

На правах рукописи



Лобойко Алексей Андреевич

**Экспериментальное изучение спектроскопических свойств
ураниловых соединений**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико–математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор физико–математических наук, профессор
Алиев Исмаил Новрузович

Научный консультант: доктор физико–математических наук, профессор
Горелик Владимир Семенович

Официальные оппоненты: **Гнатич Михаил Михайлович**
доктор физико–математических наук, профессор,
Лаборатория теоретической физики имени Н.Н. Боголюбова межправительственной международной организации Объединенный институт ядерных исследований, заместитель директора

Голубков Максим Геннадиевич
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории химической физики наноструктур

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»

Защита диссертации состоится «16» марта 2022 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГБОУ ВО "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)" по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2, КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Представляет интерес теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств ураниловых соединений в зависимости от химического состава, содержания изотопов и температуры. В связи с этим актуальными являются исследования спектров люминесценции и комбинационного рассеяния в ураниловых соединениях.

Ураниловые соединения представляют собой класс веществ, содержащих ураниловую группу $(\text{UO}_2)^{3+}$, характеризующуюся большим числом электронно-колебательных уровней и богатым электронно-колебательным спектром. Колебательные спектры ураниловых соединений формируются в зависимости от структуры соответствующих молекул, но в них всегда присутствуют моды, обусловленные осцилляциями атомов в группе $(\text{UO}_2)^{3+}$. Анализ электронных и колебательных спектров позволяет установить присутствие ураниловых соединений в окружающей среде.

Крайне важно иметь возможность контроля присутствия ионов уранила в окружающей среде и в технологических процессах. Таким образом, представляется актуальным установление вида спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния (КР) этих соединений.

Методика эксперимента была предложена в 2015 году В.С. Гореликом и И.Н. Алиевым и успешно апробирована при исследовании синтетических опаловых матриц. Поэтому предложенный подход был использован в настоящей работе.

Ранее спектры фотолюминесценции твердотельных соединений на основе уранилацетата исследовались в работах ранее. Были зарегистрированы спектры КР твердых кристаллов $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda=632.8$ нм). В полученном спектре симметричным и антисимметричным колебаниям соответствовали линии на частотах 847 см^{-1} и 932 см^{-1} . Спектры КР твердого кристалла $\text{NaUO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3$ изучались ранее. В этой работе для записи спектра использовались фотоумножитель и спектрограф; возбуждение осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda=514,5$ нм). В этом спектре проявлялась интенсивная линия на частоте 865 см^{-1} , отнесенная к симметричным валентным колебаниям. Также был получен спектр ИК-поглощения в кристаллах $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Установлено, что симметричным и антисимметричным колебаниям в кристаллах рубидий-уранилацетата соответствуют частоты 852 и 924 см^{-1} , а в кристаллах цезий-уранилацетата 842 и 920 см^{-1} . Спектры КР в этих соединениях ранее не регистрировались. При исследованиях были получены спектры КР твердотельного кристаллогидрата уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в них также проявились симметричные и антисимметричные моды с частотами 867 и 942 см^{-1} .

Целью работы является установление закономерностей колебательных и электронных спектров в ураниловых соединениях, определение характеристик экситонных и электронно-колебательных переходов, а также создание нанокompозитных структур в виде фотонных кристаллов или фотонных стекол,

содержащих ураниловые соединения, для повышения эффективности обнаружения ураниловых соединений на основе комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ).

В качестве конкретных целей данной работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Установление закономерностей в электронных спектрах ураниловых соединений на основе регистрации ФЛ при ее возбуждении импульсными и непрерывными лазерными источниками света. Сравнение полученных результатов для различных ураниловых соединений, находящихся в твердой и жидкой фазах,
2. Установление закономерностей колебательных спектров на основе регистрации КР света ураниловых соединениях, находящихся в поликристаллической фазе с использованием современных методов спектроскопии КР и волоконно-оптической техники,
3. Анализ условий наблюдения лазерной генерации в ураниловых соединениях.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследованы спектры ФЛ уранилхлорида в водном растворе и проведено сравнение со спектрами ФЛ уранилацетата и натрий уранилацетата в растворах и в порошках. Показано, что положение линий ФЛ ионов уранила остаётся неизменным, но в кристаллах натрий уранилацетата присутствует изучение, соответствующее бесфононному переходу на длине волны 479 нм с возбуждением унитарного поляритона.
2. Впервые наблюдалось двукратное сужение линий ФЛ уранилацетата и натрий уранилацетата по сравнению с шириной линии возбуждающего излучения при возбуждении ФЛ излучением с длинами волн 369, 385, 410 нм, а при возбуждении ФЛ водного раствора уранилхлорида излучением с длиной волны 468 нм наблюдалось как сужение линии ФЛ, так и усиление ФЛ на несколько порядков. Это указывает на возможность лазерной генерации в ионах уранила, аналогичной лазерам на красителях
3. Впервые исследованы спектры ФЛ нитрата уранила и уранилхлорида в порах мезопористого фотонного кристалла - опаловой матрицы. Наблюдается резкое возрастание интенсивности ФЛ при попадании длины волны возбуждающего излучения в область стоп-зоны опаловой матрицы.
4. Разработан метод обнаружения ураниловых соединений при предельно малом объеме вещества и установлены условия наблюдения лазерной генерации в ураниловых соединениях.

Практическая значимость определяется следующим:

1. Разработаны методы обнаружения предельно малых (до 10^{-9} г) количеств ураниловых соединений.

2. Показана возможность получения лазерной генерации в ураниловых соединениях.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Положение спектральных линий ФЛ ионов уранила остаётся неизменным при изменении состава соединения, за исключением кристаллов натрий уранилацетата, где присутствует излучение, соответствующее бесфононному переходу на длине волны 479 нм с возбуждением унитарного поляритона.

2. При возбуждении ФЛ уранилацетата и натрий уранилацетата излучением с длинами волн 369, 385, 410 нм наблюдается двукратное сужение линий ФЛ по сравнению с шириной линии возбуждающего излучения. При возбуждении ФЛ водного раствора уранилхлорида излучением с длиной волны 468 нм наблюдается как сужение линии ФЛ, так и усиление ФЛ на несколько порядков. Это указывает на возможность лазерной генерации в ионах уранила.

3. ФЛ нанокompозита опаловой матрицы и уранилового соединения возрастает на три порядка при совпадении длины волны возбуждающего излучения с краем стоп-зоны опаловой матрицы.

4. При волоконно-оптическом возбуждении нанокompозита опаловой матрицы и уранилового соединения регистрируются предельно малые количества этих соединений: до 10^{-9} г. Полученные результаты открывают возможность экспресс-обнаружения ионов уранила в окружающей среде при небольшой концентрации уранилового соединения.

Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью применявшихся экспериментальных и теоретических методов, совпадением результатов аналитических расчетов с экспериментальными наблюдениями физических величин, полученных различными международными коллективами независимо, и подтверждается результатами апробации работы.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: VIII Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2015); X Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2019), XI Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2021). Результаты работы поддержаны РФФИ (грант 20-52-00002).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 8 статей в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук. В опубликованных работах достаточно широко представлены материалы диссертации. Список статей приводится в конце автореферата.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в обсуждении постановки задач, при поиске и разработке оптимальных методов решения, регистрации спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния, интерпретации экспериментальных результатов, при написании статей и представлении

результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Постановка задач и анализ результатов решения выполнены совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 123 страницы, включая 84 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 112 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулирована научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе приводится обзор литературы по теме диссертации и теория дисперсии диэлектрической проницаемости.

Во второй главе приводятся методика эксперимента для анализа динамики кристаллической решетки методом комбинационного рассеяния и схема экспериментальной установки для анализа электронно-колебательных спектров (см. Рис.1). Возбуждение спектров КР осуществлялось с использованием непрерывного лазера с длиной волны 785 нм и средней мощностью 300 мВт. Разрешение регистрации спектров КР составляло 2 см^{-1} . Чувствительность установки позволяла исследовать образцы с массой до сотой доли микрограмма. Излучение от лазера (1) с помощью кварцевых световодов подводилось к зонду и фокусировалось линзами (2,3) на исследуемый образец (7). Для подавления возбуждающего излучения использовались элементы (5,6), Рассеянное излучение попадало на интерференционный фильтр (5), который пропускал лазерное излучение, возбуждающее КР, и отражал длинноволновое излучение. При помощи отражающего зеркала (6) и линзы (4) рассеянное излучение подводилось к спектрометру 8 и затем анализировалось с помощью компьютера 9. Использование инфракрасного излучения с длиной волны 785 нм для возбуждения спектров КР обеспечивало подавление фотолюминесценции в исследуемых образцах, сильно люминесцирующих под действием коротковолнового излучения.

Возбуждающее излучение при фокусировке короткофокусной линзой проникало на небольшую глубину образца ($\sim 10^{-5} \text{ см}$); при этом площадь освещаемой возбуждающим излучением его поверхности составляла $\sim 10^{-4} \text{ см}^2$. Поэтому предельно малый объем исследуемого вещества составлял $\sim 10^{-9} \text{ см}^3$. Плотность мощности сфокусированного излучения составляла $\sim 0,3 \text{ МВт/см}^2$. Такая плотность мощности обеспечивала достаточно сильный сигнал КР при фокусировке лазерного излучения на исследуемом веществе. Существенного нагревания образца не происходило, так как длина волны возбуждающего излучения (785 нм) соответствует области прозрачности ацетатных ураниловых соединений.

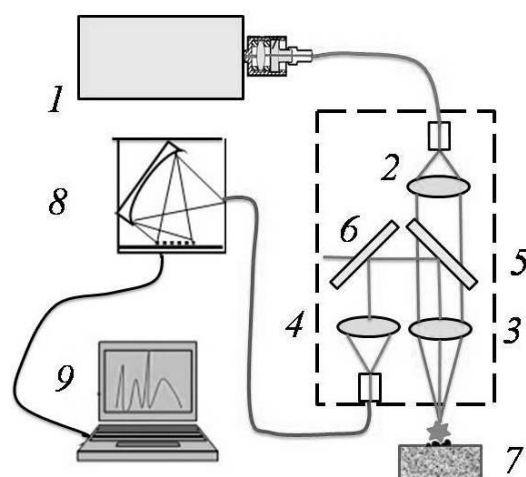


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров КР: 1 – лазерный источник излучения, 2,3,4 – линзы, 5 и 6 – интерференционные фильтры, 7 – предметный стол с образцом, 8 – спектрометр, 9 – компьютер.

В качестве исследуемых образцов использовались поликристаллы ураниловых соединений с размером микрочастиц ~ 100 мкм. Кристалл натрия уранилацетата относится к кубической сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии $T_4(P_{2,3})$ с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. Линейные группы UO_2 расположены вдоль оси C_3 точечной группы симметрии кристалла.

Схемы используемых экспериментальных установок представлены на Рис. 2, а, б. Установки состоят из следующих элементов: источников возбуждающего излучения, кварцевых световодов, предметного столика с исследуемым образцом, спектрометра и компьютера. Излучение по кварцевому световоду диаметром 100 мкм направлялось на поверхность кристалла в направлении близком к нормальному. Так как оба световода находились в контакте с исследуемым образцом и поскольку люминесценция распространяется во все стороны, то процент перекрытия области возбуждения и регистрации люминесценции составлял около 50 процентов.

ФЛ, возникающая в кристалле в схеме «на отражение», попадала в другой световод и регистрировалась цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру. Рабочий спектральный диапазон используемого спектрометра составлял 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Экспозиции при регистрации спектров варьировались в диапазоне 0,1 – 128 мс. Спектры фотолюминесценции кристалла натрия уранилацетата регистрировались при возбуждении квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами, работающими в непрерывном режиме, с длинами волн 369 нм (3.36 эВ), 382 нм (3.24 эВ), 410 нм (3.02 эВ), 479 нм (2.63 эВ). Плотность мощности излучения на образце при освещении светодиодом составляла порядка 1 Вт/см². Кроме того, использовался работающий в непрерывном режиме полупроводниковый лазер с длиной волны 442 нм (2.82 эВ). Средняя мощность излучения составляла 5 мВт. Таким образом, плотность мощности этого лазера 100 Вт/см². Твердотельный

лазер работал в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов 3000 Гц при их длительности 10 нс. Плотность мощности этого лазера 1 кВт/см². Спектр всех используемых источников возбуждающего излучения попадал в полосу электронного поглощения иона уранила.

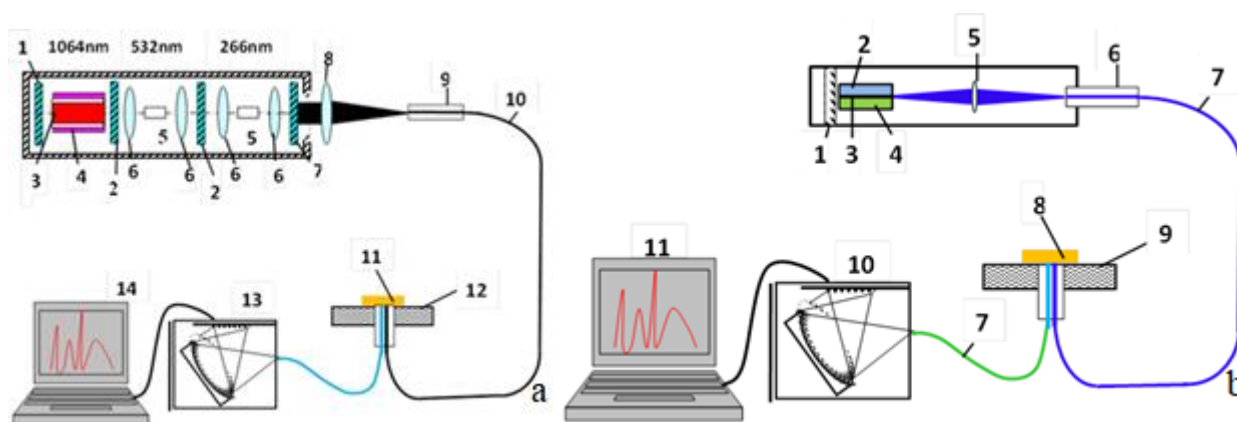


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотолюминесценции при геометрии «на отражение»: а: с использованием четвертой гармоники лазера (1064 нм); 1,2, 7 – зеркала; 3 – активный элемент лазера; 4 – отражатель; 5 – нелинейно-оптический кристалл; 6, 8 – линзы; 9-зонд; 10 – световоды; 11 – исследуемый образец; 12 – тефлоновое кольцо; 13 – спектрометр; 14 – компьютер. б: с использованием светодиодов: 1 – непрозрачное зеркало, 2-4 – светодиод; 5 – линза; 6-зонд; 7 – световод; 8 – исследуемый образец; 9 – тефлоновое кольцо; 10 – мини-спектрометр; 11 – компьютер.

Как выяснилось из экспериментов, регистрация спектров ФЛ оказалась возможной для небольших объёмов ураниловых соединений: до 10⁻⁹г. Минимальные экспозиции при регистрации спектров составляли 10⁻³с.

Исследования спектров ФЛ проводились при комнатной температуре. В работе использовались экспериментальные установки, представленные на Рис.3, а, б и Рис. 4,а, б. На Рис. 3 представлены схемы установок для исследования ФЛ в водном растворе уранилхлорида «на отражение» (а), и «на просвет» (б). На Рис. 4 представлены схемы установок для исследования ФЛ в опаловой матрице, заполненной нитратом уранила при регистрации «на отражение» (а) и в фотонном стекле, содержащем нитрат уранила при регистрации «на просвет» (б). В схемах «на отражение» (Рис. 3,а и Рис. 4,а) излучение по кварцевому световоду (2) диаметром 100 мкм направлялось на поверхность исследуемого образца в направлении, близком к нормальному. ФЛ, возникающая в образце, попадала в другой световод (5). Возбуждение ФЛ осуществлялось квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами (1) с длинами волн 369 нм (3.36 эВ), 385 нм (3.24 эВ), 410 нм (3.02 эВ). Спектр источников оптического возбуждения попадал в полосы сильного поглощения иона уранила с частотами: 27000 см⁻¹ (370 нм), 26000 см⁻¹ (384 нм), 24400 см⁻¹ (410 нм). В схеме «на пропускание»: (см. рис. 3,б) в качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер (1) с длиной волны генерации λ=453 нм, работающий в

непрерывном режиме. Длина волны лазерного излучения также попадала в область сильного поглощения уранила: $\lambda=449$ нм; $(1/\lambda)=22250$ см⁻¹. В установке, представленной на Рис. 4,а (схема «на отражение» в качестве образцов использовались опаловые матрицы, содержащие в порах нитрат уранила. Для заполнения пустот опаловых матриц они помещались в водный раствор нитрата уранила с концентрацией 0,5 моль/л. Затем образцы помещались в печь на несколько часов при температуре 90°С. Возбуждающее излучение падало нормально на поверхность роста (111) (см. Рис.4,а).

В результате взвешивания опала до и после заполнения нитратом уранила было установлено, что масса уранилового соединения, введённого в поры, составила 100 мкг. С учётом площади светового пятна (~100 мкм) на поверхности опаловой матрицы и глубины проникновения возбуждающего излучения в фотонный кристалл (~10 мкм) объём освещаемой среды составлял ~10⁻³ см³.

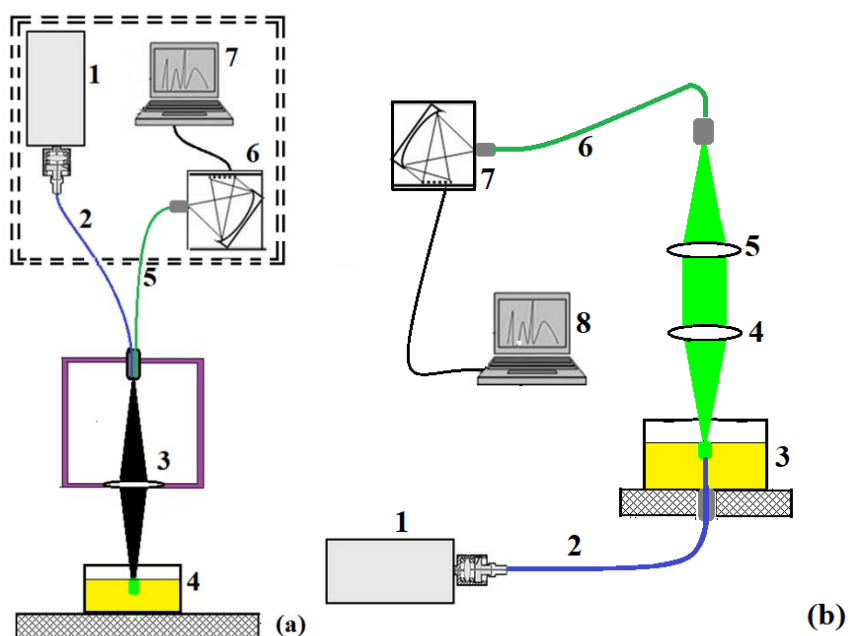


Рис. 3. Экспериментальная установка для возбуждения ФЛ в водном растворе уранилхлорида; а: схема «на отражение», 1 – источник оптического возбуждения, 2,5 – кварцевые волноводы, 3 – собирающая линза, 4 – кювета с исследуемым образцом, 6 - спектрометр, 7 – компьютер; б: схема «на пропускание», 1 – лазер, 2,6 – кварцевые световоды, 3 – образец, 4,5 – собирающие линзы, 7 – спектрометр, 8 – компьютер.

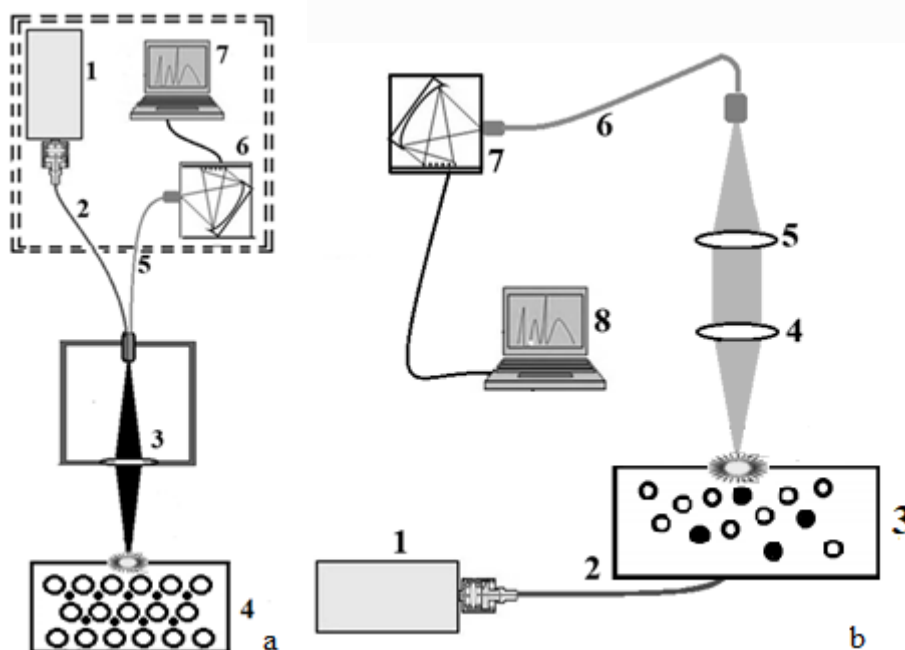


Рис. 4. Экспериментальная установка для возбуждения ФЛ в исследуемых образцах фотонных кристаллов; а: схема «на отражение», 1 – источник оптического возбуждения, 2,5 – кварцевые волноводы, 3 – собирающая линза, 4 – опаловая матрица, заполненная нитратом уранила, 6 - спектрометр, 7 – компьютер; б: схема «на пропускание», 1 – лазер, 2,6 – кварцевые световоды, 3 – фотонное стекло, заполненное нитратом уранила, 4,5 – собирающие линзы, 7 – спектрометр, 8 – компьютер

Таким образом, масса люминесцирующего вещества составляла ~ 100 нг. При экспозиции 1 мс удавалось зарегистрировать полный спектр ФЛ от этого количества вещества. С учётом максимально возможных экспозиций на нашей установке (32с) предельное количество уранилового соединения, доступного для анализа составляло 10-100 пг.

Спектры ФЛ регистрировались цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру. Спектральная область используемого спектрометра составляла 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Экспозиции при регистрации спектров варьировались в диапазоне 1 – 128 мс. По данной схеме проводились исследования для исходных поликристаллов нитрата уранила, фотонного стекла и опаловых матриц, содержащих в порах нитрат уранила.

В третьей главе приводятся оптические свойства ураниловых соединений. Были исследованы спектры КР в ряде ураниловых соединений. На Рис.5,а-d приведены полученные спектры КР исследуемых водородосодержащих уранилацетатов: $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (а), $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (b), $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и (с), $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (d).

На Рис. 5,а-d в спектрах КР наблюдается 10 максимумов интенсивности КР. Две низкочастотные линии с частотами, находящимися в диапазоне $80\text{-}140\text{ см}^{-1}$ характерны для трансляционных колебаний групп ацетатов, а линии в диапазоне $220\text{-}250\text{ см}^{-1}$ можно отнести к либрационным колебаниям. Самая интенсивная

линия, лежащая в диапазоне $850-860\text{ см}^{-1}$, соответствует полностью симметричным модам ν_s (O-U-O). Линия с частотами $950-960\text{ см}^{-1}$ относится к антисимметричной моде ν_{as} . Линии, находящиеся на частотах около 675 и 1480 см^{-1} соответствуют колебаниям O-C-O. Пик с частотой 1344 см^{-1} (см. Рис. 5,а) соответствует деформационным колебаниям группы CH_3 .

Были выполнены исследования спектров фотолюминесценции в ураниловых соединениях по методике, представленной в главе 2. Спектр фотолюминесценции кристаллов натрия уранилацетата, зарегистрированный при возбуждении непрерывным полупроводниковым лазером ($\lambda=442\text{ нм}$), представлен на Рис. 6,а и соответствующий спектр, зарегистрированный при возбуждении импульсным твердотельным лазером ($\lambda=266\text{ нм}$), приведен на Рис. 6,б. Как видно из Рис. 6,а,б, наблюдаемые спектры ФЛ состоят из нескольких хорошо выраженных полос. При возбуждении лазером с длиной 442 нм интенсивность полосы люминесценции с максимумом на 480 нм в несколько раз превышает (см. Рис. 6,а,б) интенсивность аналогичной полосы, возбуждаемой коротковолновым излучением (266 нм). Это может быть обусловлено изменением инверсной заселенности при резонансном возбуждении натрия уранилацетата, приводящем к проявлению суперлюминесценции.

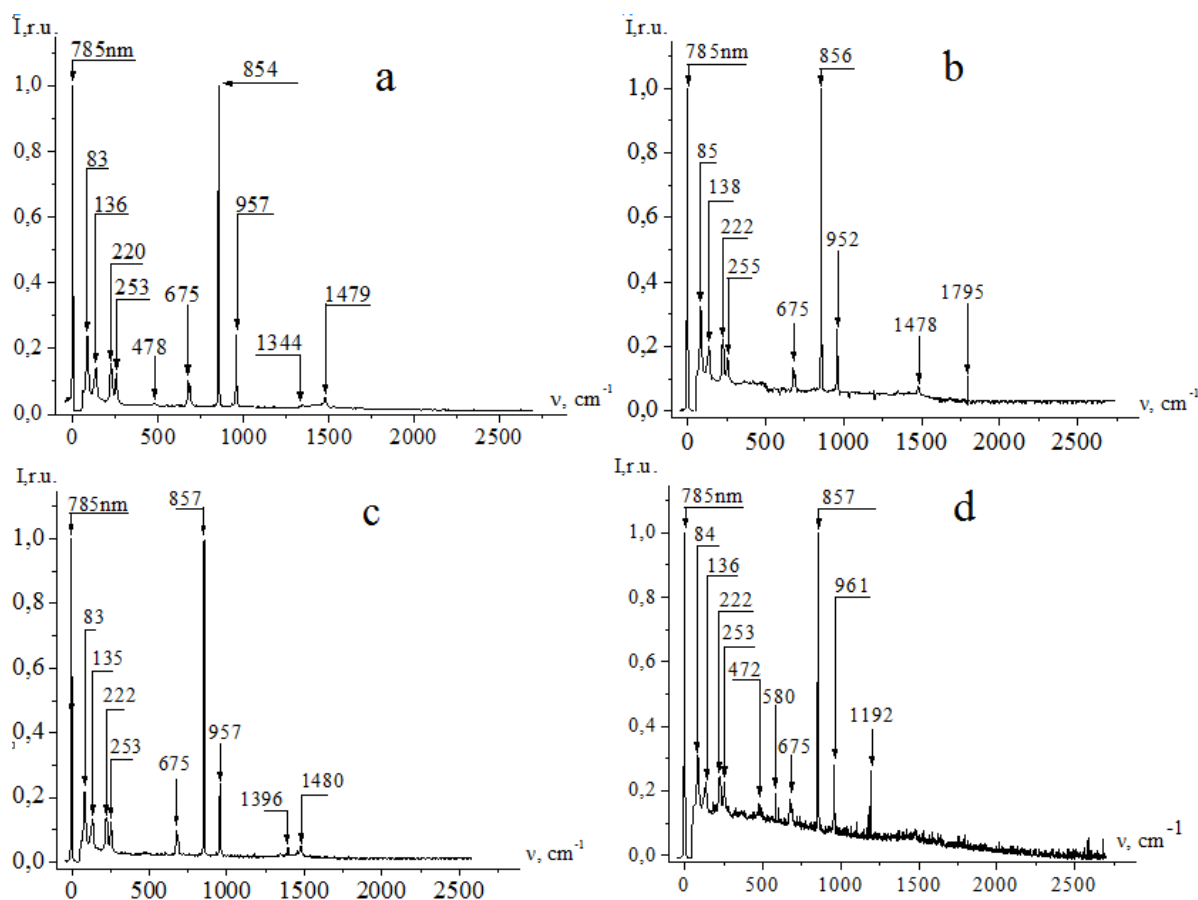


Рис. 5. Вид спектров комбинационного рассеяния в ураниловых соединениях; а - $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, б - $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, в - $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, г - $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

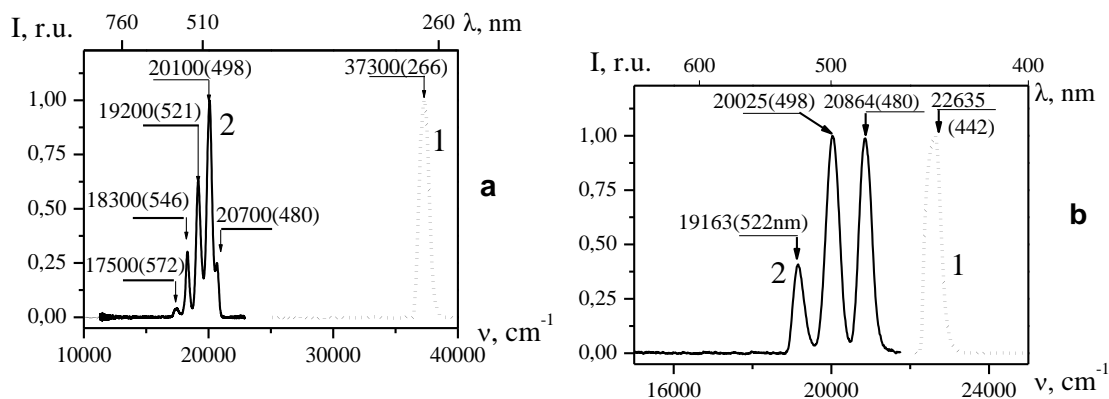
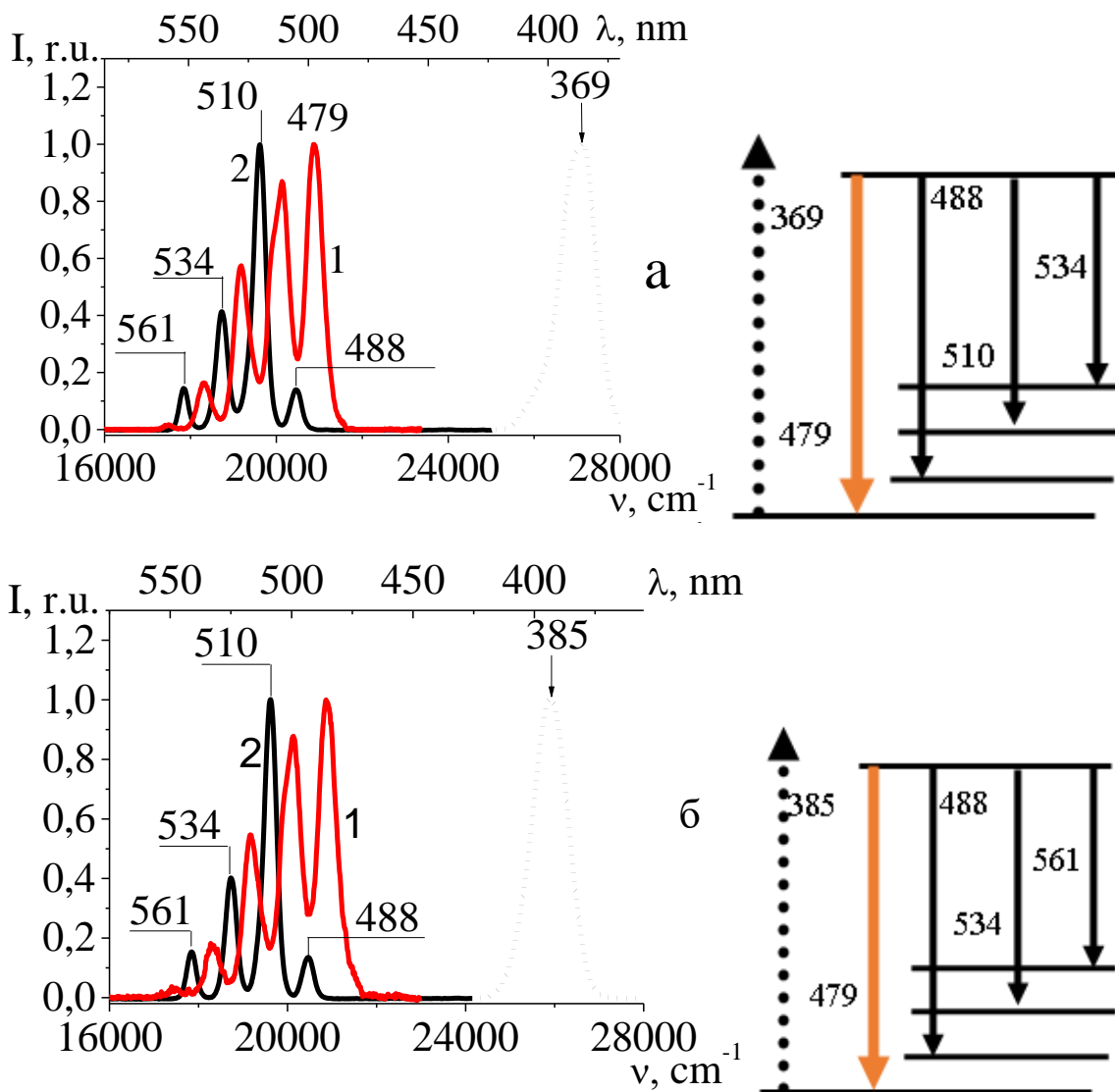


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции кристаллов натрия уранилацетата при возбуждении лазерами с различными длинами волн: а – 266 нм, б– 442 нм. Пунктирные кривые 1 соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые 2 – спектрам фотолюминесценции.



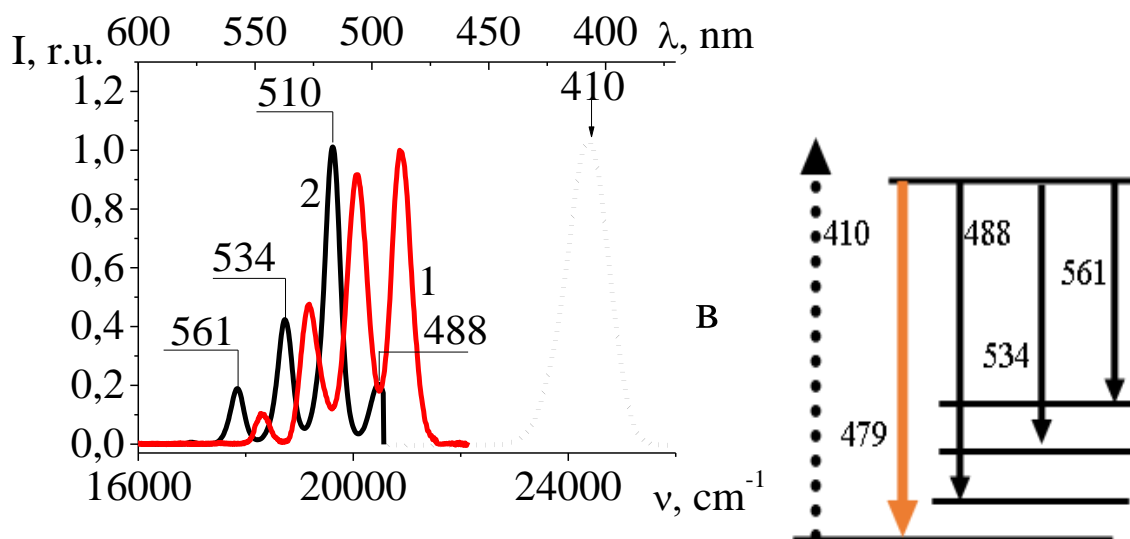


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными с длинами волн: а – 369, б– 385, в – 410. 1 соответствуют кристаллам натрия-уриилацетата, 2 – кристаллам уриилацетата.

Зарегистрированные спектры фотолюминесценции поликристаллов натрий уриилацетата и уриилацетата при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с длинами волн (а – 369, б – 385, с – 410 нм) приведены на Рис. 7.

Как видно из сравнения вида спектров, приведенных на Рис. 6 и 7, при переходе от полупроводниковых диодов к лазеру с длиной волны 442 нм наблюдается перераспределение интенсивностей полос с длинами волн 480 нм и 498 нм.

На Рис. 8 приведены спектры ФЛ $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$, возбуждаемые импульсно- периодическим излучением ($\lambda=337$ нм).

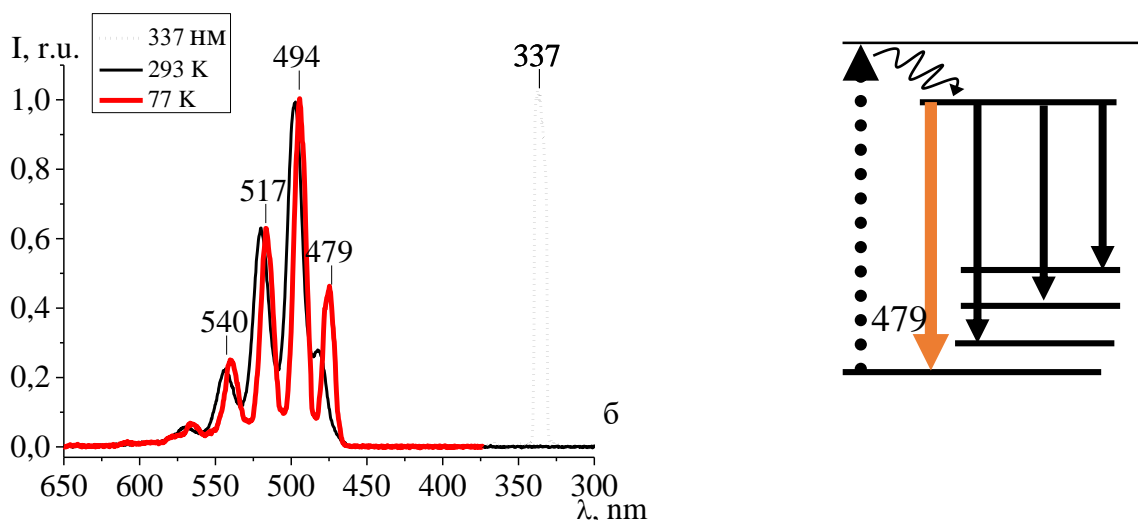


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ при оптическом возбуждении лазером с длиной волны 337 нм по схеме «на просвет». Пунктирные кривые 1 соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые 2 – спектрам фотолюминесценции

Ещё заметнее это перераспределение обнаруживается при возбуждении фотолюминесценции импульсно-периодическим лазером с длиной 266 нм волны; при этом полоса с длиной волны 498 нм оказывается существенно интенсивней полосы с длиной волны 480 нм. Такой эффект может быть обусловлен изменением заселенности электронных уровней уранилового иона при резонансном возбуждении.

Как видно из сравнения вида спектров фотолюминесценции кристаллов уранилацетата, зарегистрированных при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн (см. Рис. 7), вид спектров фотолюминесценции несущественно изменяется при изменении длины волны возбуждающего излучения светодиодов. При этом самая длинноволновая полоса (488 нм) оказывается слабее соседней полосы (510 нм). В то же время для натрий уранилацетата (сплошные кривые на Рис. 7) наблюдается обратная ситуация.

Спектры ФЛ, возбуждаемые азотным лазером (Рис. 2,b и Рис. 4,b), зарегистрированы при комнатной (300К) и азотной (77 К) температурах. Справа приведена энергетическая схема соответствующих переходов. При понижении температуры в наблюдаемом спектре обнаруживается резкий пик ($\lambda=475$ нм) соответствующий резонансному экситонному переходу иона уранила.

Использование волоконно-оптических кварцевых световодов позволило подводить возбуждающее ультрафиолетовое излучение к небольшому количеству анализируемого вещества. При этом длина волны возбуждающего излучения была близка к полосам поглощения исследуемых поликристаллов, т.е. возбуждение фотолюминесценции проводилось в резонансных условиях. Это обеспечило возможность регистрации фотолюминесценции от предельно малого объема вещества: 10^{-9} г, при небольших экспозициях (до 10^{-3} с).

В четвертой главе приведены оптические свойства ураниловых соединений, введенных в фотонные структуры.

На основе методики, изложенной в главе 2 были выполнены исследования спектров (ФЛ) исходных поликристаллов нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$, мезопористого фотонного кристалла - опаловой матрицы, в поры которой были введены молекулы $UO_2(NO_3)_2$, а также уранилового оптического стекла ЖС-19, в котором введены ураниловые ионы UO_2 с концентрации 1,37 %.

На Рис. 9 и Рис. 10 приведены спектры ФЛ уранилового стекла ЖС-19 при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337 нм. При этом, как видно из рисунков, кроме люминесценции, связанной с переходами на колебательные уровни, обнаруживаются дополнительные пики, соответствующие высоколежащим экситонным уровням бесфонного типа. При накачке ультрафиолетовым лазером 337 нм в ураниловом стекле наблюдается полоса прозрачности, соответствующая бесфонному переходу с возбуждением унитарного поляритона.

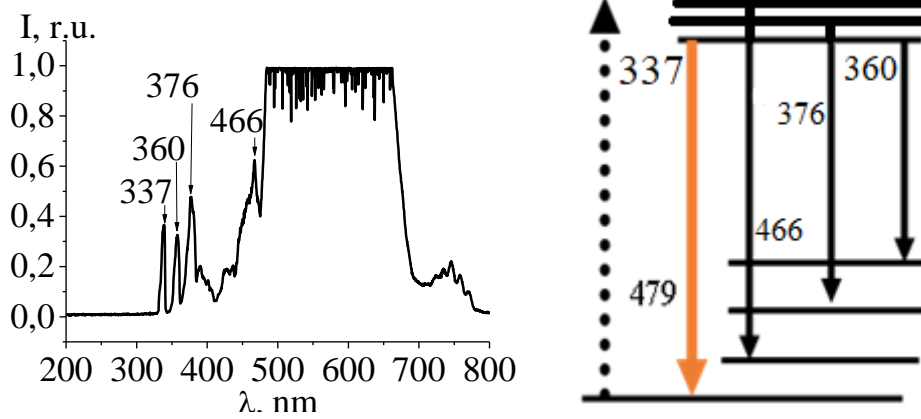


Рис.9. Полный спектр фотолюминесценции боро-силикатного оптического стекла ЖС-19 при температуре 293 К при возбуждении азотным лазером с длиной волны $\lambda=337$ нм.

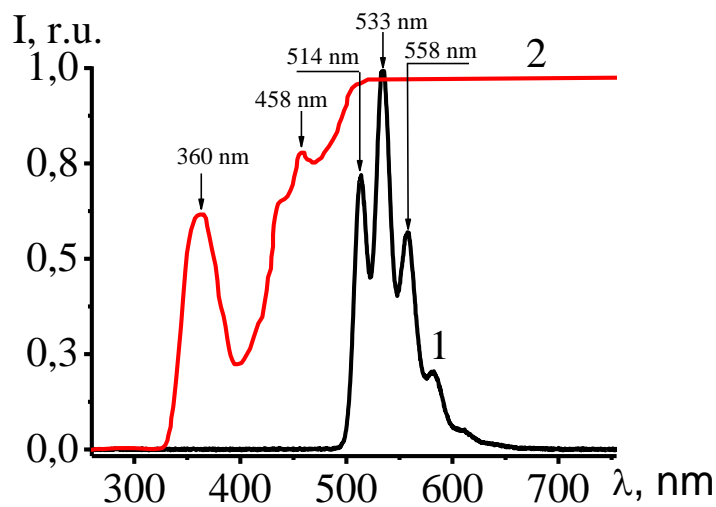


Рис.10. Спектр фотолюминесценции 1 и спектральная кривая пропускания 2 боро-силикатного оптического стекла ЖС-19 при температуре $T=77$ К.

В случае глобулярного фотонного кристалла (ГФК), созданного на основе искусственного опала, в направлении (111) закон дисперсии может быть представлен в виде:

$$k(\omega) = \frac{1}{D\sqrt{\frac{2}{3}}} \arccos \left(\cos \left(\frac{\omega}{c} n_1(\omega) (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \cos \left(\frac{\omega}{c} n_2(\omega) \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} + \frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)} \right) \left(\sin \left(\frac{\omega}{c} n_1(\omega) (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \sin \left(\frac{\omega}{c} n_2(\omega) \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right) \quad (1)$$

Здесь D -диаметр кварцевых глобул (обычно $D=250$ нм); $\eta = 0,26$ - пористость кристаллической решетки; n_1 и n_2 -показатели преломления слоев (индекс 1 соответствует кристаллической матрице, 2-для вещества в порах); ω - частота волн и $c=3*10^8$ м/с-скорость света в вакууме.

Были выполнены расчёты дисперсионных зависимостей электромагнитных волн в глобулярном фотонном кристалле, заполненном уранилацетатом. Результаты моделирования закона дисперсии электромагнитных волн по формуле (1) приведены на Рис. 11. Из этого рисунка видно, что реализуется аномальное увеличение плотности мод на границе поглощения уранила за счет фотонной кристаллической решетки.

Спектральные зависимости групповой скорости $V(\lambda)$ распространения электромагнитных волн представлены на Рис. 12. Как видно из этого рисунка, в фотонном кристалле замедление света возрастает в связи с дополнительными резонансами, присутствующими в ураниловом соединении. Кроме того, существуют дополнительные области нулевых скоростей электромагнитных волн, обусловленные зонной структурой фотонного кристалла.

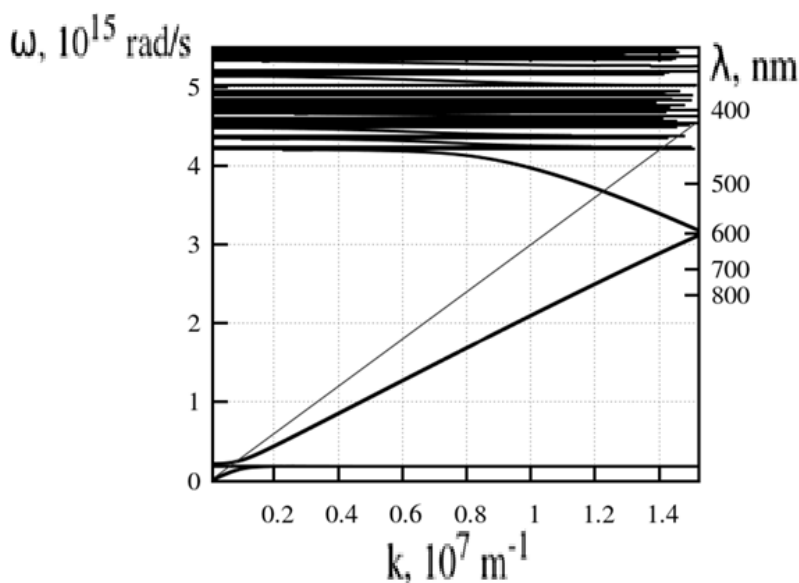


Рис. 11. Закон дисперсии $\omega = \omega(k)$ для глобулярного фотонного кристалла на искусственном опале с диаметром кварцковых глобул $D=250$ нм, заполненного уранилацетатом натрия.

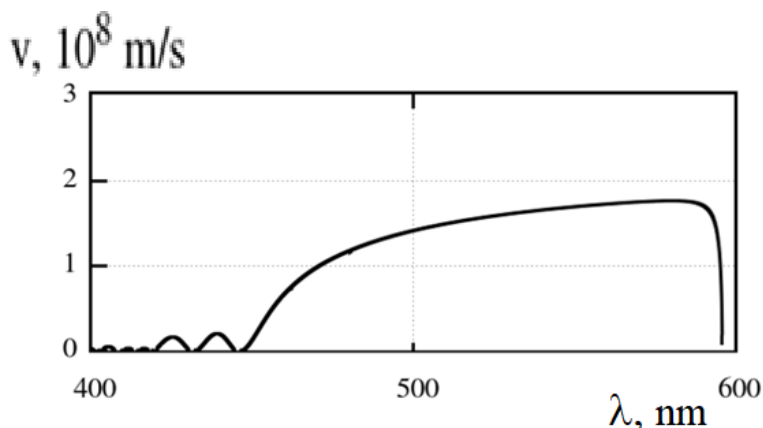


Рис. 12. Дисперсия групповой скорости $V(\lambda)$ поляритонов в глобулярном фотонном кристалле, заполненном уранилацетатом натрия. Диаметр глобул кристалла составляет $D=250$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем:

1. Исследованы спектры ФЛ уранилацетата и натрий уранилацетата в растворах и в порошках и впервые – уранилхлорида в водном растворе. Показано, что положение линий ФЛ ионов уранила остаётся неизменным, но в кристаллах натрий уранилацетата присутствует изучение, соответствующее бесфонному переходу на длине волны 479 нм с возбуждением унитарного поляритона. Соотношение интенсивности этих линий зависит от длины волны возбуждения. Наблюдаемые спектры фотолюминесценции соответствуют излучательным переходам с электронных энергетических уровней иона уранила в основное энергетическое состояние или на колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям иона уранила. Независимо от источника возбуждающего излучения спектральное расстояние между соседними полосами ФЛ в ураниловых соединениях приблизительно одинаково и совпадает с частотой полносимметричной моды иона уранила: 853 см^{-1} .

2. При возбуждении ФЛ уранилацетата и натрий уранилацетата излучением с длинами волн 369, 385, 410 нм наблюдается двукратное сужение линий ФЛ по сравнению с шириной линии возбуждающего излучения. При возбуждении ФЛ водного раствора уранилхлорида излучением с длиной волны 468 нм наблюдается как сужение линии ФЛ, так и усиление ФЛ на несколько порядков. Это указывает на возможность лазерной генерации в ионах уранила, аналогичной лазерам на красителях. Реализация лазерной генерации в ураниловом соединении представляет как общетеоретическое значение, так и практический интерес в связи с возможностью непрерывной перестройки частоты лазерного излучения в большом спектральном диапазоне: 480-550 нм.

3. Впервые исследованы спектры ФЛ нитрата уранила и уранилхлорида в порах мезопористого фотонного кристалла - опаловой матрицы.

Наблюдается резкое возрастание интенсивности ФЛ при попадании длины волны возбуждающего излучения в область стоп-зоны опаловой матрицы.

4. Показано, что при возбуждении ионов $(\text{UO}_2)^+$, помещённых в поры опаловой матрицы, излучением с длиной волны в области стоп-зоны матрицы происходит резкое усиление фотолюминесценции. Применение волоконно-оптической методики и опаловой матрицы позволило регистрировать очень малое количество люминофора при небольших экспозициях. Полученные результаты открывают возможность экспресс-обнаружения ионов уранила в окружающей среде при небольшой концентрации уранилового соединения.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах

1. Горелик В.С., Лобойко А.А., Спектроскопия стоп-зон в пористых фотонных кристаллах // Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Серия "Естественные науки". 2016. №3. С. 102-109. (ImpactFactor: 0.444). (1 п.л./0,5 п.л.)
2. Gorelik V.S., Lepnev L.S., Loboiko A.A., Conversion Reflection of Light in Globular Photonic Crystals under Excitation by UVLEDs // Bulletin of the Lebedev

- Physics Institute. 2016. Vol. 43, no. 6. P. 185-188. (ImpactFactor: 0.506); Горелик В.С., Лепнев Л.С., Лобойко А.А., Конверсионное отражение света в глобулярных фотонных кристаллах при возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2016. Т.43. №6. С. 3-8 (ImpactFactor: 0.506). (0,75 п.л./0,375 п.л.).
3. Горелик В.С., Лобойко А.А., Нечипуренко С.О., Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния света поликристаллов ураниловых соединений // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127, №. 4 – С. 536-540 (ImpactFactor: 0.816). (0,625 п.л./0,3125 п.л.).
 4. Горелик В.С., Лобойко А.А., Нечипуренко С.О., Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллогидрате уранилацетата // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, №. 2 – С. 226-231. (Impact Factor: 0.816) // Gorelik V.S., Loboiko A.A., Nechipurenko S.O., Resonance Excitation of Photoluminescence in Crystalline Uranyl Acetate Dihydrate // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 124, no. 2 – P. 221- 226. (Impact Factor: 0.816). (0,75 п.л./0,375 п.л.).
 5. Горелик В.С., Лобойко А.А., Нечипуренко С.О., Войнов Ю. П., Резонансное возбуждение фотолюминесценции в водном растворе уранилацетата // Неорганические материалы – 2018 – Т. 54, № 7 – С. 733-738 (Impact Factor: 1.009)// Gorelik V.S., Loboiko A.A., Nechipurenko S.O., Voinov Y. P., Resonance Excitation of Photoluminescence in an Aqueous Uranyl Chloride Solution // Inorganic Materials – 2018 – Vol. 54, no. 7 – P. 694-699. (ImpactFactor: 1.009). (0,75 п.л./0,375 п.л.).
 6. Gorelik V.S., Loboiko A.A., Gudkov S.V., Bunkin N.F., Nechipurenko S.O., Photoluminescence Spectroscopy of an Aqueous Solution of Uranyl Chloride upon Laser and LED Excitation // Physics of Wave Phenomena. 2018. Vol. 26, no. 4. P. 301-305. (Impact Factor: 0.532). (0,625 п.л./0,3125 п.л.).
 7. V. S. Gorelik, A. A. Loboiko, Raman scattering and photoluminescence in sodium uranyl acetate polycrystals // Physics of Wave Phenomena. 2017. Vol. 25, no. 4. P. 272-275. (Impact Factor: 0.532). (0,5 п.л./0,25 п.л.).
 8. Горелик В.С., Лобойко А.А., Спектры фотолюминесценции $UO_2(NO_3)_2$ // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 8. С. 877-884 (Impact Factor: 1.009). (1 п.л./0,5 п.л.).

Публикации в сборниках трудов конференций

9. Gorelik V.S., Loboiko A.A., Voinov Y.P., Combinational processes in uranyl structures // Journal of Physics: Conference Series – 2017 – Vol. 918, no. 1.

Подписано в печать 24.12.2021
Объем: 1 усл. п. л.
Тираж 100 экз. Заказ № _____
Отпечатано в типографии «11-й ФОРМАТ»
115230, г. Москва, Варшавское ш., 36
(499)788-78-56 www.autoreferat.ru