“油气光学”专题·论文

正烷烃分子的太赫兹频段振动动力学

田璐^{①②*}, 尼浩^③

① 西北大学物理学院, 西安 710069;

② 西北大学光电技术与纳米功能材料国际联合研究中心, 西安 710069;

③ 中国石油大学(北京), 理学院, 青岛 266555

*联系人, E-mail: tianlu@nwu.edu.cn

收稿日期: 2015-04-09; 接受日期: 2015-05-13; 网络出版日期: 2015-07-02

国家重大科学仪器设备开发专项(编号: 2012YQ14005)、陕西省自然科学基金(编号: 2013JQ1010)和陕西省教育厅项目(编号: 14JK1758)资助

摘要 本文应用太赫兹时域光谱技术研究了 C5–C10, C18, C22, C32 正烷烃在太赫兹频段的光学特性, 在 C5–C10 范围内, 正烷烃的折射率随着碳链的增长而单调线性递增, 在 C18–C32 范围内, 折射率值出现拐点后与碳数成线性递增关系, 而吸收系数与碳数及表面形貌之间没有明显直接的关系. 结合密度泛函理论计算得到了 C5–C10, C18 正烷烃在太赫兹频段的振动谱, 正烷烃在太赫兹频段的主要吸收模式来源为 C–C 链大骨架振动, 并且分子大骨架振动的频率随着碳数的增加向低频移动. 实验结果为石油有机质的太赫兹光谱分析提供了理论基础, 表明太赫兹技术可以用于烷烃分子物理性质的预测分析.

关键词 正烷烃, 太赫兹, 振动动力学

PACS: 39.30.+w, 78.20.Ci, 83.10.Mj

doi: 10.1360/SSPMA2015-00138

太赫兹技术具有低能性、高分辨率、宽带性、超快性、敏锐性、高信噪比的优点^[1], 广泛应用于油气领域上中下游的研究, 该技术在油气储层有机质的生烃演化过程表征^[2]、管道中不同地区原油的快速识别^[3]以及上百种成品油数据库的建立^[4–6]等方面已取得实质性的效果和进展. 由于石油有机质比较复杂, 存在着太赫兹波谱定标难的问题, 为了更准确地确定石油有机质在太赫兹频段的吸收模式来源, 有必要研究组成石油的有机分子在太赫兹频段的频谱响应动力学.

尽管石油是一种非常复杂的碳氢混合物, 但是

根据其烃类组成可以将石油分为烷烃、烯烃、芳香烃和环烷烃四大类^[7], 其中烯烃和环烷烃的含量较少. 目前, 太赫兹技术在各类芳香烃分子的动力学研究方面已有大量的报道, 如苯、甲苯和溴苯的振动动力学^[8]以及多环芳香烃的结构解析^[9]等. 石油中含量较少的环烷烃可归类到烷烃, 烷烃细致分为直链烷烃(正构烷烃, 简称正烷烃)、支链烷烃(异构烷烃)和环烷烃. 烷烃是分子结构中碳原子均以单键相互结合, 其余碳价都被氢原子所饱和的烃, 分子通式为 C_nH_{2n+2} , 通常省略简写为 C_n 或 Cn , 其中 n 代表碳原子数. 常温常压下烷烃有气态、液态和固态三种状态, C1–C4

引用格式: 田璐, 尼浩. 正烷烃分子的太赫兹频段振动动力学. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 084205

Tian L, Ni H. The vibrational dynamics of n-alkanes in the terahertz region (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 084205, doi: 10.1360/SSPMA2015-00138

的烷烃为气态, C5–C16 的烷烃为液态, C17 以上的烷烃则为固态.

鉴于太赫兹技术的优势, 太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 被用来研究了几种烷烃的频谱特性. C5–C16 正烷烃在太赫兹频段没有明显的吸收峰^[10], 其折射率与碳数成正比关系^[11], C12, C14 和 C16 支链烷烃的研究以光学性质为主^[12]. C23–C26 正烷烃的相变与晶核动力学相关^[13], 2-甲基十五烷的折射率与温度成线性关系^[14], 壬烷、2-甲基壬烷、十三烷和 2-甲基十三烷的光学性质差异来源与分子极化率的不同^[15]. 目前 THz-TDS 对烷烃的研究以性质与结构之间的相关性为主, 对正烷烃仍然缺乏系统的实验和理论结合的研究, 以及缺乏分子动力学的定性定量分析.

本文利用 THz-TDS 测试技术, 对 C5–C10 液态烷烃、C18, C22, C32 固态烷烃在 0.2–2.0 THz 频段的光学特性进行了研究. 在室温氮气环境下, 获得了它们的吸收谱和折射率谱, 并结合采用密度泛函理论研究了 C5–C10, C18, C22, C32 正烷烃分子在红外波段和太赫兹频段的吸收模式来源.

1 实验方法

本文采用透射式太赫兹光谱装置^[16], 研究了正烷烃分子的光学性质. 本论文所使用的 C5–C10, C18, C22, C32 正烷烃样品购自国药集团化学试剂有限公司, 所有的样品没有经过进一步化学处理. 液态的 C5–C10 正烷烃样品储存于光程为 10 mm 的聚苯乙烯样品池内, 厚度小于 0.5 mm 的聚苯乙烯材料透明, 前期的研究结果显示聚苯乙烯材料对太赫兹波的色散和吸收都非常低, 对样品的太赫兹光谱测量不会造成影响^[5]. 固态的十八烷、二十二烷和三十二烷样品采用压片的制样方法, 在样品压制过程中, 需要注意样品的粒度和用量两个因素. 为了使样品粉末的粒度达到实验要求, 将以上粉末依次放在玛瑙研钵中粉碎磨细, 但是如果样品研磨的时间过长, 可能造成样品晶格的破坏, 因此要把握好研磨的效果和时间. 样品的用量会影响谱图的质量和有效光谱范围, 样品太薄时, 有些吸收峰会噪音信号掩盖, 反之样品太厚, 则会造成吸收峰的峰形变宽^[17]. 十八烷、二十二烷和三十二烷样品的质量分别为 1.22, 1.22, 1.21 g, 将样品加到压片专用的模具上, 合上模具后在油压

机上加压维持 3 min 左右, 获得了厚度分别为 7.46, 7.06 和 4.42 mm 的圆盘试样, 样品的结构均匀, 前后表面平行. 本文采用分辨率小于 1.2 nm, 放大倍率为 25–200 K 的 200 F 场发射扫描电子显微镜用于固态正烷烃的表面结构分析, 首先在样品表面镀上一层厚度约 10 nm 的金膜, 然后利用场发射扫描电子显微镜观察表面形貌, 固态烷烃的扫描范围均为 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$.

2 实验结果与讨论

图 1 为正烷烃的吸收谱及固态正烷烃的表面形貌图, 样品的有效光谱范围为 0.2–2.0 THz. 研究物质的形态和微观结构便于更全面地理解其宏观性质, 十八烷、二十二烷和三十二烷的结晶形态完全不同, 十八烷在结晶时形成了密集的网状结构, 网中有些细小的空洞. 二十二烷是由小的颗粒组成的晶体, 晶体颗粒为较小的片状结构, 晶粒较为规则. 三十二烷是由相对较大的片状晶粒构成的层状物质, 晶体分布呈面状. 石蜡的碳原子数在 16–35 之间, 含有长链异构烷烃、少量大分子的正烷烃和长侧链环状烃类. 三十六烷的表面形貌图类似地蜡的结构, 它由规则的细针状晶体构成, 晶体分布呈线状^[18]. 烷烃在 1.6–2.0 THz 的吸收系数曲线有很多小的振荡, 这是由于太赫兹脉冲在较厚的样品中传输时噪音的影响. 正烷烃的吸收系数随着频率的增加而增大, 液态和

图 1 (网络版彩图)正烷烃的吸收谱及固态正烷烃的表面形貌图

Figure 1 (Color online) The absorption coefficients for each of the n-alkanes and FESEM images of solid n-alkanes.

固态的烷烃在有效光谱范围内均没有明显的吸收峰, 不同链长的烷烃在太赫兹频段的吸收与碳数以及表面形貌之间没有明显直接的关系. 2010 年, Laib 等人^[11]的研究结果表明液态烷烃在太赫兹频段的吸收特性, 烷烃的吸收系数和链长之间没有直接的关系, 并且温度对烷烃吸收系数的影响非常小.

图 2 的插图为正烷烃在 0.2–2.0 THz 频段的折射率, 折射率值随着频率的增加而变化很小, 近似为一条直线, 折射率值在 1.34–1.54 之间变化, 并且随着碳数的增加, 正烷烃的折射率值增大. 如表 1 所示, 经过计算得到了烷烃在有效频谱范围内的平均折射率, 戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十八烷、二十二烷和三十二烷的平均折射率分别为 1.352, 1.368, 1.38, 1.392, 1.398, 1.406, 1.511, 1.516 和 1.528, 烷烃的平均折射率和 1 THz 处的折射率差值很小, 另外表 1 列出了文献[11]关于液态烷烃在 1 THz 处的折射率, 经过对比发现, 本文得到的液态烷烃的折射率与文献所报道的折射率值基本一致. 为了进一步分析固液态烷烃的折射率与碳数之间的关系, 图 2 给出了烷烃的碳数与有效频率范围内的平均折射率以及 1 THz 处折射率之间的关系图, 在 C5–C10 范围内, 折射率随着碳数的增加呈现出线性的单调递增特点, 在 C18–C32 范围内, 折射率值出现了一个拐点后为单调递增, 这是因为液固态的转变所引起的现象. 另

图 2 (网络版彩图)正烷烃在 1 THz 处的折射率和有效频谱范围内的平均折射率与烷烃碳数之间的关系, 插图正烷烃在 0.2–2.0 THz 频段的折射率谱

Figure 2 (Color online) The refractive index of *n*-alkanes at 1 THz and average value in the 0.2–2.0 THz region against the carbon numbers. Inset: The refractive index of *n*-alkanes in the 0.2–2.0 THz region.

外, 正烷烃的碳数与物理性质之间有着一定的关系(表 1), 烷烃的沸点均小于 100°C, 随着碳数的增加, 正烷烃的相对分子质量、沸点、熔点和密度也随着增加^[19]. 因此利用分子动力学的手段, 研究烷烃的固-液相态转变过程, 根据正烷烃的熔点与碳数之间的关系, 可以用于进一步的分析和预测物理性质^[20]. 根据 Lorentz-Lorenz 公式^[11], 液体的折射率与其性质之间的关系式为

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A \rho}{3M} \alpha_p, \quad (1)$$

其中 N_A , ρ , M 和 α_p 分别代表阿伏加德罗常数、密度、分子质量和分子极化率. 根据液态烷烃的密度和极化率的研究^[21], 假设正烷烃的分子极化率来源于两部分:

$$\alpha_p = 2\alpha_3 + (N_c - 2)\alpha_2, \quad (2)$$

α_2 来源于亚甲基, α_3 为直链两侧末端的甲基, 这两部分构成了分子的极化率, 其中 N_c 代表了烷烃的碳数. 分子的极化率与碳数之间为线性关系^[22], 其中 $\alpha_2 = 1.81 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\alpha_3 = 2.25 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, 甲基和亚甲基的极化率并不受温度影响, 一直保持近似的恒定值.

为了进一步分析正烷烃在太赫兹频段的吸收模式来源, 利用 Gaussian03 软件模拟了 C5–C10 和 C18 正烷烃在红外波段的吸收谱(图 3). 所有的正烷烃均在 22.8, 27, 46.2, 46.8, 90.9, 92.4 和 93.3 THz 处即近红外和中红外区有明显的吸收峰, 不同碳数的正烷烃只是吸收峰强度有所不同, 通过 GaussView 视频得到正烷烃在近红外和中红外区波段的吸收峰是由于甲基官能团的振动和转动引起的, 吸收机理与其他科研文献报道的一致^[23]. 与正烷烃在中红外区的吸收相比, 其在太赫兹频段的吸收很弱, 从图 3 的插图可以看出, 正烷烃在 0.2–5.5 THz 频段的吸收强度仅在 10^{-2} 量级. 如图 4 以正十烷为例, 建立分子的空间直角坐标系, 沿着 C–C 链大骨架为 x 轴, 在 C–C 链大骨架构成的平面内垂直于 x 轴则为 z 轴, x 轴垂直于 C–C 链大骨架构成的平面. 通过 GaussView 视频, C5–C10 和 C18 正烷烃在 0.2–5.5 THz 频段的吸收模式来源均由三类振动行为构成, 分别为 C–C 链在 yoz 平面内的大骨架振动(红色实线), C–C 链在 xoy 平面内的摇摆振动(蓝色虚线), 以及甲基沿着 y 轴的面外左右扭摆振动, 且振动强度由强到弱依次均为骨架振动、扭摆振动和摇摆振动. 图 3 插图中的实心原点代表了骨架振动, 从图中可以看出 C–C 链在 yoz 平面内的大骨架振

表 1 正烷烃的光学参数和物理性质

Table 1 The optical and physical parameters of n-alkanes

n-alkanes	Avg (<i>n</i>)	<i>n</i> @ 1 THz	<i>n</i> ^[53]	Melting point	Boiling point	Density	Vibrational modes (THz)
C ₅ H ₁₂	1.352	1.351	1.351	−129.3	36.1	0.6264	摇摆振动: 3.44 骨架振动: 5.43 扭摆振动: 3.36
C ₆ H ₁₄	1.368	1.368	1.369	−94.0	68.7	0.6594	摇摆振动: 3.1 骨架振动: 4.02 扭摆振动: 2.32
C ₇ H ₁₆	1.38	1.38	1.381	−90.5	98.4	0.6837	摇摆振动: 2.01 骨架振动: 3.02 扭摆振动: 2.48
C ₈ H ₁₈	1.392	1.393	1.392	−56.8	125.6	0.7028	摇摆振动: 1.55 骨架振动: 2.36 扭摆振动: 2.29
C ₉ H ₂₀	1.398	1.398	1.399	−53.7	150.7	0.7179	骨架振动: 1.8
C ₁₀ H ₂₂	1.406	1.406	1.405	−29.7	174.0	0.7298	摇摆振动: 1.11, 2.5 骨架振动: 1.54 扭摆振动: 1.94
C ₁₈ H ₃₈	1.511	1.511	—	28.18	316.1	0.7768	摇摆振动: 0.49, 0.98, 1.67, 2.12, 2.54 骨架振动: 0.49, 1.35, 2.58 扭摆振动: 1.51
C ₂₂ H ₄₆	1.516	1.516	—	44.4	368.6	0.7944	—
C ₃₂ H ₆₆	1.528	1.528	—	69.7	467.0	0.8124	—

图 3 (网络版彩图)不同碳数的正烷烃在红外波段的吸收谱模拟结果, 插图为正烷烃在 0.2–5.5 THz 的理论吸收谱
Figure 3 (Color online) The simulated absorption results of n-alkanes in the infrared region. Inset: the absorption characteristics of n-alkanes in the 0.2–5.5 THz region.

动构成了正烷烃在太赫兹频段的主要吸收来源, 且随着碳数的增加, 分子大骨架振动的频率向着低频移动. 每种正烷烃的 3 种振动频率均有所不同, 碳链较短的分子振动模式比较单一, 碳链较长的分子在多个频率处均有振动模式, 如表 1 所示. 因此, 烷烃

图 4 (网络版彩图)正烷烃的分子构型图
Figure 4 (Color online) Model of n-alkanes.

的诱导偶极矩为分子振动和碰撞效应所引起, 并且烷烃的吸收系数随着频率近似为单调的线性递增. 烷烃的吸收系数与每个链长烷烃的吸收截面之间的关系式为

$$\alpha(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \cdot \rho N_A / M, \quad (3)$$

其中 $\rho N_A / M$ 为溶液中的分子数密度. 经过研究发现 $\sigma_{\text{abs}} / A_M$ (其中 A_M 为单分子的横截面面积) 随着碳数变化的值在 $1.3 \times 10^8 - 1.5 \times 10^8$ 之间, 该结果表明分子截面积小于每个分子的尺寸, 这也是烷烃等非极性分子吸收很弱的原因. 由于烷烃的吸收系数与碳数之间没有直接的关系, 表明样品较弱的吸收强度与密度的微小变化无关. 根据正烷烃的介电损耗研究, 正烷烃的诱导偶极矩小于 0.1 D, 并且不依赖于碳链的

长短^[24].

3 结论

本文利用实验和理论模拟两种分析方法, 研究了 C5–C10 液态烷烃、C18, C22, C32 固态烷烃在太赫兹频段的振动动力学. 正烷烃在 0.2–2.0 THz 范围内没有明显的吸收峰, 并且吸收系数与碳数之间没有直接的关系. 由于烷烃的分子极化率与碳数之间存

在着线性的关系, 碳数在固态和液态范围内, 正烷烃的折射率分别随着碳数的增加而线性递增. 正烷烃分子在太赫兹频段的吸收模式来源均由 3 种振动行为构成, 分别为 C-C 链在 $yo\bar{z}$ 平面内的大骨架振动、C-C 链在 xoy 平面内的摇摆振动、以及甲基沿着 y 轴的面外左右扭摆振动, 大骨架振动构成了正烷烃在太赫兹频段的主要吸收来源, 且随着碳数的增加, 分子大骨架振动的频率向着低频移动.

致谢 感谢中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室给予的测试帮助.

参考文献

- 1 Tian L, Zhao K. Applications of terahertz technology in petroleum industry (in Chinese). *Mod Sci Instrum*, 2001, 6: 5–11 [田璐, 赵昆. 太赫兹技术在石油领域的应用进展. *现代科学仪器*, 2001, 6: 5–11]
- 2 Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. Terahertz optical properties of kerogen in different evolution stages in semi-closed and semi-opened system (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2012, 42: 458–463 [宝日玛, 吴世祥, 赵昆, 等. 半封闭半开放体系下不同演化程度干酪根的太赫兹光谱特性. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2012, 42: 458–463]
- 3 Bao R M, Tian L, Zhao K, et al. Spectroscopy studies on the Tuha crude oil in the terahertz range. *Proc SPIE*, 2011, 8195: 81951J
- 4 Tian L, Zhou Q L, Jin B, et al. Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 39: 1938–1943
- 5 Tian L, Zhou Q L, Zhao K, et al. Consistency-dependent optical properties of lubricating grease studied by terahertz spectroscopy. *Chin Phys B*, 2011, 20: 010703
- 6 Jiang C, Zhao K, Zhao L J, et al. Probing disaggregation of crude oil in magnetic field with terahertz time-domain spectroscopy. *Energy Fuels*, 2014, 28: 483–487
- 7 Mortier R M, Orszulik S T. *Chemistry and Technology of Lubricants*. Netherlands: Springer, 1992. 1–10
- 8 Beard M C, Lotshaw W T, Korter T M, et al. Comparative OHD-RIKES and THz-TDS probes of ultrafast structural dynamics in molecular liquids. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 9348–9360
- 9 Cataldo F, Angelini G, García-Hernández D A, et al. Far infrared (terahertz) spectroscopy of a series of polycyclic aromatic hydrocarbons and application to structure interpretation of asphaltenes and related compounds. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2013, 111: 68–79
- 10 Liu C, Yue L Y, Wang X K. Measurement of optical parameters of organic solvents by THz time-domain reflection spectroscopy (in Chinese). *Spectrosc Spectral Anal*, 2012, 32: 1471–1475 [刘畅, 岳凌月, 王新柯. 利用太赫兹反射式时域光谱系统测量有机溶剂的光学参数. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32: 1471–1475]
- 11 Laib J P, Mittleman D M. Temperature-dependent terahertz spectroscopy of liquid n-alkanes. *J Infrared Millim Terahertz Waves*, 2010, 31: 1015–1021
- 12 Nickel D V, Mittleman D M. Terahertz time domain spectroscopy of branched alkanes. In: *The Proceedings of CLEO: Science and Innovations*. California: OSA Publishing, 2012, doi:10.1364/CLEO_SI.2012.CM1L.8
- 13 Laib J P, Nickel D V, Mittleman D M. Terahertz vibrational modes induced by heterogeneous nucleation in n-alkanes. *Chem Phys Lett*, 2010, 493: 279–282
- 14 Nickel D V, Mittleman D M. Terahertz reflection time domain spectroscopy of branched alkanes. In: *The Proceedings of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) on 2011 36th International Conference*. New York: IEEE, 2011. 1–2, doi:10.1109/irmmw-THz.2011.6104916
- 15 Nickel D V, Garza A J, Scuseria G E, et al. The isotropic molecular polarizabilities of single methyl-branched alkanes in the terahertz range. *Chem Phys Lett*, 2014, 592: 292–296

- 16 Li J S. Optical parameters of vegetable oil studied by terahertz time-domain spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 2010, 64: 231–234
- 17 Tian L, Zhao K, Zhou Q L, et al. Optical parameters of zinc dialkyldithiophosphate in terahertz regime. *Optik-Int J Light and Electron Opt*, 2012, 124: 554–556
- 18 Hammami A. Thermal behaviour and non-isothermal crystallization kinetics of normal-alkanes and their waxy mixtures under quiescent conditions. Dissertation for Doctoral Degree. Calgary: University of Calgary, 1994
- 19 Cao C, Liu S, Li Z. On molecular polarizability: 2. Relationship to the boiling point of alkanes and alcohols. *J Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39: 1105–1111
- 20 Tsuchiya Y, Hasegawa H, Iwatsubo T. Prediction of the melting point of n-alkanes using the molecular dynamics method. *J Chem Phys*, 2001, 114: 2484–2488
- 21 Scaife W G, Lyons C G. Density and dielectric polarizability of n-alkane liquids. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1990, 94: 758–765
- 22 Bonin K D, Kadar-Kallen M A. Linear electric-dipole polarizabilities. *Int J Mod Phys B*, 1994, 8: 3313–3370
- 23 Mullins O C, Joshi N B, Groenzin H, et al. Linearity of near-infrared spectra of alkanes. *Appl Spectrosc*, 2000, 54: 624–629
- 24 Hermiz N A, Hasted J B, Rosenberg C. Microwave dielectric losses of n-alkanes. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1982, 78: 147–161

The vibrational dynamics of n-alkanes in the terahertz region

TIAN Lu^{1,2*} & NI Hao³

¹ *Physics Department, Northwest University, Xi'an 710069, China;*

² *International Collaborative Center on Photoelectric Technology and Nano Functional Materials, Northwest University, Xi'an 710069, China;*

³ *College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China*

Much attention has been paid to the studies on the dynamics of n-alkanes, which is also the key physical problems exist in the rapid identification of crude oil or the database establishment for hundreds of petroleum products. In this paper, the optical properties of C5–C10, C18, C22 and C32 n-alkanes were investigated using terahertz time-domain spectroscopy. The refractive index of C5–C10 n-alkanes is found to vary linearly with chain length. The refractive index of C18 n-alkane encountered inflection point, and then vary linearly with chain length in the range of C18–C32. The absorption coefficients of n-alkanes has no significant direct relationship with carbon numbers and surface topography. In order to further understand the absorption spectra, combined with density functional theory, the vibrational spectroscopy of C5–C10 and C18 n-alkanes were calculated in the terahertz region using GAUSSIAN 03 software package. The B3LYP method was used in conjunction with the 6–31 G basis set. The vibration of C–C chain skeleton is the main absorption model of n-alkanes in the terahertz range. The vibrational frequency of C–C chain skeleton is moved toward the low frequency when the carbon numbers increased. The results provided a theoretical basis for terahertz analysis of petroleum and organic compounds, and indicated that terahertz technology can be used for the physical properties prediction of n-alkanes.

n-alkanes, terahertz, vibrational dynamics

PACS: 39.30.+w, 78.20.Ci, 83.10.Mj

doi: 10.1360/SSPMA2015-00138