов в зависимости от используемого органического соединения: от сферических частиц неизменной формы до нитеобразных цепочечных образований. Большинство ПЭМ изображений находилось в согласии со спектрами поглощения, когда наблюдался длинноволновый сдвиг полосы плазмонного резонанса при формировании ансамблей НЧ, за исключением общего случая бибензилов и золотых НЧ, модифицированных диаминотоланом.

Спектры ГКР полученных систем позволили не только установить, что в случае бибензилов происходит фотоконверсия вместо сшивки НЧ, но и объяснить различную морфологию агрегатов НЧ, сшитых аминопроизводными стильбена и толана. Для производных стильбена, обладающих более гибким углеродным каркасом нежели жесткие толаны, средний сдвиг полос в спектрах ГКР в сравнении со спектрами обычного КР, оказался более существенным.

Исследование зависимости спектров ГКР от концентрации молекулярного линкера показало, что ее характер определяется эффективностью сшивки НЧ. Для систем, в которых сшивка НЧ реализуется эффективно, наблюдается немонотонный характер концентрационной зависимости ГКР сигнала с достижением максимума при концентрации, соответствующей покрытию поверхности в один монослой [3]. Для систем, в которых сшивка НЧ отсутствует, характерен монотонно возрастающий ход концентрационной зависимости спектров ГКР. Сравнительный анализ агрегатов НЧ, получаемых с помощью различных молекулярных линкеров, показал, что: i) увеличение степени сопряжения молекулы и ее жесткости снижает склонность НЧ к неконтролируемой агрегации; ii) сопряженная система линкера

напрямую определяет возможность переноса заряда металл-лиганд, который возникает только для высоко ненасыщенных систем.

Выводы

Выявлено, что способность к связыванию с поверхностью металла возрастает в ряду бром- < карбокси- < амино- производных толана и стильбена. Однако, образование димеров и более крупных агрегатов НЧ посредством молекулярной сшивки доказано только для производных с амино- и тиольными группами. Получаемые плазмонные структуры оказались стабильными в широком диапазоне pH среды и при высоком солевом фоне, что расширяет потенциал их практического использования.

Выявлено определяющее влияние покрытия поверхности на эффективность сшивки НЧ посредством молекулярных линкеров класса стильбена и толана. Установлено, что наличие в молекуле лиганда полностью сопряженной π -системы играет принципиальную роль для возникновения механизма переноса заряда, даже в случае идентичных концевых функциональных групп. Оценка дополнительного вклада в интенсивность ГКР, обусловленного резонансным механизмом, составила 2 порядка.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-70034).

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ: РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», РЦ «Методы анализа состава вещества», РЦ «Физические методы исследования поверхности», РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», Вычислительному центру и Междисциплинарному РЦ «Нанотехнологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Schlucker S. *Angew. Chemie.* **19**, 4756 (2014).
2. Solovyeva E. V., Ubyivovk E. V., Denisova A. S. *Coll. Surf. A.* **528**, 542 (2018).
3. Solovyeva E. V. *J. Raman Spectros.* **50**, 647 (2019).

АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Шукшин В. Е.¹, Шлегель В. Н.², Григорьева В. Д.²

¹Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Москва, 119991, ГСП-1, Россия (E-mail: shukshinve@lst.gpi.ru)

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: shlegel@niic.nsc.ru, grigoryeva@niic.nsc.ru)

Цели и выбор объекта исследования

Монокристаллические оксидные материалы с момента создания твердотельных лазеров служат основным поставщиком рабочих сред новых источников когерентного излучения. Одним из способов создания лазеров, генерирующих излучение необходимого диапазона ЭМ-волн, является основанное на эффекте вынужденного комбинационного рассеяния света преобразование излучения накачки (ВКР-лазеры). В качестве активных преобразователей активно используются монокристаллы различных вольфраматов и молибдатов [1]. Выбор в пользу названных соединений обусловлен их физико-химическими свойствами и технологическими возможностями получения относительно крупных ($\sim 10 \text{ см}^3$) активных элементов. Целью настоящего исследования являлось выявление особенностей поляризованных спектров спонтанного комбинационного рассеяния света монокристалла димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и сравнение их с аналогичными спектрами изученного нами ранее изоструктурного дивольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [1].

Полученные результаты

Первые рентгеноструктурные исследования димолибдата натрия были опубликованы в [2] и впоследствии уточнены в работе [3]: при нормальных условиях пространственная группа кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ идентифицирована как Cmca (D_{2h}^{18}), относящаяся к ромбическому типу. Согласно теоретико-групповому анализу, при наличии четырёх формульных единиц в примитивной ячейке, колебательный спектр данного соединения должен содержать 129 оптических мод, из которых в спектре спонтанного КРС должны проявляться 66:

$$\Gamma = 18A_g + 15B_{1g} + 14B_{2g} + 19B_{3g}.$$

Расчёт и характеризацию спектра спонтанного КРС поликристаллического образца $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ провели авторы работы [4]. Помимо этого, ими была выполнена температурная серия измерений спектров КРС в диапазоне до 600°C (возможности «стандартной» температурной приставки), также было указано, что распределение наблюдаемых линий по типам колебаний может быть выполнено при изучении поляризованных спектров спонтанного КРС моно-

Таблица 1. Идентифицированные частоты спектра спонтанного КРС $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Частота, $\pm 1 \text{ см}^{-1}$							
A_g		B_{1g}		B_{2g}		B_{3g}	
						1	37
1	44						
2	78						
		1	80				
						2	84
3	88						
		2	105				
4	117			1	116		
						3	122
5	140			2	140		
		3	160				
6	177			3	175		
		4	182				
7	184						
				4	192	4	194
8	200						
				5	213		
		5	223			5	229
						6	238
				6	247		
9	292	6	294				
						7	332
10	339	7	342				
11	359						
				7	363		
12	369					8	370
		8	377				
13	411	9	411				
						9	524
				8	739		
				9	817		
14	832		832				
						10	858
15	872	10	871				
						11	877
16	918	11	919				
17	927						
		12	935				
18	937						

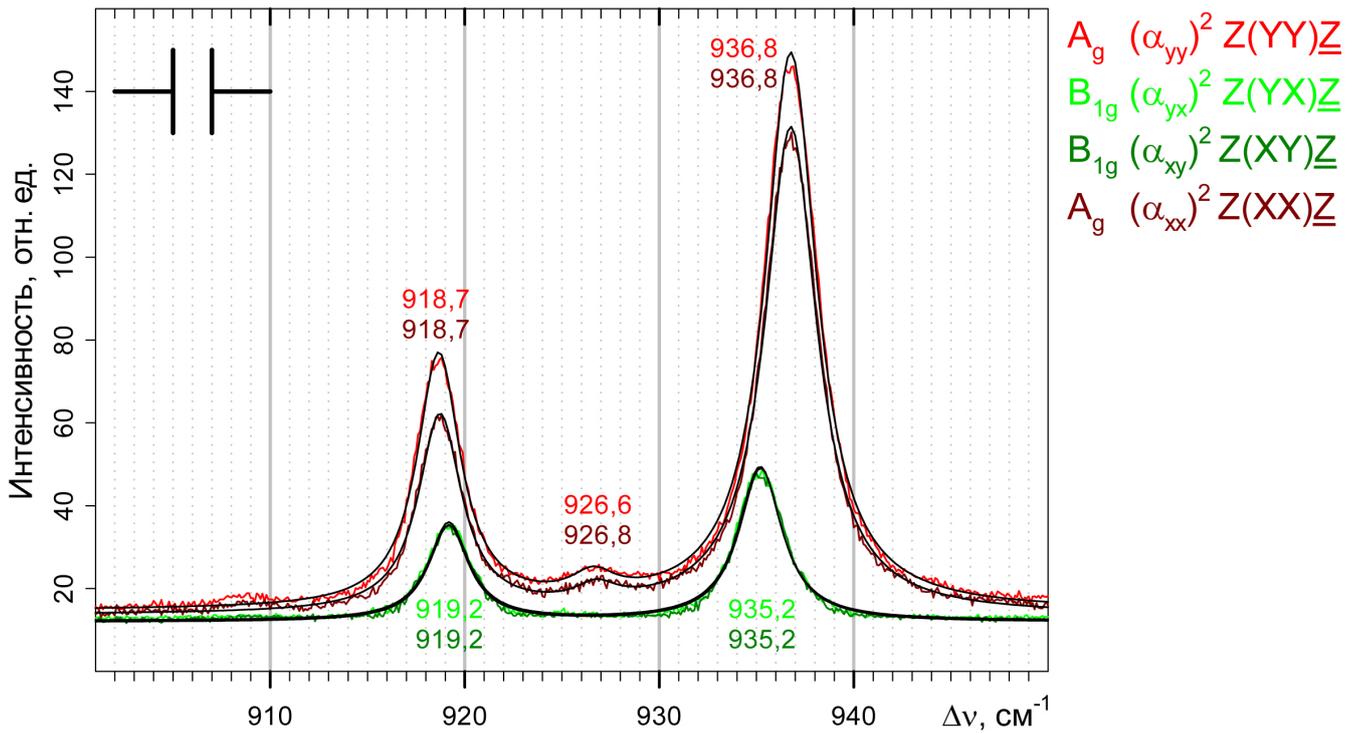


Рис. 1. Спектры спонтанного КРС монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ для геометрий наблюдения $Z(\text{YY})Z$ (красный), $Z(\text{YX})Z$ (зелёный), $Z(\text{XY})Z$ (тёмно-зелёный) и $Z(\text{XX})Z$ (тёмно-красный) в диапазоне частот 901–950 cm^{-1} . Регистрация производилась с шагом 0.1 cm^{-1} с многократным накоплением спектров. Цифры на поле рисунка соответствуют частотным сдвигам линий, полученных при математической аппроксимации экспериментальных данных тремя (для красных) и двумя (для зелёных) компонентами лоренцевой формы

кристаллических образцов. Спектры спонтанного КРС керамических образцов димолибдата натрия также были опубликованы в [5]. Монокристаллические образцы оптического качества и рекордного размера были получены методом Чохральского в условиях низкого температурного градиента в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН [6].

Из ориентированного методами рентгеновской дифракции образца был изготовлен многогранник с попарно параллельными гранями, совпадающими с кристаллографическими плоскостями ab , bc и ac , соответственно. Толщины образца в указанных направлениях составили 9.27×7.86×8.94 мм. Была проведена регистрация спектров спонтанного КР во всех 12 возможных геометриях наблюдения, соответствующих взаимным расположениям анализатора, плоскости поляризации и направления распространения лазерного излучения относительно кристаллографических осей a , b и c образца. Использовалась 180° -геометрия рассеяния («back scattering»). Возбуждение спектров производилось излучением непрерывного твердотельного лазера с длиной волны $\lambda=532$ нм и средней мощностью 50 мВт. Регистрация спектров производилась с помощью двойного монохроматора Spex Ramalog-1403 и охлаждаемого ФЭУ в режиме счёта фотонов. Аппаратное разрешение монохроматора

в ходе экспериментов составило 1 cm^{-1} . Результаты наблюдений сведены в таблицу 1.

В результате при нормальных условиях надёжно идентифицированы 50 линий характерных типов симметрии: 18 из 18 линий симметрии типа A_g , 12 из 15 – типа B_{1g} , 9 из 14 – B_{2g} и 11 из 19 – типа B_{3g} .

Относительно «недостающих» линий можно заметить, что их идентификация, с большой долей вероятности, возможна в ходе исследований температурного поведения линий в поляризованных спектрах спонтанного КРС $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, что является дальнейшей задачей. Кроме того, при изучении изоструктурного дивольфрамата натрия нами было идентифицировано только 41 колебание [1].

Ещё одной, установленной в ходе исследований особенностью димолибдата по сравнению с дивольфраматом, является очень близкое расположение ряда линий в высокочастотной области спектра, разрешение которых стало возможным лишь благодаря проведению экспериментов с регистрацией поляризованных спектров спонтанного КРС (см. рис. 1). Ширина на полувысоте наиболее интересной для использования для ВКР-преобразования линии с частотным сдвигом $\Delta\nu = 936.8$ cm^{-1} составляет $\delta_{1/2} = 2.7$ cm^{-1} (для сравнения аналогичные параметры в $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 956.3 cm^{-1} и 3.5 cm^{-1} соответственно).

Заключение

Впервые при нормальных условиях проведена регистрация поляризованных спектров спонтанного КРС монокристаллического образца димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Надёжно идентифицировано 50 линий характерных типов симметрии из 66 возможных. Измерены параметры линии с частотным сдвигом $\Delta\nu = 936.8 \text{ см}^{-1}$ (FWHM = 2.7 см^{-1}), наиболее перспективной для применения при ВКР-преобразовании. Определение ВКР-параметров димолибдата натрия является ближайшей актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chunaev D. S., Lukanin V. I., Shukshin V. E. et al. *Laser Phys. Lett.*, **17**(1), 15801 (2020).
2. Lindqvist I. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1066–1074 (1950).
3. Seleborg M. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 499–504 (1967).
4. Saraiva G. D., Paraguassu W., Maczka M. et al. *J. Raman Spectr.*, **42**(5), 1114–1119 (2011).
5. Barik S. K., Chatterjee S., Choudhary R. N., Pramana P. J. *Phys.*, **83**(4), 571–577 (2014).
6. Grigorieva V. D., Shlegel V. N., Ivannikova N. V., et al. *J. Cryst. Growth*, **507**, 31–37 (2019).

ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОКАНКРИНИТА $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ПРИ ВЫСОКИХ P - T ПАРАМЕТРАХ

Бородина У. О.¹, Горяйнов С. В.¹, Крылов А. С.², Семерикова А. И.², Крылова С. Н.², Лихачёва А. Ю.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: borodinauo@igm.nsc.ru)

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия

Введение

Гидроканкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является редким минералом – фельдшпатоидом сложного карбонатно-алюмосиликатного состава [1]. Канкринит – это каркасный минерал пересыщенных Na-щелочных и сильно недосыщенных по SiO_2 магматических пород (нефелиновых сиенитов). Синтетический канкринит рассматривается как перспективный пьезооптический материал [1]. Гидроканкринит возникает в природных процессах при относительно малом (умеренном) давлении или без участия высокого давления, т.е. при 1 бар. Его фазовые переходы и стабильность при высоких или умеренных P - T параметрах мало изучены, особенно с позиции влияния проникающих и непроникающих сред. Поведение гидроканкринита при этих условиях может стать моделью по вхождению карбонатных и гидроксильных комплексов в структуры силикатов при высоких давлениях.

Цель данного исследования – изучить методом КР спектроскопии поведение синтетического гидроканкринита в водной среде в области P - T стабильности, проверить наличие полиморфных переходов, сверхгидратации и аморфизации и его возможное превращение в другие минералы.

Методика

Методом КР спектроскопии *in situ* изучено поведение синтетического гидроканкринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сжатого в водной среде при высоких P - T параметрах (до 1.6 ГПа, 500°C). Для создания высоких давлений использовался аппарат с алмазными наковальнями (DAC) μScore (EasyLab, UK) с вольфрамовой металлической прокладкой (диаметр отверстия 200 микрон) [2]. КР спектры были записаны на спектрометрах Horiba Jobin Yvon T64000 (в ИФ СО РАН) и LabRam HR800 (в ИГМ СО РАН). Монокристаллы гидроканкринита были выращены гидротермальным автоклавным методом, используя карбонатно-алюмосиликатный гель [1]. Температура измерялась термопарой, имеющей контакт с верхней алмазной наковальней [2, 3]. Давление определяли по люминесценции рубина,

используя длину волны линии R_1 [2, 4]. В тех же условиях был проведён *ex situ* эксперимент при параметрах P - T до 4 ГПа, 400°C и *in situ* эксперимент при P до 7 ГПа и T комнатной.

Результаты

В спектре исходного (1) гидроканкринита наблюдаются сильные полосы в диапазонах валентных С-О колебаний (1020–1090 cm^{-1}), деформационных О-Т-О колебаний (где Т = Al, Si) (400–520 cm^{-1}) и колебаний решетки (<350 cm^{-1}). Обнаружено, что в водной среде гидроканкринит сохраняет кристаллическую структуру до 1.5 ГПа, 300°C (рис. 1). Начиная с температуры 250°C наблюдалось ослабление основных КР полос и появление широких горбов, что ассоциируется с началом аморфизации гидроканкринита. Этот процесс приводит к возникновению заметных широких горбов при 400–550 и 1050–1100 cm^{-1} в спектре КР на рис. 2 (верхнем спектре). Кроме того, при увеличении T до 500°C наблюдалось появление нового спектра КР, который, согласно нашей интерпретации, состоит из спектров двух фаз 1 и 2, соотношение интенсивности которых менялось в различных участках образца. Эти две образованные фазы оставались стабильными в течение эксперимента (5 ч) при высоких P - T параметрах и при их снижении: T до комнатной и P до 1 атм. КР полосы обеих фаз оказались узкими (в 2 раза уже, чем в исходном минерале) при $T=23^\circ\text{C}$ и $P=1$ атм (рис. 1). Фаза 1, отнесенная к (Na,Ca)-нефелину $(\text{Na,Ca})\text{AlSiO}_4$, имеет самую сильную КР полосу при 448 cm^{-1} , что близко к полосе 466 cm^{-1} Na-нефелина NaAlSiO_4 . Фаза 2 с основными КР полосами при 331 и 927 cm^{-1} отнесена к структуре типа шеелита. Основные КР полосы шеелита CaWO_4 расположены при 333 и 912 cm^{-1} , где последняя самая интенсивная. Гидратированный натриевый вольфрамат $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует сильные полосы при 336 и 931 cm^{-1} , связанные с внутренними колебаниями тетраэдра WO_4 , а также широкую сильную полосу валентных ОН-колебаний при 3303 cm^{-1} [5].

В КР спектрах на рис. 2 (нижний спектр) имеются сильные полосы при 331 и 927 cm^{-1} , тогда как область ОН-колебаний оказалась покрыта сильной люми-

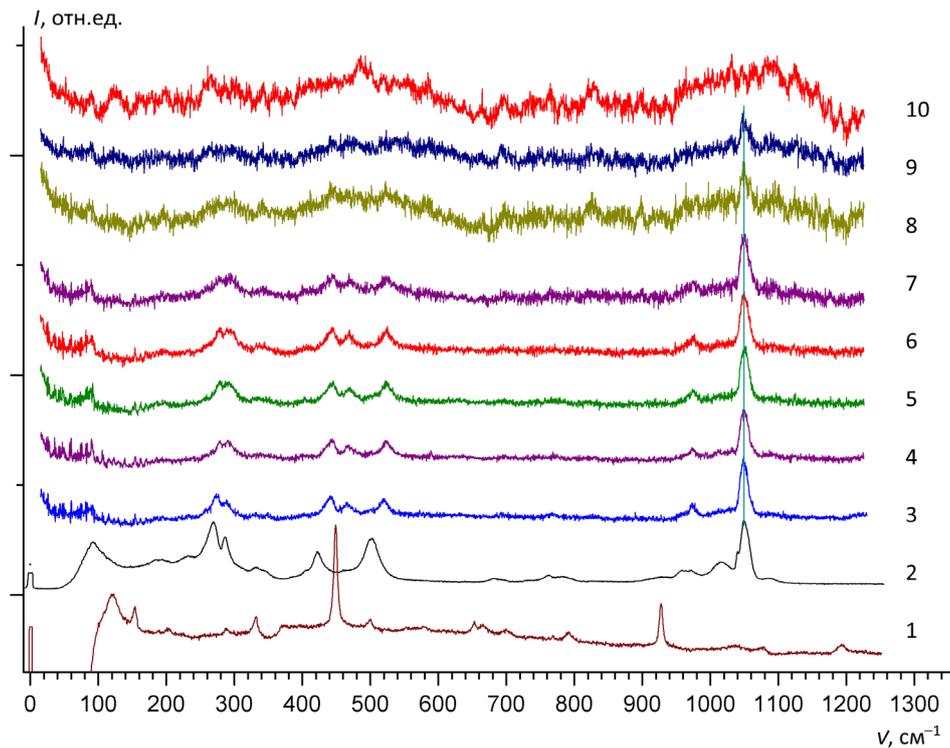


Рис. 1. *In situ* КР спектры гидроканкринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сжатого в водной среде при различных P - T параметрах (2–10): 2 – 10^5 Па, 23°C ; 3 – 0.11 ГПа, 23°C ; 4 – 0.85 ГПа, 23°C ; 5 – 0.82 ГПа, 95°C ; 6 – 0.91 ГПа, 150°C ; 7 – 1.19 ГПа, 200°C ; 8 – 1.36 ГПа, 250°C ; 9 – 1.58 ГПа, 300°C ; 10 – 1.59 ГПа, 500°C и *ex situ* спектр (1) продуктов его разложения, записанный на воздухе при 10^5 Па, 23°C

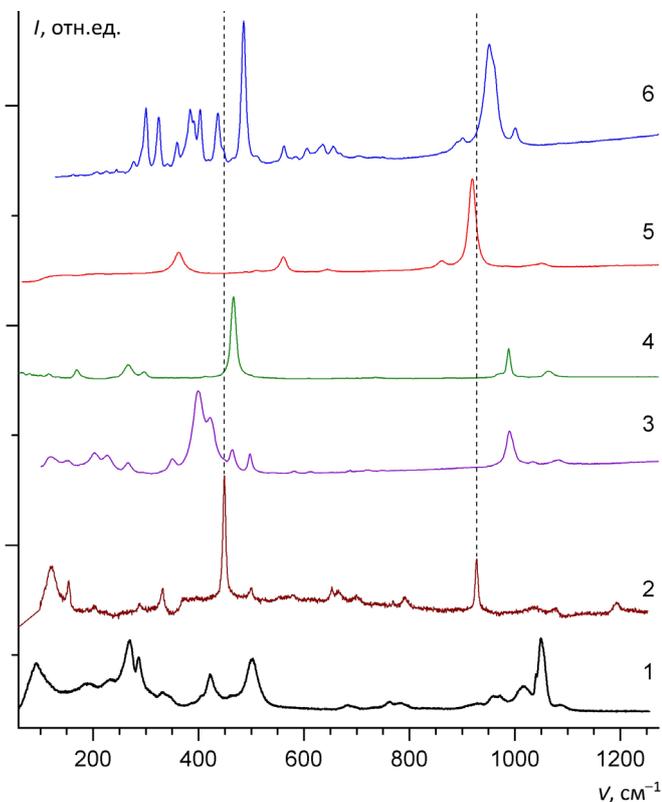


Рис. 2. КР спектры гидроканкринита, (1) исходной фазы и (2) полученной после НР-НТ обработки фазы, сравнимой со спектрами некоторых минералов как возможными продуктами разложения гидроканкринита: (3) содалита, (4) нефелина, (5) граната и (6) кианита

несценцией, нарастающей с увеличением волнового числа. В связи со схожестью КР спектра фазы 2 со спектром вольфрамата $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мы полагаем, что при разложении гидроканкринита за счет участия W-прокладки образуется подобный вольфрамат $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{WO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ близкого состава, где $n \sim 2$, или его полиморфная фаза. Учитывая расход (Na,Ca) -катионов на рост кристаллов (Na,Ca) -вольфрамата, возникает избыток алюмосиликатной составляющей, который может образовать аморфное или кристаллическое соединение типа кианита Al_2SiO_5 , спектр которого приведен на рис. 2 (6). Кианит – типичный продукт распада многих гидратированных алюмосиликатных минералов. Кристаллический кианит не был обнаружен в продуктах нашего эксперимента, что не исключает возможное возникновение его аморфной формы. С другой стороны, хотя КР спектр фазы 2 похож на спектр граната, он не является гранатом, т.к. образование последнего возможно только при более высоких P - T условиях. В продуктах распада гидроканкринита методом КР микрозондирования не были найдены кристаллические карбонатные фазы, что не исключает их наличие в аморфной форме.

Гидроканкринит сохраняет исходную кристаллическую фазу до $P=1.5$ ГПа, $T=300^\circ\text{C}$, а при дальнейшем увеличении температуры ($T > 300^\circ\text{C}$) минерал

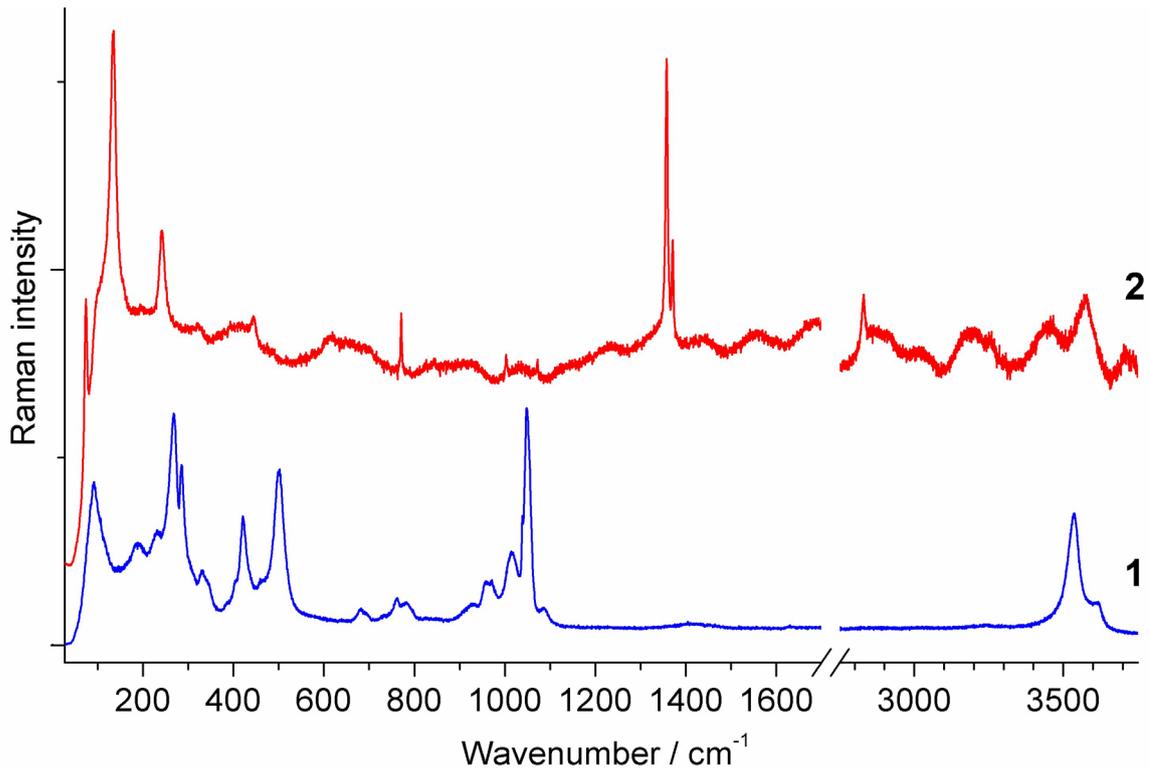


Рис. 3. КР спектры (1) исходного образца синтетического гидроканкринита и (2) продукта его разложения после НР-НТ обработки. Продукт был идентифицирован как формиат натрия

аморфизуется, частично растворяется и разлагается на два основных продукта: нефелин и соединение типа шеелита. Нефелин является типичным продуктом совместного роста или распада безводного канкринита в условиях его роста из расплава, тогда как распад гидратированного минерала ранее не был изучен. Оказалось, что дополнительный продукт типа шеелита (CaWO_4) возникает при участии металлической W-прокладки, частичное растворение которой приводит к росту вольфрамата в виде тонких кристаллитов, образующихся сначала на внутренней цилиндрической поверхности прокладки. Затем количество вольфраматных кристаллов увеличивается и начинает покрывать почти весь рабочий объем аппарата, образуя поверхностный слой, затрудняющий КР микрозондирование внутренних участков образца.

КР спектры, полученные в ходе *ex situ* анализа гидроканкринита, обработанного при *P-T* условиях до 4 ГПа, 400°C, представлены на рис. 3. После разложения гидроканкринита при высоких *P-T* было обнаружено образование органических молекулярных кристаллов (в виде поликристаллических кластеров). Кроме других продуктов (нефелин и шеелит), которые

были обнаружены в результате первого эксперимента, среди продуктов разложения был обнаружен формиат натрия, имеющий полосы при 74, 134, 242, 771, 1358, 1371 и 2830 см⁻¹.

В *in situ* эксперименте без повышения *T* не наблюдалось фазовых переходов до 7 ГПа.

Работа поддержана проектом РФФИ-21-55-14001 АНФ_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвин Б. Н., Пополитов В. И. *Гидротермальный синтез неорганических соединений*. Ред. И. В. Тананаев. (1984) – 185 с.
2. Krylov A. S., Gudim I. A., Nemtsev I. et al. *J. Raman Spectrosc.* **48**, 1406 (2017).
3. Likhacheva A. Yu., Goryainov S. V., Rashchenko S. V. et al. *Mineral. Petrol.* **115**, 213 (2021).
4. Goryainov S. V., Pan Y., Smirnov M. B. et al. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* **173**, 46 (2017).
5. Wang J., You J., Wang M. et al. *J. Raman Spectrosc.* **18**, 1693 (2018).

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЯХ С УЧЕТОМ ЗАТУХАНИЯ

Втюрин А. Н.^{1,2}

¹ИФ СО РАН, Красноярск, 660036, Россия (E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru)

²Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, 660041, Россия

Аномальное снижение частоты фононных мод, соответствующих флуктуациям параметра порядка фазового перехода – яркий физический эффект, во многих случаях определяющий механизм возникновения неустойчивостей кристаллической решетки. Исследование зависимости частоты этих критических колебаний от внешних параметров (температуры, давления, электрических или магнитных полей) позволяет установить многие характеристики исследуемых кристаллов, важные как для решения вопросов фундаментальной физики твердого тела, так и для практических приложений. Для проведения таких исследований широко применяется методика спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Для повышения точности определения частот линий спектра комбинационного рассеяния в настоящее время, как правило, используется компьютерная обработка спектра; при этом для описания формы спектральных линий используются дисперсионный или гауссов контуры, либо их комбинация. Известно, что форма линии комбинационного рассеяния в идеальном кристалле в случае малого затухания описывается именно дисперсионным контуром, поэтому в стандартных программах обработки спектров используется именно она. В то же время при исследовании низкочастотных колебаний, когда частота линии становится сравнимой с ее шириной и приближается к крылу упругого рассеяния, кон-

тур линии становится очевидно асимметричным, что делает определение частоты линии комбинационного рассеяния проблематичным. Для решения этой проблемы ранее были предложены различные приближенные подходы (см., например, [1]), однако форма контура спектральной линии по-прежнему предполагалась дисперсионной. В то же время в [2] было показано, что при понижении частоты колебания контур соответствующей спектральной линии становится асимметричным и существенно отличается от дисперсионного. Дополнительные искажения в спектральный контур могут вносить взаимодействия таких колебаний с квазиупругим рассеянием на дефектах структуры и некритическими низкочастотными колебаниями решетки.

В докладе приводятся примеры обработки спектров низкочастотного комбинационного рассеяния с учетом этих факторов. В качестве примеров используются спектры низкочастотных спектров комбинационного рассеяния ряда кристаллов ферроборатов и керамик оксидов со структурами перовскита и эльпасолита смешанных составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taniguchi H., Itoh M., Fu D. J. Raman Spectroscopy **42**, 706 (2010).
2. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. УФН **130**, 615 (1980).

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ СТРУКТУРНО НЕУПОРЯДОЧЕННОГО КРИСТАЛЛА $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Герасимова Ю. В.^{1,2}, Александровский А. С.^{1,2}, Лапташ Н. М.³, Герасимов М. А.¹, Крылов А. С.¹, Втюрина А. Н.¹

¹ИФ ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Россия (jul@iph.krasn.ru)

²СФУ, Красноярск, 660041, Россия

³Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

Мультикатионные фториды активно исследуются в XXI веке, в частности, в качестве матриц для создания люминофоров, в основном, с использованием ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} в качестве активаторов. Недавно появились исследования аналогичной направленности, в которых изучаются гидратированные мультикатионные фториды. Эти материалы зачастую характеризуются наличием той или иной формы структурного беспорядка. Примером такого соединения является гидратированный фторид железа-титана $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Его структура и поведение при фазовых переходах исследовались в недавней работе [1], где было показано, что при охлаждении этот кристалл испытывает фазовый переход $\text{R}\bar{3} \leftarrow \text{P}\bar{1}$. Впоследствии получены более точные данные, согласно которым [2] кристалл имеет симметрию $\text{R}\bar{3}$ и при 270 К испытывает фазовый переход в $\text{P}2_1/\text{c}$. При этом, при комнатной температуре структура является разупорядоченной в части окружения иона железа Fe^{2+} . В данном исследовании изучается температурное поведение спектров комбинационного рассеяния, а также оптические спектры иона железа Fe^{2+} , находящегося в разупорядоченном окружении.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена микрофотография монокристалла $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

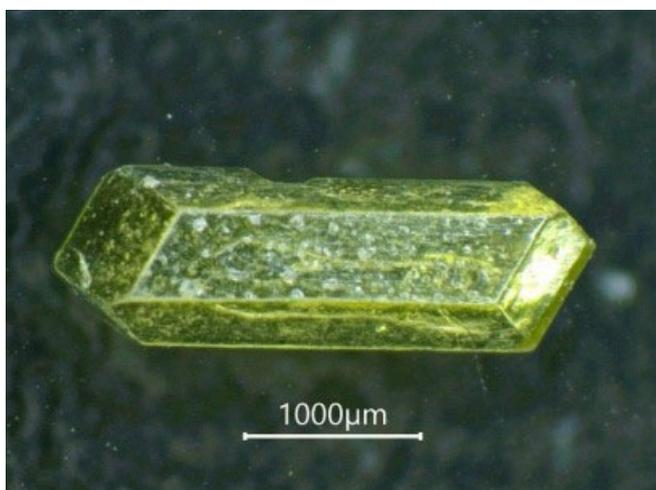


Рис. 1. Микрофотография монокристалла $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Спектр поглощения $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре представлен на рис. 2. Согласно кристаллографическим данным, ионы Fe^{2+} в пространственной группе $\text{R}\bar{3}$ занимают две неэквивалентные позиции с одной и той же локальной симметрией C_{3i} . Ионы железа координированы 6 ионами кислорода и находятся в искаженных октаэдрах с расстоянием Fe-O примерно 2.1 Å. Октаэдрическое окружение, как известно, является наиболее благоприятным для проявления эффекта Яна-Теллера, который мог бы наблюдаться как расщепление линии поглощения, разрешённого по спину перехода. Однако в спектре поглощения наблюдается только один сильный пик на 1940 нм (0.64 эВ), согласующийся с предположением о том, что основное состояние Fe^{2+} в локальном окружении, описанном выше, является высокоспиновым состоянием, а именно, $^5\text{T}_2$. Сильное поглощение вблизи 1940 нм в таком случае соответствует разрешённому по спину переходу из основного состояния $^5\text{T}_2$ в возбуждённое ^5E . Это соотношение согласуется с многочисленными измерениями спектров Fe^{2+} в других кристаллах, например, FeF_2 . Спектр поглощения $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в остальной части БИК и видимого диапазона содержит более слабые

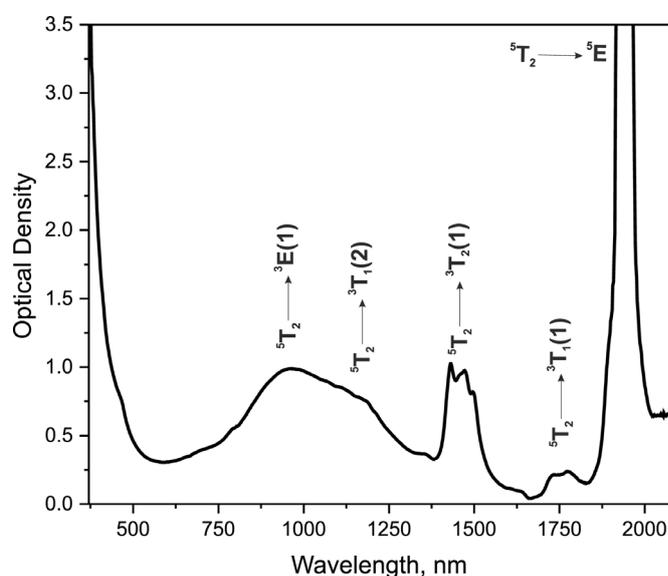


Рис. 2. Неполаризованный спектр поглощения $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области электронных $d-d$ возбуждений

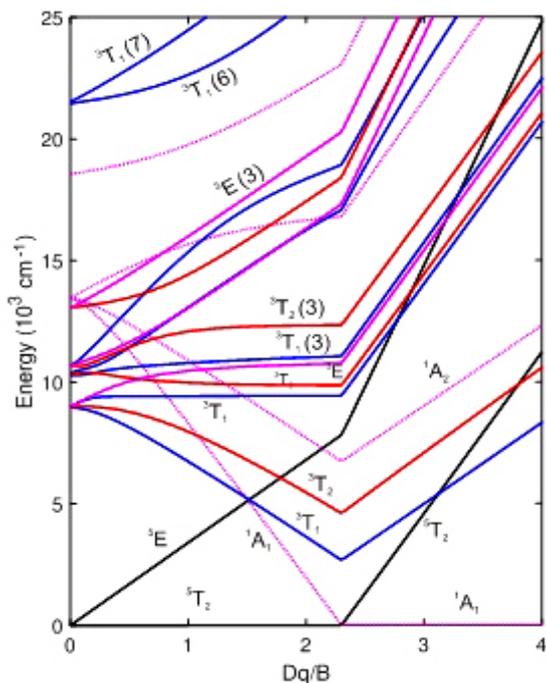


Рис. 3. Диаграмма Танабэ-Сугано для d^6 системы при параметрах Рака $B = 340 \text{ cm}^{-1}$, $C = 1904 \text{ cm}^{-1}$. 5T_2 and 5E уровни – черные линии, триплетные состояния – синие (3T), красные (3E) и маджента (3E). Штриховые линии – синглетные состояния

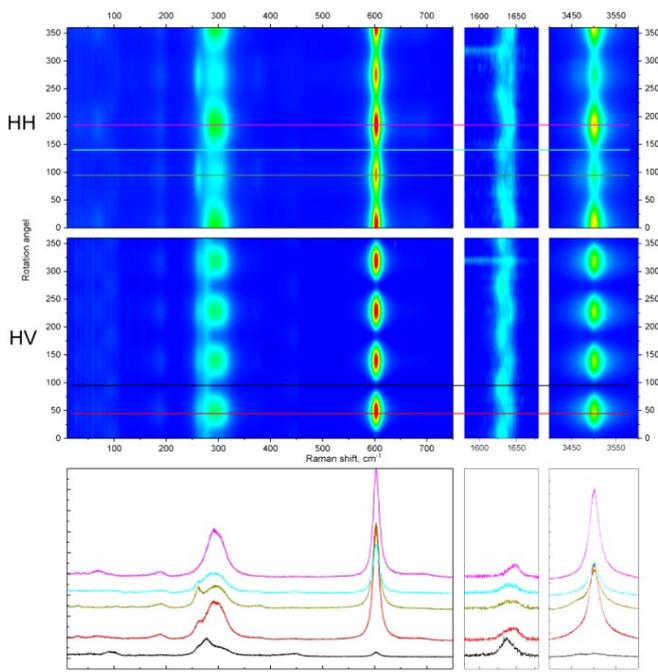


Рис. 4. Угловые зависимости спектров КР $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Н – направление, совпадающее с длиной осью кристалла (ось c)

линии, которые следует приписать поглощению Fe^{2+} на запрещенных по спину переходах.

Для проверки соотношения линий уровням иона Fe^{2+} использовался метод Танабэ-Сугано. Наилучшее согласие получено для силы кристаллического

Таблица. Частоты КР (cm^{-1}) кристалла $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и их соотношение

V(R)	H(R)	Соотнесение
187	185	трансляционные колебания H_2O
260	–	$\nu_{\text{as}}(\text{Fe-O})$
–	270	$\delta(\text{TiF}_6) - \nu_5$
292	–	$\delta(\text{TiF}_6) - \nu_5$
375	–	$\nu_s(\text{Fe-O})$
–	440	$\nu_{\text{as}}(\text{TiF}_6) - \nu_2$
601	601	$\nu_s(\text{TiF}_6) - \nu_1$
1640	1636	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
3246	3246	$2\delta(\text{H}_2\text{O})$
–	3471	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3500	3500	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$

поля $Dq = 490 \text{ cm}^{-1}$ и параметров Рака $B = 340 \text{ cm}^{-1}$ и $C = 1904 \text{ cm}^{-1}$ ($Dq/B = 1.44$). Диаграмма Танабэ-Сугано для электронной конфигурации d^6 с оптимизированными значениями B и C приведена на рис. 3. Оптимизированные значения параметров Рака гораздо меньше, чем для свободного иона, что можно связать с разупорядоченной структурой либо наличием ионов водорода во второй координационной сфере.

Угловые зависимости спектров КР позволяют соотнести отдельные линии с неприводимыми представлениями соответствующих пространственных групп. На рис. 4 приведены угловые зависимости КР кристалла $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, а в Таблице – их соотношение. Исследование температурного поведения спектров КР показало, что, несмотря на то, что температура фазового перехода из тригональной в моноклинную фазу составляет 270 K , трансформация спектра КР становится заметной лишь ниже 100 K , вследствие того, что расщепление линий невелико и становится заметным вследствие сужения спектральных линий при охлаждении. Фазовый переход в $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ связан с поворотом и упорядочением комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в то время как подрешетка $[\text{TiF}_6]^{2-}$ не играет при этом существенной роли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках исследовательского проекта № 20-42-240014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mel'nikova S.V., Laptash N.M., Gorev M.V., Pogoreltsev E.I.J. Phys. Chem. Solids **142**, 109444 (2020).
2. Udoenko A. A., Goreshnik E. A., Merkulov E. B., Laptash N. M. J. Fluorine Chem. (2021), Submitted for publication.

КОМБИНАЦИОННАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ НА КРУТИЛЬНОЙ МОДЕ В ГИРОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Горелик В. С.^{1,2}, Пятышев А. Ю.²

¹МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 105005, Россия (E-mail: jb_valensia@mail.ru)

²Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия (E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru)

Гиротропные кристаллы характеризуются способностью вращать плоскость поляризации электромагнитного излучения. Эта способность связана со структурой кристаллов, в точечной группе симметрии которой отсутствуют несобственные повороты: зеркальные плоскости, инверсия и др. Примерами гиротропных кристаллов являются многие аминокислоты, комплексные соединения металлов, кварц и др.

Целью работы является установление характеристик комбинационной опалесценции в гиротропных кристаллах. В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы кварца, парателлуриата, триглицинсульфата и тирозина. Регистрация спектров комбинационного рассеяния (КР) проводилась при нескольких геометриях рассеяния.

Кварц SiO_2 является порообразующим минералом, который относится к семейству кремнезёма. Пространственная группа симметрии α -кварца D_3^4 ($P3_121$) относится к тригональной сингонии. При нагревании кристалла выше 846 К кристалл приобретает структуру β -кварца с точечной группой D_6^4 ($P6_222$). При комнатной температуре кристаллическая структура диоксида теллура α - TeO_2 является тетрагональной, пространственная группа симметрии D_4^4 ($P4_12_12$) с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. При $T_c=758$ К происходит фазовый переход. Выше этой температуры кристаллическая структура диоксида теллура β - TeO_2 является ромбической; пространственная группа симметрии этой фазы кристалла – D_{2h}^{15}

($Pbca$); в примитивной ячейке содержится восемь молекул. Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ является сегнетоэлектрическим кристаллом с водородными связями. Кристаллическая структура триглицинсульфата является моноклинной. Пространственная группа симметрии пироэлектрической фазы – C_2^2 ($P2_1$) с двумя молекулами в примитивной ячейке. При температуре $T_c=322$ К в триглицинсульфате происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. Кристаллическая структура параэлектрической фазы имеет группу симметрии C_{2h}^2 ($P2_1/m$); при этом в элементарной ячейке содержится две молекулы. Тирозин $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ является ароматической альфа-аминокислотой, существующей в виде двух оптически изомерных форм – L и D, а также в виде рацемата DL. Кристаллическая структура L-тирозина является орторомбической, пространственная группа симметрии D_2^4 ($P2_12_12_1$) с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. Кристаллическая структура DL-тирозина является орторомбической и характеризуется группой симметрии C_{2v}^9 ($Pna2_1$) с четырьмя молекулами в примитивной ячейке.

На рис. 1 приведены изотемпературные спектры КР в монокристалле кварца при геометрии $\chi(\text{zz})\psi$, полученные в оцифрованном виде. При этой геометрии, согласно правилам отбора, должна проявляться мягкая мода, ответственная за $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход. Пунктирной линией на всех рисунках отмечен уровень фона. В приведенном спектре проявляются

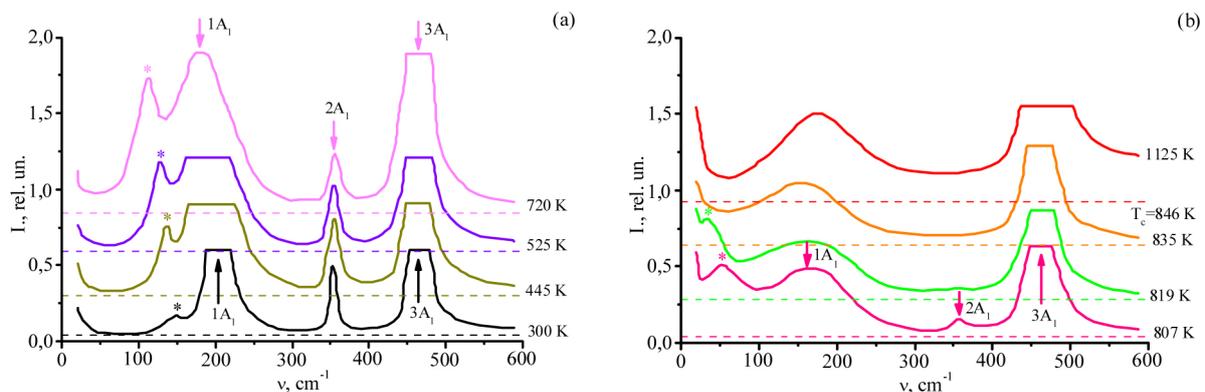


Рис. 1. Изотемпературные зависимости спектров КР монокристалла кварца для $\chi(\text{zz})\psi$ -геометрии рассеяния в диапазоне температур 300–720 К (а) и 807–1125 К (б) (звездочкой показана нефундаментальная (крутильная) мода; стрелки соответствуют фундаментальным колебаниям A_1 -типа)

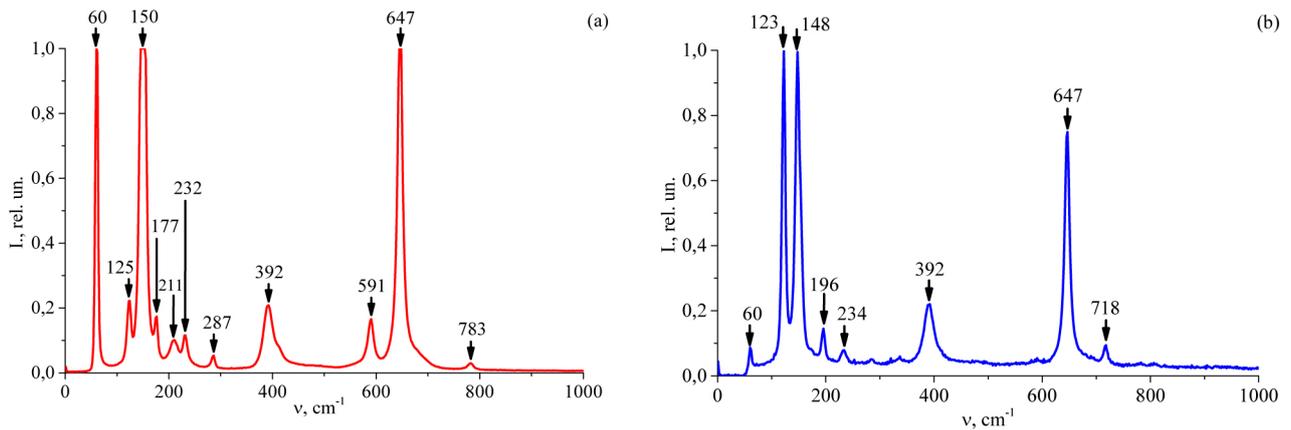


Рис. 2. Спектры КР монокристалла диоксида теллура при регистрации спектра КР вдоль оси z (a) и перпендикулярно ей (b)

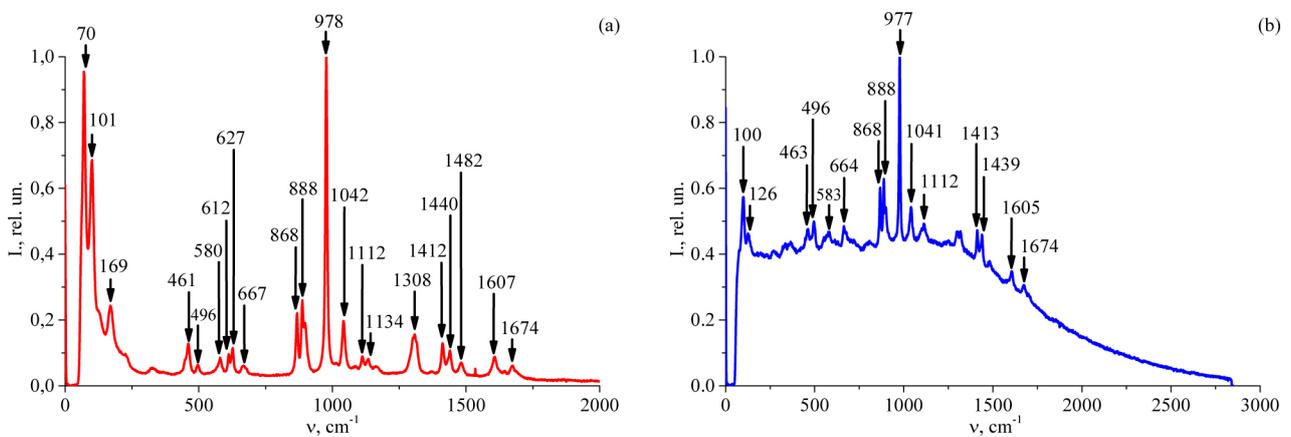


Рис. 3. Спектры КР монокристалла триглицинсульфата при регистрации спектра КР вдоль оси z (a) и перпендикулярно ей (b)

три фундаментальных моды: $1A_1$, $2A_1$ и $3A_1$. Мода $1A_1$ связана с либрациями группы SiO_2 , т.е. соответствует крутильному колебанию. Мягкая мода, ответственная за структурный переход и относящаяся к представлению A_1 , должна проявляться при геометрии рассеяния $x(zz)y$. Положение фундаментальных колебаний $1A_1$, $2A_1$ и $3A_1$ практически не изменяется с температурой. В низкочастотной области спектра КР при поляризационной геометрии $x(zz)y$ (см. рис. 1) обнаруживается дополнительная полоса, не предсказанная теоретико-групповым анализом (отмечена звездой).

При температуре 300 К эта полоса имеет максимум интенсивности при частоте 147 см^{-1} . В α -фазе кварца в процессе крутильных (tilting) осцилляций групп SiO_2 относительно оси симметрии третьего порядка эти молекулярные группы находятся в потенциальной яме с двумя минимумами различной глубины. В соответствии с этим можно объяснить присутствие при комнатной температуре в низкочастотной области спектра КР, наряду с фундаментальной модой $1A_1$ с частотой 207 см^{-1} , малоинтенсивной полосы с

частотой 147 см^{-1} (отмечена звездой на рис. 1). При нагревании кристалла до 819 К эта дополнительная полоса уширяется и сдвигается по частоте к 34 см^{-1} . Выше 819 К эта полоса превращается в широкое крыло из-за изменения характера от осцилляционного к релаксаторному. При более высокой температуре эта полоса становится континуальной. При этих температурах частоту мягкой моды становится невозможно измерить.

На рис. 2 представлены спектры КР монокристалла диоксида теллура при комнатной температуре в двух ориентациях – спектр КР вдоль оси z (рис. 2a) и перпендикулярно ей (рис. 2b).

Как видно из рис. 2, при изменении ориентации кристалла наблюдается исчезновение некоторых линий (211 , 287 , 591 и 783 см^{-1}), а также изменение интенсивности некоторых линий (60 , 123 и 647 см^{-1}).

На рис. 3 представлены спектры КР монокристалла триглицинсульфата при комнатной температуре в двух ориентациях – спектр КР вдоль оси z (рис. 3a) и перпендикулярно ей (рис. 3b).

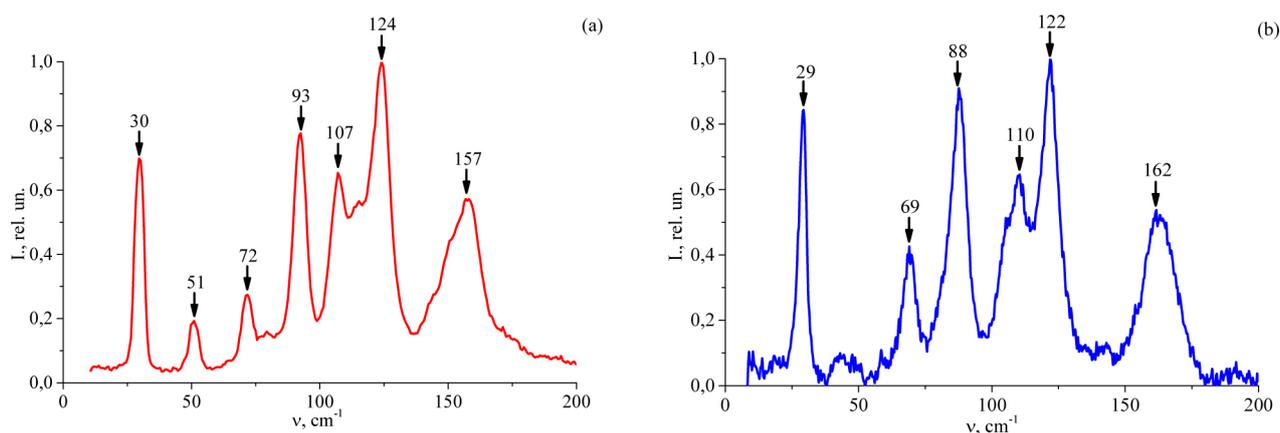


Рис. 4. Спектры КР L-тирозина (a) и DL-тирозина (b)

Как видно из рис. 3, при изменении ориентации кристалла наблюдается существенное возрастание фона люминесценции и перераспределение интенсивности в спектре КР.

На рис. 4 представлены спектры КР L- и DL-тирозина.

Сравнение спектров КР L- и DL- фаз кристаллов тирозина (рис. 4) показывает, что в них обнаруживается близкий по частоте интенсивный узкий пик с частотами 29 cm^{-1} (DL) и 30 cm^{-1} (L). Такой пик, в соответствии с известными свойствами решёточных мод в спектрах КР, следует отнести к либрационной моде молекул тирозина в примитивной ячейке этого кристалла. Наблюдение такого пика в спектрах КР свидетельствует об отсутствии центра симметрии в кристаллической решётке L-тирозина, что приводит к нарушению известного правила альтернативного запрета в спектрах КР и ИК обсуждаемого кристалла.

В результате установлено, что во всех исследованных гиротропных кристаллах в спектрах КР присутствует низкочастотная высокодобротная ин-

тенсивная мода A_1 -типа симметрии, которую можно отнести к крутильному колебанию, задающему винтовую симметрию обсуждаемых гиротропных кристаллов. Крутильное колебание играет роль мягкой моды, приводящей к «замораживанию» вихрей в кристаллической решётке и к формированию хиральной симметрии. Ранее было установлено, что крутильная мода в кристаллах кварца приводит к эффекту комбинационной опалесценции вблизи точки фазового перехода. Такой эффект был объяснён сильным взаимодействием крутильной моды кристаллической решётки с низкочастотной нефундаментальной модой, приводящей к возникновению интенсивного центрального пика. Природа низкочастотной нефундаментальной моды может быть связана с хиральной симметрией вакуума и присутствием в его спектре высокодобротной крутильной моды, приводящей к существованию аксионов – элементарных частиц тёмной материи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 18-02-00181 и 18-32-00259 мол_a) и РНФ (грант 19-79-30086).

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КРС И РМБ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЯРНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ И РЕЛАКСОРАХ

Зайцева И. В.¹, Пугачев А. М.¹, Суровцев Н. В.¹, Ивлева Л. И.², Лыков П. А.²

¹Институт Автоматики и Электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: ZaytsevaIV@iae.sbras.ru)

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Россия

Введение

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы с большими величинами пьезоэлектрического, электрооптического коэффициентов и диэлектрической проницаемости активно используются на практике, например, для производства детекторов, сенсоров и т.д. Среди них большой интерес представляют релаксоры, для которых характерны уширенный фазовый переход и частотная зависимость диэлектрической восприимчивости. Помимо этого, в температурных зависимостях показателя преломления, коэффициентов теплового расширения и линейных деформаций, упругих модулей в параэлектрической фазе наблюдаются отклонения от высокотемпературного линейного поведения ниже определенной температуры T_d [1]. Принято считать, что локальные полярные области нанометрового масштаба, возникающие в параэлектрической фазе (ПНО), ответственны за релаксорные свойства. В некоторых классических сегнетоэлектриках (BaTiO_3 , PbTiO_3) в параэлектрической фазе также наблюдаются отклонения показателя преломления, упругих модулей и т.д. от линейного высокотемпературного поведения [2]. Это также может указывать на возникновение локальных полярных областей. Изучение локальных полярных областей в сегнетоэлектриках и релаксорах представляет научный интерес.

Для изучения роли локальных полярных областей в сегнетоэлектриках и релаксорах в качестве модельного объекта может быть использован кристалл ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (далее, SBN-100x) с различным химическим составом: при $x < 0.5$ кристалл демонстрирует свойства обычных сегнетоэлектриков, при $x > 0.5$ – свойства, характерные для релаксоров. В настоящей работе для исследования кристаллов SBN-100x различного химического состава применяются бесконтактные и неразрушающие методы исследования, такие как метод комбинационного рассеяния света (КРС) и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ).

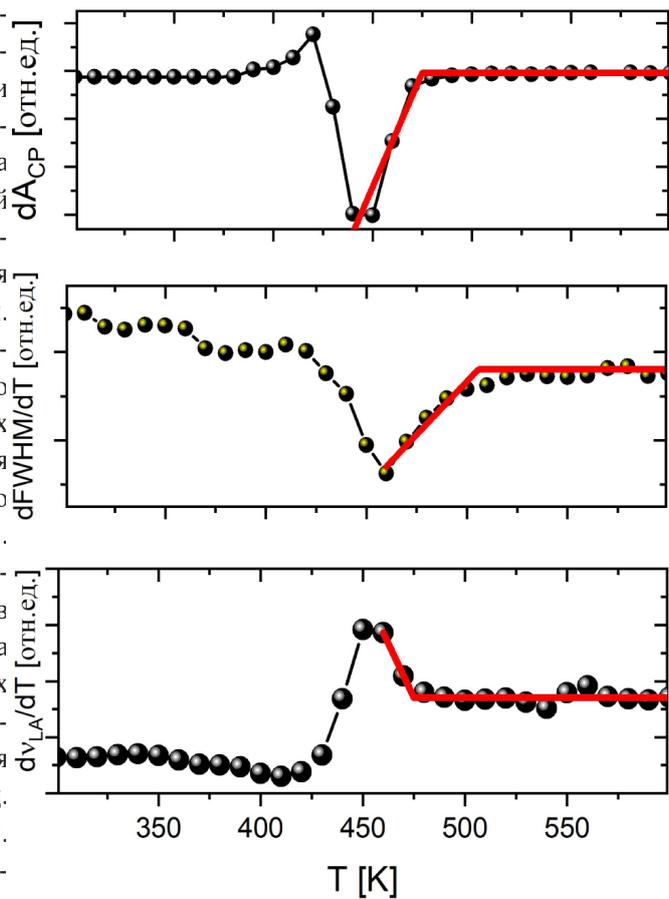


Рис. 1. Температурные зависимости dA_{CP}/dT , $dFWHM/dT$ и dv_{LA}/dT для кристалла SBN-33. Сплошная линия соответствует подгонке данных в параэлектрической фазе функцией $C * \Theta(T_d - T) + (A * T + B) * \Theta(T - T_d)$, где $\Theta(T - T_d)$ – функция Хевисайда

Результаты

Спектры РМБ для кристаллов SBN-33, 50, 61, 75 были измерены в диапазоне температур 200–900 К. Были получены температурные зависимости позиции и ширины линий РМБ LA мод. Было показано, что для всех исследуемых кристаллов SBN-100x позиции и ширины линий РМБ начинают отклоняться от линейного высокотемпературного поведения при определенной температуре T_d .

Низкочастотные спектры КРС в диапазоне частот от 0.7–250 см⁻¹ для кристаллов SBN-33, 50, 61, 75 были измерены в температурном диапазоне 200–900 К. Для всех исследуемых кристаллов в низкочастотных спектрах КРС в представлении спектральной плотности

$$I_n = \frac{I(\omega)}{\omega(n+1)}$$

($n = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/k_B T} - 1}$, \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана) был обнаружен широкий пик с максимумом в нуле (центральный пик) в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Было показано, что спектральная форма I_n не описывается функцией Лоренца. В представлении спектральной восприимчивости $I_r = I(\omega)/(n+1)$ спектральная форма описывается функцией ω^α где, $\alpha < 1$, что указывает на множество времен релаксации. Было получено, что для всех исследуемых кристаллов SBN-100х амплитуда ЦП также начинает отклоняться в параэлектрической фазе при определенной температуре T_d .

На рис. 1 представлены производные температурных зависимостей амплитуды центрального

пика dA_{CP}/dT , ширины $dFWHM/dT$ и позиции dv_{LA}/dT линии РМБ для SBN-33, демонстрирующие отклонения данных параметров от высокотемпературного линейного поведения.

Из температурных зависимостей, представленных на рис. 1, были определены температуры T_d , при которых данные параметры начинают отклоняться от высокотемпературного линейного поведения. Было получено, что в семействе кристаллов SBN-100х температуры T_d , полученные методами КРС и РМБ, незначительно отличаются. Для кристаллов SBN-10х температуры T_d универсальны независимо от химического состава, что может быть связано смещением атомов Nb(1) в кислородных октаэдрах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-42-543016 и 20-42-540002.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bokov A. A. et.al. J. Mater. Sci. **41**, 31–52 (2006).
2. Ко J.-H. et. al. Ferroelectrics **420**, 66–70 (2011).

КР-КАРТИРОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В МИНЕРАЛАХ

Корсаков А. В., Мусияченко К. А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Россия (E-mail: korsakov@igm.nsc.ru)

КР-картирование флюидных/расплавных включений в породообразующих и аксессуарных минералах, а также самих «минералов-хозяев» становится одним из наиболее общих подходов в современной минералогии и петрологии [1]. Особенно успешно данный подход применяется в исследованиях метаморфических пород сверхвысоких давлений, поскольку эти породы содержат многочисленные микровключения высокобарических и низкобарических полиморфных модификаций углерода (графит/алмаз), SiO_2 (кварц/коэсит), KAlSi_3O_8 (КПШ/кокчетавит/К-кимрит), CaCO_3 (кальцит/арагонит). Идентификация субмикронных включений практически невозможна методами оптической микроскопии, а рентгеноспектральный анализ дает лишь химический состав фаз-включений,

которые в силу малого размера могут быть в различной степени искажены из-за контаминации минералом-хозяином. Более того, микрондовые и электронно-сканирующие микроскопические исследования подобных образцов возможны лишь на хорошо подготовленных поверхностях, что, к сожалению, практически полностью уничтожает информацию об остаточных напряжениях, возникших в ходе метаморфической истории. В данной работе рассмотрены некоторые примеры КР-картирования как различных включений, так и минералов-хозяев, содержащих эти включения из высокобарических алмазоносных пород Кокчетавского массива.

Кварц и коэсит представляют собой низко- и высокобарическую полиморфную модификацию

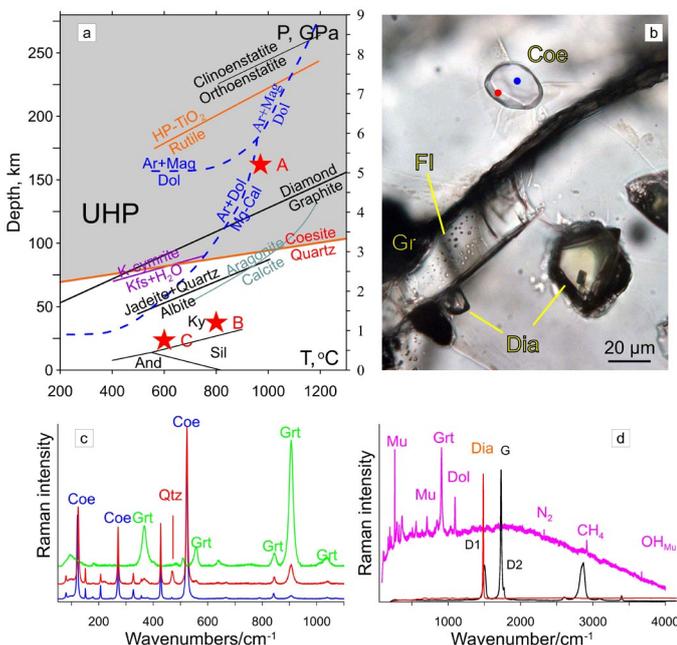


Рис. 1. РТ-диаграмма с экспериментально обоснованными полями стабильности низко- и высокобарических фаз, используемых в качестве минералов-индикаторов высоких и сверхвысоких (UHP) давлений (а); фотография включений коэсита (Coe), алмаза (Dia), графита (Gr) и флюидной фазы (FI) в гранате из алмазоносных цоизитовых гнейсов, Кокчетавский массив (б); КР-спектры коэсита в центре и краевой зоне включения (с), демонстрирующие присутствие кварца в кайме; (д) КР-спектры алмаза, графита (Gr) и флюидных фаз, приведенных на рис. 1 б. Из работы [1]

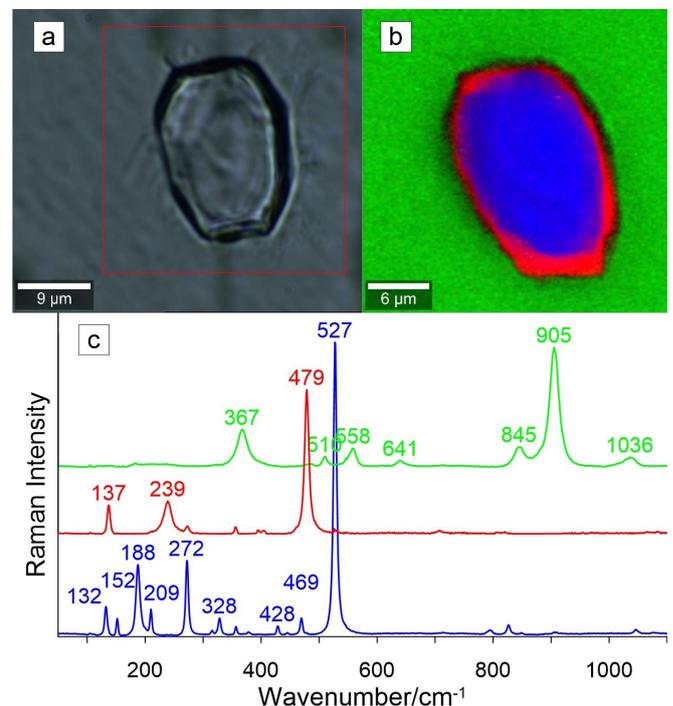


Рис. 2. Фотография (а) и КР-карта (б), представительные КР-спектры (с) «мономинерального» включения коэсита в гранате из алмазоносных цоизитовых гнейсов. Кварцевая кайма имеет мощность менее 1 мкм и поэтому не может быть обнаружена при петрографических исследованиях, но легко диагностируется на КР-картах. В КР-спектрах коэсита и кварца наблюдается значительный сдвиг, указывающий на значительные остаточные напряжения во включении

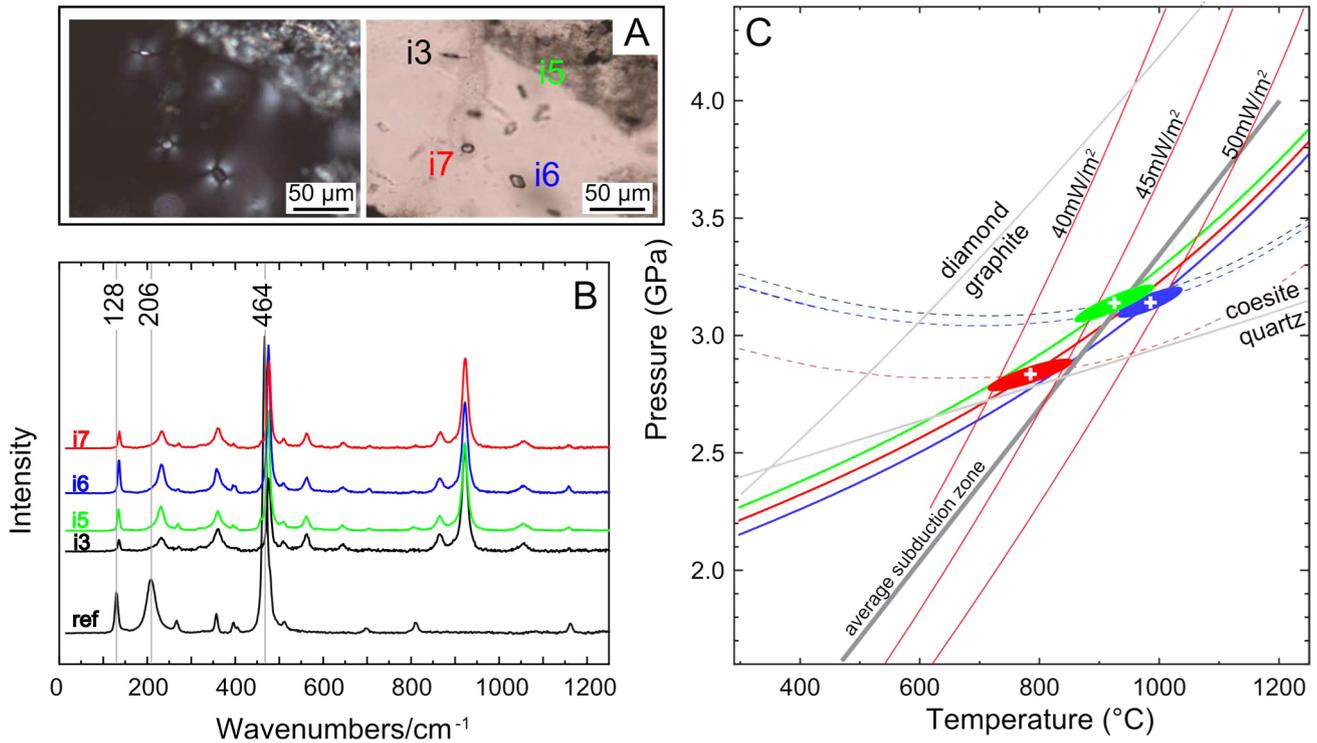


Рис. 3. Фотографии включений монокристаллического кварца в гранате из ксенолита алмазоносного эклогита (трубка Мир). (а) фотография включений кварца в гранате (николи скрещены и параллельны); (б) КР-спектры включений кварца, демонстрирующие значительные смещения основных пиков (номера включений соответствуют номерам на рисунке 2а); (с) реконструированные РТ условия захвата этих включений, с учетом анизотропного расширения по осям а и с. Из работы [12]

SiO_2 , и линия равновесия этих фаз является границей метаморфизма высоких и сверхвысоких давлений (рис. 1а). Эти минералы широко распространены практически во всех литологических ультравысокобарических типах пород, за исключением ультраосновных парагенезисов [2-4]. Размер включений обоих этих минералов редко превышает 20 мкм, а отсутствие собственной идиоморфной огранки делает их идентификацию весьма затруднительной при петрографических исследованиях.

Однако использование КР-картирования легко позволяет идентифицировать эти фазы, даже когда они петрографически неразличимы (рис. 2).

Если находки коэсита позволяют оценить лишь минимальные величины давления (рис. 1а), пройденного породами в процессе субдукции, то количественная «кварцевая» барометрия сейчас испытывает небывалый подъем [5-11]. Анизотропное изменение параметров кристаллической решетки включения кварца по осям «а» и «с» позволило разработать новый мономинеральный геотермобарометр (рис. 3).

Как правило, для оценок остаточных напряжений по включениям в изотропных минералах используется точечный анализ спектров. Однако КР-картирование позволило выявить, что даже в пределах одного вклю-

чения остаточные напряжения могут значительно различаться [13], но данные наблюдения пока еще не учитываются в разрабатываемых моделях. Также следует отметить, что кварц является «чистым» минералом с низким содержанием элементов-примесей, вхождение которых значительно не влияет на КР-спектры данного минерала (например, Ti). Но концентрации титана в кварце используются в качестве геотермометра [11].

К-содержащий турмалин (маруямаит) из высокобарических алмазоносных пород Кокчетавского массива является одним из минералов, который может содержать большую часть периодической таблицы в виде примесей, способных влиять на его КР-спектры [14].

Содержание калия в турмалине является важным индикатором среды кристаллизации и условий его образования [14-18]. Форма и положение определенных пиков КР-спектра турмалина зависит от содержания К и может быть использовано для определения состава турмалина. Эта зависимость была продемонстрирована при помощи КР картирования зерен турмалина и сопоставления с картами содержания калия, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа [14].

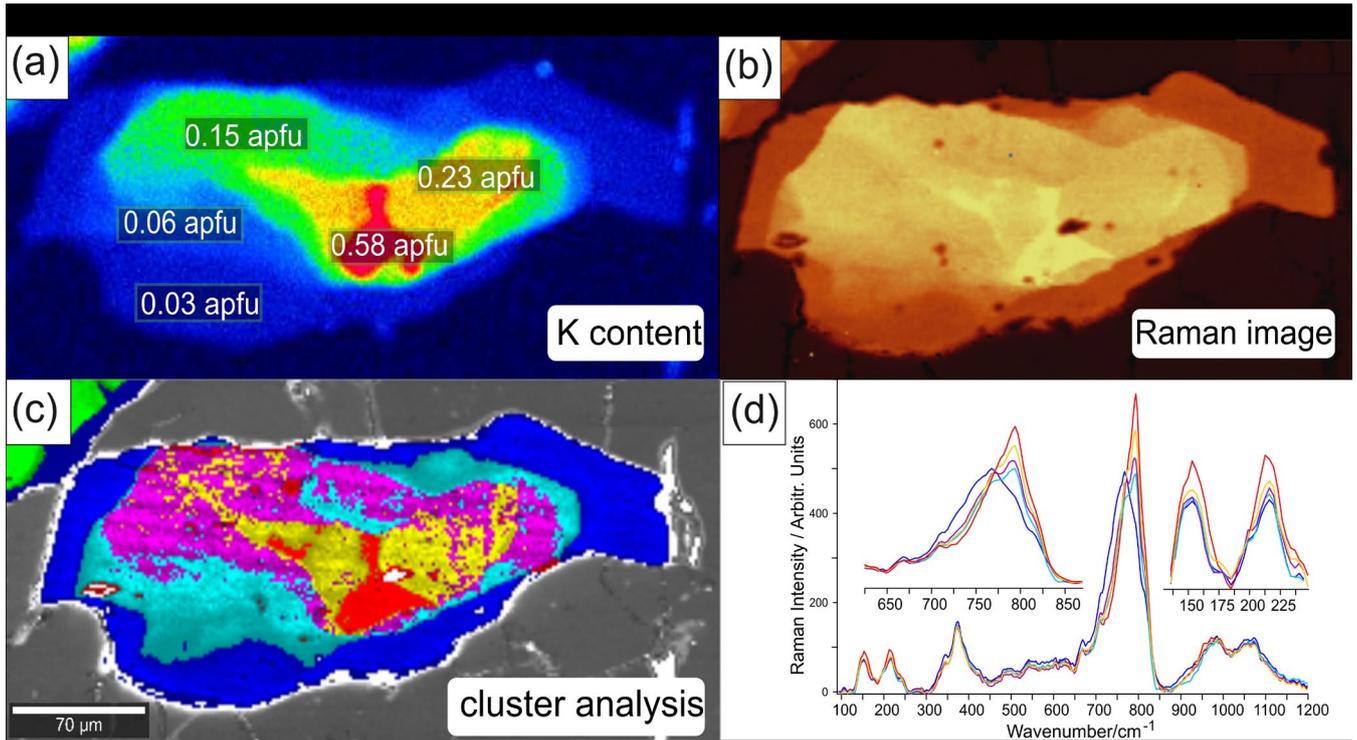


Рис. 4. Кристалл турмалина из образца КК-13: (а) рентгеноспектральная карта содержания К; (б) КР-карта положения и интенсивности пиков КР-спектра турмалина; (с) результат кластерного анализа; (д) КР-спектры, характерные для каждой зоны, полученной в результате кластерного анализа (цвета соответствуют зонам на рис. 4с)

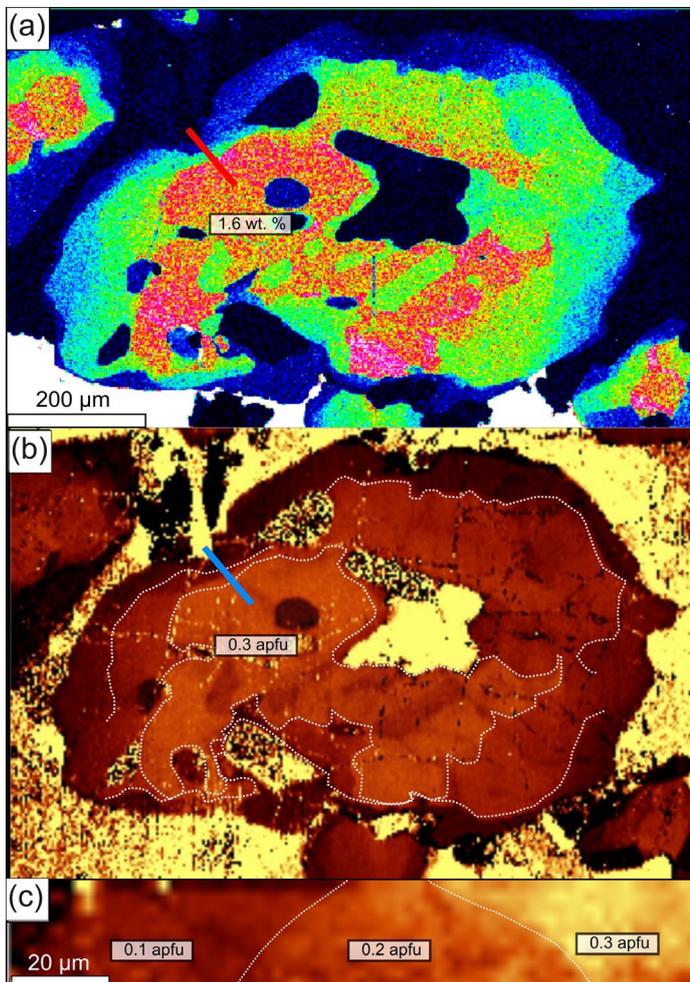


Рис. 5. Кристалл турмалина из образца G278: (а) рентгеноспектральная карта содержания К с максимальным содержанием K_2O 1.6 масс. % (К 0.3 ф.е.); (б) КР карта положения и интенсивности пиков КР-спектра турмалина; (с) КР карта по профилю в плоскости XZ – перпендикулярно плоскости шлифа (красная линия на рис. 5а). Из работы [14]

КР-карты были разделены на зоны при помощи кластерного анализа, основанного на вариациях интенсивности и положения пиков в интервале $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$. КР карта зерна мару-ямаита на рисунке 4 (образец КК-13) была разделена на пять зон, а КР карта К-содержащего дравита (образец G278) была разделена на три кластера (рис. 5), характеризующихся различными комбинациями положения пика и относительной интенсивности.

Яркие светло-желтые зоны на картах (рис. 4б; рис. 5б и с) совпадают с ядром с высоким содержанием К; переход от ядра к мантии выражается изменением цвета на КР карте с желтого на оранжевый. Краевая зона на КР картах совпадает с каймой зерен на картах состава – низкое содержание К соответствует темно-коричневой зоне на КР изображении

(рис. 5). Преимущество такого метода перед картированием на электронном микроскопе заключается в возможности проводить анализы внутри кристалла турмалина под поверхностью образца или во включениях турмалина в другом минерале (рис. 5с; [19]).

Приведенные примеры демонстрируют преимущества КР-картирования при изучении состава и структурных параметров минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 18-17-500186.

ЛИТЕРАТУРА

- Korsakov A. V., Kohn M. J. & Perraki M. Applications of Raman Spectroscopy in Metamorphic Petrology and Tectonics. *Elements* **16**, 105–110 (2020).
- Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of Western Alps: a first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **86**, 107–118 (1984).
- Chopin C. Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **212**, 1–14 (2003).
- Smith D. C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature* **310**, 641–644 (1984).
- Angel R. J., Mazzucchelli M. L., Alvaro M., Nimis P. & Nestola F. Letter. Geobarometry from host-inclusion systems: The role of elastic relaxation. *American Mineralogist* **99**, 2146–2149 (2014).
- Angel R. J., Nimis P., Mazzucchelli M. L., Alvaro M. & Nestola F. How large are departures from lithostatic pressure? Constraints from host-inclusion elasticity. *Journal of Metamorphic Geology* **33**, 801–813 (2015).
- Angel R. J., Murri M., Mihailova B. & Alvaro M. Stress, strain and Raman shifts. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **234**, 129–140 (2019).
- Campomenosi N., Mazzucchelli M. L., Mihailova B., Scambelluri M., Angel R. J., Nestola F., Reali A. & Alvaro M. How geometry and anisotropy affect residual strain in host-inclusion systems: Coupling experimental and numerical approaches. *American Mineralogist* **103**, 2032–2035 (2018).
- Murri M., Mazzucchelli M. L., Campomenosi N., Korsakov A. V., Prencipe M., Mihailova B. D., Scambelluri M., Angel R. J. & Alvaro M. Raman elastic geobarometry for anisotropic mineral inclusions. *American Mineralogist* **103**, 1869–1872 (2018).
- Bonazzi M., Tumiati S., Thomas J. B., Angel R. J. & Alvaro M. Assessment of the reliability of elastic geobarometry with quartz inclusions. *Lithos* **350–351**, 105201 (2019).
- Gonzalez J. P., Thomas J. B., Baldwin S. L. & Alvaro M. Quartz-in-garnet and Ti-in-quartz thermobarometry: Methodology and first application to a quartzofeldspathic gneiss from eastern Papua New Guinea. *Journal of Metamorphic Geology* **37**, 1193–1208 (2019).
- Alvaro M. et al. Fossil subduction recorded by quartz from the coesite stability field. *Geology* **48**, G46617.1 (2020).
- Zhukov V. & Korsakov A. Evolution of host-inclusion systems: a visco-elastic model. *Journal of Metamorphic Geology* **33**, 815–828 (2015).
- Musiyachenko K. A., Korsakov A. V., Shimizu R., Zelenovskiy P. S. & Shur V. Y. New insights on Raman spectrum of K-bearing tourmaline. *Journal of Raman Spectroscopy* **51**, 1415–1424 (2020).
- Shimizu R. & Ogasawara Y. K-Tourmaline in diamond-bearing rock from Kokchetav. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **150** (2005).
- Shimizu R. & Ogasawara Y. Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. *Journal of Asian Earth Sciences* **63**, 39–55 (2013).
- Berryman E. J., Wunder B., Wirth R., Rhede D., Schettler G., Franz G. & Heinrich W. An experimental study on K and Na incorporation in dravitic tourmaline and insight into the origin of diamondiferous tourmaline from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **169**, 28 (2015).
- Lussier A., Ball N. A., Hawthorne F. C., Henry D. J., Shimizu R., Ogasawara Y. & Ota T. Maruyamaite, $K(MgAl_2)(Al_5Mg)Si_6O_{18}(BO_3)(OH)_3O$, a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Description and crystal structure. *American Mineralogist* **101**, 355–361 (2016).
- Мусяченко К. А., Корсаков А. В. & Летников Ф. А. Новое проявление маруямаита. Доклады Российской Академии Наук. Науки О Земле **498** (2021).

НИЗКОЧАСТОТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КР МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Крылов А. С.¹, Senkovska I.², Крылова С. Н.¹, Юшина И. Д.³, Слюсарева Е. А.⁴, Kaskel S.¹, Втюрин А. Н.¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 600036, Россия (E-mail: shusy@iph.krasn.ru)

²Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01062 Dresden, Germany

³Южно-уральский государственный университет, Челябинск, Россия

⁴Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия

Переключаемые металлоорганические каркасы (MOF) или мягкие пористые кристаллы являются уникальными материалами, которые могут преобразовывать свою кристаллическую структуру из плотного непористого (cp) в высокопористое открытое состояние (op) и наоборот в ответ на внешние раздражители. Это бистабильные или мультистабильные кристаллические материалы с дальним структурным упорядочением, обратимой трансформируемостью между кристаллическими фазами и постоянной пористостью [1]. Несмотря на высокий потенциал этих новых материалов в качестве перспективных адсорбентов для хранения газа, разделения газов и сенсорных технологий, механизм переключения и факторы, влияющие на переключаемость, еще не до конца понятны.

Представлены результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света переключаемого металлоорганического каркаса DUT-8 (Ni), относящегося к классу MOF со столбчатым слоем. Были изучены четыре различных образца серии DUT-8: свежеприготовленные и десольватированные DUT-8 (Ni) в переключаемой и не переключаемой формах. Сравнение спектров комбинационного рассеяния света показало значительную разницу в низкочастотной области для образцов с открытыми (23 cm^{-1}) и закрытыми (59 cm^{-1}) порами DUT-8 (Ni), рис. 1 [2, 3]. Эти характерные спектральные особенности могут стать основой для экспресс-методики, основанной на спектроскопии КРС, для определения различных переключаемых фаз MOF, а также для *in situ* анализа по спектральному профилю.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта 21-52-12018.

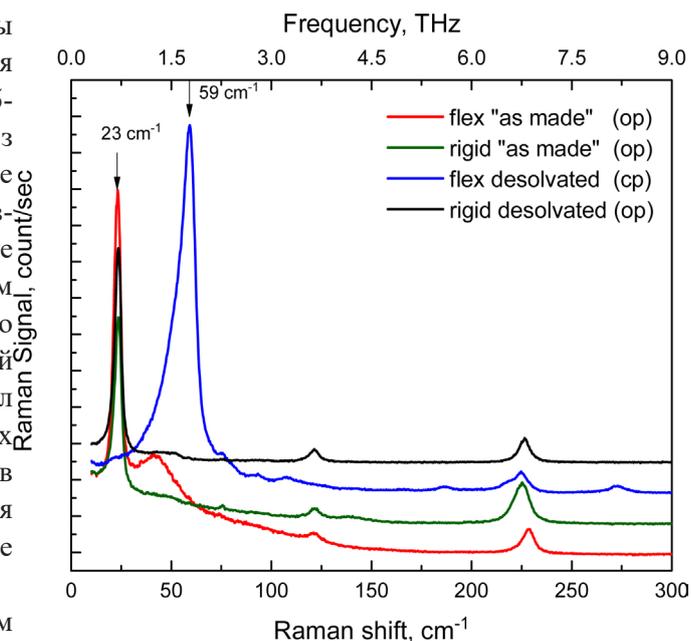


Рис. 1. Низкочастотная область спектра КР DUT-8(Ni)

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneemann A., Bon V., Schwedler I., Senkovska I., Kaskel S., Fischer R. A. Chem. Soc. Rev. **43**, 6062 (2014).
2. Krylov A., Vtyurin A., Petkov P., Senkovska I., Maliuta M., Bon V., Heine T., Kaskel S., Slyusareva E. Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 32099 (2017).
3. Ehrling S., Senkovska I., Bon V., Evans J. D., Petkov P., Krupskaya Y., Kataev V., Wulf T., Krylov A., Vtyurin A., Krylova S. et al. J. Mater. Chem. A. **7**, 21459–21475 (2019).

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ГРАФЕНОМ

Курь Н. Н., Небогатикова Н. А., Милёхин А. Г.

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: kurus@isp.nsc.ru, nadonebo@isp.nsc.ru, milekhin@isp.nsc.ru)

Методы оптической спектроскопии традиционно являются эффективным неразрушающим инструментом анализа элементного состава и структуры вещества. При переходе к нанометровым масштабам исследуемых объектов существенно снижается их оптический отклик на воздействие лазерного излучения. В этой связи одной из центральных задач становится разработка методов усиления детектируемого сигнала. Использование наноструктурированных металлических подложек позволяет добиться гигантского усиления сигнала КРС (ГКРС) вследствие явления локализованного плазмонного резонанса. Подобные структуры широко применяются

в исследовании ГКРС органическими молекулами и полупроводниковыми нанокристаллами [1, 3]. В то же время, число работ, посвященных исследованию плазмон-усиленного КРС графеном и графеноподобными материалами, весьма ограничено. Двумерные материалы, как правило, применяются в качестве функционального элемента гибридных подложек, например, для сглаживания рельефа металлических структур и усиления оптического отклика аналита [4, 5]. При этом можно ожидать, что исследования эффектов ГКРС графеном и его производными позволят глубже понять механизмы плазмонного усиления оптического отклика.

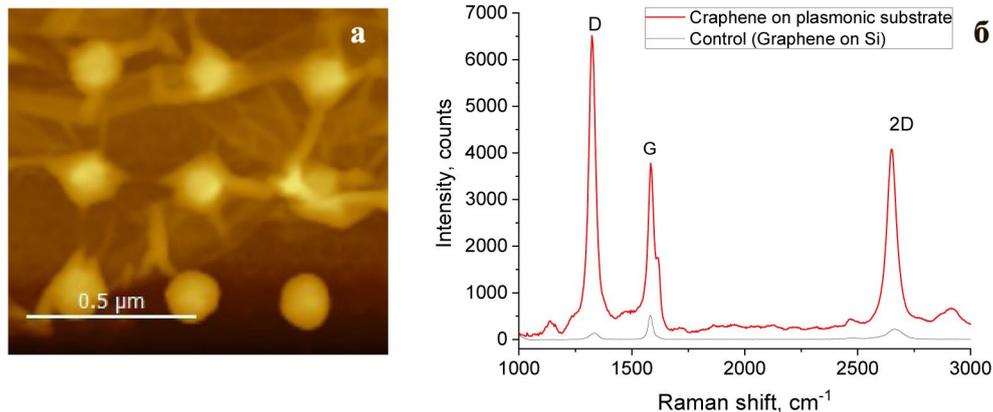


Рис. 1. АСМ-изображение пленки мультиграфена, расположенной на массиве золотых нанодисков (а), и характерный для данной структуры спектр КРС мультиграфеном в сравнении с мультиграфеном на кремниевой подложке ($\lambda=638$ нм) (б)

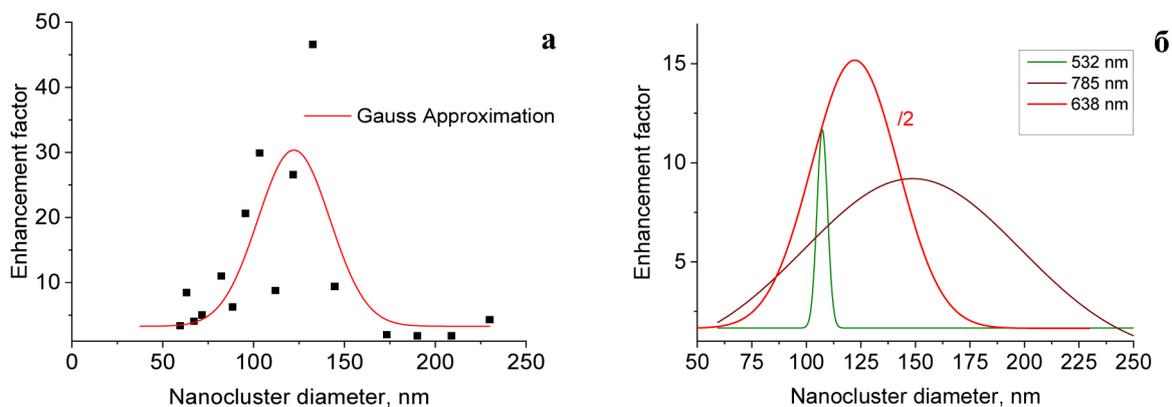


Рис. 2. Коэффициент усиления D-моды мультиграфена в зависимости от диаметра нанодисков ($\lambda=638$ нм) (черными квадратами обозначены экспериментальные данные, красной линией – аппроксимация зависимости функцией Гаусса) (а), коэффициенты усиления 2D-моды (аппроксимация) при возбуждении лазером при различных длинах волн (б)

Данная работа посвящена исследованию плазмон-усиленного КРС оптическими колебаниями пленки мультиграфена толщиной 10 монослоев, расположенной на плазмонной подложке (рис. 1а).

Структура подложки представляет собой область из 30 массивов золотых нанодисков различного диаметра, уменьшающегося от 250 до 40 нм с увеличением номера массива. Измерения выполнены при длинах волн возбуждающего излучения 532, 638 и 785 нм.

На рис. 1б представлен типичный спектр КРС мультиграфеном, расположенным на плазмонной подложке, в сравнении со спектром мультиграфена на кремнии. Установлено, что максимальное усиление оптического отклика наблюдается при возбуждении на длине волны 638 нм. На рис. 2а представлена соответствующая данной длине волны зависимость коэффициента усиления D-моды от диаметра нанокластеров. Показано 50-кратное увеличение интенсивности D-моды спектра КРС графеном. Кроме того,

установлено, что усиление КРС имеет резонансный характер. На рис. 2б представлены зависимости коэффициентов усиления D-моды графена от диаметра золотых нанокластеров при возбуждении различными длинами волн. Обнаружено, что с увеличением длины волны возбуждающего излучения происходит сдвиг резонанса в сторону увеличения диаметра нанодисков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-52-04009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Набиев И. Р., Ефремов Р. Г., Чуманов Г. Д. УФН **154**(3), 459 (1988).
2. Kneipp K. et al. PRL **78**(9), 1667 (1997).
3. Milekhin A. G. et al. Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 749–754 (2015).
4. Weigao X. et al. Proceedings of the National Academy of Sciences **109**(24), 9281–9286 (2012).
5. Weigao X. et al. Small **9**(8), 1206–1224 (2013).

ЭМИССИЯ СВЕТА МОНОСЛОЯМИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Марченко А. В., Милёхин А. Г., Курусь Н. Н.

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: a.marchenko@g.nsu.ru, milekhin@isp.nsc.ru, n.kurus91@gmail.com)

Двумерные халькогениды переходных металлов являются перспективными материалами для создания быстродействующих компонентов электронной техники и оптоэлектронных приборов. Особый интерес среди данного класса материалов представляет двумерный дисульфид молибдена (MoS_2), обладающий уникальными электронными и оптическими свойствами. Так, при уменьшении толщины пленки дисульфида молибдена до нескольких монослоёв происходит изменение его зонной структуры, что

проявляется в изменениях спектров комбинационного рассеяния света (КРС) [1] и фотолюминесценции (ФЛ) [2, 3]. Таким образом, исследование взаимосвязи структурных и оптических свойств MoS_2 является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию зависимости интенсивности ФЛ и КРС треугольными островками двумерного MoS_2 от их толщины, измеренной с применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 1а).

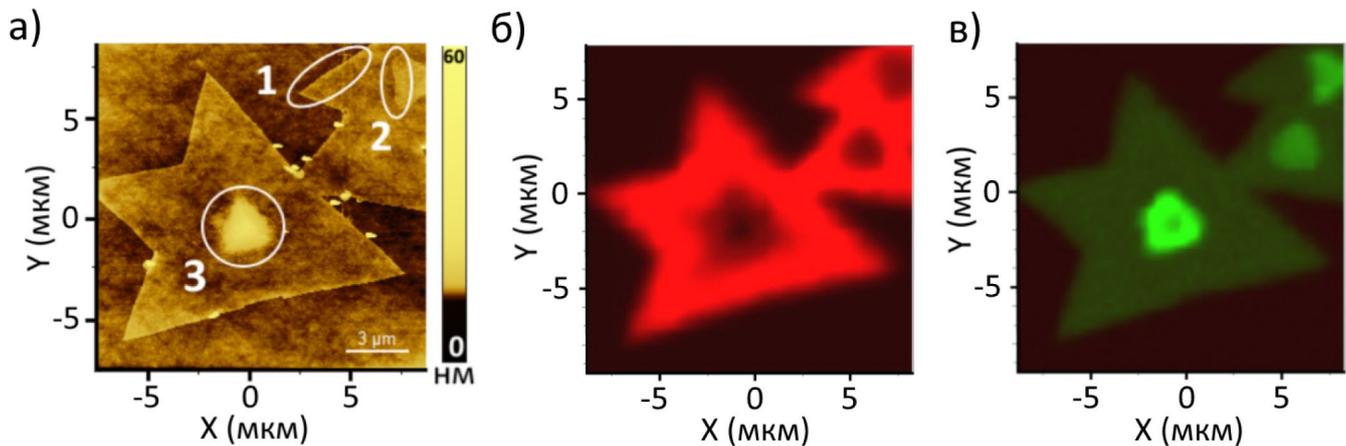


Рис. 1. АСМ-изображение островка MoS_2 (а), карта интенсивности фотолюминесценции слоями дисульфида молибдена, построенная в диапазоне 660–720 нм (б), карта интенсивности A_{1g} моды в спектре КРС слоями MoS_2 , построенная в диапазоне 401–415 cm^{-1} (в)

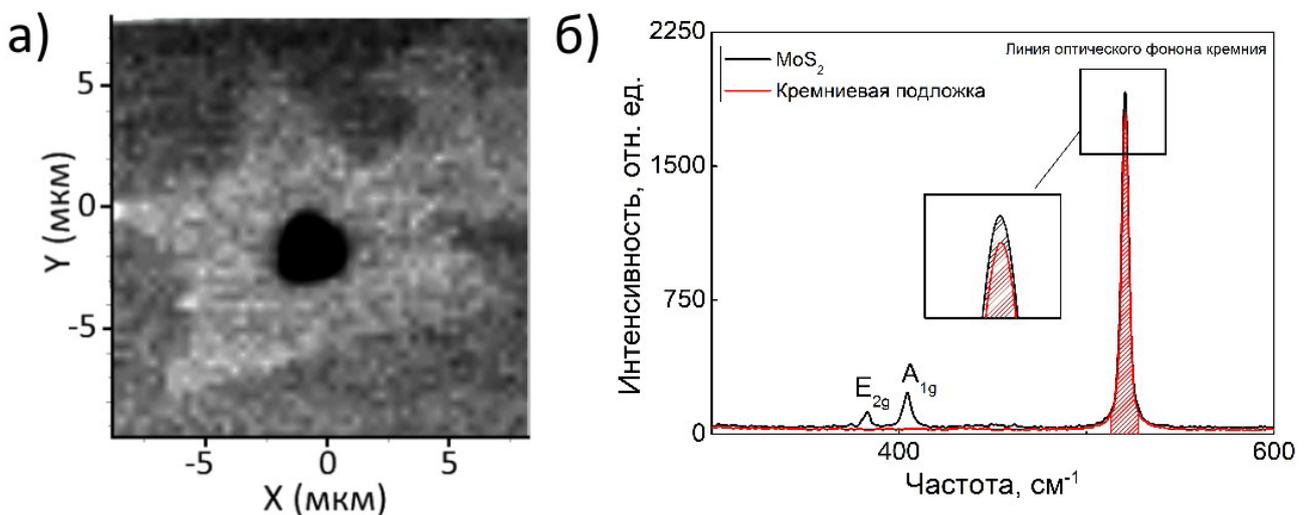


Рис. 2. Карта интенсивности моды оптического фона кремния, построенная в диапазоне 513–527 cm^{-1} (а), спектры КРС слоями MoS_2 в области подложки и области бисюля (б)

Построены карты распределения интенсивности ФЛ (рис. 1б). В спектрах ФЛ наблюдаются пики, соответствующие прямым и непрямым переходам. Показано, что интенсивность ФЛ обратно пропорциональна количеству монослоев MoS_2 в островке. Изучены спектры КРС островками двумерного MoS_2 . Получены зависимости частот основных колебательных мод MoS_2 (A_{1g} и E_{2g}) от толщины образца. Построены карты распределения интенсивности КРС островками (рис. 1в).

Обнаружено усиление интенсивности КРС моды оптического фонона кремния в области расположения бислоя MoS_2 (рис. 2). Выдвинута гипотеза об интерференционном усилении КРС [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-52-12041.

ЛИТЕРАТУРА

1. Molina-Sanchez A., Hummer K. and Wirtz L. Surface Science Reports **70**, 554–586 (2015).
2. Li H., Zhang Q., Yap C. C. R., Tay B. K., Edwin T. H. T., Olivier A. & Baillargeat D. Advanced Functional Materials **22**(7), 1385–1390 (2012).
3. Saigal N., Wielert I., Čapeta D., Vujičić N., Senkovskiy B. V., Hell M., Grüneis A. Applied Physics Letters **112**(12), 121902 (2018).
4. Solonenko D., Gordan O. D., Milekhin A., Panholzer M., Hingerl K. & Zahn D. R. T. Journal of Physics D: Applied Physics, **49**(11), 115502 (2016).

КР И ИК СПЕКТРОСКОПИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ И МОНОКЛИННЫХ БОРАТОВ $ReAl_3(BO_3)_4$

**Орешонков А. С.¹, Шестаков Н. П.¹, Молокеев М. С.¹, Рогинский Е. М.², Адисhev С. В.³,
Пугачев А. М.³, Гудим И. А.¹, Темеров В. Л.¹, Чимитова О. Д.⁴**

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия
(E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru)

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Россия
(E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru)

³Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: adish2@ngs.ru)

⁴Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Россия
(E-mail: chimitova_od@mail.ru)

Введение

Согласно пионерской работе [2], бораты с общей формулой $ReAl_3(BO_3)_4$ ($Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ и Y) являются изоструктурными минералу хантиту (пр. гр. R32). В работе [3] было показано, что стабильность структуры боратов $ReM_3(BO_3)_4$ взаимосвязана с соотношением ионных радиусов $r(Re^{3+})/r(M^{3+})$, и хантитоподобная структура алюмоборатов $ReAl_3(BO_3)_4$ является стабильной для ионов Re^{3+} с предельным ионным радиусом менее, чем у Nd^{3+} . Кроме тригональной R32 фазы, в литературе упоминаются тригональные $R\bar{3}21$, $R321$ и моноклинные фазы с пространственными группами $C2/c$, Cs и $C2$. В работе [4] была предложена количественная мера оценки формирования той или иной фазы – толеранс фактор, который является показателем стабильности. Однако, было экспериментально подтверждено что некоторые из представителей $ReAl_3(BO_3)_4$ могут иметь как тригональную, так и моноклинную структуру [5].

Образцы, экспериментальные методы и методика расчета

Монокристаллы $ReAl_3(BO_3)_4$ были выращены из раствора-расплава на основе молибдата висмута. Порошки двойных боратов $ReAl_3(BO_3)_4$ получены в результате многостадийного отжига с промежуточным перетиранием стехиометрических количеств редкоземельных оксидов, оксида алюминия и борной кислоты при температуре 300–1200°C в течение 100 часов. Процедура гомогенизации периодически повторялась через 10–15 часов отжига. Структура и фазовая чистота полученных образцов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа. ИК спектры получены на спектрометре Vertex 70V, образцы представляли собой таблетки $ReAl_3(BO_3)_4 + KBr$. КР спектры от монокристаллов и порошков были получены на спектрометре TriVista 777. Расчет структурных и колебательных свойств $ReAl_3(BO_3)_4$ с пространственными группами R32 и $C2/c$ выполнен в

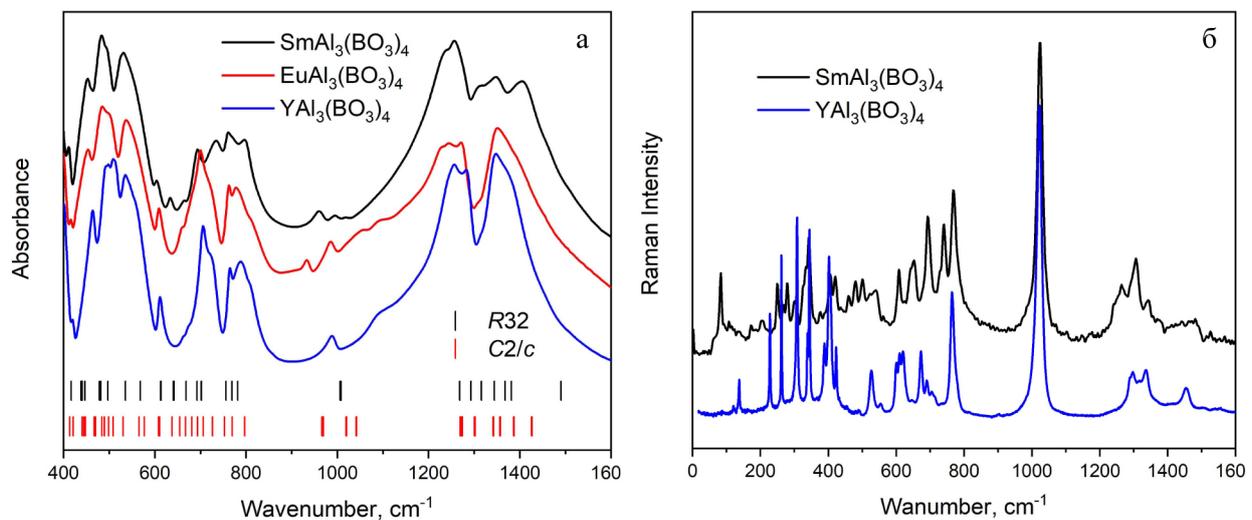


Рис. 1. КР спектр $Nd_2Sn_2O_7$. Расчет для возбуждающего излучения с длиной волны 514.4 nm и $T=298$ K. Пунктиром соразмерно показан эксперимент [4] при длине волны 514.4 nm и $T=298$ K. Расчет выполнен для поликристалла, что соответствует эксперименту

рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием кода CASTEP. Исходные структуры были оптимизированы с использованием приближения локальной плотности (LDA), рассчитаны частоты колебательных мод, активных в КР и ИК спектрах. В случае если экспериментальные данные отсутствовали, структура кристаллов была получена методом изоструктурного замещения, и выполнена оптимизация их геометрии.

Результаты и обсуждение

На рисунке приведено сравнение ИК и КР спектров образцов ReAB. Расчет динамики решетки показал, что колебательные спектры иттриевого алюмобората соответствуют расчетным спектрам хантитоподобной структуры (тригональная симметрия), в то время как спектры самариевого алюмобората соответствуют спектрам структуры с моноклинной симметрией (пр. гр. C2/c). В ИК спектрах, в отличие от спектров комбинационного рассеяния света, наблюдаются пики, которые не описываются результатами расчета. Природа этих пиков связана с пробоподготовкой образцов, что было подробно описано в работах [6] и [7]. В тоже время, ИК спектр $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, опубликованный в работе [8], соответствует его тригональной фазе.

Заключение

Результаты выполненной работы могут быть использованы при изучении боратов семейства $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$, в частности для однозначной иденти-

фикации их структурных модификаций. Показано, что $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет две полиморфные модификации, тригональную (пр. гр. R32) и моноклинную (пр. гр. C2/c).

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M. I. J., Refson K. and Payne M. C., *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
2. Mills A.D. *Inorg. Chem.* **1**, 960 (1962).
3. Leonyuk N. I. and Leonyuk L.I. *Prog. Cryst. Growth Ch.* **34**, 179 (1995).
4. Молокеев М. С., Кузнецов С. О. *ФТТ* **62**, вып. 11, 1835 (2020).
5. Mazilkin A. A., Rybchenko O. G., Fursova T. N., Shmurak S. Z., Kedrov V. V. *Mater. Charact.* **147**, 215 (2019).
6. Oreshonkov A. S., Roginskii E. M., Shestakov N. P., Gudim I. A., Temerov V. L., Nemtsev I. V., Molokeev M. S., Adichtchev S. V., Pugachev A. M. and Denisenko Y. G. *Materials* **13**, 545 (2020).
7. Oreshonkov A. S., Shestakov N. P., Molokeev M. S., Aleksandrovsky A. S., Gudim I. A., Temerov V. L., Adichtchev S. V., Pugachev A. M., Nemtsev I. V., Pogoreltsev E. I. and Denisenko Y. G., *Acta Crystallogr. B.* **76**, 654 (2020).
8. Dobretsova E. A., Borovikova E. Yu., Boldyrev K. N., Kurazhkovskaya V. S. and Leonyuk N. I. *Opt Spectrosc.* **116**, 77 (2014).

ФОНОННЫЙ СПЕКТР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СТАННАТОВ $R_2Sn_2O_7$ ($R = La-Lu, Y$), *ab initio* РАСЧЕТ

Чернышев В. А., Глухов К. И.

*Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург, 620002, Россия
(E-mail: vchern@inbox.ru)*

Станнаты редкоземельных элементов со структурой пирохлора $R_2Sn_2O_7$ ($R=La-Lu, Y$) привлекают внимание благодаря многообразию свойств, потенциальному применению в качестве люминофоров [1-2]. Недавно был измерен спектр комбинационного рассеяния $Eu_2Sn_2O_7$ [3] и других станнатов [4]. При этом интерпретация фононных мод непосредственно из экспериментальных данных не проводилась. Например, в работе [4] спектры КР были измерены на поликристаллическом образце, а для обозначения типов мод были использованы результаты расчета в достаточно простой модели силовых постоянных [5]. Станнат иттрия $Y_2Sn_2O_7$ используется в качестве матрицы для допирования редкоземельными ионами. Представляется актуальным провести в рамках единого *ab initio* подхода расчет кристаллической структуры и фононного спектра всего ряда редкоземельных станнатов $R_2Sn_2O_7$ ($R=La-Lu, Y$).

Редкоземельные станнаты $R_2Sn_2O_7$ имеют структуру пирохлора, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (но. 227). Ионы находятся в позициях: Sn – $16c$ (0,0,0), R – $16d$ (1/2,1/2,1/2), O1 – $48f$ ($x, 1/8, 1/8$), O2 – $8b$ (3/8,3/8,3/8). Кислород находится в двух симметрично неэквивалентных позициях.

Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока. Расчеты были проведены в программе CRYSTAL17 [6], предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода. Для кислорода был ис-

пользован базис [7], содержащий в качестве диффузных и поляризационных орбиталей p - и d -орбитали. Для описания внутренних оболочек олова был использован релятивистский псевдопотенциал, при этом внешние оболочки $4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$, участвующие в химической связи, описывались посредством валентного базисного набора. Базис кислорода и псевдопотенциал олова доступны на сайте программы CRYSTAL. Для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы ECP*n*MWB. Для описания внешних оболочек ($5s^25p^6$), участвующих в образовании химической связи, – валентный базисный набор TZVP-типа с диффузными и поляризационными орбиталями. Псевдопотенциалы и валентные базисные наборы («ECP*n*MWB-II») доступны на сайте Stuttgart [8]. Расчеты проводились в следующей последовательности: осуществлялась оптимизация кристаллической структуры, затем для оптимизированной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра.

При решении системы одноэлектронных уравнений Кона-Шэма точность расчета самосогласованного поля была установлена 10^{-9} а.у. Точность расчета двухэлектронных интегралов – не менее 10^{-8} а.у. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой k -точек $10 \times 10 \times 10$. Частоты фононного спектра рассчитывались в Γ -точке. В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица. Первые

Таблица 1. КР-моды $Nd_2Sn_2O_7$. Частоты (cm^{-1}) и интенсивность (отн. ед.)

Тип	Интенсивность	Частота, расчет	Частота, эксп. [10]	Ионы-участники
F_{2g}	1000	307	309	O1 ^s
E_g	91	344	339	O1 ^s
F_{2g}	281	415	409	O1 ^s , O2 ^s
A_{1g}	746	502	497	O1
F_{2g}	173	540	–	O1, O2 ^s
F_{2g}	58	720	720	O1

Примечание: в последнем столбце: «s» – сильное, «w» – слабое смещение иона в моде.

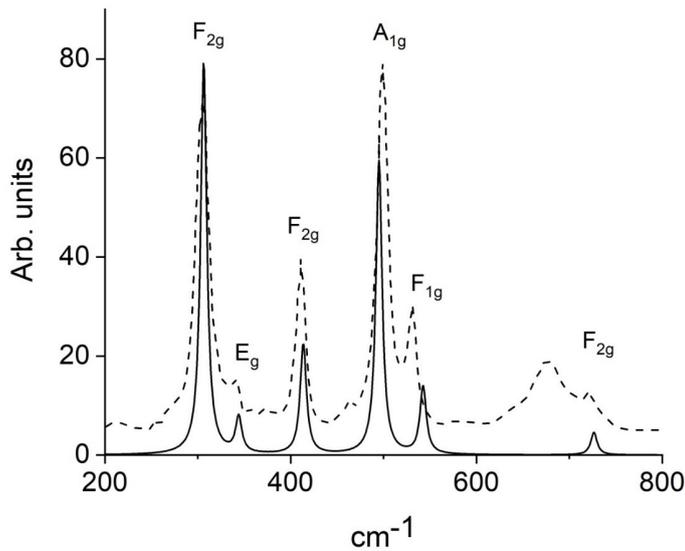


Рис. 1. КР спектр $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Расчет для возбуждающего излучения с длиной волны 514.4 нм и $T=298$ К. Пунктиром соразмерно показан эксперимент [4] при длине волны 514.4 нм и $T = 298$ К. Расчет выполнен для поликристалла, что соответствует эксперименту

производные по смещениям ионов вычисляются аналитически, вторые – численно. Смещения ионов при расчете вторых производных задавались равными 0.003 \AA . Интенсивность спектров комбинационного рассеяния в программе CRYSTAL рассчитывается с использованием зарядов Борна [9].

Станнат $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора имеет следующие фоновые моды в Γ -точке: $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$. Моды $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ активны в КР. Результаты расчета КР мод в Γ -точке в качестве примера приведены для $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (табл. 1). Из *ab initio* расчета были определены частоты и типы фоновых мод. Из анализа векторов смещений, полученных при *ab initio* расчете, была определена степень участия ионов в каждой моде (столбец «Ионы-участники» в табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты моделирования КР спектра $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в сравнении с экспериментальными данными.

Расчеты предсказывают смешивание колебаний структурных единиц. При этом можно выделить моды, в которых участвуют только ионы кислорода, а также моды, в которых они участвуют преимущественно. В КР-активных модах участвуют только ионы кислорода. В самой интенсивной КР-моде F_{2g} (307 см^{-1} , таблица 4) участвует преимущественно O_1 , находящийся в позиции $48f$. В моде E_g (344 см^{-1}) участвуют только ионы O_1 ($48f$). В модах F_{2g} с частотами 415 и 540 см^{-1} участвуют ионы кислорода O_1 и O_2 . В интенсивной моде A_{1g} с частотой 502 см^{-1} (табл. 2) участвуют только ионы O_1 . В высокочастотной КР-моде

Таблица 2. КР моды $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La-Lu,Y}$)

R		F_{2g}	E_g	F_{2g}	A_{1g}	F_{2g}	F_{2g}
La	Расчет	305	339	413	497	540	697
	Эксп. [5]	304	340	406	495	530	–
Ce	Расчет	306	341	414	499	540	705
	Эксп.	–	–	–	–	–	–
Pr	Расчет	307	343	414	500	541	712
	Эксп.	–	–	–	–	–	–
Sm	Расчет	309	347	416	504	541	731
	Эксп. [5]	308	344	410	500	530	–
Eu	Расчет	309	348	416	505	541	737
	Эксп. [11]	304	338	400	499	537	–
Tb	Расчет	310	351	416	507	540	747
	Эксп. [12]	324	359	426	518	545	758
Dy	Расчет	310	351	415	508	540	753
	Эксп. [12]	323	358	428	519	548	765
Er	Расчет	309	355	413	509	540	759
	Эксп. [10]	308	355	412	505	535	751
Yb	Расчет	309	355	412	510	539	768
	Эксп. [5]	312	360	417	508	530	–
Lu	Расчет	309	356	413	511	540	771
	Эксп. [5]	312	360	418	510	530	–
Y	Расчет	311	355	414	512	545	761
	Эксп. [13]	311	356	412	508	563	628

F_{2g} (720 см^{-1}) участвует преимущественно кислород, находящийся в позиции O_1 . Интенсивность этой моды мала. Заметим, что поведение интенсивных мод A_{1g} (502 см^{-1}) и F_{2g} (307 см^{-1}) может нести информацию об изменении координаты x кислорода в позиции $48f$ под влиянием внешних воздействий на кристалл. В таблице 2 приведены результаты расчета КР мод для всего ряда $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La-Lu}$). Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В результате работы из единого *ab initio* расчета в рамках МО ЛКАО подхода были определены частоты и типы фундаментальных колебаний ряда редкоземельных станнатов $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La-Lu,Y}$) со структурой пирохлора, что может быть использовано при интерпретации измеренных КР-спектров. Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, определена степень участия ионов в каждой моде. Определены моды с абсолютным или преимущественным участием кислорода в позиции $48f$, характеризуемой координатой x . Показано, что в самой интенсивной КР-моде с частотой около 300 см^{-1} участвуют преимущественно ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$. Показано, что в интенсивной моде КР с частотой около 500 см^{-1} участвуют только ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2020-0054).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hatnean M. C., Decorse C., Lees M. R., Petrenko O. A., Balakrishnan G. *Crystals*. **6**, 79 (2016).
2. Cao R., Quan G., Shi Z., Chen T., Luo Z., Zheng G., Hu Z. *J. Phys. Chem. Sol.* **118**, 109 (2018).
3. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Kargin Yu. F., Denisov V. M., Beletskii V. V., Shubin A. A. *Inorg. Mater.* **52**, 811 (2016).
4. Zhixue Q., Chunlei W., Pan W. *Acta Mater.* **60**, 2939 (2012).
5. Vandendorre M. T., Husson E., Chatry J. P., Michel D. J. *Raman Spectrosc.* **14**, 63 (1983).
6. Website <http://www.crystal.unito.it/index.php>.
7. Cora F. *Mol. Phys.* **103**, 2483 (2005).
8. Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group. <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>.
9. Maschio L., Kirtman B., Orland R., Rerat M. *J. Chem. Phys.* **137**, 204113 (2012).
10. Turner K. M., Tracy C. L., Mao W. L., Ewing R. C. *J. Phys. Cond. Matt.* **29**, 504005 (2017).
11. Zhao Y., Yang W., Li N., Li Y., Tang R., Li H., Zhu H., Zhu P., Wang X. *J. Phys. Chem. C*. **120**, 9436 (2016).
12. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Денисов В. М. *Неорганические материалы* **53**, 975 (2017).
13. Saleh A. A., Hamamera H. Z., Khanfar H. K., Qasrawi A. F., Yumusak G. *Materials Science in Semiconductor Processing* **88**, 256 (2018).

НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ДИБУТИЛФТАЛАТЕ

Адищев С. В., Суровцев Н. В.

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: adish2@ngs.ru)

В низкочастотных спектрах рассеяния света стеклах наблюдается вклад колебательной плотности состояний (бозонный пик) и проявляющийся в диапазоне 1–10 ТГц ($1\text{ ТГц} = 0.3\text{ см}^{-1}$), и вклад быстрой релаксации, доминирующий в области 1–500 ГГц [1-3]. Изучению быстрой релаксации с помощью рассеяния света посвящено много работ (например [4-6]). Из этих работ следует, что в частотной области, где быстрая релаксация доминирует, спектр восприимчивости рассеяния света может быть описан с помощью степенной зависимости от частоты ν^α положительным показателем $\alpha \leq 1$ или суммой степенной зависимости и вклада с нулевым наклоном

Целью работы, представленной в докладе, является экспериментальное исследование температурного поведения вклада быстрой релаксации в низкочастотный спектр рассеяния света в дибутилфталате.

На рис. 1 представлены репрезентативные спектры рассеяния света в зависимости от частоты ν , полученные в предлагаемой работе при разных температурах с помощью трехрешеточного КР спектрометра *Trivista 777* и шестипроходного тандема интерферометров Фабри-Перо (производство *JRS Scientific Instruments*) в представлении восприимчивости:

$$\chi''(\nu, T) = \frac{I(\nu, T)}{n + 1},$$

где $I(\nu, T)$ – интенсивность рассеянного света, а $n(\nu, T)$ – Бозе фактор.

В области 20–30 см^{-1} наблюдается бозонный пик. На более низких частотах наблюдается вклад быстрой релаксации, который возрастает с ростом температуры и хорошо описывается степенным законом ν^α .

Таким образом, в работе показано, что дибутилфталат демонстрирует температурное поведение быстрой релаксации, сходное полученному для других материалов в [6].

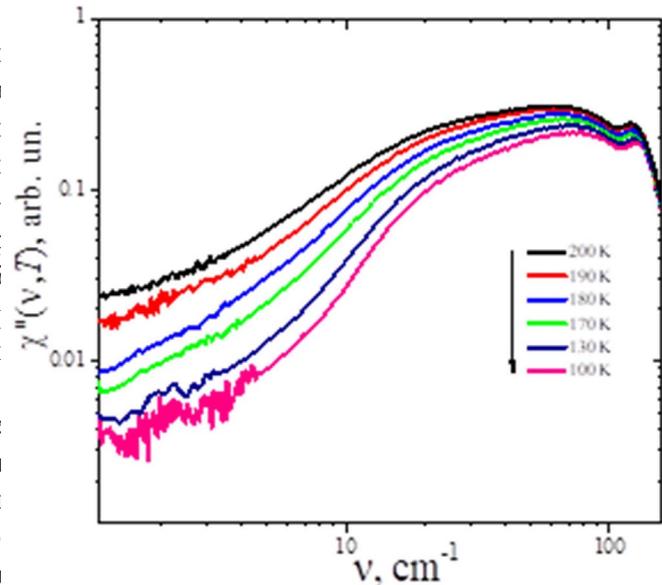


Рис. 1. Низкочастотные спектры рассеяния дибутилфталата в представлении восприимчивости, полученные при различных температурах

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaekle J. In *Amorphous Solids: Low-temperature Properties*. Ed. W.A. Phillips (1981) – P. 135.
2. Malinovsky V. K. and Sokolov A. P. *Solid State Commun.* **57**, 757 (1986).
3. Fontana A., Rocca F., Fontana M. P., Rosi B., and Dianoux A. J. *Phys. Rev.* **B41**, 3778 (1990).
4. Surovtsev N. V., Wiedersich J. A. H., Novikov V. N., and Rössler E. *Phys. Rev.* **B58**, 14888 (1998).
5. Gapinski J., Steffen W., Patkowski A., Sokolov A. P., Kisliuk A., Buchenau H., Russina M., Mezei F., and Schober H. *J. Chem. Phys.* **110**, 2312 (1999).
6. Adichtchev S. V., Surovtsev N. V., Wiedersich J., Brodin A., Novikov V. N., Rössler E. A. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1491 (2007).

ИЗУЧЕНИЕ ФОНОННОГО СПЕКТРА НАНОПЛАСТИНОК ZnSe С ПОМОЩЬЮ КРС И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Басалаева Л. С.¹, Дуда Т. В.¹, Васильев Р. Б.², Милехин А. Г.¹

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: basalaeva@isp.nsc.ru, tanyaduda@mail.ru, milekhin@isp.nsc.ru)

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия
(E-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru)

За последние годы произошло значительное развитие различных методов синтеза коллоидных полупроводниковых наноструктур [1, 2]. В результате стало возможным синтезирование двумерных коллоидных наночастиц из ряда материалов, толщина которых может составлять единицы монослоев с минимальной флуктуацией латеральных размеров. Для двумерных наночастиц или нанопластинок из-за их малой толщины наблюдаются квантово-размерные эффекты, вследствие чего они характеризуются уникальными физическими и химическими свойствами [3]. Особый интерес у исследователей вызывают нанопластины ZnSe. ZnSe – это прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ при комнатной температуре. Нанопластины ZnSe не содержат таких токсичных элементов как кадмий, свинец или ртуть и перспективны для использования в различных приложениях электроники, фотоники и сенсорике [4, 5]. На данный момент уже хорошо изучены оптические свойства нанокристаллов ZnSe, имеющих сферическую форму или форму наностержней [6]. Важно, что, варьируя форму и размеры таких нанокристаллов, можно управлять их люминесцентными свойствами. Однородность толщины нанопластинок обеспечивает их узкий спектральный диапазон фотолюминесценции. При этом нанопластины ZnSe изучены недостаточно, в литературе нет исчерпывающей информации о фононном спектре таких структур, которая представляет фундаментальный интерес, а также практическую необходимость для реализации оптоэлектронных устройств на основе таких структур.

В данной работе было проведено экспериментальное исследование фононного спектра нанопластинок ZnSe. Нанопластины ZnSe были синтезированы методом коллоидной химии при разной температуре (100, 130, 140, 150 и 170°C) и имели разную толщину. Для проведения оптических измерений они были нанесены на Si подложку, на поверхности которой была напылена пленка золота толщиной 100 нм. Для исследований фононного спектра нанопластинок ZnSe использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК спектроскопия. Экс-

перименты по КРС проводились с помощью спектрометра Horiba XploRa Plus в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре, в качестве источника возбуждения использовались лазеры с длинами волн 532 и 638 нм. Для измерения спектров пропускания нанопластинок ZnSe использовался ИК фурье-спектрометр Bruker VERTEX 80v. Анализ ИК и КРС спектров нанопластинок ZnSe позволил получить взаимодополняющую информацию об их фононном спектре.

В ИК спектрах отражения, записанных при нормальном падении, наблюдались моды поперечных (TO) и поверхностных (SO) оптических фононов. Спектры, записанные в режиме «скользящего падения», проявляют дополнительно моды продольных (LO) оптических фононов. Показано, что при изменении толщины нанопластинок ZnSe происходит сдвиг фононных мод и изменение их интенсивности. Методом ИК спектроскопии установлено, что толщина исследуемых нанопластинок составляет величину от 1 до 4 монослоев.

Данные ИК спектроскопии подтверждаются экспериментами по КРС. Кроме мод LO фононов в спектрах КРС ряда образцов наблюдались дополнительные фононные моды, связанные с неконтролируемым формированием нанокристаллического селена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-29-20066 мк).

ЛИТЕРАТУРА

1. Porotnikov D., Zamkov M. Journal of Physical Chemistry C **124** (40), 21895 (2020).
2. Bouet C., Tessier M.D., Ithurria S., Mahler B., Nadal B., Dubertret B. Chemistry of Materials **25** (8), 1262 (2013).
3. Park H., Chung H., Kim W. Materials Letters **99**, 172 (2013).
4. Berends A. C., Donega C. de M. J. Phys. Chem. Lett. **8**, 4077 (2017).
5. Liu Yu., Bai G. et al. ACS Nano **14**(11), 16003 (2020).
6. Munroa A.M. J. Vac. Sci. Technol. **A38**, 020805 (2020).

УГЛОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ КРС МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Головкина Е. В.¹, Втюрин А. Н.², I. Senkovska³, Крылов А. С.²

¹Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, 660041, Россия (E-mail: e.v.golovkina@mail.ru)

²Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск, 660036, Россия

³Institute of Inorganic Chemistry, Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01062 Dresden, Germany

Несмотря на то, что в природе и в процессе выращивания кристаллы имеют четко выраженную огранку, их грани не всегда располагаются вдоль кристаллографических осей. По этой причине, а также из-за малых размеров кристаллов правильно расположить кристалл для снятия поляризованных спектров становится затруднительным. Для изучения неориентированных кристаллических веществ появилась необходимость разработки методики снятия спектров таких кристаллов. В данной методике стало бы возможным определение угловых зависимостей спектров, а также выявление поведения линий и симметрии колебаний молекул кристаллов.

Металлоорганические каркасы представляют собой кристаллические твердые вещества, в которых атомы металла или оксида металла соединены органическими линкерами и образуют кристаллическую решетку. металлоорганические каркасы приобрели большой интерес из-за их высокой пористости, большой площади поверхности и характеристик поглощения. Наличие пор позволяет использовать их для селективной абсорбции. Некоторые из таких веществ являются перестраиваемыми, что означает, что несколько стабильных кристаллических структур могут быть получены путем абсорбции и десорбции.

Кристаллы металлоорганических каркасов имеют размер существенно менее 1 мкм и не имеют правильной огранки вдоль кристаллографических осей. Поэтому для снятия спектров неориентированных кристаллов металлоорганических каркасов была использована разработанная методика снятия угловых зависимостей спектров. Для проведения автоматизированного эксперимента была сконструирована приставка для КР-спектрометра, подключаемая к управляющему компьютеру. Путем периодического вращения кристалла и снятия соответствующих данному углу спектров были построены угловые зависимости спектров, анализ которых дает распределение максимумов линий спектра по углам.

В работе проведено исследование металлоорганических каркасов DUT-8(Ni), синтезированных в Дрезденском техническом университете. Сопоставляя результаты с модельными расчетами, представляется возможность распознать группу симметрии колебаний кристалла, а также выявить отличительные признаки спектра различных фаз металлоорганических каркасов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-52-12018.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ МИКРО-СКРС: ПРОБЛЕМЫ И ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА НА ПРИМЕРЕ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ

Рябин А. А., Лукманова А. И., Пелегов Д. В.

*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия
(E-mails: ryabin.alexandr.1@yandex.ru, almira15luk@yandex.ru, dmitry.pelegov@urfu.ru)*

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) как метод исследования структуры материалов уже давно и успешно используется как в научных исследованиях, так и для решения прикладных задач. Но, как и для любого другого метода, для спектроскопии КРС существуют свои ограничения. Особенности взаимодействия лазерного излучения с исследуемым объектом определяются как физическими и химическими свойствами объектов, так и физическими свойствами воздействующего на объект лазерного излучения. В данном докладе предлагаются к обсуждению результаты исследования микрочастиц железоз фосфата лития при помощи конфокальной микроскопии КРС.

Литиевые аккумуляторы играют всё более важную роль в современном обществе. Основные характеристики аккумуляторов определяются материалами положительных и отрицательных электродов, и эти материалы обычно синтезируются в виде порошков микронного и субмикронного размера. Спектроскопия КРС является популярным методом аттестации синтезированных материалов [1], но при этом подавляющее большинство измерений спектров КРС проводится локально при помощи конфокальной микроскопии КРС. Такая комбинация метода и объекта исследования приводит к тому, что метод не является ни локальным, как при исследовании монокристаллов, ни интегральным, как при исследовании порошков наночастиц. При этом сильно усложняется геометрия лазерного луча на пути от источника до спектрометра. Монокристаллы можно рассматривать как планарные системы, а порошки наночастиц иногда можно упрощенно рассматривать как сплошную среду или как минимум не учитывать их поверхность. Микронные и субмикронные частицы имеют более сложную поверхность и, зачастую, несимметричную форму, что сильно усложняет геометрию взаимодействия излучения с объектом исследований. Отдельный интерес представляет влияние микроскопических и субмикронных пор и наличие проводящих поверхностей с относительно малым радиусом кривизны. Кроме этого, если в монокристаллах зачастую можно пренебречь вкладом поверхностного слоя, а в наноча-

стицах – объемным, то микронные и субмикронные частицы правильнее всего рассматривать как систему «ядро-оболочка» с более упорядоченным объёмом и менее упорядоченным поверхностным слоем. В таких системах оба вклада в спектр КРС могут быть значительными. Все эти физические вопросы об особенностях взаимодействия лазерного излучения с веществом сильно усложняют интерпретацию полученных спектров КРС и нуждаются в поиске ответов, хотя бы частичных.

Помимо физических аспектов, существуют еще и физико-химические, поскольку лазерное изучение может вызвать нагрев, фазовый переход или распад исследуемого материала. Микронный и субмикронный размер и сложная геометрия образца опять сильно затрудняют корректное описание физических и химических процессов. Во-первых, возникает вопрос о допустимости использования такой термодинамической величины как температура в микронных и субмикронных частицах неправильной формы. Как правильно описывать граничные условия в таких системах? Как правильно описать теплопередачу в пористых порошках, когда тепло передается через точечный контакт, а число таких контактов не известно? Как выявить и количественно определить индуцированный лазерным излучением нагрев в неоднородных системах? Носит ли индуцированная лазером деградация вероятностный характер или детерминированный? К сожалению, ответы на все эти вопросы применительно к специфике электродных материалов, затруднительно найти в научной литературе. Хотя эффект индуцированной лазером деградации описан практически для всех основных типов электродных материалов, публикаций исследований по этой теме публикуется мало. Единственным исключением является серия публикаций для железоз фосфата лития [2-6], где эффект индуцированной лазером декомпозиции исследовался относительно детально. Однако, все эти работы изучали эффект в порошках, при том, что в таких системах кинетика распада в большей степени зависит от морфологии образцов, а не величины лазерного излучения [6]. Подход с измерением спектров КРС отдельных ча-

стиц [7] позволяет упростить эксперимент, разделить вклады от отдельных частиц и визуализировать отдельные частицы до и после индуцированной лазером деградации.

Поскольку ответить на все вопросы сразу не представляется возможным, были сформулированы две задачи – первоочередной целью было уточнение локальности метода (латеральное и вертикальное разрешение), а вспомогательной задачей было исследование деградации. Для решения поставленных задач был предложен модельный эксперимент по исследованию спектров КРС отдельных частиц LiFePO_4 (далее LFP), осажденных на кремниевую подложку. СКСП-активная кремниевая подложка выступала в качестве модельного нижнего слоя и позволяла оценить вертикальное разрешение метода. Всего были измерены спектры КРС для семидесяти отдельных частиц LiFePO_4 разного размера. Сравнение интенсивностей 522 см^{-1} пика кремния и 951 см^{-1} пика LiFePO_4 в зависимости от диаметра частиц позволило сделать вывод, что реальное вертикальное разрешение может заметно превышать теоретические значения и достигать нескольких микрон, а спектр содержать отклик из нижнего слоя даже для частиц с диаметром больше 3 микрон. Сканирование поверхности частиц выявило «блокировку» отклика на их

краях (или в порах) и локальное усиление отклика от кремниевой подложки. Также подход отдельных частиц позволил выявить неоднородность оптических свойств, а также различные пути и продукты деградации. Индуцированный лазером нагрев как причина изменения параметров пиков LiFePO_4 был поставлен под вопрос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P. *Chem. Rev.* **110**, 1278 (2010).
2. Burba C. M., Palmer J. M., Holinsworth B. S. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 225 (2009).
3. Galinetto P., Mozzati M. C., Grandi M. S., Bini M., Capsoni D., Ferrari S., Massarotti V. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1276 (2010).
4. Markevich E., Sharabi R., Haik O., Borgel V., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M.A., Schall N., Stinner C. *J. Power Sources.* **196**, 6433 (2011).
5. Bai Y., Yin Y., Yang J., Qing C., Zhang W. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 831 (2011).
6. Ryabin A. A., Slautin B. N., Pelegov D. V. *J. Raman Spectrosc.* **51**, 528 (2020).
7. Pelegov D. V., Slautin B. N., Zelenovskiy P. S., Kuznetsov D. K., Kiselev E. A., Alikin D. O., Kholkin A. L., Shur V. Y. *J. Raman Spectrosc.* **48**, 278 (2017).

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОМЕТРОВЫХ ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Суровцев Н. В.

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 690090, Россия (E-mail: lab21@iae.nsk.su)

Фосфолипиды – это амфифильные молекулы, у которых есть гидрофильная полярная головка и гидрофобный углеводородный хвост. В воде фосфолипиды стремятся ориентироваться полярной головкой к воде, что может привести к образованию квазиплоского слоя толщиной в две молекулы, в котором неполярные хвосты расположены внутри слоя, а полярные головки снаружи. Свойство фосфолипидов образовывать бислоиные мембраны с толщиной около 5 нм оказалось сильно «востребовано» в биологических клетках. Фосфолипиды составляют основную часть клеточных мембран, мембранных структур и контейнеров для транспорта (липосомы). Природные и синтетические мембраны активно изучаются исследователями с целью понять их основные свойства, возможности управления проницаемостью и эффектом воздействия токсичных и лекарственных средств, устойчивость к внешним воздействиям, возможность использования липосом для внутри- и межклеточного транспорта.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) активно применяется для исследования фосфолипидных мембран. Обычно для этих целей используются спектральные диапазоны с комбинационным сдвигом $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ и $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, где

проявляются внутримолекулярные колебательные моды молекул фосфолипидов и окружающей их воды. По спектрам КРС от этих мод можно получить информацию о составе фосфолипидов и других веществ мембран, определить их фазовое состояние, степень конформационного порядка углеводородных хвостов. Диапазон спектра КРС ниже 200 см^{-1} не был ранее задействован в определении характеристик фосфолипидных мембран. По аналогии со спектрами других некристаллических материалов – стекол и жидкостей, можно предсказать, что спектры КРС в этом диапазоне будут отражать акустоподобные локализованные и распространяющиеся моды, а также релаксационный отклик. Наша научная группа исследовала низкочастотные спектры КРС для нескольких характерных фосфолипидов при различных температурах, чтобы определить их основные свойства и предложить интерпретацию [1-5]. Здесь я представляю основные выводы из этих работ.

Рассмотрим схематически фосфолипидный бислой, как показано на рис. 1а. В континуальном приближении этот слой можно описать как толстую пластинку, у которой есть решение в виде колебания, изменяющего ее толщину. В этом случае, частота первой моды ν_b в обратных сантиметрах определяется

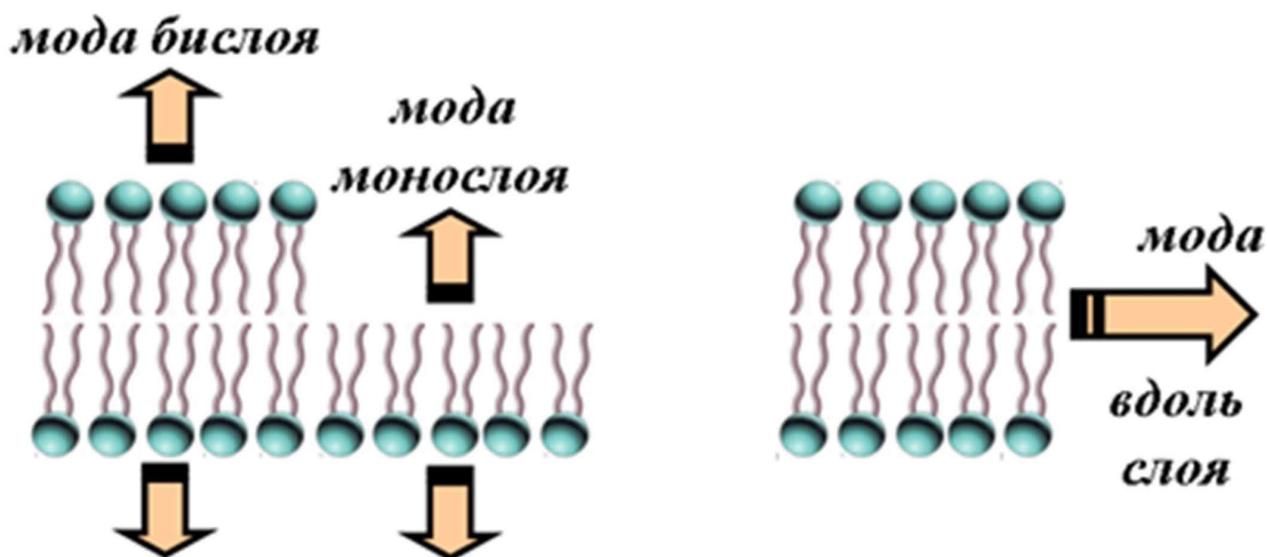


Рис. 1. Схематическое изображение фосфолипидного бислоя, слоевых мод (а) и колебательных возбуждений, распространяющихся вдоль слоя (б)

толщиной бислоя $2d$, скоростью звука u и скорости света c :

$$v_b = u/(4cd).$$

Если упругий контакт между модами отсутствует то каждый монослой колеблется независимо, и частотой первой моды монослоя v_m составляет:

$$v_m = v_b/2.$$

Частота первой моды монослоя совпадает с частотой второй моды бислоя, но четные моды запрещены для КРС.

Нами было показано, что, действительно, в низкочастотных спектрах КРС можно увидеть пики хорошо соответствующие первым модам монослоя и бислоя, причем в многослойных везикулах моды монослоя оказываются более интенсивными (рис. 2). Однако эти моды можно наблюдать только при определенных условиях. Сам липид должен находиться конформационно упорядоченной фазе (то есть ниже перехода гель-флюид), а вода должна быть в твердой фазе. Нами было показано, что температурная зависимость низкочастотных пиков фосфолипидных мембран, их зависимость от длины углеводородного хвоста хорошо согласуются с предлагаемым описанием [2]. Интенсивность проявления пика КРС, соответствующего колебанию бислоя, сильно уменьшается в ненасыщенных фосфолипидах, что объясняется уменьшением упругой связи между слоями [1, 2]. В работах [3, 4] анализ параметров низкочастотных пиков КРС был использован для получения информации о поведении и структуре многокомпонентных мембран, включающих холестерин.

Передемпфирование слоевых пиков при температуре выше температуры плавления льда затрудняет их использование для получения информации о свойствах фосфолипидных мембран при физиологических температурах. Однако можно показать, что при этих температурах низкочастотный спектр КРС содержит информацию об акустоподобных колебательных модах [5]. Мы полагаем, что эти моды преимущественно соответствуют модам, распространяющимся вдоль фосфолипидного слоя (Рис. 16). Низкочастотные спектры КРС с вычтенным вкладом от жидкой воды удобно рассматривать в представлении восприимчивости (интенсивность КРС, деленная на фактор Бозе). В представлении восприимчивости спектры фосфолипидных слоев показывают широкий максимум, который в рамках нашего рассмотрения должен отражать максимум плотности колебательных состояний. В настоящее время, плотность колебательных состояний фосфолипидов еще не измерена экспериментально, но есть данные для кривых дисперсии акустических

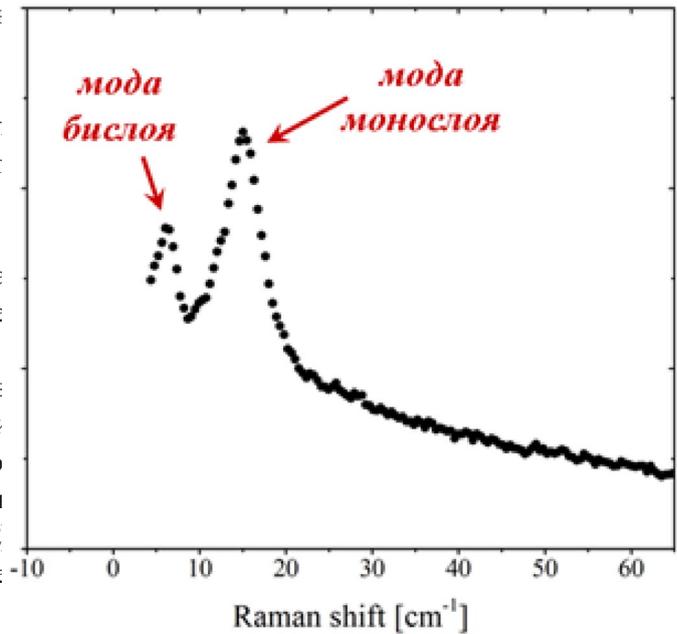


Рис. 2. Низкочастотный спектр КРС водной суспензии многослойных везикул 85%DMPC-15%Chol при 100 К. Данные из работы [3]

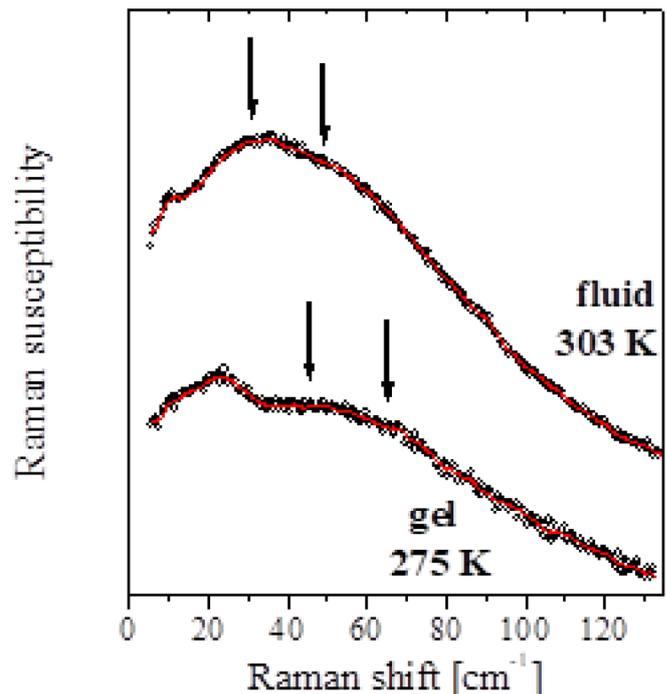


Рис. 3. Низкочастотный спектр КРС водной суспензии многослойных везикул DMPC в представлении восприимчивости для фазы геля и флюида (из работы [5]). Стрелки указывают на частоты экстремумов в кривых дисперсии согласно [6,7]

возбуждений, распространяющихся вдоль фосфолипидного слоя. Экстремумы в кривых дисперсии соответствуют максимумам в плотности колебательных состояний. На рис. 3 показаны низкочастотные

спектры КРС для многослойных везикул ДМРС (из работы [5]), а стрелками отмечены частоты экстремумов, определенные методами неупругого рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. Видно, что эти данные находятся в разумном согласии, подтверждая предлагаемую интерпретацию (также видны и более низкочастотные особенности, отражающие, по-видимому, передемпфированные слоевые моды). Спектр КРС, связанный с акустоподобными возбуждениями, наблюдается (рис. 3) и в фазе геля (конформационно упорядоченная фаза), и во флюидной фазе (конформационно неупорядоченная фаза).

Таким образом, низкочастотные ($< 100 \text{ см}^{-1}$) спектры КРС нанометровых фосфолипидных мембран позволяют изучать колебательные возбуждения, соответствующие как слоевым модам, так и акустоподобным модам, распространяющимся вдоль фосфолипидного слоя. Эффективная длина этих акустоподобных мод составляет от одного до не-

скольких нанометров. Это делает низкочастотную спектроскопию КРС перспективным инструментом для изучения нанометровой структуры фосфолипидных мембран.

Работа поддержана грантом РФФ № 19-12-00127.

ЛИТЕРАТУРА

1. Surovtsev N. V., Dmitriev A. A., Dzuba S. A. *Phys. Rev. E* **95**, 032412 (2017).
2. Dmitriev A. A., Surovtsev N. V. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 1691 (2019).
3. Leonov D. V. et al. *Phys. Rev. E* **99**, 022417 (2019).
4. Leonov D. V., Dzuba S. A., Surovtsev N. V. *RSC Advances* **9**, 34451 (2019).
5. Surovtsev N. V., Adichtchev S. V. *J. Raman Spectrosc. Early View* (2020).
6. Chen P.-J. et al *Biophys. Chemistry* **105**, 721 (2003).
7. Rheinstädter M. C. et al. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 108107 (2004).

ГИГАНТСКОЕ УСИЛЕНИЕ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Федотова Я. В., Кукушкин В. И., Соловьёв В. В., Кукушкин И. В.

Институт физики твёрдого тела РАН, Черногловка, 142432, Россия (E-mail: grishina@issp.ac.ru)

Введение

В последнее время биосенсоры на основе рамановского рассеяния с гигантским усилением сигнала (SERS) [1] приобретают всё большую актуальность, поскольку этот метод стал одним из ключевых инструментов для детектирования возбудителей опасных заболеваний в биомедицинских анализах [2-6]. Традиционно рамановская спектроскопия применяется на довольно коротких длинах волн лазерного возбуждения (450–750 нм), потому что интенсивность рамановского рассеяния пропорциональна четвёртой степени частоты возбуждения [5-7]. Таким образом, эффект рассеяния тем сильнее, чем короче длина волны лазерного возбуждения, и потому обычно используются длины волн в видимом диапазоне (450–750 нм). Однако в этой области длин волн обычно возникает проблема, связанная с сильной фоновой люминесценцией, а также проблема, связанная с деградацией органических молекул из-за сильного поглощения света в этой области. Кроме того, на таких коротких длинах волн практически во всех металлах (особенно в золоте) существенно уменьшается параметр добротности (отношение квадрата реальной части диэлектрической проницаемости к ее мнимой части) и, как следствие, значительно растёт затухание плазменных волн [8]. Для решения обозначенных выше проблем можно использовать более длинноволновое инфракрасное лазерное возбуждение [9], поскольку в этой области длин волн затухание плазменных волн резко снижается [8] и, кроме того, практически исчезают проблемы, связанные с интенсивной люминесценцией и деградацией молекул.

Результаты и обсуждение

В данной работе были описаны свойства гибридных металл-диэлектрических структур, предназначенных для получения гигантского усиления SERS-сигнала [10, 11]. Измерения проводились в области 488 нм - 580 нм и было очевидно, что продвижение в область больших длин волн не представляет принципиальной сложности и, кроме того, позволит изготавливать структуры значительно более дешёвым способом: вместо электронной литографии можно будет использовать фотолитографию.

Исследованные структуры представляли собой термически оксидированную подложку Si/SiO₂ с

толщиной окисла 1.2 мкм, на которой методами электронно-лучевой литографии, плазмохимического травления и термического напыления создавались регулярные массивы (размером 50x50 мкм) диэлектрических столбиков с квадратным сечением. Происходил перебор по размеру столбика **a** (100–620 нм), зазору между ними (отношение размера столбика к периоду (**a+d**, **d** – зазор между столбиками) менялось в пределах 0.23–0.71). На разных структурах высота столбиков **h** составляла 100–600 нм. Также на всю поверхность подложки наносились толстые (**t** = 20–80 нм) металлические покрытия.

На рисунке 1 показаны зависимости интенсивности рамановского сигнала от концентрации тифенола, измеренные на однородных подложках с оптимизированными и неоптимизированными геометрическими параметрами структуры. Из рисунка

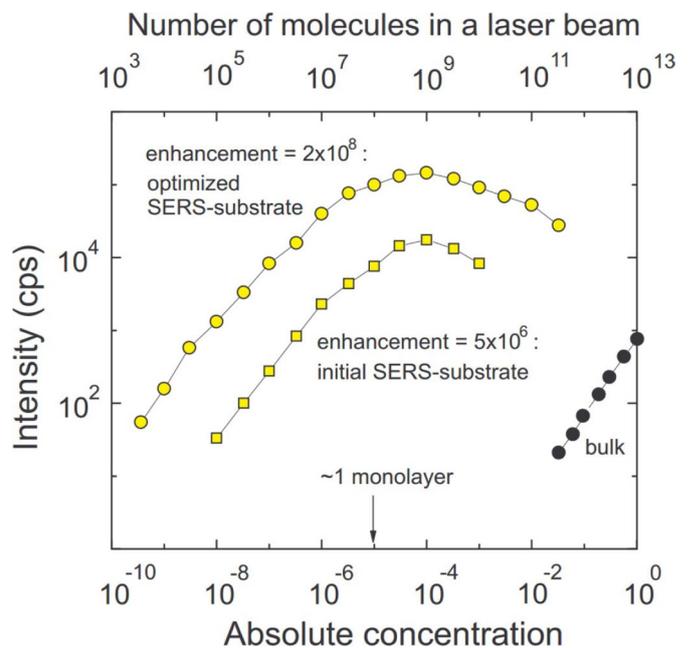


Рис. 1. Зависимости интенсивности рамановского SERS-сигнала от концентрации тифенола, измеренные на однородных SERS-подложках большого размера (5×5 мм) для оптимизированной и неоптимизированной подложек. Темными символами также показана измеренная зависимость (линейная) рамановского сигнала от концентрации в случае объемного тифенола. На рисунке представлены результаты в зависимости от числа молекул тифенола в лазерном луче.

Рисунок из работы [11]

прежде всего видно, что при использовании подложки удаётся измерять рамановский сигнал от тиофенола с концентрацией вплоть до 10^{-9} и ниже. Этот факт однозначно свидетельствует о гигантской величине коэффициента усиления рамановского сигнала на исследованных SERS-подложках, которая при накачке 1064 нм значительно превышала 10 миллионов раз. Аккуратные измерения показывают, что при оптимальных параметрах **a**, **d**, **h** и **t** абсолютное значение коэффициента SERS-усиления при лазерной накачке с длиной волны 1064 нм составляет $2 \cdot 10^8$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. *Chem. Phys. Lett.* **26**(2), 163 (1974).
2. Schasfoort R. B. M., Tudos A. J. *Handbook of Surface Plasmon Resonance* (2008).
3. Homola J. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (2006).
4. Kabashin A. V., Evans P., Pastkovsky S., Hendren W., Wurtz G., Atkinson R., Pollard R., Podolskiy V., Zayats A. *Nat. Mater.* **8**, 867 (2009).
5. Sreekanth K. V., Alapan Y., El Kabbash M., Ilker E., Hinczewski M., Gurkan U. A., De Luca A., Strangi G. *Nat. Mater.* **15**, 621 (2016).
6. Mayer K. M., Hafner J. H., Antigen A. *Chem. Rev.* **111**, 3828 (2011).
7. Kravets V. G., Kabashin A. V., Barnes V. L., Grigorenko A. V. *Chem. Rev.* **118**, 5912 (2018).
8. Johnson P. B., Christy R. W. *Physical Review* **B6**, 4370 (1972).
9. Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Information, Second Edition*, Ch.2 (2018).
10. Kukushkin V. I., Grishina Y. V., Egorov S. V., Solov'ev V. V., Kukushkin I. V. *JETP Letters* **103**, 508 (2016).
11. Kukushkin V. I., Grishina Y. V., Solov'ev V. V., Kukushkin I. V. *JETP Letters* **105**, 677 (2017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЗВУКА В МЕМБРАНЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ВЕЗИКУЛ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ МАНДЕЛЬШТАМА-БРИЛЛЮЭНА

Адищев С. В., Суровцев Н. В.

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: adish2@ngs.ru)

Фосфолипидные везикулы служат моделью клеточных мембран, которую можно использовать для изучения различных процессов, происходящих в клетках. При изучении многих вопросов, связанных с характеристикой мембраны, например, во время фазового перехода гель-жидкость в мембране, возникает необходимость знать ее упругие свойства и скорость звука. Поэтому разработка бесконтактных и неразрушающих экспериментальных методик, позволяющих измерять модуль упругости и скорость звука в системах, содержащих фосфолипидные мембраны, является важной задачей. Спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) позволяет определять скорость звука в гигагерцовом диапазоне. Ранее этот метод использовался только несколько раз для фосфолипидных мембран. В работах [1, 2] были проведены измерения спектров РМБ на образцах, приготовленных на подложке. В работе [3] были исследованы водные суспензии многослойных везикул DPPC при температурах ниже 0°C.

Целью предлагаемой работы является определение скорости звука в мембране многослойных фосфолипидных мембран в широком температурном диапазоне (при отрицательных и положительных температурах). На рис. 1 показаны репрезентативные спектры РМБ водных суспензий многослойных везикул фосфолипида DPPC, полученные при разных температурах.

В работе были получены подобные спектры для образцов с разной степенью гидратации. Применен

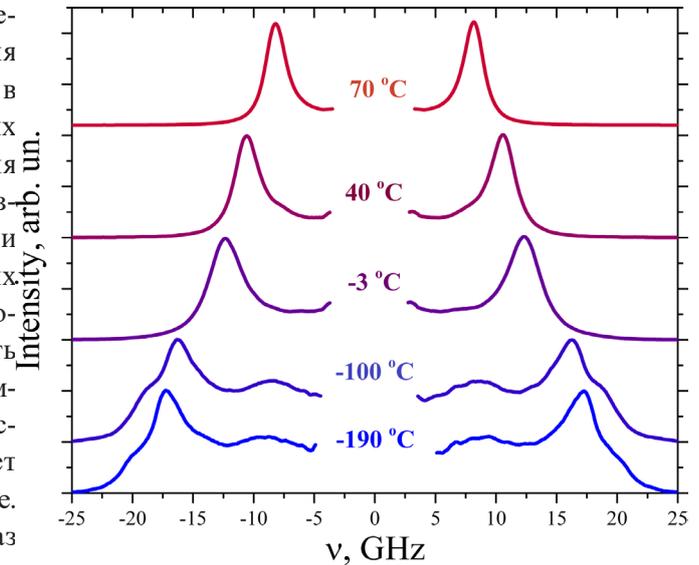


Рис. 1. Спектры рассеяния Мандельштама-Бриллюэна водной суспензии многослойных везикул фосфолипида DPPC при разных температурах

ие двухкомпонентной модели позволило получить скорость звука в мембране многослойных везикул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manglkammer W., Kruger J. K. *J. Phys.* IV **129**, 65–67 (2005).
2. Zykova V. A., Adichtchev S. V., Surovtsev N. V. *J. Phys. Chem. B* **124**, 9079–9085 (2020).
3. Adichtchev S. V., Surovtsev N. V. *Ferroelectrics* **541**(1), 10–16 (2019).

ПРОЦЕССЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ В ПЛЁНКАХ ЖИГ

Бессонов В. Д., Телегин А. В., Теплов В. С.

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620109, Россия
(E-mails: bessonov@imp.uran.ru, telegin@imp.uran.ru, teplov@imp.uran.ru)*

Введение

Фундаментальные процессы сохранения импульса, энергии и углового момента импульса в магнитной среде в результате возбуждения и затухания высокочастотной прецессии намагниченности (ФМР и спиновые волны) в магнитных материалах активно изучаются с середины прошлого века, когда появилась СВЧ-электроника [1]. Несмотря на наличие развитых теоретических подходов к описанию данных процессов, плохо выяснены конкретные механизмы, связанные с динамикой ФМР: время возбуждения и затухания ФМР в тонких пленках магнетиков, симметрия кривых возбуждения и затухания, взаимосвязь ФМР и спиновых волн, порог нелинейности и т.д. Эти данные необходимы для определения механизмов трансформации энергии в возбужденной магнито-упорядоченной среде в зависимости от внешних параметров и характеристик образца. Это позволит более эффективно управлять процессами распространения спиновых волн в реальных спин-волновых микро- и наноструктурах СВЧ-электроники.

Методика

В данной работе с помощью Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света (МБРС) [2] изучалась динамика ферромагнитного и спин-волнового резонанса (ФМР) на эпитаксиальных плёнках железиттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ толщиной 4.5 мкм, полученных методом жидкофазной эпитаксии на подложке галлий-гадолиниевого граната. Магнитные колебания возбуждались СВЧ-генератором и полосковой антенной [3] шириной 0.5 и длиной 20 мм. Размеры антенны почти совпадали с размерами образца (1×7 мм), что необходимо для минимизации радиационных потерь и возбуждения дискретного спектра стоячих волн. Возбуждающий свет фокусировался через подложку и далее в интерферометре Фабри-Перо анализировался пучок, рассеянный в обратном направлении. Постоянное внешнее магнитное поле прикладывалось в плоскости плёнки. Для временного разрешения использовалась дискретная PCI-карта National Instruments.

Результаты

Динамика намагниченности в изотропном магнетике описывается в рамках уравнения Ландау-

Лифшица, которое без учета диссипации дает линейную зависимость намагниченности от времени [4,5]. Данный процесс длится до установления динамического равновесия, пока процессы диссипации энергии не сравняются с процессами возбуждения. Интенсивность рассеянного света на возбужденных магнонах пропорциональна среднему квадрату динамической намагниченности. Соответственно фронт возбуждения в спектре МБРС должен иметь квадратичную зависимость от времени в линейном режиме возбуждения. Однако на эксперименте наблюдалась линейная зависимость переднего фронта.

Задний фронт регистрируемого пика связан с затуханием магнонной подсистемы и имел экспоненциальный ход. В виду большой пространственной локализации пятна лазера (порядка 30–50 мкм), в процессы затухания могут давать вклады несколько связанных процессов: неоднородное затухание, спин-спиновая, спин-решеточная релаксация и так далее [1, 4, 5].

За счёт перехода первично-возбужденных магнонов на дно магнонной зоны при определенных условиях наблюдалось возбуждение вторичных магнонов на вдвое меньшей частоте. Данный процесс имеет непрямой характер, так как возбуждение ФМР идет с нулевым волновым вектором, а дно магнонной зоны находится на $k \sim 10^4$ см⁻¹. Было предположено, что сначала происходит двухмагнонный распад на частоте ФМР на короткие бегущие спиновые волны с ненулевым волновым вектором. Такой процесс идет с временами спин-спиновой релаксации, превышающими временное разрешение (~0.5 нс) нашей установки. Далее происходит перекачка магнонов на частоте ФМР в спиновые волны с волновым вектором порядка 10^4 см⁻¹ на дно магнонной зоны. На дне магнонной зоны возможны только процессы спин-решеточной релаксации. Характерное время затухания таких процессов, связанных с трехмагнонным распадом, почти не зависит от возбуждающей мощности и составляет примерно 70 нс.

Заключение

Получены оригинальные результаты по линейной и нелинейной пространственно-временной динамике

процессов возбуждения и релаксации ферромагнитного резонанса в пленке ЖИГ с разрешением по частоте, времени и волновому вектору. Уточнены реальные механизмы линейной (двухмагنونное рассеяние) и нелинейной (трехмагنونная релаксация) спин-волновой динамики.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания № АААА-А18-118020290104-2 по теме «Спин» при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-6183.2021.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич А. Г. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках* (1973).
2. Demidov V. E., Dzyapko O., Buchmeier M. et al. *Physical Rev. Lett.* **101**, 257201 (2008).
3. Dmitriev V. F., Kalinikos B. A., *Russian Physics Journal* **31**, 875 (1989).
4. Барьяхтар В. Г., Данилевич А. Г. *ФНТ* **36**(4), 385–393 (2010).
5. Лакс Б., Баттон К. *Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики*. (1965).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПМСВ В ПЛЕНКЕ ЖИГ МЕТОДОМ БЛС

Губанов В. А.¹, Бессонов В. Д.², Садовников А. В.¹

¹Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, 410012, Россия
(E-mails: vladmeen@gmail.com, sadovnikovav@gmail.com)

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург, 620108, Россия (E-mail: bessonov@imp.uran.ru)

Создание устройств на принципах магноники представляет большой интерес для развития области хранения и обработки информационных сигналов [1]. При помощи установки Мандельштам–Бриллюэновской спектроскопии рассеяния света (БЛС) возможно детектирование распространения спиновой волны (СВ) – прецессии намагниченности под воздействием СВЧ сигнала. В классической системе БЛС детектируется интенсивность $I_{\text{БЛС}}$ СВ [2]. При добавлении в систему БЛС оптического фазового модулятора можно разрешить фазу распространяющейся СВ [3].

В данной работе будет исследовано распространение СВ с фазовым разрешением в пленке железо-иттриевого граната (YIG). На рисунке 1 представлено схематическое изображение структуры, состоящей из пленки ЖИГ толщиной $t_{\text{YIG}}=10$ мкм с намагниченностью насыщения $4\pi M_0 = 1750$ Гс, сформированной на подложке гадолиний-галлиевого граната (GGG) толщиной $t_{\text{GGG}}=500$ мкм. Структура шириной $w=2$ мм и длиной $l = 8$ мм помещалась во внешнее магнитное поле $M_0 = 1830$ Э для возбуждения поверхностной магнитостатической спиновой волны (ПМСВ). Возбуждение и прием СВ производилось микрополосковыми антеннами шириной 30 мкм. В качестве фазового модулятора был использован коммерческий электронно-оптический модулятор Newport 4851-02, оперирующий на длине волны оптического излучения в диапазоне от 500 до 900 нм с возможностью перестройки частоты модулирования от 6.3 ГГц до 7.5 ГГц. Величина внешнего магнитного поля M_0 выбиралась из соображения, чтобы спектр ПМСВ лежал в области рабочей частоты фазового модулятора $f_m = 6.9$ ГГц.

В работе методом БЛС будет исследовано формирование фазового фронта спиновой волны в пленке

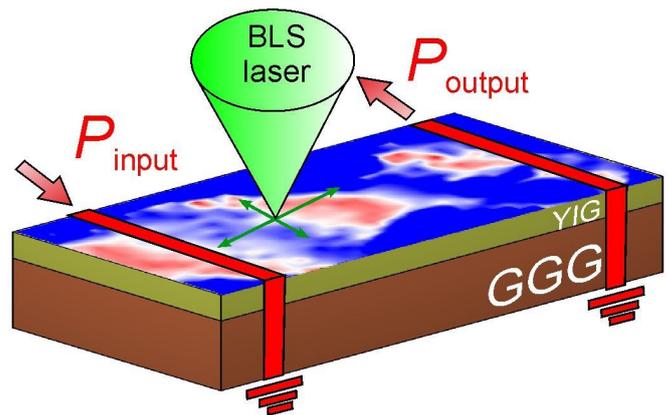


Рис. 1. Схема рассматриваемой структуры с наложенной картой распределения фазы СВ на частоте 6.88 ГГц, полученная при БЛС эксперименте. На вставке – амплитуда сигнала модулятора от частоты

ЖИГ. При помощи микромагнитного моделирования будет показано соответствие с экспериментальными данными, сравнены интенсивность и фаза СВ и выявлены оптимальные параметры для распространения СВ в пленке ЖИГ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-37-90020).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nikitov S. A., Kalyabin D. V., Lisenkov I. V. et al. Phys. Usp. **58**, 1002–1028 (2015).
2. Zhu Y. (Ed.) Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials (2005).
3. Serga A. A., Schneider T., Hillebrands B., Demokritov S. O. & Kostylev M. P. Applied Physics Letters **89**(6), 063506 (2006).

СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ МАНДЕЛЬШТАМА – БРИЛЛЮЭНА ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КСЕНОГЕННЫХ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ БИОМАТЕРИАЛОВ

Зыкова В. А.¹, Суровцев Н. В.¹, Журавлева И. Ю.²

¹Институт Автоматики и Электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: leradangy@gmail.com)

²Национальный медицинский исследовательский центр им. академика Е.Н. Мешалкина Минздрава РФ,
Новосибирск, 630055, Россия

Введение

Ксеногенные коллагенсодержащие биоматериалы, такие как свиной и бычий перикард и клапан-содержащая бычья яремная вена, широко применяются в качестве сердечно-сосудистых протезов при васкулярных операциях на сердце. Для увеличения долговечности и гемосовместимости биологический материал претерпевает предимплантационную обработку специальными стабилизирующими растворами, такими как глутаровый альдегид и эпоксидные соединения, способствующими формированию перекрестных сшивок между волокнами ткани. Разработка оптимальных протоколов обработки, обеспечивающих необходимые характеристики биопротезов, такие как эластичность, гидрофильность и устойчивость к кальцификации, остается на данный момент актуальной научной проблемой.

В настоящее время применяются различные экспериментальные методы для характеристики коллагенсодержащих материалов, которые позволяют дать описание материала на молекулярном уровне (например, методы инфракрасной спектроскопии) и на макроуровне (приложение квазистатических механических напряжений). Также возможно охарактеризовать материал методами оптической и электронной микроскопии. Представляется перспективным для понимания особенностей материала и влияния на него стабилизирующих сшивок использование экспериментальных методов, которые дают информацию о мезоскопических свойствах материала на уровне сотен нанометров и о соответствующем вязкоупругом модуле в гигагерцовом частотном диапазоне. Таким методом, отличающимся своей бесконтактностью, неинвазивностью и невысокими требованиями к размеру образца, может служить спектроскопия рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (РМБ), хорошо зарекомендовавшая себя при исследовании различных объектов, включая биологически значимые [1]. В настоящее время в литературе недостаточно информации о применении этой методики к коллагенсодержащим тканям, не ясны оптимальные

протоколы и схемы эксперимента. Таким образом, для выяснения потенциала спектроскопии РМБ для характеристики коллагенсодержащих биологических тканей необходимо экспериментально исследовать спектры РМБ нативных (необработанных) образцов, а также изучить эффект влияния донорской особи на характеристики получаемого биоматериала. Именно это является основной задачей настоящего исследования.

Результаты

Спектры рассеяния Мандельштама – Бриллюэна были измерены с использованием шестипроходного тандема интерферометров Фабри – Перо для трех нативных образцов бычьей яремной вены, полученных от трех различных голов скота, и от образца свиного перикарда. Исследования были проведены как для гидратированных образцов, так и для образцов, полученных после полного высыхания. Примеры спектра РМБ для гидратированных образцов вены и перикарда показаны на рис. 1. Позиция узких максимумов составила 8.0 ГГц в случае вены и 8.1 ГГц в случае перикарда. Эти позиции близки между собой и заметно отличаются от пиков буферного раствора (физиологический раствор), в котором находились образцы (узкий пик на 7.55 ГГц). Для гидратированных образцов бычьей вены не было выявлено специфичного влияния донорской особи на параметры спектра. Также измерение спектров от разных частей образца не выявило значимых неоднородностей материала. Существенным различием между спектрами РМБ вены и перикарда является небольшое плечо, наблюдаемое в области 11 ГГц для случая вены (рис. 1).

Можно отметить, что в случае гидратированных образцов позиция пиков РМБ, а значит и скорость звука, и упругий модуль, по порядку величины близка к случаю воды, а не к типичным значениям твердых материалов. Причина этого заключается в высоком содержании воды в материале, что может снижать эффект от модификации материала на спектры РМБ (поскольку вода все равно будет

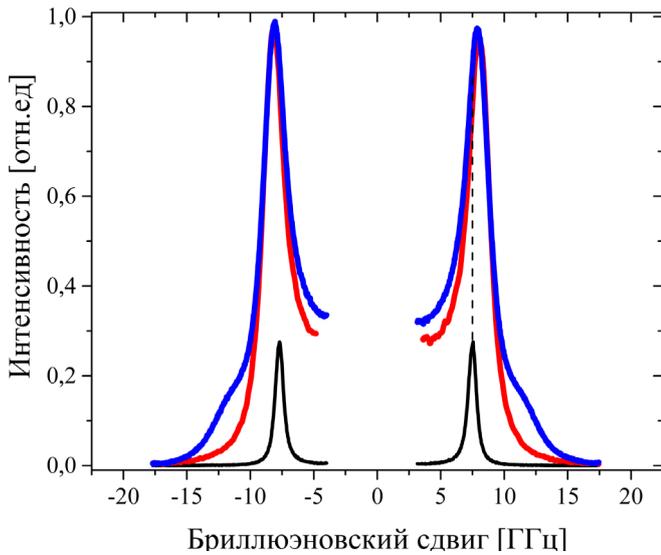


Рис. 1. Спектры рассеяния Мандельштама – Бриллюэна для случая гидратированных образцов бычьей яремной вены (синий), свиного перикарда (красный) и физиологического раствора (черный)

эффективно доминировать в гигагерцовом упругом модуле [2]). Поэтому следующим нашим шагом стало изучение высушенных образцов, где упругий модуль определяется только связями между неводными составляющими материала.

Примеры спектров РМБ от различных локальных точек дегидратированных образцов бычьей вены изображены на рис. 2. Здесь показаны наиболее контрастные случаи. На спектрах виден двойной пик в области 17.7 и 18.4 ГГц (спектры РМБ на рис. 2 масштабированы по интенсивности этих пиков) и пик с максимумом на 9.4 ГГц. Использование поляризационных условий в эксперименте по РМБ показало, что пик в области 9.4 имеет поперечную природу, пики в районе 18 ГГц являются продольными. В различных локальных точках образца наблюдается различная интенсивность поперечного пика. Отметим, что для перикарда поперечный пик не наблюдается. Вариация поляризации возбуждающего лазерного излучения относительно коллагеновых волокон не выявила связи

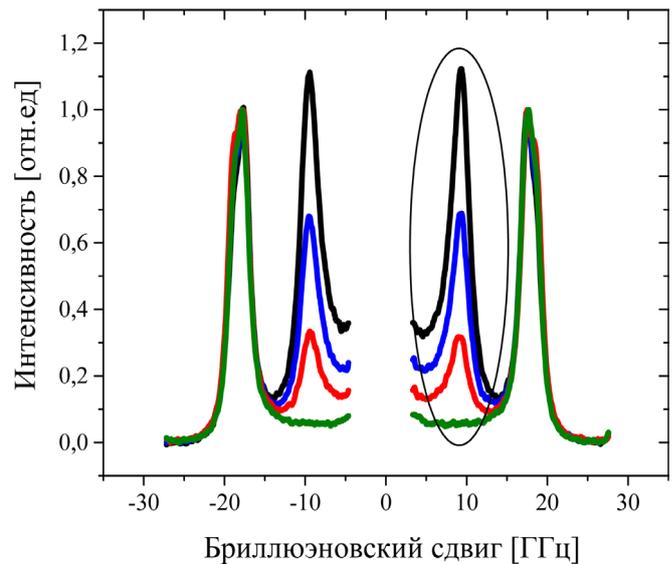


Рис. 2. Спектры рассеяния Мандельштама – Бриллюэна в различных частях образца бычьей яремной вены

между ориентацией волокон и изменениями в спектре (для одной точки фокусировки лазерного излучения спектры РМБ остаются неизменными для всех ориентаций). По результатам исследования сделан вывод о наличии крупномасштабных (доли миллиметра) неоднородностей в материале. Предположительно такими флуктуациями могли бы быть вариации доли коллагена и эластина в биологической ткани.

Таким образом, в настоящей работе методом спектроскопии РМБ исследованы образцы бычьей вены и перикарда. Получены спектры РМБ как гидратированных, так и высушенных образцов. Определены позиции пиков, их чувствительность к поляризационным условиям. Определена вариативность параметров спектра к различным локальным точкам и к различным особям.

Работа поддержана грантом РФФ № 21-74-00122.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prevedel R. et.al. Nature Methods, **16** (2019).
2. Adichtchev S.V. et.al. Physical review E **99**, 062410 (2019).

УПРАВЛЯЕМЫЙ СПИН-ВОЛНОВОЙ ТРАНСПОРТ В 3D СТРУКТУРАХ МАГНОНИКИ

Садовников А. В.^{1,2}, Бегинин Е. Н.¹, Никитов С. А.^{1,2}

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, 410012, Россия
(E-mail: sadovnikovav@gmail.com)

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, 125009, Россия

³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

Введение

В последнее время большой интерес представляет исследование свойств спиновых волн (СВ) при их распространении в магнитных волноведущих структурах микронных и нанометровых размеров и методов управления СВ электрическим полем [1-4]. При этом основное внимание уделяется использованию СВ в 3D магнитных структурах в качестве носителей информационных сигналов, поскольку в этом случае удается реализовать целый ряд устройств обработки сигнала на принципах магноники, управляемых электрическим полем [5].

Методика эксперимента и результаты исследований

Одним из методов управления свойствами СВ является нарушение трансляционной симметрии в волноведущей магнитной структуре, сформированной, например, путем формирования изгиба (поворота) магнитного микроволновода или создания магнитных структур меандрового типа. На основе данного подхода удалось реализовать целый ряд функциональных устройств магноники для демультимплексирования сигналов в частотной и пространственной областях и линейного и нелинейного переключения в системах магнитных микроволноводов [5].

Вместе с этим одной из главных проблем на настоящий момент при создании функциональных узлов на основе спин-волновых структур является необходимость разработки элементов межсоединений для эффективной передачи СВ внутри магнитных сетей (МС) и интеграции в существующие КМОП топологии [6]. МС представляет собой ансамбли связанных магнитных микро- и наноразмерных структур. Стоит отметить, что создание управляемых связей в вертикальных и латеральных топологиях МС и нелинейные режимы распространения СВ обеспечивают возможность реализации устройств обработки сигнала на нейроподобных (нейроморфных) принципах, находящих основное применение для задач распознавания образов. В докладе представлены результаты недавних исследований в актуальной и быстро развивающейся

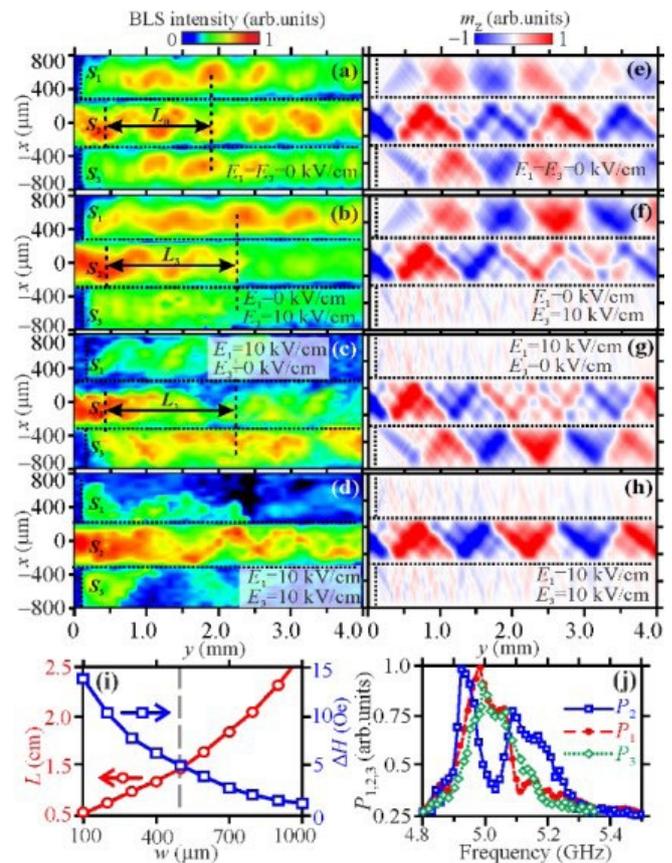


Рис. 1. (a)–(d) BLS-интенсивность спиновой волны на частоте $f_1 = 4.925$ ГГц в случае приложения внешнего электрического поля (значения обозначены на рисунке); (e)–(h) Результаты расчета пространственного распределения $m_z(x,y)$ компоненты динамической намагниченности для частоты входного сигнала $f_1 = 4.925$ ГГц. (i) Рассчитанная длина связи и разность внутреннего магнитного поля в зависимости от ширины микроволноводов. (j) Частотная зависимость выходного сигнала P_1 , P_2 , и P_3 в микроволноводах S1, S2, и S3, соответственно. Все показанные результаты были получены при величине внешнего магнитного поля $H_0 = 1100$ Э

области исследования спин-волновых возбуждений в магнитных микро- и наноструктурах – магнитной стрейнтроники, направленной на исследование методов управления режимами спин-волнового транспорта

в двумерных и трехмерных магнонных структурах. Последние могут быть реализованы на основах систем с нарушением трансляционной симметрии и сочленения ортогональных спин-волноводных секций как в латеральной плоскости, так и в направлении, нормальном плоскости подложки. Рассмотрено применение экспериментального метода Мандельштам-Бриллюэновской спектроскопии с пространственной и временной селекцией сигнала и численных методов микромагнитного моделирования для исследования динамики спин-волновых возбуждений в планарных магнитных структурах. Приведены результаты исследования латеральных, нерегулярных и композитных магнитных микроструктур (см. рис. 1). Предложен новый класс устройств для выполнения логических операций на принципах интерференции спиновых волн в системах латеральных волноводов с локально индуцированными деформациями [2, 3]. Показана возможность управления свойствами спиновых волн (СВ) в латеральной системе магнитных микроструктур с нарушением трансляционной симметрии [5-7]. На основе выявленных закономерностей, обуславливающих установление режимов пространственной и

частотной селекции спин-волнового сигнала, показана возможность использования латеральных структур для создания демультимплексеров, делителей мощности, ответвителей и устройств обработки СВЧ-сигнала на принципах магноники и стрейнтроники.

Результаты исследования поддержаны проектом РНФ (№20-79-10191).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bukharaev A. A., Zvezdin A. K., Pyatakov A. P., Fetisov Yu. K. *Phys. Usp.* **61**, 1175–1212 (2018).
2. Sadovnikov A. V., Grachev A. A., Sheshukova S. E. et al. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 257203 (2018).
3. Gusev N. S., Sadovnikov A. V., Nikitov S. A. et al. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 157202 (2020).
4. Kulikova D. P., Gareev T. T., Nikolaeva E. P. et al. *Phys. Status Solidi RRL* **12**, 1800066 (2018).
5. Sadovnikov A.V., Odintsov S.A., Beginin E.N. et al. *Phys. Rev. B* **96**, 144428 (2017).
6. Sadovnikov A. V., Nikitov S. A., Beginin E. N. et al. *Phys. Rev. B* **99**, 054424 (2019).
7. Sadovnikov A. V., Gubanov V. A., Sheshukova S. E. et al. *Phys. Rev. Applied.* **9**, 051002 (2018).

ЧАСТОТА АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Абалмасов В. А.

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: abalmasov@iae.nsc.ru)*

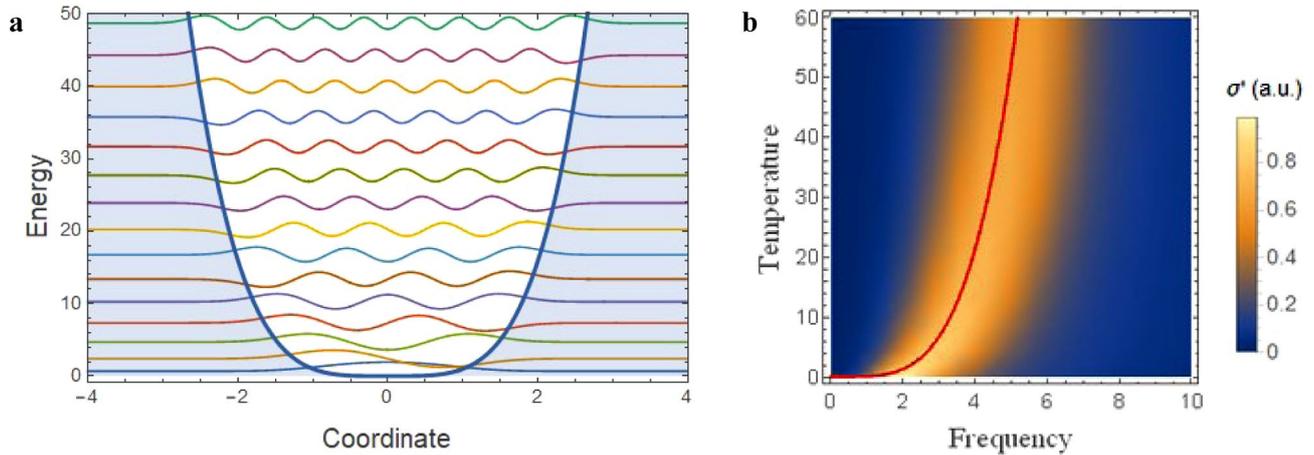


Рис. 1. (а) Уровни энергии и волновые функции для потенциала $V = x^4$ ($\hbar = m = 1$); (б) Вычисленная в рамках квантовой механики зависимость действительной части проводимости $\sigma' = \omega \chi''(\omega, T)$ от частоты и температуры; красная линия соответствует квазигармоническому приближению $\omega(T) = (12T)^{1/4}$

Частота оптических фононов, измеряемая методами комбинационного рассеяния света (КРС) или инфракрасной (ИК) спектроскопии, зависит от температуры. Во-первых, это связано с изменением плотности кристалла и соответствующим изменением параметров гармонического потенциала, в котором находятся ионы. Однако гораздо более сильная зависимость может наблюдаться для колебаний ионов в ангармоническом потенциале, когда при более низкой температуре ионы находятся ближе ко дну потенциальной ямы, где расстояния между соседними уровнями энергии могут быть значительно меньше. В большей степени это свойственно гостевым ионам в ячейках клатратов или т. н. «погремушек» (англ. rattlers) [1].

Мы рассматриваем потенциал вида $V = ax^2 + bx^n$ при разных соотношениях параметров a и b в классическом квазигармоническом приближении. При малом ангармонизме поправка к частоте гармонического колебания оказывается пропорциональной $T^{(n-2)/4}$. В противоположном пределе, частота $\omega(T)$ полностью определяется ангармоническим потенциалом и оказывается пропорциональной $T^{(n-2)/2n}$. В частном случае потенциала четвертой степени, $n = 4$, частота

пропорциональна $T^{1/4}$. Подобная зависимость частоты фонона от температуры наблюдалась в кристалле $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.1, 0.2$) [2].

Мы подтверждаем наши выводы квантовомеханическим расчётом мнимой части диэлектрической восприимчивости при разных частотах и температурах $\chi''(\omega, T)$ для отдельных видов ангармонического потенциала подобно [3] (см. рис. 1б). Для этого мы численно решаем уравнение Шрёдингера и вычисляем спектр энергий и волновые функции иона в данном потенциале (см. рис. 1а). Мы подчёркиваем в данном случае отличие от температурной зависимости Кюри-Вейса вида $(T-T_0)^{1/2}$ свойственной сегнетоэлектрической мягкой моде и обусловленной взаимодействием ионов одного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mori T., Iwamoto K., Kushibiki S. et al. Phys. Rev. Lett. **106**, 015501 (2011).
2. Alyabyeva L. N., Prokhorov A. S., Vinnik D. A. et al. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-492476/v1>.
3. Matsumoto H., Mori T., Iwamoto K. et al. Phys. Rev. **B79**, 214306 (2009).

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НЕХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПИКОВ НА ПРИМЕРЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ КРС ТИТАНАТА ЛИТИЯ

Nasara R. N.¹, Слаутин Б. Н.², Govindarajan K.³, Lin S.- K.⁴, Пелегов Д. В.⁵

¹Kyoto University, Kyoto, 615-8510, Japan (E-mail: nasara.ralphnicolai.3s@kyoto-u.ac.jp)

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия, (E-mail: boris.slautin@urfu.ru)

³National Cheng Kung University, Tainan City, 70101, Taiwan, (E-mail: kavigovindh01@gmail.com)

⁴National Cheng Kung University, Tainan City, 70101, Taiwan, (E-mail: linsk@mail.ncku.edu.tw)

⁵Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия (E-mail: dmitry.pelegov@urfu.ru)

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) могут содержать как характеристические пики, соответствующие колебаниям, специфичным для исследуемого объекта, так и дополнительные пики, природа которых до конца не ясна. Эти «неидентифицированные» пики могут быть вполне типичны для материала, но их интерпретация обычно довольно ограничена. Показательным примером может служить титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) со структурой дефектной шпинели.

подавляющая часть работ, анализирующих спектры КРС титаната лития, ссылается на теоретико-групповой анализ, в рамках которого выделяется 9 оптических мод, 5 из которых КРС-активны. И хотя на типичном спектре можно выделить более десяти пиков (см. например рис. 1), большая их часть остаётся вне интереса большинства исследователей,

хотя изначально ситуация была иной. Самой первой публикацией, представившей спектр КРС для LTO и отметившей большое число характеристических пиков, является работа Проскуряковой с соавторами [1]. К сожалению, из-за отсутствия английской версии она цитируется не очень активно, да и предложенная авторами интерпретация пиков в настоящее время отличается от общепринятой. В трёх последующих работах [2-4] авторы отмечают, что, поскольку кристаллохимическая формула титаната лития имеет вид $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}]_2\text{O}_4$ с литием как на тетраэдрической, так и октаэдрической позициях, то, хотя Li на позициях Ti в целом не меняет симметрию, но при этом приводит к искажениям решетки, что может повлечь за собой появление дополнительных пиков. Однако с тех пор прошло уже почти 20 лет, но большая часть публикаций обходит вопрос «неопознанных»

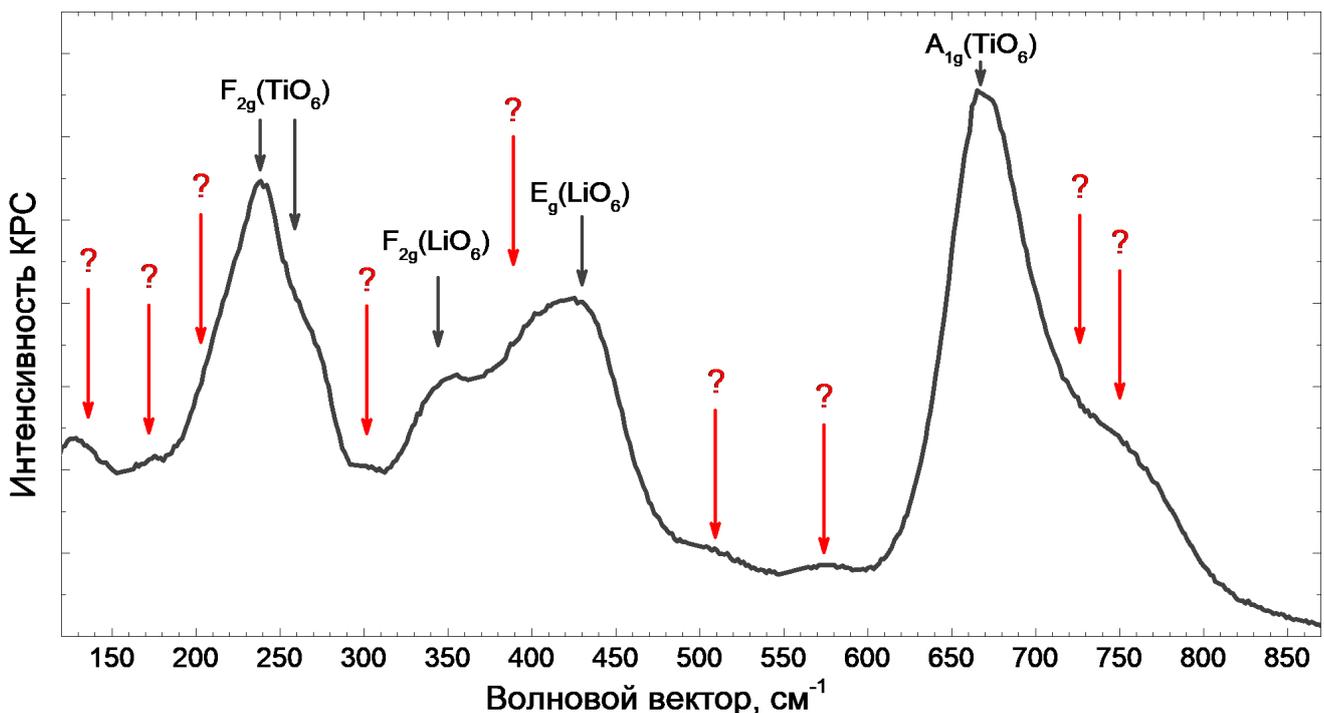


Рис. 1. Типичный спектр КРС $\text{Li}_{3.55}\text{Ti}_5\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{12}$. Черными стрелками обозначены характеристические пики с соответствующими КРС-активными модами. Красными стрелками и знаками вопроса обозначены пики, не имеющие общепринятой интерпретации

пиков, фокусируя всё внимание на пяти основных, находящихся в хорошем согласовании с теоретико-групповым анализом.

Одной из первых работ, в которой этим «неопознанным» пикам уделяется значительное внимание, стала наша работа 2017 года [5]. Сопоставление спектров, измеренных в кислородной и инертной атмосферах, позволило сделать вывод о связи пика около 510 см^{-1} с дефектностью по кислороду. В той же работе был предложен статистический и корреляционный анализ большого числа локальных спектров. Два года спустя была опубликована работа по сравнению спектров композитов LTO/C с различным содержанием углерода, в которой была обоснована связь с дефектами некоторых других пиков [6].

В данной работе используется подход статистического анализа параметров локальных спектров, полученных не в одной, а в ста точках образца (аналогично использованному в работе [5]). Для возможности сравнения спектров КРС были использованы образцы $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ с разным содержанием хрома ($x=0.1, 0.45, 1.0$). При помощи статистического подхода и корреляционного анализа нами было показано, что большая часть дополнительных пиков, наблюдаемых для титаната лития, может быть интерпретирована

как колебательные моды, связанные с дефектностью материала.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEUZ-2020-0054.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурякова Е. В., Кондратов О. И., Поротников Н. В., Петров К. И. Жур. Неорг. Хим. **28**(6), 1402 (1983).
2. Леонидов И. А., Леонидова О. Н., Переляева Л. А., Самигуллина Р. Ф., Ковязина С. А., Патракеев М. В. ФТТ **45**(11), 2079 (2003).
3. Julien C. M., Massot M., Zaghbi K. J. Power Sources **136**, 72 (2004).
4. Aldon L., Kubiak P., Womes M., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Tirado J. L., Corredor J. I., Pérez Vicente C. Chem. Mater. **16**, 5721 (2004).
5. Pelegov D. V., Slautin B. N., Gorshkov V. S., Zelenovskiy P. S., Kiselev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Y. J. Power Sources **346**, 143 (2017).
6. Pelegov D. V., Nasara R. N., Tu C., Lin S. Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 20757 (2019).

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ТЯЖЕЛОЙ ФРАКЦИИ

Низамова А. В., Гареев Б. И., Баталин Г. А., Куликова А. В.

Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, Казань, 420008, Россия (E-mails: aigulv96@mail.ru, bulat@gareev.net, batalinga@yandex.ru, ak_cool@mail.ru)

Введение

Изучение тяжелой фракции позволяет получить широкий спектр информации об осадочных породах: их происхождении, климатическом воздействии на образование отложений, а также определить принадлежность к нефтематеринским породам. Идентификация тяжелых минералов обычно выполняется вручную с использованием поляризационного оптического микроскопа, основана на оптических свойствах минералов. В этом случае точность анализа существенно зависит от исследователя, его компетентности. Современное оборудование позволяет исключить субъективные факторы проведения анализа и повысить достоверность измерений, а также ускорить процесс исследования тяжелой фракции. Так как каждый минерал имеет свой уникальный спектр рамановского рассеяния, а встроенная база данных известных спектров позволяет достоверно идентифицировать минерал, то определение состава тяжелой фракции является точным. В данной работе описывается современный полуавтоматический метод анализа тяжелой фракции с помощью рамановской спектроскопии. Данный метод был разработан на основе ранее опубликованных материалов [1].

Оборудование

Анализ проводился на рамановском конфокальном спектрометре *inVia Qontor* (Renishaw, Великобритания) с дифракционной решеткой 1800 шт/мм с микроскопом *Leica DM2700 M* и Nd:YAG-лазером (длина волны излучения 532 нм), с опциями автоматического картирования и фокусирования. Оборудование оснащено программным обеспечением *WIRE 5.4* со встроенной базой спектральных данных. Перед съемкой проводилась калибровка спектральных линий и положения пучка лазера на монокристаллическом кремниевом стандарте.

Методика

Выделение тяжелой фракции проводилось стандартными методами с использованием тяжелой жидкости ГПС-В (концентрированный водный раствор гетерополивольфрамата натрия), плотностью 2.80 ± 0.05 г/мл [2].

Образец тяжелой фракции помещался на предметное стекло, далее устанавливался на предметный столик рамановского спектрометра. Создавалось мо-

заичное изображение (рис. 1), в котором отображены ~100 зерен тяжелой фракции. Далее по выбранным точкам на мозаичном изображении проводилось точечное картирование с оптимальными параметрами анализа. Каждый спектр рамановского рассеяния получен при 1 накоплении, для достижения оптимального отношения сигнал/шум длительность накопления составляла 20 с. Общее время съемки одной карты составляет ~90 мин.

Результатом является набор спектров различных минеральных фаз. При обработке данных применялась базовая линия, исключались артефакты. И далее спектры подвергались анализу, в результате которого они разбивались на кластеры (рис. 2) по своей «схожести». Каждый кластер описывает одну из разновидностей минеральной фазы тяжелой фракции. Далее спектры комбинационного рассеяния сравнивались со справочной базой данных *Renishaw* для определения ассоциации тяжелой фракции. После того, как комплекс тяжелой фракции охарактеризован, проводится подсчет количества зерен в минеральных фазах. Для достижения качественного анализа статистически необходимо минимум 117 зерен [3], поэтому данная процедура

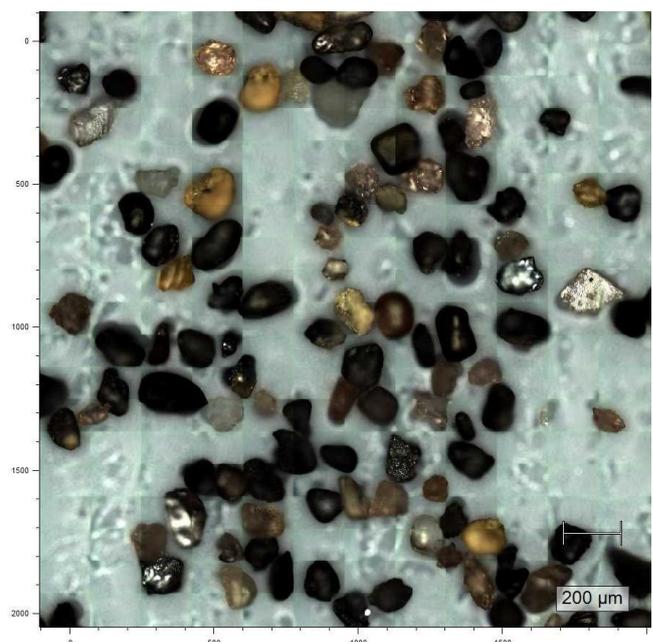


Рис. 1. Мозаичное изображение образца тяжелой фракции

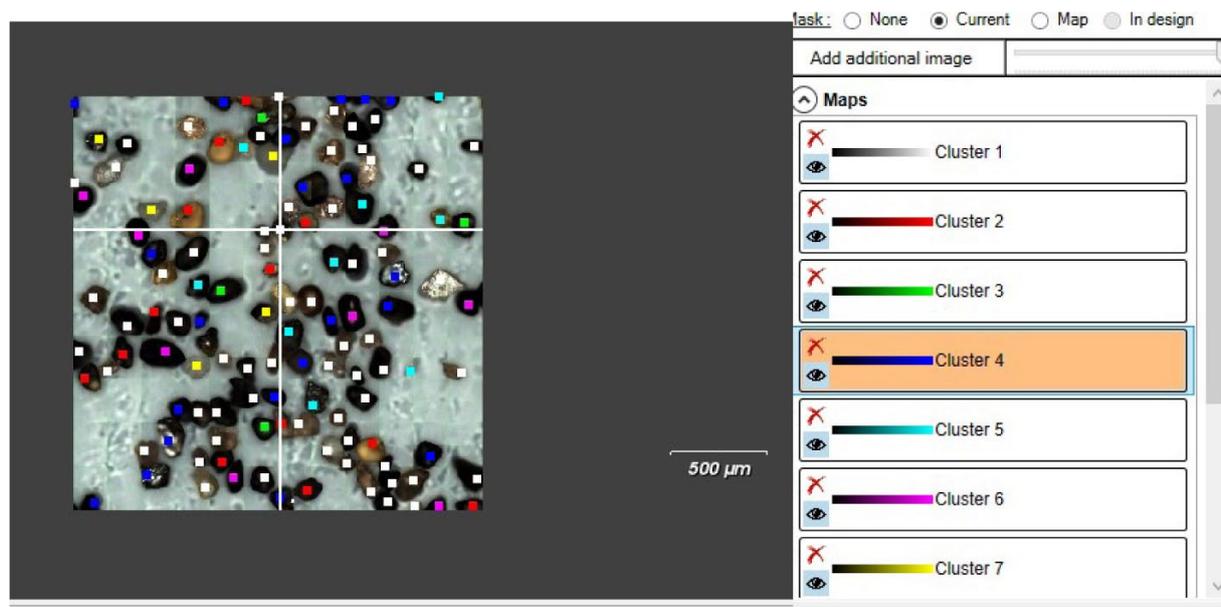


Рис. 2. Анализ кластеров образца тяжелой фракции

повторяется на другом участке препарата для получения требуемого количества зерен.

Заключение

В ходе проделанной работы была поставлена методика на нашем оборудовании, были получены статистически верные результаты за сравнительно быстрое время. Столкнулись с такими проблемами как люминесценция, интенсивный шум в спектрах, которые мешают определению типа минерала. В дальнейшем планируется улучшение методики для снижения статистической ошибки при обсчете данных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 14.Y26.31.0029 в рамках реализации постановления Правительства Российской Федерации № 220.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lünsdorf N.K., Kalies J., Ahlers P., Dunkl I., Eynatten H. Minerals. **9**, 385 (2019).
2. Andò S. Minerals. **10**, 273 (2020).
3. Vermeesch P. Planetary Science Letters. **501**, 112–118 (2018).

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Петров Д. В., Костенко М. А., Матросов И. И.

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, 634055, Россия
(E-mail: matvey_mtv97@mail.ru)

В ИМКЭС СО РАН ведется разработка газоанализаторов, основанных на явлении комбинационного рассеяния (КР) света. Данные устройства показали свою эффективность при анализе топливных газов [1,2]. Помимо этого перспективной сферой их применения является анализ атмосферного воздуха. Ранее в работе [3] была показана эффективность применения КР-газоанализа для контроля суточной вариации диоксида углерода. Не менее важным компонентом воздуха является метан. Однако его концентрация более чем в 200 раз меньше, и для корректного измерения его содержания необходимо увеличение чувствительности КР-спектрометра. В этой связи целью данной работы являлась разработка метода измерения концентрации метана в атмосферном воздухе.

Блок-схема разработанного высокочувствительного КР-спектрометра представлена в работе [4]. Устройство было оснащено твердотельным лазером мощностью 5 Вт ($\lambda=532$ нм), а для усиления уровня регистрируемых сигналов КР была использована многопроходная оптическая система [5] совместно со сжатием анализируемой среды до давления 25 атм. Спектры регистрировались многоканальным фотодетектором охлаждаемым до -10 °С.

На рис. 1 показан полученный спектр КР образца атмосферного воздуха. Для определения концентрации метана было использовано отношение интенсивности его пика к пику обертона кислорода (3087 см^{-1}). Для калибровки результатов были использованы поверочные газовые смеси с концентрацией метана 1.99 ppm и 4.43 ppm в воздухе. Серия измерений одной смеси показала, что погрешность измерений концентраций метана составляет менее 100 ppb. В ходе апробации методики в течение 5 дней проводились

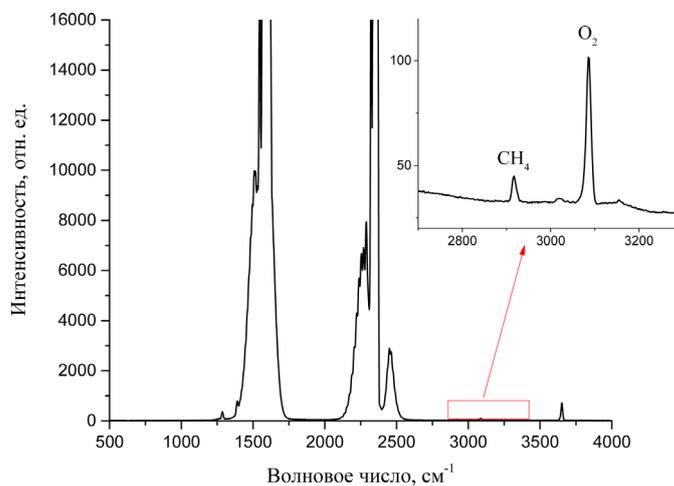


Рис. 1. Спектр КР атмосферного воздуха

сравнительные испытания с сертифицированным CRDS-газоанализатором. Полученные результаты находились в хорошем согласии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-77-10046.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булдаков М. А., Королев Б. В., Матросов И. И., Петров Д. В., Тихомиров А. А. Журнал прикладной спектроскопии **80**, 128 (2013).
2. Petrov D. V., Matrosov I. I., Zaripov A. R., Maznoy A. S. Appl. Spectrosc. **74**, 948 (2020).
3. Petrov D. V., Matrosov I. I., Zaripov A. R. J. Mol. Spectrosc. **348**, 137 (2018).
4. Петров Д. В., Матросов И. И., Костенко М. А. Квантовая Электроника **51**, 389 (2021).
5. Petrov D. V. Appl. Opt. **55**, 9521 (2016).

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Россия
(E-mail: salyulev@ihte.uran.ru)*

Изучение фазовых диаграмм солевых систем является важнейшей практической и теоретической задачей. Имеющиеся сведения о количестве выявленных фаз (и двойных соединений) постоянно корректируются и требуют дальнейших уточнений. Экспериментальное исследование систем, содержащих реакционно-способные легколетучие вещества, осложняется из-за необходимости принимать специальные меры для исключения нежелательного побочного воздействия компонентов атмосферы и изменения состава образцов в ходе их нагревания за счет испарения легколетучих компонентов.

Существенную помощь в таких случаях может оказать прямой структурно-чувствительный метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поскольку он позволяет исследовать образцы в запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах в широком диапазоне частот, в котором находятся характеристические частоты колебаний различных веществ: молекул, комплексных ионов и т. д. Этот метод – неразрушающий, бесконтактный, дает возможность работать с микроколичествами образца и анализировать вещества в различных агрегатных состояниях с большой скоростью получения и обработки спектров, картографировать образцы с высоким латеральным разрешением до 1 мкм и сканировать их с проникновением вглубь от 0.1 до 10 мкм. Подключение КРС-микроскопа позволяет проводить локальный распределительный микроанализ – например для определения микронеоднородностей вещественного состава на микроучастках образца, исследования микровключений и дефектов [1].

Метод микроспектроскопии КРС был положен в основу разработанной нами методики, позволяющей достаточно быстро и просто получать дополнительную информацию о характере взаимодействия компонентов в солевых системах, содержащих легколетучие реакционноспособные вещества, и о структуре образующихся двойных (комплексных) соединений.

Опыт наших исследований различных солевых систем показал, что для предварительной проверки вещественного состава солевых плавленых спектроскопическим методом или уточнения литературных данных по фазовым диаграммам бинарных и

многокомпонентных систем с эвтектиками можно рекомендовать следующий достаточно простой и быстрый способ [2].

В кварцевые ампулы загружают в сухом боксе тонко измельченную соль, например, монохлорид соответствующего металла и распределяют его тонким слоем вдоль нижней стенки ампулы, расположенной горизонтально. Затем в ампулу перегоняют легколетучий хлорид (GaCl_3 , AlCl_3 , ZrCl_4 и т.п.) поверх слоя монохлорида. Ампулу вакуумируют и запаивают. Слой солей в ампуле прогревают пламенем горелки таким образом, чтобы при этом происходило неравномерное на разных участках, частичное проплавление слоя порошка солей. Затем переменный по элементному и вещественному составу слой солей непосредственно через стенки запаянной ампулы исследуют локально на выбранных микроучастках под микроскопом Рамановского спектрометра (рис. 1).

Для регистрации спектров КРС анализируемых образцов мы использовали микроскоп марки “Leica DMLM” и спектрометр “Renishaw U1000” (Великобритания), оборудованный notch-фильтром и CCD камерой (ионизированные Ar и He-Ne лазеры с $\lambda=514.5$ и 633 нм, соответственно, мощностью до 25 и 17 мВт, объективы микроскопов $\times 5 \div \times 100$). Спектры регистрировали непосредственно через стенки реакционных

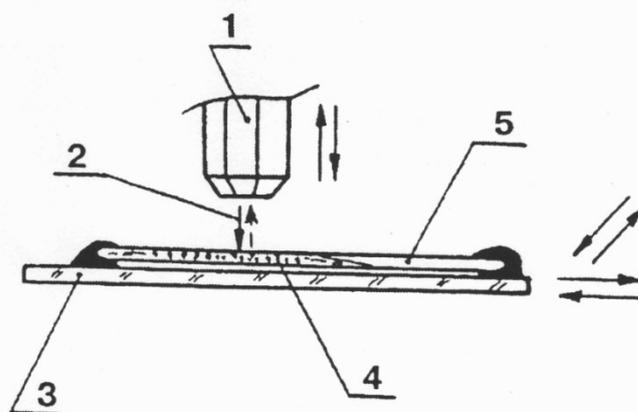


Рис. 1. Исследование под микроскопом спектрометра “Renishaw U1000”: 1 – микроскоп, 2 – луч лазера, 3 – подвижная стеклянная пластинка, 4 – исследуемый образец (например, солевой плав), 5 – закрытый или запаянный кварцевый капилляр (ампула)

ампул или стеклянных микрокювет. При этом запаянные кварцевые ампулы с хлоридами закрепляли на подвижной стеклянной подставке [3]. Применяли оптическую схему рассеяния под углом 180° .

Созданная методика вещественного анализа апробирована при структурных и аналитических исследованиях *in situ* некоторых галогенидов и их смесей (преимущественно хлоридов), находящихся в разных агрегатных состояниях [2, 4]. Это позволило выявить образование большого количества известных и новых комплексных соединений, в частности, AlCl_3 , ZrCl_4 и HfCl_4 – с хлоридами щелочных металлов, PCl_5 – с хлоридами двух-, трех- и четырехвалентных элементов. Проведенные исследования показали эффективность применения микроспектроскопии КРС в определении вещественного состава реакционноспособных образцов, приготовленных по оригинальной методике, с целью быстрого получения

надежной информации о характере взаимодействия компонентов в солевых системах.

Анализируются преимущества и недостатки отдельных методических разновидностей проведения локального, на выбранных микроучастках, вещественного анализа гетерогенных реакционных образцов, масса которых может быть небольшой (достаточно 1–100 мг), методом микроспектроскопии КРС.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCreery R. L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. (2005) – 448 p.
2. Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г. Проблемы спектроскопии и спектрометрии **34**, 90 (2015).
3. Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г. Проблемы спектроскопии и спектрометрии **41**, 17 (2018).
4. Салюлев А. Б., Вовкотруб Э. Г. Ж. прикл. химии **86**(5), 740 (2013).

МАНДЕЛЬШТАМ – БРИЛЛЮЭНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКИ-ВОЗБУЖДЕННЫХ СПИНОВЫХ ВОЛН В МАГНЕТИКАХ

Телегин А. В.¹, Бессонов В. Д.¹, Калашникова А. М.², Хохлов А. Е.²

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620109, Россия

(E-mails: telegin@imp.uran.ru, bessonov@imp.uran.ru)

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С-Петербург, 194021, Россия

(E-mails: kalashnikova@mail.ioffe.ru, n.e.khokhlov@mail.ioffe.ru)

Введение

Направление оптически-реконфигурируемой магноники, управляемой сверхкороткими лазерными импульсами, начало формироваться в последние несколько лет [1-3]. Особый практический интерес представляет возможность динамической перестройки параметров магنونной структуры и, следовательно, управления характеристиками спиновых волн в магнетиках. При таком динамическом изменении параметров системы возможно обнаружение новых физических эффектов [4]. Перспективные результаты по оптически-наведенной спиновой динамике были получены в [5, 6], где за счет возникновения диссипативной связи между слоями галфенола в магнитной гетероструктуре наблюдалось изменение дисперсионных характеристик и возникновение обменно-связанной моды. Однако при оптическом возбуждении магнитной подсистемы в методике «памп-проб» обычно происходит генерация широкого

спектра когерентных и некогерентных спиновых волн в магнетике, что осложняет разделение вкладов тепловых и возбужденных процессов. Для исследования спин-волновых возбуждений в сложных магнитных структурах хорошо зарекомендовала себя методика Мандельштам - Бриллюэновского рассеяния света (МБРС) [7]. В сравнении с методикой «памп-проб» МБРС помимо высокого частотного разрешения позволяет проследить эволюцию магнитной подсистемы до и после ее возбуждения оптическим импульсом, оценить влияние дисперсионного расплывания импульсов и гильбертова затухания на распространение спиновых волн и т.д.

Цель и метод

Целью работы являлся анализ в методике МБРС особенностей возбуждения магнитоэлектронных волн в тонкопленочном магнетике FeGa/Cu/FeGa с помощью сверхкоротких лазерных импульсов. Для этого была создана оригинальная комбинированная

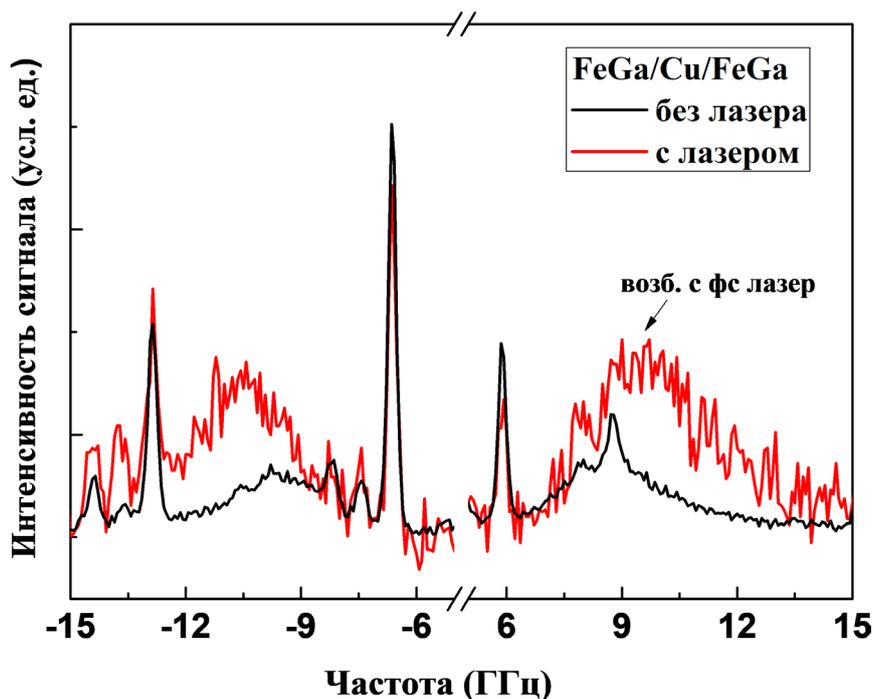


Рис. 1. Спектры МБРС для структуры FeGa/Cu/FeGa в поле 100 мТ. Черная линия – равновесный спектр (от тепловых магнонов). Два пика на черной кривой соответствуют частотам ФМР слоев галфенола. Красная линия – спектр, полученный в присутствии оптической накачки фс Yb-лазером.

установка «МБРС+импульсный лазер». Спектры МБРС анализировались в геометрии обратного рассеяния с помощью интерферометра Фабри-Перо. В качестве источника излучения использовался однододовый лазер 523 нм. Образец облучался волоконным Yb-лазером (1560 нм) с шириной импульса 130 фс и частотой 100 МГц. Энергия в импульсе составила порядка 3 мДж.

Результаты

Эксперименты показали, что на дисперсионных кривых тепловых некогерентных магнонов в структуре FeGa/Cu/FeGa (рис. 1) видны две линии с частотами 8 и 8.7 ГГц, которые соответствуют частотам ферромагнитного резонанса (ФМР) для слоёв галфенола. Разница частот объясняется разной магнитной анизотропией и магнитной неоднородностью слоев. В присутствии лазерного возбуждения спектр МБРС существенно изменяется – уширяется и возрастает его интенсивность за счет вклада возбужденных магнонов. Предполагается, что возбуждение динамики намагниченности происходит за счёт квазистационарного локального нагрева и, как следствие, изменения эффективного поля анизотропии структуры. Также в спектре появляется интенсивная высокочастотная часть, возможно, связанная с возбуждением бегущих спиновых волн. Спектр линий ФМР смещается до 9.7 ГГц. Предполагается, что такое смещение может быть объяснено проявлением диссипативной связи между слоями галфенола и синхронизацией их мод спиновым током за счёт неравновесного возбуждения спиновой динамики в первом слое галфенола, на который попадает импульс лазера.

Заключение

Впервые в методике Мандельштам - Бриллюэновского рассеяния света проведен анализ спектра спиновых волн в магнетике, in-situ возбужденных инфракрасным импульсным лазером. Обнаружен вклад возбужденных магнонов за счёт квазистационарного локального нагрева. Данная работа будет продолжена в направлении улучшения соотношения сигнал/шум и частотного/временного разрешения системы. Комбинированную методику «МБРС+лазер» предлагается использовать для изучения особенностей динамики неравновесных состояний магнонной подсистемы различных магнитных структур с учетом разрешения по волновому вектору.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания № АААА-А18-118020290104-2 по теме «Спин» при частичной поддержке проекта РНФ № 20-12-00309 и комплексной программы УрО РАН (№ 18-10-2-37).

ЛИТЕРАТУРА

1. Satoh T. et al. Nat. Photon. **6**, 662–666 (2012).
2. Chernov A. I. Optics Letters **42**, 279 (2017).
3. Savochkin I. V. Sci. Rep. **7**, 5668 (2017)
4. Sadovnikov A. V. et al. Phys. Rev. Lett. **120**, 257203 (2018).
5. Khokhlov N. E. et al. Phys. Rev. Applied **12**, 044044 (2019).
6. Scherbakov A. V. et al. Phys. Rev. Applied **11**, 031003 (2019).
7. Demokritov S. O., Demidov V. E. IEEE Trans. Mag. **44**, 6–12 (2008).

СПЕКТРОСКОПИЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТРОМБОЦИТОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ АНТИТРОМБОЦИТАРНОЙ ТЕРАПИИ

Демишкевич Е. А., Зюбин А. Ю., Рафальский В. В., Моисеева К. И., Матвеева К. И.,
Цибульникова А. В., Самусев И. Г.

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236016, Россия
(E-mails: ldemishkevich@gmail.ru, azubin@mail.ru, v.rafalskiy@mail.ru, emoiseeva@kantiana.ru,
matveeva.k.i@inbox.ru, memorgold@mail.ru, is.cranz@gmail.com)

В настоящее время предпринимаются отдельные попытки использования спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) для исследования тромбоцитов. Так, ГКР используется в изучении болезни Альцгеймера [1]. Авторами [2] было предложено оптоволоконное устройство для ГКР диагностики компонентов периферической крови человека на основе использования золотых наночастиц. В настоящей работе представлены результаты по использованию оптических сенсоров Au/Ti и их апробация их для целей исследований эффективности антитромбоцитарной терапии. В частности, в работе были получены новые фундаментальные результаты о фотопроцессах и закономерностях, характеризующих изменения структуры тромбоцита человека, на основе анализа его спектральных данных *in vitro*, как при его активации, так и без нее. С применением наночастиц золота, полученных методом фемтосекундной лазерной абляции и адсорбированных на анодированную титановую поверхность и последующих оптических измерений были оценены спектральные характеристики тромбоцитов до и после действия антитромбоцитарного препарата – клопидогреля.

Заключение

В результате выполнения исследования были успешно идентифицированы и сравнены характеристики колебательных полос тромбоцитов, включая колебательные полосы аминокислот: Cys, Phe, Tyr, Trp, дисульфидные мостики, белки, липиды и другие компоненты. Были показаны различия между спектрами тромбоцитов, которые были обусловлены антиагрегантной терапией и ее действием на структуру тромбоцитов. Эта информация может быть использована в качестве характерных маркеров для оценки эффективности антиагрегантной терапии.

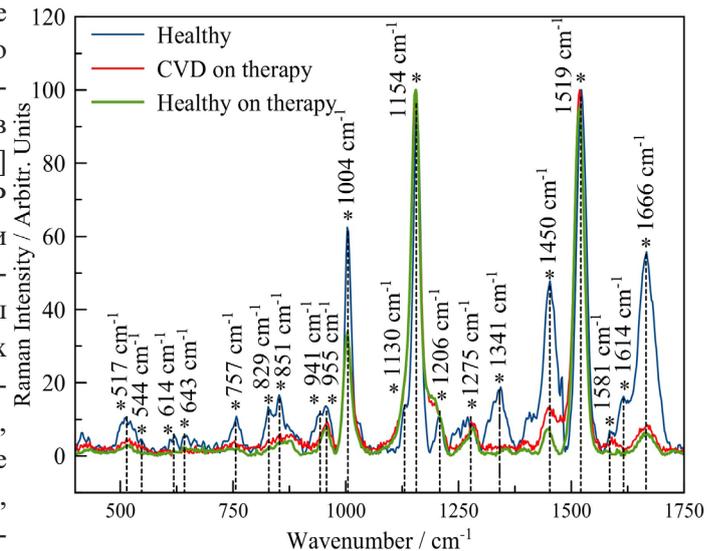


Рис. 1. Спектры гигантского комбинационного рассеяния тромбоцитов в спектральной области 400–1750 cm^{-1} для здоровых добровольцев (голубая линия), здоровых добровольцев на антитромбоцитарной терапии (зеленая линия), здоровых добровольцев на антитромбоцитарной терапии (зеленая линия) и пациентов на терапии с сердечно-сосудистой патологией (красная линия)

Благодарности

Финансовая поддержка исследования была осуществлена за счет средств гранта РФФ № 19-15-00132.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen P., Tian Q., Baek S. J., Shang X. L., Park A., Liu Z. C., Peng J. *Laser Physics Letters* **8**(7), 547–552 (2011).
2. Côté G. L., Kameoka J., Marks H. *Translational Biophotonics* **9**155, 91550E (2011).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ТРОМБОЦИТОВ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Матвеева К. И., Зюбин А. Ю., Демишкевич Е. А., Рафальский В. В., Цибульникова А. В., Моисеева Е. И., Кундалевич А. А., Ханкаев А. А., Бутова В. В., Самусев И. Г.

*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Россия
(E-mails: matveeva.k.i@inbox.ru, azubin@mail.ru, lizademishkevich@mail.ru, v.rafalskiy@mail.ru, memorgold@mail.ru, emoiseeva@kantiana.ru, kundalevich3@mail.ru, akhankaev@gmail.com, VButova@stud.kantiana.ru, is.cranz@gmail.com)*

По сообщениям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), сердечно-сосудистые заболевания являются главной причиной смертности в мире [1]. В работе представлены результаты исследования спектров гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) тромбоцитов, полученных от одного здорового добровольца (см. рис. 1). Спектроскопия ГКРС является мощным аналитическим инструментом для исследований структуры биологических объектов [2, 3]. Основной вклад в ГКРС вносит электромагнитный (ЭМ) механизм усиления, который возникает за счёт колебания электронной плотности металлических нанобъектов. Благодаря электромагнитному механизму усиления, значение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света может быть увеличено на 11 порядков [4].

Данное исследование направлено на выявление спектральной гетерогенности обогащённой тромбоцитарной массы (PRP). Регистрация спектров ГКРС тромбоцитов была выполнена с помощью комплекса Centaur U (ООО «НаносканТехнология», Россия). Возбуждение производилось He-Ne лазером с длиной волны 532 нм. В качестве ГКРС субстратов были использованы структурированные титановые подложки с адсорбированными наночастицами золота (AuNP). Далее образцы PRP были осаждены на приготовленные плазмонные подложки. Было зарегистрировано 120 спектров ГКРС тромбоцитов (см. рис. 1). В результате выполнения работы были зарегистрированы и проанализированы 120 спектров ГКРС тромбоцитов, полученных от одного здорового добровольца. Показано, что вне зависимости

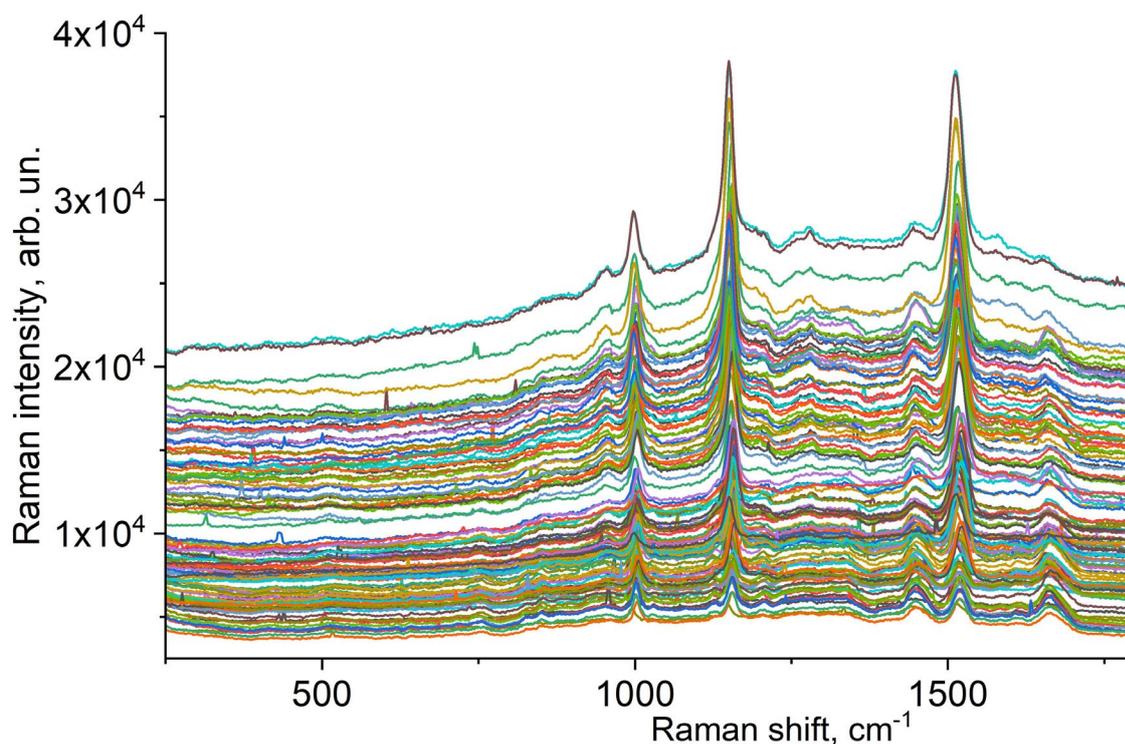


Рис. 1. Спектры ГКРС тромбоцитарной массы в спектральной области 250–1800 см⁻¹

от места падения лазерного излучения на образец и пространственной ориентации тромбоцитов, зарегистрированные спектры ГКРС идентичны. Результаты работы могут быть использованы при анализе тромбоцитов пациентов с патологией ССЗ, имеющих предполагаемые спектральные отличия.

Благодарности

Приготовление образцов тромбоцитарной массы и спектроскопические исследования были выполнены в рамках гранта РФФ № 19-15-00132. Наночастицы золота были получены в рамках гранта РФФИ № 19-32-90087.

ЛИТЕРАТУРА

1. Всемирная организация здравоохранения [Электронный ресурс]. www.who.int.
2. El-Said W. A., Cho H. Y., Choi J. W. *Nanoplasmonics: Fundamentals and Applications* **361** (2017).
3. Jahn I. J., Mühlig A., Cialla-May D. *Anal. Bioanal. Chem.* **412**(24), 5999–6007 (2020).
4. Zong, C., Xu M., Xu L. J., Wei T., Ma X., Zheng X. S., Ren B. *Chem. Rev.* **118**(10), 4946–4980 (2018).

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ ВЕЗИКУЛ DOPC/DPPC-d62

Сараева К. П., Окотруб К. А., Суровцев Н. В.

*Институт автоматизи и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: k.saraeva@g.nsu.ru, okotrub@iae.nsk.su, lab21@iae.nsk.su)*

Однослойные фосфолипидные везикулы используются в качестве транспортных контейнеров [1] при лечении рака и в генной терапии [2, 3], а также в качестве упрощенных моделей реальных биологических мембран. Эффекты фазового разделения в многокомпонентных везикулах оказывают значительное влияние на их физико-химические свойства. В связи с этим, является актуальной задача исследования роли фазового разделения липидов на формирование однослойных везикул. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в сочетании с оптическим пинцетом позволяет измерять состав одиночных везикул и исследовать вариацию состава между отдельными везикулами в суспензии.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния процесса экструдирования на состав получаемых двухкомпонентных однослойных везикул и исследовании эффекта нагрева одиночных везикул лазерным пучком на примере везикул смеси, склонной к фазовому разделению – DOPC/DPPC-d62 и гомогенной смеси DPPC/DPPC-d62.

Были исследованы образцы смесей DPPC/DPPC-d62, смешанных в соотношении 1:1, и DOPC/

DPPC-d62 (1:2). Получены образцы липидных пленок, сформированных при высыхании хлороформа, суспензия многослойных везикул и суспензия однослойных везикул диаметром 1 мкм. Однослойные везикулы были приготовлены из многослойных при помощи метода экструдирования. В докладе представлены спектры комбинационного рассеяния света для всех приготовленных образцов. Проведено поэтапное сравнение неоднородности состава образцов, полученных из разных смесей. Для многослойных везикул разброс состава DOPC/DPPC-d62 превысил разброс состава в контрольном образце DPPC/DPPC-d62. Для двухкомпонентной смеси DOPC/DPPC-d62 выявлено различие в составе многослойных везикул и экструдируемых из них однослойных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maherani B. et al. *Current Nanoscience* **7**(3), 436–452 (2011).
2. Sharma A. and Sharma U. S. *International journal of pharmaceutics* **154**(2), 123–140 (1997).
3. Zylberberg C. et al. *Gene therapy* **24**(8), 441–452 (2017).

ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ ГЕМА И ГЛОБИНА В ЭРИТРОЦИТЕ И РАСТВОРЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Слатинская О. В.¹, Лунова О. Г.¹, Деев Л. И.¹, Максимов Г. В.^{1,2}

¹Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
(E-mail: slatolya@mail.ru)

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 117049, Москва
(E-mail: gmaksimov@mail.ru)

Введение

Известно, что взаимосвязь между рН, CO_2 и средством гемоглобина (Гб) к O_2 в эритроците описывается эффектом Бора. Например, снижение рН в суспензии эритроцитов приводит к уменьшению сродства Гб к кислороду и увеличению P_{50} [1]. Также эффект Бора характеризует усиление диссоциации связанного с Гб O_2 в эритроците за счет повышения содержания CO_2 до 40 мм рт.ст. Как и O_2 , CO_2 легко диффундирует через мембрану эритроцита и переводится карбоангидразой в HCO_3^- и H^+ . Кроме того, снижение внутриклеточного рН стимулирует синтез 2,3-дифосфоглицерата (2,3-ДФГ), что дополнительно снижает сродство Гб к O_2 . HCO_3^- , образующийся при активации карбоангидразы, переносится из эритроцитов в обмен на Cl^- мембранным переносчиком – белком полосы 3 (БПЗ). Координация между активностью карбоангидразы и БПЗ осуществляется в мембране эритроцита: карбоангидраза связана с С-концевым доменом БПЗ, который обеспечивает транспорт $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$. Поскольку в каждом эритроците содержится около миллиона БПЗ, анионный обмен происходит быстро и завершается на 90% в течение 0.4–0.5 с. [3].

При локализации эритроцитов в легочных капиллярах Т-форма Гб (без связанного O_2) характеризуется более высоким сродством к O_2 . Дальнейшее связывание O_2 с Гб более эффективно благодаря конформационным изменениям в других субъединицах Гб (R-форма). При более низком $p\text{O}_2$, молекула кислорода десорбирует с одной из субъединиц Гб (Т-форма), что облегчает десорбцию кислорода других субъединиц Гб [3].

В работе исследовали изменения конформации гема и его ближайшего белкового окружения в глобине при различном парциальном давлении кислорода в среде.

Объектом исследования служила кровь здоровых доноров ($n=10$, возраст 20–40 лет), которую отбирали из кубитальной вены в вакуумные пробирки (Vacuette, РФ) и хранили при 4°C . В качестве антикоагулянта использовали гепарин (20–50 Ед/мл крови). Изме-

нение содержания кислорода в пробе проводили с помощью продувки газовой смесью (азот и 0.04% CO_2 (ООО «ПГС-сервис», РФ) над средой инкубации с объектом исследования (объем пробы 2 мл ($\text{Ht} = 40\%$) в течение 20 мин) при постоянном перемешивании (скорость потока газовой смеси 0.1 л/мин) [4]. При формировании смеси с требуемым $p\text{O}_2$ внутри герметичного бокса ($p\text{O}_2$ контролировали при помощи электрода KE-25 (Figaro Engineering Inc., Япония)) проводили манипуляции по заполнению капилляров при постоянной подаче газовой смеси с требуемым $p\text{O}_2$. Для этого внутри герметичного бокса образец помещали в предварительно продутые в течение 2 минут газовой смесью стеклянные капилляры (диаметр поперечного сечения 1 мм, ООО «Агат-Мед», Россия). Для нормализации избыточного давления газовой смеси в боксе применяли воздушный клапан с порогом срабатывания около 1 атм. В качестве контроля использовали СЭ и Гб, приготовленные в тех же условиях, но вместо бескислородной газовой смеси использовали атмосферный воздух. После заполнения, капилляры герметично запаивали и хранили при температуре 4°C не более 3 ч. Спектры КР регистрировали с помощью конфокального микроскоп-спектрометра NTEGRA-SPECTRA (Зеленоград, РФ) в диапазоне $1000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, с шагом измерения 0.8 см^{-1} , длина волны возбуждения 532 нм . Для оценки изменений конформации гема и глобина молекулы Гб использовали величины соотношений интенсивностей характерных полос спектра КР [4]. В качестве маркера, свидетельствующего о полном вытеснении кислорода из пробы, считали отсутствие в КР-спектре полосы 1375 см^{-1} и появление 1355 см^{-1} . Степень оксигенации эритроцитов ($s\text{O}_2$) рассчитывали из спектров КР по формуле: $s\text{O}_2 = 203x - 38$, где x – величина соотношения $I_{1585}/(I_{1585} + I_{1552})$ [5].

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенного исследования установлено, что при изменении $p\text{O}_2$ в спектрах КР гемоглобина суспензии эритроцитов (СЭ) и в растворе (Гб) наблюдаются изменения ряда характерных полос как в области $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания гема), так

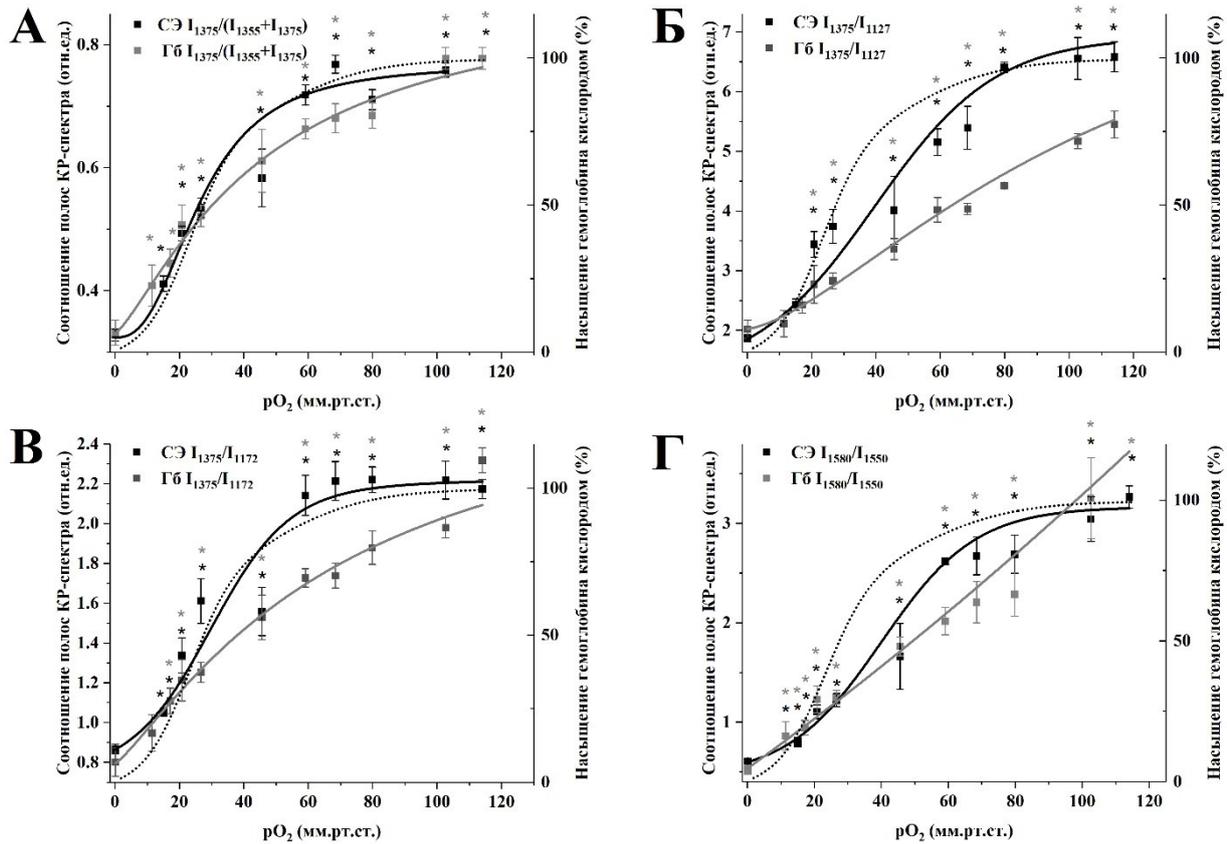


Рис. 1. Соотношение интенсивностей полос КР-спектра в зависимости от pO_2 для эритроцитов (СЭ, черные квадраты) и раствора α Гб (Гб, серые квадраты): А – относительное число комплексов Гб, Б – вклад боковых CH_3 групп колебаний полуколец пиррола гема, В – групповые колебания связей полуколец пиррола в геме, Г – вклад валентных колебаний винильных групп гема. Зависимость сатурации O_2 от pO_2 в крови (точечная кривая [8]); * – статистически значимое различие от полностью дезоксигенированной формы Гб. Данные представлены в виде среднее значение \pm ошибка среднего

и в высокочастотной области спектра $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания аминокислот глобина). При повышении pO_2 (в диапазоне от 5.0 до 159.6 мм рт. ст.) в гемопорфирине Гб (как в клетке, так и в растворе) меняется амплитуда полос 1355 см^{-1} , 1375 см^{-1} , 1552 см^{-1} и 1640 см^{-1} КР спектра, а также выявлено смещение полосы 1620 см^{-1} к 1585 см^{-1} КР спектра. Этот результат свидетельствует об изменениях конформации гема Гб, сопровождающих увеличение связывания O_2 [6-7]. В аналогичных условиях эксперимента выявлены изменения интенсивности полос в высокочастотной области КР-спектра $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие об изменениях конформации глобина Гб и сопровождающие связывание O_2 .

Из сравнения зависимости сатурации Гб O_2 от pO_2 в крови (рис. 1, точечная кривая [8]), с изменениями соотношения интенсивностей полос КР-спектра, характеризующие конформацию гема ($I_{1375}/(I_{1355}+I_{1375})$), вклад боковых CH_3 -групп колебаний полуколец пиррола гема (I_{1375}/I_{1127}) и связей полуколец пиррола в геме (I_{1375}/I_{1172}), а также вклад валентных колебаний

винильных групп гемопорфирина (I_{1550}/I_{1580}), следует что конформация гема различна в области от 0–15 мм рт. ст. («лаг-период»), в области от 15–60 мм рт. ст. («линейная зависимость») и в области от 70–120 мм рт. ст. («насыщение») (рис. 1).

В области «линейной зависимости» конформация гема ($I_{1375}/(I_{1355}+I_{1375})$) в эритроцитах и растворе Гб различны (рис. 1А): связывание O_2 гемом Гб в растворе происходит медленнее, чем связывание O_2 Гб в эритроците. Установлено, что в аналогичных условиях (в области 25–120 мм рт. ст.) вклад боковых $-CH_3$ групп колебаний полуколец пиррола гема (рис. 1Б) и групповые колебания связей полуколец пиррола в геме в изменении конформации гема Гб более выражен для Гб в эритроците, чем для Гб в растворе (рис. 1В). При увеличении pO_2 до 60 мм рт. ст., вклад валентных колебаний винильных групп (I_{1550}/I_{1580}) в изменение конформации гема более выражен для Гб в клетке (рис. 1Г).

Регистрация КР в высокочастотной области спектра $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что вклад

симметричных колебаний СН-метиленовых групп аминокислот (I_{2850}/I_{2880}) у Гб в эритроците не меняется и обратимо снижается у Гб в растворе, свидетельствуя, вероятно, об обратимых изменениях плотности упаковки аминокислот. В аналогичных условиях, вклад колебаний Н-метиновых групп аминокислот (I_{2880}/I_{2930}) Гб в растворе снижается, а в Гб эритроцитов выявлен максимум при 40–50 мм рт. ст. При увеличении pO_2 вклад симметричных концевых метиленовых групп аминокислот (I_{2930}/I_{2850}) глобина Гб в растворе не меняется, но возрастает у Гб в эритроците. Возможно, в этих условиях (область «линейной зависимости») у глобина эритроцита происходит конформационный переход как за счет изменения упорядоченности, так и полярного окружения аминокислот белка.

Заключение

В наших экспериментах установлено, что при увеличении pO_2 переход от «плоской» конформации гема к «скрученной» конформации более выражен для Гб в растворе, чем для Гб в клетке. Отметим, что изменения конформации гема сопровождаются различиями в конформации глобина как в клетке, так и в растворе. Вероятно, конформация гема, локализованного в цитоплазме (в отличие от Гб в растворе) другая, что способствует более эффективному перераспределению O_2 в «высококонцентрированном гемоглобиновом окружении» цитоплазмы [9]. Вероятно, изменение конформации гема является важным фактором эффективного переноса O_2 как между молекулами оГб и дГб при связывании с БПЗ в плазматической мембране, так и при формирование

олигомерных структур («кластеров») Гб в цитоплазме клетки, способствующих изменению конформации гема дГб и передаче O_2 от оГб.

Исследование выполнено при финансовой РФФИ (№ 20-34-90073, для С.О.В.) и РНФ (№ 19-79-30062, для М.Г.В.), а также Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Молекулярные технологии живых систем и синтетическая биология».

ЛИТЕРАТУРА

1. Hilpert P., Fleischmann R. G., Kempe D. et al. *American Journal of Physiology* **205**(2), 337 (1963).
2. Verigo B. F. *Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere* **51**, 321 (1892).
3. Perutz M.F. *Annual Review of Biochemistry* **48**, 327–386 (1979).
4. Sidorenko S. V., Ziganshin R. H., Luneva O. G. et al. *Journal of proteomics* **184**, 25 (2018).
5. Luneva O.G., Sidorenko S. V., Ponomarchuk O. O. et al. *Cellular Physiology and Biochemistry* **39**(1), 81 (2016).
6. Wood B. R., Hammer L., McNaughton D. *Vibrational Spectroscopy* **38**(1-2), 78 (2005).
7. Torres Filho P., Terner J., Pittman R. N. et al. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology* **289**, 488 (2005).
8. Edsall J. T. *Journal of the History of Biology* **5**(2), 205 (1972).
9. Zander R., Schmid-Schoenbien H. *Respir. Physiol.* **19**, 279 (1973).

ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ ГЕМА И ГЛОБИНА ГЕМОГЛОБИНА ПРИ НОРМОБАРИЧЕСКОЙ ГИПОКСИИ В ЭРИТРОЦИТАХ ЧЕЛОВЕКА

Слатинская О. В., Лунева О. Г., Деев Л. И., Максимов Г. В.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
(E-mails: slatolya@mail.ru, oluneva@yandex.ru, dleecha@yandex.ru, gmaksimov@mail.ru)

Введение

Одной из причин развития патологии в тканях является гипоксия, которая зависит от ряда факторов: скорости кровотока, диаметра сосудов, взаимодействия эритроцитов с клетками эндотелия, а также свойств гемоглобина (Гб) [1]. Ключевым звеном регуляции внутриклеточных процессов в самом эритроците является Гб, который в комплексе с цитоплазматическим доменом белка полосы 3 (БПЗ) фиксирует O_2 в мембране [3-4]. Так как гемоглобин является единственным O_2 -связывающим белком в эритроцитах, то обратимая ассоциация дезоксигенированного Гб (дГб) с последующими звеньями внутриклеточной сигнализации может рассматриваться как механизм запуска O_2 -зависимых процессов в эритроците [5]. Для понимания развития гипоксии на клеточном уровне необходимо исследовать изменения конформации гема и глобина гемоглобина при переносе O_2 в эритроците. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) позволяет оценить как одновременное изменение деформации метиновых групп порфиринового макроцикла гема, так и вклад валентных колебаний СН-групп аминокислот гемоглобина и белков плазматической мембраны эритроцита [2-3].

В работе исследовали изменения конформации гема и его ближайшего белкового окружения в глобине при нормобарической гипоксии и воздействии температуры.

Вытеснение кислорода из суспензии эритроцитов и раствора гемоглобина человека проводили путем продувки газовой смесью (азот с 0.04% CO_2 (ПГС-сервис, Россия)) через газовую фазу над пробой в течение 20 мин при скорости потока газовой смеси 0.1 л/мин [4], постоянном перемешивании и комнатной температуре. Используемые параметры вытеснения кислорода позволяют получить пробы суспензии эритроцитов и раствора гемоглобина в состоянии нормобарической гипоксии. Заполнение гематокритных капилляров осуществляли в герметичном боксе при постоянной подаче газовой смеси (азот с 0.04% CO_2). Для нормализации избыточного давления гипоксической смеси в боксе применяли воздушный клапан с порогом срабатывания около 1 атм. Продувку предварительно помещенных в бокс гематокритных

капилляров проводили в течении 2 минут. Спектры КР регистрировали с помощью конфокального микроскоп-спектрометра NTEGRA-SPECTRA (Зеленоград, РФ) в диапазоне 1000–3000 cm^{-1} с шагом измерения 0.8 cm^{-1} , длина волны возбуждения 532 нм. Изменение температуры проводили в диапазоне 22–38°C в ячейке прибора (NT-MDT, РФ), время адаптации образца к температуре – 5 минут. Лазер с длиной волны возбуждающего света 532 нм был выбран для минимизации вклада в спектр КР сигналов от липидов и белков мембраны эритроцитов [3, 5-6].

Для оценки вклада валентных колебаний связей молекул Гб были использованы соотношения интенсивностей полос спектра КР: [2-4, 8]: I_{1375}/I_{1127} – вклад боковых $-CH_3$ групп колебаний полуколец пиррола в гемопорфирине, выраженных при изменении конформации глобина в непосредственной близости от гема, характеризует выраженность симметричных и ассиметричных колебаний пиррольных полуколец; I_{1580}/I_{1550} – вклад колебаний метиновых мостиков между пирролами в гемопорфирине, выраженных при деформации макроцикла; I_{2850}/I_{2880} – вклад симметричных колебаний к несимметричным колебаниям метиленовых групп аминокислот; I_{2930}/I_{2850} – вклад колебаний симметричных концевых метиленовых групп к симметричным колебаниям метиленовых групп аминокислот, характеризует изменение полярности окружения аминокислот.

Результаты и их обсуждение

Спектры КР Гб в растворе и в суспензии эритроцитов имеют характерные полосы в области 1000–3000 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей СН-групп аминокислот [5]. На наш взгляд, перенос O_2 из внешней среды в эритроцит осуществляется в несколько этапов: сначала кислород проникает в липидный бислой плазматической мембраны, затем координируется в гемопорфириновом цикле дГб, фиксированным в БПЗ и, наконец, оксигемоглобин десорбирует с молекулой кислорода в клетку, где осуществляются белок-белковые взаимодействия, меняющие способность гема фиксировать молекулу кислорода. Таким образом, в ходе этого процесса, должна сначала меняться конформация гема, а затем конформация глобина.

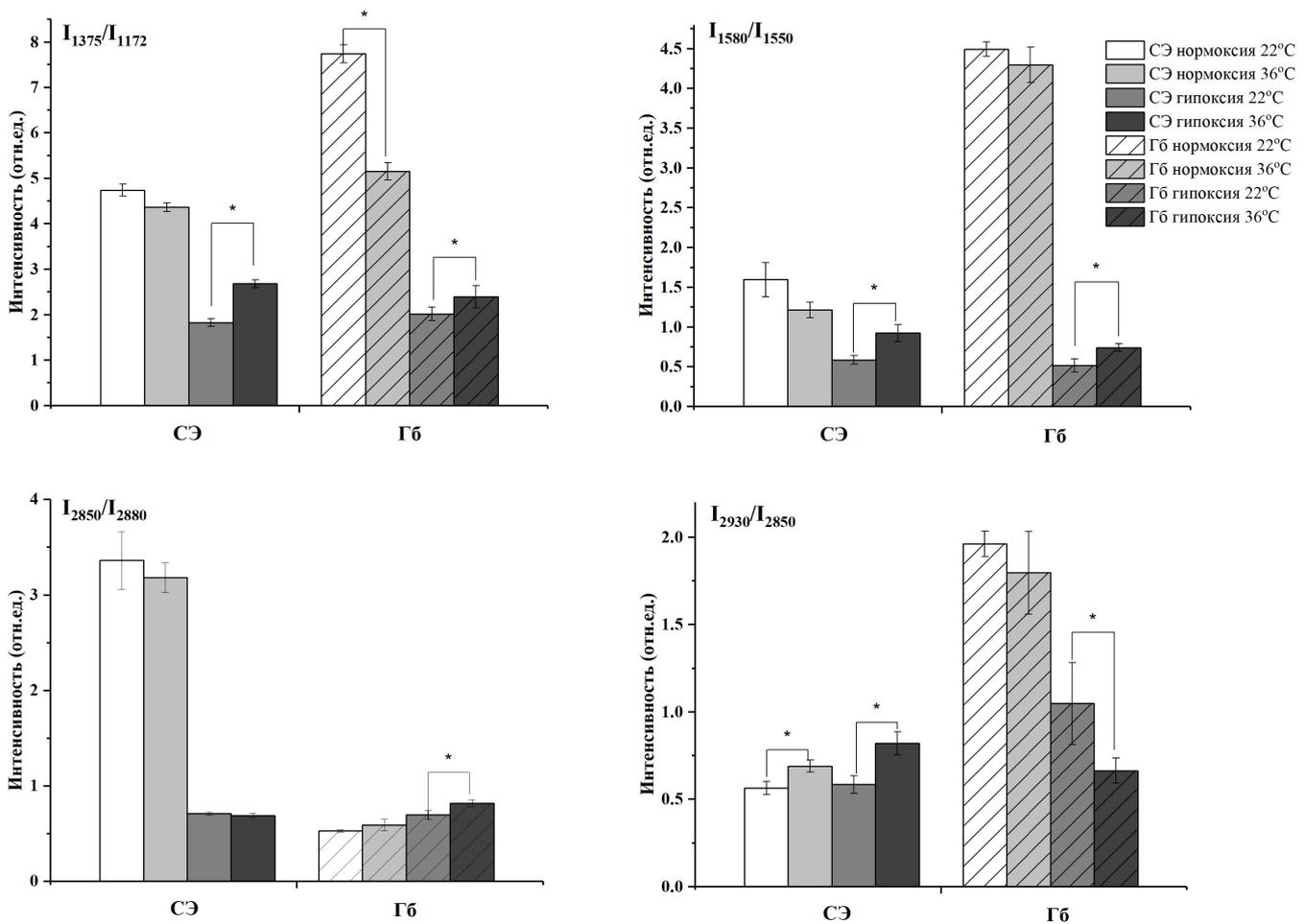


Рис. 1. Соотношение интенсивностей полос спектра КР для гемовой и глобиновой части Гб. СЭ – суспензия эритроцитов, Гб – раствор гемоглобина

Для проверки данного предположения контролировали изменения конформации гема при вытеснении кислорода из среды инкубации с выделенным гемоглобином и суспензией эритроцитов, регистрируя КР в области $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. При гипоксии изменения в области $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ для выделенного Гб были более выражены, чем у Гб в эритроцитах (на $14.20 \pm 0.52\%$). В то время, в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ у выделенного Гб интенсивность спектра КР на $16.03 \pm 0.45\%$ выше, чем у Гб в эритроцитах. Важно, что в области $1300\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ при гипоксии у Гб в клетке наблюдается сдвиг ряда полос КР спектра, что характерно для изменения длины сопряжения двойных связей пиррольных колец гемопорфирина гема [8]. В области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ КР-спектра (область валентных колебаний СН-связей аминокислот глобина) были выявлены изменения вклада полос 2850 и 2880 см^{-1} , более выраженные для выделенного Гб (на $13.20 \pm 0.23\%$), чем для Гб в клетке [9]. Изменения конформации глобина инициировали за счет увеличения температуры раствора с Гб или суспензией эритроцитов в диапазоне $+22\text{--}36^\circ\text{C}$, при котором отсутствуют фазовые переходы липидов [7]

в плазматической мембране эритроцита. В связи с этим, изменения спектра КР (в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) суспензии эритроцитов будут связаны исключительно с изменением белков, и в первую очередь, Гб [4]. При увеличении температуры на фоне нормоксии (рис. 1) выявлены существенные различия в изменении конформации гема и глобина в зависимости от упаковки молекул Гб (суспензия эритроцитов или раствор гемоглобина): вклад пиррольных колец и винильных групп снижается в эритроците, а в глобине существенно увеличивается плотность упаковки белка и снижается полярность окружения.

При гипоксии (снижение доли комплексов оГб в пробе), гем меняет свою конформацию за счет вклада пиррольных колец (увеличение I_{1375}/I_{1172} , на $21.07 \pm 0.18\%$) и валентных колебаний групп винилов (увеличение I_{1580}/I_{1550} на $20.26 \pm 0.17\%$) в суспензии эритроцитов и выделенного Гб (на $17.60 \pm 0.68\%$ и $15.08 \pm 0.53\%$, соответственно). Отметим, что изменения в гемовой части Гб более выражены для суспензии эритроцитов, чем для выделенного гемоглобина, что, вероятно, свидетельствует об эффекте

большей упорядоченности молекул гемоглобина в клетке, чем в растворе. Также, в глобине гемоглобина клетки при гипоксии возрастает вклад полярного окружения аминокислот (увеличение соотношения I_{2930}/I_{2850}), но не меняется плотность упаковки белка (I_{2850}/I_{2880}) [10]. В аналогичных условиях у глобина, выделенного Гб, меняется как плотность упаковки, так и полярность окружения глобина.

Заключение

В данной работе исследовали молекулярный механизм изменения конформации гема и глобина в эритроците, который чувствителен к изменениям парциального давления O_2 и определяет формирование комплекса Гб с БПЗ, а также олигомеризацию гемоглобина в цитоплазме. Важно, что при снижении числа комплексов гема с O_2 меняется конформация гемопорфирина за счет увеличения вклада пиррольных колец гемопорфирина и валентных колебаний групп винилов [10]. Нами выявлено, что состояние гипоксии характеризуется изменением конформации и способности гемопорфирина Гб связывать O_2 . При увеличении температуры должны наблюдаться изменения конформации белков клетки и, в первую очередь, глобина. В клетке (но не в выделенном Гб) при изменении температуры на фоне гипоксии увеличивается вклад колебания винильных групп и пиррольных колец гема. Мы связываем это с изменениями структуры белков мембраны и цитоплазмы, так как при этих температурах фазовые переходы в липидах мембраны клетки не выявлены. Другим элементом внутриклеточной сигнальной системы

эритроцитов является обусловленное гипоксией изменение сродства к мембране не только Гб, но и целого ряда цитоплазматических белков [4]. В зависимости от упорядоченности молекул Гб в цитоплазме, по сравнению с выделенным в раствор Гб, меняется как конформация гема (за счет валентных колебаний пиррольных колец, связей винильных групп), так и глобина (за счет плотности его упаковки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Holly D. and Glenn B. Am. J. physiol. Heart circ. Physiol **293**, 2193 (2007).
2. Brazhe N. A., Abdali S., Brazhe A. R. et al. Biophysical journal **97**(12), 3206 (2009).
3. Goheen S. C., Lis L. J., Kucuk O. et al. Journal of Raman spectroscopy **24**(9), 275 (1993).
4. Sidorenko S. V., Ziganshin R. H., Luneva O. G. et al. Journal of proteomics **184**, 25 (2018).
5. Howell N. K., Arteaga G., Nakai S. et al. Journal of agricultural and food chemistry **47**(3), 924 (1999).
6. Lowry H., Rosebrough N. J., Farr A. L. et al. Journal of biological chemistry **193**, 265 (1951).
7. Torres Filho P., Ternner J., Pittman R. N. et al. Journal of applied physiology **104**(6), 1809 (2008).
8. Wood B. R., Caspers P., Puppels G. J. et al. Analytical and bioanalytical chemistry **387**(5), 1691 (2007).
9. Parthasarathi N., Hansen C., Yamaguchi S. et al. Journal of the American Chemical Society **109**(13), 3865 (1987).
10. Semenova A. A., Semenov A. P., Gudilina E. A. et al. Mendeleev communications **26**(3), 177 (2016).

ЗОЛОТЫЕ НАНОКОСТИ ДЛЯ КР И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ ФОЛАТ-РЕЦЕПТОР-ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ РАКОВЫХ КЛЕТОК

Смирнов А. Н., Свинко В. О., Шевчук А. И., Шаройко В. В., Соловьева Е. В.

Институт Химии СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Россия, (E-mails: alexnicksmirnow@gmail.com, solovyeva.elena.v@gmail.com)

Введение

Разработка средств диагностики и терапии злокачественных новообразований является актуальной задачей прикладных исследований. Анизотропные плазмонные наночастицы могут быть использованы одновременно как в качестве оптических меток благодаря явлению усиления сигнала, так и в качестве средства осуществления локальной фототермальной терапии. В настоящем докладе приведены результаты исследований новых композитных золотых нанометок методами гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) *in situ*, вынужденного гигантского комбинационного рассеяния и флуоресцентной микроскопии *in vitro* на модельных клеточных линиях HeLa и PANC-1, а также результаты исследований цитотоксичности и количественного связывания нанометок по отношению к модельной линии клеток рака селезенки PANC-1.

Результаты и их обсуждение

Синтез наночастиц (НЧ) золота новой костевидной формы основывался на методике синтеза цетилтриметиламмоний-стабилизированных наностержней и отличается от последней соотношением используемых реагентов и условиями синтеза [1]. В результате разработанного синтеза образуются только целевые частицы с поглощением в области 600–800 нм (рис. 1.I).

Для обеспечения биоинертности и селективности при физиологической доставке полученные золотые нанокости далее послойно покрывались полистиролсульфонатом (ПСС) и полидиметилдиаллиламмонием (ПДДА), а также бычьим сывороточным альбумином (БСА). Для ковалентной иммобилизации без использования полиэлектролитов применяли аминотиоловые линкеры и NHS-активированные эфиры цианинов Cy5.5 и Cy7, выступающих в качестве оптических ответчиков, а также NHS-активированный эфир фолиевой кислоты. Фолиевая кислота была использована в качестве вектора доставки, так как обладает высокой активностью к фолатным рецепторам FOLR1, экспрессия которых на поверхности раковых клеток, в частности HeLa и PANC-1, на порядки превышает экспрессию на поверхности здоровых клеток.

Смещения КР, используемые для исследования проникновения наночастиц в клетки HeLa методом вынужденного ГКР, были определены на основе предварительно полученных спектров ГКР коллоидных растворов и выбраны таким образом, чтобы не интерферировать с интенсивными пиками самих клеток (рис. 1.II). Сигнал вынужденного ГКР клеточных белков (2930 см^{-1}), наблюдаемый в тех же местах, что и сигнал от наночастиц (1148 см^{-1}), доказывает присутствие наночастиц, усиливающих сигнал не только цианина, но и сигнал окружающих биомолекул, причем именно внутри клеток, а не на их поверхности (рис. 1.III) [2]. Измерения вынужденного ГКР проводили на микроскопе IX83 Olympus с лазерной системой PicoEmerald.

Тест на жизнеспособность клеток линии в присутствии полученных нанокостей, модифицированных цианинами и вектором доставки, показал сравнительное отсутствие цитотоксичности НЧ по отношению к исследуемым клеточным линиям. Таким образом, полученные НЧ предварительно можно считать безопасными для использования *in vivo*. Визуализация, выполненная с помощью флуоресцентной микроскопии, показала присутствие наночастиц в клетках HeLa при тех же условиях инкубации (рис. 1.IV). По результатам измерения содержания золота в разбавленных растворах после растворения инкубированных с НЧ клеток PANC-1, с помощью царской водки методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме выявлено существенно более активное связывание с клетками частиц с внешним слоем ПДДА по сравнению с БСА. Данный результат можно объяснить более положительным зарядом наночастиц с ПДДА ($+42\pm 2\text{ мВ}$) в сравнении с БСА ($-27\pm 3\text{ мВ}$), а не только присутствием фолиевой кислоты (рис. 1.V) [3].

Выводы

По результатам выполнения работы показана возможность применения модифицированных золотых наночастиц костевидной формы в качестве ГКР и флуоресцентных меток при использовании лазеров с длинами волн 633, 637 и 785 нм, в том числе в двумодовом режиме. В рамках работы не

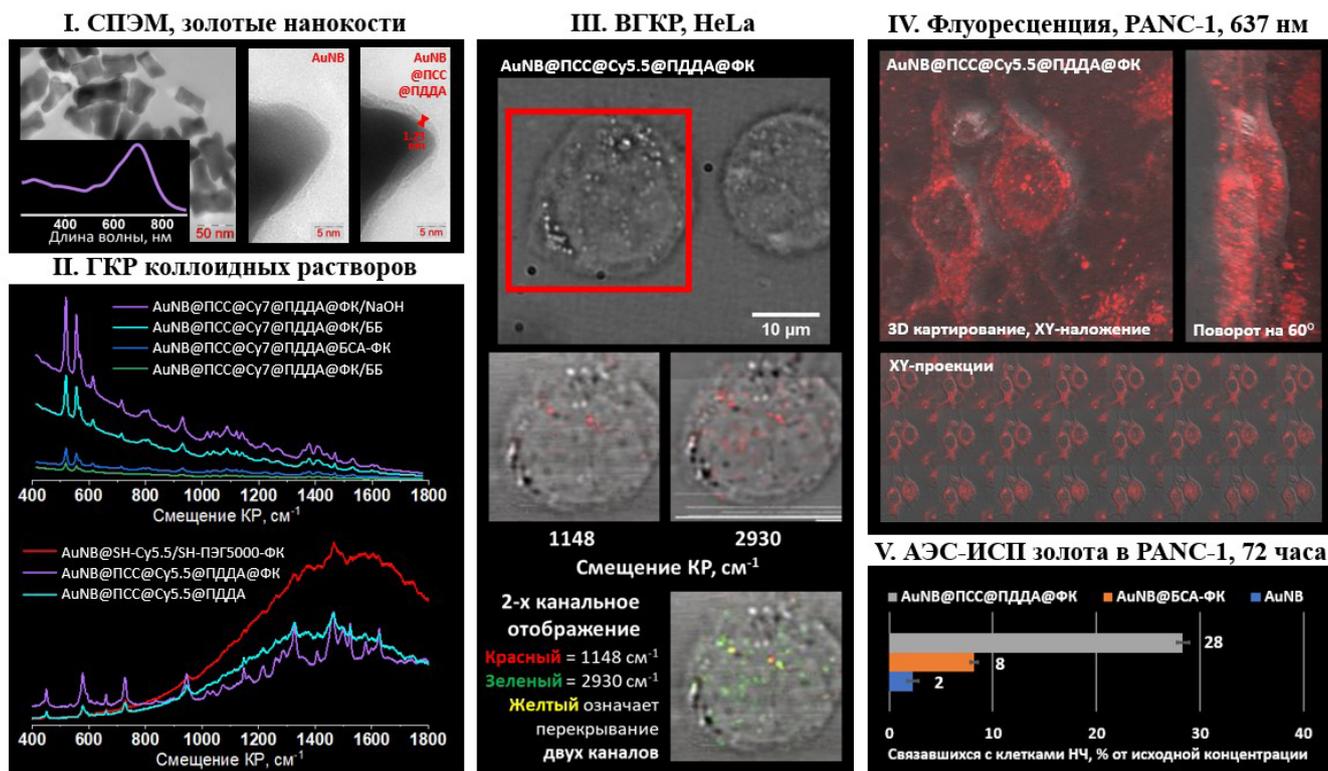


Рис. 1. I) Изображения СПЭМ золотых НЧ костевидной формы. II) Спектры ГКР систем, выбранных для картирования методом вынужденного ГКР. III) Картирование золотых НЧ в клетках HeLa методом вынужденного ГКР, инкубация 2 ч, 3 мкг/мл. IV) Флуоресцентные изображения (возбуждение 637 нм, эмиссия на длине волне 700 нм), линия PANC-1, инкубация 2 ч. V) Оценка связывания НЧ с различным терминальным слоем оболочки методом атомно-эмиссионного анализа, линия PANC-1, инкубация 72 ч

только синтезированы и охарактеризованы новые плазмонные метки, потенциально перспективные для нужд биоаналитики и медицины, но и проведены предварительные биологические испытания на одной из целевых клеточных линий PANC-1.

Благодарности

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ: РЦ «Оптические и лазерные методы исследования веществ», РЦ «Методы анализа состава веществ», РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», междисциплинарному РЦ «Нанотехнологии», а также Немецко-Российскому

междисциплинарному научному центру G-RISC, финансируемого (DAAD) (Решение о финансировании: A-2021 a-2 p).

ЛИТЕРАТУРА

- McLintock A., Cunha-Matos C. A., Zagnoni M., Millington O.R., Wark A.W. ACS Nano. **8**, 8600 (2014).
- Graf C., Rühl E. In NanoScience and Technology. Ed. Springer Verlag. (2019) – P. 213.
- Pilipenko I., Korzhikov-Vlakh V., Sharoyko V., Zhang N., Schäfer-Korting M., Rühl E., Zoschke C., Tennikova T. Pharmaceutics. **11**, 317 (2019).

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАЗМЫ КРОВИ МЫШЕЙ В ДИНАМИКЕ РАЗВИТИЯ ГЛИОБЛАСТОМЫ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Черкасова О. П.^{1,2}, Манькова А. А.³, Вражнов Д. А.⁴, Кистенев Ю. В.^{5,6}

¹Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: o.p.cherkasova@gmail.com)

²Новосибирский технический университет, Новосибирск, 630073, Россия

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, 119991, Россия
(E-mail: mankova@physics.msu.ru)

⁴Институт оптики атмосферы, Томск, 634055, Россия (E-mail: denis.vrazhnov@gmail.com)

⁵Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия (E-mail: yuk@iao.ru)

⁶Сибирский государственный медицинский университет, Томск, 634050, Россия

Введение

Исследование интегральных показателей, характеризующих различия между биологическими образцами, полученными от здоровых и больных людей, имеет большое значение, так как диагностика, основанная на одном маркере, часто неинформативна [1]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является мощным аналитическим методом, который можно применять в дифференциальной диагностике заболеваний [2], в частности, для дифференциальной диагностики рака мозга, молочной железы, кожи и ряда других видов онкологии [3]. Было показано, что КРС спектроскопия в сочетании с методом главных компонент и линейным дискриминационным анализом позволила провести различие между образцами сыворотки крови больных раком молочной железы и здоровых добровольцев [4], между образцами пациентов с гепатоцеллюлярной карциномой и без нее [5], выявить молекулярные маркеры различных подтипов глиобластомы [6, 7]. Последняя является одним из самых опасных видов злокачественных опухолей головного мозга. Актуальным и важным является выявление онкологии на ранней стадии и разработка неинвазивных или малоинвазивных методов контроля эффективности лечения. Цель работы состояла в изучении плазмы крови мышей в динамике развития глиобластомы с помощью спектроскопии КРС и машинного обучения.

Материалы и методы

Работа выполнена с использованием экспериментальной глиобластомы человека (модель ортотопической ксенотрансплантации клеток глиобластомы человека U87 мышам иммунодефицитной линии SCID) [8]. Магнитно-резонансную спектроскопию использовали для определения молекулярных маркеров глиомы на разных стадиях роста опухоли [9]. Исследовали плазму крови через 1, 2, 3 и 4 недели после привития клеток опухоли, а также плазму

крови контрольных животных. Всего было исследовано 74 образца.

В работе использовали КР-микроскоп DXR Raman Microscope (Thermo Scientific) с увеличением $\times 10$, длина волны возбуждения 532 нм, диапазон 80–3200 см^{-1} . Каждый образец представлял собой каплю плазмы крови объемом 10 мкл, нанесенную на специальную алюминиевую подложку [10]. Измерения проводили после полного высыхания образца. Регистрацию спектра КРС проводили в трех точках в центре лунки и усредняли [10]. Экспериментальные спектры КРС были обработаны с использованием метода сравнения, метода катящегося колеса [10], а также с применением машинного обучения [10, 11].

Результаты

На рис. 1. приведены усредненные КРС спектры целевой и контрольной групп в диапазоне 1400–1800 см^{-1} . Видно, что интенсивность ряда спектральных полос изменяется в процессе развития онкологии. Так, интенсивность полосы амид I в спектрах КРС уменьшается в динамике развития глиобластомы (см. рис. 1), что может быть связано как с уменьшением концентрации белка в образцах, так и изменением его конформации. Показано, что с увеличением злокачественности глиомы происходит уменьшение амплитуды сигнала полосы амид I и ее сдвиг, свидетельствующий об увеличении β -структурных элементов в молекулах белков [12]. Это же явление было показано нами в динамике развития экспериментального рака печени [10]. В то же время, наблюдается относительное увеличение интенсивности линий на частотах 1550 и 1580 см^{-1} . В работе [12] показано, что частоту 1580 см^{-1} можно отнести к триптофану, концентрация которого значительно увеличивается при глиомах высокой степени злокачественности.

Методы машинного обучения позволили оценить дифференциацию целевой и контрольной групп по показателям чувствительности, специфичности и

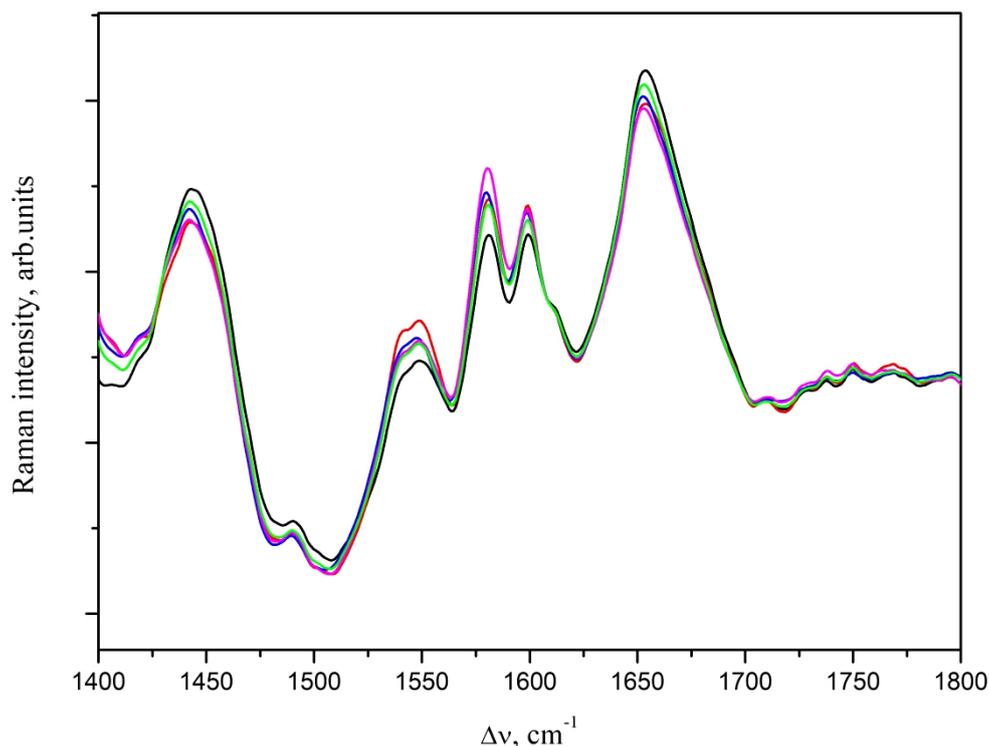


Рис. 1. Усредненные по каждой группе КРС спектры образцов: черная линия – 1 неделя, розовая линия – 2 неделя, синяя линия – 3 неделя, красная линия – 4 неделя, зеленая линия – контрольные образцы

точности. Наилучшие модели были получены для срока 3 недели после инокуляции клеток опухоли, когда наблюдается наибольшее различие в спектрах КРС контрольных и экспериментальных животных. Был проведен анализ матриц нагрузок и определены наиболее информативные частоты, связанные с определенными метаболитами, концентрация которых изменяется в крови в динамике роста опухоли.

Работа поддержана РФФИ (грант № 19-52-55004), Междисциплинарной научно-образовательной школой Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина». Работа поддержана Правительством Российской Федерации (предложение №2020-220-08-2389 по поддержке научно-исследовательских проектов, реализуемых под руководством ведущих ученых в вузах России).

ЛИТЕРАТУРА

- Montanez J. E., Peters J. M., Correll J. B. et al. *Toxicol Pathol.* **41**(2), 410 (2013).
- Diem M., Mazur A., Lenau K. et al. *J. Biophotonics* **6**(11–12), 855 (2013).
- Kong K., Kendall C., N. Stone N. et al. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **89**, 121 (2015).
- Pichardo-Molina J. L., Frausto-Reyes C, Barbosa-Garcia O. et al. *Lasers. Med. Sci.* **22**, 229 (2007).
- Taleb I., Thiéfin G., Gobinet C. et al. *Analyst* **138**, 4006 (2013).
- Uckermann O., Yao W., Juratli T. A. et al. *J. Neurooncol.* **139**(2), 261 (2018).
- Livermore J., Lau K., Scott C. et al. *Neuro Oncol.* **19**(1), i14–i15 (2017).
- Zavjalov E. L., Razumov I. A., Gerlinskaya L. A. et al. *Russian Journal of Genetics: Applied Research* **6**(4), 448 (2016).
- Shevelev O. B., Seryapina A. A., Zavjalov E. L. et al. *Phytomedicine* **41**, 1 (2018).
- Манькова А. А., Черкасова О. П., Лазарева Е. Н. и др. *Оптика и спектроскопия* **129**(1), 956–963 (2020).
- Kistenev Y. V., Borisov A. V., Kuzmin D. A. et al. *J. Biomed. Opt.* **22**(1), 017002 (2017).
- Zhou Y., Liu C.-H., Wu B. et al. *J. Biomed. Opt.* **24**(9), 095001 (2019).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ТРОЙНОЙ ДИАГРАММЫ DOPC-DPPC(d62)-Chol МЕТОДОМ КАРТИРОВАНИЯ КРС

Шамаева Д. В.¹, Окотруб К. А.², Суровцев Н. В.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: d.shamaeva@g.nsu.ru)

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mails: okotrub@iae.nsk.su, lab21@iae.nsk.su)

Фосфолипиды представляют собой амфифильные молекулы, состоящие из двух гидрофобных углеводородных цепочек и гидрофильной части, образованной фосфатной кислотой с добавочной группой. В водной среде фосфолипиды формируют бислои, в которых гидрофобная часть ориентирована внутрь слоя. Бислои являются простейшей моделью клеточных мембран, часто применяемой для изучения физико-химических свойств мембран. Биологические клетки имеют сложный химический состав. Поэтому для изучения клеточных мембран необходимо изучать свойства многокомпонентных бислоев. В сложных по составу смесях фосфолипидов может происходить разделение на фазы с разным конформационным состоянием липидов и разным химическим составом. Распространенной модельной системой, в которой происходит фазовое разделение, является тройная смесь ненасыщенного липида DOPC (1,2-диолеил-sn-глицеро-3-фосфохолин), дейтерированного насыщенного липида DPPC(d62) (1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфохолин) и холестерина (Chol). Помимо химического состава, формирование и свойства бислоев зависят от взаимодействия гидрофильных частей липидов с окружением. Поэтому важным фактором способным влиять на фазовое разделение, является гидратация.

Настоящая работа посвящена изучению химического состава фаз и масштабов фазового разделения в высушенных и гидратированных образцах DOPC-DPPC(d62)-Chol методом картирования КРС. Были исследованы сухие и гидратированные планарные структуры DOPC-DPPC(d62)-Chol с различными молярными долями компонентов. Липиды были смешаны с холестерином и растворены в хлороформе. После сушки под вакуумом хлороформ испарялся, и в смесь добавлялась вода. Поочередным нагревом на водяной бане и охлаждением в жидком азоте была

получена водная суспензия многослойных фосфолипидных везикул. Экструдированием суспензии многослойных везикул была получена суспензия однослойных везикул. Капля суспензии однослойных везикул была помещена на планарную подложку и высушена. При высыхании формировались тонкие плёнки, состоящие из нескольких бислоев. Гидратация сухих образцов проводилась на пару при комнатной температуре в течение суток.

При измерении КРС использовался созданный в лаборатории микроскопный стенд на базе микроскопа и многоканального спектрометра. Картировались области размером ~ 20x30 мкм с шагом 0.6 мкм. Для возбуждения КРС использовалось излучение на длине волны 532.1 нм мощностью ~ 20 мВт.

Во всех высушенных образцах DOPC-DPPC(d62)-Chol картирование КРС выявило разделение на домены двух фаз с разным химическим составом – обогащенные DPPC(d62) и обедненные DPPC(d62) – на микронном масштабе. Разложение спектров КРС на вклады компонент показало, что домены с высоким содержанием DPPC(d62) содержат меньше холестерина, чем домены с низким содержанием DPPC(d62). В гидратированных образцах DOPC-DPPC(d62)-Chol также обнаружено разделение на обогащенную DPPC(d62) и обедненную DPPC(d62) фазы. Однако, в случае гидратированных образцов отсутствует единый тренд уменьшения концентрации холестерина в доменах, богатых DPPC(d62). Таким образом, можно утверждать, что гидратация оказывает сильное влияние на фазовую диаграмму смеси DOPC-DPPC(d62)-Chol.

Результаты работы показывают роль гидратации в фазовом разделении фосфолипидных бислоев и демонстрируют перспективность метода КРС-картирования планарных фосфолипидных структур для изучения фазовых диаграмм фосфолипидных смесей.

КР СПЕКТРЫ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОГО МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА

Горайнов С. В., Афанасьев В. П.

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга 3, 630090 Новосибирск, 630090, Россия (E-mails: svg@igm.nsc.ru, avp-diamond@mail.ru)

Введение

Алмазы и алмазоподобные материалы – углеродистые вещества с sp^3 -координированной структурой – широко используются в различных приложениях, прежде всего в качестве сверхтвердых материалов [1–8]. Среди них особо выделяются импактные алмазы Попигойского метеоритного кратера благодаря своей феноменальной абразивной способности, в среднем вдвое превосходящей таковую обычных алмазов. Они образовались при ударе космического тела диаметром несколько километров о древние кристаллические породы, содержавшие графит, который при ударе мартенситным путем перешел в нанополукристаллический импактный алмаз [1–4]. Помимо кубической (алмазной) фазы в импактных алмазах диагностирована гексагональная фаза (лонсдейлит). Попигойский кратер имеет диаметр около 100 км в заполярной области Красноярского края. По оценке исследователей, общие запасы импактных алмазов в нем превышают триллион каратов [4].

Импактные алмазы Попигойского кратера представлены двумя типами – якутитам и долганитам. Якутиты образовались в эпицентре удара при максимальных динамических параметрах, были выброшены взрывом из кратера, рассеяны на значительной площади и сейчас встречаются только в россыпях [7]. Долганиты образовались за счет сейсмического удара на некотором удалении от эпицентра непосредственно в переплавленных породах мишени, соответственно, при меньших динамических параметрах; содержатся в импактных породах. Этим определяются некоторые их различия.

Цель работы – провести сравнительное КР исследование обеих групп импактных алмазов (якутитов и долганитов), чтобы выяснить их общность и различия, а также понять природу лонсдейлита (структурного политапа 2H).

Методика

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. Спектры КР возбуждались лазерным излучением с УФ-линией 325 нм He-Cd-лазера и линией 532 нм лазера Nd:Y₃Al₅O₁₂ с мощностью излучения

5 мВт на образце [2, 3]. При УФ-возбуждении применялся объектив ЛОМО-50х с WD = 0.25 мм и апертурой 0.7. Точность определения волнового числа составляла ± 1 см⁻¹, разрешение 3 см⁻¹. Использовались фракции (0.2–1 мм) измельченных попигойских образцов (месторождение Скальное) и якутитов, обогащенных по углероду флотационным методом. Образцы были изучены методом КР с возбуждением рассеяния линиями 532 и 325 нм (здесь приведены УФ-КР).

Результаты и дискуссия

Спектры КР импактных попигойских образцов (рис. 1) диагностируются как алмазные, поскольку эти спектры похожи на спектры синтетических и природных кимберлитовых алмазов [1]. КР спектры первого порядка импактных образцов демонстрируют одну интенсивную полосу с максимумом в диапазоне 1325–1332 см⁻¹, которая соответствует трижды вырожденной F_{2g} полосе кимберлитового алмаза при 1332 см⁻¹. Долганиты содержат алмаз и лонсдейлит в качестве основных фаз, небольшую долю графита и очень малое количество минеральных примесей [1–3]. Содержание и степень разупорядочения алмазной компоненты сильно варьируется в образцах в связи с различной локальной P–T–t историей возникновения алмазов в момент взрыва. Кроме того, спектры импактных алмазов существенно отличаются от спектров монокристаллических алмазов из кимберлитов: алмазная полоса импактных асимметрична, сдвинута до ~1325–1332 см⁻¹ и сильно уширена до 10–90 см⁻¹ [2, 3, 7].

В результате воздействия ударной волны во время удара космического тела возникший из графита алмаз оказался сильно разупорядоченным. В первой модели [2, 3, 7] разупорядочение рассматривается в виде физической смеси кубического алмаза и лонсдейлита (гексагонального алмаза 2H) как двух основных фаз среди многочисленных sp^3 -структур. С увеличением доли лонсдейлита ширина полос увеличивается (рис. 1). Можно разложить КР-спектр импактита и выделить F_{2g}-полосу алмаза при 1325–1332 см⁻¹, а также три полосы лонсдейлита: самую сильную – A_{1g} при ~1292–1303 см⁻¹, E_{2g} при ~1219–1244 см⁻¹ и E_{1g} полосу при ~1356 см⁻¹ [2, 3].

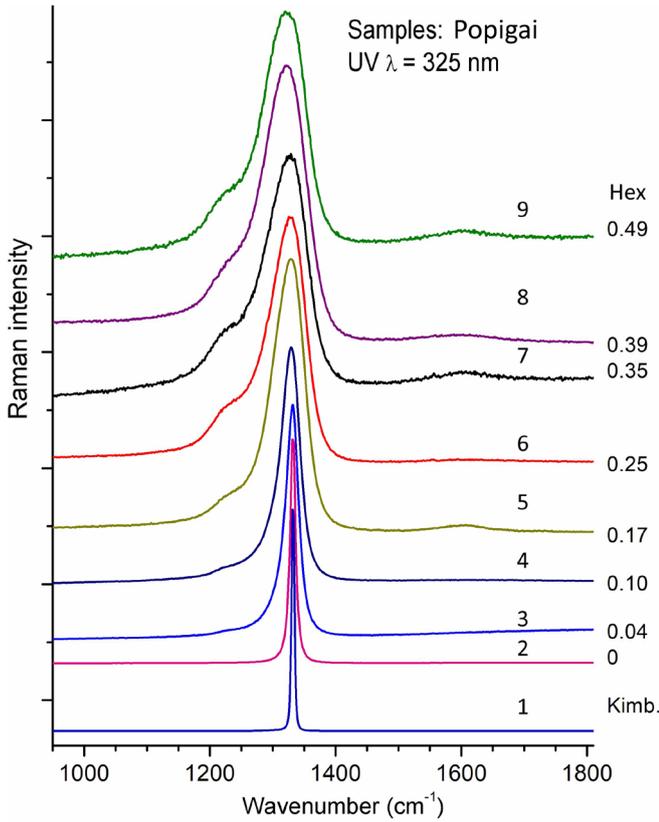


Рис. 1. КР спектры попигайских импактных (2-9) и кимберлитового (1) алмазов. Указана доля гексагональных слоев (Hex) в гексагонально-кубической смеси sp^3 -упаковок

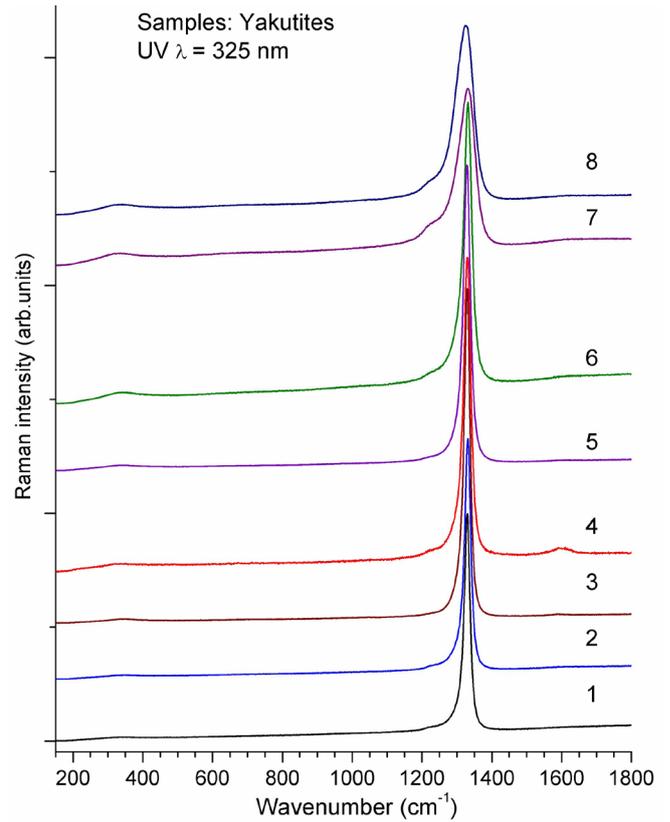


Рис. 2. КР спектры якутитов с различным содержанием гексагональных слоев в гексагонально-кубической смеси sp^3 -упаковок Hex от 0.02(1) до 0.15(8)

Недавно было показано, что лонсдейлит как самостоятельная фаза с sp^3 -координацией углерода не существует [5]. В этом подходе считается, что дополнительные пики в КР спектрах и рентгенограммах возникают как проявление разупорядочения в импактном алмазе, в том числе на границах зерен в виде сросшихся доменов кубического алмаза [5-7]. Структура импактного алмаза рассматривается в виде чередующихся разупорядоченных гексагональных и кубических слоев sp^3 -упаковок [6]. В этой модели доля лонсдейлита заменяется на долю гексагональных слоев (Hex в неупорядоченной смеси гексагонально-кубических слоев Hex = hexagonal/(hexagonal + cubic) (рис. 1 и 2, где ошибка в определении Hex $\pm 8\%$). Дефекты упаковки структуры могут возникнуть в кубическом алмазе, подвергнутом, воздействию сильной взрывной волны (до 60 ГПа [8]). Импактные образцы демонстрируют большое количество дефектов и, как следствие, более уширенные КР спектры и XRD дифрактограммы.

Методом КР были также изучены алмазные образцы якутиты (рис. 2). Якутиты сильно отличаются от обычных россыпных монокристаллических алмазов по внешнему виду из-за непрозрачности и окраски якутитов (зеленой, серой, бурой), а также по спек-

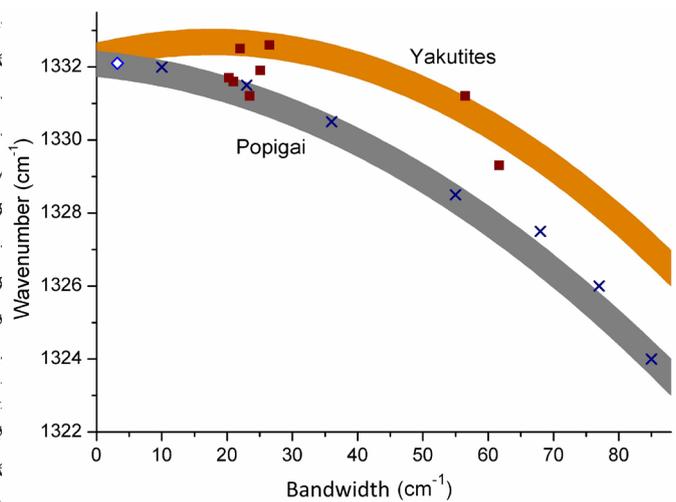


Рис. 3. Зависимость волнового числа максимума полосы от ширины КР полосы импактных алмазных образцов (попигайских и якутитов)

трам КР и рентгенограммам. Спектры КР якутитов (рис. 2) похожи на спектры кимберлитовых алмазов, но значительно уширены, с низкочастотным сдвигом.

Спектры КР якутитов и долганитов (рис. 1 и 2) демонстрируют сходство по положению алмазной полосы (со сдвигом в низкочастотную область),

ее значительному уширению и наличию низкочастотного плеча. Данное сходство подтверждает их генетическое родство [7]. Однако различия в динамических параметрах и месте образования обеспечивают некоторые различия между ними. На рис. 3 показаны зависимости волнового числа (ν) положения максимума полосы от ширины (FWHM) КР полосы долганитов и якутитов. Эти зависимости ν (FWHM) демонстрируют похожее низкочастотное смещение волнового числа полосы с ростом ширины FWHM. Имеется отличие – заметный сдвиг в более высокие волновые числа ν для якутитов с выбранными совпадающими ширинами полос, что свидетельствует о более плотной структуре якутитов по сравнению с долганитами. Исходя из этого можно сделать вывод: максимум плотности (вероятно, и абразивной способности) достигается при ширине полос 15–25 см⁻¹.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии и минералогии СО РАН и поддержана грантом РФФИ «Арктика» № 18-05-70063.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith D. C., Godard G. Spectrochim. Acta A, **73**, 428 (2003).
2. Goryainov S. V., Likhacheva A. Y., Rashchenko S. V. et al. J. Raman Spectrosc. **45**, 305 (2014).
3. Ovsyuk N. N., Goryainov S. V., Likhacheva A. Y. Diam. Relat. Mater. **91**, 207 (2019).
4. Масайтис В. Л., Кириченко В. Т., Машак М. С., Федорова И. Г. Региональная геология и металлогения **54**, 89 (2013).
5. Németh P., Garvie L. A. J., Aoki T. et al. Nat. Commun. **5**, 5447 (2014).
6. Murri M., Smith R. L., McColl K. et al. Sci. Rep. **9**, 10334 (2019).
7. Yelisseyev A. P., Afanasiev V. P., Panchenko A. V. et al. Lithos **265**, 278 (2016).
8. Jones A. P., McMillan P. F., Salzmann C. G. et al. Lithos **265**, 214 (2016).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРОМИСТОМ ПИРОПЕ ИЗ ДАЙКИ “АЛДАНСКАЯ” МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Карпутин И. С.^{1,2}, Резвухин Д. И.¹, Николенко Е. И.^{1,3}, Резвухина О. В.¹

¹ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: i.karputin@g.nsu.ru)

²НГУ, Новосибирск, 630090, Россия

³ALROSA (ZIMBABWE) Ltd., 19 Van Praagh Avenue, Milton Park, Harare

Включения в ксенокристаллах граната из кимберлитов, лампроитов и лампрофиров дают возможность изучать состав, эволюцию и особенности преобразования литосферной мантии древних кратонов. Хромистый пироп является информативным инструментом, широко используемым в современной мантийной петрологии и геохимии. Достоинством пироба также является то, что он представляет собой устойчивый минерал-контейнер, надежно бронирующий минеральные включения. Данное свойство обуславливает возможность изучения пироба как с позиции минерала-хозяина, так с позиции твердофазных включений, которые в этом минерале весьма разнообразны.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) является перспективным методом для исследования включений в природных кристаллах. В данной работе продемонстрирована возможность применения метода КР-спектроскопии к комплексным ассоциациям минералов-включений в хромистом пиропе. Изученные минеральные агрегаты могут легко разрушаться при шлифовке вмещающего минерала и выведении на поверхность; КР-спектроскопия позволяет исследовать нескрытые полиминеральные включения и получать более подробную информацию о парагенезисах минералов в каждом образце. Наиболее надежные результаты удавалось получить при условии, что расстояние от полированной поверхности пироба до включения не превышает 150–200 мкм.

В результате аналитических исследований минеральных включений в пиропе была выявлена богатая ассоциация, состоящая из восемнадцати фаз, а именно оксидов (хромит-магнезиохромит, рутил, пикроильменит, минерал группы кричтонита), безводных силикатов (форстерит, энстатит, хромдиопсид), водосодержащих силикатов (Ca-Na амфибол, флогопит, тальк), сульфидов (пентландит, миллерит, халькопирит, Cu-Ni-Fe-содержащий сульфид, карбонатов (магнезит, кальцит), апатита и графита (рис. 1). Полученные результаты сравнивались с опубликованными спектрами в научных работах и

эталонными спектрами из базы данных RRUFF. Те агрегаты, которые получилось аккуратно вывести на поверхность, дополнительно изучались методом рентгеноспектрального микроанализа.

Спектрам безводных силикатных минералов присущи ярко-выраженные пики на типичных для данных минералов волновых числах (рис. 2). Для водосодержащих силикатов характерны пики структурной воды: для талька на 3677 см⁻¹ и для флогопита на 3720 см⁻¹ (рис. 2). Группа оксидов характеризуется сравнительно большим фоновым шумом, крупные пики обычно сглажены (рис. 3). Спектры сульфидов дают небольшие по интенсивности пики, которые располагаются в области до 500 см⁻¹ (рис. 3). Для неидентифицированного Cu-Ni-Fe-содержащего сульфида рамановский спектр получить не удалось, минерал интенсивно горит при воздействии лазерного излучения. На поверхности этой фазы, вероятно, образуется побежалость, которая препятствует получению качественного спектра. Состав данного Cu-Ni-Fe-содержащего сульфида выдерживается в достаточно узких пределах (в мас. %: Fe 34.9–35.5; Ni 2.46–4.26; Co 1.36–1.63; Cu 13.0–16.8; S 43.7–44.4). Карбонатные минералы имеют симметричные валентные колебания (CO₃)²⁻-группы, апатит – колебания группы (PO₄)³⁻. Спектр графита характеризуется двумя пиками на 1350 см⁻¹ и 1579 см⁻¹ (рис. 3). Наличие пика на 1350 см⁻¹ свидетельствует о разупорядоченности структуры графита. Более подробная информация о включениях графита в пиробах Чомполинского поля опубликована в работе [1].

Изученная ассоциация включений в хромистых пиробах из дайки “Алданская” характеризуется большим разнообразием минералов и отличается от минералогии включений в пиробах в различных мировых проявлениях [1–8]. Главное отличие заключается в наличии талька и графита, что свидетельствует о высокой активности воды и углекислого газа в системе. Стоит отметить, что тальк в данных образцах является первичным. В частности, оценки P-T параметров равновесия данных образцов (~20–35 кбар; ~600–850 °C) соответствуют полю стабильности талька. При всем разнообразии минералов-включений отмечается их

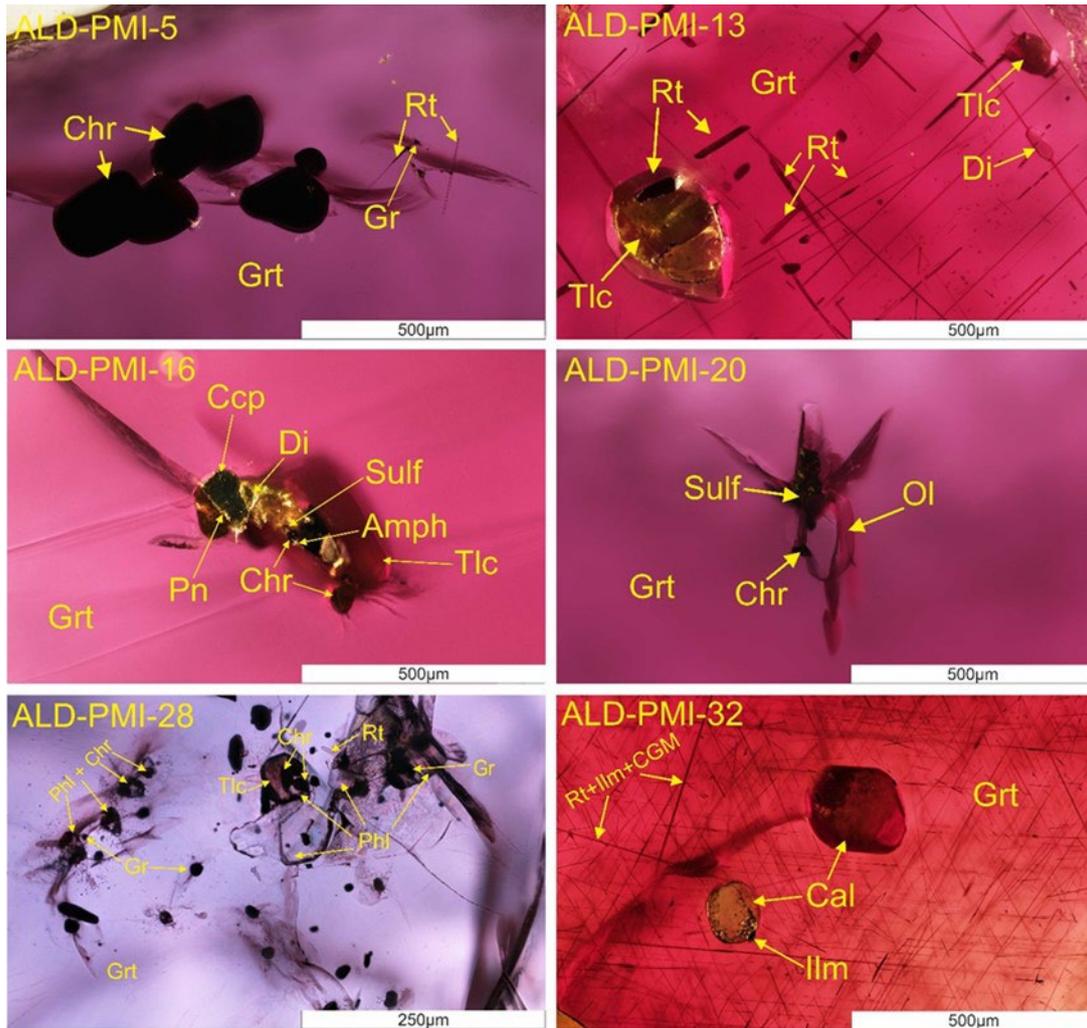


Рис. 1. Фотографии полиминеральных включений и скопления различных минералов в пиробах из лампрофировой дайки “Алданская”. Обозначения: Amph – амфибол, Cal – кальцит, Ccp – халькопирит, CGM – минерал группы кричтонита, Chr – хромит, Di – диопсид, Gr – графит, Grt – гранат, Ilm – ильменит, Ol – оливин, Phl – флогопит, Pn – пентландит, Rt – рутил, Sulf – сульфид, Tlc – тальк

Представительные КР-спектры минералов-включений

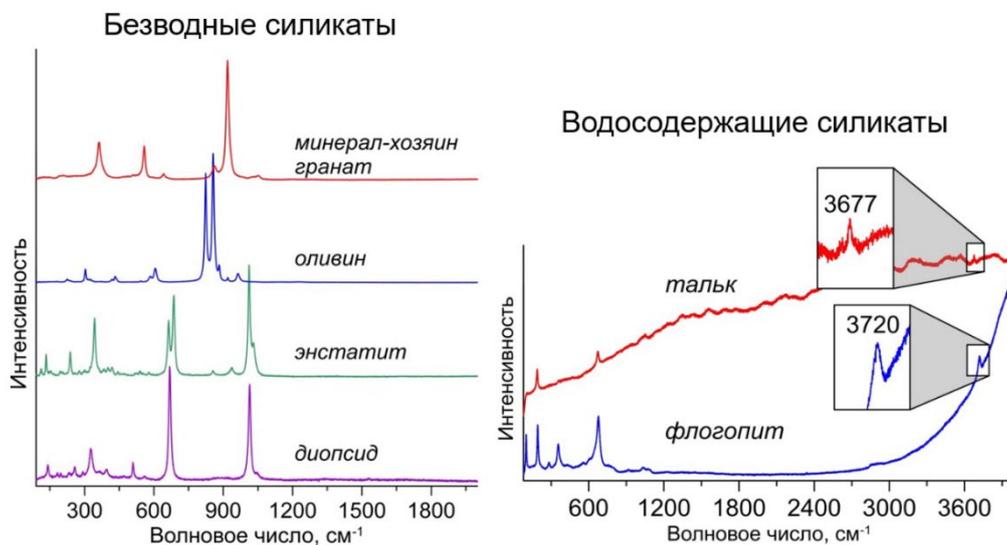


Рис. 2. Представительные КР-спектры силикатных включений

Представительные КР-спектры минералов-включений

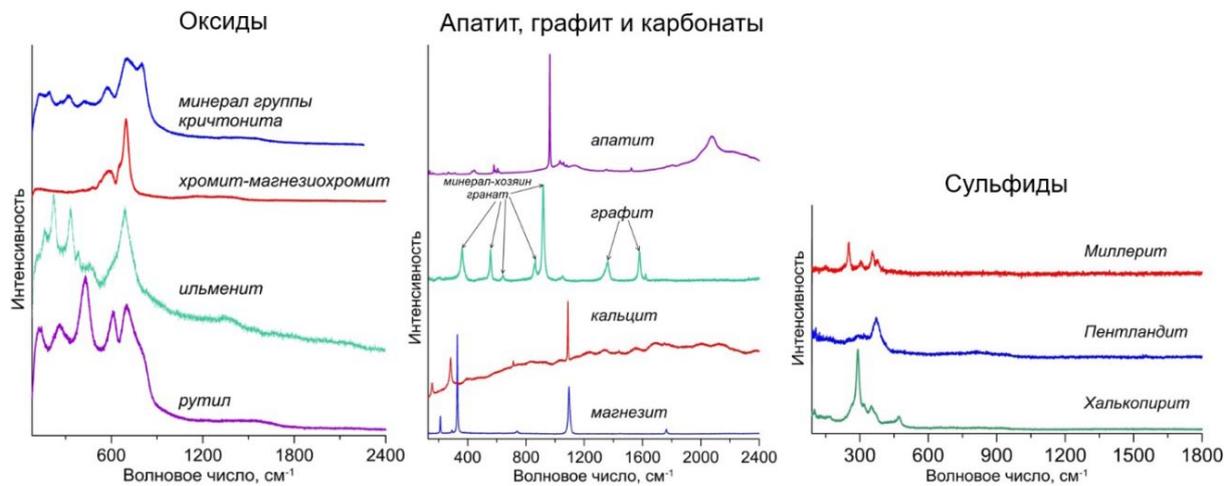


Рис. 3. Представительные КР-спектры включений оксидов, сульфидов, карбонатов, апатита и графита

близкое взаиморасположение друг к другу, то есть они располагаются либо в сростках (агрегатах), либо в скоплениях. Следовательно, минералы-включения образованы в рамках единого процесса. По отношению к пиропу минералы-включения сингенетичны, что обуславливается отсутствием крупных трещин, вторичных изменений и характерных вторичных минералов (таких как серпентин), идиоморфной формой большинства включений, а также характерным для метасоматических ассоциаций литосферной мантии химизмом. Химический состав минералов-включений свидетельствует о том, что данные минералы образованы из метасоматического флюида/расплава, обогащенного несовместимыми элементами (LILE, HFSE, LREE) и летучими компонентами (H_2O , CO_2 , S, P, Cl).

В заключение отметим, что применение метода КР-спектроскопии в комплексе с рентгено-спектральным микроанализом позволяет получить существенно более информативные результаты изучения минеральных ассоциаций в подобных образцах, чем применение каждого из этих методов по отдельности.

Исследование выполнено при поддержке Президентского гранта для молодых кандидатов наук МК-971.2020.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nikolenko E. I., Sharygin I. S., Alifirova T. A., Korsakov A. V., Zelenovskiy P. S., Shur V. Ya. J. Raman Spectrosc. **48**, 1597 (2017).
2. Vrana S. J. Geosci. **53**, 17 (2008).
3. Botkunov A. I., Garanin V. K., Krot A. N., Kudryavtseva G. P. Int. Geol. Rev. **29**, 163 (1987).
4. Rezvukhin D. I., Malkovets V. G., Sharygin I. S., Tretyakova I. G., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. Lithos **308**, 181 (2018).
5. Alifirova T., Rezvukhin D., Nikolenko E., Pokhilenko L., Zelenovskiy P., Sharygin I., Korsakov A., Shur V. J. Raman Spectrosc. **51**, 1493 (2020).
6. Smith D. Contrib. Mineral. Petrol. **97**, 389 (1987).
7. Wang L., Essene E. J., Zhang Y. Contrib. Mineral. Petrol. **135**, 164 (1999).
8. Николенко Е. И., Шарыгин И. С., Резвухин Д. И., Мальковец В. Г., Тычков Н. С., Похиленко Н. П. Докл. РАН **497**, 139 (2021).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ПРИРОДНЫХ СТЕКЛАХ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Плечов П. Ю.^{1,2}

¹Минералогический Музей имени А.Е. Ферсмана, Москва, 119071, Россия (E-mail: pplechov@gmail.com)

²Московский Государственный Университет, Москва, 119991, Россия

Содержание воды является одним из ключевых параметров магм, влияющим как на температуру кристаллизации минералов, так и на реологические свойства магмы. Спектроскопия комбинационного рассеяния – очень перспективный инструмент, позволяющий проводить прямые определения воды как в закалочном стекле горных пород, так и в стекле расплавных включений. В последние годы были предложены десятки методик определения воды в стеклах, но каждая из них имеет существенные ограничения и не является универсальной. Нами разработаны методики определения воды для широкого спектра составов природных стекол, которые хорошо согласуются с другими более сложными и трудоемкими способами определения. Для калибровки

методики определения воды и полимеризованных алюмосиликатных стекол мы используем параметр NBO/T , отражающий степень полимеризации алюмосиликатных расплавов. Отличие данной методики от ранее предложенных заключается в использовании полной деконволюции исходного спектра, автоматическом выделении фона и аппаратной функции и нормированию колебательных мод $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ к сумме колебаний силикатного каркаса. Такой подход позволяет существенно понизить погрешность измерений и использовать универсальную калибровку для широкого спектра природных стекол. Методика опробована на ряде вулканических объектов Камчатки и Курильских островов (Толбачик, Курильское озеро, вулкан Ветровой и др.).

КР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ХРОМИСТЫХ ТИТАНАТОВ ИЗ ГРУПП КРИЧТОНИТА, МАГНЕТОПЛЮМБИТА И ГОЛЛАНДИТА

Резвухин Д. И.¹, Алифирова Т. А.^{1,2}

¹ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева, Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: m.rezvukhin@igm.nsc.ru)

²Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Vienna, Austria

Метасоматические хромистые титанаты из групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита являются важными концентраторами несовместимых элементов в литосферной мантии древних кратонов. В частности, для данных минералов характерно обогащение калием, крупноионными литофильными (LILE: Ba, Sr) и легкими редкоземельными элементами (LREE: La, Ce), которые занимают крупную позицию *A* в кристаллической структуре минералов.

В пределах литосферной мантии, **минералы группы кричтонита**, $ABC_{18}T_2O_{38}$, встречаются в метасоматизированных мантийных ксенолитах (например, [1]), в виде включений в ксеногенных силикатах (пироп, орто- и клинопироксен) из кимберлитов и лампрофиров [2-5], а также как включения в алмазе [6]. Минералы группы магнетоплюмбита в литосферной мантии представлены серией **имэнгит-хоторнеит**, (*YINA*, $(K,Ba)(Ti,Cr,Fe,Al)_{12}O_{19}$), и также известны как продукты метасоматического обогащения пород литосферной мантии, в основном в виде зерен в ме-

тасоматизированных ксенолитах [7], хотя отмечены также включения в алмазе [8] и эпигенетические зерна в ортопироксене [4]. Минерал группы голландита, **прайдерит**, $KFe^{3+}Ti_7O_{16}$, широко известен как акцессорный минерал лампроитов, однако в небольших объемных пропорциях может присутствовать и в кимберлитах. Другой минерал группы голландита, **редледжеит**, $BaCr_2Ti_6O_{16}$, является очень редким титанатом; нами этот необычный минерал встречен в небольшом количестве в ортопироксените из кимберлитовой трубки “Удачная”, где, как и прайдерит, вероятнее всего является продуктом кристаллизации поздних порций гибридизированного кимберлитового расплава [4]. Аналоги природных минералов получены и при высокобарических экспериментах, моделирующих процессы метасоматоза в литосферной мантии [9, 10].

В данной работе приводятся результаты КР-исследования хромистых титанатов из ксеногенного материала кимберлитов и лампрофиров Сибирского

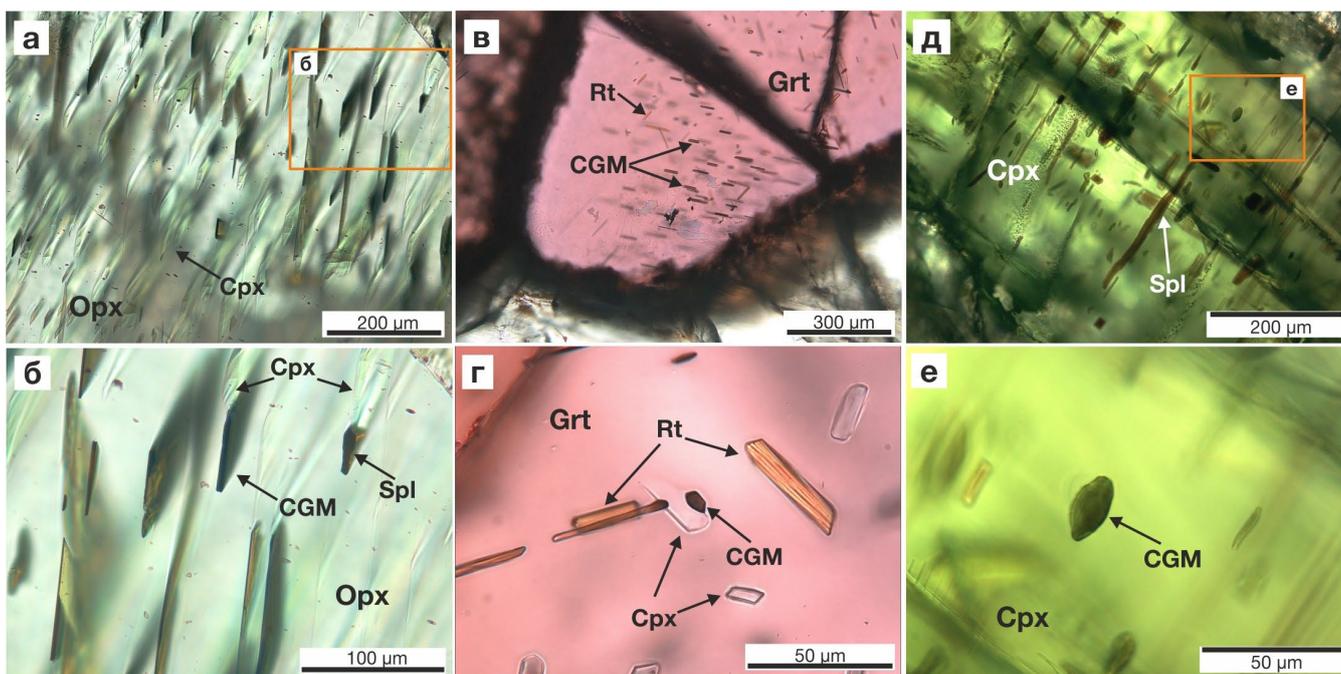


Рис. 1. Включения минералов группы кричтонита в силикатах литосферной мантии Сибирского кратона. (а, б) – ортопироксен (Орх, энстатит), (в, г) – гранат (Grt, хромистый пироп), (д, е) – клинопироксен (Срх, хромдиопсид). CGM – минерал группы кричтонита, Rt – рутил, Spl – минерал группы шпинели, хромит-магнезиохромит

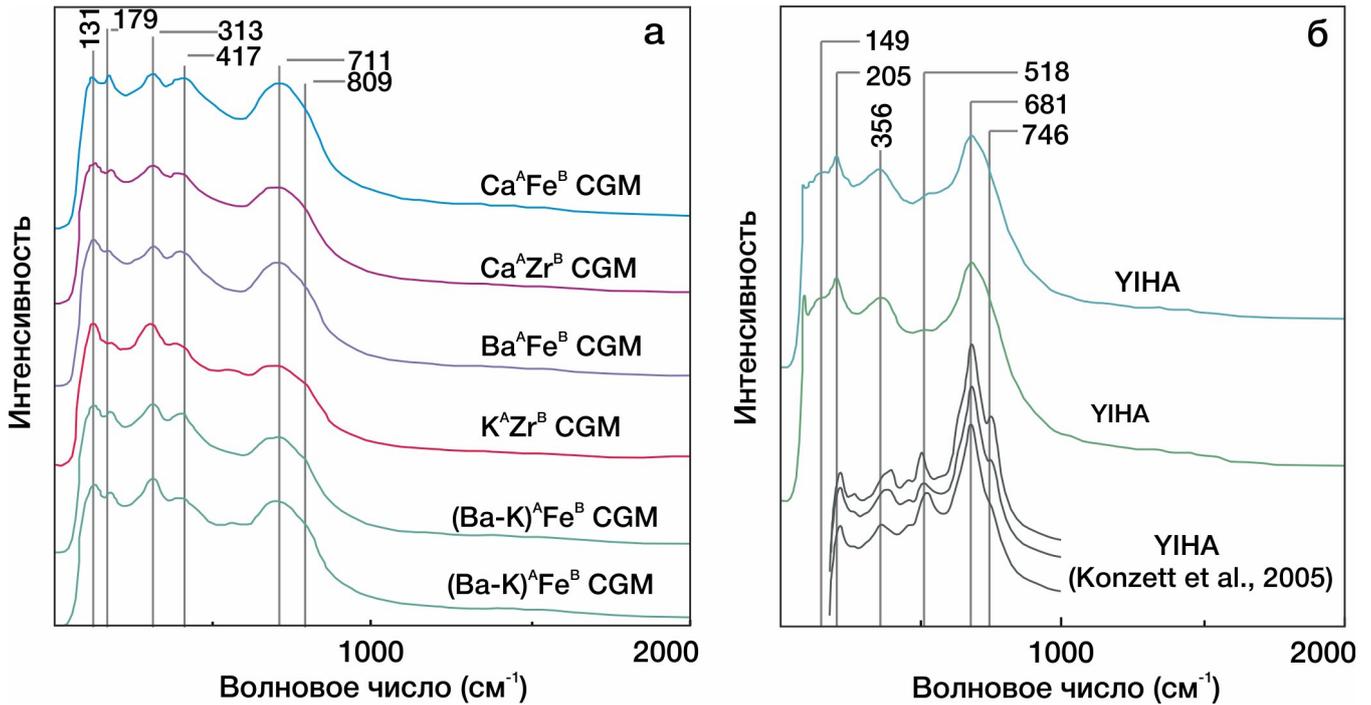


Рис. 2. Представительные КР-спектры минералов группы кричтонита (CGM, а) и минералов серии имэнгит-хоторнеит (YINA, б) из литосферной мантии Сибирского кратона. У минералов группы кричтонита указаны доминирующие катионы в позиции *A* и *B*

кратона. Акцент исследований был сделан на включениях и мелких зернах этих минералов, которые ранее подробно не изучались при исследованиях мантийных ксенолитов, либо ошибочно принимались за другие минералы (рутил, ильменит, хромит). Отметим, что наиболее качественные спектры удавалось получить у совсем небольших (< 15 мкм) полупрозрачных включений (рис. 1), в то время как более крупные черные непрозрачные включения анализировались хуже и зачастую интенсивно горели под воздействием лазерного излучения; для исследования таких зерен требовалось применение фильтров.

На рис. 2а показаны спектры минералов группы кричтонита, накопленные в интервале от 50 до 2000 см⁻¹. Главные пики локализованы в интервалах от 710–720 и 810–820 см⁻¹; также характерны пики на отметках 130–131, 300–315, 410–440 см⁻¹. Несмотря на весьма похожую форму спектров, для минералов этой группы характерны небольшие расхождения в расположении главных пиков, что обуславливается различиями в составе (в минералы группы кричтонита могут входить до 20 элементов в значимых количествах). Наибольший вклад в рамановский спектр вносят октаэдрические и в меньшей степени тетраэдрические группы катионов (такие как TiO₆, CrO₆, MgO₄, и FeO₄), в то время как вклад катионов, занимающих позиции *A* и *B*, незначителен. Более под-

робная информация о характеристиках рамановских спектров минералов группы кричтонита–включениях в пиробазах из ряда кимберлитовых и лампрофировых тел опубликована в работе [5].

Изученные минералы серии YINA представлены твердым раствором имэнгит-хоторнеит и имеют необычно высокое содержание Al₂O₃ (5.7–7.7 мас.%) Их спектры характеризуются наиболее выраженным пиком на участке 678–682 см⁻¹ (рис. 2б); пики меньшей интенсивности локализованы на отметках 205 и 356 см⁻¹. Отметим, что в области 200–600 см⁻¹ расположение и интенсивность пиков в минералах этой группы могут различаться в зависимости от особенностей состава. Так, например, в синтезированных аналогах [9, 10] дополнительно выделяется выраженный пик в интервале 500–520 см⁻¹.

Спектры минералов группы голландита (прайдерита и редледжеита, рис. 3) характеризуются достаточно большим количеством мод (6 и более). Отметим, что нами изучался прайдерит, близкий к кристаллохимической формуле и содержащий очень мало Cr₂O₃ (2.4 мас.%). У обоих минералов выделяется отчетливый пик на отметке 669–671 см⁻¹. Также характерны парные пики на участках 260–440 и 480–590 см⁻¹.

Таким образом, для всех трех групп редких титанатов характерна выраженная мода в интервале

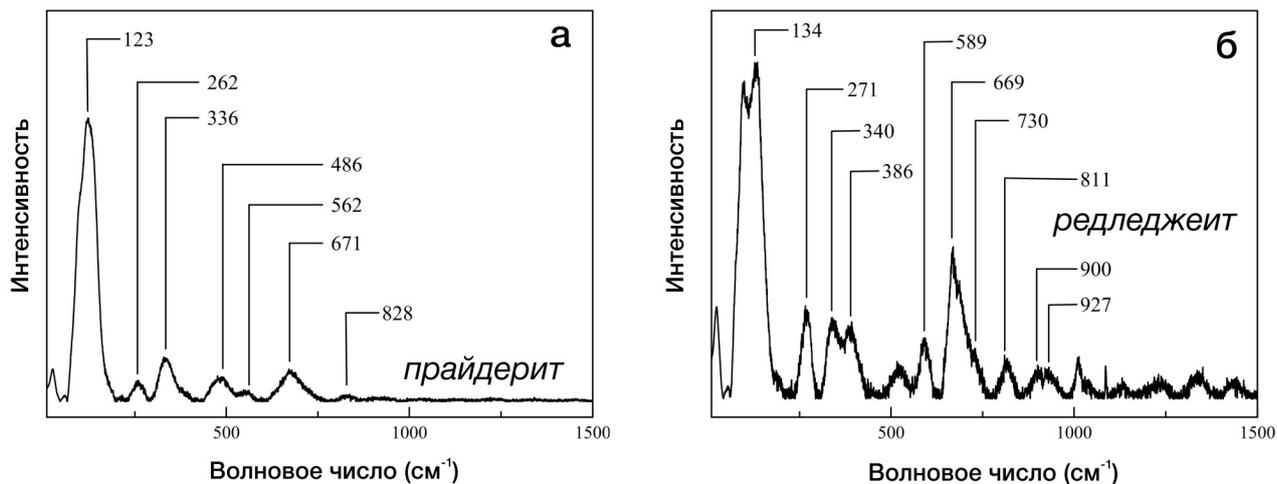


Рис. 3. Представительные КР-спектры минералов группы голландита – прайдерита (а) и редледжеита (б)

670–720 cm^{-1} , отражающая симметричные колебания октаэдрических катионных групп TiO_6 , CrO_6 и др. В заключение отметим, что метод КР-спектроскопии хорошо применим для идентификации редких титанатов и позволяет различать минералы трех изученных групп как между собой, так и отличать их от других титан- и хромсодержащих минералов, встречающихся в мантийных ксенолитах и ксенокристаллах в небольших объемных пропорциях.

Исследование выполнено при поддержке Президентского гранта для молодых кандидатов наук МК-971.2020.5.

ЛИТЕРАТУРА

- Haggerty S. E., Smyth J. R., Erlank A. J., Rickard R. S., Danchin R. V. *Am. Min.* **68**, 494–505 (1983).
- Wang L., Essene E. J., Zhang Y. *Contrib. Mineral. Petrol.* **135**, 164–178 (1999).
- Rezvukhin D. I., Malkovets V. G., Sharygin I. S., Tretiakova I. G., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. *Lithos* **308-309**, 181–195 (2018).
- Rezvukhin D. I., Alifirova T. A., Golovin A. V., Korsakov A. V. *Minerals* **10**, 264 (2020).
- Alifirova T., Rezvukhin D., Nikolenko E., Pokhilenko L., Zelenovskiy P., Sharygin I., Korsakov A., Shur V. J. *Raman Spectrosc.* **51**, 1493–1512 (2020).
- Sobolev N. V., Kaminsky F. V., Griffin W. L., Yefimova E. S., Win T. T., Ryan C. G., Botkunov A. I. *Lithos* **39**, 135–157 (1997).
- Nixon P. H., Condliffe E. *Mineral. Mag.* **53**, 305–309 (1989).
- Bulanova G. P., Muchemwa E., Pearson D. G., Griffin B. J., Kelley S. P., Klemme S., Smith C. B. *Lithos* **77**, 181–192 (2004).
- Konzett J., Yang H., Frost D. J. *J. Petrol.* **46**, 749–781 (2005).
- Бутвина В. Г., Воробей С. С., Сафонов О. Г., Варламов Д. А., Бондаренко Г. В., Шаповалов Ю. Б. *Доклады Академии Наук* **486**, 709–713 (2019).

КР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЦИРКОНЕ И РУТИЛЕ ИЗ АЛМАЗОНОСНЫХ КИАНИТОВЫХ ГНЕЙСОВ УЧАСТКА БАРЧИНСКИЙ (КОКЧЕТАВСКИЙ МАССИВ)

Резвухина О. В.¹, Резвухин Д. И.¹, Замятин Д. А.², Корсаков А. В.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
(E-mail: olgashchepetova@igm.nsc.ru)

²Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Россия
(E-mail: zamyatin@igg.uran.ru)

Алмазоносные кианитовые гнейсы участка Барчинский (Кокчетавский массив) являются примером глинистых осадков, претерпевших метаморфизм сверхвысоких давлений в ходе субдукции на глубине свыше 120 км. Изучение акцессорных минералов позволяет получить принципиально новые данные об эволюции алмазоносных пород в зонах субдукции. В рамках данной работы проведены детальные КР-исследования акцессорных минералов алмазоносных кианитовых гнейсов участка Барчинский (Кокчетавский массив). Исследуемые породы содержат крупные порфиробласты кианита и граната, окруженные кварц-полевошпат-слюдяным матриксом. В кианитовых гнейсах диагностирован широкий спектр акцессорных минералов: циркон, рутил, графит, апатит, монацит, турмалин, пирротин, алланит, дюмортьерит, а также высокобарические фазы – алмаз и коэсит. Особое внимание было уделено циркону и рутилу, поскольку данные минералы являются минералами-«контейнерами», способными сохранять реликтовые минеральные ассоциации с различных этапов метаморфизма.

Циркон образует округлые зерна (размером до 350 мкм) в матриксе пород, а также отмечен в виде включений (до 250 мкм) в кианите и гранате. КР- и КЛ-картирование зерен циркона из алмазоносных кианитовых гнейсов выявило их сложное внутреннее строение [1], выражающееся в наличии доменов с различной КР- и КЛ-интенсивностью. КР-спектр циркона содержит восемь основных колебательных мод, однако наиболее чувствительной к радиационному облучению циркона является мода 1008 см^{-1} , полуширина и сдвиг которой увеличиваются при увеличении степени радиационного облучения кристалла [2]. В исследуемых нами цирконах была также обнаружена зависимость между полушириной и смещением пика на 1008 см^{-1} и степенью радиационного облучения циркона (рис. 1).

Домены (I) циркона представляют собой округлые, видимые в проходящем свете ядра размером до

30 мкм в диаметре, содержащие включения кварца и графита. Обычно ядра окружены радиальными трещинами. Ядра цирконов отчетливо выделяются на КР-картах интенсивности и полуширины пика на 1008 см^{-1} : данный домен имеет самые низкие значения интенсивности и самые высокие значения полуширины пика 1008 см^{-1} . Домены (II) являются внутренними мантийными частями, обрамляющими ядра. Внешние мантии не содержат минеральных включений и оптически неразличимы в проходящем свете от внутренних мантий и краевых частей, поэтому они были идентифицированы на КР-карте полуширины пика на 1008 см^{-1} и его низкой интенсивности. Домены (III) представлены внешними мантийными частями. На КР-картах это участки с самыми низкими величинами полуширины и самыми высокими интенсивностями пика на 1008 см^{-1} . Именно эти домены в кристаллах циркона содержат многочисленные включения алмаза, коэсита, граната, графита и рутила. Исследование включений алмаза во внешних мантийных частях циркона (Домен III) показало, что полуширина и положение основного пика в КР-спектре алмаза (1332 см^{-1} ; [3]) варьируют от 5.8 до 6.8 см^{-1} и от 1332.5 до 1333.5 см^{-1} соответственно (рис. 2). Домены (IV) образуют зоны нарастания на домены II или III и не содержат минеральных включений. На КР-картах полуширины пика на 1008 см^{-1} данные домены имеют высокие значения, а на картах интенсивности – низкие.

Рутил формирует призматические или округлые зерна в матриксе (до 1 мм), а также идиоморфные включения (до 500 мкм) в гранате, кианите и цирконе. Зерна рутила содержат большое количество минеральных и флюидных включений [7]. Так как большинство включений в рутиле не выходит на поверхность шлифа, их идентификация проводилась методом КР-спектроскопии. Среди минеральных включений преобладают графит, гранат и фторопатит; включения алмаза, Mg-кальцита, мусковита и цинксодержащего ставролита встречаются реже (рис. 3). Невскрытые

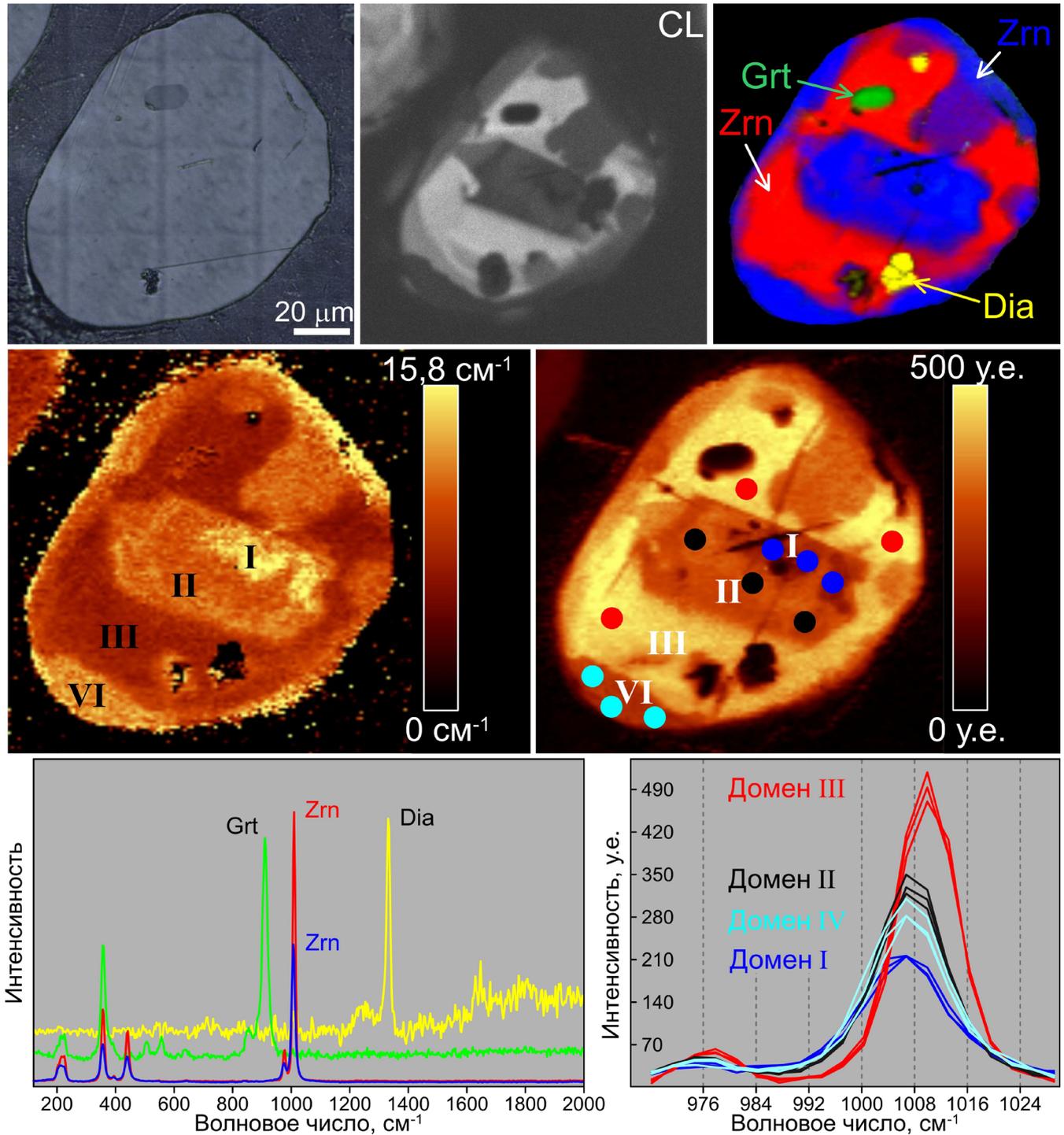


Рис. 1. Циркон из алмазонасных кианитовых гнейсов: (а) фотография исследуемого зерна циркона (отраженный свет); (б) КЛ-карта; (в-д) 2D сканы, полученные при КР-картировании; (е) распределение минеральных фаз в цирконе; (г) карта значений полуширины основного пика циркона на 1008 см⁻¹; (д) карта интенсивности основного пика циркона на 1008 см⁻¹; (е) КР-спектры циркона и минеральных включений в нем; (ж) сравнение КР-спектров различных доменов циркона

включения микроалмазов (~20 мкм) в рутиле находятся в ассоциации с карбонатом и CO₂. КР-спектр алмаза содержит основной пик на 1333–1334 см⁻¹ и дополнительные пики на 1580 см⁻¹ и 1635 см⁻¹. Присутствие дополнительного пика на 1580 см⁻¹ в КР-спектре алмаза указывает на то, что поверхность

алмаза содержит sp²-гибридизированные атомы, т.е. он частично графитизирован [8]. Дополнительный пик на 1635 см⁻¹ свидетельствует о наличии дефектов в структуре алмаза [8]. Некоторые включения алмаза в рутиле находятся в срастании с гранатом, который был идентифицирован по наличию пиков 350 см⁻¹,

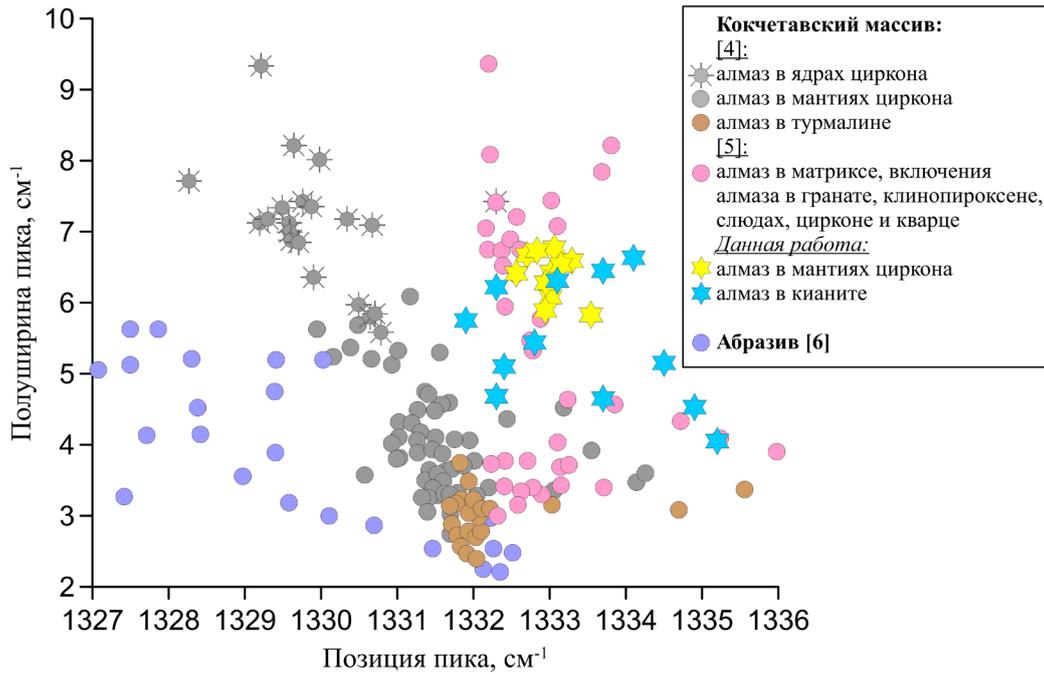


Рис. 2. Значения полуширины и позиции пика на 1332 см⁻¹ в КР-спектре алмаза из различных ультравысокобарических пород и абразивных материалов

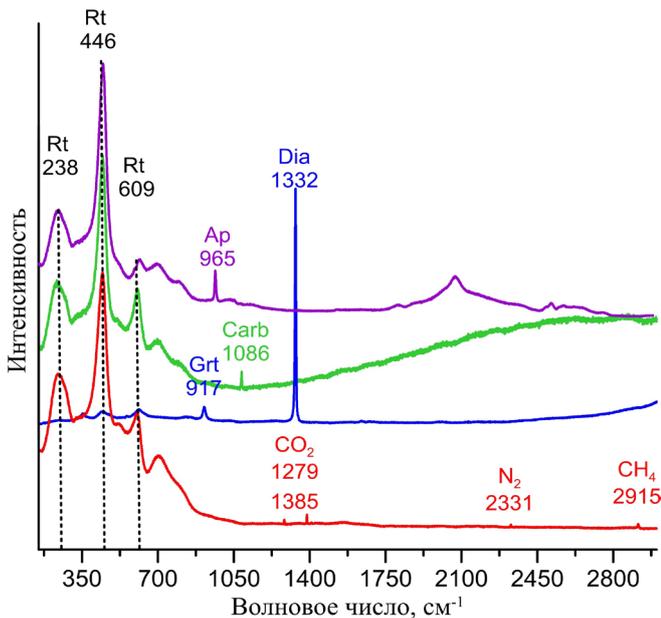


Рис. 3. Представительные КР-спектры включений в рутиле. Пунктирными линиями обозначены пики минерала-хозяина (рутила)

560 см⁻¹, 920 см⁻¹ и 1045 см⁻¹. КР-спектр включений CO₂ в рутиле содержит два основных пика на 1385 см⁻¹ (v⁺) и 1279 см⁻¹ (v⁻). Разница частот между v⁺ и v⁻ является функцией плотности и давления. Величины плотностей, рассчитанные для обнаруженных включений CO₂, составляют 1.23 г/см³. Отсутствие пиков жидкой воды в КР-спектре флюидных включений в рутиле из исследуемых кянитовых гнейсов может

объясняться двумя факторами: (1) высокие отношения CO₂/H₂O_ж и низкая растворимость воды в плотной CO₂, и (2) наличие воды в виде тонкой пленки на стенках флюидных включений из-за различия в смачивающих способностях CO₂ и H₂O. Более подробная информация о КР-исследованиях включений в цирконе и рутиле из алмазоносных кянитовых гнейсов участка Барчинский опубликована в [1] и [7].

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-50055.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rezvukhina O. V., Korsakov A. V., Rezvukhin D. I., Mikhailenko D. S., Zamyatin D. A., Greshnyakov E. D., Shur V. Y. *Mineral. Mag.* **84**(6), 1–28 (2020).
2. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(2), 125–144 (2001).
3. Solin S.A., Ramdas A.K. *Phys. Rev. B* **1**(4), 1687 (1970).
4. Shimizu R., Ogasawara Y. *Lithos* **206**, 201–213 (2014).
5. Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindl R., Hoinkes G. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **241**(3–4), 672–685 (2006).
6. Steger S., Nasdala L., Wagner A. In *CORALS-2013—Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences*, Vienna, Austria, 95–96 (2013).
7. Rezvukhina O. V., Skublov S. G., Rezvukhin D. I., Korsakov A. V. *Lithos* **394**, 106172 (2021).
8. Orwa J. O., Nugent K. W., Jamieson D. N., Prawer S. *Phys. Rev. B* **62**(9), 5461 (2000).

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ИССЛЕДОВАНИЯХ СТРУКТУРЫ БАЛТИЙСКОГО ЯНТАРЯ

Кундалевич А. А., Зюбин А. Ю., Матвеева К. И., Самусев И. Г.

*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236016, Россия
(E-mails: kundalevich3@mail.ru, azubin@mail.ru, matveeva.k.i@inbox.ru, is.cranz@gmail.com)*

Наночастицы (НЧ) благородных металлов широко распространены и используются во многих сферах человеческой деятельности, в том числе в биомедицине, оптоэлектронике, нанофотонике и исследованиях окружающей среды [1]. Такие частицы способны усиливать флуоресценцию образца, так как индуцируют явление поверхностного плазмонного резонанса, что позволяет исследовать молекулярную структуру и производить детекцию малоконцентрированных веществ в фундаментальной и прикладной науке [2].

В представляемой работе отражены результаты исследований КР-спектроскопии вытяжки ароматических соединений балтийского янтаря в комплексе с наночастицами серебра размером 44 нм. Показано, что ГКР-спектроскопия позволяет идентифицировать ароматические соединения в малых концентрациях (на примере тетрацена и его производных) среди сложной структуры балтийского янтаря и исследовать её. Был рассчитан коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния света при использовании поверхностных плазмонов наночастиц серебра ~30 раз.

Для создания наночастиц серебра использовался метод химического восстановления из солей серебра AgNO_3 . Вытяжка балтийского янтаря получалась путём выпаривания ароматических групп из природной смолы при разном времени её кипячения. Размер полученных частиц и свойства плазмонного поглощения гидрозолей были исследованы с помощью методов фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии, соответственно. Золь адсорбировался на очищенные кварцевые стёкла. Для исследования спектров гигантского комбинационного рассеяния использовался спектрометр комбинационного рассеяния Centaur U HR (ООО «Наноскантехнология», Россия и ЗАО «SolarLS», Республика Беларусь), на котором с помощью DPSS лазера Cobolt Samba (532 нм) мощностью 50 мВт были получены спектры гигантского комбинационного рассеяния молекул янтаря разной концентрации ($C=3.29 \cdot 10^{-5}$, $C=8.22 \cdot 10^{-5}$, $C=2.63 \cdot 10^{-4}$,

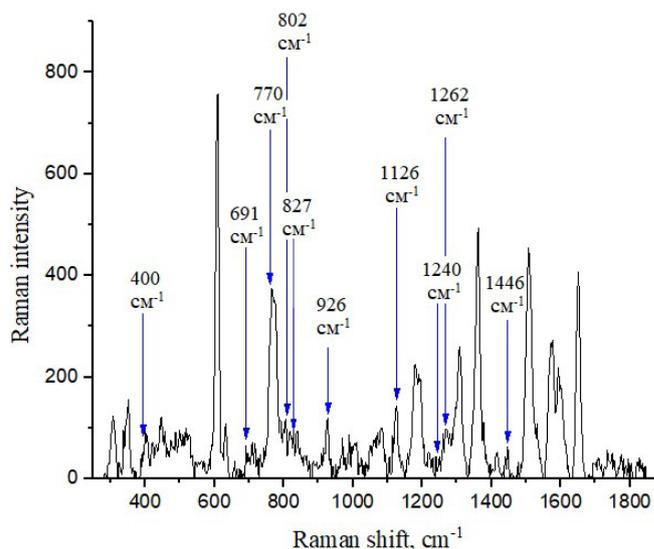


Рис. 1. Спектр гигантского комбинационного рассеяния вытяжки балтийского янтаря на поверхности островковой плёнки серебра с выделенными модами колебаний, соотносящимися со структурой тетрацена

$C=1.48 \cdot 10^{-4}$, $C=3.12 \cdot 10^{-4}$), адсорбированных на слое термически нанесенных на кварцевое стекло гидрозолей. Для каждого образца был рассчитан коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния.

Заключение

В работе показана перспективность использования предложенного подхода как эффективного метода для исследования широкого круга соединений с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света. С применением серебряных наночастиц успешно реализованы ГКРС для исследования янтаря. Показано, что для исследований экстрактов ароматических соединений ГКРС методики являются эффективными и единственно возможными, увеличивая детектируемый сигнал не менее, чем в 30 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rinaudo M.J. Prog. Polym. Sci. **31**, 603–632 (2006).
2. Koningstein J. A. In *Raman Spectroscopy. Theory and Practice*. Ed. H. A. Szymansky. (1967) – P. 82.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ЗОЛЫ

Кунилова И. В., Лавриненко А. А.

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова РАН, Москва, 111020, Россия (E-mail: ecoreagent@yandex.ru)

Золошлаковые отходы от сжигания углей являются крупнотоннажным промышленным отходом. В настоящее время в России накоплено уже более 1.7 млрд. т. Для снижения вредного воздействия золошлаковых отходов на окружающую среду разрабатываются технологии их утилизации с извлечением из них ценных компонентов, в т.ч. методами выщелачивания. Однако степень извлечения ценных металлов без применения интенсифицирующих воздействий (автоклав, предварительный обжиг и др.) не является высокой. Формы нахождения ценных металлов в золошлаковых отходах, определяющие эффективность выщелачивания, зависят как от свойств исходного угля, так и от условий образования золошлаковых отходов. В связи с этим является актуальным установление температурного диапазона сжигания углей, при котором образуются более растворимые формы ценных элементов, и, соответственно, будет более эффективным последующее выщелачивание.

Объектом исследования являлись образцы угля Экибастузского угольного бассейна (Казахстан), который, по причине своей дешевизны, часто используется в качестве топлива на угольных электростанциях Сибири и Дальнего Востока. Полуколичественный анализ измельченных до крупности -200 мкм образцов на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре показал, что основными примесными

элементами угля являются кремний, алюминий, железо, а также выявил наличие в образце ценных элементов – циркония 0.007% и иттрия 0.003%.

Методом КР-спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) с использованием Раман-люминесцентного микроскопа Раммикс М523 было установлено, что при сжигании образцов угля при температурах 800–1100°C происходит потеря кристалличности структуры зольного материала. При повышении температуры с 800 до 1100°C не происходит значительных изменений аморфной структуры золы. При достижении 1200°C повышается степень кристалличности структуры благодаря образованию новых фаз, в частности, муллита и ZrO_2 .

Повышение температуры до 1200°C вызывает различные изменения в ИК-Фурье спектрах МНПВО (многократно нарушенного полного внутреннего отражения) образцов зольного материала угля (рис. 1).

В результате высокотемпературного воздействия происходит удаление адсорбированной воды, а также образуются новые фазы, что подтверждает увеличение кристалличности образцов. Полученные данные согласуются с исследованиями [2].

Дальнейшие исследования будут направлены на выяснение влияния температуры сжигания угля на количество ценных элементов, оставшихся в зольном материале.

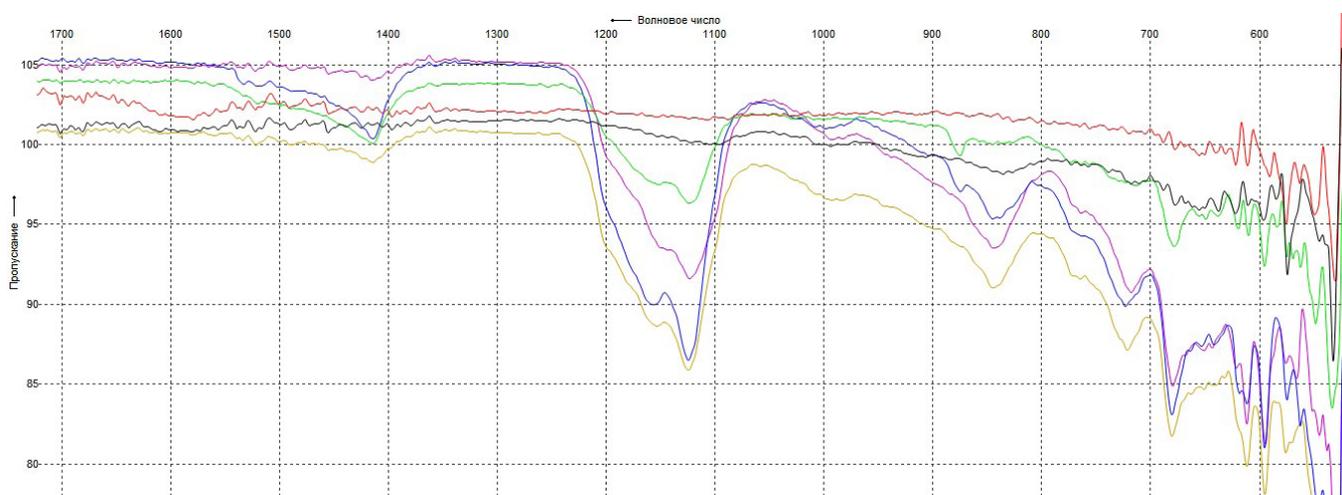


Рис. 1. Фрагмент ИК-Фурье спектров МНПВО образцов исходного угля (черный спектр) и зольного материала при температурах, °С: 800 (красный), 900 (зеленый), 1000 (синий), 1100 (коричневый), 1200 (фиолетовый)

Заключение

Исследование влияния температуры сжигания образцов угля Экибастузского угольного бассейна на изменение структуры зольного материала методами КР- и ИК-спектроскопии позволяет сделать прогноз, что золошлаковые отходы, полученные при более высокой температуре сжигания угля (1200°C), будут давать меньшую полноту извлечения ценных элементов из-за образования более трудновыщелачиваемых фаз, имеющих большую степень кристалличности (муллита и оксида циркония).

Благодарности

Авторы благодарят Д.Ф. Макалеева, предоставившего возможность проведения анализов образцов на рамановском анализаторе R532 с микроскопной

приставкой РамМикс M532 и его коллегу М.Н. Ханнанова (фирма EnSpectr) за получение данных и ценные советы, В.Н. Кравченко за помощь в приготовлении образцов, сотрудников фирмы «Элемент» и лабораторию ЭЖОН ИПКОН РАН за возможность проведения анализа на рентгеновских спектрометрах и сжигания образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпирт М. Я., Рашевский В. В. Микроэлементы горючих ископаемых (2010). – 384 с.
2. Katara S., Kabra S., Sharma A., Hada R., Rani A. International Research Journal of Pure & Applied Chemistry **3**(4), 299 (2013).

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПИРИТОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ И ГАЗОНЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Мороз Т. Н.¹, Беликова Г. И.², Горяйнов С. В.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

(E-mail: moroz@igm.nsc.ru)

²Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, 450077, Россия (E-mail: magm@ufaras.ru)

Пирит FeS_2 , дихалькогенид двухвалентного железа с кубической структурой, пр. гр. $Ra3 = T_h^6$, $z=4$, является наиболее распространенным из сульфидных минералов, структурно устойчивым к высоким температурам и давлениям. Это полупроводник с непрямой запрещенной зоной между занятыми и незанятыми состояниями, с ковалентными S-S и ионными Fe-S связями. Возможное использование пирита в качестве перспективного материала для солнечной энергетики как наиболее дешевого, наиболее распространенного и наиболее легкого в производстве мотивировало многие исследования его физико-химических свойств, в том числе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света при высоких давлениях и температурах [1, 2]. Эти исследования важны в определении роли железо-сульфидных систем в образовании и эволюции состава ядра Земли. Пирит встречается в различных геологических средах. Изучению природы органического материала и его роли в образовании графитизированного углерода и пирита в связи с отложениями золотосодержащих соединений посвящено много работ [3-5 и цитируемые в них статьи]. Происхождение углеродистых веществ (УВ) зависит от множества параметров, таких как температура, давление, каталитические примеси, литология вмещающих пород, время, тип углеродных и органических источников.

Метод неразрушающей спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света при исследовании различных модификаций углерода в макро-, микро- и нано-соединениях является одним из наиболее востребованных и традиционных в мировой практике [6]. Микро-КР спектроскопия позволяет исследовать углеродистые вещества (УВ) непосредственно в породе, что обусловило ее широкое применение в науках о Земле [5, 7]. Помимо КР спектроскопии, нами использовались методы дифрактометрии и электронной микроскопии. Были исследованы пириты и УВ из углеродсодержащих отложений Улуелгинско-Кудашмановской зоны Западного склона Южного Урала и из битумов асфальтитовой жилы Садкинского месторождения Бугурусланского района, Оренбургская область, Россия. КР спектры УВ

и минералов-примесей из черносланцевых пород показаны на рис. 1.

КР спектры пиритов и УВ из асфальтитовой жилы Садкинского нефтегазового месторождения показаны на рис. 2. Наиболее информативными параметрами КР спектра УВ являются положение и ширина полос графита G около 1580 см^{-1} и дефектных полос D1 – около 1350 см^{-1} и D2 – около 1620 см^{-1} . Характеристические полосы пирита в микро-КР спектрах наблюдаются при волновых числах 344 , 380 и 430 см^{-1} (обозначены как «P») на рис. 2) [8, 9].

Помимо УВ в микро и нано-шкале зафиксированы минералы и минеральные ассоциации, которые находятся в тесном срастании с УВ. Было показано, что углеродистое вещество в рудоносных черносланцевых отложениях Улуелгинско-Кудашмановской зоны представлено графитом, неоднородным по степени кристалличности и содержанию углерода с многочисленными вкраплениями кристаллического пирита, слюдистых и кварцевых частиц. Методами микро КР-спектроскопии и дифрактометрии в пирите из асфальтитовой жилы Садкинского месторождения

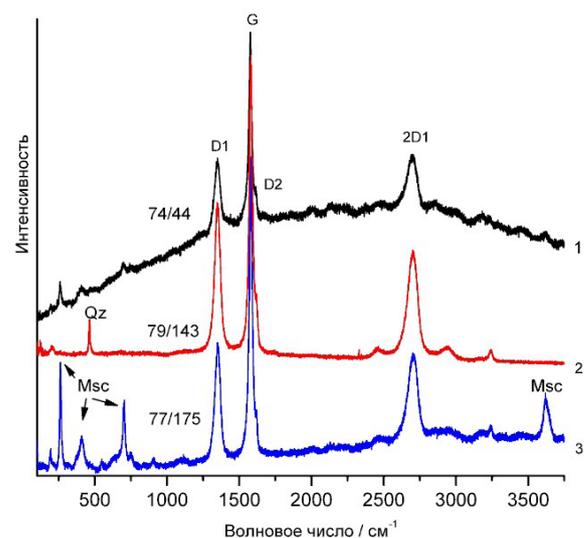


Рис. 1. Первый и второй порядок КР спектров УВ Улуелгинского разреза 74/44 (кривая 1) и Кудашмановского разреза 79-143 (кривая 2) и 77/175 (кривая 3). В ассоциации с УВ регистрируются мусковит (Msc) и кварц (Qz)

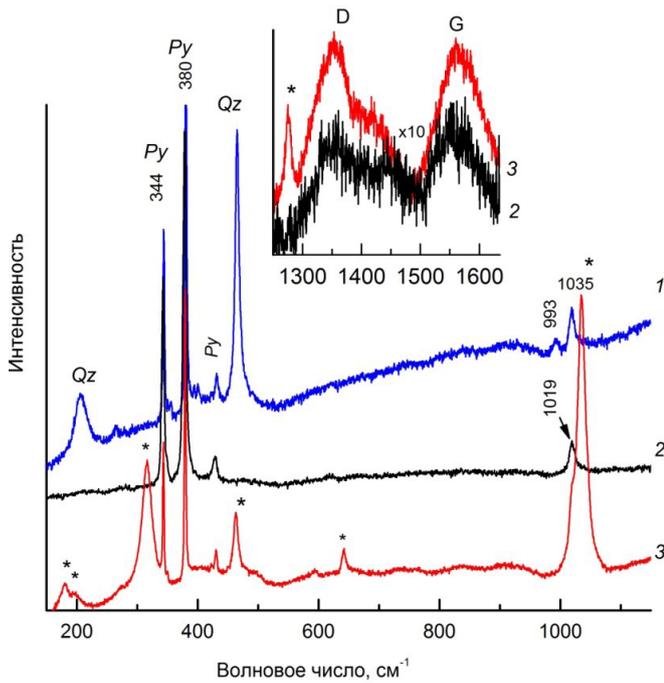


Рис. 2. КР спектры пиритов (кривые 1–3) и углеродистых веществ (УВ, кривые 2, 3 – вставка) из асфальтитов месторождения Садки Бугурусланского района Оренбургской области. *Py* – пирит, *Qz* – кварц, * – рансомит $\text{CuFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

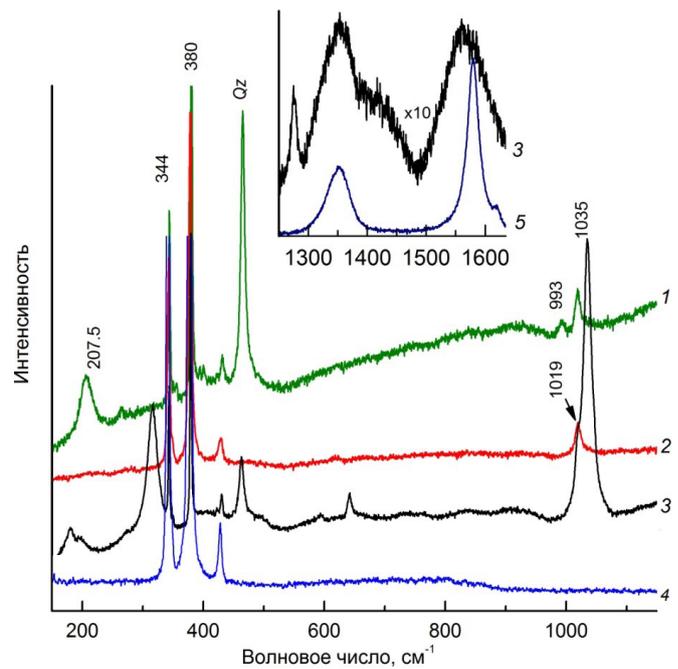


Рис. 3. КР спектры пиритов (кривые 1–3) и углеродистых веществ (УВ), (кривая 3 – вставка) из асфальтитов Садки Бугурусланского района Оренбургской области и черносланцевых пород (образец 77-175) Улуелгинско-Кудашмановской зоны, Башкирский мегантиклинорий, Южный Урал (пирит – кривая 4; на вставке – УВ, кривая 5)

установлены такие минералы примеси как кварц, марказит, рансомит, бразилианит.

Таким образом, ассоциирующим минералом как в образцах из черных сланцев, так и нефтегазовых выделений является кварц (рис. 1, кривая 2, рис. 2, рис. 3 кривые 1, 3). Характеристическим минералом для черносланцевых месторождений является мусковит (рис. 1, кривые 1, 3), который был зарегистрирован нами также в образцах золоторудных месторождений Сухой Лог, Сибирь и Маломыр, Амурская область, Россия [5]. В образцах из Садкинского нефтегазового месторождения обнаружена примесь фосфатного минерала – бразилианита $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. Наблюдаемая полоса с волновым числом 1019 см^{-1} бразилианита относится к симметричной валентной моде PO_4^{3-} связи (рис. 2, кривые 1, 2) [10]. Также зафиксирован КР спектр рансомита, $\text{CuFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полосы которого обозначены звездочкой (рис. 2, кривая 3) [11]. Фрагменты КР спектров углеродистых веществ битумоидного типа [12] в области основных полос графита и дефектных полос показаны на вставках рисунков 2, 3.

При исследовании рудообразующих процессов и построении генетических моделей рудообразования температура является ключевым параметром, и применение КР спектроскопии в качестве геотермометра углеродистых веществ в последние годы активно

используется [13–15]. Были выделены интервалы температур метаморфических преобразований: порядка $500\text{--}450^\circ\text{C}$ для черносланцевых пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны и около 360°C для асфальтитов Садкинского месторождения, что соответствует определению ассоциирующих минералов и подтверждено термодинамическими расчетами.

Определены характеристические параметры КР спектров УВ. Было показано, что пирит из асфальтитовой жилы Садкинского месторождения отличается несовершенством структуры, нестехиометричен, содержит краевые и винтовые дислокации дефектов, имеет микропримеси многих элементов, что указывает на меняющиеся условия роста кристаллов.

Работа выполнена частично в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kleppe A. K., Jephcoat A. P. *Mineral. Magazine* **68**, 433 (2004).
2. Yuan X., Zheng H. *Mineral. Magazine* **79**, 1 (2015).
3. Wu Y.-F., Evans K., Fisher L. A. et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **276**, 345 (2020).
4. Majumdar S., Singh S., Ranjan Sahoo P. *Ore Geol. Reviews* **124**, 103584 (2020).
5. Moroz T. N., Ponomarchuk V. A., Goryainov S. V.

- et al. *Journ. Raman Spectr.* **46**, 959 (2015).
6. Ferrari A., Robertson J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 24779 (2004).
 7. Moroz T. N., Edwards H. G. M., Ponomarchuk V. A. et al. *J. Raman Spectr.* **51**, 1885 (2020).
 8. Bryant R. N., Pasteris J. D., Fike D. A. *Applied Spectrosc.* **72**, 37 (2018).
 9. Vogt H., Chattopadhyay T., Stolz H. J. *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 869 (1983).
 10. Frost R. L., Xi Yu. *Journ. Molecular Structure* **1010**, 179 (2012).
 11. Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. In *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Ed. Armbruster T., Danisi R. M. (2015). – P. 1.
 12. Zhang W., Jiang S., Hardacre C., Goodrich P. et al. *J. Analytical methods in chemistry* **2015**, 306874 (2015).
 13. Beyssac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J. N. *Journ. Metamorphic Geol.* **20**, 859 (2002).
 14. Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., et al. *J. Metamorphic Geology* **28**, 895 (2010).
 15. Beyssac O., Lazzeri M. In *Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage*, EMU Notes in Mineralogy. Ed. Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (2012). – P. 415.

ПРИМЕНЕНИЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ КЕРНА ПЕЧИ АЧЕСОНА

Находнова А. В., Самойлов В. М., Фатеева М. А., Гончарова Н. Н.

АО «НИИГрафит», Москва, 111524, Россия (E-mail: AVNakhodnova@rosatom.ru)

Для контроля температурного поля керна печи Ачесона методом рамановской спектроскопии при графитации заготовок электрощёточных блоков, специально были изготовлены калибровочные образцы, представляющие собой нити углеродного волокна на основе ПАН марки UMT 45-12К-EP длиной 2 см,

прошедшие термообработку в диапазоне температур 1050–2900°C в модернизированной печи Таммана, в атмосфере инертного газа (аргона), выдержка при заданной температуре составляла 1 час. Перечень калибровочных образцов с указанием температуры обработки представлен в таблице 1.

Таблица 1. Температура обработки и параметр I_D/I_G образцов-свидетелей

№ п/п	Т обраб., °C	I_D/I_G	№ п/п	Т обраб., °C	I_D/I_G	№ п/п	Т обраб., °C	I_D/I_G
1	1110	2.162	9	1750	0.979	17	2230	0.550
2	1230	2.090	10	1800	0.927	18	2480	0.351
3	1300	1.966	11	1850	0.829	19	2590	0.306
4	1350	1.901	12	1900	0.843	20	2600	0.245
5	1470	1.547	13	1960	0.768	21	2670	0.280
6	1540	1.270	14	2000	0.763	22	2680	0.317
7	1600	1.203	15	2050	0.673	23	2730	0.251
8	1660	1.096	16	2070	0.664	24	2900	0.199

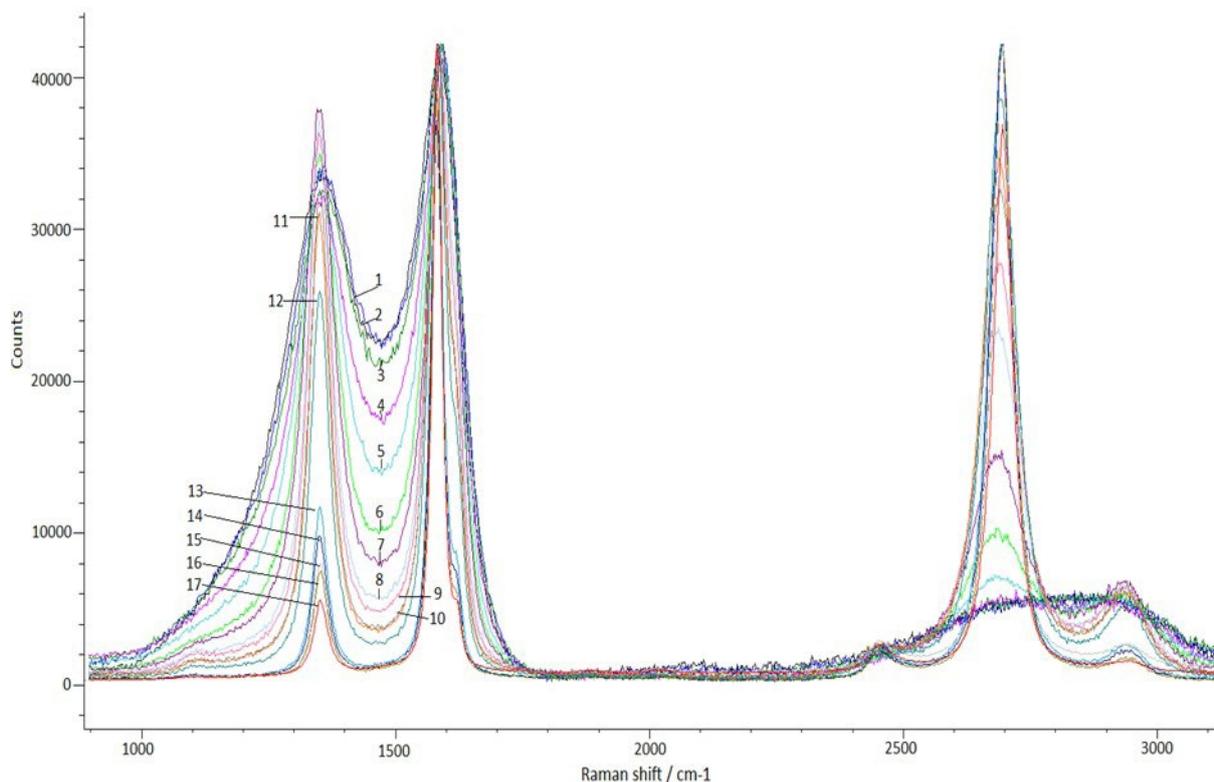


Рис. 1. Рамановские спектры калибровочных образцов, перечисленных в таблице 1

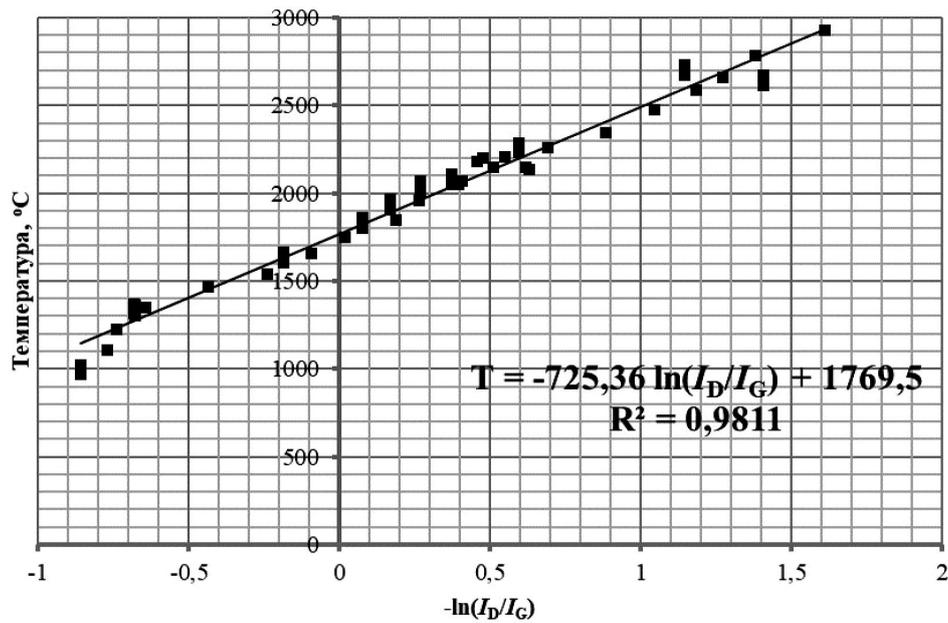


Рис. 2. Зависимость параметра I_D/I_G от температуры обработки калибровочных образцов

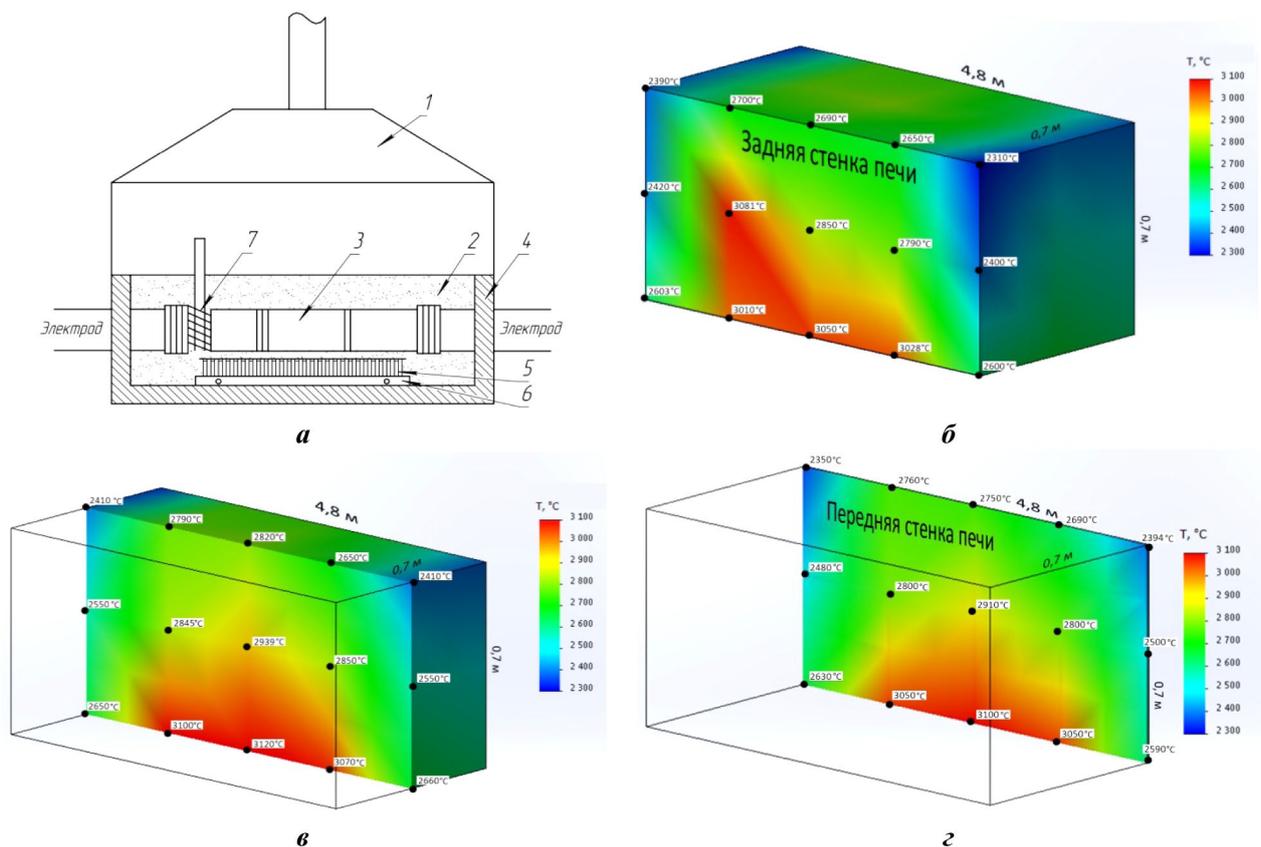


Рис. 3. Определение эффективной температуры обработки заготовок при графитации в печи Ачесона: (а) схема печи графитации; (б-г) результаты реконструкции распределения температурных полей в продольных сечениях печи Ачесона

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700–3000 см^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной

накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel. Измерения проводили на поверхности отдельных филаментов калибровочных образцов.

Зарегистрированные спектры приведены на рис. 1. Рассчитанный показатель I_D/I_G приведен в табл. 1.

На основании полученных данных была построена зависимость параметра I_D/I_G от температуры обработки (см. рис. 2) и получено уравнение для определения температуры обработки углеродных материалов в интервале температур 1600–2800°C методом рамановской спектроскопии при помощи образцов-свидетелей:

$$T = -725.36 \ln(I_D/I_G) + 1769.5 \quad (1)$$

Контролируемый процесс графитации заготовок электрощётчных блоков проводили в порошковой пересыпке (сажа), путем прямого пропускания переменного тока. При правильном ведении процесса максимальная температура реализуется в центре керна печи, где и располагаются заготовки обрабатываемого материала. При неправильном ведении процесса, например, из-за плохо сложенного керна, или из-за использования пересыпки с пониженным сопротивлением, ток может пойти через пересыпку, в результате чего максимальная температура будет достигнута не в керна, а на его периферии или резко возрастет на отдельных участках керна.

Индикаторные образцы-свидетели в тиглях размещали в центре керна и по периферии загрузки в ко-

личестве 15 штук. Требуемая температура составляла 2800–3000°C. После прохождения контролируемого процесса графитации, тигли с образцами-свидетелями выгружали из печи и передавали на исследование методом рамановской спектроскопии. Для расчетов «эффективной» температуры термической обработки (ТТО) в различных точках печи Ачесона использовали уравнение (1).

На рис. 3 приведена схема печи графитации, результаты замеров «эффективной» ТТО в различных точках печи и приведены результаты реконструкции распределения температурных полей в продольных сечениях печи Ачесона.

Эксперимент показал, что максимальные температуры обработки достигаются в нижней части керна. Это связано с более низким электрическим сопротивлением в нижней части керна из-за давления массы керна на пересыпку и, как следствие, более низким контактным сопротивлением.

Полученные результаты позволили уточнить градиент температур по объёму керна, что является ценной информацией для корректировки технологического процесса с целью получения качественных электрощётчных блоков.

ДЕГРАДАЦИЯ $\text{Li}_{3.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МОЩНОСТЬЮ 0.09–4.9 мВт

Никифоров А. Н.¹, Nasara R. N.², Govindarajan K.³, Lin S.- K.³, Пелегов Д. В.¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия

(E-mails: alexs-nik99@mail.ru, dmitry.pelegov@urfu.ru)

²Kyoto University, Kyoto, 615-8510, Japan (E-mail: nasara.ralphnicolai.3s@kyoto-u.ac.jp)

³National Cheng Kung University, Tainan City, 70101, Taiwan

(E-mails: kavigovindh01@gmail.com, linsk@mail.ncku.edu.tw)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света зачастую рассматривается как неразрушающий метод исследования структуры, и вопросам взаимодействия лазерного излучения с объектом исследования не всегда уделяется должное внимание. Особенно хорошо это заметно для тех публикаций, где этот метод является вспомогательным и используется для подтверждения целевой фазы. Объектом данного исследования является титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), который используется как анодный материал литиевых аккумуляторов. Можно найти большое число публикаций со спектрами LTO, но в большинстве

своём такие исследования проводятся специалистами в области химии твердого тела и электрохимии, и поэтому вопрос влияния лазерного излучения на исследуемый материал в этих работах, как правило, не рассматривается. Дополнительную сложность представляет тот факт, что исследуемый объект представляет собой порошки с частицами субмикронного размера и поэтому геометрия взаимодействия лазерного излучения с веществом довольно сложна.

Отсутствие публикаций по теме деградации LTO под действием лазерного излучения отчасти вызвано тем, что этот материал имеет структуру шпинели

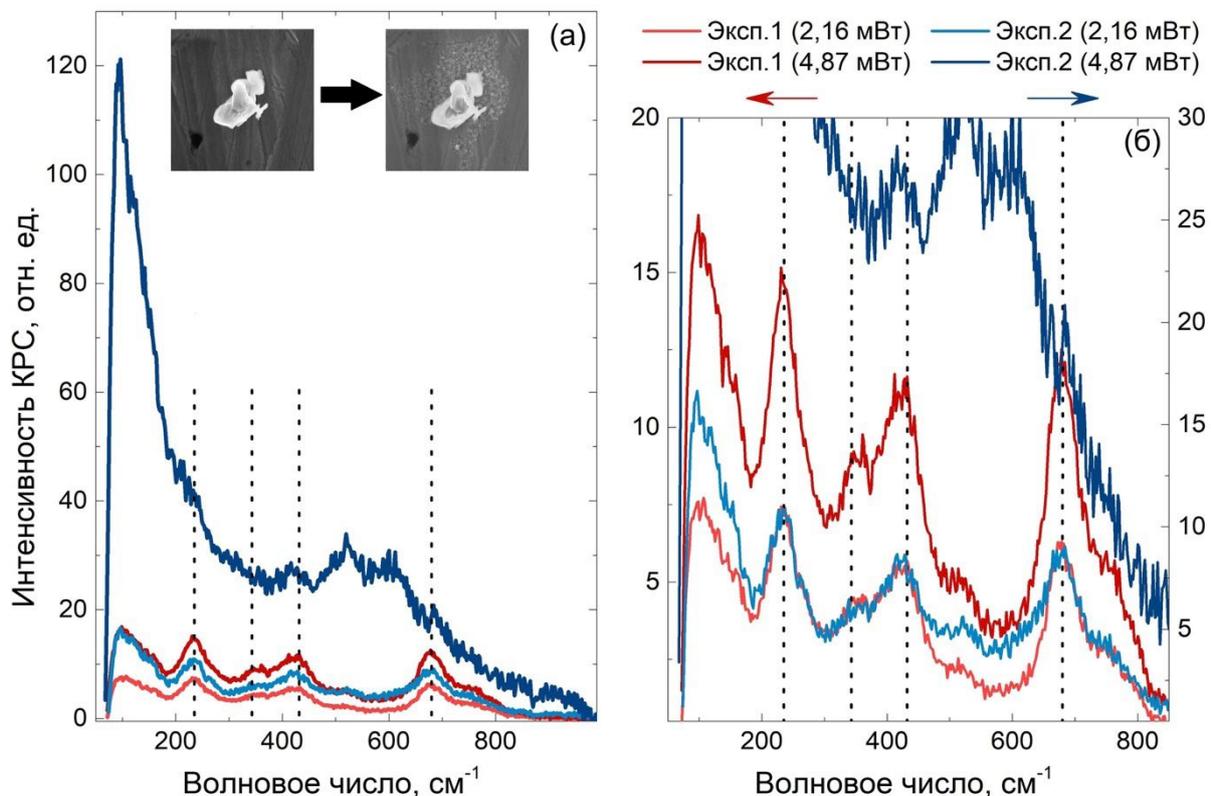


Рис. 1. Изменение спектров КРС и морфологии частицы $\text{Li}_{3.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ под действием лазерного излучения. Разница во времени между первым (Эксп. 1) и вторым (Эксп. 2) измерениями составила около двух месяцев. Хотя во время первого эксперимента декомпозиция не наблюдалась (спектры КРС красного цвета), воздействие лазерного излучения ускорило медленные деградационные процессы, и при повторном измерении аналогичное по мощности воздействие вызвало не только быструю деградацию частицы, но и частичную абляцию (вставка на рис. 1а). Пунктирными линиями обозначены положения характеристических пиков LTO

$\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}]_2\text{O}_4$, устойчивую к разного вида воздействиям. Однако чистый ЛТО имеет крайне низкую электронную проводимость (10^{-8} – 10^{-13} См/см) и в качестве решения, альтернативного синтезу наноразмерных порошков, предлагается его допирование для создания дополнительных центров проводимости в объеме материала. В данной работе представлены результаты исследования эффектов воздействия лазерного излучения с длиной волны 633 нм и различной мощностью с частицами $\text{Li}_{3,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

В качестве основного подхода было использовано измерение спектров КРС отдельных частиц, осажденных на КРС-нейтральную подложку (медная пластина). Нанесенные на пластину метки позволяли проведение изучения одних и тех же частиц разными методами (спектроскопия КРС и сканирующая электронная микроскопия), а также измерение спектров КРС через

значительные интервалы времени. Сравнение спектров, измеренных при разных значениях мощности возбуждающего лазерного излучения, для разных частиц позволило предложить физико-химическую модель деградации допированного ЛТО с фазовыми переходом типа «порядок-беспорядок». При протекании быстрых процессов, индуцированный фазовый переход сопровождался лазерной абляцией образца с переосаждением наночастиц, но с сохранением формы частицы, испытавшей фазовый переход (рис. 1). Помимо деградационных процессов, был продемонстрирован эффект переосаждения углерода даже для образцов, не содержащих проводящего углеродного покрытия.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEUZ-2020-0054.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА УПОРЯДОЧЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОТКРЫТОЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тахтин В. Ю., Пономарева Д. В., Зейналова С. З., Тимощук Е. И.

АО «НИИГрафит», Москва, 111524, Россия (E-mails: takhtin-v@yandex.ru, DV Ponomareva@rosatom.ru, SZZeynalova@rosatom.ru, EITimoschuk@rosatom.ru)

Пористые материалы на основе углерода находят широкое применение в различных областях промышленности, в том числе могут выступать в качестве альтернативы биологическим и синтетическим скаффолдам в хирургии [1]. Отсутствие токсичности и физико-механические характеристики, сопоставимые с характеристиками трабекулярной костной ткани, делают эти пористые углеродные материалы конкурентами привычным металлическим имплантатам.

Сочетание высоких пористости и прочности является важным для данных материалов, и напрямую зависит от упорядоченности структуры исходного материала. Кроме того, для увеличения остеоиндуктивности предполагается нанесение биоактивного покрытия, позволяющего сокращать срок реабилитации пациента.

В настоящий момент в АО «НИИГрафит» ведутся работы по разработке остеопластических материалов на основе стеклоуглеродных высокопористых открытоячейстых материалов, в том числе по повышению их прочностных характеристик. Было изучено влияние состава газовой среды (восстановительная – летучие полимерного связующего, или инертная – аргон и/или азот) карбонизации, а также покрытие пироуглеродом (разложение метана) на структурные и прочностные характеристики получаемых материалов. Фотографии

микроструктуры образцов, полученных на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM-3000, стеклоуглеродных высокопористых открытоячейстых материалов после проведения термообработок приведены на рисунке 1.

Как видно из рис. 1, структура получаемых материалов является открытоячейстой, однако у материала, карбонизованного в восстановительной среде, наблюдаются незначительные дефекты.

Для оценки упорядоченности структуры применяли метод рамановской спектроскопии. Спектры были получены с помощью рамановского спектрометра InVia Reflex (Renishaw), оснащенного конфокальным микроскопом, диодным лазером Nd:YAG с длиной волны 532 нм. Данные собирались при комнатной температуре с объективом $\times 100$, накапливались с временем экспозиции 10 с и 20 повторениями в спектральном диапазоне между 200 и 3400 см^{-1} . Для каждого образца комбинационное рассеяние измерялось в разных местах, чтобы убедиться, что материал однороден и собранные спектры дают репрезентативную структурную информацию об объемном материале.

Спектр комбинационного рассеяния (рис. 2) образцов высокопористых открытоячейстых материалов содержит 2 основных пика первого порядка между 1100 и 1800 см^{-1} (рис. 3а), которые являются

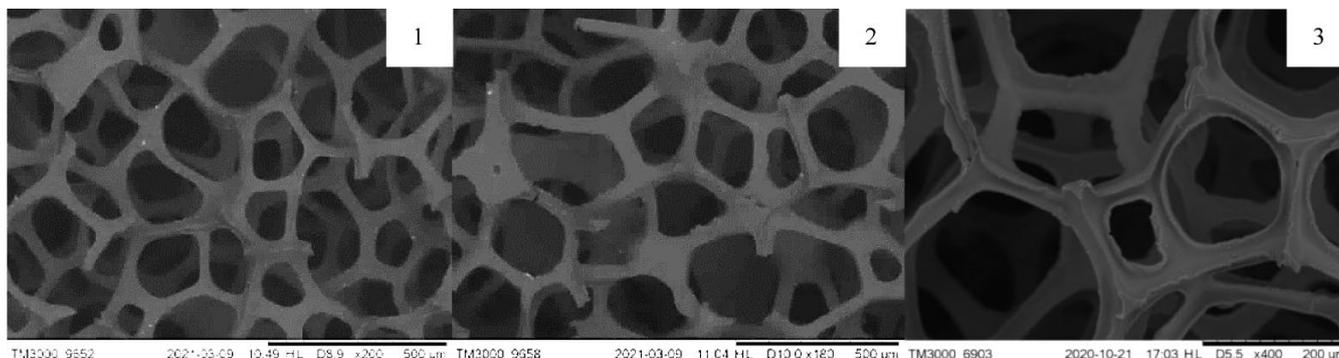


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов высокопористых открытоячейстых материалов: 1 – образец, карбонизованный в инертной среде, 2 – образец, карбонизованный в восстановительной среде, 3 – образец, карбонизованный в инертной среде и дополнительно пироуплотненный

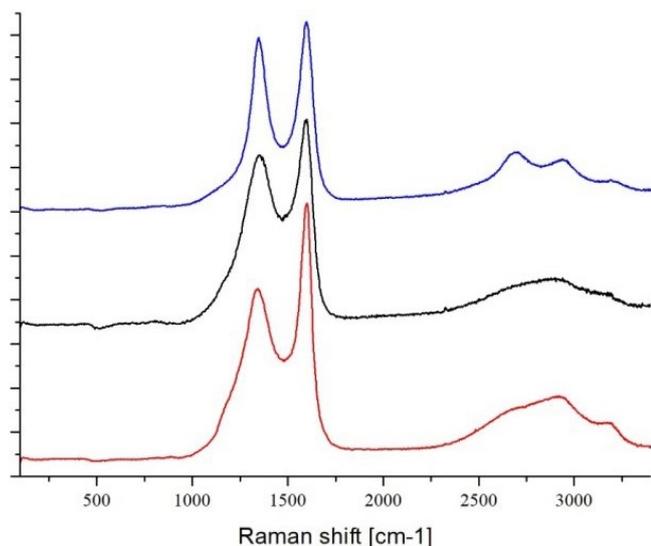


Рис. 2. Рамановские спектры образцов высокопористых открытоячеистых материалов:

1 – образец, прошедший карбонизацию в инертной среде и дополнительно пироуплотненный, 2 – образец, прошедший карбонизацию в инертной среде, 3 – образец, прошедший карбонизацию в восстановительной среде

характерными для графитовых материалов, и пики второго порядка между 2200 и 3200 cm^{-1} (рис. 3б) [2]. Пик около 1600 cm^{-1} называется полосой G, соответствующей графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} и определяется колебаниями атомов углерода в sp^2 -гибридации в плоскости графеновых слоёв. Пик около 1350 cm^{-1} называется полосой D и соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} и ассоциируется с дефектностью в графеновых плоскостях, при этом данный пик не наблюдается в монокристаллическом «идеальном» бездефектном графите.

Как наблюдается из приведенных спектров на рис. 2 и 3, интенсивность пика G для углеродных пен, обработанных в инертной и восстановительной среде, находится на одном уровне, при этом интенсивность пика D выше для образца, обработанного в восстановительной среде. Касательно спектра углеродной пены с пироуглеродным покрытием, интенсивность пика D находится на одном уровне с образцом, обработанным в инертной среде, а интенсивность пика G ниже, чем для обоих образцов, при этом форма D пика заостряется.

Соотношение интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G) применяется для вычисления усредненного размера графитовых доменов (L_a) для графитовых материалов в соответствии с предложенным [3] соотношением, однако данное соотношение не подходит для аморфных и разориентированных углеродных материалов, к которым относится стеклоуглерод. В работе [4] было показано, что рост пика D для подобных (аморфных) углеродных материалов наоборот указывает на упорядоченность структуры и предложено соотношение: $I_D/I_G \sim L_a^{-2}$ для материалов с L_a ниже 25 нм. Как было подтверждено в работе [5], в которой проводилось исследование структуры стеклоуглерода с различной температурой термообработки (от 600 до 2500°C), более разупорядоченные и мелкие кристаллиты углерода переходят во время термообработки в менее дефектные, лучше организованные и большие «упаковки» слоев графена, и отношение I_D/I_G увеличивается с увеличением температуры.

Данные по соотношению интенсивностей пиков D и G и размеру L_a для образцов, прошедших термообработку в инертной и восстановительной среде,

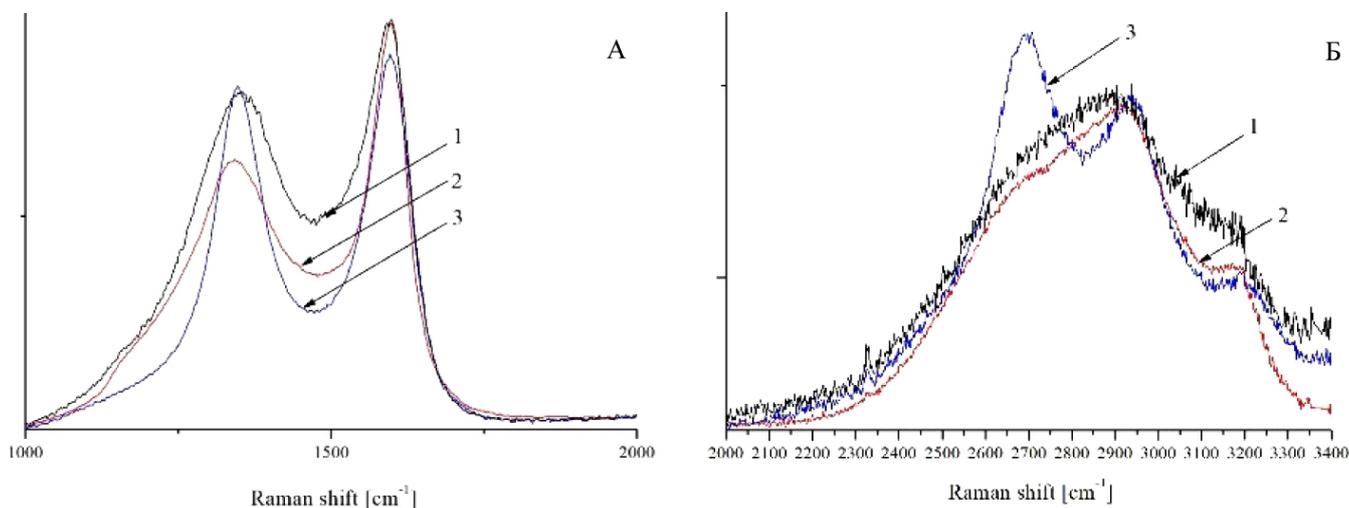


Рис. 3. Пики первого (а) и второго (б) порядка: 1 – образец прошедший карбонизацию в инертной среде, 2 – образец прошедший карбонизацию в восстановительной среде, 3 – образец прошедший карбонизацию в инертной среде и пироуплотнение

Таблица 1. Соотношение пиков интенсивности в зависимости от условий карбонизации

Среда	I_D/I_G	L_a	Прочность на сжатие, МПа
Инертная	0.8298592	0.910966	0.27
Восстановительная	0.6872841	0.829026	0.57
Инертная + пироуплотнение	1.0519942	1.025668	1.16

а также их прочность на сжатие, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что более упорядоченным является образец, карбонизованный в инертной атмосфере, при этом образец с пиропокрытием является менее дефектным с большим размером кристаллитов.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при проведении термообработки в инертной среде материал обладает более упорядоченной структурой, при этом прочность на сжатие возрастает с 0.27 до 0.57 МПа, также дополнительное нанесение покрытия на основе пироуглерода на материал, прошедший термообработку в инертной среде, позволяет достичь прочности на сжатие 1.16 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yochinari M., Atsuzaka K., Kitazawa Y., Inoue T. et al. *Biomedical Research* **24**(4), 195–203 (2003).
2. Da Silva R. S. R., Oishi S. S., Botelho E. C., Ferreira N. G. *Diamond and Related Materials*. 107730 (2020).
3. Tuinstra F., Koenig J. L. *The Journal of Chemical Physics* **53**(3), 1126–1130 (1970).
4. Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S. *Nano Letters*. **6**(12), 2667–2673 (2006).
5. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D. et al. *Journal of Materials Science* **53**, 3509–3523 (2018).

СКАНИРУЮЩАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОМЕТРОВОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

Быков В. А.^{1,2}, Быков Ан. В.¹, Быков А. А.¹, Котов В. В.¹, Леесмент С. И.¹, Поляков В. В.¹, Тимофеев С. В.¹

¹НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Москва, 124482, Россия (E-mail: vbykov@ntmdt-si.com)

²МФТИ, Москва, 115184, Россия

В настоящее время методами сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии возможно измерять целый ряд физических свойств поверхностных структур.

Для реализации этих возможностей разработаны специальные системы, позволяющие одновременно работать в режимах атомной силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской), люминесцентной спектроскопии, безапертурной ближнепольной микроскопии с возможностью визуализации распределения модулированного вибрирующим зондом рассеянного излучения в видимом, ИК и терагерцовом диапазонах длин волн с разрешением до 10 нм.

Сканирующая многофункциональная спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская) в комбинации с АСМ

Для реализации этой идеи с конца 90-х годов нашей группой компаний были предприняты разработки соответствующих систем – были созданы приборы линии СЗМ СПЕКТРА, включающие как атомно-силовую, так и сканирующую Рамановскую и люминесцентную спектроскопию. Разработка зондов со специальными покрытиями, способными концентрировать оптические плазмоны, позволило создать приборы на основе эффекта гигантского усиления Рамановского рассеяния – создать методы Tip Enhanced Raman Scatterings (TERS).

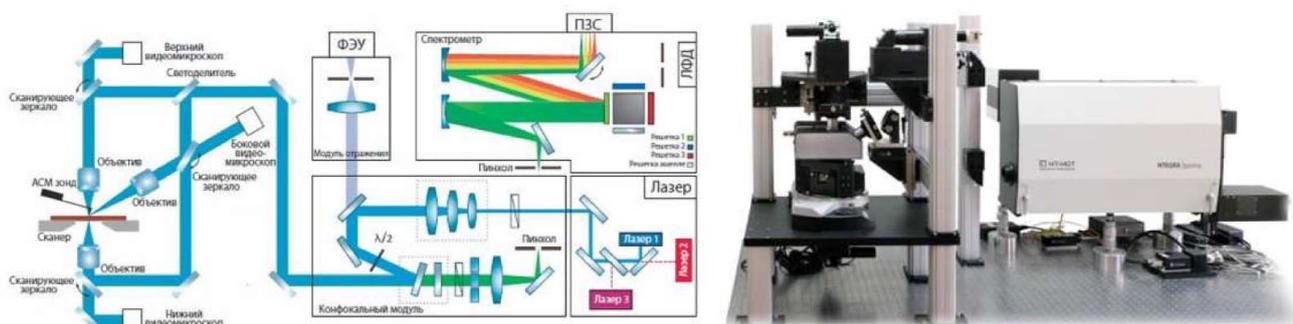


Рис. 1. Схемы и фотография системы ИНТЕГРА-СПЕКТРА II

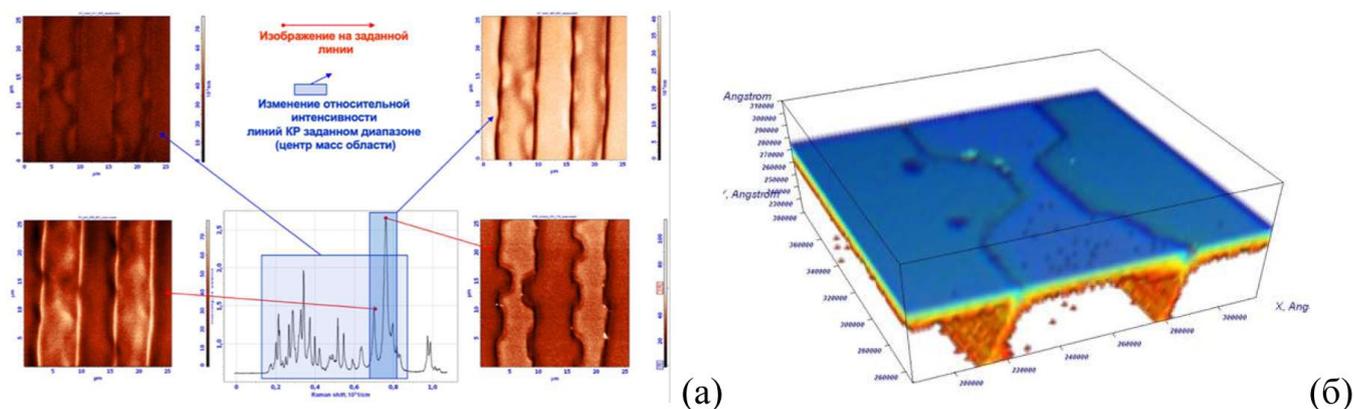


Рис. 2. Конфокальная Рамановская спектроскопия титанилфосфата калия (KTiOPO_4) на глубине 500 нм от поверхности образца (а) и конфокальное изображение относительного изменения интенсивности спектра КР в диапазоне 660–740 см^{-1} (б)

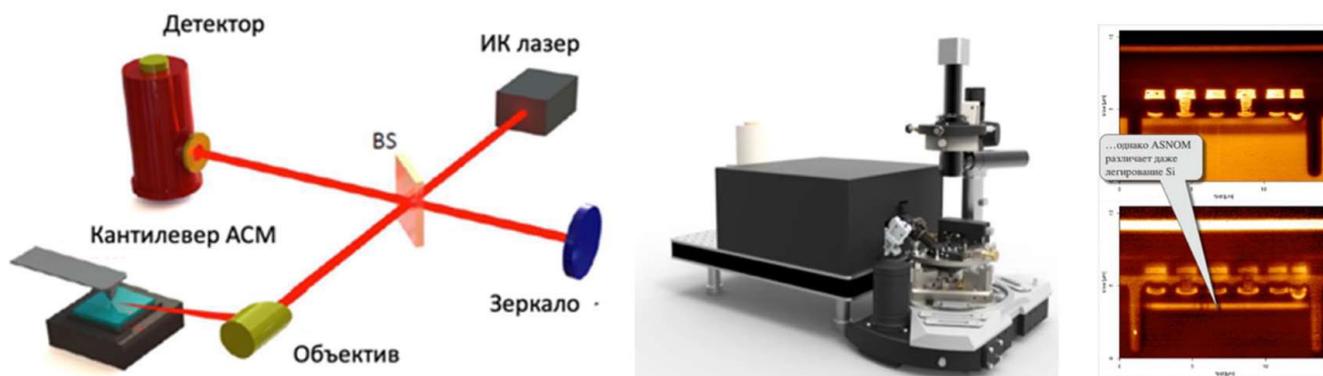


Рис. 3. Принципиальная схема и фотография прибора ИНТЕГРА-ИК

На рис. 1 изображена общая схема и фотография системы ИНТЕГРА-СПЕКТРА II разработки 2015–2020 года.

Новая оптическая схема состоит из трех независимых каналов возбуждения образца: сверху, сбоку и снизу. Каждый канал реализован в виде независимого модуля (рис. 2). Диапазон длины волны возбуждения – от 325 нм до 1064 нм. Автоматизированная юстировка оптической системы АСМ сводит к минимуму действия пользователя по её настройке. Спектрометр может быть снабжен различными детекторами – ФЭУ, ЛФД, ПЗС. Рэлеевское и Рамановское изображения могут быть получены одновременно.

Методика информативна для изучения, в том числе, сегнетоэлектриков, предельно тонких углеродных материалов – графенов, углеродных нанотрубок, слоистых полупроводников, а также квантовых точек, нанопроволок и других материалов, активных в комбинационном рассеянии.

Сканирующая ближнепольная микроскопия

Регистрируется модулированное вибрирующим, как правило на первой резонансной частоте канти-

левера, рассеянное лазерное излучение. Разрешение при этом определяется радиусом кривизны зонда, а интенсивность рассеянного излучения зависит от поляризуемости поверхностных структур, диэлектрической проницаемости, неупругого взаимодействия с поверхностными структурами образца.

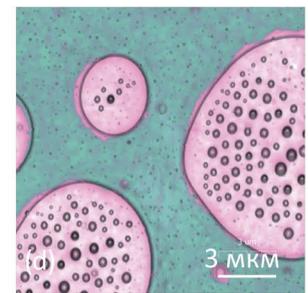
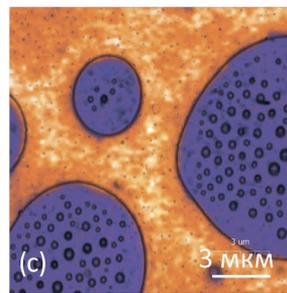
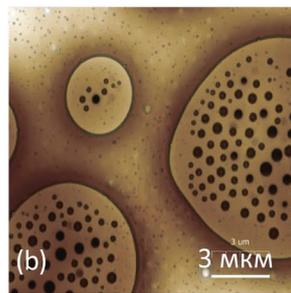
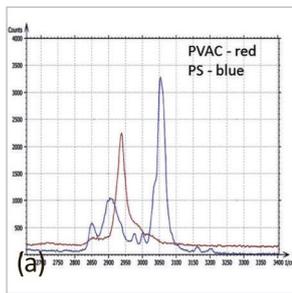
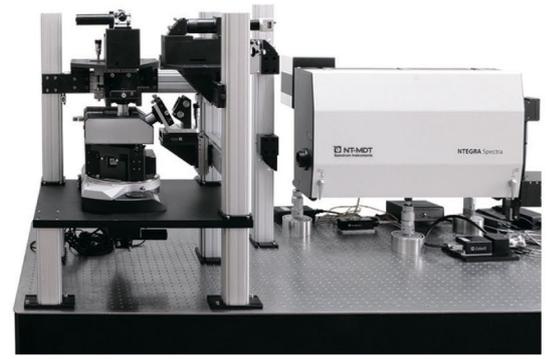
На рис. 3 приведена принципиальная схема и фотография прибора ИНТЕГРА-ИК. Система может работать в спектральном диапазоне 3–12 мкм в зависимости от используемого лазера. Наиболее интересны перестраиваемые каскадные лазеры, но для исследований полупроводниковых структур можно использовать и гораздо более дешевый CO_2 лазер, имеющий небольшой диапазон перестройки (9.4–10.6 мкм). На рис. 3 приведены результаты исследования скола транзистора.

Следует отметить, что методами безапертурной СБОМ можно регистрировать как изменения уровня легирования, так и распределение химических функциональных групп – при использовании перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона.

NTEGRA Spectra II

Многофункциональная автоматизированная система для АСМ-Раман, СБОМ и TERS исследований

- Автоматизированный АСМ высокого разрешения
- Конструктивные решения, оптимизированные для TERS измерений: оптический доступ сверху, снизу и сбоку
- Модульная оптическая система позволяет реализовать любую конфигурацию возбуждения и сбора оптического отклика
- Автоматизированная настройка системы лазер-зонд-фотодиод
- Простая смена длины волны источника излучения оптической системы АСМ
- Легкая и точная настройка объективов
- Сохранность TERS зондов при картировании благодаря использованию HybriD Mode™

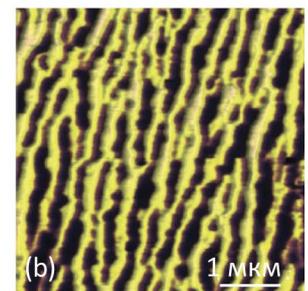
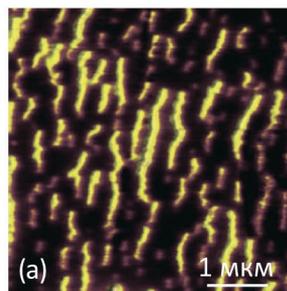
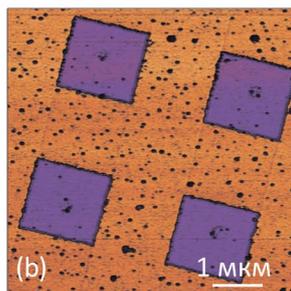
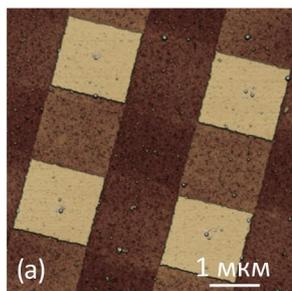
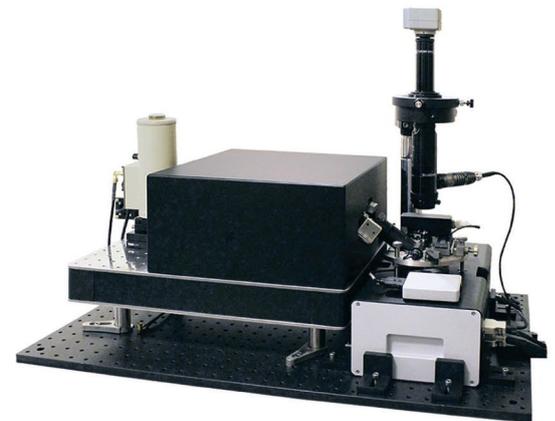


(a) Рамановские спектры поливинилацетата (PVAC) и полистирена (PS), (b) изображение рельефа пленки PS/PVAC. (c)-(d) Рамановские карты полос PVAC и PS

NTEGRA nano IR

Инфракрасная микроскопия и спектроскопия с нанометровым пространственным разрешением

- Рассеивающая ближнепольная оптическая микроскопия (s-SNOM) в видимом, инфракрасном (ИК) и ТГц диапазонах
- Низкий дрейф и высокая стабильность системы
- Универсальный исследовательский АСМ с полным набором самых современных методов исследования морфологии, наномеханических, электрических и магнитных свойств образца, включая методы прыжковой микроскопии (HybriD Mode™)
- Интеллектуальная система ScanTronic™ обеспечивает оптимальную для получения s-SNOM контрастов настройку режима взаимодействия зонда и образца



Рельеф (a) и p-СБОМ амплитуда (b) решетки Si/SiO₂

Наложенные на рельеф изображения контрастов отражения при 55 °C (a) и при 67 °C (b), λ= 10.6 мкм. Образец представлен prof. Liu (Stony Brook University, New York, USA)



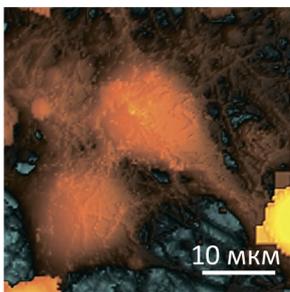
NTEGRA Marlin

Новейшая система АСМ-Раман-СМИП для биологических исследований

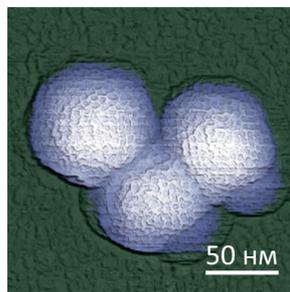
- Высокоскоростная сканирующая микроскопия ионной проводимости
- Бесконтактное исследование живых клеток в естественной физиологической среде
- Измерение механических свойств в широком диапазоне жесткостей
- Patch-clamp измерения с нанометровой локализацией
- Комбинация с оптическими методиками



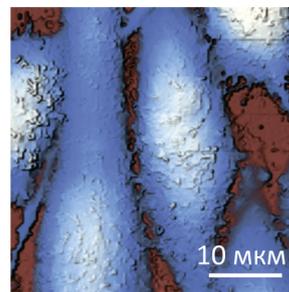
Проект реализуется при содействии Фонда содействия инновациям



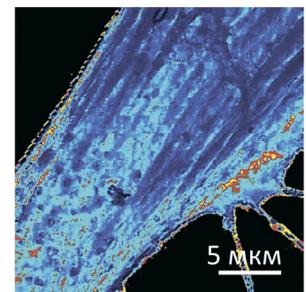
СМИП-изображение живого нейрона из гиппокампа мыши



АСМ-изображение частиц риновируса



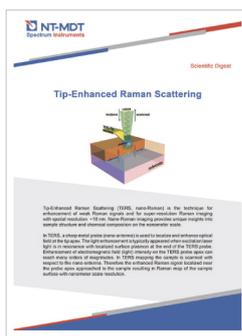
СМИП-изображение клеток карциномы РС3 предстательной железы человека



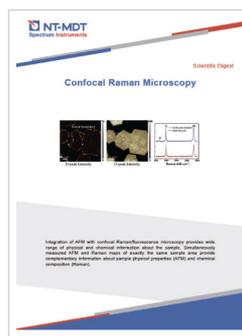
СМИП карта модуля упругости живого фибробласта. E=2 Pa..3,4 МПа

Дайджесты научных статей

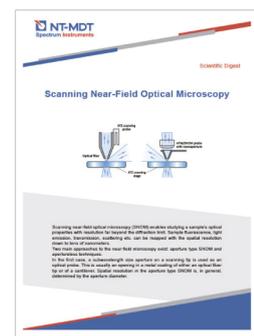
Tip-Enhanced Raman Spectroscopy



Confocal Raman Microscopy



Scanning Near-Field Optical Microscopy



Контакты

Центральный офис: 4460, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4922, д. 4 стр. 3, 3 этаж
Телефон: + 7 (499) 110-2050
E-mail: info@ntmdt-si.ru



HORIBA
Scientific



РАМАНОВСКИЙ МИКРОСКОП
LabRAM Soleil



РЕВОЛЮЦИЯ В КАРТИРОВАНИИ

Запатентованная технология SmartSampling™
в 100 раз увеличивает скорость получения
изображений без потери высокого
пространственного разрешения

nea!spec

see the nanoworld



Баварская команда **NeaSpec** (принадлежит компании Attocube systems AG) является ведущим производителем оборудования для ближнепольной микроскопии и спектроскопии. NeaSpec владеет рядом передовых запатентованных технологий в ближнепольной оптике, позволяющих достигать в микроскопических исследованиях рекордного латерального разрешения в очень широком спектре длин волн излучения VIS-NIR-THz. Удобная модульная конструкция позволяет с легкостью интегрировать в приборы NeaSpec дополнительные технические средства, такие как криостаты, боксы для контроля атмосферы, блоки активной виброзащиты. Инструменты NeaSpec успешно работают не только в множестве лабораторных экспериментов, но и на ряде современных синхротронных станций.

Рамановская визуализация следующего поколения



Линейка рамановских систем для различных областей применения

Рамановская спектроскопия позволяет получать спектрохимические и структурные изображения для лучшей характеристики анализируемых материалов. Вы можете определить:

- присутствие специфических материалов или свойств
- присутствие неизвестных материалов
- вариации в свойствах материала (кристалличность или стресс)
- распределение материалов или свойств
- размер частиц или доменов
- состав и толщину слоистых материалов, в диапазоне от микронов до миллиметров
- относительные количественные характеристики материалов или свойств

Renishaw имеет многолетний опыт в разработке специализированных рамановских систем, дающих надежные результаты даже для самых сложных объектов.

Узнайте больше www.renishaw.ru/raman



Рамановские микроскопы и спектрометры Комбинированные АСМ/Раман системы



Рамановские микроскопы и спектрометры серии Confotec

- Одновременный многофункциональный анализ:
 - Рамановские измерения;
 - люминесцентные измерения;
 - трехмерные (3D) Рамановские конфокальные измерения;
 - информация о спектральных и поляризационных свойствах образцов.
- Пространственное разрешение:
 - горизонтальное до 200 нм;
 - осевое до 500 нм.
- Широкий спектральный диапазон:
 - 785 нм: спектральный диапазон 50 — 3700 см^{-1} ;
 - 633 нм: спектральный диапазон 60 — 6700 см^{-1} ;
 - 488 нм: спектральный диапазон 150 — 10000 см^{-1} .
- Быстрое сканирование (1000 x 1000 точек за 3 секунды)
- Специальный блочный монохроматор-спектрограф с уникальными характеристиками:
 - спектральное разрешение до 0.006 нм;
 - астигматизм менее 5 мкм.
- Возможность использования инвертированных (inverted) и прямых (upright) микроскопов.
- Поляризационные измерения. Высокая чувствительность при низкой мощности лазерного возбуждения (от мкВт до мВт).
- Полностью автоматизированное управление всеми устройствами системы.
- Отсутствие оптических волокон, ухудшающих оптические параметры (пропускание, волновой фронт, поляризацию).
- Полная совместимость с АСМ системами
- Зондово усиленный раман (TERS)
- Одновременное использование до 5-ти лазеров, полная автоматизация.



Научное издание

**7-й Урало-Сибирский семинар
«Спектроскопия комбинационного рассеяния света»**

Материалы семинара

Ответственный редактор: Киселёва Д. В.

ISBN 978-5-94332-125-2



Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15.
www.igg.uran.ru