



ВКорн

Корепанов Виталий Игоревич

Размерные эффекты и количественный анализ спектров
комбинационного рассеяния наночастиц и сред с
локальным порядком

Специальность 05.27.01 —
«Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и
наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН).

Официальные оппоненты: **Володин Владимир Алексеевич**,
д-р физ.-мат. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отд. РАН, ведущий научный сотрудник

Рожкова Наталья Николаевна,
д-р хим. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр РАН», зав. лабораторией физико-химических исследований наноматериалов

Горелик Владимир Семёнович,
д-р физ.-мат. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, руководитель лаборатории «Комбинированное рассеяние света»

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН

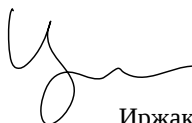
Защита состоится 15 апреля 2021 г. в 14:30 мин на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте http://www.iptm.ru/tes_council/diss.ru.html.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.081.01.

Автореферат разослан 25 января 2021 г.
Телефон для справок: +7 (49652) 44 217.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 002.081.01,
кандидат физ.-мат. наук



Иржак Артемий Вадимович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР, в англоязычной литературе называемая Рамановской спектроскопией) стала к настоящему времени общепринятым методом характеристики низкоразмерных материалов, в том числе наночастиц, нанокристаллических веществ и систем с локальным порядком промежуточной размерности [1]. Применение КР спектроскопии связано с неdestructивностью, высокой скоростью получения спектров, относительной доступностью оборудования и высокой информативностью получаемых данных. Комбинационное рассеяние связано с колебательными возбуждениями вещества. КР-спектры дают разнообразную информацию о колебаниях, в частности, о составе образца и ряде физических параметров, таких как степень дефектности, размерность и ориентация кристаллитов, локальная температура. Поскольку интенсивность рассеяния линейна по концентрации, эта информация количественная. В связи с этим КР-спектроскопия находит широкое применение в криминалистике, медицине, микробиологии, археологии, нанотехнологии, микроэлектронике и науке о материалах.

Диссертационная работа посвящена КР-спектроскопии низкоразмерных систем, прежде всего как инструменту характеристики и методу извлечения физически значимой информации об образце. КР-спектры низкоразмерных систем имеют три характерные особенности, обуславливающие структуру и содержание этой работы. **Во-первых**, спектральные линии наноматериалов уширены по сравнению с соответствующими кристаллами, причём это уширение, как правило, асимметрично. **Во-вторых**, для многих наноматериалов, в частности для углерод-содержащих, характерен сильный фон, связанный с люминесценцией, что накладывает требования к методологически аргументированному разделению колебательной (КР) и электронной (люминесценция) составляющих спектров. **В-третьих**, форма линий несёт физически значимую информацию о характерном размере системы (степени локальной упорядоченности).

Цель работы состоит в развитии подходов к характеристике наноразмерных материалов при помощи КР спектроскопии, в частности, в построении физически согласованной системы количественного анализа КР-спектров низкоразмерных систем, позволяющей извлекать информацию о масштабе локальной упорядоченности. В случае кристаллических наночастиц этот масштаб соответствует размеру кристаллитов, для стёкол или жидкостей он соответствует характерной длине, на которой сохраняется трансляционная симметрия.

Поставленная цель требует решения следующих **задач**:

1. Построить физически согласованную модель, описывающую форму линий в КР-спектрах в зависимости от размерности локального порядка;
2. Апробировать предложенную модель на ряде наноразмерных систем, включающем фундаментально отличающиеся объекты;

3. Сформулировать аналитическую подгоночную функцию, позволяющую описывать асимметричное уширение для количественного анализа линий;
4. Сформулировать алгоритм, позволяющий обоснованно разделять колебательные спектры и люминесценцию;
5. Протестировать предложенные подходы к обработке спектральных данных на практических задачах анализа низкоразмерных материалов.

Несмотря на то, что КР-спектроскопия является одним из ключевых методов характеристики наноматериалов, физически согласованный анализ спектров в терминах размерности являлась до недавнего времени нерешённой задачей. Алгоритмы и численные подходы к обработке спектров также относятся к интенсивно развивающейся и высоко востребованной области знания. Решение этих задач имеет существенное значение для прикладной и фундаментальной науки о материалах и подходов к характеристике низкоразмерных структур.

Научная новизна:

Предложенная в диссертационной работе трёхмерная модель локализованных фононов (МЛФ) позволяет решить спорные вопросы, связанные с физической согласованностью подхода, в частности, с произвольностью описания фононной дисперсии, выбором локализующей функции и анизотропией сечения рассеяния.

Проведено исследование КР спектров непрерывных сред с локальным порядком (SiO_2 и вода) и показано, что эти спектры могут быть соотнесены с характерным размером локально упорядоченных доменов. Такой анализ спектров стал возможен благодаря трёхмерной МЛФ, сформулированной в диссертационной работе.

Впервые систематически исследованы экспериментальные КР спектры наночастиц алмаза различного размера, а также проведён их анализ в рамках МЛФ.

Впервые исследованы экспериментальные КР спектры наночастиц ZnO 4.6-12 нм и показано, что их низкочастотная область обусловлена локализованными акустическими фононами. Подход МЛФ позволяет количественно проанализировать эти моды в терминах размера кристаллитов. Впервые проведено сравнение результатов МЛФ и эластодинамического подхода.

Впервые предложена универсальная подгоночная функция, позволяющая описывать асимметричное уширение для широкого ряда принципиально отличающихся объектов независимо от причины асимметричного уширения линий.

Предложен новый алгоритм для разделения колебательных линий и фона, являющийся количественно более эффективным чем предложенные в литературе подходы.

Научная и практическая значимость: Экспериментальные результаты изучения КР спектров наночастиц различного размера могут применяться в качестве надёжных референтных спектров для быстрой характеристики наночастиц при помощи КР спектроскопии.

Предложенная в настоящей работе трёхмерная МЛФ позволяет интерпретировать КР спектры различных наноразмерных объектов и сред с локальным порядком в терминах размера.

Асимметричная подгоночная функция может использоваться для количественного анализа КР спектров, а также для быстрого извлечения параметров асимметричных линий и их соотнесения с физическими параметрами образца. На практике это особенно важно для автоматической обработки больших массивов экспериментальных данных, в частности, для картирования.

Алгоритм разделения колебательных спектров и фона, предложенный в настоящей работе, также может применяться для автоматической обработки спектров и для извлечения из них физически значимых параметров.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методология построения модели локализованных фононов (МЛФ), дающая более корректное описание наноразмерных систем за счёт квантовомеханического расчёта дисперсии фононов и сечения рассеяния, а также точного учёта локализации без произвольных параметров.
2. Способ описания при помощи МЛФ объектов с разрывом дисперсии в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) и выраженной анизотропией сечения рассеяния.
3. Формулировка описания локализованных акустических фононов в низ-коэнергетичной области КР спектра при помощи МЛФ, основанная на асимптотическом поведении при сходимости к спектру аморфного вещества.
4. Экспериментальное исследование КР спектров наночастиц алмаза и оксида цинка разных размеров и описание размерных эффектов в них в терминах МЛФ.
5. Экспериментальные и расчётные результаты, демонстрирующие применимость предложенной версии МЛФ к ряду принципиально отличающихся наноразмерных систем, включая наночастицы и непрерывные среды с локальным порядком.
6. Формулировка универсальной подгоночной функции для описания асимметричного уширения линий в КР спектрах. Результаты тестирования применимости этой функции на ряде экспериментальных спектров с различным происхождением асимметричного уширения.
7. Формулировка нового алгоритма коррекции базовой линии для разделения колебательных линий и люминесценции в КР-спектрах, основанного на асимметричном методе наименьших квадратов с экранированием по производным (ЭПП-АМНК), а также результаты его тестирования на экспериментальных спектрах, показывающие более высокую эффективность по сравнению с предложенными в литературе подходами.

Апробация работы:

Основные результаты диссертации докладывались автором на следующих конференциях:

1. International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology 2013, Санкт-Петербург;
2. Japan Society of Applied Physics –Materials Research Society (JSAP-MRS) Joint Symposia, 2013, Kyoto, Japan;
3. Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, Hualien, Taiwan, 2014;
4. International Conference on Raman Spectroscopy, Jena, Germany, 2014;
5. Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, Taipei, Taiwan, 2019.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 26 печатных изданиях, 19 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 18 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 — в тезисах докладов.

Содержание работы

Первая глава посвящена современной проблематике количественного анализа спектров низкоразмерных материалов, а также алгоритмов работы с экспериментальными спектральными данными.

Ключевая особенность КР-спектров низкоразмерных материалов – это размерная зависимость, или чувствительность к степени локального порядка [1–3], рис. 1. Одной из современных задач КР-спектроскопии является физически согласованный количественный анализ экспериментальных данных в терминах «спектрального размера», или, иными словами, размера когерентно рассеивающего домена.

Для двух «асимптотических» ситуаций периодического кристалла и молекулярных систем интерпретация колебательных спектров является сложившейся областью знания. Как для кристаллов, так и для молекул существует инструментарий анализа нормальных колебаний, правил отбора, расчёта интенсивностей и отнесения линий. Основная сложность «*промежуточного*» случая с локальным порядком в том, что колебания не могут быть строго интерпретированы ни как молекулярные нормальные моды, ни как фононы. Для приближенного анализа таких колебаний используется термин «*локализованные фононы*» (confined phonons), который является также одним из базовых понятий данной диссертации.

Поиск подходов к анализу колебательных спектров наноразмерных систем является предметом интенсивного обсуждения [1; 4; 5] [2]. Предложенные к настоящему времени подходы включают в себя прямой расчёт нормальных мод и интенсивностей наноразмерного объекта как большой молекулы [6], эластодинамическую теорию (ЭДТ) [7], прямую диагонализацией динамической матрицы [4; 8] и модель локализованных фононов (МЛФ) [2] [3]. Последняя является на данный момент наиболее универсальным и физически согласованным из предложенных методов.

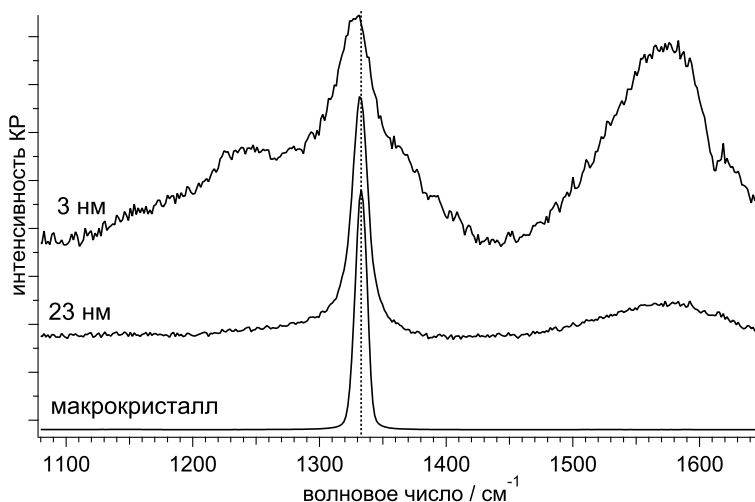


Рис. 1 — Иллюстрация размерной зависимости КР спектров на примере образцов наноалмазов различного размера [1].

Термином «**модель локализованных фононов**» в литературе называют ряд подходов, описывающих колебания наноразмерного объекта как локализованные фононы соответствующей периодической структуры (трёхмерного кристалла). Для кристаллов по закону сохранения импульса в КР спектрах разрешёнными являются только переходы в состояния вблизи центра зоны Бриллюэна (ЗБ). Но для наночастиц это правило отбора релаксируется, и в спектре проявляются фононы из более широкой области ЗБ. МЛФ позволяет рассчитать КР-спектр для наночастицы заданного размера и формы исходя из правил отбора и фононной дисперсии соответствующего кристалла. Ранние версии МЛФ подвергались критике за физически необоснованные допущения [4], но более поздние работы позволили решить эти проблемы [2; 4; 5]. Первоначально МЛФ применялась к нанокристаллам [2; 9]; в настоящее время она была расширена на трёхмерные системы с локальным порядком [6; 7].

Идея рассматривать колебания нанокристалла как локализованные фононы была предложена Рихтером с коллегами в 1981 году [2]. В случае периодического кристалла разрешёнными являются только фононы близкие к центру ЗБ ($q \approx 0$, где q – волновой вектор). Так в спектре кремния наблюдается только узкая линия около 522 см^{-1} . В спектрах наночастиц эта линия сдвигается в область меньших энергий и уширяется (асимметрично), и форма линии оказывается зависящей от размера кристаллитов. Отправная точка модели – волновая функция фонона бесконечной решётки с волновым вектором q_0 :

$$\phi(q_0, r) = u(q_0, r) * \exp(-i(q_0 * r)) \quad (1)$$

где $u(q_0, r)$ имеет периодичность решётки.

В МЛФ локализация накладывается при помощи умножения волновой функции фонона на локализирующую функцию (пространственный множитель) $W(\mathbf{r}, L)$, где $\mathbf{r}$ это радиус-вектор, а L – размер локализации.

Результирующая волновая функция *локализованных фононов* $\psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ больше не является собственной функцией волнового вектора $\mathbf{q}_0$, но может быть представлена как суперпозиция волновых функций кристалла с разными волновыми векторами. Эта суперпозиция отражает «смешивание» фононных мод кристалла при локализации. Таким образом, чем меньше размер кристаллита, тем больше «размазывание» его волновой функции по ЗБ. В терминологии Рихтера, локализация может быть представлена как оператор фонон-фононного взаимодействия, который делает ненулевыми матричные элементы фонон-фононных переходов. Эти матричные элементы (или, иными словами, веса различных q -точек) определяют из коэффициентов Фурье $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ разложения локализованной функции. На следующем этапе интенсивность для каждой точки q представляется как лоренциана с шириной Γ_0 и проводится интегрирование по всему пространству волновых векторов:

$$I(\omega) \cong \iiint \frac{\Gamma_0(\sigma) * |C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0(\sigma)/2)^2} d^3q \quad (2)$$

где σ это размер локализации. Это уравнение является базовой формулировкой МЛФ.

В работе Рихтера [2], также как и в ряде последующих исследований, использовалось упрощённое описание дисперсии фононов $\omega(\mathbf{q})$. В этом описании дисперсия описывалась как изотропная функция с простой аналитической формой. Это позволяет свести трёхмерное интегрирование в уравнении (2) к одномерному:

$$I(\omega) \cong \int \frac{\Gamma_0(\sigma) * |C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2 * q^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0(\sigma)/2)^2} dq \quad (3)$$

Это даёт качественно верное описание для простых систем, но одномерное приближение неприменимо для широкого ряда материалов с выраженной анизотропией [2]. Типичным примером является решётка алмаза, в которой наблюдается атипичная дисперсия продольной фононной ветви дисперсии даже вблизи центра ЗБ (две из оптических ветвей имеют отрицательную дисперсию, третья – положительную). Очевидно, одномерная изотропная функция не может адекватно описывать дисперсию в подобных материалах.

В МЛФ **локализация фононов** описывается пространственной функцией $W(\mathbf{L})$, соответствующей размеру и форме нано-объекта. В качестве простейшего случая Рихтер рассматривал сферу с диаметром L , описываемую при помощи функции Гауссова типа [2]:

$$W(L) \sim \exp(-2r^2/L^2) \quad (4)$$

Тогда коэффициенты Фурье имеют простую аналитическую форму:

$$C(q_0, q) \sim L * \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2 (q - q_0)^2\right) \quad (5)$$

Позже этот подход был подвергнут критике за произвольность амплитуды колебания на границе кристаллита [3; 4; 9]. Была исследована применимость ряда альтернативных локализуемых функций [9], но однозначный выбор оставался достаточно противоречивым [3].

Более согласованный подход к локализации был предложен в работе [2], где использовалась ступенчатая функция равная 1 внутри нано-объекта и 0 снаружи. Для сферической наночастицы с радиусом R коэффициенты Фурье принимают аналитическую форму подобную функции Бесселя первого рода [10]:

$$C(q_0, q) = \frac{4}{3}\pi R^3 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR * \cos(qR)}{(qR)^3} \right] \quad (6)$$

Влияние локализации на правила отбора можно проиллюстрировать следующим образом: чем меньше размер кристаллита L , тем больше разрешённые фононы «размазаны» по зоне Бриллюэна. Это показано на рис. 2 а, где отложено радиальное распределение веса фононов $C(q_0, q) * q^2$ из ур. (6) для трёх разных значений L : 32, 8 и 2 постоянных решётки (для алмаза это составляет 11, 2.9 и 0.7 нм соответственно). Для больших размеров разрешённые q -вектора локализованных фононов остаются ближе к центру ЗБ (пик остаётся вблизи 1333 см^{-1}), в то время как для размера 0.7 нм локализация размывает разрешённую область практически по всей ЗБ, что приближает ситуацию к разупорядоченной системе, в которой форма линии близка к фоновой плотности состояний.

Помимо размера L , МЛФ также оперирует формой локализации. Задача поиска коэффициентов Фурье $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$, или факторов формы, изучалась для сходной ситуации в рентгеновской дифракции [10]. Для распространённых форм кристаллитов, таких как цилиндр или параллелепипед, фактор формы имеет аналитический вид или поддаётся численному расчёту [3; 10].

Для важного случая когда у нано-объектов нет доминантной формы, а также при изучении фононов в разупорядоченных средах имеет смысл использовать сферическую форму для эффективного описания характерного размера локализации (ур. (6)).

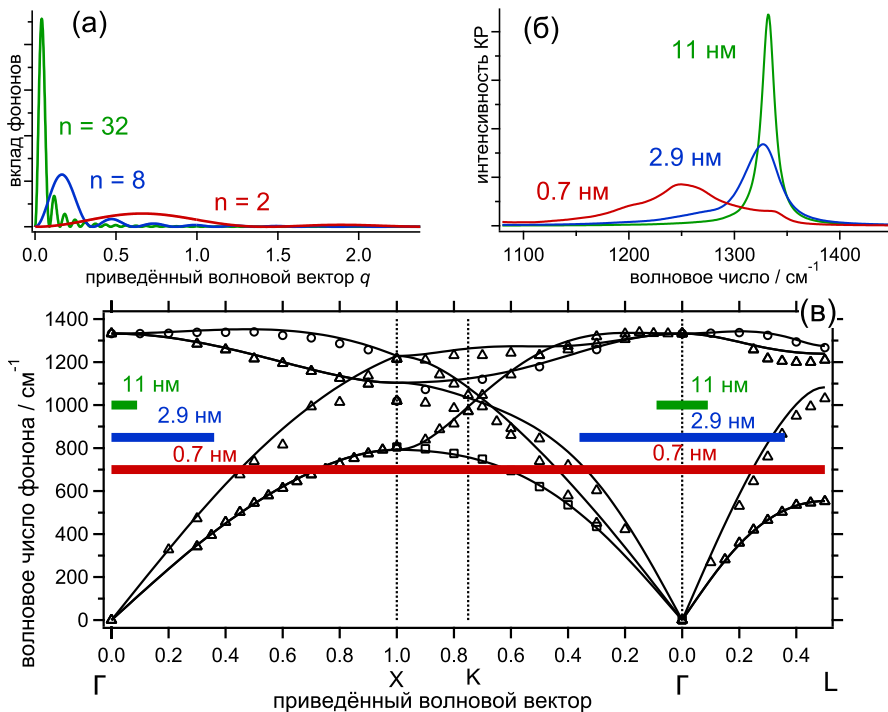


Рис. 2 — «Размазывание» разрешённых q -векторов по ЗБ для размеров локализации 32, 8 и 2 постоянных решётки (а); соответствующие расчётные формы линий для нанодиама (б); фононная дисперсия алмаза (в), в которой выделены области дающие существенный вклад в спектр. На рис. (в) сплошные чёрные линии это расчёт, а маркерами отмечены экспериментальные данные [5].

Эволюция алгоритмов поиска **базовой линии** насчитывает несколько десятилетий, и предложенные подходы можно условно разделить на несколько поколений. Современные передовые алгоритмы принадлежат к трём типам: морфологические [11; 12], вейвлет-преобразование [13], и асимметричный метод наименьших квадратов (АМК) [14; 15].

Практически все алгоритмы дают близкие результаты в случае относительно узких и хорошо разделённых пиков, но в ситуациях когда наблюдается существенное уширение полос, а также их наложение, в результате описанных выше подходов оказываются существенно различными. Это является результатом не решённой на данный момент проблемы обоснованного разделения особенностей (изгибов) базовой линии и хвостов уширенных полос.

Целью диссертационной работы было тестирование существующих современных подходов и поиск новых алгоритмов, дающих количественное улучшение качества поиска базовой линии. В частности, была поставлена задача

формулировки количественных критериев оценки результативности алгоритмов.

Для быстрой обработки больших наборов спектральных данных часто требуется автоматическое извлечение ряда параметров, таких как положение линий, их ширина и интегральная интенсивность. Для этого пики аппроксимируются **подгоночной функцией**. Во многих случаях линии достаточно точно могут быть описаны Гауссовой, Лоренцевой функциями или их линейной комбинацией – псевдо-Фогтовской функцией. Но в спектроскопии конденсированного состояния часто встречаются ситуации когда уширение неоднородно, и наблюдаемая линия обладает выраженной асимметрией. Для ряда случаев, таких как локализация фононов, существуют физические модели, описывающие форму асимметричного уширения, но в общем случае неоднородное уширение не поддаётся однозначному описанию в аналитическом виде. В работе [16] была предпринята попытка построить универсальную функцию, описывающую асимметричное уширение независимо от его происхождения. Для этого авторы использовали переменную ширину (Γ) в псевдо-фогтовской функции (линейной комбинации лоренциана и гауссианы). Вместо полной ширины на полувысоте (ПШПВ) была взята зависящая от оси x функция сигмоидального типа. Эта функция $\Gamma(\omega)$ подставлялась вместо общепринятого параметра ПШПВ в лоренциану и гауссиану. Авторы показали, что этот подход позволяет адекватно

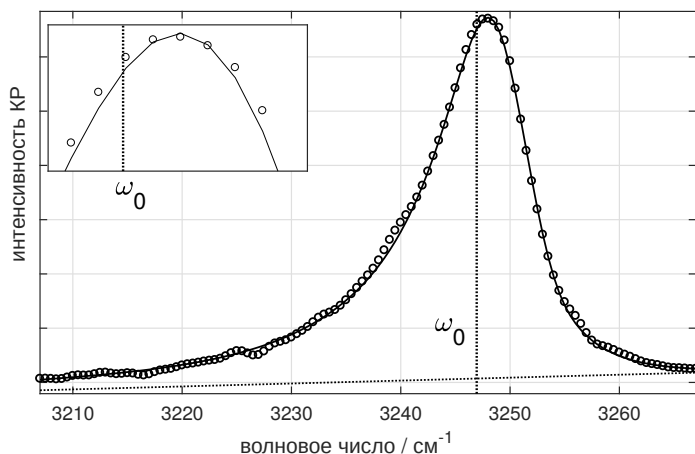


Рис. 3 — Численный артефакт асимметричной функции с сигмоидально возмущённой Γ : ω_0 не совпадает с положением максимума. Экспериментальный спектр ВОПГ (маркеры) и подгонка функцией из работы [16]. Пунктирная линия отмечает результирующее положение ω_0 . На вкладке показан максимум пика крупным планом

описывать экспериментальные формы линий в колебательных (ИК) спектрах,

но детальное исследование показывает что такая формулировка имеет один существенный недостаток. А именно, положение максимума результирующий псевдо-фогтовской функции не совпадает с его ожидаемым положением ω_0 как показано на рис. 3 на примере спектра высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

Задача, поставленная в диссертационной работе, состояла в поиске аналитической функции, позволяющей эффективно описывать форму линии независимо от происхождения асимметричного уширения.

Во **второй главе** изложена методика построения трёхмерной МЛФ, включая квантовохимический подход к описанию дисперсии фононов, вопросы описания полярных кристаллов и локализованных акустических фононов, ряд технических аспектов модели, а также обоснование выбора объектов тестирования МЛФ. В этом же разделе приведены расчётные и экспериментальные методики исследования, связанные с квантовохимическими расчётами и спектральными измерениями.

В полярных материалах смещения ионов при колебании создают дополнительное макроскопическое электрическое поле. Из-за этого энергия продольного фонона оказывается выше чем поперечного, а в фононной дисперсии вблизи центра ЗБ наблюдается разрыв. Этот эффект наблюдается во многих материалах, в частности, он очень выражен в решётке типа вюрцита (ZnO, ZnS, GaN, AlN и др.). Построение МЛФ для полярных кристаллов встречает две проблемы, первая из которых разрыв дисперсии, вторая состоит в анизотропии сечения рассеяния. Применение квантово-химических расчётов позволяет решить обе проблемы [4]. Для учёта анизотропии в настоящей работе было предложено перейти к полярным координатам и оперировать сечением рассеяния $A(q, \phi, \theta)$ для направления, заданного углами (ϕ, θ) . Для каждой фононной моды и каждого направления рассеяния значения $A(q, \phi, \theta)$ рассчитываются по уравнению Плачека, после чего проводится усреднение по различным ориентациям нанокристалла относительно электрического поля возбуждающего лазера [4]:

$$A(q, \varphi, \theta) \sim \overline{|\mathbf{e}_i * \alpha * \mathbf{e}_j|}^2 \quad (7)$$

где α – это тензор КР определяемый как

$$\alpha_{jl} = \left(\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (8)$$

Здесь χ это тензор восприимчивости, Q – это нормальная координата фононной моды вблизи центра ЗБ для рассеяния под углами (ϕ, θ) . На следующем этапе интенсивности численно интегрируются (в полярных координатах) по различным направлениям рассеяния для каждой фононной моды отдельно:

$$I(\omega) \cong \iiint \frac{A(\mathbf{q}_0, \phi, \theta) * \Gamma_0(\sigma) * |C(q_0, q)|^2 * q^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0(\sigma)/2)^2} dq d\phi d\theta \quad (9)$$

Низкочастотная область КР спектров представляет особый интерес для низкоразмерных материалов, поскольку в ней наблюдаются специфические моды, чувствительные к размерности системы [6; 7]. Эти моды называют **локализованными акустическими фононами**. Чувствительность к размеру низкочастотных мод значительно выше чем мод оптического диапазона [4]. Анализ низкочастотных колебаний наноматериалов представляет большую сложность чем высокочастотных. До недавнего времени в литературе существовало убеждение что МЛФ применима только к локализованным оптическим фононам, а для акустических использовалась только эластодинамическая теория [1; 7; 17]. Сложность в описании локализованных акустических фононов состоит в том, что сечение рассеяния ($A(q, \phi, \theta)$) в ур. (9) не может быть выведено из тензора КР. Вблизи центра ЗБ все коэффициенты по расчётам *ab initio* должны быть равны нулю. Для решения этой проблемы в настоящей работе было предложено использовать асимптотическое поведение. А именно, в пределе малых кристаллитов модель должна сходиться к спектру аморфного тела, который в формулировке Шукера-Гаммона имеет вид [18]:

$$I(\omega) \cong C(\omega) g(\omega) / \omega \quad (10)$$

где $C(\omega)$ – это средний коэффициент взаимодействия света и вещества [19]. В низкочастотном диапазоне этот коэффициент обладает линейной зависимостью от волнового числа:

$$C(\omega) \propto \omega$$

Для построения МЛФ для акустических фононов коэффициенты $C(\omega)$ используются вместо дифференциального сечения рассеяния [4]. Такая формулировка обеспечивает зануление сечения рассеяния в центре ЗБ, что согласуется с *ab initio* подходами.

Третья глава посвящена тестированию МЛФ на спектрах наноразмерных систем, а также формулировке и тестированию алгоритмов обработки экспериментальных данных.

Кубическая решётка алмаза, как простая система с вырожденной дисперсией, хорошо исследована как экспериментально, так и теоретически. Применение МЛФ к анализу КР-спектров наноалмазов насчитывает большое количество работ, причём неоднократно предпринимались попытки модифицировать модель с целью решить проблемы физической несогласованности, описанные в обзоре литературы. В большей части работ в качестве локализирующей функции $W(L)$ применялась гауссиана в комбинации с упрощённым одномерным описанием дисперсии [2; 4]. Такие подходы неизбежно содержат произвольные параметры модели, поэтому важно сравнить основные применявшиеся варианты $W(L)$. Несколько функций локализации, показавших, по мнению авторов, хорошее согласие с экспериментальными данными перечислены в табл. 1.

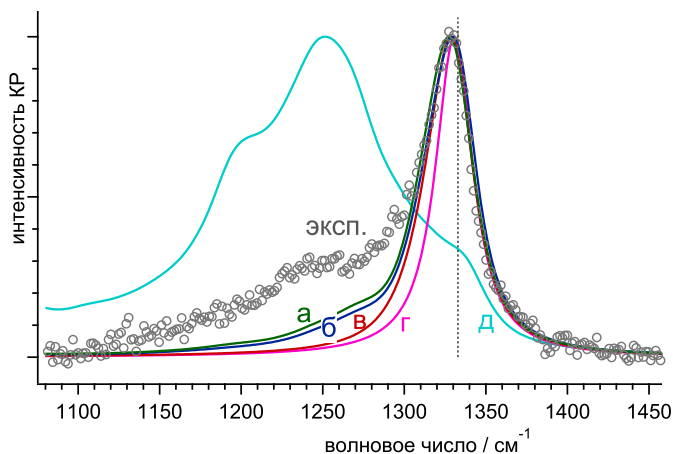


Рис. 4 — Сравнение различных вариантов МЛФ. Экспериментальный КР-спектр наноалмазов с характерным размером 2.9 нм [1] (маркеры) и расчётные спектры (ур. (2)) с различными вариантами локализирующей функции: ступенчатой (а), ступенчатой с интегрированием в пределах первой ЗБ (б), функциями Гауссова типа из работ [3] (в), [2] (г) и [9] (д). Вертикальная пунктирная линия отмечает положение линии монокристаллического алмаза.

На рис. 4 приведено сравнение расчётных спектров для наночастиц алмаза (характерный размер 2.9 нм) с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе [1]; для этих графиков использовалась одна и та же масштабированная квантово-химическая дисперсия [2], а пределы интегрирования по q были $[0, 2]$. Размер 2.9 нм соответствует примерно 8 элементарным ячейкам алмаза. Для такой локализации основной вклад приходится на волновые вектора в пределах первой ЗБ, но для некоторой влияние пределов интегрирования можно отметить (кривая б для $[0, 1]$ по сравнению с кривой а для $[0, 2]$). Можно сделать вывод что предложенное в работе [3] расширение пределов интегрирования актуально в основном для объектов размером меньше 8 элементарных ячеек.

Из рис. 4 можно сделать вывод что ступенчатая функция даёт наилучшее соответствие экспериментальным данным, в то время как среди гауссовых функций лучший выбор был предложен в работе [3] из сопоставления преобразований Фурье ступенчатой функции и гауссианы. Сильное расхождение кривой (г) с экспериментальными данными можно интерпретировать как результат произвольности одномерной кривой в работе [9] на этапе тестирования параметров гауссианы. Стоит отметить что широкая полоса рассеяния в районе 1250 см^{-1} , вероятно, происходит из поверхностных состояний алмазоподобного углерода и, как следствие, не поддаётся описанию в терминах локализованных фононов [1].

Таблица 1 — Сравнение различных вариантов МЛФ. Предложенные виды локализующей функции для сферической формы с диаметром d

Локализующая функция	Источник	Обозначение на рис. 4
$\exp(-2\mathbf{r}^2/d^2)$	Первая формулировка МЛФ [2]	(г)
$\exp(-8\pi\mathbf{r}^2/d^2)$	Предложено из сравнения с экспериментальными данными (использовалась одномерная дисперсия) [9]	(д)
$\exp(-6\mathbf{r}^2/d^2)$	Из сопоставления преобразований Фурье гауссианы и ступенчатой функции [3]	(в)
ступенчатая функция	Предложено в настоящей работе как более точное описание локализации; преобразование Фурье имеет аналитическую форму (ур. (6)) [2]	(а)

Как отмечалось выше, для **оксида цинка** (решётка типа *вюрцита*) характерны полярные фононы. Дисперсия фононов имеет точку разрыва вблизи центра ЗБ. Построение МЛФ для полярных кристаллов встречает две проблемы, первая из которых разрыв дисперсии, вторая состоит в анизотропии сечения рассеяния. Наночастицы оксида цинка интересны также тем, что к ним применялась как МЛФ [4], так и ЭДТ [17]. Таким образом появляется возможность сравнить как эти два подхода согласуются с экспериментальными данными.

Были исследованы наночастицы ZnO размера 4.6-12 нм, синтезированные гидротермальным методом. Результаты экспериментального и расчётного исследования приведены на рис. 5. Из оптических фононов наиболее интенсивный пик около 438 см^{-1} относится к моде E_2 , его положение практически не зависит от размера частиц. Такое поведение этого пика можно интерпретировать как следствие необычно высокой ангармоничности моды E_2^{high} , дающей существенно асимметричный пик в спектре даже для макроскопического монокристалла [20]. Эта мода ведёт себя при локализации специфическим образом, не наблюдаемым для большинства материалов при локализации на нано-масштабе.

В области акустических мод наблюдается выраженная зависимость от размера, которая достаточно хорошо описывается в рамках МЛФ. Из сравнения результатов описания МЛФ и ЭДТ (рис. 5) можно сделать вывод что для размеров порядка нескольких нанометров два подхода находятся в хорошем соответствии друг с другом, но, в отличие от ЭДТ, МЛФ обладает правильным асимптотическим поведением и применима к более широкому диапазону размеров [1].

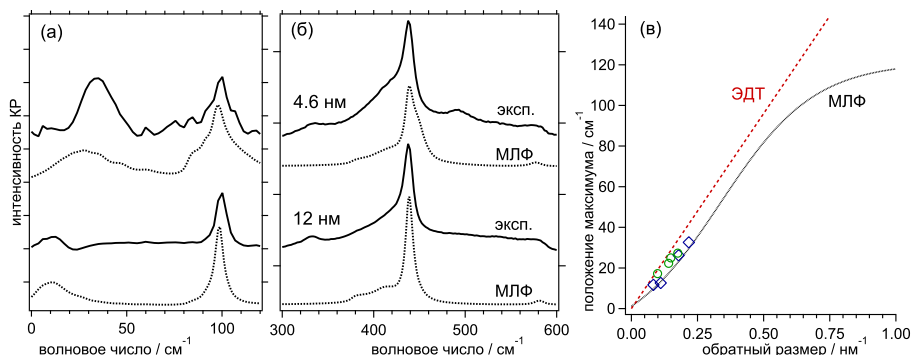


Рис. 5 — КР спектры наночастиц ZnO и соответствующие расчётные спектры по МЛФ (пунктирные линии) для частиц с размером 4.6 нм и 12 нм. (а) и (б) — низкочастотный и высокочастотный диапазоны, соответственно, (в) — сравнение расчётов методами ЭДТ и МЛФ с экспериментальными данными. Положение пика локализованных акустических фононов в зависимости от обратного размера наночастиц ZnO. Маркерами отмечены экспериментальные данные из настоящей работы и [17].

Стёкла обладают некоторой локальным порядком, как свидетельствуют ряд экспериментальных исследования рентгеновской дифракцией и теоретических работ. В КР-спектрах стёкол наблюдается пик в низкочастотной области, называемый *бозонным пиком*. Это широкая полоса с максимумом примерно в диапазоне (60-100 см^{-1}). В литературе высказываются предположения, что бозонный пик может быть отражением локальной структуры с размерностью порядка нанометра [1; 21; 22]. В КР-спектрах таких систем как плавленый кварц и вода могут проявляться колебания, похожие по форме на фононные моды, локализованные структурной неупорядоченностью [19; 22] [6]. Ранние оценки размерности локализации в стёклах предполагают, что это длина порядка нескольких межатомных расстояний [21]. Эта аналогия позволяет связать размерность пространственной когерентности колебания с упорядоченностью структуры [23], и КР-спектры являются экспериментальным методом, способным изучать эту связь [1; 2].

Применение МЛФ позволяет рассчитать, какой спектр имели бы фононы с различной длиной локализации. В этом расчёте в качестве макроскопической структуры был взят кристобалит, который по геометрии и колебательным спектрам является ближайшим аналогом аморфного кварца [24].

Сопоставление расчётов и экспериментального спектра (рис. 6) показывает, что наблюдаемый спектр соответствует размеру меньше 2 нм, когда разрешёнными оказываются фононы из всей ЗБ. При рассмотрении отдельно акустических фононов расчётный максимум сильно зависит от размера на масштабе нескольких нм). Этот максимум сходится к асимптоте примерно 70 см^{-1} при локализации меньше 1 нм, что соответствует двум элементарным ячейкам.

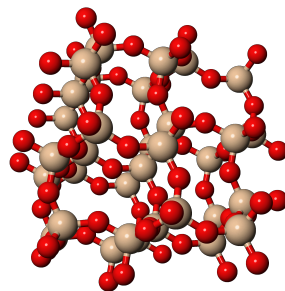
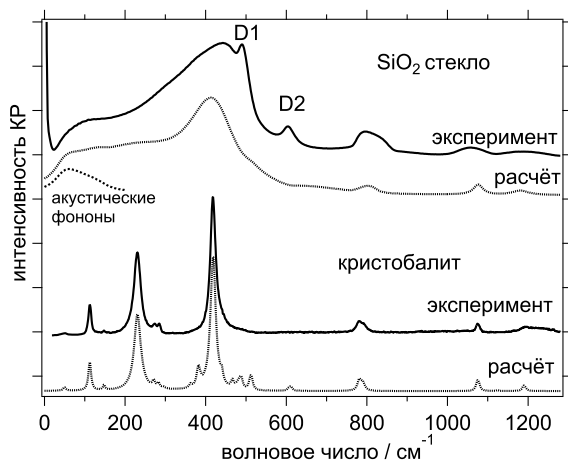


Рис. 6 — Экспериментальные КР-спектры кварцевого стекла и кристаллита; расчётные спектры показаны пунктирными линиями. Для расчёта приведён спектр с размерностью локализации 1 нм; структура кластера кристаллита, отвечающая такому размеру локализации показана справа.

Структура кластера, соответствующая такому размеру, показана на рис. 6 (справа).

Локализованные фононы можно обнаружить не только в твёрдых телах. Ряд исследований показывает, что в **жидкой и переохлаждённой воде** существует больше одного вида локальной структуры [25; 26]. При комнатной температуре и давлении в воде со-существуют две структурные компоненты, одна из которых называется тетраэдрической или водой низкой плотности, а другая — нарушенной тетраэдрической или водой высокой плотности [25]. В недавних работах они называются структурированной и де-структурированной структурами водородных связей [26]. Помимо этих двух компонент, в переохлаждённой воде был идентифицирован третий тип структуры, который состоит из тетраэдрических доменов большего размера [26]. Эта третья компонента может быть обнаружена также в жидкой воде при температуре ниже 10°C. Расположению молекул воды в ней близко к таковому в решётке льда, поэтому в литературе такая структура называется «нано-лёд». Трёх-компонентная модель воды при температуре 10°C позволяет объяснить ряд наблюдаемых особенностей поведения воды, в частности, аномалию плотности при 4°C [26].

Что касается характерных размеров структуры типа «нано-лёд», в ряде исследований предпринимались попытки их оценить. Малоугловое рассеяние нейтронов показывает, что в воде при комнатной температуре существуют флуктуации плотности размера порядка 1 нм, причём их размер практически не меняется при охлаждении [27]. Последующие работы по рентгеновскому рассеянию и молекулярной динамике пришли к заключению что в воде присутствуют

тетраэдрические домены размера 1.1 нм [25]. Более поздний анализ колебаний воды методом молекулярной динамики позволяет предположить наличие короткоживущих мод, похожих на локализованные оптические фононы с размером локализации порядка 2 нм [23].

В настоящей работе была поставлена задача понять, могут ли колебания упорядоченных доменов воды быть интерпретированы как локализованные фононы льда, и если да, то оценить характерный размер локализации фононных мод. В подходе МЛФ был взят гексагональный лёд (структура, в литературе обозначаемая I_h), в котором расположение молекул воды близко к таковому в тетраэдрической компоненте жидкой воды [25]. Расчётные спектры для разных размеров локализации сопоставлены с экспериментальными данными по спектрам всех трёх компонент жидкой воды: де-структурированной, структурированной и нано-льда [26]. Эти спектральные компоненты были получены по многомерному разложению спектров воды, полученных при разной температуре [26] (рис. 7).

Сопоставление экспериментальных спектров и расчёта позволяет оценить размер локализации для разных форм жидкой воды (рис. 8). Спектр формы **С** (нано-льда) в расчёте лучше всего описывается размером 2 нм в низкочастотной и 4 нм в высокочастотной частях спектра. Аналогично, форме **В** соответствует ~ 0.45 нм (одна элементарная ячейка структуры льда). Несмотря на то, что такой маленький размер локализации составляет предел практической применимости МЛФ, расчёт даёт адекватное соответствие экспериментальным спектрам. Форма **А** не описывается в рамках МЛФ, что вполне ожидаемо для структуры без локального тетраэдрического порядка.

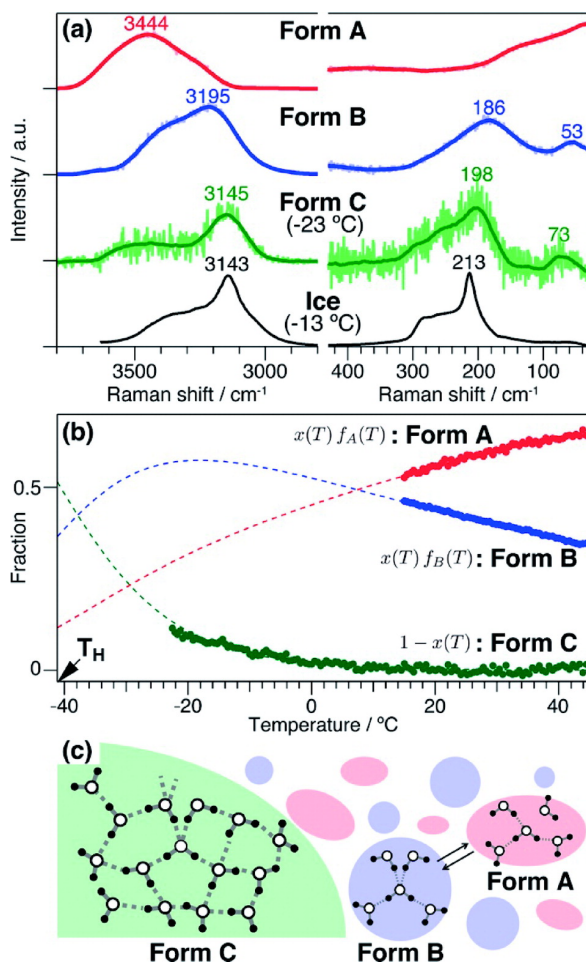


Рис. 7 — КР-спектры трёх структур воды (а), их фракции при различных температурах (б) и схематичное изображение структуры (с). Рисунок приведён с разрешения из работы [26].

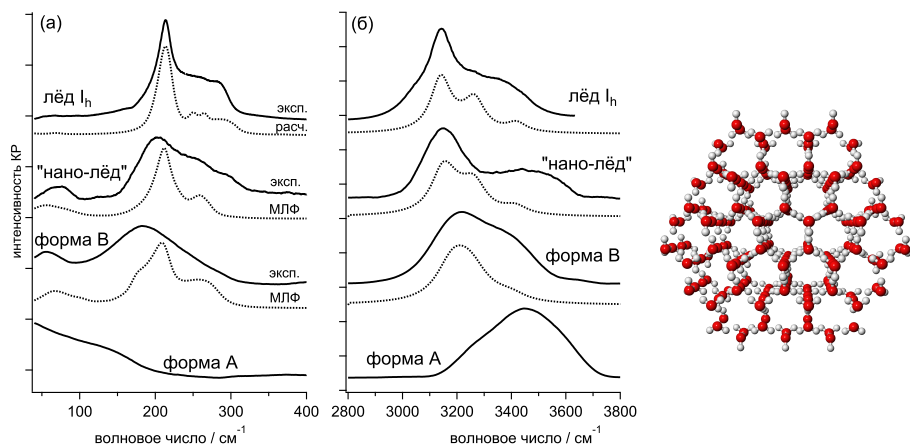


Рис. 8 — Экспериментальные КР-спектры льда и трёх форм жидкой воды (сплошные линии) и расчёт МЛФ для упорядоченных структур (пунктирные линии). Размер локализации для формы С составляет 2 нм по низкочастотной области и 4 нм по высокочастотной области спектра, для формы В — 0.45 нм (одна элементарная ячейка). Структура упорядоченного кластера, отвечающая такому размеру локализации, показана справа.

Применимость МЛФ к различным объектам и различным размерам локализации является предметом активных дискуссий [1; 3; 4; 8]. Важным аспектом является асимптотическое поведение в зависимости от размера. В пределе больших размеров модель должна сходиться к спектру макроскопического кристалла, а в пределе маленьких размеров (порядка одной элементарной ячейки) расчёт должен сходиться к формулировке Шукера-Гаммона для спектра аморфного тела, т. е. к фононной плотности состояний помноженной на фактор интенсивности [18]. В приведённых выше примерах было показано, что, действительно, на маленьких размерах (порядка 1 нм) достигается сходимость и макроскопические правила отбора полностью релаксируются [1; 7]. На больших размерах (выше ~ 100 элементарных ячеек, или $\sim 30-50$ нм для рассматриваемых материалов) спектр практически сходится к таковому для макроскопического кристалла. В настоящей работе правильность асимптотического поведения модели была проиллюстрирована для наночастиц алмаза [1; 2], ZnO [4], SiO₂ [7] и локальной структуры в жидкой воде [6].

Для некоторых классов объектов МЛФ не применима. К их числу относятся сильно легированные материалы, образцы с сильным напряжением решётки и другие объекты, для которых формы спектральных линий существенно изменены факторами, не связанными с локализацией. В специфических случаях может также присутствовать фон-фонное взаимодействие, характерным примером которого является мода E_2^{high} оксида цинка (438 см^{-1}).

В сложных наноразмерных системах некоторые компоненты в структуре (и, соответственно, спектрах) не могут быть описаны в терминах МЛФ. К ним относятся такие явления как поверхность наноалмаза, реконструирующаяся самопроизвольно в графеноподобный углерод и дающая моду около 1600 см^{-1} [1]; разупорядоченная форма воды (компонента **A** в обсуждении выше), а также дефектные моды в структуре SiO₂ (D1 и D2 при 495 и 605 см^{-1} соответственно, рис. 6) [7].

Одна из целей диссертационной работы состояла в поиске такого алгоритма, который мог бы **разделять колебательные пики и фон** даже в случае размытых хвостов и перекрывающихся пиков. Это требует алгоритмически обоснованного разделения особенностей (изгибов) базовой линии и хвостов уширенных полос, а также формулировки критериев оценки результативности алгоритмов.

В настоящей работе был предложен алгоритм асимметричного метода наименьших квадратов (АМНК) с экранированием пиков по производным (ЭПП-АМНК). Цель экранирования состоит в локализации (и последующем взвешивании) участков спектра, содержащих пики, причём в идеале это должно делаться автоматически, с минимальными допущениями относительно формы базовой линии и пиков.

Подход АМНК, впервые предложенный Эйлерсом [15], ставит задачу поиска гладкой кривой (z) не превышающей экспериментальные данные (y) путём

выбраковывания (пенализации) вторых производных искомой z . Математически эта задача сводится к минимизации следующего функционала:

$$F = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2 + \lambda \sum_i (z_i'')^2 \quad (11)$$

где суммирование производится по всем точкам оси x , w_i это весовые факторы а λ это параметр пенализации второй производной. В базовом подходе АМНК асимметрия поиска базовой линии достигается за счёт задания весов следующим образом:

$$w_i = \begin{cases} p, & \text{если } y_i > z_i \\ 1 - p, & \text{если } y_i \leq z_i \end{cases} \quad (12)$$

Значение параметра p выбираются в интервале ($0 < p \ll 1$). Одна из известных проблем АМНК состоит в том, что под пиками значения могут становиться достаточно высокими чтобы вызвать искажения в искомой базовой линии z . Чтобы усовершенствовать алгоритм было предложено несколько модификаций, наиболее успешной из которых оказалась идея домножить веса p на для $y_i > z_i$, где параметр k пропорционален характерной амплитуде пиков [14]. В этом случае влияние пика на базовую линии пенализируется по амплитуде.

Характерный пример «сложного» спектра, на котором «ломаются» многие существующие алгоритмы, это спектр оксида графена (ОГ). Его особенность состоит в широких перекрывающихся линиях (ширина на полувысоте $> 100 \text{ см}^{-1}$) в сочетании с высоким уровнем фона. При этом хвосты и слабые пики спектра оксида графена содержат важную информацию о структуре и химии образца [28], что делает обоснованное разделение пиков и люминесценции критически важным. Одним из объектов тестирования алгоритмов был экспериментальный спектр коллоида ОГ/вода с концентрацией 0.01 %. Его спектр, помимо углеродных пиков D и G , содержит также широкие линии колебаний воды, имеющие сопоставимую интенсивность.

Для экранирования можно предположить что первая и вторая производные спектра имеют выраженные особенности в области пиков со значениями существенно отличающимися от средних. Но если экспериментальный спектр содержит значительное количество шума, сырые производные практически не содержат выраженной спектральной информации (рис. 9). На практике имеет смысл предварительно сгладить экспериментальный спектр и только потом вычислять производные. В настоящей работе для сглаживания (*smoothing*) был применён подход многократного размывания (*repeated mollification*), предложенный в работе [11]. Размывание определяется как свёртка спектра с размывающим ядром $m(x/\omega)$, где ω это ширина размывания, а

$$m(x) = \begin{cases} \exp(-1/(1-x^2)) & \text{если } |x| < 1 \\ 0 & \text{если } |x| \geq 1 \end{cases}$$

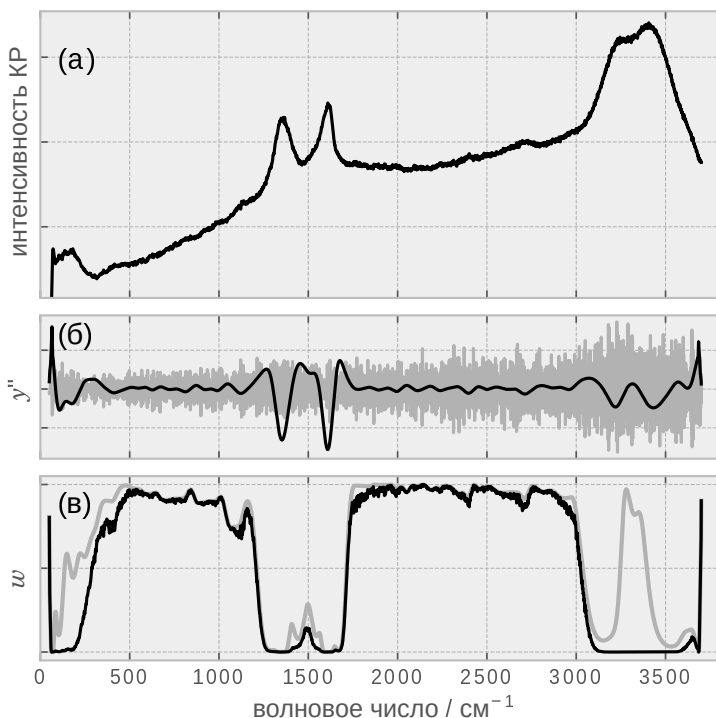


Рис. 9 — Экспериментальный спектр 0.01 % водного коллоида ОГ (а), вторые производные сырого (серая кривая) и размытого (x250) (чёрная кривая) спектра (б), экранирующая функция по производным (серая кривая) и производным+амплитуде на последней итерации (чёрная кривая) (в)

Пики в спектре могут быть найдены по отклонению производных от средних значений. Эти средние значения должны быть близки к нулю для второй производной и к среднему наклону для первой производной. Экранирующие функции определяются как гауссианы с параметром затухания, равным среднеквадратичному отклонению данной производной:

$$w_1 = \exp \left(- (y'_{sm} / \text{rms}(y'_{sm}))^2 / 2 \right) \quad (13)$$

$$w_2 = \exp \left(- (y''_{sm} / \text{rms}(y''_{sm}))^2 / 2 \right) \quad (14)$$

где y'_{sm} и y''_{sm} — первая и вторая производные от сглаженного спектра, а rms — среднеквадратичное отклонение.

Кроме экранирования по производным имеет смысл также использовать аналогичное экранирование по амплитуде. Во время итерационного поиска решения базовая линия меняется, поэтому, в отличие от экранирования по производным, экранирование по амплитуде не может быть вычислено заранее, а

обновляется на каждой итерации:

$$w_0 = \exp \left(- ((y - z) / k)^2 / 2 \right) \quad (15)$$

где k это характерная высота пика на которой применяется экранирование. Результирующая функция экранирования по производным $w_1 * w_2$ приведена на рис. 9 (в) как серая кривая, а общая экранирующая функция на последней итерации $w_1 * w_2 * w_0$ приведена как чёрная кривая. Такой подход позволяет находить и экранировать пики автоматически, и, как показано на рис. 9, он эффективен даже в случае широких перекрывающихся пиков с выраженными хвостами.

В предложенном в настоящей работе алгоритме ЭПП-АМНК базовая линия ищется итеративной минимизацией функционала (12), но весовой параметр p домножается на сформулированную выше экранирующую функцию $w_1 * w_2 * w_0$ (13—15). Как и первоначальный алгоритм Эйлера, такой подход контролируется двумя постоянными p и λ без введения дополнительных произвольных параметров.

Эффективность алгоритма определялась тем, насколько хорошо алгоритм может отделить набор пиков от добавленной к ним случайной гладкой кривой. Количественно это выражается как евклидова норма разницы между синтетической добавленной базовой линией и базовой линией определённой алгоритмом. В настоящей работе такая норма определялась на наборе 1024 случайных гладких кривых. Случайные гладкие кривые генерировались кубическим сплайном по пяти точкам, в каждой из которых было взято случайное значение интенсивности.

Основные результаты тестирования приведены на рис. 10. Все алгоритмы типа АМНК дают лучшее описание случайных базовых линий чем вейвлет и морфологические алгоритмы. Из морфологических алгоритмов на рисунки приведён только основанный предложенный в работе [11], в то время как для второго из протестированных морфологических алгоритмов [12] отклонение в ~ 4 раза выше.

Разница между тремя АМНК подходами наиболее заметна в области перекрывающихся пиков и протяжённых хвостов (рис. 11). Экранирование по производным позволяет значительно улучшить описание базовой линии.

Параметр p может служить не прямой но очень полезной мерой эффективности АМНК-алгоритмов. Его назначение в алгоритме состоит в пенализации точек где базовая линия (z) становится выше экспериментального спектра (y). Таким образом, чем выше значение p , тем меньшее «давление» требуется приложить к базовой линии чтобы отделить её от пиков. Оптимальные значения рабочих параметров, найденные методом случайных кривых при варьировании значений p и λ приведены в таблице 2. Три алгоритма показывают значительно различающиеся значения p (высшее из которых для ЭПП-АМНК), в то время как значения λ относительно близки.

Параметр λ (пенализация второй производной) контролирует гибкость базовой линии. Меньшие значения λ дают более гибкие кривые. Оптимальные

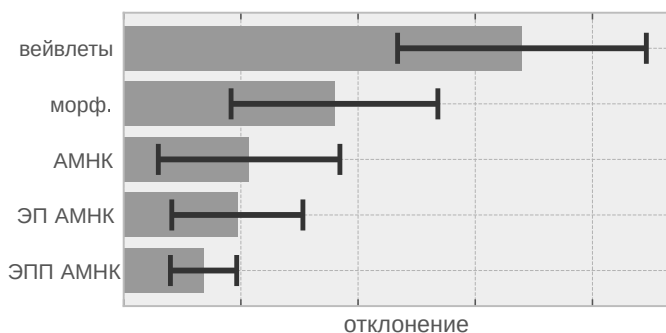


Рис. 10 — Эффективность протестированных алгоритмов как норма разницы между синтетической базовой линией добавленной к набору псевдо-фогтовских пиков и определённой алгоритмом базовой линией. Меньшие значения означают большую эффективность.

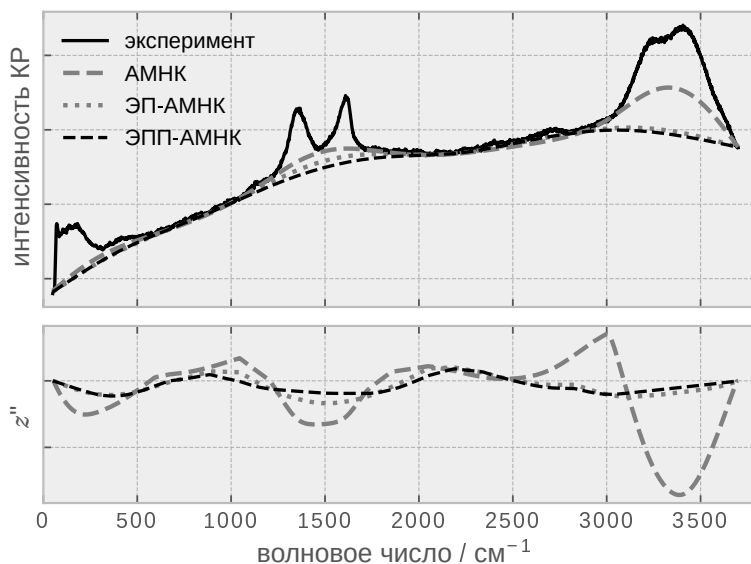


Рис. 11 — Экспериментальный спектр 0.01 % ОГ/Н₂О и базовые линии найденные тремя АМНК-алгоритмами (верхняя часть), а также вторые производные от этих базовых линий (нижняя часть). На этом графике для трёх алгоритмов использовались одни и те же контролирующие параметры.

значения λ могут варьироваться в зависимости от особенностей реальной люминесценции в конкретном наборе данных.

Программный код на языке Python для предложенного выше алгоритма ЭПП - АМНК приведён в приложении диссертации. Текущая версия алгоритма, коды

Таблица 2 — Оптимальные значения параметров p и λ для трёх АМНК алгоритмов на тестируемом массиве данных. Значения p могут использоваться как непрямая оценка эффективности алгоритма (выше – лучше)

Алгоритм	p	λ
АМНК	3.0e-6	5e6
ЭП-АМНК	1.1e-3	6e7
ЭПП-АМНК	1.5e-3	5e7

для других протестированных алгоритмов описанных выше, а также вспомогательные функции для тестирования алгоритма, пример экспериментального спектра и пример запуска кода доступны на портале Github [8].

Другая задача, стоявшая в диссертационной работе, состояла в поиске **универсальной подгоночной функции**, описывающей асимметричное уширение в спектрах КР независимо от физической причины уширения. Критерии, которым должна соответствовать такая функция, это:

- простая аналитическая форма;
- минимум параметров;
- описание симметричной линии как «нулевого случая»;
- выдача основных физически значимых параметров пика;
- универсальность: адекватное описание экспериментальных данных для различного происхождения уширения линий.

В настоящей работе в качестве исходной базовая функция рассматривается линейная комбинация лоренцианы и гауссианы, нормированных на единичную площадь. Псевдо-фогтовская функция строится как линейная комбинация лоренцианы и гауссианы [16]:

$$Lor(\omega) = \frac{A}{2\pi} * \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 - (\Gamma/2)^2} \quad (16)$$

$$Gauss(\omega) = \frac{A}{\Gamma} * \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma} \right)^2 \right] \quad (17)$$

Следующим шагом вводится возмущение в виде затухающей сигмоидальной формы:

$$p(\omega) = 1 - a * \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma} * \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2 * (2\Gamma)^2} \right] \quad (18)$$

где a – параметр, отвечающий за асимметрию.

Наконец, асимметричная подгоночная функция конструируется из псевдо-фогтовского профиля с заменой абсциссы (ω) на $\omega * p(\omega)$:

$$f(\omega, a) = m * Gauss(\omega * p(\omega)) + (1 - m) * Lor(\omega * p(\omega)) \quad (19)$$

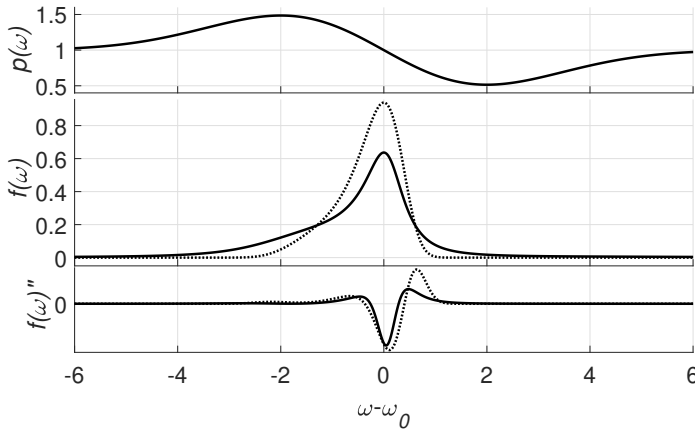


Рис. 12 — Возмущение $p(\omega)$ (верхняя кривая), асимметричные формы линии $f(\omega)$ для лоренцианы (в центре, сплошная кривая) и гауссианы (в центре, пунктир), а также соответствующие вторые производные $f''(\omega)$ (нижние кривые). Значение параметра асимметрии a равно -0.4 , $\Gamma = 1$.

Результирующая асимметричная линия содержит один параметр, контролирующий степень асимметричности (a); в случае $a = 0$ она совпадает с симметричной (не-возмущённой) функцией. Для $a < 0$ хвост скошен в сторону меньших ω , для $a > 0$ – в сторону больших ω .

Общепринятый критерий для отнесения особенности спектра к одной моде это наличие только одного минимума второй производной [29], в то время как два минимума свидетельствуют о наличии двух мод. В этом контексте асимметричный профиль $f(\omega)$ соответствует единичной моде в диапазоне $a = [-0.4...0.4]$, в то время как за границами этого интервала возникает второй минимум. В этих границах форма линий плавно меняется в зависимости от a и позволяет хорошо воспроизводить экспериментально наблюдаемую асимметрию.

Для проверки универсальности подгоночная функция была **протестирована** на ряде объектов различной природы с различным происхождением асимметрии, включая трёхмерный (ZnO) и двумерный (ВОПГ) макроскопические кристаллы, нанолмазы, молекулярный кристалл (тетранитрил пирромеллитовой кислоты), полимер (политетрафторэтилен, ПТФЭ), а также жидкость (ацетон). Было показано, что во всех случаях предложенная асимметричная функция даёт хорошее соответствие с экспериментальными данными (рис. 13).

Сформулированная в настоящей работе асимметричная псевдо-фогтовская функция имеет простую аналитическую форму и содержит только один дополнительный параметр (a), контролирующий асимметрию. Функция гладко меняется с изменением a и обладает достаточной гибкостью, позволяющей описывать

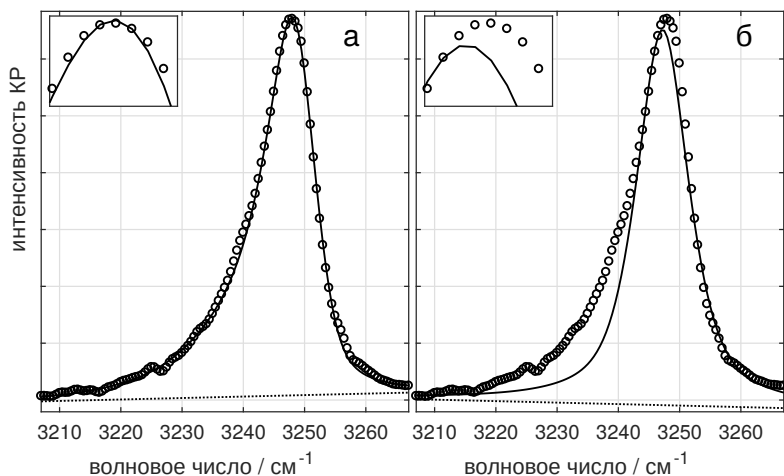


Рис. 13 — Экспериментальные спектры ВОПГ (маркеры) и подгонка асимметричной (а) и симметричной (б) функциями. Пунктирная линия соответствует линейной базовой линии; на вкладках показан максимум крупным планом.

широкий диапазон возможных форм линий. Эта подгоночная функция позволяет эффективно оценивать параметры пиков (положение, ширина, площадь) по экспериментальным данным. По построению функция обладает хорошим асимптотическим поведением хвостов в пределах физически осмысленного диапазона параметра a . Такое поведение гарантируется затухающим характером возмущения. Эта функция может использоваться для оценки площади даже для частично перекрывающихся пиков.

В четвёртой главе приведены примеры практического применения предложенных в диссертационной работе подходов к характеристике низкоразмерных материалов.

Наночастицы алмаза, несмотря на общеупотребительный термин «нанодиамазы» (nanodiamonds), состоят из нескольких фаз углерода и имеют сложную структуру. Ядро таких наночастиц состоит из sp^3 углерода алмазной структуры и во многих образцах является монокристаллическим. Оно окружено оболочкой, состоящей в значительной мере из разупорядоченного sp^3 углерода и графеноподобного sp^2 углерода, а также полиацетиленовых цепочек и фуллереноподобных сопряжённых фрагментов. Помимо чисто углеродных фаз, поверхность содержит ряд функциональных групп, таких как C-N и кислород-содержащие группы (-OH, >C=O), содержание которых определяется историей образца. По мере уменьшения размеров частиц оболочка играет всё более важную роль в химических и физических свойствах таких материалов.

Сложная структура проявляется в КР спектрах как ряд относительно широких линий, отвечающих углероду в различных состояниях. Подход МЛФ

позволяет оценить размер кристаллитов из экспериментального спектра. Ещё

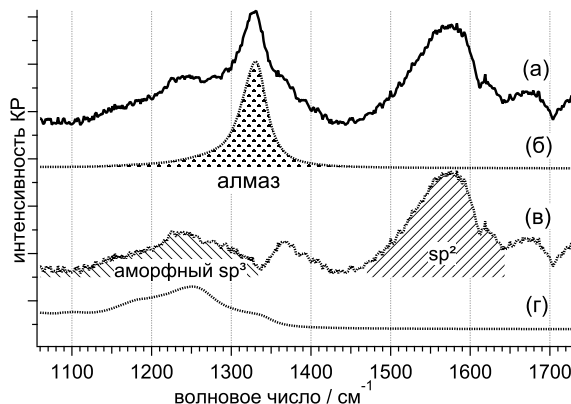


Рис. 14 — Процедура количественного анализа КР спектров наноалмазов: экспериментальный спектр (а), его подгонка методом МЛФ (б), спектр после вычитания линии алмаза (в), ПФС алмаза (г), подтверждающая отнесение полосы около 1250 см^{-1} к аморфному sp^3 углероду.

один важный результат применения МЛФ заключается в возможности количественного анализа углеродных фаз. Это становится возможным после выделения пика, принадлежащего упорядоченному sp^3 углероду. В настоящей работе была предложена процедура количественного анализа (рис. 14). Такой количественный анализ позволил сделать выводы о влиянии различных физико-химических обработок на структуру наноалмазов. Также было проведено сравнение различных методов синтеза наноалмазов по критерию структурной однородности получаемого материала [1].

КР-спектроскопия является одним из наиболее информативных методов характеристики различных форм sp^2 углерода [30]. Характерная практическая задача в случае дефектного sp^2 углерода – оценить по спектрам степень дефектности. Уравнение, предложенное в работе [31], связывает отношение интенсивностей пиков D и G с размером зерна L_a :

$$L_a \text{ (nm)} = (2.4 * 10^{-10}) * \lambda_{laser}^4 * \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (20)$$

где λ_{laser} – длина волны возбуждающего лазера в нм. Примеры такого применения КР спектроскопии, где для извлечения параметров пиков была использована псевдо-фогтовская функция, опубликованы в работах [9–11]. Для графеноподобных плёнок, селективно выращенных из спирта, по уравнению (20), был получен размер кристаллита порядка 16-20 нм [9]. Размер sp^2 доменов в оксиде графена по такой же оценке для исследованных материалов составляет приблизительно 7-9 нм [10; 11].

Для оксида графена интерпретация спектров более сложна чем чистого sp^2 углерода. Помимо D и G мод, в спектре проявляются менее интенсивные полосы, содержащие важную информацию о структуре материала. В работе [28] было предложено раскладывать спектр на пять пиков, обозначаемых как D, G, D', D'' и D*. Положения пиков D'' и D*, коррелируют с содержанием в образце кислорода, пик D' связывают с дефектами решётки.

В диссертационной работе были изучены КР спектры ряда образцов композита из оксида графена и ПТФЭ. Было показано, что ПТФЭ практически не даёт вклада в КР спектр, поскольку sp^2 углерод обладает значительно большим сечением рассеяния. Анализ мод углерода проводился по разложению на пять пиков, пример такого разложения приведён на рис. 15.

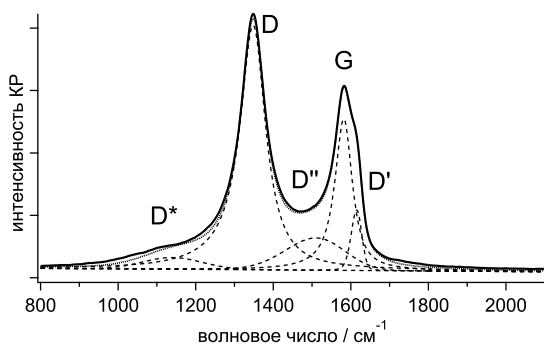


Рис. 15 — Пример разложения экспериментального КР спектра оксида графена на пять пиков по процедуре, предложенной в [28]

По такой методике был проанализирован ряд образцов композита ОГ/ПТФЭ, что позволило сделать практически важные выводы о структуре материала и влиянии на неё различных технологических обработок.

В работе [12] изучались плёнки оксида графена как перспективного материала для мемристоров. Из разложения КР спектров на пики была сделана оценка содержания в образцах кислорода и sp^2 углерода. Был сделан вывод, что преобладающая форма дефектов — это не вакансии, а sp^3 углерод, а структура ОГ хорошо описывается кластерной моделью, согласно которой ОГ состоит из sp^2 доменов в обогащённой кислородом матрице sp^3 углерода.

Нитрид алюминия обладает сочетанием свойств, делающих его интересным материалом для широкого ряда приложений. Одним из наиболее информативных методов характеристики AlN является КР спектроскопия, что связано с чувствительностью спектра к взаимной ориентации кристаллитов и поляризации возбуждающего лазера. Наиболее чувствительными к ориентации являются линии $E_2(\text{high})$ и $A_1(\text{TO})$, наблюдаемые в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$. При направлении возбуждающего лазера вдоль выделенной оси решётки (оси c) мода $E_2(\text{high})$

разрешена, а $A_1(TO)$ запрещена, но при возбуждении вдоль оси a и поляризации лазера в плоскости ac правила отбора противоположные. Это даёт возможность оценивать степень ориентированности кристаллитов в образце по спектральным данным.

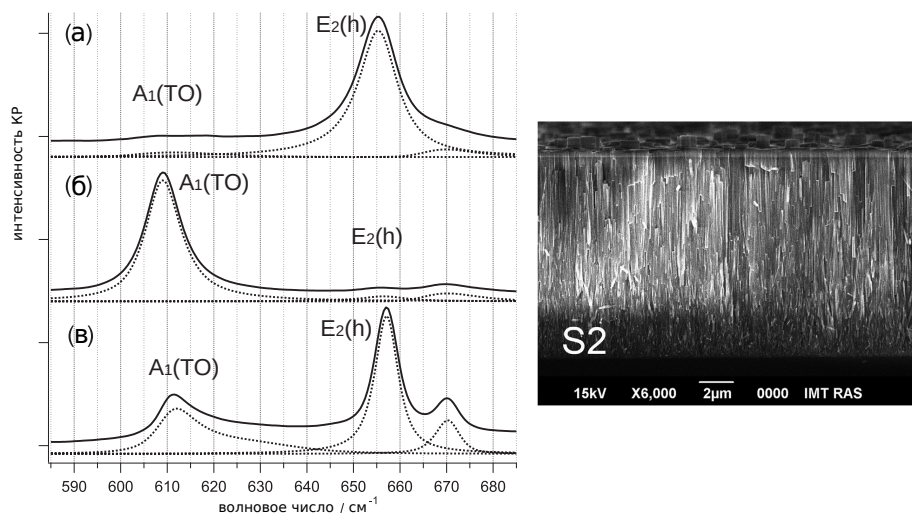


Рис. 16 — КР спектры образцов AlN различной степени ориентированности в различной геометрии рассеяния: (а) образец S2 при возбуждении вдоль ось c ; (б) образец S2 при латеральном возбуждении (лазер поляризован в плоскости ac); (в) разориентированный образец керамики AlN. Разложение на три пика показано пунктирными линиями ($A_1(TO)$ при $\sim 610 \text{ см}^{-1}$, $E_2(\text{high})$ при $\sim 655 \text{ см}^{-1}$, $E_1(TO)$ при $\sim 670 \text{ см}^{-1}$). Справа показана электронная микрофотография образца S2.

В работе [13] изучались режимы осаждения тонких ориентированных плёнок AlN. Задача спектроскопической части работы состояла в количественной характеристике степени ориентированности кристаллитов по описанным выше правилам отбора. Для этого необходимо было извлечь из экспериментальных спектров интенсивности линий $E_2(\text{high})$ и $A_1(TO)$. Если делать это интегрированием интенсивности под кривой, вносится значительная неопределённость из-за наложения пиков. В такой ситуации эффективным решением является подгонка экспериментальных спектров псевдо-Фогтовским профилем. Процедура анализа данных таким методом проиллюстрирована на рис. 16. Гибкость подгоночной функции в этом случае играет важную роль, поскольку полосы обладают некоторой асимметрией.

Образец S2, спектр которого приведён на рис. 16, отличается высокой степенью ориентированности кристаллитов, что подтверждается также электронной микроскопией. В тех случаях, когда степень ориентированности

кристаллитов не такая высокая как в образце S2, спектры соответствуют промежуточному случаю между кривыми (а), (б) и (в). В работе [13] удалось показать корреляцию спектральных и пьезоэлектрических свойств ряда плёнок AlN, сделать выводы о режимах роста в различных зонах реактора, а также показать что КР спектроскопию можно использовать для быстрой количественной оценки степени ориентированности кристаллитов в плёнке.

Полимерные фталоцианины (ПФЦ) – двумерные сопряжённые полимеры, активно исследуемые для приложений микроэлектроники, спинтроники и катализа, интересны тем, что в литературе долгое время существовало противоречие относительно продуктов реакции их синтеза. Для интерпретации КР спектров ПФЦ неприменим подход МЛФ, поскольку спектры в значительной мере обусловлены резонансными эффектами, и электронная структура домена (а следовательно ширина зоны и сечение рассеяния) зависят от протяжённости электронного сопряжения. В диссертационной работе представлено комплексное спектроскопическое исследование их колебательных спектров (ИК и КР) а также электронной структуры (расчётные данные и спектры оптического поглощения). Сделаны выводы о том, что в зависимости от режима газофазного осаждения химическая реакция даёт разные продукты с двумя основными вариантами: разупорядоченный продукт с сильно локализованным электронным сопряжением или хорошо полимеризованный ПФЦ с размером сопряжённых доменов порядка десятков нм [14; 15].

Заключение

В итоге диссертационной работы был предложен ряд подходов и методов, позволяющих решать характерные для наноразмерных материалов проблемы, такие как размерная зависимость КР-спектров, а также извлечение физически значимых параметров из экспериментальных данных.

1. Идея описания колебательных спектров низкоразмерных систем в терминах **локализованных фононов**, высказанная Рихтером в 1981 году [2], долгое время была ограничена простыми системами типа решётки алмаза. Кроме того, в модели существовал ряд спорных моментов, связанных с физической согласованностью подхода и произвольностью использующихся параметров. Сформулированная в диссертационной работе трёхмерная МЛФ позволила решить спорные вопросы за счёт квантовохимического описания дисперсии и анизотропного сечения рассеяния.
2. Модель была **протестирована** на ряде объектов, позволяющих проверить все предложенные модификации и новые подходы [3], включая:
 - **решётку алмаза**, долгое время изучавшуюся ранними поколениями МЛФ, и позволяющую сравнить описание экспериментальных спектров разными версиями модели [1],

- **оксид цинка**, на котором опробовано описание существенно анизотропной системой с несколькими модами и разрывом дисперсии вблизи центра ЗБ, а также проведено сравнение МЛФ с эластодинамической теорией [4],
 - **воду** с её локальной структурой, на примере которой было показано что МЛФ применима не только к твёрдым телам, но также к жидкостям [6],
 - **кварцевое стекло**, для трёхмерной ковалентной сетки которого характерна локальная структура, и колебания этой структуры могут быть интерпретированы как локализованные фононы кристаллического SiO_2 , а наблюдаемый в низкочастотной области спектра *бозонный пик* обусловлен локализованными акустическими фононами [7].
3. Был изучен важный вопрос асимптотического поведения МЛФ, и показано что сформулированная в настоящей работе модель обладает правильной сходимостью к макрокристаллу в пределе больших размеров и к плотности фононных состояний в предельно разупорядоченном случае [1—3; 6].
 4. Была предложена аналитическая функция, позволяющая описывать **асимметричные формы линий**, часто наблюдающиеся в КР-спектрах низкоразмерных систем. При этом были сформулированы критерии, которым должна отвечать функция для того, чтобы она была эффективна и универсальна. Универсальность предложенной функции была проверена на ряде экспериментальных спектров с различной природой асимметричного уширения линий [16].
 5. Для разделения фона и колебательных пиков был предложен **алгоритм поиска базовой линии**, основанных на асимметричном методе наименьших квадратов с экранированием по производным (ЭПП-АМНК). Для тестирования различных алгоритмов был сформулирован количественный критерий (описание конкретным алгоритмом набора случайно сгенерированных базовых линий). Было проведено сравнение предложенного алгоритма ЭПП-АМНК с передовыми современными подходами, и показано, что ЭПП-АМНК количественно более эффективен [17].
 6. Предложенные подходы были **опробованы в применении** к исследованию и характеристике конкретных объектов. Методом МЛФ были изучены спектры наночастиц алмаза различного размера, показано что из экспериментальных данных можно извлекать информацию о «спектральном размере», который, в случае наноалмазов, как правило совпадает с размером кристаллитов. Такая информация полезна при оценке влияния различных методов физико-химической модификации образцов, а также для сравнения материалов полученных разными методами [1]. Другие примеры включают применение алгоритмов обработки спектральных данных для анализа структуры sp^2 углерода [9—12], характеристику степени ориентированности кристаллитов в плёнках нитрида алюминия [13] и

комплексное исследование колебательных спектров и электронной структуры полимерных фталоцианинов [14; 15].

Публикации автора по теме диссертации

1. Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy [Текст] / V. I. Korepanov [и др.] // Carbon. — 2017. — Т. 121. — С. 322—329. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317305791>.
2. Korepanov, V. I. Quantum-chemical perspective of nanoscale Raman spectroscopy with the three-dimensional phonon confinement model [Текст] / V. I. Korepanov, H. Hamaguchi // Journal of Raman Spectroscopy. — 2017. — Т. 48, № 6. — С. 842—846. — URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.5132/abstract>.
3. Korepanov, V. I. Localized phonons in Raman spectra of nanoparticles and disordered media [Текст] / V. I. Korepanov // Journal of Raman Spectroscopy. — 2020. — Т. 51, № 6. — С. 881—891. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.5815>.
4. Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles [Текст] / V. I. Korepanov [и др.] // Heliyon. — 2019. — Т. 5, № 2. — e01222. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844018381611>.
5. Communication: Three-dimensional model for phonon confinement in small particles: Quantitative bandshape analysis of size-dependent Raman spectra of nanodiamonds [Текст] / V. I. Korepanov [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2014. — Т. 140, № 4. — С. 041107. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/4/10.1063/1.4864120>.
6. Korepanov, V. I. Ordered structures in liquid water as studied by Raman spectroscopy and the phonon confinement model [Текст] / V. I. Korepanov, H. Hamaguchi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2019. — Т. 92, № 6. — С. 1127—1130. — URL: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20190044>.
7. Korepanov, V. I. Phonon propagation scale and nanoscale order in fused silica from Raman spectroscopy [Текст] / V. I. Korepanov // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — Т. 32, № 5. — С. 055901. — URL: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4f23>.
8. Korepanov, V. Spectral Baseline Algorithms at GitHub [Текст] / V. Korepanov. — URL: https://github.com/the-different-name/spectral_baseline.
9. Direct growth of graphene-like film microstructure on charge pre-patterned SiO₂/Si substrate [Текст] / М. А. Кныазев [и др.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2019. — Т. 30, № 11. — С. 10639—10643. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-019-01409-7>.

10. Спектры комбинационного рассеяния композитных аэрогелей политетрафторэтилен – оксид графена [Текст] / В. И. Корепанов [и др.] // Журнал Физической Химии. — 2020. — Т. 94, № 11. — С. 1642—1646. — URL: <https://dx.doi.org/10.31857/S0044453720110163>.
11. PTFE/rGO Aerogels with Both Superhydrophobic and Superhydrophilic Properties for Electroreduction of Molecular Oxygen [Текст] / Y. M. Volfkovich [и др.] // Energy & Fuels. — 2020. — Т. 34, № 6. — С. 7573—7581. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.0c01094>.
12. Large-scalable graphene oxide films with resistive switching for non-volatile memory applications [Текст] / М. Brzhezinskaya [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — № 849. — С. 156699. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820330632>.
13. Characterization of highly textured piezoelectric AlN films obtained from aluminum and ammonium chloride by a simple vapor deposition process [Текст] / А. Redkin [и др.] // Thin Solid Films. — 2019. — Т. 684. — С. 15—20. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609019303359>.
14. *Korepanov, V. I.* Spectroscopic identification of 2D conjugated polyphthalocyanines [Текст] / V. I. Korepanov, D. M. Sedlovets // Materials Research Express. — 2019. — Т. 6. — С. 055317. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab059c>.
15. 2D polyphthalocyanines (PPCs) of cross-linked and ordered structures from different growth regimes [Текст] / D. M. Sedlovets [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2019. — Т. 52, № 24. — С. 245303. — URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab1382>.
16. *Korepanov, V. I.* An asymmetric fitting function for condensed-phase Raman spectroscopy [Текст] / V. I. Korepanov, D. M. Sedlovets // The Analyst. — 2018. — Т. 143, № 11. — С. 2674—2679. — URL: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/AN/C8AN00710A>.
17. *Korepanov, V. I.* Asymmetric least-squares baseline algorithm with peak screening for automatic processing of the Raman spectra [Текст] / V. I. Korepanov // Journal of Raman Spectroscopy. — 2020. — Т. 10, № 51. — С. 2061—2065. — URL: <https://dx.doi.org/10.1002/jrs.5952>.
18. *Korepanov, V.* Hyper-Raman investigation of intermolecular vibrations of water and ice [Текст] / V. Korepanov, C.-C. Yu, H.-o. Hamaguchi // Journal of Raman Spectroscopy. — 2018. — Т. 49, № 11. — С. 1742—1746. — URL: <https://doi.org/10.1002/jrs.5459>.
19. *Korepanov, V. I.* Confined phonons in nanoparticles and disordered media / [invited] [Текст] / V. I. Korepanov, H.-o. Hamaguchi // Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy. — 2019.

20. *Korepanov, V. I.* Quantitative interpretation of Raman pattern of diamond nanoparticles in terms of physically consistent phonon confinement model [Текст] / V. I. Korepanov, H.-o. Hamaguchi // International Conference on Raman Spectroscopy. — 2014.
21. "Nano-ice" Forms in Cold Water and Causes the Density Maximum Anomaly [Текст] / H. Okajima [и др.] // Aquaphotomics International Symposium. — 2018. — URL: http://conference.aquaphotomics.com/wp-content/uploads/2018/11/Abstract_Hamaguchi.pdf.
22. *Korepanov, V. I.* Raman spectroscopy for nanoparticles: phonon confinement and particle size distribution in nanodiamond / [invited] [Текст] / V. I. Korepanov, H.-o. Hamaguchi // Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy. — 2014.
23. *Korepanov, V.* Raman spectroscopy of nanodiamonds : particle size and graphite-like carbon / [invited] [Текст] / V. Korepanov, E. Ōsawa, H.-o. Hamaguchi // JSAP-MRS Joint Symposia. — 2013. — С. 5712121.
24. *Korepanov, V. I.* Recent advances of Raman spectroscopy of nanomaterials. Approach with the 3D phonon confinement model [Текст] / V. I. Korepanov, H.-o. Hamaguchi // Oyo Buturi. — 2019. — Т. 88, № 12. — С. 779—784. — URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/oubutsu/88/12/88_779/_article/-char/en.
25. Synthesis and structure of high-quality films of copper polyphthalocyanine – 2D conductive polymer [Текст] / D. M. Sedlovets [и др.] // Materials Research Bulletin. — 2013. — Т. 48, № 10. — С. 3955—3960. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.015>.
26. Synthetic approach to thin films of metal-free polyphthalocyanine [Текст] / D. M. Sedlovets [и др.] // Materials Research Express. — 2018. — Т. 5, № 2. — С. 026401. — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aaa8c2>.

Список литературы

1. *Gouadec, G.* Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties [Текст] / G. Gouadec, P. Colomban // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. — 2007. — Т. 53, № 1. — С. 1—56. — URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
2. *Richter, H.* The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon [Текст] / H. Richter, Z. Wang, L. Ley // Solid State Communications. — 1981. — Т. 39, № 5. — С. 625—629. — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9).
3. Modified phonon confinement model for Raman spectroscopy of nanostructured materials [Текст] / K. Roodenko [и др.] // Physical Review B. — 2010. — Т. 82, № 11. — С. 115210. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115210>.

4. Raman Spectra of Crystalline Nanoparticles: Replacement for the Phonon Confinement Model [Текст] / S. V. Koniakhin [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2018. — Т. 122, № 33. — С. 19219—19229. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b05415>.
5. Raman spectrum of nanocrystals: Phonon dispersion splitting and anisotropy [Текст] / B. P. Falcão [и др.] // Physical Review B. — 2018. — Т. 98, № 19. — С. 195406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.195406>.
6. Li, W. Convergence in the evolution of nanodiamond Raman spectra with particle size: a theoretical investigation. [Текст] / W. Li, S. Irle, H. A. Witek // ACS nano. — 2010. — Т. 4, № 8. — С. 4475—86. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nn1004205>.
7. Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials [Текст] / M. Ivanda [и др.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2007. — Т. 38, № 6. — С. 647—659. — URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1723>.
8. Zi, J. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals [Текст] / J. Zi, K. Zhang, X. Xie // Physical Review B. — 1997. — Т. 55, № 15. — С. 9263—9266. — URL: <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.9263>.
9. Campbell, I. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors [Текст] / I. Campbell, P. Fauchet // Solid State Communications. — 1986. — Т. 58, № 10. — С. 739—741. — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).
10. Patterson, A. The Diffraction of X-Rays by Small Crystalline Particles [Текст] / A. Patterson // Physical Review. — 1939. — Т. 56, № 10. — С. 972—977. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.972>.
11. Iterative morphological and mollifier-based baseline correction for Raman spectra [Текст] / M. Koch [и др.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2017. — Т. 48, № 2. — С. 336—342. — URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.5010>.
12. González-Vidal, J. J. Automatic morphology-based cubic p-spline fitting methodology for smoothing and baseline-removal of Raman spectra [Текст] / J. J. González-Vidal, R. Pérez-Pueyo, M. J. Soneira // Journal of Raman Spectroscopy. — 2017. — Т. 48, № 6. — С. 878—883. — URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.5130>.
13. René de Cotret, L. P. A general method for baseline-removal in ultrafast electron powder diffraction data using the dual-tree complex wavelet transform [Текст] / L. P. René de Cotret, B. J. Siwick // Structural Dynamics. — 2017. — Т. 4, № 4. — С. 044004. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4972518>.

14. Adaptive Asymmetric Least Squares baseline estimation for analytical instruments [Текст] / S. Oller-Moreno [и др.] // 2014 IEEE 11th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices, SSD 2014. — IEEE Computer Society, 2014. — URL: <https://dx.doi.org/10.1109/SSD.2014.6808837>.
15. *Eilers, P.* Baseline correction with asymmetric least squares smoothing [Текст] / P. Eilers, H. Boelen // Leiden University Medical Centre Report. — 2005.
16. *Stancik, A. L.* A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra [Текст] / A. L. Stancik, E. B. Brauns // Vibrational Spectroscopy. — 2008. — Т. 47, № 1. — С. 66—69. — URL: <https://dx.doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2008.02.009>.
17. Low Frequency Raman Scattering from Acoustic Phonons Confined in ZnO Nanoparticles [Текст] / H. K. Yadav [и др.] // Physical Review Letters. — 2006. — Т. 97, № 8. — С. 085502. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.085502>.
18. *Shuker, R.* Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials [Текст] / R. Shuker, R. Gammon // Physical Review Letters. — 1970. — Т. 25, № 4. — С. 222—225. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.25.222>.
19. *Montagna, M.* Models of Low-Wavenumber Raman Scattering from Glasses [Текст] / M. Montagna, G. Viliani, E. Duval // Journal of Raman Spectroscopy. — 1996. — Т. 27, № 10. — С. 707—713. — URL: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199610\)27:10%3C707::AID-JRS33%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199610)27:10%3C707::AID-JRS33%3E3.0.CO;2-4).
20. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO [Текст] / R. Cuscó [и др.] // Physical Review B. — 2007. — Т. 75, № 16. — С. 165202. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.165202>.
21. *Nakayama, T.* Strongly localized modes as the origin of the Bose peak in glasses [Текст] / T. Nakayama // Physica B: Condensed Matter. — 1999. — Т. 263. — С. 243—247.
22. *Taraskin, S. N.* Phonons in vitreous silica: Dispersion and localization [Текст] / S. N. Taraskin, S. R. Elliott // Europhysics Letters (EPL). — 1997. — Т. 39, № 1. — С. 37—42. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1209/epl/i1997-00310-1>.
23. *Elton, D. C.* The hydrogen-bond network of water supports propagating optical phonon-like modes [Текст] / D. C. Elton, M. Fernández-Serra // Nature Communications. — 2016. — Т. 7. — С. 10193. — URL: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms10193>.

24. Low-frequency band at 50 cm^{-1} in the Raman spectrum of cristobalite: identification of similar structural motifs in glasses and crystals of similar composition [Текст] / V. Sigaev [и др.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1999. — Т. 248, № 2/3. — С. 141—146. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399002422>.
25. Nilsson, A. The structural origin of anomalous properties of liquid water [Текст] / A. Nilsson, L. G. M. Pettersson // Nature Communications. — 2015. — Т. 6. — С. 8998. — URL: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/ncomms9998>.
26. Okajima, H. Formation of “Nano-Ice” and Density Maximum Anomaly of Water [Текст] / H. Okajima, M. Ando, H.-o. Hamaguchi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2018. — bcsj.20180052. — URL: <http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.20180052>.
27. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. [Текст] / C. Huang [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. — 2009. — Т. 106, № 36. — С. 15214—8. — URL: <https://dx.doi.org/10.1073/pnas.0904743106>.
28. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide [Текст] / S. Claramunt [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Т. 119, № 18. — С. 10123—10129. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.
29. Vandeginste, B. G. M. Critical evaluation of curve fitting in infrared spectrometry [Текст] / B. G. M. Vandeginste, L. De Galan // Analytical Chemistry. — 1975. — Т. 47, № 13. — С. 2124—2132. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60363a029>.
30. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [Текст] / A. C. Ferrari [и др.] // Physical Review Letters. — 2006. — Т. 97, № 18. — С. 187401. — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
31. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy [Текст] / M. A. Pimenta [и др.]. — 2007. — URL: <https://dx.doi.org/10.1039/b613962k>.

Корепанов Виталий Игоревич

Размерные эффекты и количественный анализ спектров комбинационного рассеяния
наночастиц и сред с локальным порядком

Автореф. дис. на соискание учёной степени докт. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 150 экз.

Типография _____