

7 - Оптика и спектроскопия

Аверкиев Игорь Кронидович, аспирант 3 года обучения
Ижевск, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, отдел физики и химии поверхности
Комплексное исследование локальной атомной структуры методами EXAFS- и EXELFS-спектроскопии
Бакиева Ольга Ринатовна, к.ф.-м.н.
e-mail: averkiev1997@mail.ru стр. 125

Арсланов Кирилл Павлович, 6 курс
Екатеринбург, Уральский федеральный университет, физико-технологический институт
Оптические спектры расплавов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$
Хохряков Александр Александрович, д.х.н.
e-mail: arslanov.kirill@mail.ru стр. 125

Бакина Ксения Андреевна, ст. лаборант
Сыктывкар, Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения РАН, физико-математический институт
NEEXAFS-исследования биоapatита
e-mail: tylxen@gmail.com стр. 126

Ван Шипэн, 4 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Исследование спектров молекул типа асимметричного волчка на примере Этилена
Аслаповская Юлия Сергеевна, к.ф.-м.н.
e-mail: 1579295404@qq.com стр. 127

Вэн Линь, 4 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Аналитические вычисления для многоатомных молекул на основе операторной теории возмущений: асимметричный волчок
Уленеков Олег Николаевич, д.ф.-м.н.
e-mail: 645924723@qq.com стр. 128

Гаппель Екатерина Витальевна, 3 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Исследование характеристик поглощения сероводорода HMS (M=32,33,34) в районе первой декады: положения линий и коэффициенты самоуширения
Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.
e-mail: Katya_gappel@mail.ru стр. 130

Гун Цзядин, 4 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Эффективный колебательный гамильтониан и волновые функции молекул тетраэдрической симметрии XY_4
Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.
e-mail: 2795917045@qq.com стр. 132

Дмитриева Лейла Рамисовна, аспирант 1 года обучения
Новосибирск, Новосибирский государственный технический университет, физико-технический
Спектр излучения диодного лазера при СВЧ модуляции тока инжекции
Дмитриев Александр Капитонович, д.ф.-м.н.
e-mail: dmitrieva-leyla@mail.ru стр. 133

Еремкин Егор Валерьевич, аспирант 1 года обучения
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники
Развитие гибридной модели для расчета плазмонов с переносом заряда в комплексных системах
Федоров Александр Семёнович, д.ф.-м.н.
e-mail: eremkin.e.v@yandex.ru стр. 135

Журин Тимофей Алексеевич, аспирант
Томск, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, электронной техники
Диффузионное легирование медью пластины Z-среза монокристаллического ниобата лития при температуре 600 °С
Шандаров Станислав Михайлович, д.ф.-м.н.
e-mail: timoxazh1@gmail.com стр. 136

Кузьминов Данила Андреевич, 3 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Случайные резонансы в многоатомных молекулах: $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, состояния ($\nu_2=1, A1$) / ($\nu_7=2, A1$)
Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.
e-mail: dak97@tpu.ru стр. 138

Макаров Павел Андреевич, с.н.с.
Сыктывкар, Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения РАН, физико-математический институт
Применение современного открытого программного инструментария в XAFS-спектроскопии: теория, моделирование и анализ экспериментальных данных
e-mail: makarova@ipm.komisc.ru стр. 140

Петрова Ольга Викторовна, н.с.
Сыктывкар, Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения РАН, физико-математический институт
Ультратонкая рентгеновская спектроскопия поглощения композитных наноструктурированных материалов и биологических объектов
e-mail: teiou@mail.ru стр. 140

Сидько Сергей Сергеевич, 3 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы метилхлорида CH_3Cl : энергетическая структура и абсолютные интенсивности линий
Уленев Олег Николаевич, д.ф.-м.н.
e-mail: sss60@tpu.ru стр. 141

Скандаков Роман Николаевич, аспирант 4 года обучения
Сыктывкар, Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения РАН, физико-математический институт
Комплексные исследования *hip*-модифицированного фуллерита C_{60}
Сивков Виктор Николаевич, д.ф.-м.н.
e-mail: scanick@yandex.ru стр. 142

Хаметова Элина Фанилевна, 2 курс
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт математики и физики
Разработка программного комплекса для анализа электронных спектров
Бакиева Ольга Ринатовна, к.ф.-м.н.
e-mail: elinaphanilevna851@gmail.com стр. 143

Хань Тай, 4 курс
Томск, Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий
Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере $^{13}\text{CD}_4$
Громова Ольга Васильевна, д.ф.-м.н.
e-mail: 2719616721@qq.com стр. 145

Комплексное исследование локальной атомной структуры методами EXAFS- и EXELFS-спектроскопии

¹*Аверкиев Игорь Кронидович*

²*Кривинцов Владимир Владимирович*

¹*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН*

²*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН*

¹*Бакиева Ольга Ринатовна*

averkiev1997@mail.ru

Переход от «классических» материалов к наноразмерным материалам, приводит к появлению изменений в различных масштабах, начиная от модификации структуры и заканчивая изменениями на атомном уровне. Ведущую роль в формировании функциональных свойств наноматериалов играет ближайшее атомное окружение. Методы с использованием синхротронного излучения являются мощными инструментами изучения локального окружения вокруг атома определенного типа, среди которых спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure) играет ключевую роль. Данный метод основан на возбуждении внутреннего уровня атома вещества и регистрации результата когерентного рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении. Анализ EXAFS спектров позволяет определять параметры локальной атомной структуры – парциальные координационные числа, длины химической связи и параметры ее дисперсии. Эта информация может иметь решающую роль при синтезе функциональных материалов наноразмерного масштаба.

При этом исследование локального окружения легких элементов с использованием рентгеновского излучения может быть затруднительно, поскольку в этом случае необходимо использовать линию мягкого и/или ультрамягкого рентгена. В качестве альтернативы рентгеновского излучения может быть использовано возбуждение моноэнергетичным потоком электронов. В этом случае регистрируется результат когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном окружении возбуждаемого атома, в результате спектры по своей природе аналогичны EXAFS. Данный вид спектроскопии основан на анализе протяженной тонкой структурой потерь энергии электронов (EXELFS - Extended Electron Energy Loss Fine Structure). Изменение энергии и/или угловой геометрии падающего электронного потока позволяет проводить анализ локальной атомной структуры с вариацией глубины анализа.

В настоящей работе проведено исследование локальной атомной структуры системы металл/легкий элемент (на примере соединений Ti, TiH₂, Ti₂AlC) используя экспериментальные данные как EXAFS, так и EXELFS спектроскопии. Особенность данного подхода заключается в том, что спектр К-края титана получен с помощью синхротронного излучения (экспериментальные EXAFS спектры), а с помощью электронного возбуждения получены EXELFS спектры M_{2,3} края титана и К-края углерода и кислорода. Комплексный анализ EXAFS и EXELFS спектров позволил получить информацию о параметрах локального окружения атома титана, кислорода и углерода – парциальные длины химической связи, координационные числа и параметры тепловой дисперсии атомов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации (НИР № 121030100002-0). Исследования EXELFS проводились в центре коллективного пользования «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН. EXAFS-исследования проводились в центре коллективного пользования «СЦСТИ» на базе новосибирского комплекса ВЭПП-4-ВЭПП-2000, ИЯФ СО РАН.

Оптические спектры расплавов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$

Арсланов Кирилл Павлович

Институт металлургии УрО РАН

Хохряков Александр Александрович, д.х.н.

arslanov.kirill@mail.ru

Боратные расплавы представляют электронные системы, чьи свойства контролируются распределением π -электронов в борокислородной сетке расплава. В [1] развита электронная теория щелочноборатных систем. Было установлено, что самая высокая занятая молекулярная орбиталь представляет несвязывающие уровни (π -характер) для мостиковых кислородов. Эта орбиталь в основном состоит из р атомных орбиталей кислорода. Это позволяет рассмотреть 2 типа электронных переходов, которые реализуются в различных типах надструктурных единиц расплава. Это электронный переход с 2р орбитали мостиковых кислородов $\text{B}^4\text{-O-B}^4$ и $\text{B}^4\text{-O-B}^3$ на акцепторную 3s орбиталь атома натрия. Найденные полосы переноса заряда асимметричны и их

интенсивность меняется сложным образом с составом расплава. Результаты разложения этих полос на гауссианы приведены на рисунке.

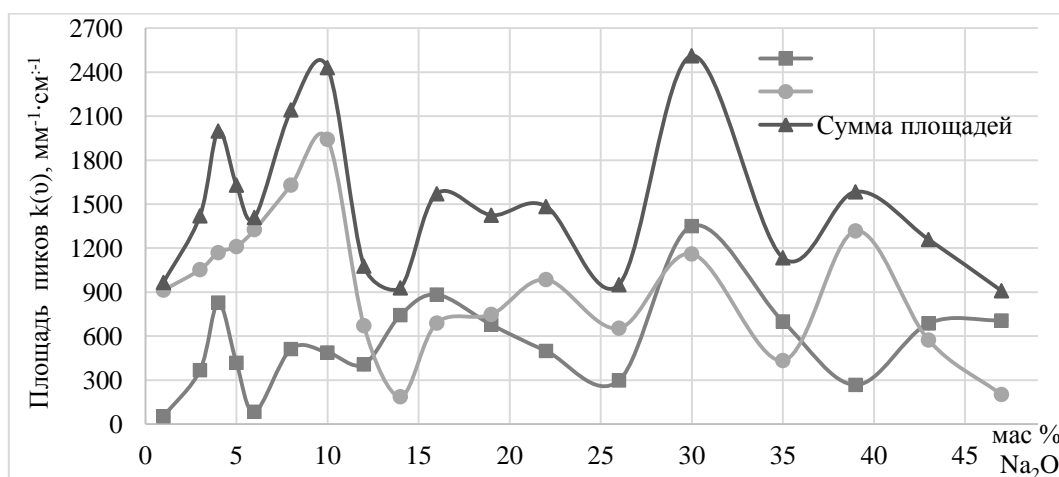


рис.1. Зависимость площади пиков спектра поглощения от состава

Отметим, что полосы переноса заряда характеризуют изменения концентрации B^4 в натриевоборатном расплаве. B^4 входит различные типы надструктурных единиц расплавов (см. таблицу). Низкочастотные полосы разложения характеризуют полиборатные группировки двумя совмещенным полиэдрами бора (B^4 - O - B^4). Изменение их концентраций показаны на рисунке и в таблице:

Концентрация Na ₂ O	Группировки с B^4 - O - B^4	Группировки с B^4 - O - B^3
0-10 мас%	Цепочки BO_4	Триборатные группы $B_3O_3O_4$
15-25 мас%	Ди-триборатные группы $B_3O_3O_5^{2-}$	Пентоборатные группы $B_5O_6O_4$
25-35 мас%	Ди-триборатные группы $B_3O_3O_5^{2-}$	Тетраборатные группы $B_8O_{10}O_6$
>30 мас%	Диборатные группы $B_4O_5O_4^{2-}$	Тетраборатные группы $B_8O_{10}O_6$

Список публикаций:

[1] H. Kawazoe, H. Hosono, and T. Kanazawa // *J.Non-Cryst.Sol.* 1978. V. 29. № 2. P. 159-171.

НEXAFS-исследования биоапатита

Бакина Ксения Андреевна

Петрова Ольга Викторовна, Сивков Виктор Николаевич

Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук

Петрова Ольга Викторовна

tylxen@gmail.com

Изучение химического состава и структуры композитных биологических материалов, состоящих из органических и неорганических элементов, представляет большой интерес как с прикладной точки зрения, так и с точки зрения фундаментальных исследований, а также исследований исторического развития живых организмов. К подобным материалам, в частности, относятся рассматриваемые в настоящей работе кости и прочие минерализованные элементы скелета ледяных рыб и млекопитающих, представляющие собой композитный, сложноорганизованный материал, включающий органические и неорганические компоненты — коллаген и биоапатит соответственно — а также липиды и воду.

Биоапатит, являющийся частью костных тканей живых организмов, слабо кристаллизован, состоит из кристаллитов размером порядка $50 \times 25 \times 5$ нм; содержание гидроксильной группы [OH] в биоапатите невелико [1]. В костях млекопитающих и большинства рыб биоапатит содержится в форме гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (hydroxapatite, HAP) и его замещённых форм, в частности, в форме карбонатзамещённого гидроксиапатита В-типа. В этом случае происходит замещение фосфатного аниона $[PO_4]^{3-}$ ионами $[CO_3]^{2-}$.

Кость имеет нанокристаллическое строение и её можно представить в виде трёхмерной сверхрешётки. Составляющие эту сверхрешётку конгломераты образуют основу минерального матрикса кости и представляются в виде системы нанокристаллитов HAP, которые разделяются слоями ненасыщенного раствора

ионов кальция и фосфата. Как показали исследования, электронная структура НАР, входящего в состав костной ткани, зависит от линейных размеров его нанокристаллитов. Уменьшение размеров нанокристаллитов L и учёт гидратированной прослойки толщиной d между ними приводит к сдвигу плотности свободных $3d$ -состояний в сторону меньших энергий (красный сдвиг) при переходе от монокристаллического НАР к нанокристаллическому. Аналогичный сдвиг наблюдается в спектрах NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure, ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) в области края поглощения $Ca\ 2p$, демонстрирующих электронный переход с занятого $2p$ - на свободные $3d$ -состояния. Согласно теоретическим расчётам [2], величина красного сдвига δE_{3d} в области NEXAFS $Ca\ 2p$ -спектров нанокристаллического НАР по сравнению с монокристаллическим пропорциональна отношению толщины гидратированных слоёв к среднему размеру кристаллитов: $\delta E_{3d} = E_{3d} \cdot d / L$, где $E_{3d} \approx 2\ \text{эВ}$ — энергия свободного $3d$ -состояния, величина которой отсчитывается от дна зоны проводимости.

В данной работе на примере черепа и челюсти ледяной рыбы, а также плавника и позвонка кита путём анализа $Ca\ 2p$ и $C\ 1s$ NEXAFS-спектров проведена оценка процентного содержания групп $[CO_3]^{2-}$ в составе биоапатита кости, а также величины красного сдвига $3d$ -состояний при переходе от твердотельного к нанокристаллическому НАР.

Исследования минерализованных образований ледяной рыбы и кита и кальцийсодержащих материалов (оксида кальция CaO , кальцита $CaCO_3$, фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, НАР $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, флорапатита $Ca_5(PO_4)_3F$) проводились с помощью NEXAFS-спектроскопии на Русско-немецком канале выхода и монохроматизации синхротронного излучения синхротрона BESSY-II путём регистрации полного электронного выхода из образца (total electron yield, TEY).

Список публикаций:

[1] Szpak P. // *J. Archaeol. Sci.* 2011. V. 38. № 12. P.3358-3372.

[2] Pavlychev A. A., Avrunin A. S., Vinogradov A. S. et al. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. P.504002.

Исследование спектров молекул типа асимметричного волчка на примере C_2H_4

Ван Шипэн

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Аслаповская Юлия Сергеевна, к.ф.-м.н.

1579295404@qq.com

Этилен (C_2H_4) — это природное соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющие на химический состав атмосферы и глобальный климат. Этилен относится к гормонам биотического стресса, участвует в ускорении роста и созревания плодов. В итоге его роль в биохимии растений, а также физиологии, метаболизме млекопитающих и экологии является предметом обширных исследований. Благодаря своей высокой реакционной способности по отношению к гидроксильным (ОН) радикалам этилен играет значительную роль в химии тропосферы, а следовательно, и формировании глобального климата. Этилен был обнаружен в атмосферах планет не только солнечной системы, но и за ее пределами, в частности, в атмосферах планет гигантов, таких как Титан и др. Этилен является одним из базовых соединений на производстве, в химической и нефтехимической промышленности, представляя интерес для физико-химических исследований.

В данной работе было проведено исследование полосы $\nu_2 + \nu_{10}$, которая лежит в диапазоне $2300-2700\ \text{см}^{-1}$ с центром в $2435.63\ \text{см}^{-1}$. Изучаемый спектр был зарегистрирован на Фурье спектрометре BRUKER 125HR в университете Оулу Финляндия. Давление в ячейке составило $0.83\ \text{Тор}$. Используемая ячейка - многоходовая с величиной оптического пути равного $0.8\ \text{м}$. Источник излучения - Глобар. Вся регистрация спектра заняла 29 часов и включала 1720 сканирований. На рисунке 1 Представлен экспериментально зарегистрированный спектр молекулы C_2H_4 .

Для исследования молекулы этилена, принадлежащей к типу асимметричных волчков, был использован оператор Уотсона [1]. Идентификации спектра проводилась с использованием метода комбинационных разностей, параметры основного состояния, взятые из работы [2].

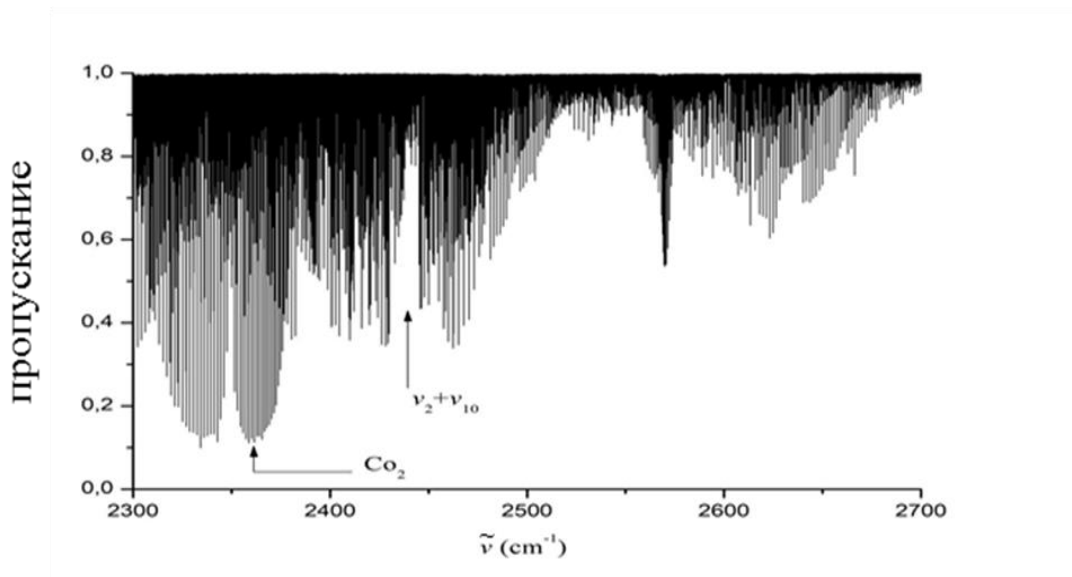


рис. 1 Спектр высокого разрешения молекулы C_2H_4 .

В ходе исследования было определено около 1000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел J/K_a равное $30/6$ для полосы $\nu_2+\nu_{10}$, соответственно. На этой основе была решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры эффективного гамильтониана, которые позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экстремальной погрешности.

Список публикаций:

- [1] Watson J.K.G. // *Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules*. *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 1935-1949.
 [2] Ulenikov O.N. // *High-resolution spectroscopy study of C_2H_4 : re-analysis of the ground state and ν_4 , ν_7 , ν_{10} u ν_{12} , vibration bands*. *J. Quantitative Spec. & Rad. Transfer.* 2013. V. 118. P. 14-25.

Аналитические вычисления для многоатомных молекул на основе операторной теории возмущений: асимметричный волчок

Вэн Линь

Томский политехнический университет

Уленков Олег Николаевич, д.ф.-м.н.

645924723@qq.com

Современная теоретическая колебательно-вращательная спектроскопия молекул является важным источником информации о квантово-механических свойствах объектов микромира. Целью работы является разработка на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Мы можем быстро получить гамильтониан молекулы в декартовой системе координат с помощью приближения Борна-Оппенгеймера, в то время как для лучшего описания состояния молекулы нам необходимо перевести гамильтониан в декартовой системе координат во внутренние координаты молекулы. Можно показать после ряда преобразований, что в результате гамильтониан молекулы принимает вид [1]

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q)(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V(Q) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}(Q). \quad (1)$$

где первое слагаемое в (1) описывает кинетическую энергию гармонического движения, второе слагаемое в (1) является энергией вращательного движения и третье слагаемое в (1) описывает внутримолекулярный потенциал.

Решить уравнение Шредингера с гамильтонианом молекулы в виде (1) оказывается невозможно. Поэтому, чтобы решить уравнение Шредингера, молекулярной спектроскопии вводится так называемый «эффективный» оператор с помощью унитарного преобразования [2] оператора (1)

$$H_{eff} = U^\dagger H U, \quad (2)$$

Для определения оператора (2) и соответствующего унитарного оператора U мы используем операторную теорию возмущений. Предположим, что оператор Гамильтона квантовой системы можно разбить на два слагаемых

$$H = H_0 + h = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \quad (3)$$

где λ – малый параметр и H_0 есть оператор нулевого приближения, для которого задача на собственные значения решена:

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle, \quad (4)$$

Тогда, используя преобразование (2) в виде

$$H_{eff} = \exp(-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n) (H_0 + h) \exp(+i \sum_{n=1}^{\infty} g_n), \quad (5)$$

можно показать, что эффективный оператор (5) можно представить в виде рекуррентной формулы

$$H_{xy} = \langle x | \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n, H_0 + h \right]^{(k)} | y \rangle, \quad (6)$$

Входящее в формулы (5)-(6) операторы имеют вид

$$h = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q) (J_\alpha - G_\alpha) (J_\beta - G_\beta) + V_{потенциал}, \quad (7)$$

операторы J – это компоненты оператора полного углового момента, заданные относительно осей молекулярной координатной системы; операторы G_α — это компоненты колебательного момента, которые определяются соотношениям

$$G_\alpha = \sum_{ij} \xi_{ij}^\alpha Q_i P_j = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta i} l_{N\gamma j} Q_i P_j, \quad (8)$$

величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ являются элементами матрицы обратных моментов инерции, зависящими от колебательных координат Q_i

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = I_{\alpha\beta}'^{-1}, \quad (9)$$

$$I_{\alpha\beta}' = \sum_{\gamma\delta} I_{\alpha\beta}'' I_{\gamma\delta}^0 I_{\delta\beta}'', \quad (10)$$

$$I_{\delta\beta}'' = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_i a_i^{\alpha\beta} Q_i, \quad (11)$$

$$I_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} m_N (\varepsilon_{\alpha\delta\gamma} (r_{N\gamma}^0)^2 + r_{N\delta}^0{}^2), \quad (12)$$

$$a_i^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\kappa} \varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\kappa} \sum_N m_N^2 r_{N\gamma}^0 l_{N\delta i}, \quad (13)$$

Тензор обратных моментов инерции $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ определяется соотношениями (9)-(13), он учитывает жесткость молекулы, ее искажение центробежными силами [3]. Величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ можно разложить в ряд Тейлора около равновесного положения:

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\gamma} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda} q_\lambda + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\delta} q_\lambda q_\delta + \dots, \quad (14)$$

В случае, если все три момента не равны $\mu_{xx}^{(e)} \neq \mu_{yy}^{(e)} \neq \mu_{zz}^{(e)}$, то молекула является асимметрическим волчком, и уровни энергии могут быть получены численно.

Список публикаций:

[1] Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. // Новосибирск: Изд-во Наука, Сибирское отделение, 1989.

[2] Jerrrgensen F. and Pedersen T. // *Mol. Phys.* 1974a. V.21. p.33-47.

[3] Cheglovkov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., Cherepanov V.N., Makushkin Y.S., Malikova, A.B. // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1998. V. 22(7). P. 997.

Исследование характеристик поглощения сероводорода H₂S (M=32,33,34) в районе первой декады: положения линий и коэффициенты самоуширения

Гаппель Екатерина Витальевна

Ерсин Толганай

Томский политехнический университет

Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.

Katya_gappel@mail.ru

Молекула H₂S представляет огромный интерес для спектроскопических исследований, поскольку сероводород является атмосферным газом Земли, а также был обнаружен в атмосферах других планет Солнечной системы и в межзвездном пространстве. Сера является ключевым элементом в химии некоторых планет-гигантов, поскольку предполагается, что газообразные соединения серы вступают в реакцию с NH₃ и конденсируются в виде кристаллов NH₄SH, которые образуют тропосферные облака этих планет [1-3]. Например, сероводород обнаружен в атмосферах Урана и Юпитера. Кроме того, молекула сероводорода, возможно, является индикатором биологической жизни [4-5].

Спектроскопические исследования молекулы H₂S, как и молекулы воды, проводятся активно уже много десятков лет. К настоящему времени, в литературе имеется много информации о поглощении H₂S молекулы в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах. Однако, имеется существенный недостаток в информации о спектральных интенсивностях поглощения, а также коэффициентах самоуширения для H₂S и ее изотопологах в высоковозбужденных состояниях.

В данной работе выполнен анализ спектра высокого разрешения H₂S в диапазоне полиады V = 3, называемой первой декадой.

Экспериментальные спектры поглощения молекулы были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвайга в широком диапазоне 3400-10400 см⁻¹ с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре. Для наиболее полного анализа были выбраны экспериментальные параметры LXP: (1) 182м X 5мбар; (2) 163м X 20мбар.

Молекула H₂S является молекулой типа ассиметричный волчок группа молекулярной симметрии, которой изоморфна группе C_{2v}. Три колебательные координаты q₁, q₂ и q₃ и имеют симметрии A₁, A₁ и B₂ соответственно и имеют собственные частоты 2614.44, 1182.53 и 2628.37 см⁻¹ [6]. Соотношение частот $\omega_1 = \omega_3 = 2\omega_2$ определяет структуру колебательного спектра, характеризуемую полиадным числом $V = v_1 + v_2 / 2 + v_3$. В данной работе исследовалась полиада V=3, включающая десять состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в поглощении:

- параллельные - полосы с четным v_3 , правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm(2n + 1); \Delta K_c = \pm(2m + 1)$$

- перпендикулярные - полосы с нечетным v_3

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 2n; \Delta K_c = \pm(2m + 1)$$

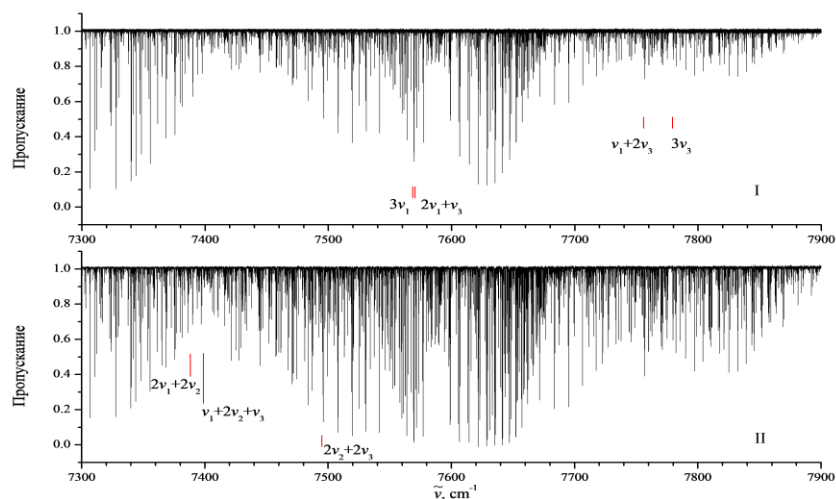


рис.1 Спектр молекулы H_2S

Как показано на рис.1, самая сильная пара полос $3\nu_1$ и $2\nu_1 + \nu_3$ полностью перекрываются и расположены примерно на 176 и 203 cm^{-1} ниже, чем ближайшая более слабая пара полос $3\nu_3$ и $\nu_1 + 2\nu_3$. В свою очередь, три деформационные дважды возбужденные полосы рассматриваемой полиады $(\nu_1 + \nu_2 / 2 + \nu_3) = 3$, а именно, $2\nu_1 + 2\nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2 + 2\nu_3$ расположены примерно на 156 и 60 cm^{-1} ниже, чем самые сильные полосы $3\nu_1$ и $2\nu_1 + \nu_3$. По этой причине и принимая во внимание значения вращательных параметров А, В и С, можно ожидать, что локальные возмущения колебательно-вращательных структур состояний $(30^+; 0)$ и $(30^-; 0)$ другими колебательными состояниями появятся для $J \geq 5 - 6$. Конечно, сильные резонансные возмущения внутри пар 'локально-модных' состояний $(30^+; 0)$ и $(30^-; 0)$, $(20^+; 0)$ и $(20^-; 0)$, наблюдаются, начиная уже с $J \geq 1$.

Для анализа переходов был использован метод комбинационных разностей, для чего использовалось основное состояние [7]. В результате этого были найдены энергии переходов колебательно-вращательных состояний $(3\ 0\ 0)$, $(2\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 3)$, и $(1\ 2\ 1)$ с максимальными значениями квантовых чисел $J=20$ и $K=5$.

Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 3787 перехода. Решена обратная спектроскопическая задача. Определены параметры эффективного гамильтониана, восстанавливающие экспериментальные значения 944 колебательно-вращательных уровней со среднеквадратичным отклонением $drms=3.45 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$.

Список публикаций:

- [1] Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E. and Pagani L. // *Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N*. *Astron Astrophys.* 2004. V. 413. p.609–622.
- [2] Visscher C., Lodders K., Fegley J.B. // *Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars II. Sulfur and Phosphorus*. *Astron. Astrophys.* 2006. V. 648. p. 1181–95.
- [3] Zahnle K, Marley M.S., Freedman R.S., Lodders K., Fortney J.J. // *Atmospheric sulfur photochemistry on hot Jupiters*. *Astrophys. J.* 2009. V. 701. L. 20–4.
- [4] Aladro R., Martin S., Martin-Pintado J., Mauersberger R., Henkel C. // *A $\lambda=1.3\ mm$ and $2\ mm$ molecular line survey towards M82*. *Astron. Astrophys.* 2011. V. 535. A84.
- [5] Justtanont K., Khouri T., Maercker M., Alcolea J., Decin L., Olofsson H. // *The Herschel Exploitation of Local Galaxy Andromeda (HELGA): IV. Dust scaling relations at sub-kpc resolution*. *Astron. Astrophys.* 2012. V. 537. A144.
- [6] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C. and Gromova O.V. // *On the determination of the intramolecular potential functions for a polyatomic molecule: H2S*. *Russian Physics Journal.* 2008. V. 51. No. 1. p. 18-25.
- [7] Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. // *The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants*. *Can. J. Phys.* 1983. V. 61. p. 1462–1473.

Эффективный колебательный гамильтониан и волновые функции молекул тетраэдрической симметрии XU_4

Гун Цзядин

Глушков Петр Алексеевич

Томский политехнический университет

Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.

2795917045@qq.com

Развитие инфракрасной спектроскопии в последние годы позволило полностью разрешить сложную вращательную структуру многих колебательных полос молекул метана, силана, германа [1-3]. Для объяснения экспериментально наблюдаемых спектров оказывается необходимым использовать теорию колебательно-вращательных взаимодействий в сферических молекулах в свете современной теории неприводимых тензорных систем и операторов углового момента.

Как известно, процесс анализа колебательно-вращательных спектров тетраэдрических молекул XU_4 , в большинстве случаев очень сложен, так как:

(1) Использование метода комбинационных разностей невозможно. Поэтому предсказание центров колебательных полос является важной задачей;

(2) Продвигаясь в область больших значений энергий, - оказывается важным знание колебательных уровней других симметрий, т. к. возрастающая плотность состояний приводит к более сложной картине резонансов, которую необходимо моделировать.

В случае определения колебательного энергетического спектра возможно использование различных моделей. Например, модель осцилляторов Морзе или модель эффективного колебательного гамильтониана. Последняя предполагает использование в качестве нулевого приближения модель гармонического осциллятора. В случае тетраэдрических молекул это одномерный, дважды- и трижды- вырожденные осцилляторы. Использование теории возмущений, в проекционной формулировке, позволяет построить эффективный колебательный гамильтониан для подмножеств резонирующих состояний, называемых полиадами. Следует отметить, что для характеристики полиад используется, так называемое, полиадное число $V = v_1 + \frac{1}{2}v_2 + v_3 + \frac{1}{2}v_4$, которое составлено исходя из соотношения $\omega_1 = \omega_3 = 2\omega_2 = 2\omega_4$ между фундаментальными частотами четырех осцилляторов: $\omega_1 = 3036.2 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_2 = 1570.4 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_3 = 3157.1 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_4 = 1345.3 \text{ cm}^{-1}$ [4].

В этой связи расчет тетраэдрических расщеплений для подуровней в полиадах, а также резонансных взаимодействий для колебательных состояний необходим при построении эффективного оператора.

Целью данной работы является расчет тетраэдрических расщеплений и Ферми-резонансных взаимодействий для колебательных состояний симметрий A_1 , A_2 , E , F_1 и максимального значения полиадного числа $V=4$. Колебательные центры полос симметрии F_2 были рассчитаны ранее в работе [5].

Реализация поставленной цели включает решение нескольких задач:

1. Определить симметризованные колебательные волновые функции для молекулы типа сферического волчка симметрии T_d ;

2. Установить вид симметризованных операторов тетраэдрических расщеплений и резонансов Ферми;

3. Рассчитать элементы матрицы от оператора Гамильтона / вклады в колебательные энергии.

На основе использования следствий колебательно-вращательной теории [6], теории групп и тензорного анализа были получены аналитические выражения для колебательных волновых функций, операторов и матричных элементов тетраэдрических расщеплений. Для этого соответствующая программа была написана в аналитической среде MAPLE.

Для иллюстрации приведены симметризованные волновые функции и матрица гамильтониана, содержащая тетраэдрические расщепления для подуровней состояния $v_1+v_3+2v_4 (F_1)$.

$$\begin{aligned} |1 \rangle &= \frac{-1}{\sqrt{2}} |v_1 = 1 \rangle |v_2 = 0, l_2 = 0 \rangle |v_3 = 1, l_3 = 1, m_3 = 0 \rangle |v_4 = 2, l_4 = 2, m_4 = -2 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} |v_1 = 1 \rangle |v_2 = 0, l_2 = 0 \rangle |v_3 = 1, l_3 = 1, m_3 = 0 \rangle |v_4 = 2, l_4 = 2, m_4 = 2 \rangle; \\ |2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |v_1 = 1 \rangle |v_2 = 0, l_2 = 0 \rangle |v_3 = 1, l_3 = 1, m_3 = -1 \rangle |v_4 = 2, l_4 = 2, m_4 = -1 \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

$$+\frac{1}{\sqrt{2}}|v_1 = 1 \rangle |v_2 = 0, l_2 = 0 \rangle |v_3 = 1, l_3 = 1, m_3 = 1 \rangle |v_4 = 2, l_4 = 2, m_4 = 1 \rangle, \quad (2)$$

где $|1 \rangle$ и $|2 \rangle$ -симметризованные волновые функции.

Матричные элементы гамильтониана тетраэдрических расщеплений показаны в таблице:

	$ 1 \rangle$	$ 2 \rangle$
$\langle 1 $	$2G_{33} + 6G_{44} + 12T_{44} - \frac{8}{3}S_{34} - 4T_{34}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}S_{34} + 2\sqrt{2}T_{34} - \sqrt{2}G_{34}$
$\langle 2 $		$2G_{33} + 6G_{44} - 8T_{44} - \frac{2}{3}S_{34} + 4T_{34} + G_{34}$

где S, T и G-параметры тетраэдрических расщеплений, которые возможно определить из решения обратной задачи или использовать рассчитанные *ab initio* значения [6].

Список публикаций:

[1] R. Marquardt, M. Quack. // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. P. 3166-3181.

[2] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. V. 284. P. 121796.

[3] O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 2019. V. 236. P. 106593.

[4] T. J. Lee, J. M. L. Martin, P. R. Taylor. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102(1). P. 254-261.

[5] O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Albert, S. Bauerecker, H. M. Niederer, and M. Quack. // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 141. P. 044316.

[6] H.H. Nielsen. // *Rev. Modern Phys.* 1951. V. 23. P. 90–136.

Спектр излучения диодного лазера при СВЧ модуляции тока инжекции

Дмитриева Лейла Рамисовна

Савинов Константин Николаевич, Котина Дарья Михайловна

Новосибирский государственный технический университет

Дмитриев Александр Капитонович, д.ф.-м.н.

dmitrieva-leyla@mail.ru

Квантовые стандарты частоты применяются в различных областях науки и техники. Наиболее распространенными в наши дни являются рубидиевые часы, в основе которых лежит явление когерентного пленения населенности (КПН) [1, 2]. Накачка КПН осуществляется двумя спектральными компонентами, отстоящими друг от друга на частоту часового перехода 6,835 ГГц.

Для достижения эффективной СВЧ модуляции необходимо выполнение условия согласования длины внешнего резонатора лазера с частотой СВЧ модуляции [3, 4]. При изменении частоты СВЧ модуляции тока инжекции лазера с внешним резонатором, образованным дифракционной решеткой, была обнаружена осциллирующая зависимость амплитуды боковых компонент. При определенных значениях частоты амплитуда боковых компонент была близка к нулю, в том числе на необходимой для накачки КПН резонансов – 3,42 ГГц [5]. В данной работе будет рассмотрена зависимость амплитуды боковых полос спектра от частоты СВЧ модуляции при изменении тока инжекции диодного лазера с внешним резонатором. Схема и подробное описание используемого лазера содержится в работе [5].

В данной работе была получена зависимость спектра от частоты модуляции в широком диапазоне частот СВЧ генератора – от 2.8 до 3.8 ГГц, с шагом измерения 0.01 ГГц. Данная зависимость была получена для значений тока инжекции полупроводникового лазера: 52 мА (вблизи порога), 57 мА, 62 мА, 67 мА.

При токе 52 мА (рис.1) амплитуды боковых компонент достигают половины значения амплитуды несущей в отсутствие модуляции. На участках плавного роста (до 3,12 ГГц) и спада (после 3,38 ГГц) амплитуд боковых компонент в зависимости наблюдаются осцилляции с периодом 0,05-0,07 ГГц, причем как для боковых, так и для несущей компоненты. В зависимости амплитуды ВЧ компоненты наблюдается два максимума шириной около 0,05 ГГц, тогда как в зависимости амплитуды НЧ компоненты виден только один максимум, шириной 0,1 ГГц. В местах минимума амплитуды боковых полос их значение падает до 10% от максимального. В диапазоне частот от 3,32 до 3,74 ГГц абсолютная величина боковых компонент остаётся низкой, что фактически может быть недостаточным для наблюдения КПН-резонанса, который требователен к интенсивности. Также наблюдаются явные осцилляции компонент до и после “полки”. Кроме этого, при малом токе накачки боковые компоненты совершают перескок, который удалось отследить по пилообразному напряжению. Этот фактор дополнительно ухудшает стабильность лазерного излучения.

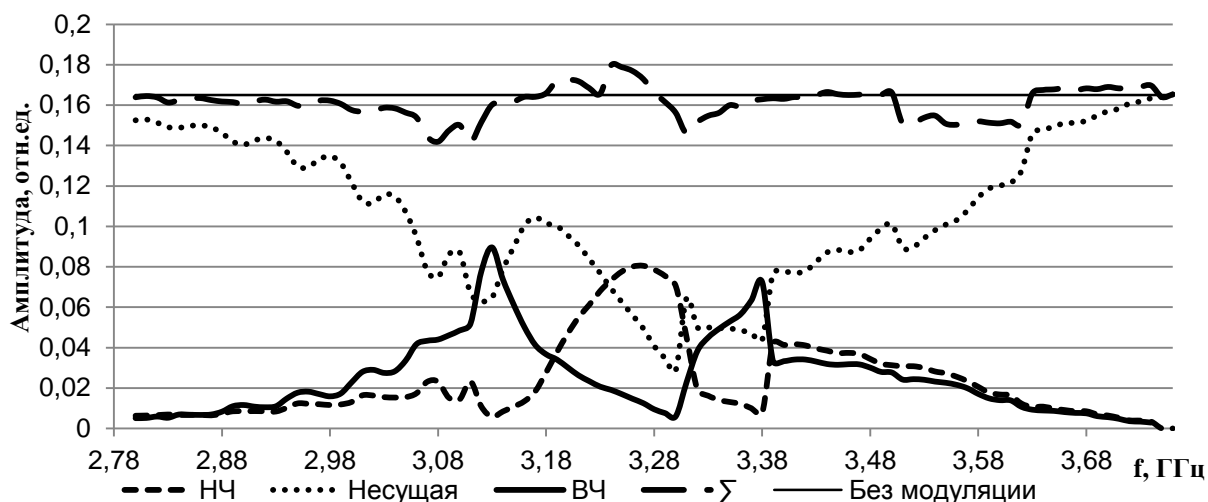


рис.1 Зависимость амплитуды боковых полос спектра и несущей от частоты модуляции. Ток инжекции 52 мА.

Известно [6], что при увеличении тока инжекции частота излучения лазера падает ступеньками с шагом равным межмодовому интервалу. При значении частоты модуляции 3,38 ГГц спектр совершает скачок в красную область на величину межмодового интервала. Мы связываем это с возрастанием вклада СВЧ модуляции в эффективный инжекционный ток при увеличении частоты модуляции.

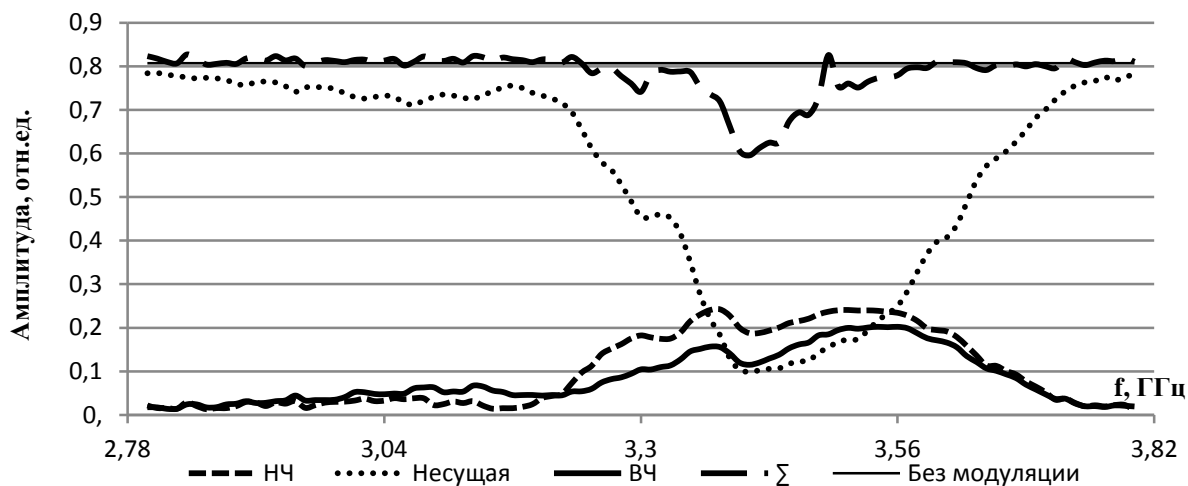


рис.2 Зависимость амплитуды боковых полос спектра и несущей от частоты модуляции. Ток инжекции 67 мА.

С увеличением силы тока накачки магнитуда осцилляций амплитуд компонент существенно падает, пропадает перескок между компонентами. Мы связываем это с тем, что относительный вклад СВЧ сигнала становится меньше, чем в предыдущем случае. При силе тока 67 мА (рис.2) виден практически гладкий контур эффективной модуляции шириной $\sim 0,5$ ГГц. Центр наблюдаемого контура смещается в высокочастотную область. Два провала в нём на частотах 3,33 ГГц и 3,41 ГГц отличаются от максимального значения примерно на 22% и в абсолютных значениях остаются высокими, на уровне 0,19. То есть, на необходимой нам частоте модуляции 3,42 ГГц уровень интенсивности будет, скорее, достаточным для регистрации КПН-резонансов.

Для разных значений силы тока инжекции наблюдалось явное ослабевание осциллирующего характера амплитуд, и при силе тока 67 мА получен широкий гладкий контур охватывающий диапазон частот модуляции $\sim 0,5$ ГГц, что существенно снижает критерии на стабилизацию длины резонатора. Помимо этого, выросла абсолютная величина амплитуд и, соответственно, эффективность модуляции, что в дальнейшем будет использовано для накачки КПН-резонансов в ячейке с рубидием.

Список публикаций:

- [1] Arimondo E., Orriols G. // *Lettere Al Nuovo Cimento*. 1976. V. 17. P. 333.
- [2] Alzetta G., Gozzini A., Moi M., Orriols G. // *Il Nuovo Cimento*. 1976. V. 36. P. 5.
- [3] Hollberg L. and Ohtsu M. // *Appl. Phys. Lett.*. 1988. V. 53. P. 944.
- [4] Багаев С. Н., Волков В. Г., Ивашко Д. Ю., Матюгин Ю. А., Фатеев Н. В. // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 26. С. 109.
- [5] Исакова А.А., Савинов К.Н., Головин Н.Н., Алтынбеков Н.Ж., Вишняков В.И., Дмитриев А.К. // *Квантовая электроника*. 2017. Т. 47. С. 610.
- [6] Zibrov S. et al // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2020. V. 56. P. 2000608-1.

Развитие гибридной модели для расчета плазмонов с переносом заряда в комплексных системах

Еремкин Егор Валерьевич

Фёдоров Александр Семёнович, Высотин Максим Александрович

Сибирский федеральный университет

Фёдоров Александр Семёнович, д.ф.-м.н.

eremkin.e.v@yandex.ru

Плазмоны с переносом заряда (СТР) возникают в системах, состоящих из двух или более металлических наночастиц, соединенных проводящим мостиком (линкером) [1]. В таких системах свободные заряды перемещаются между наночастицами, что приводит к появлению осцилляций. Было показано, что в случае тонких мостиков генерируется узкий плазмонный пик с резонансом в ближней ИК-области спектра [2].

Ранее часто СТР исследовались в димерах, в то время как работы, описывающие более сложные массивы, практически отсутствуют [3]. В то же время кластеры наночастиц, соединенных проводящими линкерами, довольно часто получают в экспериментах по синтезу, особенно методами мокрой химии [4]. Для того чтобы идти в ногу с экспериментальными работами, в данной работе используется "статистический" подход, в котором образование большого набора кластеров наночастиц, соединенных линкерами, описывается простым методом на базе молекулярной динамики (MD). Таким образом, спектральные свойства плазмонов оцениваются для целого набора возможных структур, вместо того чтобы фокусироваться на предварительно выбранной идеализированной структуре, что часто имело место в более ранних работах СТР.

Для изучения СТР в сгенерированных кластерах используется гибридная модель расчета плазмонов с переносом заряда, представленная в работе [3]. Для нахождения плазмонных частот кластера находятся собственные числа системы уравнений вида (1):

$$\ddot{Q}_j = -\frac{1}{\alpha} \sum_k' \left[\sum_{s \neq k, j} \left(Q_s \left(\frac{1}{R_{sj}} - \frac{1}{R_{sk}} \right) + (Q_j - Q_k) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{jk}} \right) \right) \right], \quad \alpha = \frac{L^2 m^*}{2n_f e^2} \quad (1)$$

где Q_j – заряд наночастицы, R – радиус наночастицы, R_{jk} – расстояние между двумя наночастицами, L – длина линкера, m^* – эффективная масса, e – заряд электрона, k и j – наночастицы связанные линкером.

В рамках MD метода сгенерированы наборы кластеров 2-х типов: набор, сгенерированный с параметрами, моделирующими высокую концентрацию линкеров в растворе, и набор с низкой концентрации.

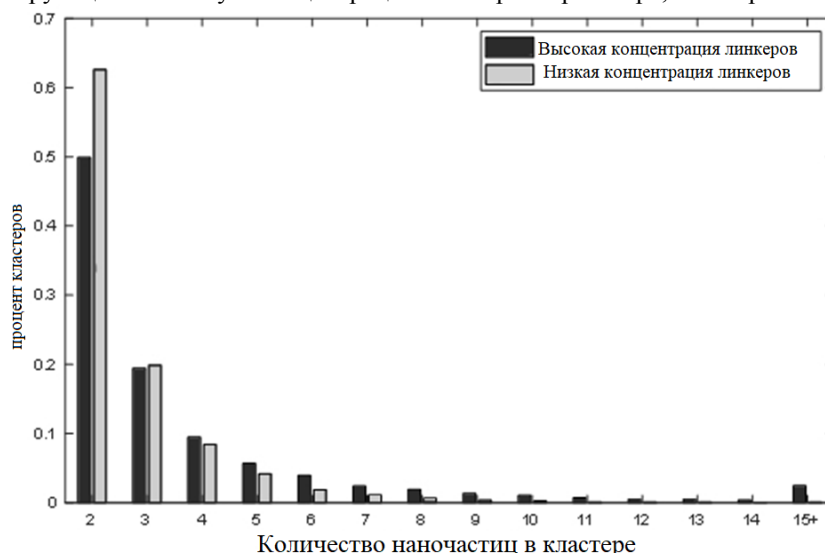


рис.1 Содержание кластеров с различным содержанием наночастиц для разных концентраций линкеров

Применяя гибридную модель расчета плазмонов к полученным наборам кластеров, получаем набор плазмонных частот. На рисунке 2 видно, что распределение полученных частот неравномерно, наблюдается несколько пиков, величина которых отличается для разных концентраций.

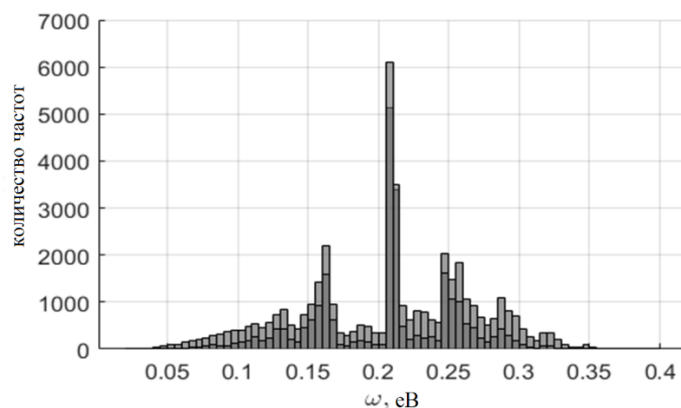


рис.2. Сравнение распределения плазмонных частот для наборов кластеров 2-х типов: светло-серая – высокая концентрация линкеров, темно-серая – низкая.

Полученное возбуждение ИК-плазмонов может быть широко использовано на практике, особенно в области биосенсоров, где использование ИК-излучения пользуется большим спросом из-за его более низкого поглощения по сравнению с излучением в видимом диапазоне, а также в приборной технике для фотоники и электроники.

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда "«Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» (региональный конкурс)", N23-12-20007.

Список публикаций:

- [1] Koya A. N., Lin J. // *Applied Physics Reviews*. 2017. Т. 4. №. 2. С. 021104.
- [2] Wen F. et al. // *ACS nano*. 2015. Т. 9. №. 6. С. 6428-6435.
- [3] Fedorov A. S. et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Т. 154. №. 8. С. 084123.
- [4] Jiang N., Zhu T., Hu Y. // *Microchimica Acta*. 2019. Т. 186. №. 12. С. 1-8.

Диффузионное легирование медью пластины Z-среза монокристаллического ниобата лития при температуре 600 °С

Журин Тимофей Алексеевич

Комов Эдуард, Колмаков Александр Андреевич

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Шандаров Станислав Михайлович, д.ф.-м.н.

timoxazh1@gmail.com

Создание компактных кристаллических ускорителей электронных пучков и оптически управляемых манипуляторов (оптических пинцетов [1, 2]) микро- и наночастицами на основе сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития является возможным благодаря формированию сильных электрических полей, вследствие пироэлектрического и фотогальванического эффектов [3]. Достижимые максимальные значения напряженности электрического поля при использовании для их формирования фотогальванического эффекта определяются наличием в кристалле фоторефрактивных и нефоторефрактивных примесей, и могут изменяться в широких пределах при его легировании соответствующими ионами [4]. Максимальные значения фотовольтаических полей достигаются при легировании монокристаллов LiNbO_3 ионами Fe и Cu, увеличивающими их фоторефрактивную чувствительность.

В настоящем сообщении представлено описание проведенного процесса диффузионного легирования медью пластины Z-среза монокристаллического ниобата лития при температуре 600 °С и приведены результаты определения средней концентрации внедренных ионов в зарядовых состояниях Cu^{2+} и Cu^+ по спектральным зависимостям оптического поглощения полученного образца $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$.

В экспериментах использовались оптически полированные пластины Z-среза из конгруэнтного ниобата лития, имеющие размеры $2 \times 11,4 \times 6,5 \text{ мм}^3$ по осям x, y и z, соответственно. Перед напылением медной пленки измерялся спектр оптического пропускания образца в диапазоне 200÷1100 нм с помощью спектрофотометра GENESYS 2, представленный на рис. 1 кривой 1. Плёнки меди наносились на оптически полированную поверхность пластины с двух сторон методом магнетронного распыления и имели толщину 400 нм. Далее образец зажимался между двумя пластинами нелегированного LiNbO_3 и помещался в трубчатую электропечь на карбидокремниевых нагревателях. Нагрев образца осуществлялся со скоростью 300 °С/ч (5 °С/мин) до

температуры 600 °С. Диффузия происходила при данной температуре в течение 5 часов, с последующим естественным охлаждением за время порядка 12 часов. Все операции по отжигу образцов проводились в воздушной атмосфере. После диффузии остатки плёнки стравливались с помощью 70% раствора уксусной кислоты при температуре 80°С. После стравливания остатков пленки образец промывался водой. Далее проводились повторные измерения спектра его оптического пропускания, результаты которого показаны на рис. 1 кривой 2.

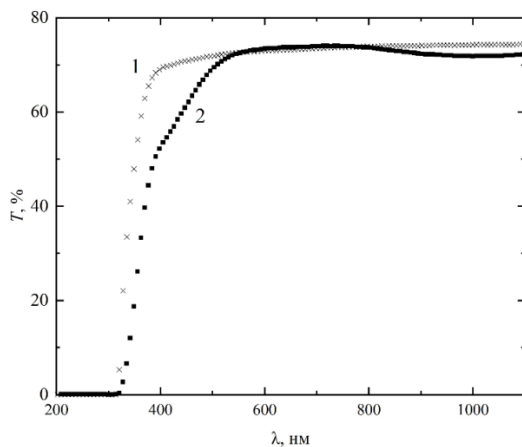


рис.1. Спектры оптического пропускания чистого (кривая 1) и легированного медью (кривая 2) образца ниобата лития (LiNbO_3)

Полученный образец $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ характеризуется равномерной светло-жёлтой окраской и уменьшенным оптическим пропусканием на длинах волн $\lambda < 550$ нм и $\lambda > 800$ нм, по сравнению с исходными значениями, наблюдавшимися до проведения диффузии. Из представленных на рис. 1 данных по известной методике [5] были определены усредненные по толщине легированного образца спектральные зависимости показателя поглощения α_0^λ . Это позволило оценить среднюю концентрацию ионов Cu^{2+} и Cu^+ , внедренных в него в процессе диффузии, с использованием следующих соотношений [6]:

$$c_{\text{Cu}^+} = 7,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \alpha_0^{477 \text{ нм}}, \quad c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2} \alpha_0^{1040 \text{ нм}}, \quad (1)$$

как $c_{\text{Cu}^+} = 7,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Оценка однородности распределения концентрации ионов Cu^+ в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ производилась по зависимости его оптического пропускания для лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм, распространяющегося вдоль оси Z, от координаты y. Для этого образец смещался вдоль кристаллографической оси Y относительно лазерного пучка, мощность которого измерялась с помощью фотодиода ФД-24К и цифрового микроамперметра В7-40. Измеренная зависимость коэффициента пропускания $T(y)$ показана точками на рис. 2. Как из него видно, степень неоднородности распределения концентрации ионов c_{Cu^+} превосходит ошибки эксперимента и должна приниматься во внимание. Оценки показывают, что показатель поглощения образца $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$, полученного диффузией меди из двух плёнок с толщиной 400 нм в течение 5 часов при температуре 600 °С, имеет среднее значение $\alpha_0^{532 \text{ нм}} = 25,2 \text{ м}^{-1}$.

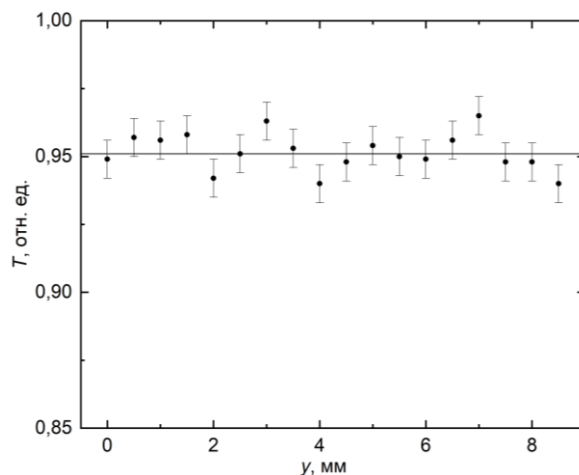


рис. 2. Зависимость от координаты y для коэффициента пропускания света с $\lambda = 532$ нм вдоль оси Z в середине образца $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$, нормированного на пропускание нелегированного образца с такой же толщиной $d = 2$ мм. Точки – эксперимент, прямая – среднее значение $T_{\text{av}} = 0,951$.

Таким образом, внедрение ионов меди в кристалл конгруэнтного ниобата лития методом диффузионного легирования при температуре 600 °С в течение 5 часов позволило получить образец $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ Z-среза со средней концентрацией $c_{\text{Cu}^+} = 7,9 \cdot 10^{22}$ м-3 и $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,2 \cdot 10^{24}$ м-3 и существенно повысить его фотогальванические характеристики и фоторефрактивную чувствительность.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEWM-2023-012 на 2023 г.

Список публикаций:

- [1] J. Matarrubia et al. // *J.Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. art. No. 265101.
 [2] К.М. Мамбетова и др. // *Изв. вузов. Физика.* 2019. Т. 64. № 4. С. 89.
 [3] Kukhtarev N. V., Kukhtereva T. V., Stargell G., Wang J. C. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. Art. no. 014111
 [4] Volk T., Wöhlecke M. // *Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. 247
 [5] Ю.И. Уханов. «Оптические свойства полупроводников» Под ред. В.М. Тучкевича. - Москва : Наука, 1977. - 366 с.
 [6] Peithmann K., Hukriede J., Buse K., Krätzig E. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 61, No. 7. P. 4 615.

Случайные резонансы в многоатомных молекулах: $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, состояния $(\nu_2=1, A_1)/(\nu_7=2, A_1)$

Кузьминов Данила Андреевич

Глушков Петр

Томский политехнический университет

Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н.

dak97@tpu.ru

Молекула этилена важна для многочисленных научных и прикладных задач физики, химии, астрофизики, метеорологии, атмосферной оптики. Этилен - это природное ненасыщенное органическое соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющее на химический состав атмосферы и глобальный климат. В результате реакции с гидроксильным (ОН) радикалом этилен играет значительную роль в химии тропосферы и образовании озона. Этилен является одним из наиболее важных веществ, изучаемых в астрофизике. Он был обнаружен в атмосферах внешних планет Юпитера, Сатурна, Нептуна. Поэтому в течение многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи были предметом обширных исследований. Целью данной работы является исследовать резонансные взаимодействия резонирующих состояний $\nu_2=1$ (A_1), $\nu_7=2$ (A_1) в модели эффективных операторов.

Исследуемый спектр высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ зарегистрирован в области $1060\text{--}2000$ cm^{-1} , где расположены полосы ν_2 и $2\nu_7$. С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR были сняты два спектра, при общих экспериментальных условиях: температуре 294 К и разрешении 0.0025 cm^{-1} . Различие заключается в длине оптического пути – 16 м и 24 м – и давлении – 0,3 мбар и 1,4 мбар, соответственно. Два спектра необходимы для проведения наиболее полного анализа серий переходов с большими значениями квантовых чисел J, K_a , для которых линии становятся слабо интенсивными. На Рисунке 1 приведен обзорный спектр, зарегистрированный с меньшим давлением.

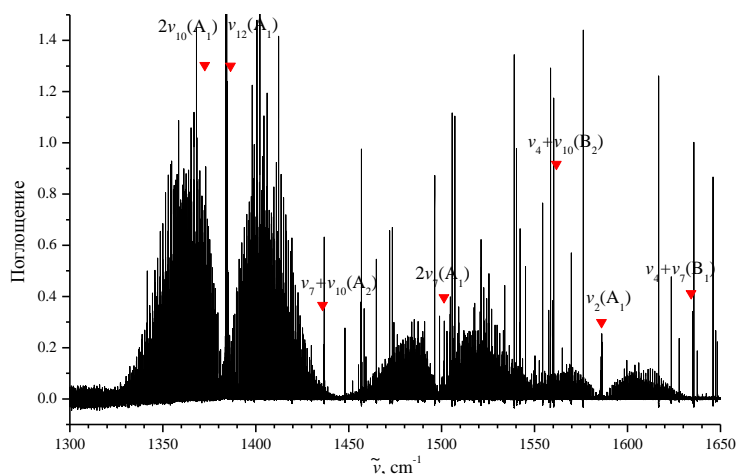


рис. 1. Обзорный спектр молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, зарегистрированный с давлением 0,3 мбар и длиной пути 16 м при комнатной температуре.

Рассматриваемые полосы в заданном диапазоне ν_2 (растяжение C=C) и $2\nu_7$ (первый обертона внеплоскостного колебания CH₂=CD₂) являются полосами a -типа [2]. Правила отбора для таких полос

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 2n; \Delta K_c = 2n + 1;$$

В дальнейшем будет решена обратная спектроскопическая задача: определены вращательные, центробежные и резонансные параметры, которые входят в систему резонирующих состояний. Эффективный гамильтониан (1) изолированного состояния, в таком подходе, будет использоваться как оператор диагонального блока, [1]:

$$\begin{aligned} H_{\nu\nu} = E^{\nu} + \left[A^{\nu} - \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^{\nu} - C^{\nu}) J^2 + \frac{1}{2}(B^{\nu} + C^{\nu}) J_{xy}^2 - \\ \Delta_K^{\nu} J_z^4 - \Delta_{JK}^{\nu} J_z^2 J^2 - \Delta_J^{\nu} J^4 - \delta_K^{\nu} [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^{\nu} J^2 J_{xy}^2 + \\ H_K^{\nu} J_z^6 + H_{KJ}^{\nu} J_z^4 J^2 + H_{JK}^{\nu} J_z^2 J^4 + H_J^{\nu} J^6 + [J_{xy}^2, h_K^{\nu} J_z^4 + h_{JK}^{\nu} J_z^2 J^2 + h_J^{\nu} J^4] + \\ L_K^{\nu} J_z^8 + L_{KKJ}^{\nu} J_z^6 J^2 + L_{JK}^{\nu} J_z^4 J^4 + L_{JJK}^{\nu} J_z^2 J^6 + L_J^{\nu} J^6 + [J_{xy}^2, l_K^{\nu} J_z^6 + l_{KJ}^{\nu} J_z^4 J^2 + l_{JK}^{\nu} J_z^2 J^4 + l_J^{\nu} J^6] \\ + P_K^{\nu} J_z^{10} + [J_{xy}^2, p_K^{\nu} J_z^8] \#(1) \end{aligned}$$

$A^{\nu}, B^{\nu}, C^{\nu}$ – эффективные вращательные параметры с колебательным состоянием ν , а другие параметры представляют собой коэффициенты центробежных искажений разного порядка.

В данном диапазоне присутствуют полосы $\nu_{12}(A_1), 2\nu_{10}(A_1), \nu_7+\nu_{10}(A_2), \nu_4+\nu_{10}(B_2), \nu_4+\nu_7(B_1)$ которые будут создавать резонансное возмущение исследуемых полос [1].

Анализ спектра молекулы CH₂=CD₂ полос ν_2 и $2\nu_7$ выполнен до максимального значения квантового числа $K_a = 10$, квантовое число в некоторых сериях достигает значений $J^{\max} = 35$.

С помощью метода комбинационных разностей были найдены значения верхних уровней энергии возбуждённых состояний при известных нижних уровнях энергий основного состояния.

Таблица 1. Некоторые экспериментально определённые колебательно-вращательные уровни состояния ($\nu_7=2, A_1$) молекулы C₂H₂D₂-as.

J	K _a	K _c	E
7	7	0	1673.82048
8	7	1	1686.02067
9	7	2	1699.74751
10	7	3	1715.00195
11	7	4	1731.78447
12	7	5	1750.09617
13	7	6	1769.93746
14	7	7	1791.30918
15	7	8	1814.21197
16	7	9	1838.64661
17	7	10	1864.61377
18	7	11	1892.11440
19	7	12	1921.14841
20	7	13	1951.71841

На основании анализа колебательно-вращательного спектра молекулы CH₂=CD₂ полос $\nu_2=1 (A_1), \nu_7=2 (A_1)$ определены структуры соответствующих верхних возбуждённых состояний. Построена модель эффективного оператора, рассчитаны главные вклады параметров резонансных взаимодействий типа Кориолиса.

Список публикаций:

- [1] Ulenikov O.N., et al. // Study of the high resolution FTIR spectrum of CH₂CD₂ in the region of 1300–1450 cm⁻¹: The $\nu_{12} (A_1)$ and $2\nu_{10} (A_1)$ bands. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2015. V. 161. p. 180-196.
 [2] Harper J., Duncan J. L. // High-resolution infrared study of 1,1-ethylene-D₂ in the 2000-to 1200-cm⁻¹ region. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1982. V. 95. №. 2. p. 413-431.

Применение современного открытого программного инструментария в XAFS-спектроскопии: теория, моделирование и анализ экспериментальных данных

Макаров Павел Андреевич

Коми научный центр Уральского отделения РАН

makarova@ipm.komisc.ru

Различные методики и техники, основанные на спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS — X-ray Absorption Spectroscopy) в настоящее время являются практически стандартным экспериментальным инструментом исследования как в фундаментальной и прикладной науке (физике конденсированного состояния, физической и аналитической химии, материаловедении), так и в промышленности [1]. Этому способствует множество факторов, непосредственно связанных с преимуществами методов XAS, а кроме того — повсеместная распространённость рентгеновских синхротронов — современных источников мощного, когерентного, поляризованного рентгеновского излучения широкого диапазона [2].

Вместе с тем, не следует полагать, что физика взаимодействия рентгеновских лучей с веществом — состоявшаяся наука, развитие которой осуществляется только лишь в плоскости практических применений. Это отнюдь не так, — даже в относительно самой простой технике, а именно — в спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения (XAFS — X-ray Absorption Fine Structure) до сих пор ведутся активные работы по разработке актуальной теории, детально описывающей физику явления [3,4]. Особенно это актуально в области XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), являющейся самой характерной частью спектра XAFS. В связи с этим, следует отметить важную роль компьютеров и программного обеспечения, способных существенно помочь исследователям, как в разработке теории и моделировании XAFS-спектров, так и в поиске, анализе и сравнении результатов экспериментов.

Таким образом, в рамках данной работы обсуждается практика использования наиболее актуальных современных языков программирования (Python, C++, C, Fortran), систем компьютерной математики (Mathima), программных библиотек (SciPy, NumPy, pandas, SymPy, Matplotlib, QuTiP, GSL) и средств создания высококачественного контента (Jupyter, LaTeX, Beamer, TikZ, Gnuplot, Asymptote), применимых в научной работе. Перечисленные средства, вообще говоря, являются универсальными и могут применяться учёными, специализирующимися в самых разных областях, однако основное внимание нами уделено использованию данного программного инструментария именно в области научных интересов рабочей группы автора — XAFS-спектроскопии. В связи с этим, в работе также анализируются также специализированные профессиональные базы данных и приёмы работы с ними.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351

Список публикаций:

[1] van Bokhoven J. A., Lamberti C. *X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications*. Wiley, 2016. 900 P.

[2] Фетисов Г. В. *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 672 С.

[3] Joly Y. // *Phys. Rev. B*, V. 63. 2001. P. 125120-125129.

[4] Guda S. A., et. al. // *J. Chem. Theory Comput.*, V. 11. 2015. P. 4512-4521.

Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия поглощения композитных наноструктурированных материалов и биологических объектов

Петрова Ольга Викторовна^{1,2}

Скандаков Роман Николаевич¹, Бакина Ксения Андреевна¹, Сивков Виктор Николаевич²

¹ *Коми научный центр Уральского отделения российской академии наук*

² *Санкт-Петербургский государственный университет*

teiou@mail.ru

В настоящее время, благодаря появлению мощных синхротронных источников рентгеновского излучения и спектральной аппаратуры высокого разрешения, широкое применение для исследования неорганических и органических материалов на наноуровне получил метод ультрамягкой рентгеновской (УМР) абсорбционной спектроскопии (Near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) [1], которая характеризуется атомной селективностью, дипольными правилами отбора, высокой чувствительностью к атомному составу и параметрам ближайшего окружения поглотившего рентгеновский квант атома. Структура спектров NEXAFS содержит уникальную информацию об атомном и химическом составе вещества, длине и углах атомных связей,

а также энергии, составе и симметрии свободных электронных состояний. Источником такой информации являются энергетические положения элементов тонкой структуры спектра поглощения и спектральные зависимости сечения поглощения в области NEXAFS.

В УМП области спектра 40-1500 эВ располагаются края поглощения внутренних 1s уровней атомов Li, C, N, O, F, Na, Mg, Al и 2p уровней атомов Si, P, Cl, K, Ca и 3d – переходных металлов, которые являются основой белковых структур и графитизированных биоматериалов (N, C и O), а также входят в состав обширного перечня наноструктурированных сред и нанокompозитных материалов. Одним из широкодоступных и простым способом проведения NEXAFS исследований твердых тел является метод полного электронного выхода (Total electron yield, TEY), когда исследуемые образцы втираются или закрепляются на поверхности проводящей металлической пластинки. В этом случае метод TEY позволяет проводить исследование поверхности образца на глубину, определяемую глубиной выхода рентгеновских Оже и фотоэлектронов, которая в зависимости от их энергии может варьироваться в пределах 1-10 нм. Существенно, что метод является неразрушающим для большинства твердых тел и при ограничении интенсивности падающего пучка и времени измерения оказывается щадящими по отношению к белковым структурам. Так как метод TEY является поверхностно чувствительными и селективным к атомному составу исследуемого образца, то NEXAFS измерения позволяют исследовать распределение атомов до нескольких монослоев, что делает их эффективными для исследования наноразмерных покрытий, получая информацию одновременно о покрывающем слое, интерфейсе и состоянии материала-подложки.

Такой наноструктурированный материал, как многостенные углеродные нанотрубки (multi wall carbon nanotube, MWCNT), обладающие большой поверхностью, высокой устойчивостью к механическим воздействиям, агрессивным термическим химическим средам, являются востребованным материалом для различных приложений. В частности, как основа для нанесения покрытий из соединений металлов с целью получения катализаторов химических процессов. Аналогичными свойствами обладают графитизированные биологические материалы, имеющие первичную структуру, состоящую из коллагеновых фибрилл. Таким материалом являются морские губки, известные всем как ванные губки, которые при пиролизической обработке в среде аргона до температуры 1200^oC с сохраняют свою исходную 3D структуру на макро и микроуровне в процессе графитизации при большой площади наноразмерных пор на внешней поверхности. Возможность культивирования морских губок на морских плантациях и воспроизводство ее в больших объемах в природе делает морские губки конкурентным материалом по отношению к MWCNT как основы для производства композитных материалов.

В работе рассматриваются: (i) основные принципы реализации NEXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного излучения; (ii) исследования нанокompозитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок с наноразмерными покрытиями соединениями Fe и Cr [2-3]; (iii) особенности применения NEXAFS-спектроскопии для характеристики морских губок до и после высокотемпературной модификаций в инертной атмосфере аргона [4-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-72-10029.

Список публикаций:

- [1] Stöhr J. // *NEXAFS Spectroscopy*: Springer, Berlin, 1992.
- [2] Sivkov, D. V., Petrova, O. V., Mingaleva, A. E. et al // *Nanomaterials*. 2020. V. 10(2). P.374(22)
- [3] Nekipelov, S. V., Mingaleva, A. E., Petrova, O. V. et al // *Cond. Matter and Interphases*. 2022. V. 22(1). P. 84–88.
- [4] Petrenko, I., Summers, A. P., Simon, P. et al // *Science Advances*. 2019. V. 5(10). P. eaax2805(12).
- [5] Petrova, O. V., Sivkov, D. V., Nekipelov, S. V. et al // *Appl. Sci*. 2023. V. 13(1). P. 128(13)

Колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы метилхлорида CH_3Cl : энергетическая структура и абсолютные

интенсивности линий
Сидько Сергей Сергеевич

Томский политехнический университет

Уленев Олэг Николаевич, д.ф.-м.н.

sss60@tpu.ru

Метилхлорид (CH_3Cl) является токсичным, бесцветным и легковоспламеняющимся газом, который широко используется в качестве хладагента и имеет многочисленные промышленные применения. Метилхлорид особенно важен при глобальном изучении атмосферы как основной естественный источник хлора в стратосфере [1], соединения которого участвуют в разрушении озонового слоя [2]. Особый интерес к

изучению метилхлорида возник в последние годы как к одному из хлорорганических соединений, оказывающих негативное влияние на процессы промышленной транспортировки и переработки нефтепродуктов [3]. Существуют также теоретические исследования, в которых обсуждались поверхности потенциальной энергии, вычисления уровней колебательной энергии и некоторые другие аспекты колебательно-вращательной теории применительно к молекулам аксиальной симметрии, в частности CH_3Cl [4]. В данной работе выполнен анализ положения линий, энергетической структуры и абсолютных интенсивностей линий молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ в области поглощения полосы $\nu_2+\nu_3$.

Спектр высокого разрешения молекулы CH_3Cl был получен в Техническом университете Брауншвайга в районе $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker (прототип ZP2001 IFS125 HR) с оптическим разрешением 0.003 cm^{-1} при температуре 294.45 K и давлении 300 Pa . Специальные условия эксперимента (высокоточный контроль давления и температуры, а также обеспечение минимальных флуктуаций) были реализованы для экспериментального определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий поглощения молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ на основе использования контура спектральной линии Армана-Тран [5]-[7].

Анализ энергетической структуры осуществлялся с помощью метода комбинационных разностей (см., например, в [8]).

В результате были определены положения 294 линий. На их основе определена энергетическая структура верхнего ($\nu_2+\nu_3=1$) симметрии A_1 колебательного состояния. Колебательно-вращательные значения энергий этого состояния использовались для определения параметров эффективного гамильтониана, которые позволили воспроизводить исходные экспериментальные значения энергий с точностью $0,0018\text{ cm}^{-1}$. Из экспериментальных данных были определены также абсолютные интенсивности 275 линий с максимальными значениями квантовых чисел $J=23$ и $K=7$.

Список публикаций:

- [1] Molina M.J. and Rowland F.S. // *Nature*. 1974. V. 249. P. 5933–5937.
- [2] Mcelroy M.B., Salawichs R.J., Wofsy C. and Logan J.A. // *Nature*. 1986. V. 321. P. 759–762.
- [3] Gutzeit J. // *Corrosion* 2000. 2000. P. 135866.
- [4] Grossman A.S., Grant K.E., Blass W.E., Wuebbles D.J. // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. P. 13651–13656.
- [5] Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.–M. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2013. V. 129. P. 199–203.
- [6] Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.–M., Gamache R.R., Mondelain D. et al. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 034302.
- [7] Tennyson J., Bernath P.F., Campargue A., Csaszar A.G., Daumont L., Gamache R.R. // *Pure Appl. Chem.* 2014. V. 86. P. 1931–1943.
- [8] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Mol. Spectrosc.* 2015. V. 318. P. 26–33.

Комплексные исследования НР-модифицированного фуллерита C₆₀

Скандаков Роман Николаевич

Бакина Ксения Андреевна¹, Петрова Ольга Викторовна^{1,2}, Сивков Данил Викторович¹, Макаров Павел Андреевич¹,
Некипелов Сергей Вячеславович¹, Корусенко Петр Михайлович², Сивков Виктор Николаевич¹

¹Коми научный центр Уральского отделения РАН

²Санкт-Петербургский государственный университет

Сивков Виктор Николаевич

scanick@yandex.ru

В работе исследованы модификации фуллерита в процессе баротермической обработки в среде аргона. Чтобы узнать детали структуры модифицированного фуллерита, был проведён комплексный анализ результатов ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (NEXAFS и XPS), Рамановской спектроскопии, а также РЭМ.

Для приготовления образцов использовались фуллериты C₆₀ чистотой 99.98 % в виде кристаллического порошка с размерами кристаллитов 0.05—0.5 мм. Образцы для исследования методом ТЕУ готовились методом прессования порошка фуллерена в поверхность медной пластинки. Образцы фуллерита C₆₀ для исследования методом прямого фотопоглощения готовились методом термического испарения (сублимации) фуллерита в вакууме с танталовой лодочки на свободную титановую пленку толщиной порядка 220 нм, закрепленную оптическим контактом на круглое отверстие диаметром 1 мм в медном держателе. Для приготовления модифицированных баротермической обработкой образцов использовался фуллерит C₆₀ чистотой 99.98 % (ЗАО «Фуллерен-центр», г. Нижний Новгород) растертый в ступке в течении 20 минут в гексане и спрессованный в таблетки с диаметром 20 мм и толщиной 3 мм и подвергнутый

высокотемпературной газостатической обработке (Hot Isostatic Pressure — HIP), в атмосфере аргона, при давлении 1000 атм и в различных температурных режимах вблизи и за границей термической устойчивости фуллерена. Используемая газостатическая установка содержала многоуровневый рабочий столик, на который помещались обрабатываемые образцы и там же находились термодатчики для контроля температуры. По высоте установки имелся градиент температур около 200 К, что позволяло одновременно нагружать несколько образцов и проводить HIP-обработку при разных температурах. В ходе HIP обработки были получены образцы, синтезированные при постоянном давлении в 1000 атм в среде аргона и температурах 950, 1020, 1160 и 1260 К при выдержке 3 часа.

Полученные методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (NEXAFS и XPS) результаты в сопоставлении с данными рентгеновской дифрактометрии, Рамановского рассеяния и электронной микроскопии, а также сравнения с данными по моделированию слияния молекул C_{60} в нанокapsулу C_{120} [1], позволяют сделать следующие выводы: 1) структура получаемого материала представляет собой последовательности хаотически ориентированных нанокapsул с графеновой поверхностью, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса; 2) средние размеры нанокapsул составляют ~2.5 нм а их диаметры ~0.68—0.98 нм; 3) формирование нанокapsул осуществляется путем первоначальной $[2 + 2]$ реакции циклоприсоединения с последующими GSW-преобразованиями, приводящими к $2C_{60} \rightarrow C_{120}$ процессу слияния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-72-10029.

Список публикаций:

[1] *Seungwu Han, Mina Yoon, Savas Berber, Noejung Park, Eiji Osawa, Jisoon Ihm, and David Tománek. // Physical Review B. 2004. V. 70, № 11, P.4*

Разработка программного комплекса для анализа электронных спектров

Хаметова Элина Фанилевна

Бакиева Ольга Ринатовна

Удмуртский государственный университет

Бакиева Ольга Ринатовна, к.ф.-м.н.

elinaphanilevna851@gmail.com

На сегодняшний день для исследования микро- и наноструктурных материалов используются спектральные методы, которые основаны на воздействии на поверхность электронного, фотонного, нейтронного или ионного излучения. Настоящая работа посвящена методам электронной спектроскопии, которые используются при исследовании поверхности образца с помощью моноэнергетичного потока электронов. В результате эксперимента регистрируется спектр в шкале кинетических энергий вторичного электрона либо в шкале потерь его энергии.

Электронные спектры содержат ряд особенностей, подробнее их можно рассмотреть на примере экспериментальных данных полученных с поверхности сплава CuMn (экспериментальные данные получены на оже микроанализаторе Jamp 10S, Jeol) (рис. 1). В шкале кинетических энергий, с низкоэнергетичной стороны наблюдаются пики, вызванные оже переходами. Энергия вылетающего с поверхности оже-электрона позволяет однозначно идентифицировать химическую сортность атома, а количественный анализ оже спектров дает информацию об относительной концентрации химических элементов в пределах анализируемого слоя. В то же время электронный спектр можно рассматривать в шкале потерь энергии вторичного электрона. В этом случае началом отсчета будет энергия, при которой электроны отражаются от поверхности без потери энергии – пик упруго отраженных электронов самый интенсивный в правой части спектра (рис.1). Далее, происходят процессы потери энергии на возбуждение плазмонных колебаний и верхних уровней в электронной подсистеме образца. Анализ данной области электронного спектра позволяет определять электронную структуру исследуемой поверхности. С увеличением энергетических потерь электронов наблюдаются скачки интенсивности спектра, обусловленные возбуждением внутренних уровней атома. Энергия потери затраченной на возбуждение внутреннего уровня атома вещества является характеристической величиной и позволяет определять химическую сортность, а также химическое состояние атома. За краями характеристических потерь наблюдаются осцилляции интенсивности спектра, которые формируются в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении. Анализ данной области электронного спектра позволяет получать информацию о длинах химической связи, координационных числах и параметрах тепловой дисперсии атома.

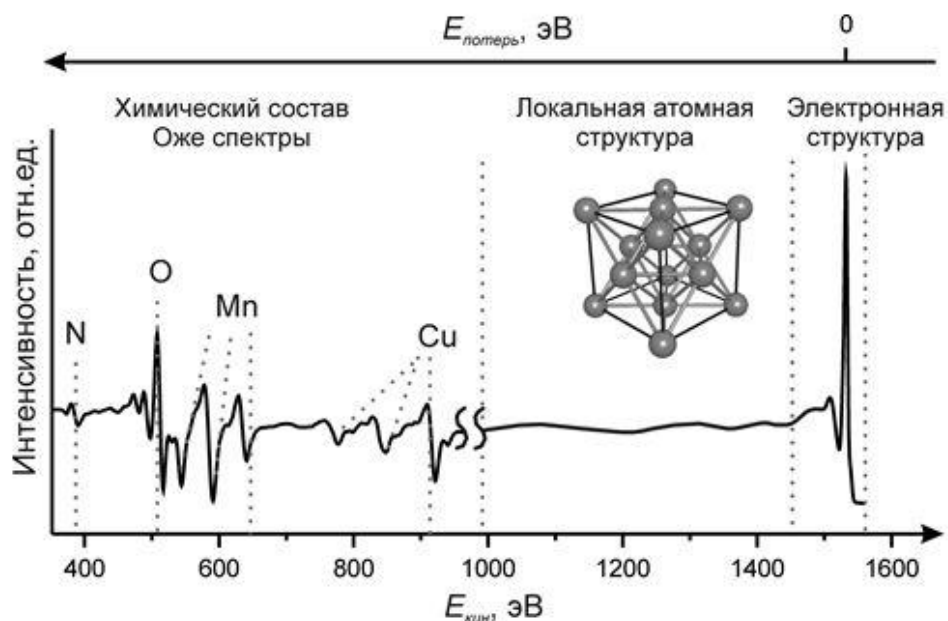


рис. 1. Пример электронного спектра, данные получены с поверхности сплава CuMn .

Таким образом, анализ электронного спектра позволяет проводить комплексное исследование поверхности – от определения элементного состава, до атомной и электронной структуры. На данный момент разработаны теоретические подходы, описывающие процессы, регистрируемые в электронных спектрах, а также современное оборудование, позволяющее получать экспериментальные данные в едином спектре от нуля кинетических энергий, до нуля энергии в шкале потерь. Однако единого программного комплекса позволяющего проводить анализ таких спектров – нет. Целью настоящей работы является разработка программного комплекса позволяющего проводить полный анализ электронных спектров – от определения элементного состава, до атомной и электронной структуры. На данный момент написано несколько модулей, с помощью которых по электронному спектру определяется химический состав исследуемой поверхности, предполагается его атомное строение (рис.2). Предложен алгоритм, позволяющий в дальнейшем перейти на методы машинного обучения. Программный комплекс написан на языке Python.

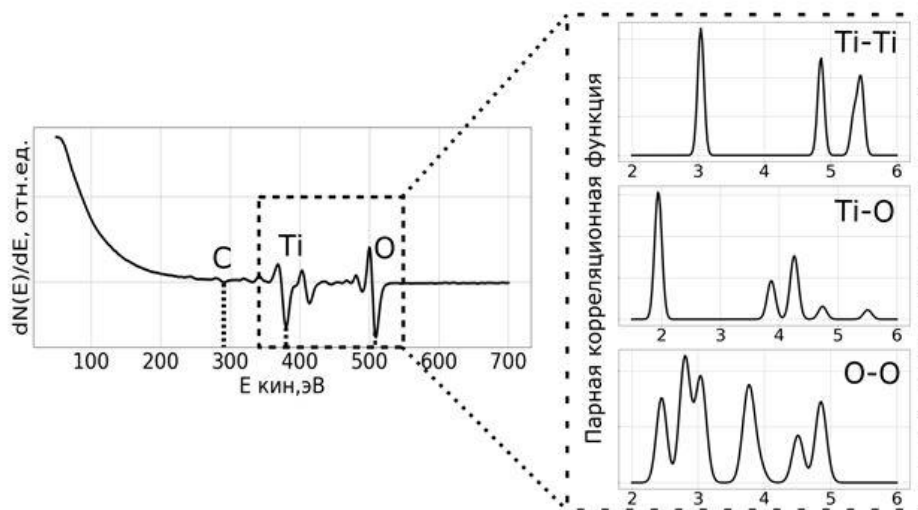


рис. 2. Результат работы модулей - определение химического состава исследуемой поверхности и предполагаемая локальная атомная структура на примере оксида титана (анатаз).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ №121030100002-0. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Исследование спектров молекул типа сферического волчка на примере $^{13}\text{CD}_4$

Хань Тай

Томский политехнический университет

Громова Ольга Васильевна, д.ф.-м.н.

2719616721@qq.com

Молекула CD_4 представляет собой сферический волчок, имеющую тетраэдрическую структуру и симметрию, изоморфную точечной группе симметрии T_d . Как следствие, ее девять колебательных координат обладают следующей симметрией: $q_1(A_1)$ - невырожденная, $q_2(E)$ - дважды вырожденная, $q_3(F_2)$ и $q_4(F_2)$ - трижды вырожденные координаты. Известно [1], что колебательно-вращательные состояния таких молекул разбиваются на группы (полиады) более или менее изолированных состояний, которые взаимодействуют друг с другом внутри полиады (из-за приблизительного соотношения гармонических частот $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$).

В соответствии с общей колебательно-вращательной теорией [2], гамильтониан произвольной многоатомной молекулы может быть сведен к так называемому эффективному гамильтониану, или, в более общем случае, к эффективной операторной матрице вида [3,4]

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{a,b} |a\rangle \langle b| H^{a,b}, \quad (1)$$

где $|a\rangle$ и $\langle b|$ - функции колебательных состояний; операторы $H^{a,b}$ зависят только от вращательных операторов J_α , и суммирование производится по всем вырожденным и/или взаимодействующим колебательным состояниям. Для диады взаимодействующих полос ν_2 и ν_4 молекулы XY_4 (симметрия T_d) уравнение (1) может быть переписано в следующей форме: [5]

$$H^{\text{vib.-rot.}} = H_{\text{gr.}}^{\text{vib.-rot.}} + H_{\text{dyad}}^{\text{vib.-rot.}}, \quad (2)$$

$$H_{\text{gr.}}^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{\Omega K} |0000, A_1\rangle \langle 0000, A_1| R^{\Omega(K, A_1)} Y_{(0000, A_1), (0000, A_1)}^{\Omega(K, A_1)}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{dyad}}^{\text{vib.-rot.}} = & \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} |0100, E\rangle \otimes \langle 0100, E| R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0100, E)}^{\Omega(K, \Gamma)} + \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [|0001, F_2\rangle \otimes \langle 0001, F_2|]^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0001, F_2), (0001, F_2)}^{\Omega(K, \Gamma)} + \\ & \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [|0100, E\rangle \otimes \langle 0001, F_2|]^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0001, F_2)}^{\Omega(K, \Gamma)} + \\ & \sum_{\Gamma} \sum_{\Omega K} [|0001, F_2\rangle \otimes \langle 0100, E|]^{\Gamma} R^{\Omega(K, \Gamma)} Y_{(0100, E), (0001, F_2)}^{*\Omega(K, \Gamma)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $|0000, A_1\rangle$, $|0100, E\rangle$ и $\langle 0001, F_2|$ - симметризованные колебательные функции основного и двух возбужденных колебательных состояний; $R_{\sigma}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ - симметризованные вращательные операторы, Ω - суммарная степень вращательных операторов J_α ($\alpha = x, y, z$) в индивидуальном операторе R ; K - ранг этого оператора, Γ - его симметрия в группе симметрии T_d , а n различает возможные различные операторы $R_{\sigma}^{\Omega(K, n\Gamma)}$, имеющие одинаковые значения Ω , K и Γ . Знак \otimes обозначает тензорное произведение, а значения $Y_{\nu_1 \nu_2, \nu_1' \nu_2'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ - спектроскопические параметры разного типа [6].

В работе выполнен высокоточный колебательно-вращательный анализ (положения линий и их интенсивности) ИК-Фурье спектров изотополога $^{13}\text{CD}_4$. ИК-спектры высокого разрешения $^{13}\text{CD}_4$ были зарегистрированы на ИК-спектрометре Bruker IFS125 HR с оптическим разрешением 0.003 см^{-1} и проанализированы в области $800\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$, где находится диада ν_2/ν_4 . Был использован образец чистого дейтерированного метана, однако (как видно из рис. 1) в образце присутствовало, по крайней мере, некоторое количество примесей CHD_3 и H_2O . Оценка наличия CHD_3 и H_2O была сделана с помощью процедуры, рассмотренной в [7]. Проинтерпретировано 689/212 переходов для полос ν_4 и ν_2 , что примерно в 5,3 раза больше по сравнению с числом ранее известных в литературе переходов) с $J_{\text{max}} = 23$, соответственно. Последующая взвешенная подгонка экспериментальных переходов с целью определения параметров гамильтониана проводилась с использованием результатов теории изотопо-замещения в модели гамильтониана, учитывающей резонансные взаимодействия между верхними $(0001, F_2)$ и $(0100, E)$ колебательными состояниями. В результате были получен набор из 18 параметров для $(0001, F_2)/(0100, E)$ колебательных состояний молекулы $^{13}\text{CD}_4$, которые воспроизводят положения исходных 901 экспериментальных колебательно-вращательных переходов с $d_{\text{rms}} = 2.59 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что близко к экспериментальным погрешностям в положениях линий в зарегистрированных спектрах и примерно в 1330 раз лучше по сравнению с воспроизведением значений тех же переходов с использованием параметров из [8]. Выполнен анализ 131 экспериментальных колебательно-вращательных линий диады $^{13}\text{CD}_4$ на основе профиля Армана-Тран для моделирования измеренной формы линий и определения экспериментальных абсолютных интенсивностей линий. Определен набор параметров

эффективного дипольного момента $^{13}\text{CD}_4$, который воспроизводит исходные 131 интенсивности линий с $d_{\text{rms}} = 4.21\%$.

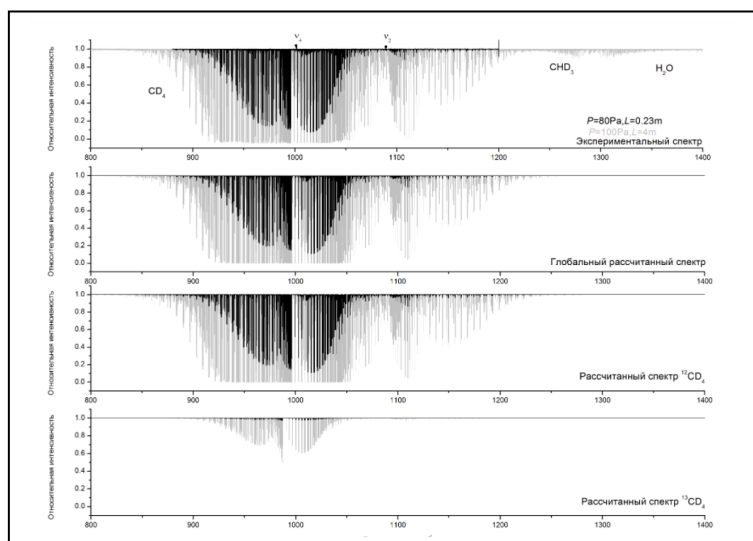


рис.1. Верхняя часть рисунка: Обзорные экспериментально зарегистрированные спектры I (черный) и II (серый) $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$ в области диады полос ν_2/ν_4 , соответственно. Слабые линии, принадлежащие CHD_3 и H_2O (последние были использованы для калибровки), видны в правой части спектра. Три нижних трека показывают смоделированные спектры $^{12}\text{CD}_4$ и $^{13}\text{CD}_4$.

Список публикаций:

- [1] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker S., Niederer H.M., Quack M. // Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12 000 cm^{-1} . *Journal of Chemical Physics*. 2014. 141. 234302.
- [2] Papousek D., Aliev M.R. // *Molecular vibrational-rotational spectra*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [3] Ulenikov O.N., He S.G., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., Wang X.H., Hu S.M., Lin H., Zhu Q.S. // High-resolution study of the ($\nu_1 + 1/2\nu_2 + \nu_3 = 13$) polyad of strongly interacting vibrational bands of D_2O . *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2000, 204. 216–225.
- [4] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V.; Alanko S.; Horneman V.-M.; Leroy C. // Analysis of highly excited "hot" bands in the SO_2 molecule: $2\nu_2 + 3\nu_3 - 2\nu_1$ and $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. *Molecular Physics*. 2010. 108. 1253–1261.
- [5] Koshelev M.A., Velmuzhov A.P., Velmuzhova I.A., Sennikov P.G., Raspopova N.I., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Ulenikov O.N. // High resolution study of strongly interacting $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ bands of MGeH_4 ($M = 76, 74$). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2015. 164. 161–174.
- [6] Champion J.P. // Developpement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'etude des interactions dans les molécules toupies sphériques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$. *Canadian Journal of Physics*. 1977. 55. 1802–1828.
- [7] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Belova A.S., Bauerecker S. // On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. 21. 8464–8469.
- [8] Loete M., Hilico J. C., Valentin A., Chazelas J., & Henry L. // Analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of CD_4 . *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1983. 99(1). 63-86.