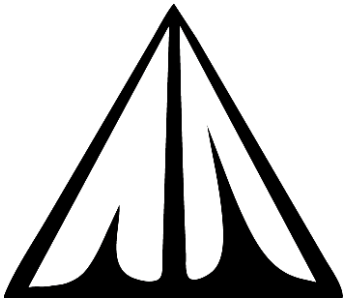
ГРУППА КОМПАНИЙ НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

FIBERTOOL ГРУППА КОМПАНИЙ

"НАУКА" Центр Технического Сопровождения



Пятый «Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света»

Новосибирск
28-30 сентября 2015

Основной задачей «Сибирского семинара по спектроскопии комбинационного рассеяния света» является установление и развитие контактов между научными группами, применяющими метод КРС в своих исследованиях:

- представление новых научных результатов в области спектроскопии КРС;
- обмен опытом, накопленным при использовании новых методических приемов, способов анализа спектров;
- демонстрация возможностей КРС для характеризации материалов, физических/химических процессов и явлений, биологических образцов;
- обмен полезной информацией о технических новинках.

Организационный комитет

Втюрин А.Н., ИФ СО РАН

Зыкова В.А., ИАиЭ СО РАН

Крылов А.С., ИФ СО РАН

Малиновский В.К., ИАиЭ СО РАН

Окотруб К.А., ИАиЭ СО РАН

Суровцев Н.В., ИАиЭ СО РАН

Приглашенный доклад

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ: МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ВОЗМОЖНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Колесов Б. А.
Институт неорганической химии СО РАН
E-mail: kolesov@niic.nsc.ru

Молекулярные кристаллы, образованные небольшими органическими молекулами, формируются благодаря межмолекулярным водородным связям и слабому ван-дер-Ваальсову взаимодействию. В основе исследования молекулярных кристаллов лежат измерения спектров КР в области температур 5-300 К. Температура используется как способ мягкого воздействия на степень меж- и внутримолекулярных взаимодействий. Рассматриваются методические особенности приготовления и ориентации кристаллов, измерений и обработки поляризованных КР-спектров, получения температурных зависимостей спектральных параметров колебательных мод и та разнообразная информация, которая может быть извлечена из температурной зависимости спектров КР, включая индуктивные внутримолекулярные эффекты, оценку степени ангармоничности колебаний и интерпретацию решеточных мод на этой основе, изменение формы решеточных колебаний как результат изменения межмолекулярных взаимодействий, нахождение частот межмолекулярных колебаний, относящихся к собственно водородной связи и ван-дер-Ваальсову взаимодействию, и др.

Основное внимание уделяется изучению особенностей поведения водородных связей в кристаллах и связанных с ними кристаллических эффектов – конформационной нестабильности, ориентационной подвижности и др.

Приводятся примеры исследований кристаллов аминокислот и соединений, относящихся к лекарственным препаратам.

КР МИКРОСПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СТАРИННЫХ БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Балахнина И. А.[1], Брандт Н. Н.[1], Ребрикова Н. Л.[2], Чикишев А. Ю.[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*
[2] *Государственный научно-исследовательский институт реставрации*
E-mail: balakhnina@physics.msu.ru

Интерес к научной реставрации объектов культурного наследия в последние годы неуклонно растёт. В исследованиях исторических документов на бумажных носителях широко применяются различные физико-химические методы [1].

Бумага на 90% состоит из переплетённых молекул целлюлозы. В её состав могут входить проклеивающие вещества и наполнители, улучшающие такие свойства бумаги, как белизна, непрозрачность, гладкость, способность удерживать чернила и т.п. Для современной бумаги в основном применяют синтетические клеи и наполнители.

При старении бумаги происходят процессы гидролитической и окислительной деструкции молекул целлюлозы, сопровождающиеся уменьшением степени полимеризации и формированием групп с C=O связями. Визуально деградация целлюлозы ведёт к пожелтению и механическому разрушению бумаги. Старение может сопровождаться образованием жёлто-коричневых пятен (фоксингов), в пределах которых бумага разрушается значительно быстрее.

В реставрационных целях важно располагать как можно более полной информацией об образце, в частности, о его составе (тип целлюлозы, наполнители, проклейки, красители и т.п.). Кроме того, подобная информация является ключевой для датировки образцов.

В настоящее время для исследования молекулярного состава веществ широко используются методы колебательной спектроскопии. Для анализа бумаги в основном используется ИК спектроскопия [**Ошибка! Закладка не определена.**]. Однако линии характеристического для старой бумаги диапазона (1500-1800 $см^{-1}$) перекрываются с широкой линией воды на частоте 1640 $см^{-1}$. При использовании КР микроспектроскопии эта проблема отсутствует, хотя анализ спектров осложняется наличием флуоресцентного фона, поэтому данный метод практически не используется.

Идентификация наполнителей и проклеек методами колебательной спектроскопии затруднена тем, что основной вклад в спектр вносят линии колебаний молекул целлюлозы. В таких случаях используется деструктивный химический анализ, что крайне нежелательно при исследовании ценных документов.

В работе приводится исследование бумажных материалов методом КР микроспектроскопии, позволяющей проводить неразрушающие измерения с пространственным разрешением ~1 мкм, что меньше характерного диаметра целлюлозных волокон (~10 мкм). Для сравнения спектров разработана оригинальная методика. Применение описанной техники позволяет проводить бесконтактное исследование состава бумажного листа. Для исследования содержания дополнительных компонентов в бумаге предлагается использовать эффект лазерной абляции для получения микропроб из образца (без повреждения волокон), с последующим анализом методом КР микроспектроскопии.

Для измерения спектров был использован конфокальный КР микроскоп DXR Raman Microscope (Thermo Scientific). Спектральный диапазон 50-3550 $см^{-1}$, длина волны возбуждения 780 нм, спектральное разрешение 3 $см^{-1}$, максимальная мощность 24 мВт, диаметр лазерного пятна 1 мкм.

Абляция образцов проводилась с помощью второй гармоники Nd:YAG лазера (λ=532 нм) с длительностью импульса 10 нс, частотой повторения 10 Гц, и энергией в импульсе до 180 мДж. Лазерное излучение заводилось на образец бумаги, под которым фиксировалась подложка для сбора продуктов лазерной абляции.

Результаты показали, что метод КР микроспектроскопии эффективен для исследования состава бумаги, определения типа целлюлозы (хлопковая/древесная) и детектирования фоксингов [2, 3]. Кроме того, вместе с бесконтактным методом отбора проб он является мощным инструментом для определения различных составляющих бумажного листа, входящих в его состав в малых количествах (казеин, кальцит, доломит, лазурит, оксиды титана и т.д.).

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств Программы развития Московского университета.

---

[1] Manso M, Carvalho ML (2009) Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64:482–490.

[2] Balakhnina I, Brandt N, Chikishev A, Rebrikova N, Yurchuk Y (2014) Laser ablation of paper: Raman identification of products. Applied Physics A 117:1865–1871.

[3] Balakhnina IA, Brandt NN, Chikishev AY, Rebrikova NL (2014) Raman Microspectroscopy of Old Paper Samples with Foxing. Applied Spectroscopy 68:495–501.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩАЯ РУДА, КАК СЫРЬЁ ДЛЯ КРАСОК В ПЕЩЕРНОЙ ЖИВОПИСИ ЭПОХИ ПАЛЕОЛИТА

Пахунов А. С.[1], Брандт Н. Н.[2], Чикишев А. Ю.[2], Житенев В. С.[3], Дэвлет Е. Г.[1]

[1] *Институт археологии РАН*

[2] *Физический факультет и Международный лазерный центр МГУ имени М.В.Ломоносова*

[3] *Исторический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова*

E-mail: science@pakhunov.com

Среди задач, стоящих при изучении палеолитической пещерной живописи является установление источников сырья, которое могло использоваться для производства красочных материалов, а также технологии его обработки, позволяющей получать краску различных оттенков [1, 2].

В работе были использованы методы КР спектроскопии и электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом. В экспериментах проводилось исследование более чем 40 образцов минеральных красочных пигментов из Каповой пещеры (Южный Урал). Спектральный анализ позволил установить, что красный цвет красок определяется присутствием в них гематита [3]. Различия в тоне красок, зафиксированные посредством анализа цифровых изображений [4], а также при визуальном анализе на памятнике, обусловлены как размером частиц гематита, так и добавками угля [5].

Одним из источников сырья, которое могло использоваться для приготовления красок в Каповой пещере, являются выходы железосодержащей руды, находящиеся в непосредственной близости от пещеры. Образцы представляют собой конкреции коричневого цвета со слоистой структурой размером от 2 до 10 см. Использование КР-микроскопа Thermo Raman DXR позволило определить состав каждого из слоёв в отдельности. В приповерхностном слое отмечено повышенное содержание анатаза. Следующий за ним слой оранжевого цвета сложен крупнокристаллическим лепидокрокитом. Основная масса образца чёрного цвета представляет собой пористую структуру, сформированную гетитом, в ячейках которого содержатся частицы слюд, преимущественно мусковита. Также экспериментально была подтверждена возможность получения краски при обжиге и последующем измельчении образцов руды.

Таким образом, исследованная железосодержащая руда могла выступать в качестве сырья для производства одного из типов красок, применявшихся для выполнения рисунков в Каповой пещере.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-06-00277 и Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

---

[1] Iriarte E, Foyo A, Sanchez M et al. (2009) The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres From the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain). Archaeometry 2:231-251.

[2] Gialanella S, Belli R, Dalmeri G et al. (2011) Artificial or natural origin of hematite-based pigments in archaeological contexts: the case of Riparo Dalmeri (Trento, Italy). Archaeometry 5:950–962.

[3] Пахунов АС, Житенев ВС, Брандт НН, Чикишев АЮ (2014) Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов настенных изображений Каповой пещеры. Вестник археологии, антропологии и этнографии 4:4-15.

[4] Пахунов АС (2014) Фотосъемка в инфракрасном диапазоне и цифровая обработка изображений палеолитической живописи Каповой пещеры: первые результаты и перспективы. Труды IV (XX) Всероссийского археологического съезда 4:87–91.

[5] Pakhunov A, Brandt N, Chikishev A (2014) Raman Microscopy and IR Imaging of the Palaeolithic Paintings from Kapova Cave, Southern Ural, Russia, The Conservation of Subterranean Cultural Heritage 275-280

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ПОПЕРЕЧНЫХ ФОНОНОВ В СВЕРХРЕШЁТКАХ GaAs/AlAs

Володин В. А.[1,2], Сачков В. А.[3], Синюков М. П.[1]

[1] *Институт физики полупроводников СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия*

[2] *Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

[3] *Омский научный центр СО РАН, пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024, Россия*

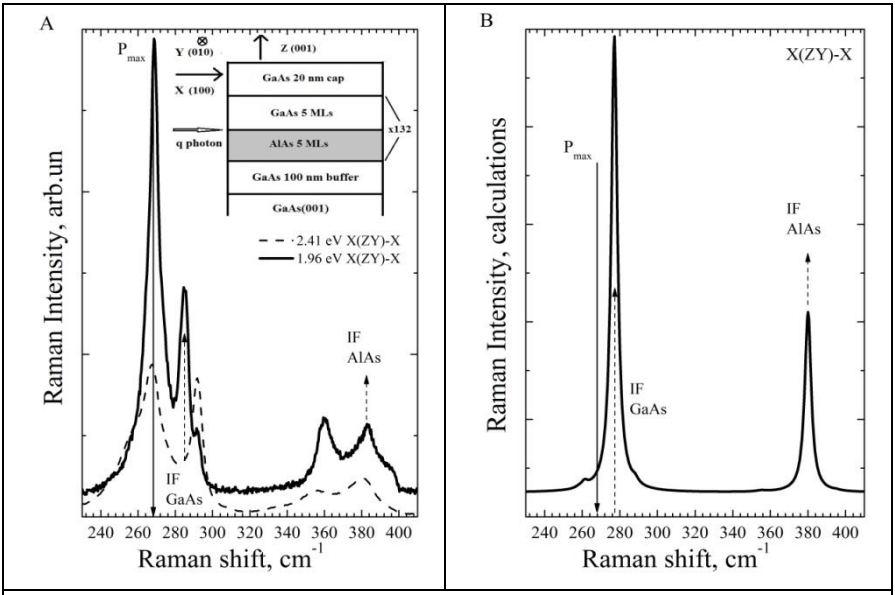
E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Сверхрешётки (СР) это твердотельные гетероструктуры с искусственно задаваемым периодом. Модификация структуры СР приводит к управляемому изменению их электронного и фононного спектров [1].

Метод МЛЭ применялся для роста СР GaAs/AlAs на подложках GaAs с ориентацией (001) – ось Z. Толщины чередующихся слоёв AlAs и GaAs составляли от 5 до 26 монослоёв. Подробно структуры описаны в работе [2]. Рассчитана и экспериментально исследована угловая анизотропия интерфейсных фононов и их взаимодействие с оптическими фононами в СР. В эксперименте применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с микро-Раман приставкой в различных геометриях рассеяния, как для фононов с волновым вектором, направленным по нормали к СР, так и вдоль их слоёв. Для расчётов фононов применялся расширенный метод Борна с учётом кулоновского взаимодействия в приближении жёстких ионов. Спектры были рассчитаны в приближении поляризуемости связей Волькенштейна для деформационного механизма рассеяния. Расчёты подтвердили, что экспериментально наблюдаемая угловая анизотропия фононов возникает вследствие взаимодействия (смешивания) локализованных в слоях СР оптических фононов, с интерфейсными фононами. В рассчитанных спектрах плоских СР, при вращении волнового вектора в плоскости СР не наблюдалось зависимости частот смешанных мод от ориентации волнового вектора, однако менялись правила отбора КРС для этих мод. В геометрии рассеяния, с волновым вектором, лежащем в плоскости слоёв СР, смешанные моды наблюдаются в нерезонансных условиях. Некоторые отличия экспериментальных спектров от рассчитанных объясняются тем, что спектры смешанных мод зависят от реконструкции гетерограниц и от перемешивания атомов [2].

Драматические различия между экспериментальными и рассчитанными спектрами наблюдались в геометрии X(ZY)-X. Разрешённая в деформационном механизме самая интенсивная продольная мода 277 см$^{-1}$ (IF GaAs, рис. B) слабо проявляется в экспериментальных спектрах и сдвинута в область больших частот. Но на 5 порядков менее интенсивная в расчётных спектрах мода 268 см$^{-1}$ интенсивна в экспериментальных

спектрах при возбуждении как в нерезонансных (2.41 эВ), так и в резонансных (1.96 эВ) условиях. Она обладает максимальным дипольным моментом (P_{max}) и, так как является поперечной, она не создает макроскопического электрического поля, но создаёт сильное локальное поле. Проявление электро-оптического механизма КРС благодаря локальному полю поперечных фононов было предсказано Овандером [3], но ранее не наблюдалось экспериментально.



Экспериментальные (A) и рассчитанные (B) спектры КРС СР $GaAs_5/AlAs_5$

Итак, насколько известно авторам, данная работа является первым экспериментальным свидетельством наблюдения электро-оптического механизма в КРС на поперечных фононах.

Авторы благодарны А.И. Торопову за предоставленные структуры.

[1] *Light scattering in Solids V. Superlattices and other microstructures*/ edited by Cardona M and Guntherodt G – Berlin: Springer Verlag, 1989. -335c.

[2] Володин ВА, Сачков ВА, Синюков МП (2015) Взаимодействие оптических и интерфейсных фононов и их анизотропия в сверхрешётках GaAs/AlAs: эксперимент и расчёты. ЖЭТФ 147:906-916.

[3] Ovander LN, Tyu NS (1979) Theory of Raman scattering on polar phonons. Phys. stat. sol. (b) 91:763-772.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ $CsScF_4$

Крылов А. С.[1], Молокеев М. С.[1], Крылова С. Н.[1], Зыкова В. А.[3], Иваненко А. А.[1], Иванов Ю. Н.[1], Суховский А. А.[1], Втюрин А. Н.[1,2]

[1] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск*
[2] *Сибирский федеральный университет, Красноярск*
[3] *Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*
e-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

Слоистые перовскитоподобные структуры типа $TlAlF_4$ наблюдаются у сравнительно небольшого числа кристаллов фторидов $A^+B^{3+}F_4$ и оксидов $A^+B^{7+}O_4$ (A = K, NH4, Tl, Rb, Cs). Высокосимметричные фазы этих кристаллов характеризуются пространственной группой *P*4/*mmm*. При понижении температуры в них наблюдаются понижающие симметрию фазовые переходы [1, 2]; в частности в кристалле $RbAlF_4$ методами неупругого рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния наблюдалось восстановление ротационной мягкой моды [3, 4]. Среди этой группы кристаллов Sc-содержащие структуры изучены наименее полно; к таким относится, в частности, кристалл $CsScF_4$. В данной работе мы исследовали фазовые переходы в $CsScF_4$ методом КР с привлечением данных рентгеноструктурного анализа, спектроскопии Мандельштамма – Бриллюэна, ИК поглощения и ЯМР спектроскопии.

Структура высокотемпературной фазы (*P*4/*mmm*, *Z* = 1) представляет собой квадратные слои октаэдров ScF_6, разделенные ионами Cs^+. При охлаждении ниже 475 К приводит к переходу в фазу *P*4/*mbm* с удвоением объема ячейки, и ниже 317 К – в фазу *Pmmn*, *Z* = 4.

Ниже этих переходов в спектрах КР наблюдается восстановление мягких мод. Как показывает теоретико-групповой анализ и выполненное моделирование динамики решетки, в обоих случаях эти моды связаны с вращательными колебаниями октаэдрических групп. Оба перехода относятся к первому роду, близкому ко второму.

В спектрах Мандельштамма – Бриллюэна вблизи переходов наблюдаются аномалии упругих констант, типичные для ферроэластиков. Спектры ЯМР на ядрах ^{19}F показывают, что сильные флуктуации движений этих ионов возникают существенно выше точки первого фазового перехода.

---

[1] Александров КС, Анистратов АТ, Безносиков БВ, Федосеева НВ (1981) Фазовые переходы в кристаллах ABX_3. Новосибирск, Наука.
[2] Александров КС (1995). Кристаллография, 40:279.

[3] Bulou A, Roussean M, Nouett J, Hennion BJ (1989). J. Phys. C. Condensed Matter 1:4553.
[4] Wang Q, Ripault G, Bulou A (1995) Phase Transitions, 53.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЖЕСТКИХ МОД И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Крылов А. С., Крылова С. Н., Втюрин А. Н.
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Традиционно колебательная спектроскопия вообще, и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) в частности, является одним из наиболее важных инструментов для определения взаимоотношений между макроскопическими свойствами кристаллов и их атомной структурой. При исследовании структурных фазовых переходов с помощью КРС традиционно внимание уделяется изучению систем,в которых присутствуют переходы типа смещения.Коллективную перестройку атомных позиций описывают используя концепцию мягкой моды. Мягкая мода – это мода, частота колебания которой стремиться к нулю по мере приближения к критической температуре. Это смягчение низкочастотного фонона связано нестабильностью решётки, которая коррелирует с критической температурной зависимостью квадратичного члена термодинамического потенциала. Следуя идеям Ландау, феноменологическая теориструктурных фазовых переходов может быть описана с помощью параметра порядка η.

Тем не менее, в большинстве минералах и других материалах со сложным химическим составом отсутствуют чистые фазовые переходы типа смещения. Часто процесс перехода предполагает упорядочение атомов или переориентацию молекул, вызывающих достаточно большие смещения около положений равновесия в высокотемпературной фазе симметрии кристалла. Такие процессыупорядочения не сопровождаютсяпоявлением мягкой моды. С другой стороны, жесткие моды при структурных фазовых переходах демонстрируют заметные изменения своих параметров. Эти изменения непосредственно связаны с механизмами, трансформирующими структуру кристалла при фазовомпереходе.

Как было показано в работе [1] изменение частоты фононов при фазовым переходе в спектре КРС может быть описано выражением.

$$\Delta\omega = \omega^2(T) - \Omega^2(T) = (\omega - \Omega)(\omega + \Omega) \sim \eta^2(T)$$

соответственно для «мягких» мод:

$$\Omega(T) = 0; \quad \omega_{soft}(T) \sim \eta(T)$$

и для «жестких» мод:

$$(\omega + \Omega) \approx \text{const}; \quad \Delta\omega(T) \sim \eta^2(T)$$

Таким образом измеряя изменение частот можно успешно изучать механизмы фазовых переходов в кристаллах.

В докладе будут рассмотрены некоторые экспериментальные примеры применения спектроскопии комбинационного рассеяния жёстких мод для изучения фазовых структурных фазовых переходов в кристаллах.

Примером успешного приложения КРС жестких мод может служить, например, кристалл Rb_2NaYF_6. Анализ поведения параметров спектральных линий показывает, что параметр порядка фазового перехода, вычисленный как для жёстких мод, так и для мягкой моды, совпадают, как и следует из вышеприведённых теоретических выкладок. (Рис. 1)

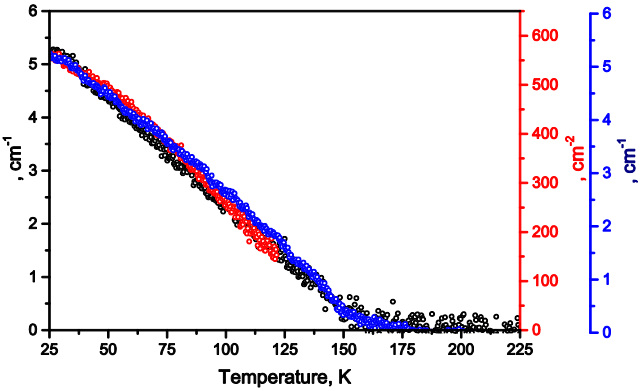


Рис.1. Сравнение поведения параметра порядка мягкой (красный) и жестких мод (черный – 390 см$^{-1}$, синий – 495 см$^{-1}$) в кристалле Rb_2NaYF_6

---

[1] Petzelt J, Dvorak V (1976) Changes of infrared and Raman spectra induced by structural phase transitions. I. Generalconsiderations 9:1571–15868.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ

Сидоров Н. В., Крук А. А., Яничев А. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В., Палатников М. Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН

E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), лазерной коноскопии и электронной спектроскопии исследована структурная и оптическая однородность серии кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) с низким эффектом фоторефракции: номинально чистые монокристаллы стехиометрического (R=Li/Nb=1), выращенные из расплава с 58.6 мол.% $Li_2O(LiNbO_{3стех})$ и из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6 вес.% флюса $K_2O–LiNbO_{3стех}.K_2O$, и конгруэнтного (R=0.946) состава; конгруэнтные монокристаллы, легированные «нефоторефрактивными» катионами Gd(0.51вес.%), Mg(0.078), Zn(0.03, 0.52, 0.62), B(0.12), Y(0.46); конгруэнтный монокристалл, легированный «фоторефрактивными» катионами Cu(0.015вес.%); конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием Cu(0.039):Gd(0.075вес.%), Gd(0.23):Mg(0.75), Ta(1.13):Mg(0.011), Y(0.24):Mg(0.63), Mg(0.86):Fe(0.0036вес.%).

Целью исследований было экспериментальное обнаружение и выяснение роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава в формировании их фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности. Установлено, что исследованные монокристаллы делятся на три группы по характеру края оптического пропускания, по величине эффекта фоторефракции, по виду индикатрисы ФИРС и быстроте ее раскрытия со временем. Для кристаллов первой группы (кристаллы, легированные Gd(0.51 вес.%), Mg(0.078 вес.%), Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%), Gd(0.2):Mg(0.75 вес.%), Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), Zn(0.03 вес.%)) индикатриса ФИРС не раскрывается даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт. В то же время для кристаллов второй группы ($LiNbO_{3стех.}$ и кристаллы, легированные B(0.12 вес.%), Cu(0.015 вес.%), Zn(0.52 вес.%), Zn(0.62 вес.%)) индикатриса ФИРС раскрывается в течение ~60 секунд с момента облучения кристалла лазерным излучением, а для кристаллов третьей группы (кристаллы, легированные Y(0.46 вес.%) и Y(0.24):Mg(0.63 вес.%)) – на порядок быстрее, в первые секунды с момента облучения. Это потенциально ставит кристаллы $LiNbO_3$:Y(0.46 вес.%) и $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%) в ряд

перспективных материалов для электрооптических модуляторов и затворов. Край оптического пропускания кристаллов первой и третьей групп характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава по объему. Аномальное поведение характерно для края оптического поглощения $LiNbO_3$:Cu(0.015 вес.%), что может быть обусловлено его высокой оптической неоднородностью, вследствие неравномерного распределения дефектов и примесных катионов меди по объему кристалла, а также широкой областью собственного поглощения меди.

Установлено, что асимметрия индикатрисы ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ обусловлена двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения. Показано, что особенности распространения и взаимодействие обыкновенного и необыкновенного лучей в фоторефрактивном кристалле приводят к обмену энергий между ними таким образом, что со временем изначально менее интенсивный необыкновенный луч приобретает большую интенсивность по сравнению с обыкновенным. Вытянутая форма картины ФИРС в виде восьмерки – есть следствие данного взаимодействия. Вид картины ФИРС зависит от разности значений показателей преломления ($\Delta n=n_o-n_e$) и соотношения энергий E обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Если $En_o \gg En_e$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий $En_o \approx En_e$ картина имеет вид симметричной восьмерки. При $En_o < En_e$, восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток», как и отклонение необыкновенного луча, направлен в положительном направлении полярной оси кристалла.

Показано, что асимметрия индикатрисы ФИРС, величина двулучепреломления и интенсивность обыкновенного и необыкновенного лучей зависят от вида и концентрации легирующих примесей. В то же время асимметрия спектров КРС обусловлена как наличием спонтанной поляризации (вклад в которую вносит не только смещение ионов Nb^{5+} от центра кислородных октаэдров O_6, но и особенности порядка расположения катионов вдоль полярной оси), так и двулучепреломлением. Обнаружено, что интенсивности линий в спектре КРС, отвечающих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависят от температуры. В тоже время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна. Дано объяснение этому факту.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ И ЦИНКОМ

Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН
E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) конгруэнтных кристаллов ниобата лития (НЛ), сильно легированных катионами Zn(4,5 мол.%), Mg(5.1; 5.3) и Mg(5.01):Fe(0.005). Данные кристаллы отличаются низким эффектом фоторефракции и перспективны как материалы для преобразования оптического излучения. Однако проблемой сильно легированных кристаллов НЛ, особенно в области концентраций легирующих примесей в вблизи «пороговых», является их высокая структурная и композиционная неоднородность.

Взаимодействие легирующих примесей с кристаллической матрицей формирует крайне сложную дефектную структуру реальных кристаллов НЛ и делает практически непредсказуемым конкретный ход зависимостей многих физических параметров кристалла от концентрации легирующих примесей. В спектрах всех исследованных кристаллов в геометрии рассеяния Y(ZZ)Y, в которой должны проявляться только фундаментальные колебания A_1(TO) типа симметрии, нами обнаружено существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора для фундаментальных колебаний элементарной ячейки, характеризуемой пространственной группой C_{3V}^6 (R3c) с двумя формульными единицами (Z=2), с учетом LO-TO расщепления. При этом малоинтенсивные линии с частотами 209, 230, 298 ранее не были описаны в литературе и обнаружены нами впервые. В то же время в геометрии рассеяния Y(ZX)Y для всех исследованных кристаллов нами наблюдались только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям E(TO) типа симметрии. “Лишних” линий обнаружено не было.

Появление “лишних” линий в спектре КРС кристалла НЛ может быть обусловлено хаотическими нарушениями многочисленными точечными дефектами типа Nb_{Li}, Li_V и др. идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. При этом сильные локальные возмущения структуры дефектами Nb_{Li}, Li_V и др. при высоких концентрациях легирующих примесей могут при определенных условиях, привести в активности в спектре колебаний A_2 типа симметрии, запрещенных правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c).

Динамика решетки кристалла $LiNbO_3$ анализировалась как первопринципными методами (ab initio) [1, 2], так и в приближении валентно-силового поля. К сожалению, в приближении валентно-силового поля невозможно вычислить запрещенные правилами отбора частоты колебаний A_2 типа симметрии. Наиболее приближенными к эксперименту оказались результаты расчетов частот, форм колебаний, координат атомов и параметров элементарной ячейки, выполненные из первых принципов. Расхождение между вычисленными в работах [1, 2] и экспериментально наблюдаемыми частотами, соответствующими колебаниям A_1(TO) и E(TO) типов симметрии, не превышает 5 %. При этом рассчитанные частоты колебаний A_2 типа симметрии ($1A_2$, $2A_2$, $3A_2$, $4A_2$, $5A_2$) имеют значения 220, 321, 432, 462, 893 [1] и 153, 287, 417, 439, 883 $см^{-1}$, соответственно [2].

Из сравнения полученных нами экспериментальных частот и расчетных данных [1, 2] видно, что наблюдается удовлетворительное совпадение частот экспериментально наблюдаемых «лишних» линий с частотами 209, 230 и 880 $см^{-1}$ и рассчитанных частот $1A_2$, $2A_2$, $5A_2$, соответственно. В то же время между рассчитанными частотами $3A_2$ и $4A_2$ и экспериментально наблюдаемыми линиями с частотами 298 и 694 $см^{-1}$, соответственно, наблюдается серьезное расхождение.

Полученные результаты могут указывать на то, что обнаруженные нами в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.%), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO) малоинтенсивные “лишние” линии с частотами 209, 230, 298, 694, 880 $см^{-1}$ могут соответствовать колебаниям A_2 типа симметрии, которые запрещены правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c). Проявление «запрещенных» колебаний A_2 типа симметрии в спектре КРС возможно в силу высокой дефектности сильно легированных кристаллов НЛ вследствие многочисленных локальных искажений дефектами микросимметрии кристалла. Однако присутствие этих “лишних” линий в спектре может быть обусловлено и наличием микроколичеств примесных фаз в структуре сильно легированных кристаллов НЛ. Можно предположить, что проявление в спектре колебаний A_2 типа симметрии в спектрах сильно легированных кристаллов НЛ возможно при концентрациях легирующих катионов тем меньших, чем больше легирующий катион возмущает структуру кристалла. Так, для кристаллов, легированных катионами Zn появление в спектре «лишний» линий, возможно, будет наблюдаться при более высоких концентрациях, чем для кристаллов легированных катионами Mg, а для кристаллов, легированных Y - еще при более низких концентрациях.

---

[1] Parlinski K, Li ZQ, Kawazoe Y (2000) Ab initio calculations of phonons in LiNbO3. Phys. Rev. B. 61:272-278.

[2] Caciuc V, Postnikov AV, Borstel G (2000) Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO3. Phys. Rev. B. 61:8806-8813.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ЦИТОХРОМОВ В ЗАМОРАЖИВАЕМЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТКАХ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Окотруб К. А.
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
E-mail: okotrubk@gmail.com

Криоконсервация – технология позволяющая сохранять биологические объекты путем их охлаждения до низких температур, при которых клетка переходит в состояние анабиоза (состояние с остановленными биологическими процессами). При этом сам переход клетки в состояние анабиоза остается во многом неизученным.

Одним из процессов, определяющих активность клеточного метаболизма, является работа дыхательной электрон-транспортной цепи (ЭТЦ). Известно, что цитохромы играют важную роль в ЭТЦ клетки и поэтому могут быть использованы для косвенной характеризации её работы. Интенсивность спектра резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) цитохрома крайне чувствительна к зарядовому состоянию [1]. Для цитохромов в восстановленном состоянии (Fe^{2+}) наблюдаются интенсивные пики на 750, 1130 и 1560 $см^{-1}$, в то же время для цитохромов в окисленном состоянии (Fe^{3+}) эти пики не наблюдаются.

Работа посвящена характеризации зарядового состояния цитохромов (*b* и *c* типа) методом РКРС в замораживаемых дрожжевых клетках. Эксперимент проводился на созданном в лаборатории микроскопном стенде, оборудованном азотным криостатом. Для возбуждения РКРС от цитохромов использовалось излучение на длине волны 532.1 нм. Были получены спектры КРС отдельных клеток в частотном диапазоне от 600 до 4000 $см^{-1}$ и температурном интервале от -175 до 25 °C.

Для дрожжевых клеток была исследована чувствительность зарядового состояния цитохромов к интенсивному излучению (532.1 нм). Путем серийного накопления спектров была исследована кинетика процесса фотоиндуцированного окисления цитохромов в клетках. Показано, что скорость фотоиндуцированного окисления определяется двумя вкладами, демонстрирующими разную зависимость от мощности. Первый вклад не зависит от мощности и возникает из-за естественных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в ходе клеточной жизнедеятельности. Второй вклад происходит в результате фотореакций и демонстрирует квадратичную зависимость от мощности излучения.

При замораживании дрожжевых клеток ниже температуры образования льда (-15 °C) выявлен рост интенсивности линий РКРС. Также, при температурах ниже -15 °C наблюдается замедление реакций фотоиндуцированного окисления цитохрома. Исследование зависимостей

фотоиндуцированного окисления от мощности для нескольких температур позволило разделить температурную зависимость фотоиндуцированного окисления на вклады от естественных окислительно-восстановительных реакций и фотореакций, зависящих от интенсивности облучения. В результате было показано, что после образования льда замедление окислительно-восстановительных реакций цитохромов в замораживаемых клетках происходит по термоактивационному закону с энергией барьера 1700 К. В свою очередь температурная зависимость фотореакций может быть описана суммой термоактивационного поведения (энергия барьера 1100 К) и независящего от температуры вклада.

Полученные результаты демонстрируют чувствительность методики РКРС к изменению баланса между окисленными и восстановленными цитохромами в замораживаемых клетках. Исследование зависимости скорости фотоиндуцированного окисления от интенсивности излучения и температуры позволило изучить процесс замедления окислительно-восстановительных реакций цитохромов.

---

[1] Kakita M, Kaliaperumal V, Hamaguchi H (2012) Resonance Raman quantification of the redox state of cytochromes b and c in-vivo and in-vitro. J Biophotonics 5:20-24.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ЗАМОРАЖИВАЕМЫХ ЭМБРИОНАХ МЫШИ

Толмачёв Н. С.[1], Окотруб К. А.[2]
[1] *Новосибирский государственный университет*
[2] *Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
E-mail: nikkitanik@mail.ru

В настоящее время существует большое количество биологических и медицинских задач, требующих длительного сохранения биологических объектов, таких как клетки, эмбрионы, органы. Одним из наиболее популярных подходов сохранения биоматериалов является криоконсервация. Криоконсервация – это хранение биологических объектов в течение некоторого времени при температуре жидкого азота (-196℃), она считается успешной, только если эти объекты полностью жизнеспособны после размножения. На выживаемость клетки в процессе замораживания влияют следующие проблемы: воздействие внеклеточного льда, образование внутриклеточного льда, концентрационная интоксикация криопротектором и особенность температурного поведения клеточных мембран.

Существует несколько экспериментальных методик применяемых в исследованиях изменений происходящих при замораживании клеток. Комбинационное рассеяние света выгодно выделяется среди прочих подходов поскольку является бесконтактной, неразрушающей и не требующей пробоподготовки методикой, позволяющей исследовать процессы, происходящие непосредственно в ходе замораживания.

Целью данной работы было исследование жизненных процессов эмбриона в ходе замораживания, при помощи метода спектроскопии комбинациионного рассеяния.

В ходе работы получены спектры комбинационного рассеяния от замораживаемого эмбриона мыши. Построены температурные зависимости интенсивностей линий спектра, которые соответствуют резонансному КРС цитохромов b и c типа. Так же построены Температурные зависимости интенсивности линий, соответствующих симметричным и антисимметричным CH_2 колебаниям в хвостах липидов. В температурном диапазоне от -37 ℃ до -57 ℃ наблюдаются температурные особенности, соответствующие смене зарядового состояния цитохромов и упорядочению мембран клетки.

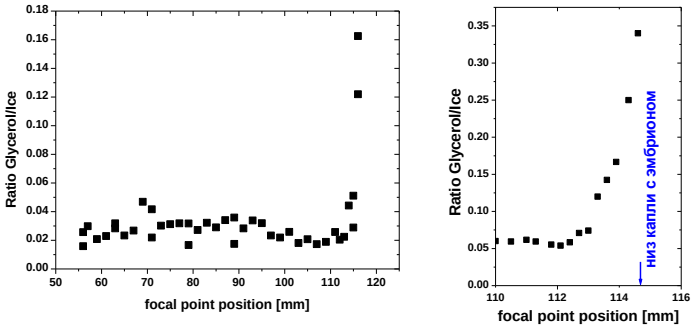
Анализируя данные зависимости, можно делать выводы о динамике жизненных процессов эмбриона в процессе замораживания.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В ЗАМОРОЖЕННОМ РАСТВОРЕ КРИОПРОТЕКТОРА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Карпегина Ю. А.
Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирский государственный университет
E-mail: yulia-karpegina@yandex.ru

В настоящее время сохранение биоматериалов на длительное время является важной задачей. Основной подход к сохранению биоматериалов (клеток, эмбрионов, тканей) заключается в их замораживании в специальном криопротекторном растворе по определенному температурному протоколу. Для понимания микроскопических процессов при криоконсервации важно знать концентрацию криопротектора вблизи биоматериала. Настоящая работа посвящена исследованию распределения концентрации глицерина в растворе, замороженном по протоколу при криоконсервации эмбрионов. Это распределение определялось методом комбинационного рассеяния света (КРС).

В ходе работы были получены спектры КРС замороженных растворов криопротектора при различных положениях точки фокусировки вдоль «соломины». По измеренным спектрам определено отношение вкладов глицерина и льда (см. рисунок, правый рисунок показывает отношение вблизи низа капли, где располагается эмбрион).



В результате исследования было обнаружено, что в нижней точки, где располагается эмбрион, происходит увеличение концентрации глицерина в ~5 раз.

НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛЕ ZBLAN (ZrF_4-BaF_3-LaF_3-NaF)

Адищев С. В.[1]., Малиновский В. К.[1], Игнатьева Л. Н.[2], Меркулов Е. В.[2], Суровцев Н. В.[1]
[1] *Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
[2] *Институт химии ДВО РАН*
E-mail: adish2@ngs.ru

Низкочастотный спектр рассеяния света в стеклах содержит вклад колебательной плотности состояний, называемый «бозонный пик» и проявляющийся в диапазоне 1-10 ТГц, и вклад быстрой релаксации, доминирующий в области 1-500 ГГц [1- 3]. Выяснение природы и свойств бозонного пика и быстрой релаксации является предметом активных исследований. Изучению быстрой релаксации с помощью рассеяния света посвящено много работ (например, [4-7]). 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} с положительны показателем $\alpha \leq 1$ или суммой степенной зависимости и вклада с нулевым наклоном. Вклад с нулевым наклоном отличается для разных стекол и зависит экспоненциально от температуры. Вклад со степенной зависимостью в большинстве случаев описывается термоактивационным законом с экспоненциальным распределением высоты барьеров (модель Джилроя-Филлипса) [8]. В низкочастотной области (30 ГГц и ниже) спектр быстрой релаксации изучался только для однокомпонентных стекол.

Целью работы, представленной в докладе, является исследование низкочастотного рассеяния света в многокомпонентном стекле ZBLAN (ZrF_4-BaF_3-LaF_3-NaF) в широком температурном диапазоне.

На рис. 1 представлены репрезентативные спектры рассеяния света в зависимости от частоты ν при разных температурах, измеренные 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 $I(\nu)$- интенсивность рассеянного света, а n (ν,T)- Бозе фактор.

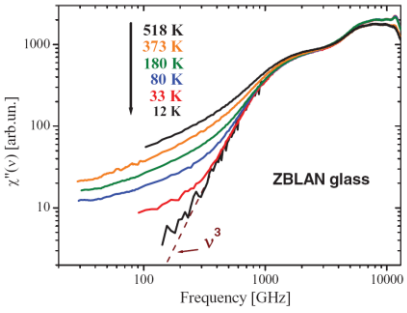


Рис. 1

В области 1-2 ТГц наблюдается бозонный пик, характерный для однокомпонентных стекол. Спектр при 12 К, в основном, является колебательным и вплоть до 700 ГГц хорошо описывается степенным законом ν^3. При более высоких температурах в области низких частот преобладает вклад быстрой релаксации.

На рис. 2 представлены спектры быстрой релаксации для нескольких температур, полученные вычитанием колебательного вклада (спектр при 12 К) из экспериментально полученных спектров. Из рис. 2 следует, что в частотном диапазоне 30-300 ГГц форма спектра быстрой релаксации имеет степенную зависимость от частоты ν^{α}, причем α зависит от температуры. В работе показано, что температурная зависимость α хорошо описывается в рамках модели Джилроя-Филлипса при низких температурах, а интегральная интенсивность быстрой релаксации заметно растет с увеличением температуры. Это свойство быстрой релаксации отличает ZBLAN от большинства однокомпонентных стекол.

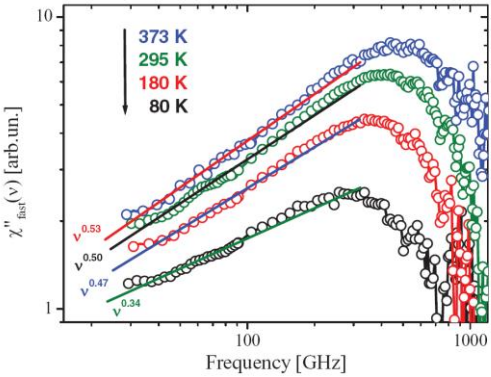


Рис. 2

[1] Jaeckle J in *Amorphous Solids: Low-temperature Propeerties*/ edited by Phillips WA Berlin: Springer, 1981. -P.135

[2] Malinovsky VK, Sokolov AP (1986) Solid State Commun. **57**:757.

[3] Fontana A, Rocca F, Fontana MP, Rosi B, Dianoux AJ (1990) Phys. Rev. B. 41:3778.

[4] Surovtsev NV, Wiedersich JAH, Novikov VN, Rössler E (1998) Phys. Rev. B. 58:14888.

[5] Gapinski J, Steffen W, Patkowski A, Sokolov AP, Kisliuk A, Buchenau H, Russina M, Mezei F, Schober H. J (1999).Chem. Phys. 110:2312.

[6] Wiedersich J, Adichtchev SV, Rössler E (2000) Phys. Rev. Lett. 84:2718.

[7] Wiedersich J, Surovtsev NV, Novikov VN, Rössler E, Sokolov AP (2001) Phys. Rev. B. 64:064207.

[8] Gilroy KS, Phillips WA (1981) Philos. Mag. B. 43:735.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И СТРОЕНИЕ ГЕРМАНАТОВ В СИСТЕМЕ $CaO–GeO_2–Y_2O_3$

Леонидов И. И.[1,2], Петров В. П.[2], Чернышев В. А.[2], Липина О. А.[1], Сурат Л. Л.[1], Тютюнник А. П.[1], Вовкотруб Э. Г.[3], Никифоров А. Е.[2], Зубков В. Г.[1]

[1] *Институт химии твердого тела УрО РАН*

[2] *Уральский федеральный университет*

[3] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*

E-mail: ivanleonidov@ihim.uran.ru

Активированные ионами лантаноидов кальциевые германаты в системе $CaO–GeO_2–Y_2O_3$ относятся к новой группе полифункциональных оптических материалов, обладающих высокой химической и термической стабильностью. Кристаллы $CaY_2Ge_4O_{12}:Er^{3+},Yb^{3+}$ демонстрируют эффективную апконверсию лазерного ИК излучения в видимый спектральный диапазон [1], $CaY_2Ge_3O_{10}:Ln^{3+}$ (Ln = Eu, Tb) находят применение в качестве элементов светодиодных устройств [2], $Ca_2Ge_7O_{16}:Ln^{3+}$ (Ln = Nd, Dy, Tb) привлекают внимание в качестве люминофоров с длительным послесвечением [3].

Кристаллические решетки $CaY_2Ge_4O_{12}$ (пр. гр. *P*4/*nbm*, *Z* = 2) и $Ca_2Ge_7O_{16}$ (пр. гр. *P*−4*b*2, *Z* = 2) обладают тетрагональной симметрией, $CaY_2Ge_3O_{10}$ (пр. гр. $P2_1/c$, *Z* = 4) – моноклинной. Строение $CaY_2Ge_4O_{12}$ характеризуется наличием чередующихся слоев катионов металлов и изолированных кольцевых анионов $[Ge_4O_{12}]^{8-}$. В структуре $Ca_2Ge_7O_{16}$ группировка Ge_4O_{12} и отдельный тетраэдр GeO_4 объединены с октаэдром GeO_6 и полиэдром CaO_8 в трехмерный каркас. Особенность строения $CaLn_2Ge_3O_{10}$ (Ln = Y, La–Yb) заключается в том, что катионы Ca^{2+} и Ln^{3+} занимают со смешанным заполнением три кристаллографически неэквивалентные позиции и образуют слои, связанные с изолированными триортогруппами Ge_3O_{10} [4].

Доклад посвящен результатам рентгеноструктурного анализа (РСА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и квантовохимических первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности, включающих оптимизацию геометрии решетки и расчет колебательных спектров с использованием различных гибридных функционалов. На этапе моделирования структуры $CaY_2Ge_4O_{12}$ предложена модель упорядоченного расположения ионов Ca и Y в октаэдрических (4*f*) позициях, что соответствует пр. гр. *Cmme*. При этом параметры решетки и длины связей $CaY_2Ge_4O_{12}$ находятся в хорошем согласии с данными РСА. Результаты выполненных первопринципных расчетов показали, что гибридные функционалы WC1LYP [5] и PBE (*n* = 6) [6] наиболее точно воспроизводят геометрию и позволяют провести отнесение наблюдаемых

линий КР к внутренним колебаниям анионов $[Ge_4O_{12}]^{8-}$ и $[Ge_7O_{16}]^{4-}$ и колебаниям решетки $CaY_2Ge_4O_{12}$ и $Ca_2Ge_7O_{16}$, соответственно. По спектрам КР $CaLn_2Ge_3O_{10}$ (Ln = Y, La–Yb) подтверждено наличие двух морфотропных переходов La→Pr и Eu→Gd, сопровождающихся ступенчатообразным изменением параметров решетки и варьированием заселенностей катионных позиций и их координационного окружения.

---

[1] Leonidov II, Zubkov VG, Tyutyunnik AP, Tarakina NV, Surat LL, Koryakova OV, Vovkotrub EG (2011) Journal of Alloys and Compounds 509:1339–1346.

[2] Lipina OA, Surat LL, Melkozerova MA, Tyutyunnik AP, Leonidov II, Zubkov VG (2013) Journal of Solid State Chemistry 206:117–121.

[3] Wang T, Gou J, Xu X, Zhou D, Qiu JB, Yu X (2015) Optics Express 23:12595–12604.

[4] Lipina OA, Surat LL, Tyutyunnik AP, Leonidov II, Vovkotrub EG, Zubkov VG (2015) CrystEngComm 17:3333–3344.

[5] Demichelis R, Civalleri B, Ferrabone M, Dovesi R (2010) International Journal of Quantum Chemistry 110:406–415.

[6] Többens DM, Kahlenberg V (2011) Vibrational Spectroscopy 56:265–272.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ $(1–X)LINO_3 + XAL_2O_3$ МЕТОДАМИ КРС СПЕКТРОСКОПИИ

Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Атаев М. Б., Амиров А. М.,
Кубатаев З. Ю., Какагасанов М. Г.
Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН
Институт физики ДНЦ РАН,
E-mail: rksh83@mail.ru

Исследования влияния инертных твердых добавок на физико-химические характеристики ионных конденсированных систем приобретают чрезвычайную актуальность в виду того, что таким путем удается оптимизировать, в частности, их ион проводящие свойства. Для ионных конденсированных систем это обстоятельство имеет важное прикладное значение, имея в виду широкое их использование в качестве электрохимических систем в различных устройствах. При этом эффект влияния твердого наполнителя на ион проводящие свойства ионных конденсированных систем носит универсальный характер в том смысле, что изменения ион проводящих свойств наблюдаются как в жидкофазных ионных растворах и расплавах , ионных стеклах и ионных кристаллах. Наиболее информативным в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах протекающих в ионном проводнике в пикосекундных временных интервалах являются методы колебательной спектроскопии.

Целью работы являлось исследование структурных и динамических особенностей нитрата лития «наполненного» порошком оксида алюминия $(1–x)LiNO_3 + (x)Al_2O_3$, направленное на получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в таких системах при различных температурах нано композиционного твердого электролита в широком интервале концентраций x нанопорошка Al_2O_3.

Нитрат лития $LiNO_3$ имеет ромбоэдрическую структуру кальцита. Температура плавления равна 255°C (528 К). Проводимость чистого нитрата лития σ_0 изменяется от 10^{-14} до 10^{-5} См/см в области температур 50-230^0 С. Допирование нитрата лития оксидом алюминия сопровождается резким возрастанием проводимости. Относительное увеличение проводимости от концентрации в максимуме $\sigma/\sigma_0 = 2\cdot10^4$ и $1\cdot10^8$ при 140 и 70 ^{0}C, соответственно.

Для синтеза композиционных электролитов на основе нитрата лития были взяты нанокристаллические оксиды алюминия с величиной удельной поверхности $S_{уд}$ = 120 м^2/г и размером ~ 15-25 nm. Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике. Спектры комбинационного рассеяния чистой соли и композиционных систем

измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra при лазерном возбуждении (λ=785 нм; мощность лазера 100 мВт); Для разделения сложных контуров КР на компоненты использовался программный пакет OPUS 6.0 фирма Brukeroptics.

Температурные измерения проводились с использованием специальной нагревательной ячейки в диапазоне температур от 20^0C до 350^0C.

Молекулярный анион NO_3^- (симметрия D_{3h}) характеризуется следующими колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (~1070 $см^{-1}$), $\nu_2(B)$ – валентное асимметричное колебание (~820 $см^{-1}$), $\nu_3(E)$ – дважды вырожденное колебание (~1300 $см^{-1}$), $\nu_4(E)$ – дважды вырожденное колебание (~720 $см^{-1}$). Нитраты одновалентных металлов имеют относительно низкую температуру плавления и сохраняют стабильное состояние в широком интервале температур. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей. В настоящей работе мы детально проанализировали форму контура ν_1(A) в спектре КР исследуемых систем.

В спектрах КР композита отмечается явно выраженное сложное строение контура полосы ν_1(A). Это подверждает предположение о формировании в структуре композита аморфной фазы. Поэтому низкочастотную компоненту ν_1~1065 $см^{-1}$, интенсивность которой прогрессирующе увеличивается с ростом концентрации наночастиц оксида алюминия, мы приписываем колебаниям нитрат ионов, локализованных в приповерхностной области частиц наполнителя. Кроме того для композитов с x=0.7 на температурных зависимостях частот и полуширин линии $\nu_1(A_1)$ в окрестности температуры 185 ^{0}C заметен небольшой излом, что также согласуется с высказанным выше предположением о возможных динамических изменениях аморфной подсистемы композита при этих температурах. В рамках выявленных выше структурно-динамических особенностей нано композитов нитрата лития удается неплохо объяснить наблюдавшееся в эксперименте увеличение ионной проводимости в них. На самом деле, частицы твердого наполнителя, в какой-то степени «связывают» анионную подсистему обволакивая себя аморфной оболочкой. Это обстоятельство способствует разрушению имеющихся в ионной системе ион-асоциированных комплексов и росту концентрации катионов участвующих в переносе заряда. Иными словами нано композит можно представить как некую сильно неупорядоченную «квазирешетку» в «узлах» которой расположены наночастицы с облочкой из аморфного нитрата лития, а пространство между ними (условно «междоузлия») становятся каналами облегченного протекания ионного тока.

ПОЛЯРИЗАЦИННЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛА NdF_3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ершов А. А.[1], Крылов А. С.[1,2], Орешонков А. С.[1,2], Втюрин А. Н.[1,2]
[1] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН*
[2] *Сибирский федеральный университет*
E-mail: ershov@iph.krasn.ru

Трифториды с редкоземельными элементами ReF_3 (*Re* = La, Ce, Pr, Nd) при комнатной температуре и атмосферном давлении имеют тригональную симметрию (структура тисонита), пространственная группа $P\text{-}3c1$, $Z=6$. Кристаллы данного семейства нашли многочисленное применение в волоконной оптике, флуоресцентных лампах, а также в качестве активной среды твердотельных лазеров и сцинтилляторов [1,2]. Так, например, фторид неодима (NdF_3) применяется для получения высококачественного стекловолокна для волоконной оптики. Соединение NdF_3 исследуется, начиная с шестидесятых годов двадцатого века, однако в работах по колебательной спектроскопии информация о его спектрах комбинационного рассеяния отсутствует.

В данной работе было поставлена следующая задача: получить поляризованные спектры комбинационного рассеяния (КР) кристалла NdF_3 в широкой области давлений, для определения наличия, либо отсутствия структурных фазовых переходов.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния монокристаллического образца NdF_3 осуществлялась на спектрометре Horiba Jobin Yvon T-64000 в геометрии обратного рассеяния, со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$. В качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 488 нм Ar^+-лазера (Spectra-Physics Stabilite 2017). Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (до 4.97 ГПа) проводились на установке с алмазными наковальнями при комнатной температуре. Давление определялось по сдвигу полосы люминесценции $^5D_0$–$^7F_0$ самария в кристалле $SrB_4O_7:Sm^{2+}$. Полученные спектры были интерпретированы на основе расчета динамики решетки в программном пакете LADY [3].

На рисунке 1 представлены спектры КР в HH, HV и VV поляризациях при давлении 4.97 ГПа. При исследованиях в диапазоне давлений 0-5 ГПа аномалий в спектрах КР, связанных с фазовыми переходами, не обнаружено.

На рисунке 2 приведен образец кристалла NdF_3 находящийся в камере высокого давления при 4.97 ГПа.

В дальнейшем планируется провести экспериментальное изучение P-T диаграммы вплоть до величин 5 ГПа и 250 С.

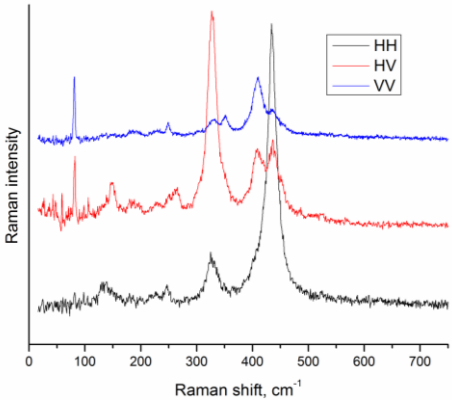


Рис. 1. Спектры КР кристалла NdF_3 в HH, HV и VV поляризациях при давлении 4,97 ГПа

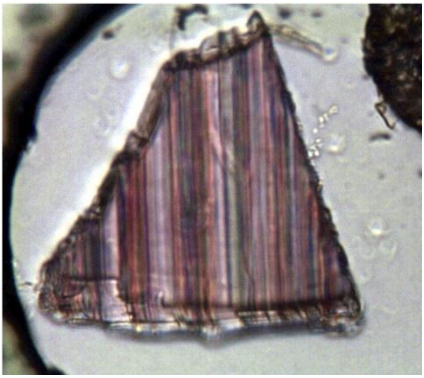


Рис. 2. Образец кристалла NdF_3 при давлении 4,97 ГПа

Работа была частично поддержана «Красноярским краевым фондом поддержки научной и научно-технической деятельности».

---

[1] Diniz EM, Paschoal CWA (2005) Structural phase transitions under pressure in rare earth triuorides compounds with tysonite structure. Solid State Communications 136:538-542.

[2] Crichton WA, Bouvier P, Winkler B, Grzechnik A (2010) The structural behaviour of LaF_3 at high pressures. Dalton Trans. 39:4302-4311.

[3] Smirnov MB, Kazimirov VYu (2001) LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications E 14-2001-159.

ГКРС НАНОКРИСТАЛЛАМИ CuS, СФОРМИРОВАННЫМИ НА ПОДЛОЖКЕ KLARITE

Ерюков Н. А.[1,2], Милёхин А. Г.[1,2], Дуда Т. А.[1], Свешникова Л. Л.[1], Родякина Е. Е.[1,2], Латышев А. В.[1,2]

[1] *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН*

[2] *Новосибирский государственный университет*

E-mail: yeryukov@isp.nsc.ru

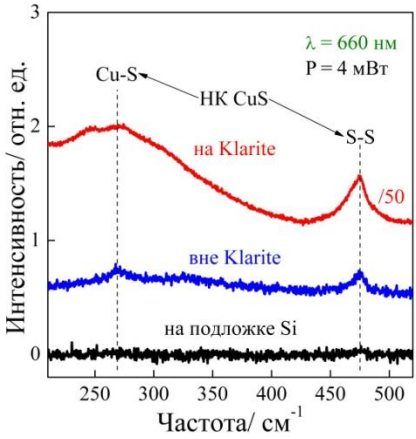


Рис. 1. Спектры КРС и ГКРС НК CuS.

Возможность определения элементного состава, механических напряжений, выявление особенностей электрон-фононного, электрон-плазмонного взаимодействий и др. с помощью комбинационного рассеяния света (КРС), определяет широкое применение данного метода для исследования полупроводников. Однако, переход от объемных полупроводников к структурам пониженной размерности, в предельном случае до одиночного нанокристалла (НК), вызывает уменьшение интенсивности КРС, обусловленный малым рассеивающим объемом. В этой связи, поиск подходов по усилению интенсивности КРС полупроводниковыми нанокристаллами представляет собой важную задачу спектроскопии КРС.

Наибольшее распространение среди методов усиления КРС полупроводниковыми НК получило гигантское КРС (ГКРС) [1, 2], при котором аналит (органические молекулы или неорганические НК) приводится в контакт или находятся в непосредственной близости с металлической поверхностью. При ГКРС принципиальным является реализация резонанса между энергией падающего излучения и энергией поверхностного плазмона металлической поверхности. В настоящее время для наблюдения ГКРС как неорганическими, так и органическими объектами широко применяются коммерчески доступные наноструктурированные подложки Au Klarite, оптимизированные под возбуждающее излучение красной области спектра (633 или 785 нм).

В настоящей работе исследовался спектр КРС нанокристаллов CuS, синтезированных с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт [3]. Для этого на подложку Klarite были нанесены слои бегената меди толщиной 50 монослоев. Далее полученные структуры подвергались сульфидированию

в парах H_2S, при котором осуществлялся зарождение НК CuS. Отжиг полученной структуры при температуре 150°C в атмосфере Ar приводил к формированию пленки свободностоящих НК CuS толщиной порядка 2 монослоев НК. Для определения эффективности подложки Klarite, пленки НК CuS такой же толщины формировались на подложке Si с кристаллографической ориентацией (001).

Показано, что спектры КРС НК CuS, записанные вне активной области Klarite и на подожке Si, проявляют особенность вблизи 475 $см^{-1}$ (см. рис.1), связанную с колебаниями S-S связи в кристалле CuS. Кром того, в спектре КРС НК CuS вне активной области Klarite (на поверхности золота) присутствует особенность вблизи 270 $см^{-1}$ (см. рис.1), которая обусловлена колебаниями Cu-S связи. Обнаружено, что в спектре КРС НК CuS, сформированных на активной области подложки Klarite, обнаруживается мода вблизи 475 $см^{-1}$ (см. рис.1) с интенсивностью в 400 раз выше соответствующей величины в случае подложки Si, что свидетельствует о наблюдении явления ГКРС. Помимо этой линии в спектре ГКРС наблюдается широкая особенность вблизи 270 $см^{-1}$, которая представляет собой суперпозицию колебательной моды Cu-S и фонового сигнала от активной области подложки Klarite. Установлена зависимость интенсивности моды вблизи 475 $см^{-1}$ и коэффициента усилении ГКРС от длины волны возбуждающего излучения.

---

[1] Милёхин АГ, Ерюков НА, Свешникова ЛЛ и др. (2011) Гигантское комбинационное рассеяние света наноструктурами ZnO. ЖЭТФ 140:1-9.

[2] Milekhin AG, Yeryukov NA, Sveshnikova LL et al. (2013) Surface enhanced Raman scattering by organic and inorganic semiconductors formed on laterally ordered arrays of Au nanoclusters. Thin Solid Films, 543:35-40.

[3] Yeryukov NA, Milekhin AG, Sveshnikova LL et al. (2014) Synthesis and characterization of Cu_xS (x = 1−2) nanocrystals formed by the Langmuir−Blodgett technique. J. Phys. Chem. C 118:23409.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДОМЕНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Зеленовский П. С., Хазамов Т. А., Нерадовский М. М., Шур В. Я.
Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
E-mail: zelenovskiy@urfu.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) – классический метод исследования колебательных свойств кристаллов. Колебательные моды кристаллов чувствительны к малым структурным искажениям, поэтому вблизи доменных стенок происходят изменения спектров КР [1]. Этот эффект был ранее использован для визуализации доменных стенок микро- и нанодоменных структур в ряде одноосных сегнетоэлектриков ниобат лития, танталат лития и ниобат бария-стронция методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) [2-4].

В данной работе метод КМКР был адаптирован для визуализации *a*- и *c*-доменов в монокристаллах титаната бария ($BaTiO_3$, BT). Метод КМКР заключается в записи спектров в точках на поверхности или в объеме образца. Частота и интенсивность спектральных линий в каждой точке определяются аппроксимацией спектров функциями Лоренца.

Анализ угловой зависимости интенсивности спектральной линии $A_1(TO_1)$, расположенной вблизи 172 $см^{-1}$, показал, что в *a*-доменах с вертикальным направлением спонтанной поляризации интегральная интенсивность принимает максимальное значение, тогда как в доменах с горизонтальным направлением – минимальное. Для *c*-доменов характерно наличие спектральной линии $A_1(LO_3)$, расположенной вблизи 730 $см^{-1}$.

Наблюдаемые эффекты были использованы для визуализации доменных структур различных типов на поверхности и в объеме монокристаллов титаната бария.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки РФ (RFMEFI59414X0011) и РФФИ (грант 14-02-31864).

---

[1] Mouras R, Fontana MD et al. (2000) J. Phys. Condens. Matter 12:5053.
[2] Zelenovskiy PS, Shur VYa et al. (2010) Ferroelectrics 34:398.
[3] Zelenovskiy PS, Shikhova VA et al. (2012) Ferroelectrics 33:439.
[4] Shur VYa, Zelenovskiy PS (2014) J. Appl. Phys. 116:066802.

СПЕКТРЫ КРС ПРОТОНООБМЕННЫХ КАНАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Кострицкий С. М.[1], Коркишко Ю. Н.[1], Федоров В. А.[1],
Севостьянов О. Г.[2], Чиркова И. М.[2]
[1] *НПК ООО Оптолинк, Зеленоград, Москва,124489, Россия*
[2] *Кемеровский государственный университет, 650043, Россия*
E-mail: skostritskii@optolink.ru

В настоящее время протонный обмен является устоявшейся технологией для производства интегрально-оптических устройств на основе $LiNbO_3$, так как позволяет создать волноводы с малыми оптическими потерями и высокой электрооптической эффективностью [1]. Несмотря на простоту технологии, полученные протонообменные (ПО) волноводы обладают сложным структурным составом. Последние исследования выявили семь различных фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [2].

Следует отметить, что стандартные методики не позволяют определить фазовый состав канальных оптических ПО волноводов, из-за их малого размера (в нашем случае ширина канала составляла от 5,6 до 6,8 мкм). Для решения этой задачи мы использовали спектроскопию микро-КРС, так как спектры КРС различных фаз существенно отличаются друг от друга (рис. 1), а использование конфокального микроскопа в микро-КРС спектрометре даёт высокое пространственное разрешение (около 1 мкм), достаточное для детального исследования поперечного профиля канальных волноводов и интегрально-оптических схем на их основе. Для калибровки данных микро-КРС, мы использовали образцы планарных волноводов, фазовый состав и ЭО свойства которых были определены спектроскопическими и прямыми методами [2]. Это позволило установить чёткие корреляции между параметрами спектров микро-КРС и значениями ЭО коэффициентов.

Использование спектроскопии микро-КРС позволяет проведение экспресс-анализа ЭО свойств ПО волноводов, так как отпадает необходимость проведения ряда сложных и трудоёмких технологических операций (полировки торцов, оптической стыковки и нанесения электродов) с интегрально-оптическими элементами, что требуется для проведения оптимизации технологии при использовании прямых измерений ЭО эффективности волноводов.

Канальные и планарные оптические волноводы были изготовлены на пластинах Z-среза кристалла $LiNbO_3$ методом протонного обмена с использованием бензойной кислоты. Для получения волноводов различного фазового состава, технологические условия изготовления волноводов варьировались в широких пределах. Так, время протонного обмена изменялось от 1 до 17 часов, а температура от 175 до 190 ^oC. В

качестве источника протонов использовалась бензойная кислота. Отжиг варьировался в ещё более широких пределах: время от 0,5 до 28 часов, температура от 300 до 370 ^{o}C. Постобменный отжиг является важной технологической операцией, позволяющей модифицировать и стабилизировать свойства ПО волноводов в $LiNbO_3$. Отметим, что наибольшее практическое применение в интегральной оптике нашли отожженные ПО волноводы [1,2], поэтому, метод микро-КРС был использован для исследования отожженных канальных ПО волноводов, которые могут содержать α*, α**, κ_1 и κ_2 фазы (рис. 1), в зависимости от технологических условий их изготовления.

Экспериментальное исследование показало, что ПО волноводы, полученные отжигом во влажной атмосфере и содержащие α** фазу, имеют оптимальное сочетание оптических потерь и ЭО коэффициентов r^{13} для практического применения. Полученные результаты позволили провести оптимизацию процесса изготовления фазовых модуляторов на основе канальных волноводов в кристаллах $LiNbO_3$.

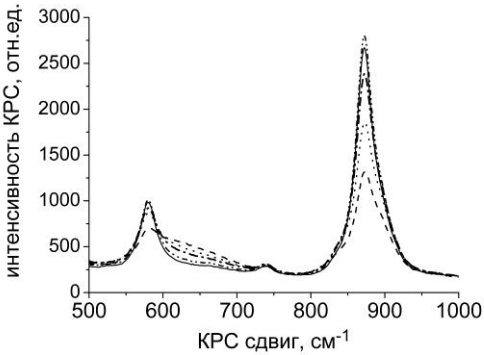


Рис. 1. Фрагменты спектров микро-КРС исходного кристалла $LiNbO_3$ (сплошная линия) и отожжённых планарных ПО волноводов, содержащих разные фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$. Последовательность фаз α*, α**, κ_1, κ_2 соответствует росту интенсивности полосы на 656 см$^{-1}$.

---

[1] Rottschalk M, Rasch A, Karthe W (1988) Electrooptic behaviour of proton-exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides. J. Opt. Commun. 9: 19-23.

[2] Кострицкий СМ, Коркишко ЮН, Федоров ВА, Севостьянов ОГ, Чиркова ИМ, Митрохин ВП (2015) Фазовый состав и электрооптические свойства протонообменных волноводов в кристаллах ниобата лития. ЖПС 82:240-247.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РОДОНИТА, $(Mn,Fe,Mg,Ca)SiO_3$ И МАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДОВ ПО ДАННЫМ МИКРО-КР СПЕКТРОСКОПИИ

Мороз Т. Н., Пальчик Н. А., Горяйнов С. В., Григорьева Т. Н.
Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН
E-mail: moroz@igm.nsc.ru

Методами микро-спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, совместно с методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгенофлюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения проведены минералогические и кристаллохимические исследования родонита и сопутствующих марганцевых минералов из различных месторождений.

Проведенные с помощью комплекса физико-химических методов исследования позволили определить химический и минеральный состав, идентифицировать марганцевые силикаты, карбонаты, различные по минеральному составу оксиды марганца, в том числе 9,6 Å Mn-минералы.

Методами КР и ИК спектроскопии уточнена пространственная группа (пр.гр.) родонита. Эти методы позволили устранить неоднозначность среди групп с едиными законами дифракционного погасания [1]. Наибольшие вариации и количества элементов и микроэлементов, таких как K, Fe, S, Zn, Sr , Cr, Ni, As и Mo наблюдались в марганцевых оксидах, которые образуют корки и дендритовые агрегаты среди родонита [2]. Цветной контраст и многообразие рисунка, благодаря марганцевым оксидам, делает материал интересным для ювелиров. Микро-КР спектроскопия подтвердила наличие в образцах тодорокита – Mn-оксида с каркасной структурой, чья диагностика методом дифрактометрии среди других 9.6 Å минералов затруднена.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 2013-05-00074.

---

[1] Мороз ТН, Пальчик НА (2009) Однозначность в определении пространственной группы симметрии методами колебательной спектроскопии. Кристаллография 54:780-783.

[2] Moroz TN, Palchik NA, Grigorieva TN, Goryainov SV, Entcheva S (2014) Manganese minerals from the Pozharite locality. Central Rhodopes, Bulgaria 11th geoRaman Conference, P. 53-54 http://www.hou.usra.edu/meetings/georaman2014/pdf/5072.pdf.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$

Мошкина Е. М., Крылов А. С., Софронова С. Н., Темеров В. Л., Гудим И. А.
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
E-mail: ekoles@iph.krasn.ru

В рамках данной работы были исследованы спектры комбинационного рассеяния света ферроборатов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ (x=0, 0.75) в температурном диапазоне T=12÷50 K. Исследуемые соединения имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе *R32*, и остается стабильной во всей области температур [1]. При температурах T_N=32 K (x=0) и T_N=30 K (x=0.75) наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние, сопровождающийся появлением магнитоэлектрической поляризации. Благодаря наступлению магнитного порядка, в образцах появляется внутреннее магнитное поле («обменное поле»), что позволяет в отсутствии внешнего магнитного поля наблюдать изменения в спектрах комбинационного рассеяния света [2].

Температурная эволюция спектров КРС выявила ряд аномалий, связанных с магнитным упорядочением в обоих образцах. Основные изменения происходят в низкочастотной области спектра (до 100 $см^{-1}$) – появляется мода, соответствующая магнонному рассеянию [2]. При более детальном исследовании было выявлено, что данная мода имеет внутреннюю структуру, то есть возникает не одно, а целый ряд неустойчивых колебаний (40-80 $см^{-1}$ на Рис. 1).

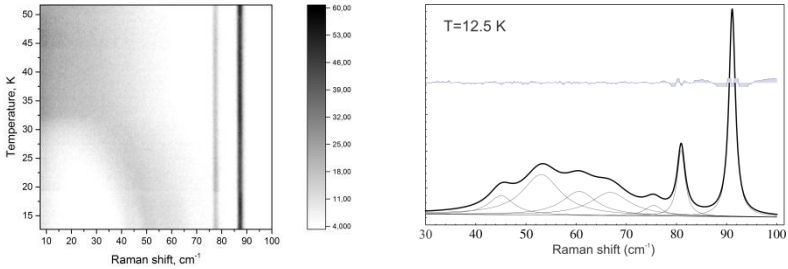


Рис. 1 Низкочастотный диапазон спектра КРС $SmFe_3(BO_3)_4$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-00307_а)

[1] Еремин ЕВ, Волков НВ, Темеров ВЛ, Гудим ИА, Бовина АФ (2015) Особенности магнитных свойств редкоземельных ферроборатов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$. ФТТ 57 (3): 556-561.

[2] Krylov AS, Sofronova SN, Gudim IA, Vtyurin AN (2013) Magnetoelastic interactions in Raman spectra of $Ho_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$ crystals. Solid State Communications 174: 26–29.

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ИНФРАКРАСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КРС В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Севостьянов О. Г.[1], Кострицкий С. М.[2], Палатников М. Н.[3]
Васильева В. В.[1], Анисимова К. Н.[1], Чиркова И. М.[1], Зубкова И. П.[1]
[1] *Кемеровский государственный университет*
[2] *НПК ООО Оптолинк, Зеленоград, Москва*
[3] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН*
E-mail: sevos@mail.ru

Кристаллы $LiNbO_3$ и активные оптические волноводы на их основе нашли широкое применение в нелинейной и интегральной оптике благодаря удачному сочетанию физических свойств. При этом параллельное развитие техники экспериментальных исследований позволяет обнаруживать новые особенности этих хорошо изученных материалов. Так, ранее нами [1] были исследованы процессы появления в химически восстановленных монокристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ широкополосной инфракрасной фотолюминесценции (ИКФЛ) при селективном лазерном возбуждении. Было показано, что в $LiNbO_3$ данная люминесцентная полоса: а) может быть обнаружена совместно со спектром КРС при интенсивной лазерной накачке в красном участке видимого диапазона длин волн; б) преимущественно локализована в ближнем ИК-диапазоне (700-1000 нм); в) имеет нелинейную зависимость от мощности возбуждающего лазерного излучения; г) выход ИКФЛ в $LiNbO_3$ сильнейшим образом зависит от композиционного состава и степени химического восстановления образцов кристаллов. Также было установлено, что совокупность факторов влияния на интенсивность ИКФЛ коррелирует с рядом условий наблюдения фоторефрактивного эффекта в том же материале. Согласно существующим моделям фоторефрактивного эффекта при возбуждении фоторефрактивного отклика в номинально беспримесных кристаллах ниобата лития существенную роль играют короткоживущие вторичные центры на основе собственных дефектов кристаллической решетки. В результате, к разработке феноменологической модели явления ИКФЛ в $LiNbO_3$ нами была привлечена концепция поляронной рекомбинационной люминесценции. Для уточнения этой концепции и поиска возможных путей управления квантовым выходом ИКФЛ полезно предпринять комплексное исследование интенсивности люминесценции в специально легированных кристаллах ниобата лития, в которых помимо наличия примесных дефектов возможно формирование дефектных комплексов смешанной природы. К настоящему времени этот вопрос изучен эпизодически ввиду методической сложности такого исследования, а также его высокой

стоимости при использовании объемно легированных образцов $LiNbO_3$. Дополнительную помощь в этом направлении могут оказать методы приповерхностного легирования. Один из таких методов – низкотемпературный ионный обмен, который при соблюдении регламентов и возможным сочетанием с постобменным отжигом в контролируемой атмосфере, представляет собой удобный инструмент гибкого управления дефектной структурой кристалла в катионной подрешетке.

В работе нами использованы объемные кристаллы: $LiNbO_3$, $LiNbO_3$:Fe, $LiNbO_3$:Cu, $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Zn и пластины X и Z – срезов монокристаллов ниобата лития, легированных в приповерхностной области: H:$LiNbO_3$, H:Cu:$LiNbO_3$, H:Mg:$LiNbO_3$. Спектры ИКФЛ регистрировались совместно с основным спектром КРС в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра HORIBA LabRAM HR800. Использовано излучение накачки с длиной волны 632.81 нм. Регистрация спектров выполнялась с усреднением по массиву измерений (режим “Average”). Установлено, что полоса ИКФЛ может быть обнаружена в спектрах объемно легированных кристаллов (“as grown”) $LiNbO_3$:Fe, $LiNbO_3$:Cu, $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Zn. Интегральная интенсивность этой полосы зависит от технологии легирования, а не абсолютной концентрации примеси, т.е., вероятно, – от выполнения условий формирования дефектных комплексов с участием собственных антиструктурных дефектов кристалла. В спектрах H:$LiNbO_3$, H:Cu:$LiNbO_3$, H:Mg:$LiNbO_3$ после ионного обмена, ИКФЛ всегда наблюдается с интенсивностью большей, чем в исходной пластине. Методом спектроскопии микро-КРС со сканированием по глубине кристалла установлено, что максимальный выход люминесценции может быть получен в случае локализации каустики пучка накачки в пределах модифицированного слоя. После низкотемпературного (300-400^{o}C) отжига таких образцов в восстановительной атмосфере интегральная интенсивность ИКФЛ немонотонно растет с продолжительностью отжига. С использованием техники конфокальной фильтрации в оптическом тракте спектрометра установлено, что люминесцентный отклик характеризуется малоугловой индикатрисой, отличной от индикатрисы спонтанного КРС кристаллов $LiNbO_3$. Полученные данные могут помочь совокупному анализу явления ИКФЛ в кристаллах ниобата лития.

---

[1] Kostritskii SM, Sevostyanov OG, Bourson P, Aillerie M, Fontana MD, Kip D (2007) Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ crystals. Ferroelectrics 352:61-71.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СТЕКОЛ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Стрикина Е. А.[1], Черепахин А. В.[1], Крылов А. С.[1,2], Зайцев А. И.[1,2]
Александровский А. С.[1,2], Втюрин А. Н.[1,2]
[1] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН*
[2] *Сибирский Федеральный Университет, Красноярск*
E-mail: nas-nas@iph.krasn.ru

Исследования физических свойств стёкол, полученных в системе $SrO - 2\,B_2O_3$, представляет интерес в связи с тем, что в данной системе существует кристалл тетрабората стронция, являющийся перспективным материалом для преобразования излучения в вакуумную ультрафиолетовую (ВУФ) область спектра. Его структура является уникальной, т. к. данный кристалл, не являющийся сегнетоэлектриком, содержит двойниковые структуры, подобные доменным структурам, наблюдаемым в сегнетоэлектриках. Данные структуры полезны для достижения эффективного нелинейно-оптического преобразования, однако механизм их формирования остаётся неизученным. Необходимо понять природу происхождения двойниковых структур, чтобы управлять свойствами этих структур. В ИФ СО РАН были исследованы свойства и особенности двойниковых структур кристалла SrB_4O_7 [1], однако свойства стекла данного состава до сих пор остаются малоизученными. Недавно было установлено, что характер кристаллизации стекол состава $SrO{\bullet}2B_2O_3$ зависит от условий, в которых эти стекла приготовлялись [2]. Различное поведение стекол при кристаллизации может быть обусловлено структурными нюансами образцов, подвергавшихся кристаллизации. Рентгеноструктурные исследования не позволили выявить различий между образцами стекол с разным кристаллизационным поведением, однако, известно, что в ряде работ информация о наличии тех или иных структурных групп, в частности, в боратных стеклах другого состава, была получена при анализе спектров комбинационного рассеяния (КР) [3].

В данной работе исследованы образцы стронциево-боратного стекла, полученные в атмосфере чистого либо обогащённого кислородом аргона. Спектры микро-КР образцов стёкол толщиной около 100 мкм получены на конфокальном микроскопе, сопряжённом со спектрометром T64000, при сканировании положения фокуса в направлении толщины образца. Анализ высокочастотной части спектра КР показывает, что исследуемое стекло содержит одни и те же структурные группы независимо от условий приготовления. Была произведена обработка низкочастотной части спектра КР, что позволило определить положение максимума бозонного пика как функции положения перетяжки возбуждающего излучения внутри слоя

стекла. Построена зависимость корреляционного радиуса от расстояния до поверхности раздела тигель – стекло. В образце, полученном в атмосфере, обогащённой кислородом, корреляционный радиус вблизи поверхности образец – тигель стекла больше, чем в образце, полученном в бескислородной атмосфере. Этот результат коррелирует с обнаруженным ранее различием в кристаллизационном поведении указанных образцов. Рис.1 иллюстрирует зависимость амплитуды сигнала КР от положения перетяжки и указывает на то, что обнаруженная структурная особенность локализована у поверхности раздела стекла и тигля. Подобная локальная аномалия может оказать определенное влияние на процессы кристаллизации. В этом случае следует сделать вывод, что повышение концентрации кислорода в расплаве увеличивает корреляционный радиус в центральной части слоя стекла и подавляет образование сферолитов.

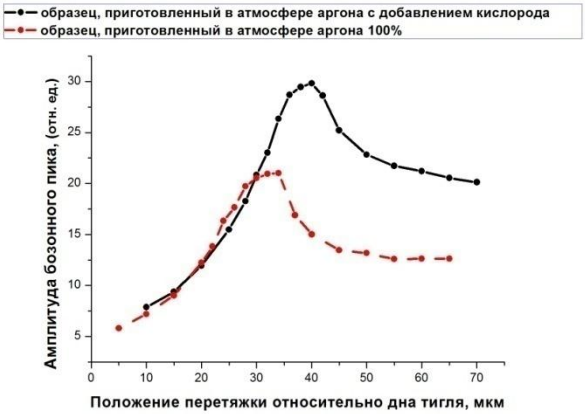


Рис. 1. Амплитуда бозонного пика как функция положения перетяжки относительно дна тигля для образцов стекол тетрабората стронция, приготовленных в бескислородной атмосфере и в атмосфере, обогащенной кислородом.

[1] Зайцев АИ (2014) Тезисы доклада ВКС-20.

[2] Zaitsev AI, Cherepakhin AV, Zamkov AV (2013) Book of abstracts III International conference “Crystallogenesiss and Mineralogy” P. 117-118.

[3] Pascuta P, Lungu R, Ardelean IJ (2010) Mater. Sci.: Mater. Electron. 21:548-553.

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И ОРИЕНТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МБР ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $LiTaO_3$

Юрков А. С.
Россия, Омск
E-mail: fitec@mail.ru

Как показывают эксперименты [1], зависимость частоты МБР от температуры вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле $LiTaO_3$ имеет необычный вид. Из общих соображений можно ожидать, что при рассеянии назад вдоль оси X должен получаться скачок зависимости частоты МБР от температуры. На самом же деле наблюдается лишь более слабая аномалия: излом соответствующего графика. Это объясняется тем, что в данном кристалле оказывается, что соответствующий электрострикционный модуль аномально мал, он практически равен нулю. В такой ситуации аномалия температурной зависимости частоты линии МБР определяется поправками высшего порядка, которые как раз и дают наблюдаемую зависимость.

Существуют два вида вкладов в термодинамический потенциал кристалла, которые дают наблюдаемое поведение частоты МБР, по одному лишь рассеянию назад вдоль оси X разделить их роль в наблюдаемом поведении частоты не возможно. В связи с этим представляется интересным, можно ли их разделить, используя поляризационные и ориентационные характеристики МБР. Для этого необходим соответствующий симметрийный анализ, позволяющий определить, какие упругие моды можно наблюдать в той или иной конфигурации рассеяния в данном кристалле, и как эти упругие моды взаимодействуют с мягкой (поляризационной) модой кристалла. Такой анализ является предметом данной работы.

Используя разложения по неприводимым представлениям точечной группы кристалла, показано, что при рассеянии назад вдоль оси X продольная мода наблюдается во всех трех (включая скрещенную) поляризациях, поперечные моды в такой геометрии не наблюдаются. При рассеянии назад вдоль оси Y в скрещенной поляризации XZ может наблюдаться поперечная мода, оставшиеся две продольно-поперечные моды могут наблюдаться лишь в диагональных XX и ZZ поляризациях. При рассеянии назад вдоль оси Z могут наблюдаться все три моды (две поперечных и одна продольная). При этом продольная мода должна наблюдаться в диагональных XX и YY поляризациях и не наблюдаться в скрещенной XY поляризации. Поляризованная по X поперечная мода должна наблюдаться лишь в скрещенной XY поляризации, а

поляризованная по Y поперечная мода должна наблюдаться только в диагональных XX и YY поляризациях.

Также выведены формулы для поправок к упругим модулям и частотам упругих волн, вызванных возникновением спонтанной поляризации и, как следствие, возникновением пьезоэффекта в феррофазе кристалла.

---

[1] Пугачев АМ, Кожима С, Анвар Х (2006) ФТТ. 48:988.

Приглашенный доклад

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НАНОКРИСТАЛЛАМИ CdSe НА ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУРАХ

Милёхин А. Г.[1,2], Свешникова Л. Л.[1], Дуда Т. А.[1], Родякина Е. Е.[1], Dzhagan V. M.[3], Латышев А. В.[1], Zahn D. R. T.[3]
[1] *Институт физики полупроводников им. А.В .РжановаСО РАН*
[2] *Новосибирский Государственный университет*
[3] *Semiconductor Physics, Technische Universität Chemnitz*
E-mail: milekhin@isp.nsc.ru

Интенсивность комбинационного рассеяния света (КРС) молекулами, находящимися в поле поверхностного плазмона у поверхности металлических кластероврезонансно увеличивается (вплоть до 10^6 раз), что позволяет изучать колебательные состояния органических веществ предельно малой концентрации вплоть до одиночных молекул. Этот эффект, получивший название гигантского КРС (ГКРС), был недавно экспериментально подтвержден и для ряда полупроводниковых неорганических наноструктур [1-3].

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении и исследовании эффекта ГКРС оптическими фононами нанокристаллов (НК) CdSe на плазмонных подложках.

Плазмонные подложки, включая массивы нанокластеров Au, массивы димеров и одиночные димеры, с контролируемыми структурными параметрами были сформированы с помощью нанолитографии на поверхности Si, либо SiO_2(75 нм)/Si. Слой SiO_2использовался для дополнительного усиления сигнала с помощью реализации условий для КРС, усиленного интерференцией в SiO_2. Контроль размеров, формы и периода плазмонных структур осуществлялся с помощью сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии.

Однородные массивы коллоидных НК CdSec контролируемой пространственной плотностью (от нескольких до долей монослоев НК) были сформированы с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт на плазмонных структурах.

Эксперименты по ГКРС были выполнены с помощью спектрометров Horiba T64000 и Labram, снабженных микроскопом (размер лазерного пятна ~ 1 мкм^2) в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения использовались линии лазеров Ar+, HeCd и HeNe с мощностью менее 1 mW для устранения нагрева образца.

В спектрах КРС нанокристаллов CdSe, нанесенных на поверхность чистого Si наблюдается лишь линия фонона Si. Фононные моды, обусловленные НК CdSe, не проявляются в спектрах КРС из-за малого количества материала. В спектрах ГКРС нанокристаллов, нанесенных на плазмонные подложки, наблюдается значительное усиление

интенсивности фононных мод продольных оптических (LO) фононов и их обертонов, что свидетельствует о наблюдении эффекта ГКРС оптическими фононами в НК CdSe. Показано, что интенсивность сигнала ГКРС зависит от размера нанокластеров Au и имеет резонансный характер, что свидетельствует об электромагнитном механизме ГКРС. Установлено, что энергетическое положение максимума сигнала ГКРС соответствует энергии локализованного плазмонного резонанса, определенной по данным эллипсометрии, и указывает на наблюдение резонансного ГКРС. Коэффициент усиления сигнала ГКРС составляет величину не менее $2x10^3$.

Показано, что ГКРС нанокристаллов CdSe, нанесенных на массивы димеров нанокластеров анизотропно, ГКРС максимально (минимально) при поляризации падающего и рассеянного света параллельно (перпендикулярно) оси димера. Отношение интенсивности сигнала при различном направлении вектора поляризации составляет величину 16.

Исследовано ГКРС от одиночных димеров Au с НК CdSe с малой пространственной плотностью. Поскольку электромагнитное поле локализовано в зазоре между нанокластерами димера, то НК CdSe, находящиеся в зазоре, дают преимущественный вклад в сигнал ГКРС. Установлено, что частота LO моды, наблюдаемой в спектрах ГКРС разных одиночных димеров, изменяется от димера к димеру, а ширина линии фононной моды уменьшается относительно случая массивов димеров, что свидетельствует о наблюдении сигнала ГКРС от одиночных НК различного размера.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-12-01037).

---

[1] Милёхин АГ, Свешникова ЛЛ, Дуда ТА, Суровцев НВ, Адищев СВ, Цан ДРТ (2008) Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS. Письма в ЖЭТФ 88:918-921

[2] Милёхин АГ, Ерюков НА, Свешникова ЛЛ, Дуда ТА, Зенькевич ЭИ, Косолобов СС, Латышев АВ, Himcinschi C, Суровцев НВ, Адищев СВ, Zhe Chuan Feng, Chia Cheng Wu, Dong Sing Wuu, Zahn DRT (2011) Гигантское комбинационное рассеяние света наноструктурами ZnO. ЖЭТФ 140:1125-1133.

[3] Milekhin AG, Yeryukov NA, Sveshnikova LL, Duda TA, Kosolobov SS, Latyshev AV, Surovtsev NV, Adichtchev SV, Himcinschi C, Zenkevich EI, Jian W-B, Zahn DRT (2012) Raman scattering for probing semiconductor quantum dot arrays with a low areal density. Journal of Physical Chemistry C 116:17164−17168.

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ИССЛЕДОВАНИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Черкасова О. П.[1, 2]
[1] *Институт лазерной физики СО РАН*
[2] *Новосибирский государственный университет*
E-mail: o.p.cherkasova@gmail.com

Гигантское комбинационное рассеяния света (ГКРС, SERS) находит все большее применение в области исследования малых количеств анализируемых веществ [1]. За последнее время были разработаны новые структуры с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами поверхности [2]. Показано, что применение технологии ГКРС может привести к усилению сигнала КРС органическими молекулами в 10^{10} раз [1]. Однако реальные практические применения технологии ГКРС в биологии и медицине не значительны. В докладе будут обсуждены проблемы количественного определения малых количеств гормонов в биологических образцах.

Анализ литературы показывает, что наибольшее количество эффектов ГКРС, описанных для биологических объектов, сделано в растворе частиц определенной формы, структуры поверхности и химического состава. Методики построены таким образом, что усиление сигнала КРС наблюдается при добавлении раствора частиц к исследуемому веществу. Однако при использовании металлических наноструктурированных поверхностей в качестве субстратов для ГКРС возникает ряд трудностей. В докладе будут обсуждены методы модификации поверхности и способы количественного нанесения биологических молекул.

Ряд гормонов благодаря своему строению, не имеют вообще или имеют слабый сигнал ГКРС и для получения значительного усиления необходимо получение производных с ГКРС активными молекулами. В работе будут обсуждены методы модификации природных биологических молекул для исследования методами ГКРС.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №14-12-01037)

[1] Cialla D, Pollok S, Steinbrücker C, Weber K, Popp J (2014) SERS-based detection of biomolecules. Nanophotonics 3:383–411.
[2] Milehin AG, Yeryukov NA, Sveshnikova LL, Duda TA, Rodyakina EE, Sheremet ES, Ludemann M, Latyshev AV, Zahn DRT (2013) Surface enhanced Raman scattering by organic and inorganic semiconductors formed on laterally ordered arrays of Au nanoclusters. Thin Solid Films 543:35-40.

КР СПЕКТРОСКОПИЯ В ЗАДАЧЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ С АЛЬБУМИНОМ

Брандт Н. Н.[1], Логвина Е. В.[1], Приезжев А. В.[1], Чикишев А. Ю.[2]
[1] *Физический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,*
[2] *Международный лазерный центр, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,*
Ленинские Горы, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
E-mail: logvina.elena@physics.msu.ru

Физико-химические свойства и размеры, сравнимые с характерными размерами биомолекул клеточных органелл, делают возможным использование наноструктур для создания методик и инструментов, которые могут быть использованы в биологических и медицинских исследованиях, в целях медицинской диагностики и, в дальнейшем, в целях терапевтического воздействия, а так же в биотехнологиях. Алмазные наночастицы считаются одним из наиболее перспективных материалов, так как имеют превосходные механические и оптические характеристики, большую площадь поверхности, являются химически стабильными, относительно малотоксичными и биосовместимыми, а такжеимеют характерный сигнал комбинационного рассеяния.

Предполагается, что наночастицы или их коньюгаты (с биологически активными молекулами) будут вводиться в живой организм и распространяться по нему через кровеносную систему. Однако присутствие наночастиц в кровотоке может привести к изменению микрореологических параметров крови, что в свою очередь может повлиять на микроциркуляцию крови и общее состояние организма в целом. Известно, что белки плазмы крови адсорбируются на поверхности наноалмазов [1], однако механизм взаимодействия при этом не ясен.

Таким образом, исследование взаимодействия наночастиц с компонентами крови, в частности с альбумином, является важной и актуальной задачей, которая тесно связана с проблемами нанотоксикологии и нанобезопасности.

В настоящей работе определяются структурные изменения молекул альбумина при взаимодействии с наноалмазами invitro методом микроспектроскопии комбинационного рассеяния. Данный метод является эффективным инструментом для изучения состава и строения вещества, дает информацию о вторичной структуре, позволяет получать субмикронное пространственное разрешение.

Ранее были обнаружены существенные конформационные изменения человеческого сывороточного альбумина в лиофилизованном образце при взаимодействии с наноалмазными частицами. [2] Для максимального

приближения к условиям нативной среды в данной работе измерения проводились на суспензии, представляющей собой комплекс карбоксилированных наноалмазов размером 100 нм и человеческого альбумина (HSA) в PBS. Методом спектроскопии поглощения проведена оценка количества адсорбированных молекул альбумина, согласно которой на одну частицу нанолмаза приходится 10000 молекул, что соответствует примерно 10 мономолекулярным слоям. Проведено сравнение полученных КР спектров комплекса со спектрами раствора альбумина. Установлено, что в результате взаимодействия с наноалмазами происходят значительные конформационные изменения молекул альбумина: увеличивается доля неупорядоченной структуры, происходит разрыв дисульфидных мостиков, а также заметно уменьшается интенсивность линии фенилаланина, которую принято считать конформационно нечувствительной.

Столь существенные изменения структуры альбумина при комплексообразовании с наноалмазами могут привести к снижению функциональной активности белка. Таким образом, метод направленной доставки лекарств, основанный на создании биофункционализированных с помощью молекул альбумина наноалмазов, может быть неэффективным. А при введении наноалмазов в высоких концентрациях, могут заметно измениться микрореологические параметры крови, что делает их применение небезопасным.

---

[1] Переведенцева ЕВ, Су Ф-И, Су Т-Х, Лин И-Ч, Ченг Ч-Л, Приезжев АВ, Луговцов АЕ (2010) Лазерно-оптическое исследование воздействия наночастиц алмаза на структуру и функциональные свойства белков. Квантовая электроника 40(12):1089-1093.

[2] Svetlakova AS, Brandt NN, Priezzhev AV, Chikishev AY (2015) Raman microspectroscopy of nanodiamond-induced structural changes in albumin. Journal of Biomedical Optics 20(4):047004.

IN SITU КР ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Горяйнов С. В.[1], Крылов А. С.[2], Втюрин А. Н.[2], Лихачева А. Ю.[1]
[1] *Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск*
[2] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск*
E-mail: svg@igm.nsc.ru

Для моделирования процессов минеральных превращений в зонах субдукции литосферных плит представляется важным изучение *in situ*-методом поведения минералов в условиях их взаимодействия с водной средой при одновременно высоких температурах и давлениях. Особый интерес представляют процессы в водной среде в областях холодной субдукции при умеренных *T*, что соответствует началу погружения океанической коры или дну океана вблизи геотермальных источников.

Выполнено *in situ* КР исследование поведения минералов (вайракита, OH-содалита и давсонита) при одновременно высоких температурах и давлениях водной среды (до 400 °C и 5 ГПа). Высокие давления и температуры создавались резистивно нагреваемой ячейкой (EasyLab) с алмазными наковальнями (HT-DAC). Спектры КР записывались на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000. Были исследованы цеолит вайракит $CaAl_2Si_4O_{12}•2H_2O$, фельдшпатоид OH-содалит $Na_4[AlSiO_4]_3OH$, а также водный карбонат давсонит $NaAlCO_3(OH)_2$, погруженные в водную среду. Выбранные гидратированные (гидроксилированные) минералы – возможные участники процесса погружения океанической коры. Отметим, что OH-содалит превращается в Cl-содалит в морском солевом растворе.

Обнаружено, что указанные минералы претерпевают превращения при высоких *P-T* параметрах. Наиболее активно проявил себя вайракит, который в процессе эксперимента сначала растворялся, а потом перекристаллизовался в другие минералы: филлипсит и неизвестную X-фазу. Отметим, что именно филлипсит (как и анальцим) был обнаружен на дне глубоких океанических впадин при анализе грунта, поднятого тралением дна. На рисунке 1 показаны спектры КР, снятые *in situ* при различных *P-T* параметрах в аппарате HT-DAC.

OH-содалит немного растворялся при наибольших достигнутых в эксперименте *P-T*- параметрах. При снижении давления монокристаллический образец покрылся серией полосок, а затем развалился на куски - фрагменты. Возможно, что OH-содалит подвергается слабой сверхгидратации в процессе эксперимента с ростом *P-T*-параметров, а последующий при снижении *P* выход избыточной воды из

кристалла приводит к сильным механическим напряжениям и растрескиванию монокристалла на отдельные блоки.

Полиморфных превращений в давсоните не было обнаружено. Давсонит в процессе эксперимента начал растворялся, и из раствора образовалась неизвестная аморфизованная фаза.

Таким образом, вайракит, OH-содалит и давсонит при увеличении *P-T* параметров (до 400 °C, 5 ГПа водной среды) не испытывают полиморфных превращений. Эти минералы частично растворялись в ходе эксперимента с последующим образованием других минералов. В результате в системе вайракит-вода образовались два дополнительных минерала (филлипсит и X-фаза). Предполагается, что OH-содалит подвергается слабой сверхгидратации.

Работа частично поддержана РФФИ (14-05-00616 и 13-05-00185).

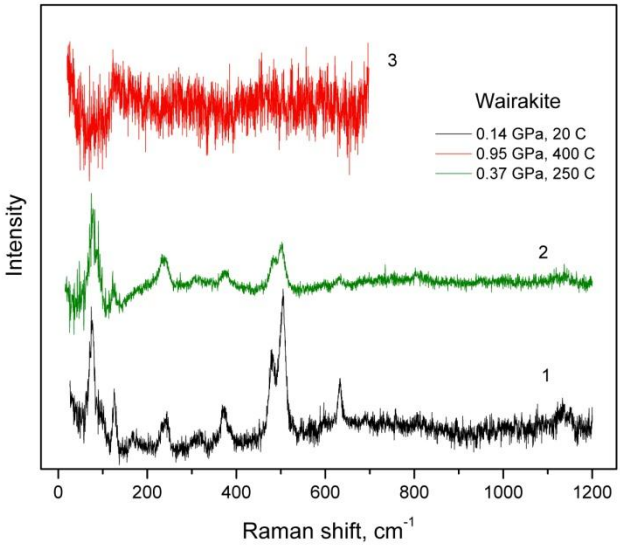


Рис. 1. Спектры КР вайракита, сжатого водной среде, при высоких P-T параметрах: (1) 0.14 ГПа, 20 °C, (2) 0.37 ГПа, 250 °C и (3) 0.95 ГПа, 400 °C.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ТИТАНАТА БАРИЯ

Зайцева И. В., Пугачев А. М.
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
E-mail: apg@iae.nsk.su

Известно, что при изготовлении сегнетоэлектрической керамики величина механических напряжений, применяемых при прессовании порошка сегнетоэлектрического кристалла, и температурный отжиг существенно влияют на физические свойства образца [1].

В настоящей работе на примере прессованных и отожженных порошков титаната бария ($BaTiO_3$) показано, что комбинационное рассеяние света (КРС) является эффективным инструментом для изучения остаточных механических напряжений (ОМП) и их влияния на фазовый переход в гранулированных композитах сегнетоэлектрических кристаллов и керамики на их основе. Полученные результаты сопоставлены с измерениями нелинейнооптических свойств (генерация второй оптической гармоники - ГВГ), диэлектрической проницаемости и теплоемкости. Измерения позиции E(TO) моды в колебательном спектре КРС позволили определить наличие ОМП в образцах, приготовленных из порошка титаната бария прессованием при приложении одноосных механических напряжений до $4*10^3$ GPa. Показано, что ОМП при прессовании $4*10^3$ GPa составляют 2 Gpa и уменьшаются при отжиге 900 ^oC 16 час до 0.2 GPa. Эволюция времен релаксации в широком температурном диапазоне (300 - 800 K) в кристалле и прессованных порошках исследована при анализе низкочастотного крыла спектров КРС. Показано, что низкочастотная часть спектра в представлении восприимчивости описывается степенным законом $I_r(\nu,T) \propto \nu^{\alpha}$. Здесь $I_r(\nu,T) = I(\nu,T)/(n(\nu)+1)$, $n(\nu)$ – Бозе-фактор. При этом температурная зависимость параметра α в порошках, прессованных при 4 GPa, характерна для соответствующей зависимости в релаксорах SBN-61 [2] and PMN [3]. Такое поведение соответствует набору времен релаксации, что принципиально отличается от соответствующей температурной зависимости в кристаллах титаната бария [4], где $\alpha \approx 1$ не зависит от температуры, т.е. во всем температурном диапазоне действует одно время релаксации. Показано, что $\alpha \approx 1$ в порошке и керамике $BaTiO_3$ и образцах, приготовленных при прессовании порошка при механических напряжениях 600 MPa и 3 GPa.

Измерения генерации второй гармоники, диэлектрической проницаемости и теплоемкости показали, что большие механические напряжения (≥ 4 GPa), приложенные к порошку титаната бария, приводят

также к сильному уширению фазового перехода а также к появлению квадратичной от температуры зависимости действительной части диэлектрической проницаемости. При этом относительно большой сигнал второй гармоники в параэлектрической фазе свидетельствует о том, что в высокотемпературной области в прессованных образцах присутствуют нецентросимметричные полярные области. Это свидетельствует о том, что при относительно высоких механических напряжениях в объеме образца индуцируются локальные электрические поля. В [5] показано, что подобные поля приводят к появлению релаксорных свойств, и это подтверждается в приведенных выше экспериментах. При температурном отжиге остаточные механические напряжения частично снимаются, как ранее показано в [6] и релаксорные свойства исчезают (в частности, α приближается к единице, фазовый переход существенно заужается).

Полученные данные по КРС, нелинейной оптике и диэлектрической спектроскопии свидетельствуют о том, что наличие случайных механических напряжений, приводящих к появлению локальных электрических полей в композиционно упорядоченном сегнетоэлектрике может быть достаточным для появления в нем свойств, подобным релаксорным.

---

[1] Окадзаки К (1976) Технология керамических диэлектриков. «Энергия».

[2] Малиновский ВК, Пугачев АМ, Суровцев НВ (2010) Известия РАН сер. Физическая, 74:1285.

[3] Koreeda A, Taniguchi H, Saikan S, and Itoh M (2012) Phys. Rev. Lett. 109:197601.

[4] Malinovsky VK, Pugachev AM, Popova VA, Surovtsev NV, Kojima S (2013) Ferroelectrics. 443:124.

[5] Westphal V, Kleemann W, Glinchuk MD, (1992) Phys. Rev. Lett. 68:847.

[6] Бондаренко ЕИ, Бондаренко ЗВ, Ломаков МВ, Раевский ИП (1985) ЖТФ. 55:967.

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ α-$Eu_2(MoO_4)_3$

Орешонков А. С.[1,2], Атучин В. В.[3,4,5], Александровский А. С.[1,2], Чимитова О. Д.[6], Гаврилова Т. А.[3], Крылов А. С.[1,2], Молокеев М. С.[1,7], Базаров Б. Г.[6], Базарова Ж. Г.[6]

[1] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН*

[2] *Сибирский федеральный университет*

[3] *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН*

[4] *Томский государственный университет*

[5] *Новосибирский государственный университет*

[6] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

[7] *Дальневосточный государственный университет путей сообщения*

E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru

Неполяризованные спектры комбинационного рассеяния порошкового образца α-$Eu_2(MoO_4)_3$ были получены в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 со спектральным разрешением 4 $см^{-1}$. В качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar^+ лазера с длинной волны 457.9 нм. Мощность излучения на образце 5 мВт. Следует отметить, что спектр КР так же был получен при возбуждении на 514.5 нм, однако такая длинна волны накачки не применима для Eu-содержащих соединений в связи с проявлением в спектрах линий фотолюминисценции. Для получения количественных данных о положениях и ширинах спектральных линий использовалась форма контура Лоренца.

Спектр КР, полученный от порошкового образца α-$Eu_2(MoO_4)_3$, показан на рис 1. После разложения спектра на составляющие выявлено порядка сорока узких линий. КР спектр α-$Eu_2(MoO_4)_3$ может быть разделен на две области разделенных между собой промежутком 500-700 $см^{-1}$ что характерно для других молибдатов с тетраэдрическими группами MoO_4.

Колебательное представление моноклинной фазы в центре зоны Бриллюэна исследуемого соединения имеет следующий вид:

$$\Gamma_{vibr} = 25A_g + 25A_u + 26B_g + 26B_u$$

где акустические и оптические моды:

$$\Gamma_{acoustic} = A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{optic} = 25A_g + 24A_u + 26B_g + 24B_u$$

КР и ИК активные моды:

$$\Gamma_{raman} = 25A_g + 26B_g$$

$$\Gamma_{infrared} = 25A_u + 26B_u$$

Для расчета динамики решетки α-$Eu_2(MoO_4)_3$ использовался программный пакет LADY [1]. По результатам вычислений было

установлено, что 39 линий в области <500 $см^{-1}$ и 12 линий в области >700 $см^{-1}$ должно проявится в спектрах КР.

Согласно расчету, в высокочастотной области спектра находятся искаженные ν_1 и ν_3 колебания тетраэдров MoO_4. Искажения связаны с существенной разницей в длинах связей Mo–O в тетраэдрах, так, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в тетраэдре Mo1 длина связи Mo1—O1 составляет 1.685 Å, а длина связи Mo1—O2 составляет 1.902 Å. Искаженные колебания ν_2 и ν_4 тетраэдрических групп находятся в области 230 – 480 $см^{-1}$. Расчетные частоты ν_4 колебаний выше чем ν_2 колебаний, что согласуется с [2].

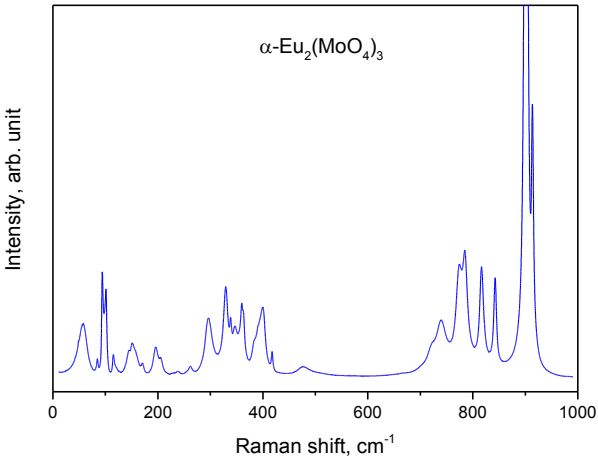


Рис. 1 Спектр КР α-$Eu_2(MoO_4)_3$

---

[1] Smirnov MB, Kazimirov VYu (2001) LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications E 14-2001-159.

[2] Nakomoto K (2009) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (6th edn), Wiley, New York etc.

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ И НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ: КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ СЕРВЕР БИЛЬБАО

Крылова С. Н.
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
E-mail: slanky@iph.krasn.ru

Правилами отбора называются теоретические соотношения, которыми определяются типы колебаний, активные в поглощении и рассеянии, или поляризация поглощенного и рассеянного излучения. Используя теоретико-групповые методы анализа фундаментальных колебаний кристаллов можно однозначно определить число колебаний, их тип симметрии, активность в процессе КР и указать условия их наблюдения [1]. В колебательной спектроскопии одно из состояний является основным, преобразующимся по тождественному представлению. Другое состояние преобразуется как и нормальное колебание, то есть по неприводимому представлению точечной группы кристалла. Фундаментальные колебания кристалла следует классифицировать по неприводимым представлениям факторгруппы. Факторгруппа изоморфна точечной группе кристалла. Поэтому классификацию фундаментальных колебаний можно производить на основе точечной группы кристалла [2]. Информация о точечной группе кристалла содержится в символе Шенфлиса. Пространственной группе Oh7 соответствует точечная группа Oh. Между фактор группой и точечной группой сохраняется существенное отличие в расположении и действии элементов симметрии. В факторгруппе остаются такие элементы, как винтовые оси и плоскости скольжения, сопровождающиеся частичными трансляциями. Поэтому при анализе действия элементов симметрии на атомы ячейки следует знать расположение и типы элементов симметрии в конкретной пространственной группе кристалла. Кристаллографическая точечная группа симметрии — это точечная группа симметрии, которая описывает макросимметрию кристалла. Поскольку в кристаллах допустимы оси (поворотные и несобственного вращения) только 1, 2, 3, 4 и 6 порядков, из всего бесконечного числа точечных групп симметрии только 32 относятся к кристаллографическим. В международных таблицах приведены все 230 пространственных групп с обозначениями элементов симметрии. Принято использование нумерации, приведённой в данном справочнике. Группы нумеруются с 1 по 230 в порядке увеличения симметрии.

Кристаллографический сервер Бильбао - вебсайт с кристаллографическими программами и базами данных, доступными on-line. Программы дают доступ к общей информации, относящейся к пространственным группам (позиции, неприводимые представления, позиции Уайкофа), к парам группа-подгруппа пространственных групп и

результаты по структуре кристаллов. Утилиты программ можно применять к проблемам фазовых переходов, относящихся к структурной псевдосимметрии. К программам можно получить доступ с главной страницы сервера (www.cryst.ehu.es) и доступ будет получен свободно с любого браузера. В качестве недостатка можно сказать, что сервер содержит информацию только по 230 кристаллографическим группам.

Приведены пример расчета правил отбора комбинационного рассеяния при помощи кристаллографического сервера «Bilbao Crystallographic Server» (http://www.cryst.ehu.es). Сервер содержит несколько программ, которые помогают определить основные кристаллографические характеристики кристалла. В отдельный блок вынесены программы SAM, RAMAN AND HYPER-RAMAN TENSORS, POLARIZATION SELECTION RULES, TWINS TENSORS, CORRELATIONS POINTS, RAMAN CORRELATIONS SPACE, MORPHIC EFFECTS, касающиеся процессов комбинационного рассеяния света. На сервере есть учебные материалы (презентации, ссылки на статьи).

---

[1] Жижин ГН, Маврин БН, Шабанов ВФ (1984) Оптические колебательные спектры кристаллов. М. Наука.

[2] Пуле А, Матье Ж-П (1971) Колебательные спектры и симметрия кристаллов./пер. с фран. под ред. Г. Н. Жижина. М. Мир.

Приглашенный доклад

СОВРЕМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

Крылов А. С.
[1] *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН*
E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Комбинационное рассеяние света является хорошо зарекомендовавшим себя методом с одной стороны не требующем специальной подготовки исследуемого материала с относительно простой процедурой измерения. Измерения возможны как в лабораторных условиях, так и во время технологических процессов, биологических и медицинских условиях, в том числе в клиниках. Важной особенностью является возможность получения результата в режиме реального времени. Кроме того, спектроскопия комбинационного рассеяния выгодно отличается возможностью, по отношению к другим аналитическим методам, исследовать большое количество веществ через упаковочный материал, например пластиковые или бумажные мешки, стекла. Однако пока методика спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) используется меньше чем хотелось бы, потому что обычные измерения КР часто сталкиваются с трудностями в виде флуоресценции, которая может полностью замаскировать КР сигнал или сложностью интерпретации результатов.

Методам решения проблемы флуоресценции в КР будет посвящена первая половина доклада. Будут рассмотрены методы, применяемые фирмами «Timegate instruments» и Bruker в их спектрометрах.

Сигнал КР может быть прекрасно дифференцирован от эффекта флуоресценции при возбуждении короткими импульсами (в пределах "TimeGate" 100 пикосекунд). Сочетание короткого возбуждения и быструю систему регистрации делает этот новый метод комбинационного рассеяния, идеальным, например, в качестве инструмент для быстрого и надежного минералогического анализа материалов или для спектрального картографирования биологических объектов.

Проблема флуоресценции так же может быть решена с помощью выбора длинны волны возбуждения (например, $\lambda = 1064$ нм). Недостатком такого выбора будет низкая интенсивности рассеяния, которая, в свою очередь, может быть компенсирована с помощью высокой мощностью возбуждающего лазерного излучения. Одновременно с повышением мощности возбуждения возникают вопросы, касающиеся безопасности операторов и сопутствующий повышенный риск изменения зондируемого материала, или даже повреждения под воздействием тепла или даже сжигание образца. Предложенная методика с последовательно смещаемой энергией возбуждения использует разные температуры лазерных диодов для получения спектров комбинационного рассеяния. Впоследствии, сигналы КР, которые проявляют спектральные сдвиги в соответствии с

изменениями в энергии возбуждения отделяются от постоянных сигналов в спектральном пространстве, например, от флуоресценции. Это позволяет получить генерирование свободного от флуоресценции спектра комбинационного рассеяния.

После получения спектров КР необходимо решить проблему идентификации спектра. Во второй части доклада будут рассмотрены новейшие технологии в области программного обеспечения для идентификации неизвестных ИК и КР спектров и преимущества, которые они имеют по сравнению с традиционными инструментами, такими как спектральным программным обеспечением поиска и другими инструментами спектрального анализа.

Еще одним методом помогающем анализу спектров КР при наличии внешнего воздействия является двумерная корреляционная спектроскопия (2DCOS), которая зарекомендовала себя в последнее десятилетие как один из аналитических инструментов спектрального анализа. Техника разработана специально для исследования последовательных спектров в изменяющейся системе в течение интервала наблюдения. Методика позволяет «повысить» разрешение эксперимента, проследить последовательность процессов и выполнить гетеро-спектральный анализ данных полученных различными методиками, например, ИК-КР, КР-XRD и т.д.

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КРИСТАЛЛИТАХ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА.

Чупин С. В.[1], Сайк В. О.[1], Юдаев Д. В.[1], Кречетова Н. Н.[1]
[1] *1Международный центр по теплофизике и энергетике, Новосибирск, РФ*
E-mail: chupserg@gmail.com

Образцы одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных CVD-методом имеющие различную степенью агрегации (изначальные образцы из реактора, водные дисперсии) были исследованы методами КРС, оптической спектроскопии, ФЛ-спектроскопии, ПЭМ. Для оценки доли индивидуальных УНТ в дисперсиях оценивали концентрацию УНТ по оптическому поглощению в супернатанте после ультрацентрифугирования.

Измерения резонансных спектров КР проводили на КР-Фурье спектрометре RAMII (Bruker) с ИК-лазером 1,17 эВ в качестве источника возбуждения. Был проведен анализ спектров КРС изначальных сухих образцов из реактора; водных дисперсий различной степени агломерации, полученных при различной интенсивности ультразвуковой диспергации; индивидуальных УНТ после процедуры ультрацентрифугирования.

Обнаружено перераспределение интенсивностей резонансных сигналов RBM-мод в зависимости от степени агломерации УНТ в кристаллиты, а также изменение положения и частоты КР-сигнала второго порядка G'-моды. Известно, что образование кристаллитов одностенных УНТ приводит к изменению электронной структуры УНТ: сдвигу и уширению энергий электронных переходов, что позволяет получать резонансный RBM-сигнал от УНТ других хиральностей и диаметров при той же энергии возбуждения [1].

В водных дисперсиях с ПАВ наблюдается красный сдвиг сигналов RBM, обусловленный влиянием среды.

Интенсивность фотолюминесценции от полупроводниковых УНТ в образце коррелирует с данными седиментационного анализа и демонстрирует зависимость доли индивидуальных УНТ от качества дисперсии: наибольшую интенсивность для супернатанта после ультрацентрифугирования, и тушение люминесценции для УНТ в кристаллитах.

---

[1] O'Connell MJ, Sivaram S, Doom SK (2004) Near-infrared resonance Raman excitation profile studies of single-walled carbon nanotube intertube

interactions: A direct comparison of bundled and individually dispersed HiPco nanotubes. Phys. Rev. B. 69:235415

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЭТИЛАЦЕТАТАМЕТОДОМ КР СПЕКТРОСКОПИИ

Брандт Н. Н.[1], Чикишев А. Ю.[2], Шпаченко И. Г.[1]
[1] *МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет*
[2] *Международный учебно-научный лазерный центр МГУ имени М.В.Ломоносова*
E-mail: schpachenko.irina@physics.msu.ru

Скорость химической реакции, то есть скорость изменения количества одного из реагирующих веществ в реакционной смеси, является важнейшей характеристикой химического процесса. Скорость реакции зависит от многих переменных, основными из которых являются температура и кислотность среды.

На сегодняшний день применяется большое количество высокочувствительных и специфичных методов измерения скоростных характеристик химических реакций. В некоторых случаях специфичность метода делает его незаменимым для определённого субстрата или продукта с определённой концентрацией. Универсального метода, позволяющего определять скорость химической реакции, для произвольного субстрата или продукта, не существует.

Один из самых информативных методов исследования структуры молекул – спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Отличительной особенностью КР спектроскопии является применимость к образцам, находящимся в любых агрегатных состояниях. При этом существует спектральный диапазон (область «отпечатков пальцев»), в котором КР спектр уникален для каждого химически чистого вещества. Существенным недостатком метода является его низкая чувствительность, которая накладывает ограничения на концентрации химических веществ, спектры которых необходимо получить.

В настоящей работе показана возможность применения метода КР спектроскопии для измерения скоростей химических реакций на примере реакции щелочного гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата) в присутствии KOH. Насколько нам известно, спонтанное комбинационное рассеяние ранее для решения подобных задач не применялось.

Можно утверждать, что появление и рост интенсивностей линий продуктов реакции, таких как спирт и ацетат калия (KOAc), в КР спектре означает протекание соответствующей реакции. В спектре продуктов реакции гидролиза этилацетата присутствуют линии на частотах 879, 928, 1049, 1090, 1274, 1346, 1413, 1453, 1480 $см^{-1}$, из них линии на частотах 637, 850, 1453 соответствуют субстрату EtOAc, линии на частотах 928, 1346 и 1413 $см^{-1}$ – *KOAc,* а на частотах 879 и 1453 $см^{-1}$ – спирту. Нами были

рассмотрены линии на частотах 850, 879, 928 $см^{-1}$ (Рис. 1). Интенсивности линии спирта на частоте 879 $см^{-1}$ и линии EtOAc на частоте 850 $см^{-1}$ прямо пропорциональны концентрации соответствующих веществ и позволяют судить о скорости протекания реакции гидролиза этилацетата. Для дальнейшего рассмотрения была выбрана интенсивная линия на частоте 879 $см^{-1}$, соответствующая спирту. Она в отличие от линии на частоте 928 $см^{-1}$ не перекрывается с линиями EtOAc, которые с течением реакции убывают. Важно отметить, что спектральные линии продуктов реакции не пересекаются во всём спектральном диапазоне.

Скорость реакции получалась в результате аппроксимации временной зависимости интенсивности указанной выше КР линии продукта функцией, представляющей собой решение системы соответствующих кинетических уравнений. Начальная концентрация этилацетата была равна 0,1 М, а температура изменялась в диапазоне от 15 до 50°С.

Была также показана возможность использования разработанной методики для измерения кинетических характеристик гидролитической реакции с участием фермента α-химотрипсина. В качестве субстрата использовался динитрофенил ацетат (ДНФА). Концентрация белка и начальная концентрация ДНФА были равны 0,2 и 2 мМ, соответственно. Измерения проводились при температурах 13-15°С.

Таким образом, было показано, что низкая чувствительность КР спектроскопии компенсируется уникальностью КР спектра произвольного вещества, что позволяет использовать этот метод для определения скоростей реакций с участием практически любых субстратов.

Работа выполнена при поддержке "Программы развития МГУ".

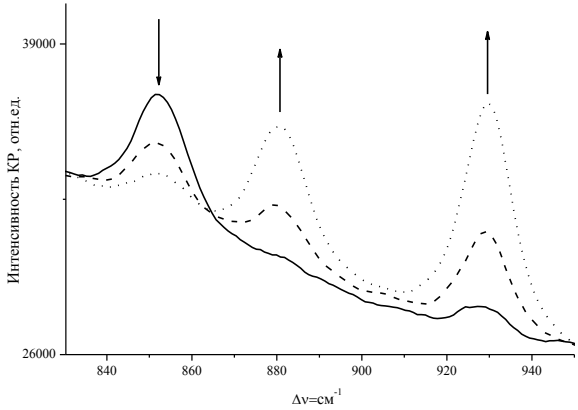


Рис. 1. КР спектры из серии измерений продуктов реакции щелочного гидролиза этилацетата, измеренные через 14 секунд (сплошная линия), 2 (штриховая линия) и 35 минут (точечная линия) относительно начала реакции при температуре 22.2 °С

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ ОБРАЗЦОВ В СРЕДЕ АГРЕССИВНЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

Вовкотруб Э. Г., Салюлев А. Б.
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
E-mail: E.Vovkotrub@ihte.uran.ru

Обобщается опыт применения микроспектроскопии КРС для контроля вещественного состава на микроучастках гетерогенных реакционных образцов при разработке нетрадиционных приёмов синтеза простых и комплексных соединений в среде агрессивных сжиженных газов, в частности, хлоре и хлороводороде. Жидкие безводные Cl_2 (сильнейший окислитель) и HCl (мало изученный растворитель) имеют при комнатной температуре высокие давления паров (соответственно до 8 и до 50 атм), что необходимо учитывать при постановке методик спектроскопических исследований. Последние отработаны нами на базе Раман-спектрометра “Renishaw U1000”, Великобритания.

Регистрация спектров КРС под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра, оборудованного нотч-фильтром и CCD камерой (ионизированные Ar и He-Ne лазеры с λ=514,5 и 633 нм, соответственно, мощностью до 25 и 17 мВт, объективы микроскопов ×5 ÷ ×100) позволяет проводить локальный распределительный микроанализ образцов с микронеоднородностями или доступных только в микроколичествах. Тонкостенный запаянный реакционный кварцевый капилляр (или ампула) закрепляется на подвижной стеклянной подставке в горизонтальном положении. Сбор рассеянного излучения производится под углом 180^o по отношению к направлению луча лазера, который с помощью оптического микроскопа можно сфокусировать на участке образца площадью до 1 мкм^2. При этом достигается многократное (до 100 раз) повышение локальности по сравнению с традиционными методиками, появляется возможность картографирования образцов с высоким разрешением (до 1 мкм) и сканировать их с проникновением вглубь от 0,1 до 10 мкм с большой скоростью получения и обработки спектров.

Даны примеры эффективного использования *in situ* микроспектроскопии КРС для быстрой и неразрушающей характеризации образцов, находящихся в нестандартных условиях – в среде агрессивных сжиженных газов [1–3].

---

[1] Вовкотруб ЭГ, Салюлев АБ, Стрекаловский ВН (2010) Вещественный анализ продуктов реакций, протекающих в среде агрессивных

сжиженных газов, методом КР-спектроскопии. Проблемы спектроскопии и спектрометрии 26:201-208.
[2] Салюлев АБ, Вовкотруб ЭГ (2011) Исследование методом микроспектроскопии КРС взаимодействия PCl_5 с трихлоридами редкоземельных элементов в среде безводного сжиженного HCl. Проблемы спектроскопии и спектрометрии 28:147-152.
[3] Салюлев АБ, Вовкотруб ЭГ (2012) Исследование взаимодействия хлоридов поливалентных элементов и серы в среде жидкого хлора методом спектроскопии КРС. Проблемы спектроскопии и спектрометрии 30:107-113.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДНК

Горелик В. С.[1], Крылов А. С.[2], Свербиль В. П.[1], Свербиль П. П.[1]
[1] *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН*
[2] *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН*
E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Исследована температурная зависимость низкочастотных спектров комбинационного рассеяния ДНК. Микроструктура ДНК непосредственно связана со спектрами комбинационного рассеяния (КР). Молекулы ДНК могут существовать в различных конформациях в зависимости от внешних условий. При переходе из одной конформации в другую может изменяться колебательный спектр молекулы ДНК. Комбинационное рассеяние света (КР) в ДНК исследовалось различными авторами [1-5]. В работах [1-3] исследовались спектры КР ДНК в водном растворе и в сухом виде в области 600-1800 см$^{-1}$., В работах [4,5] исследована зависимость спектров КР ДНК в водном растворе в области 50-200 см$^{-1}$.

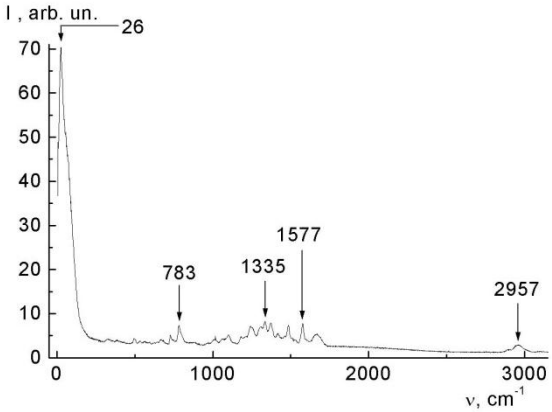


Рис. 1. Спектр КР ДНК при T=20˚C (7-3150 см$^{-1}$).

В данной работе был зарегистрирован спектр КР твёрдотельной фазы ДНК в волокнах в диапазоне температур -193…+80˚C в широкой области спектра: от 7 до 4000 см$^{-1}$. В диапазоне средних частот (600-1800 см$^{-1}$) присутствует ряд резких линий, соответствующих внутримолекулярным модам нуклеиновых оснований. Обнаружено, что в области низких частот при комнатной температуре присутствует полоса с максимумом 26 см$^{-1}$ (см. рис. 1), которая на порядок интенсивнее максимумов в средней и высокочастотной областях. Согласно работам [6-8], она соответствует межмолекулярным осцилляциям комплементарных нуклеиновых оснований (аденина и гуанина, тимина и цитозина). Зарегистрированы

также спектры КР этой низкочастотной полосы в диапазоне температур -193˚С…80˚С. (см. рис. 2).

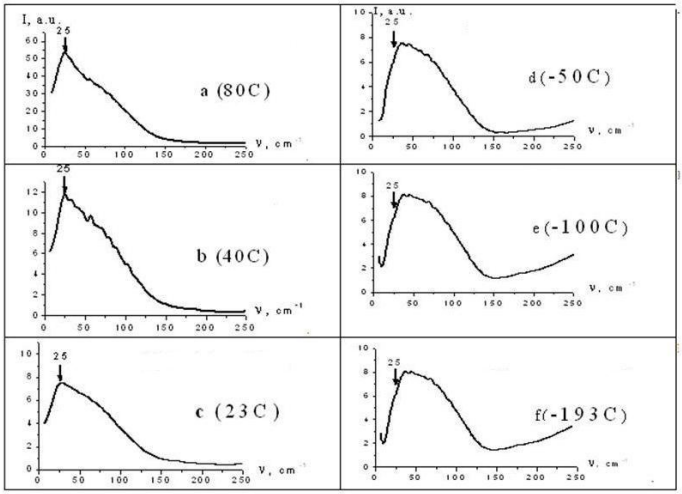


Рис. 2. Спектры КР ДНК при различных температурах.

При анализе низкочастотной (9-180 $см^{-1}$) части спектра КР ДНК применялось разложение исходного спектра на два гауссиана. Максимумы пиков контуров разложения лежат вблизи 28-33 $см^{-1}$ и 52-73 $см^{-1}$.

Обнаруженная высокодобротная низкочастотная мода в спектре КР ДНК может служить в качестве антенны для приема и передачи биоструктурами терагерцового электромагнитного излучения.

---

[1] Erfurth SC, Peticolas WL (1975) Biopolymers 14:247-264.
[2] Ruixin Dong, Xunling Yan, Xiaofeng Pang, Shenggang Liu (2004) Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60:557–561.
[3] Yuan-Di Zhao, Dai-Wen Pang, Shen Hu et al. (1999) Analytica Chimica Acta. 388:93–101.
[4] Urabe H., Tominaga Y (1982) Biopolymers 21:2477–2481.
[5] Lamba OmP, Wang AH, Thomas GJ (1989) Biopolymers 28: 667–678.
[6] Kuo-Chen Chou (1984) Biochem J 221: 27-31.
[7] Volkov SN, Kosevich AM, Wainreb GE (1989) Biopolimery i Kletka 5:32-39.
[8] Perepelytsya SM, Volkov SN (2007) Eur. Phys. J. E. 24:261.

ИССЛЕДОВАНИЕ *IN SITU* ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

Закирьянова И. Д.
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
E-mail: optica96@ihte.uran.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является одним из наиболее успешных методов исследования строения вещества в различных агрегатных состояниях.

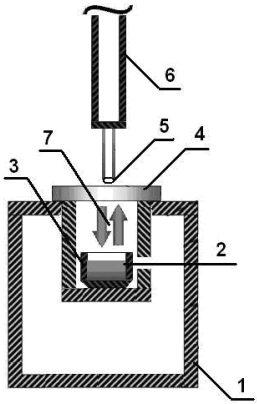
Регистрация спектров КРС при повышенных температурах представляет собой задачу чрезвычайной трудности. Это связано со слабой интенсивностью спектров рассеяния, а также отсутствием универсальных промышленно изготавливаемых высокотемпературных оптических приставок.

В настоящее время появились новые классы спектральных приборов, использующих современные технологические решения, которые позволили значительно облегчить регистрацию спектров КРС при повышенных температурах. На базе современного высокотехнологичного оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды) нами разработана и апробирована методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света кристаллических и расплавленных веществ в широком интервале температур – от комнатной до 900 ^{o}C. Комплекс содержит встроенный источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт и длиной волны λ = 532 нм (180-градусная схема рассеяния). Спектрометр снабжен нотч-фильтром, который отсекает интенсивное рэлеевское рассеяние в области 150 см$^{-1}$.

Существенными преимуществами данного спектрометрического комплекса являются использование в качестве детектора термоохлаждаемой фотодиодной CCD – матрицы, позволяющей сократить время регистрации до нескольких десятков секунд, что может играть определяющую роль при исследовании кинетики процессов; использование в качестве канала луча лазера и рассеянного света гибких оптоволоконных кабелей, позволившее минимизировать оптические потери и подобрать оптимальное пространственное расположение объекта исследования.

Принципиальным преимуществом комплекса Ava-Raman при проведении высокотемпературного эксперимента является наличие специального оптического «пробника», способного выдерживать нагрев до 200 ^{o}C и дополнительных насадок, выполненных из нержавеющей стали, которые для более успешной регистрации спектра КРС могут быть размещены в непосредственной близости от исследуемого объекта.

На рис. 1 приведена схема сконструированной нами высокотемпературной приставки к спектрометрическому комплексу Ava-Raman, позволяющая проводить регистрацию спектров КРС кристаллических и расплавленных веществ в широком интервале температур – от комнатной до 900 ^{o}C. При регистрации спектров при повышенных температурах в качестве контейнеров образцов возможно использование различных материалов - кварца, керамики, инертных металлов.



3

Рис. 1. Схема высокотемпературной оптической приставки для работы с химически агрессивными расплавами: 1 – дюралюминевый блок, 2 – расплав, – алундовый тигель, 4 – кварцевое окно для пропускания падающего и рассеянного света, 5 – насадка из нержавеющей стали с короткофокусной сапфировой линзой, 6 – оптоволоконный пробник с нотч-фильтром, 7 – падающий и рассеянный свет

Нами впервые с использованием данной приставки зарегистрированы высокотемпературные спектры КРС оксидно-солевых расплавов PbO-$PbCl_2$-CsCl и BaO-$BaCl_2$-KCl-NaCl. Изучено *in situ* взаимодействие оксидов свинца (II) и бария с расплавом хлоридной смеси, получены прямые доказательства химического механизма растворения оксидов и установлены типы протекающих при этом химических реакций, изучена кинетика процесса, определены строение и состав присутствующих в расплаве оксидно-хлоридных ионных группировок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-00368 а.

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КР И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Захаров Б. А.[1,2], Колесов Б. А.[2,3], Болдырева Е. В.[2,1]
[1] *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*
[2] *Новосибирский государственный университет*
[3] *Институт неорганической химии СО РАН*
E-mail: b.zakharov@yahoo.com

Исследование межмолекулярных взаимодействий имеет большое значение для моделирования поведения сложных биологических молекул, предсказания кристаллических структур и реакционной способности веществ. Одними из самых важных таких взаимодействий являются водородные связи (Н-связи). Проявляемый к ним интерес, в частности, обусловлен их ролью в процессах ферментативного катализа и взаимодействия лекарственных препаратов с биологическими молекулами.

Целью настоящей работы является исследование водородных связей в одних и тех же кристаллических структурах при внешних воздействиях, таких как низкие температуры и высокие давления. В качестве методов исследования были выбраны монокристальный рентгеноструктурный анализ (монокристальный РСА; прямая информация о геометрии водородной связи) и поляризационная КР спектроскопия (информация о частотах колебаний D-H в выбранных водородных связях). В качестве объектов исследований были выбраны дигидрат оксалата *бис*-DL-сериния и моногидрат оксалата DL-аланиния. В частности, выбор был обусловлен тем, что в данных структурах присутствует множество водородных связей O-H…O и N-H…O различной силы, длиной от 2.5 до 2.9 Å при нормальных условиях.

Благодаря совмещению КР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа удалось не только исследовать зависимость частот валентных колебаний ν_s(OH) в различных типах водородных связей от температуры, но и найти зависимость частот валентных колебаний ν_s(OH) от расстояния между донором и акцептором в водородной связи. Данные зависимости сравнивались с исследованными ранее корреляциями, основанными на данных, полученных для разных типов органических и неорганических соединений. Обнаружены фазовые переходы в каждом из объектов исследования при высоких давлениях. Совмещая данные КР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа удалось предложить механизм перехода в дигидрате оксалата *бис*-DL-сериния, а также подтвердить фазовый переход в моногидрате оксалата DL-аланиния.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДНК В КЛЕТОЧНОМ ЯДРЕ

Окотруб К. А.[1], Суровцев Н. В.[1] Семешин В. А.[2], Омельянчук Л. В.[2]
[1] *Институт Автоматики и Электрометрии СО РАН*
[2] *Институт Молекулярной и Клеточной Биологии СО РАН*
E-mail: ome@mcb.nsc.ru

В работе продемонстрирован новый подход для определения содержания ДНК в ядрах клеток, основанный на спектроскопии Рамановского рассеяния света. Этот метод определения содержания ДНК в ядрах свободен от ошибки нестехиометричности связывания красителя с ДНК, поскольку использует сигнал от самой ДНК.

Для количественного определения содержания ДНК в ядре оказалось пригодна только фосфатная мода (1096 $см^{-1}$). Для количественного определения этого параметра была использована интенсивность фосфатной моды на 1096 $см^{-1}$.Сравнение полученных результатов с известными данными для клеток крови различных животных, используемых в качестве стандартов содержания ДНК, показало хорошее соответствие с результатами Фельгеновской цитометрии.

На основе этого мы предполагаем, что этот подход будет полезен для расширения количества стандартов, для подбора условий гидролиза при окраске по Фельгену, для оценки пригодности фуксинов для определения содержания ДНК и определения содержания ДНК для клеток со сложными кривыми гидролиза, когда метод окраски по Фельгену не применим [1].

---

[1] Okotrub KA, Surovtsev NV, Semeshin VF, Omelyanchuk LV (2015) Raman spectroscopy for DNA quantification in cell nucleus. Cytometry A. 87:68-73.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ *IN SITU* ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Салюлев А. Б., Закирьянова И. Д.
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
E-mail: optic96@ihte.uran.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является эффективным методом изучения реакционноспособных соединений. Она позволяет исследовать образцы, находящиеся в запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах, которые обладают высокими коррозионностойкими качествами, могут эксплуатироваться при температурах до 1200 – 1400^{o}C и способны выдерживать внутренние давления приблизительно до 200 атм. Регистрация спектров КРС образцов непосредственно сквозь кварцевые стенки реакционных сосудов возможна в широком интервале частот, в котором лежат характеристические частоты колебаний различных галогенсодержащих частиц (молекул, комплексных ионов и т.д.).

Нами на базе спектрометра ДФС-24 и источников монохроматического лазерного излучения ЛТН-402 и DPSS (модель KLM-532) мощностью 300 мВт и длиной волны λ = 532 нм разработана методика исследования *in situ* с помощью спектроскопии КРС структуры легколетучих галогенидов ($ZrCl_4$, $HfCl_4$, PCl_5, $GaCl_3$ и др.) в различных агрегатных состояниях при температурах от комнатной до превышающих критическую, а также процессов и реакций, протекающих с их участием при повышенных температурах и давлениях паров. [1] При этом исследуемые вещества находятся в эвакуированных и запаянных кварцевых ячейках, имеющих одну или две самостоятельные зоны нагрева. В последнем случае появляется дополнительная возможность регулировки температуры и давления паров легколетучего компонента, насыщающего солевой расплав, в сочетании с периодическим спектроскопическим контролем *in situ* продуктов растворения при различных условиях. Печь сопротивления с никелевым блоком, в которую в фиксированном положении на спай Pt/Pt-Rh термопары устанавливали оптические ячейки с исследуемыми веществами, имела кварцевые окошки для пропускания падающего и рассеянного света. При регистрации спектров лазерный луч направляли в центр кварцевой ячейки через её плоское дно, а свет рассеянный под углом 90^{o}, фокусировали на входную щель монохроматора прибора.

Анализ получаемых колебательных спектров позволяет провести структурные и аналитические исследования, не доступные другими методами. Так, в частности, зарегистрированные нами *in situ* спектры КРС

малоустойчивого уже при комнатной температуре трихлорида таллия в присутствии жидкого, суб- и сверхкритического хлора при повышенных давлениях последнего (до 120 атм) позволили установить, что $TlCl_3$ начинает диссоциировать с отщеплением Cl_2 при температурах 105 – 110^oC ещё в твёрдом состоянии с образованием смешановалентных (I, III) хлорокомплексов таллия, а после плавления вещества, при температурах 145 – 185^oC в среде сверхкритического хлора трихлорид с концентрацией свыше 67 мол. % сохраняется в расплавленных смесях $TlCl$ – $TlCl_3$ в составе сложных комплексных анионных группировок типа $Tl_nCl_{3n+1}^-$ с $n \geq 3$.

---

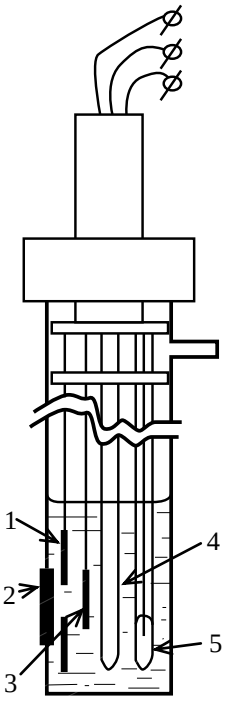
[1] Салюлев АБ, Закирьянова ИД (2011) Применение спектроскопии КРС для иследования структуры легколетучих галогенидов и реакций с их участием при повышенных температурах и давлениях паров. Расплавы 1:74-82.

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ситников Л. В., Закирьянова И. Д., Кириллова Е. В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
E-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru

Предложена ячейка для комплексного изучения поверхности электрода в электрохимическом высокотемпературном эксперименте. Пригодна для изучения *in situ* оптических свойств (ИК-, КР-спектров и др.) поверхности в сочетании с переменнотоковыми методами (электроотражение, электрохимический импеданс).

Ячейка вертикальной компоновки имеет кварцевую пробирку с оптическим окном в нижней части. Прочие элементы — электроды рабочий, поляризующий, сравнения, термопарный чехол — объединены в единую вертикально перемещаемую относительно пробирки сборку. В поляризующем электроде вырезано отверстие, через которое свет попадает на рабочий электрод.



Числами на рисунке обозначены:

1 — поляризующий электрод с отверстием; 2 — окно из оптического кварца; 3 — рабочий электрод; 4 — чехол термопары; 5 — электрод сравнения.

Характерные особенности ячейки:

- фиксированное взаимное расположение рабочего и поляризующего электродов;
- равномерное распределение токовых линий по изучаемому участку электродной поверхности;
- возможность использования высокотемпературных электролитов (расплавы солей и т. п.) и контролируемой атмосферы.

Указанные особенности улучшают воспроизводимость, облегчают подготовку эксперимента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-02712А.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЛИНИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В АЛМАЗЕ

Суровцев Н. В.[1,3], Куприянов И. Н.[2,3]
[1] *Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
[2] *Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН*
[3] *Новосибирский государственный университет*
E-mail: spectra@igm.nsc.ru

Большинство уникальных физических свойств алмаза связаны с его кристаллической решеткой и соответствующим фононным спектром. Как известно, алмаз имеет один трижды вырожденный оптический фонон в центре зоны Бриллюэна, а его спектр комбинационного рассеяния света (КРС) первого порядка состоит из одиночной линии с положением около 1332 $см^{-1}$. Ширина линии КРС и ее температурная зависимость несут важную информацию о времени жизни оптического фонона и ангармонизме решеточных колебаний. Кроме того, положение и ширина линии КРС алмаза чувствительны к дефектно-примесному составу кристаллов и широко используются для оценки степени структурного совершенства алмаза и алмазоподобных материалов. Начиная с пионерских работ Рамасвами [1] и Кришнана [2], спектр КРС алмаза и его температурная зависимость являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Однако, анализ существующих литературных данных показывает, что, несмотря на более чем 60-тилетнюю историю исследования алмаза методом КРС, вопрос о температурной зависимости ширины линии КРС первого порядка в этом материале по-прежнему не имеет однозначного ответа.

Настоящая работа посвящена детальному изучению температурной зависимости формы и ширины линии комбинационного рассеяния света первого порядка в алмазе. В качестве объекта исследования использованы монокристаллы синтетического алмаза с содержанием примесного азота менее 1 ppm (тип IIa) и плотностью дислокаций на уровне 10^2-10^3 $см^{-2}$. Спектры КРС измерены с высоким спектральным разрешением (0.3 $см^{-1}$) при температурах в диапазоне 50-1000 К. Анализ спектров проводился с применением метода подгонки на контур Фойхта с фиксированной гауссовой компонентой. Для использованных в работе кристаллов алмаза установлено, что во всем исследованном диапазоне температур форма линии КРС с высокой точностью описывается контуром Лоренца. Анализ полученных данных показал, что общепринятая в настоящее время модель Клеменса, предполагающая распад оптического фонона на два акустических фонона, не дает адекватного описания температурной зависимости ширины линии КРС в алмазе. Показано, что для корректного описания этой зависимости необходимо принимать во внимание поправку

четвертой степени к эффективному потенциалу колебания. Учет этой поправки в виде распада оптического фонона на три акустических фонона с одинаковой частотой позволяет с высокой точностью описать температурную зависимость ширины линии КРС в алмаза в диапазоне температур от 50 до 1000 К (рис. 1) [3].

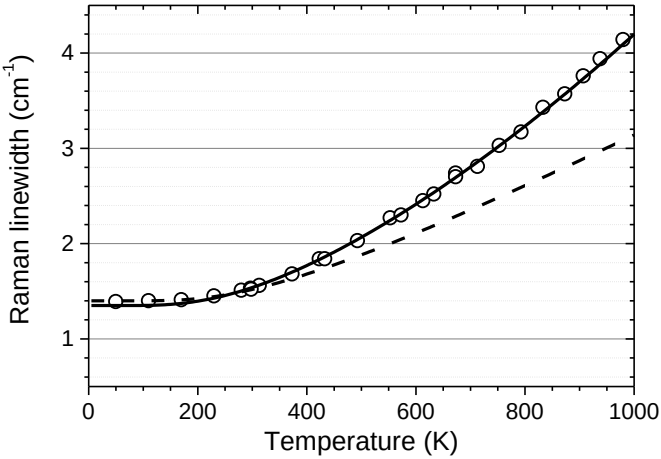


Рис. 1. Зависимость ширины линии КРС алмаза от температуры (кружки – экспериментальные данные, прерывистая линия – описание с помощью простой модели Клеменса, сплошная линия – описание с помощью модифицированной модели Клеменса, учитывающей 3-х- и 4-хфононное взаимодействие)

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054)

---

[1] Ramaswamy C (1930) The Raman effect in diamond. Indian Journal of Physiscs 5:97-104.
[2] Krishnan RS (1946) Temperature variations of the Raman frequencies in diamond. Proceedings of Indian Academy of Sciences Section A 24:45-57.
[3] Surovtsev NV and Kupriyanov IN (2015) Temperature dependence of the Raman line width in diamonds, revisited. Journal of Raman Spectroscopy 46:171-176.

ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА КЕРАТИНЫ ВОЛОСА ЧЕЛОВЕКА

Федоркова М. В.[1], Брандт Н. Н.[2], Смолина Н. В.[1], Михальчик Е. В.[1], Чикишев А. Ю.[2]

[1] *ФГБУН Научно-исследовательский институт физико-химической медицины ФМБА России*

[2] *Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр МГУ имени М.В.Ломоносова*

E-mail: furba07@mail.ru

Внешний вид и качество волоса зависят от состояния структурных белков – кератинов. Под действием УФ солнечного света волос становится тусклым и теряет механическую прочность. К аминокислотам, наиболее подверженным фоторазрушению, относится цистин, участвующий в образовании межбелковых и внутрибелковых дисульфидных мостиков.

Целью работы явилась оценка влияния УФ-света на дисульфидные связи и связи между атомами серы и углерода у поверхности волоса (периферия) и вблизи медулы (центр) методом конфокальной КР микроспектроскопии.

Исследования проводились на срезах седых волос (диаметр 50 мкм) скальпа здорового добровольца. Часть волос освещалась УФ-светом в нормальных лабораторных условиях; контролем служили неосвещённые волосы. Измерения спектров проводились на конфокальном КР микроскопе Thermo Scientific Raman DXR.

КР спектры обрабатывались с использованием специальных алгоритмов. [1, 2] В спектрах анализировались линии на частотах колебаний S-S, C-S и S-H связей. Спектральные отличия между центром и периферией в контрольных образцах отсутствовали. В облучённых образцах содержание S-S связей на периферии было меньше, чем в центре. Содержание C-S (S-H) связей после облучения уменьшалось (увеличивалось) как в центре, так и на периферии.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств Программы развития Московского университета.

---

[1] Brandt NN, Chikishev AYu (2004) A Method of Comparing Raman spectra. Laser Physics 14:1386-1392.

[2] Brandt NN, Brovko OO, Chikishev AY, Paraschuk OD (2006) Optimization of the Rolling-Circle Filter for Raman Background Subtraction. Applied Spectroscopy 60:288-293.

ИЗУЧЕНИЕ КРС В ИЗОТОПИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ^{12}C, ^{13}C И ИЗОТОПИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ $^{12.5}C$ АЛМАЗАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Энкович П. В.[1], Ляпин С. Г.[1], Новиков А. П.[1], Канда Х[2]., Бражкин В. В.[1]
[1] *Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, 142190 Россия*
[2] *Национальный институт материаловедения, Цукуба, Ибараки 305-0044, Япония*
E-mail: enkovich@hppi.troitsk.ru

Большой интерес к изучению изотопически чистых алмазов связан с обнаружением заметного влияния изотопического состава на динамику решётки, а также электронные свойства алмаза. [1]

Результаты большинства исследований [2] посвящённые изучению барических зависимостей объёмов и оптических частот фононов в изотопах алмаза могут быть условно поделены на две группы. Первая группа исследований включает те работы, в которых объёмный модуль упругости B для изотопа ^{13}C оказался больше чем для ^{12}C ($B^{13}>B^{12}$), а во второй группе наоборот меньше ($B^{13}<B^{12}$).

Мы провели прецизионные исследования комбинационного рассеяния света (КРС) в изотопах алмаза ^{12}C, ^{13}C и смешанного изотопа алмаза $^{12.5}C$ в рекордном диапазоне давлений до 73 ГПа с использованием гелия как наиболее гидростатической среды, передающей давление. Установлено, что квантовый эффект - отличие отношения частот КР алмазов ^{12}C и ^{13}C от классического значения (1.0408) не меняется вплоть до 60 ГПа. На основании полученных данных сделан вывод о том, что максимально возможное различие модулей сжатия изотопов ^{12}C и ^{13}C не превышает 0.1%. Исследование изотопически смешанного алмаза $^{12.5}C$ показывает, что эффективная масса, определяющая частоту КР, меняется при сжатии от 12.38 а.е.м. при нормальном давлении до 12.33 а.е.м. при давлении 73 ГПа. Полученные экспериментальные данные являются тестом для первопринципных расчетов относительного вклада нулевой энергии в алмазе в полную энергию и эффектов изотопического беспорядка при сжатии.

---

[1] Herrero CP (2001) The isotopic mass and lattice parameter of diamond; a path-integral simulation. J. Phys.: Condens. Matter 13: 5127–5134.
[2] Gillet Ph et al. (1999) Equations of state of 12C and 13C diamond. Phys. Rev. B 60:14660-14664.

Приглашенный доклад

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС В МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

Окотруб К. А.
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
E-mail: okotrubk@gmail.com

За последнюю пару десятилетий спектроскопия КРС зарекомендовала себя как мощный инструмент, позволяющий характеризовать состав клеток и их состояние. Сильными сторонами метода КРС являются бесконтактность и неинвазивность (в определенной степени). Спектроскопия КРС не требует меток, позволяет получать информацию от малых объемов вещества (1 мкм^3 и даже меньше). Таким образом, метод КРС обладает уникальным набором сильных сторон, которые позволяют получать совершенно новую информацию о биообъектах, недоступную для других методов.

На данный момент в научной периодике существует большое количество работ, посвященных применению метода КРС для исследования биообъектов. Настоящий доклад представляет собой обзор ключевых аспектов применения КРС при исследовании биологических клеток.

Обсуждаются вопросы применения спектроскопии КРС для исследования состава основных компонент биологических клеток: белков, нуклеиновых кислот и липидов. Отдельное внимание уделено спектральным особенностям, позволяющим выделять эти вклады из общего спектра клетки. Рассмотрены вклады резонансного КРС гемоглобина, цитохромов, пигментов фотосинтеза.

Рассмотрены современные подходы для исследования биологических объектов на основе активной спектроскопии КРС, гигантского КРС (SERS), использования меток для КРС.

Обсуждаются дальнейшие перспективы развития метода КРС для исследования биологических клеток.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ НЕПОЛЯРНЫХ ХВОСТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

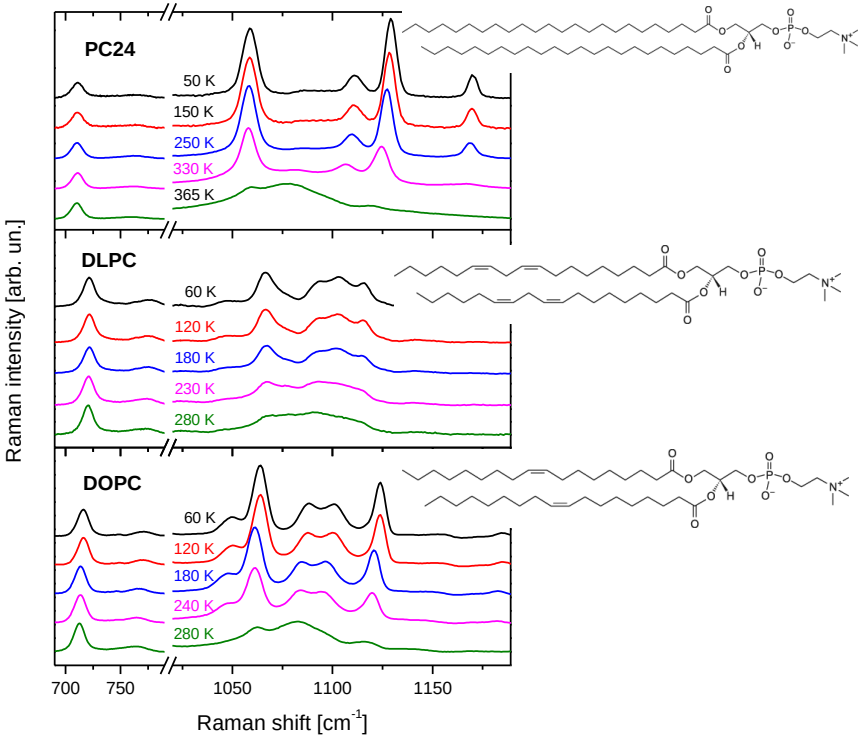
Суровцев Н. В.[1,2], Дмитриев А. А.[1,2]
[1] *Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
[2] *Новосибирский государственный университет*
E-mail: lab21@iae.nsk.su

Синтетические фосфолипидные мембраны состоят из двойного слоя липидов толщиной~6 нм, в которых полярная часть обращена к воде. Эти мембраны служат модельными объектами при исследовании клеточных мембран и применяются для транспортировки лекарственных и других веществ. Основным состоянием мембраны является состояние геля, когда неполярные хвосты липидов образуют упорядоченную структуру, в то время как более высокотемпературное неупорядоченное состояние – состояние флюида – необходимо для живой клетки. Между состояниями гель и флюид происходит переход первого рода. Этот переход интересен и как фундаментальная проблема описания фазового перехода в такой специфической системе, и как фактор, регулирующий свойства мембран в различных прикладных задачах.

Недавно нами было показано [1], что простое представление о том, что в состоянии геля неполярные хвосты занимают только наиболее упорядоченное состояние, недостаточно аккуратно. В действительности заселенность наиболее упорядоченного состояния уменьшается с ростом температуры даже в состоянии геля. В работе [1] такой вывод был сделан для насыщенного фосфолипида DPPC. Результат получен из анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в спектральной области, где представлены валентные колебания С-С связей. В работе [2] этот анализ был расширен на случай POPC, содержащий одну ненасыщенную связь в одном из хвостов. Насколько универсально такое поведение?

В настоящей работе исследование расширено на три других фосфолипида, которые имеют одинаковую полярную головку, но существенно отличаются по числу звеньев в ацильной цепи и по наличию двойных связей (Рисунок). Соответственно мембраны, синтезированные из этих липидов, имеют различную температуру фазового перехода (80 °С, -20 °С, -57 °С соответственно для PC24, DOPC и DLPC). В спектрах КРС в области колебаний С-С связей (Рисунок) можно выделить пик в области ~ 1120 $см^{-1}$, который соответствует колебаниям большого числа звеньев, находящих в наиболее энергетически выгодном all-trans конформационном состоянии. С ростом температуры заселенность этого основного состояния падает. Это падение можно описать как заселение кинк-состояния

ацильной цепи с барьером около 650 К и более высокоэнергетичного сильно разупорядоченного состояния с барьером порядка энтальпии перехода гель-флюид.



Таким образом, в работе развита методика, которая позволяет из анализа спектров КРС синтетических фосфолипидных мембран делать оценки заселенности основного и сильноразупорядоченного состояний ацильной цепи.

---

[1] Surovtsev NV, Dzuba SA (2009) Conformational changes of lipids in bilayers at the dynamical transition near 200 K seen by Raman scattering. Journal of Physical Chemistry B 113:15558-15562.

[2] Surovtsev NV, Ivanisenko NV, Kirillov KYu, Dzuba SA (2012) Low-temperature dynamical and structural properties of saturated and monounsaturated phospholipid bilayers revealed by Raman and spin-label EPR spectroscopy. Journal of Physical Chemistry B 116:8139-8144.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МОЛЕКУЛЫ БЕЛКА, ВЫЗВАННЫХ РАЗРЫВОМ ДИСУЛЬФИДНЫХ СВЯЗЕЙ, МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Брандт Н. Н.[1], Кружилин В. Н.[1], Чикишев А. Ю.[2]
[1] *Физический факультет,*
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
[2] *Международный лазерный центр,*
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
E-mail: vn.kruzhilin@physics.msu.ru

Важнейшей особенностью белков является тесная взаимосвязь между их геометрической структурой и функциями, которые они выполняют. В нативной (водной) среде белок может принимать несколько квазиустойчивых конформаций, которые соответствуют локальным минимумам потенциальной энергии. Структура белка часто стабилизирована дисульфидными связями, которые могут существенно влиять на его структуру и функциональную активность. Поэтому важно понимать, какую роль играют дисульфидные связи в конкретном белке, и что происходит с молекулой после их разрыва.

В данной работе мы исследуем конформационные изменения в тромбине, альбумине и химотрипсине, которые происходят из-за разрыва дисульфидных связей. В качестве химических агентов, разрывающего дисульфидные связи, использовались дитиотриэтол (DTT) и трис(2-карбоксиэтил)фосфин (TCEP).

Важность дисульфидных связей в исследуемых белках широко обсуждается в литературе. В мутанте химотрипсина, в котором отсутствует связь между цистеинами Cys-191–Cys-220, наблюдается снижение ферментативной активности на три порядка, при этом специфичность практически не меняется (в отличие от трипсина) [1]. Дисульфидные связи в тромбине (другом белке из класса сериновых протеаз) существенно влияют на стабильность структуры, функциональную активность и аллостерию белка. Считается, что связь между цистеинами Cys-191–Cys-220 определяет строение кармана специфичности и сайта связывания ионов Na^+. Мутантный белок, у которого отсутствует эта дисульфидная связь, демонстрирует ~100-кратное снижение активности [2], [3]. Также известно, что в стабилизации вторичной и третичной структур альбумина дисульфидные связи играют принципиальную роль [4], [5].

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволяет исследовать конформационные изменения в белках, находящихся в водной среде. Возможно характеризовать конформационные изменения белка на основе изменений линий в спектрах КР (например, тирозиновый дублет 830 и 850 $см^{-1}$, амид III 1240 $см^{-1}$, амид I 1640 $см^{-1}$ и др.). Линии на 510, 525 и 540 $см^{-1}$ приписываются гош-гош-гош, транс-гош-гош и транс-гош-транс конформациям дисульфидных связей.

Результаты эксперимента показывают снижение интенсивности пиков в спектре КР, относящихся к дисульфидным связям, при добавлении агентов, разрывающих дисульфидные связи. В работе анализируются последующие конформационные изменения, в первую очередь изменения во вторичной структуре белков. Например, показано, что в альбумине происходит частичный переход α-спиралей в неупорядоченную структуру, а в химотрипсине наблюдается образование межмолекулярных β-агрегатов. Также анализируются и интерпретируются изменения линий КР, связанных с аминокислотными остатками тирозина и триптофана.

---

[1] Varallyay E, Lengyel Z, Graf L, and Szilagyi L (1997) The Role of Disulfide Bond C191-C220 in Trypsin and Chymotrypsin, BBRC 230:592–596.

[2] Serejskaya AA, Zubak SV, Osadchuk TW, and Serebryani SB (1983) Enzymic activity of thrombin with partially reduced disulfide bonds. Thrombosis Research 32:147–154.

[3] Bush-Pelc LA, Marino F, Chen Z, Pineda AO, Mathews FS, and Di Cera E (2007) Important Role of the Cys-191 Cys-220 Disulfide Bond in Thrombin Function and Allostery. J. Biol. Chem. 282:27165–27170.

[4] David C, Foley S, Mavon C, Enescu M (2008) Reductive unfolding of serum albumins uncovered by Raman spectroscopy. Biopolymers 89:623–634.

[5] Paris G, Kraszewski S, Ramseyer C, Enescu M (2012) About the structural role of disulfide bridges in serum albumins: Evidence from protein simulated unfolding. Biopolymers 97:889–898.

ПЕРЕХОД ОТ АРРЕНИУСОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ СТЕКЛУЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ К НЕАРРЕНИУСОВСКОМУ

Зыкова В. А.
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
E-mail: leradangy@gmail.com

Наиболее яркой особенностью стеклующихся жидкостей является сложный характер поведения динамических характеристик материала (вязкости, времени релаксации) с температурой. В области высоких температур температурная зависимость времени релаксации $\tau_\alpha(T)$ следует аррениусовскому закону, характерному маловязким жидкостям. При понижении температуры ниже некоторого значения наблюдается более резкое по сравнению с аррениусовским законом нарастание времени релаксации и переход к неаррениусовскому температурному поведению. Температуру, при которой осуществляется смена температурных режимов, принято обозначать T_A.

Не смотря на долгую историю исследования проблемы стеклования, причина перехода к неаррениусовской молекулярной динамике до сих пор не ясна. Наличие в $\tau_\alpha(T)$ особенности при температуре T_A явно постулировано лишь в одном теоретическом подходе к описанию процесса стеклования – в модели фрустрационно–ограниченных доменов. Согласно этой модели существенное замедление молекулярной динамики при T_A происходит вследствие образования в объеме стеклующейся жидкости локальных молекулярных неоднородностей, приводящего к кооперативному характеру молекулярного движения при низких температурах [1]. В указанном подходе смена режимов происходит скачком, что в соответствии с теорией Адама–Гибса означает наличие фазового перехода второго рода при температуре T_A. Нарастание кооперативности молекулярного движения при понижении температуры также лежит в основе еще одного недавно предложенного феноменологического подхода к описанию процесса стеклования [2, 3], согласно которому смена температурных режимов в $\tau_\alpha(T)$ происходит плавно вследствие экспоненциального нарастания энергетического барьера с понижением температуры. Таким образом, поскольку к настоящему моменту не существует общепризнанного представления о механизмах, лежащих в основе перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому, исследование окрестности температуры T_A является, несомненно, актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому в ряде

стеклующихся жидкостей (α–пиколин, глицерин, салол, орто–терфенил, дибутилфталат, толуол). Рассматриваемый температурный диапазон соответствует пикосекундным временам релаксации, измерение которых проблематично с использованием традиционных методов (таких как диэлектрическая спектроскопия). В настоящей работе для получения информации о значениях времени релаксации в интересующем температурном интервале используется шестипроходной тандем интерферометров Фабри – Перо, покрывающий частотный диапазон от долей гигагерца до 1000 ГГц.

С целью детального исследования перехода от аррениусовского характера поведения $\tau_\alpha(T)$ к неаррениусовскому методом деполяризованного рассеяния света были определены температурные зависимости времени релаксации $\tau_\alpha(T)$ для шести стеклующихся жидкостей: α–пиколин, глицерин, салол, орто–терфенил, дибутилфталат, толуол. Анализ полученных экспериментальных данных позволил с высокой точностью определить температуру перехода, а также исследовать вопрос о резкости исследуемого процесса. Согласно результатам проведенного анализа переход от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому происходит внутри температурного интервала, не превышающего 15 градусов, и может быть описан как модельной ситуацией, предполагающей наличие фазового перехода при T_A, так и феноменологическим подходом, предполагающим экспоненциальный рост эффективного энергетического барьера с понижением температуры.

Все результаты, полученные в работе, подтверждают гипотезу об образовании при температуре T_A молекулярных неоднородностей.

---

[1] Kivelson SA et al. (1994) Frustration-limited clusters in liquids. J. Chem. Phys. 101:2391–2397.

[2] Kivelson D (1996) Fitting of Viscosity: Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids. Phys. Rev. E. 53:751–758.

[3] Schmidtke B et al. (2012) From boiling point to glass transition temperature: Transport coefficients in molecular liquids follow three-parameter scaling. Phys. Rev. E. 86:041507.

[4] Schmidtke B et al. (2013) Reorientational dynamics in molecular liquids as revealed by dynamic light scattering: From boiling point to glass transition temperature. J. Chem. Phys. 139:084504.

КР-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Колесов Б. А.
Институт неорганической химии СО РАН
E-mail: kolesov@niic.nsc.ru

Кристаллы бензойной кислоты состоят из димеров (рис. 1), представленных L- и R таутомерными формами, находящимися в динамическом равновесии при комнатной температуре.

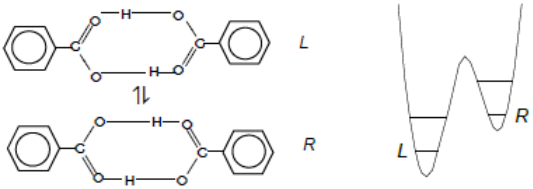


Рис. 1.

Спектры КР кристаллов бензойной кислоты были измерены в области температур 5 К – 300 К. При $T < 60$ К спектры обнаруживают как минимум две особенности, одна из которых относится к изменению интенсивностей рассеяния на колебаниях решетки в низкочастотной области спектра. Интенсивность мод при ~86 и ~146 $см^{-1}$ стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ К. Это связано с появлением двух водородных связей различной длины в одном и том же L-таутомере и потерей центра инверсии. Моды ~86 и ~146 $см^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям O-H···O водородной связи (первого и второго порядков соответственно) между молекулами бензойной кислоты в димере. Отнесение основывается на измерениях температурной зависимости спектральных параметров этих мод. Еще одна аномалия состоит в том, что при низкой температуре в спектре в области 2500-3700 $см^{-1}$ появляется серия узких и низкоинтенсивных линий. Эти линии относятся к составным тонам O-H валентного колебания и внутримолекулярных мод. Данный эффект является результатом низкотемпературного перехода от обычного двухямного потенциала водородной связи к асимметричному одноямному потенциалу в L-таутомере бензойной кислоты благодаря сильному взаимодействию O-H валентного и внутримолекулярных колебаний.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Адищев С. В. **23**
Александровский А. С. **40,53**
Амиров А. М. **27**
Анисимова К. Н. **38**
Атаев М. Б. **27**
Атучин В. В. **53**

Б

Базаров Б. Г. **53**
Базарова Ж. Г. **53**
Балахнина И. А. **4**
Болдырева Е. В. **69**
Бражкин В. В. **77**
Брандт Н. Н. **4,6,47,61,76,81**

В

Васильева В. В. **38**
Вовкотруб Э. Г. **25,63**
Володин В. А. **8**
Втюрин А. Н. **10,12,29,40,49**

Г

Гаврилова Т. А. **53**
Гафуров М. М. **27**
Горелик В. С. **65**
Горяйнов С. В. **36,49**

Григорьева Т. Н. **36**
Гудим И.А. **37**

Д

Дмитриев А. А. **79**
Дуда Т. А. **31,44**
Дэвлет Е. Г. **6**

Е

Ершов А. А. **29**
Ерюков Н. А. **31**

Ж

Житенев В. С. **6**

З

Зайцев А. И. **40**
Зайцева И. В. **51**
Закирьянова И. Д. **67,71,73**
Захаров Б. А. **69**
Зеленовский П. С. **33**
Зубков В. Г. **25**
Зубкова И. П. **38**
Зыкова В. А. **10,83**

И

Иваненко А. А. **10**
Иванов Ю. Н. **10**
Игнатьева Л. Н. **23**

К

Какагасанов М. Г. **27**
Канда Х. **77**
Карпегина Ю. А. **22**
Кириллова Е. В. **73**
Колесов Б. А. **3,69,85**
Кострицкий С. М. **34,38**
Коркишко Ю. Н. **34**
Кречетова Н. Н. **59**
Кружилин В. Н. **81**
Крук А. А. **14**
Крылов А. С. **10,12,29,37,40,49, 53,57,65**
Крылова С. Н. **10,12,55**
Кубатаев З. Ю. **27**
Куприянов И. Н. **74**

Л

Латышев А. В. **31,44**
Леонидов И. И **25**
Липина О. А. **25**
Лихачева А. Ю. **49**
Логвина Е. В. **47**
Ляпин С. Г. **77**

М
Макарова О. В. **14**
Малиновский В. К. **23**
Меркулов Е. В. **23**
Милёхин А. Г. **31,44**
Михальчик Е. В. **76**
Молокеев М. С. **10,53**
Мороз Т.Н. **36**
Мошкина Е.М. **37**

Н
Нерадовский М. М. **33**
Никифоров А. Е. **25**
Новиков А. П. **77**

О
Окотруб К. А. **19,21,70,78**
Омельянчук Л. В. **70**
Орешонков А. С. **29,53**

П
Палатников М. Н. **14,16,38**
Пальчик Н.А. **36**
Пахунов А. С. **6**
Петров В. П. **25**
Приезжев А. В. **47**
Пугачев А. М. **51**

Р
Рабаданов К. Ш. **27**
Ребрикова Н. Л. **4**
Родякина Е. Е. **31,44**

С
Сайк В. О. **59**
Салюлев А. Б. **63,71**
Софронова С.Н. **37**
Сачков В. А. **8**
Свербиль В. П. **65**
Свербиль П. П. **65**
Свешникова Л. Л. **31,44**
Севостьянов О. Г. **34,38**
Семешин В. А. **70**
Сидоров Н. В. **14,16**
Синюков М. П. **8**
Ситников Л. В. **73**
Смолина Н. В. **76**
Стрикина Е. А. **40**
Сурат Л. Л. **25**
Суровцев Н. В. **23,70,74,79**
Суховский А. А. **10**

Т
Теплякова Н. А. **14**
Темеров В.Л **37**
Толмачёв Н. С. **21**
Тютюнник А. П. **25**

Ф
Федоркова М. В. **76**
Федоров В. А. **34**

Х
Хазамов Т. А. **33**

Ч
Черепахин А. В. **40**
Черкасова О. П. **46**
Чернышев В. А. **25**
Чикишев А. Ю. **4,6,47,61,76,81**
Чимитова О. Д. **53**
Чиркова И. М. **34,38**
Чупин С. В. **59**

Ш
Шпаченко И. Г. **61**
Шур В. Я. **33**

Э, Ю, Я
Энкович П. В. **77**
Юдаев Д. В. **59**
Юрков А. С. **42**
Яничев А. А. **14,16**

D, Z
Dzhagan V. M. **44**
Zahn D. R. T. **44**

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК