

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

На правах рукописи

Лобойко Алексей Андреевич

**Экспериментальное изучение спектроскопических свойств ураниловых
соединений**

Специальность 1.3.8 «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Алиев И.Н.
Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Горелик В.С.



Москва - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	9
1.1. Фотолюминесценция ураниловых соединений	9
1.2. Колебательная спектроскопия	10
1.2.1. Нормальные колебания. Симметрия нормальных колебаний и правила отбора.....	11
1.2.2. Нормальные колебания тетраэдрических атомных группировок.....	15
1.3. Теория дисперсии диэлектрической проницаемости в ураниловых соединениях	16
1.4. К теории дисперсии электромагнитных волн в фотонных кристаллах..	23
1.5. Расчёт дисперсионных зависимостей электромагнитных волн в ГФК, заполненном ураниацетатом	29
1.6. Экспериментальные данные об оптических свойства ураниловых соединений.....	31
Глава 2. Методика эксперимента.....	33
2.1. Образцы для исследований.....	33
2.2. Схемы экспериментальных установок для регистрации спектров КР...35	35
2.3. Схемы экспериментальных установок для регистрации ФЛ.....36	36
2.4. Схемы экспериментальных установок для анализа спектров ФК.....40	40
2.5. Схемы экспериментальных установок для возбуждения ФЛ в фотонных кристаллах и в стекле.....	42
Глава 3. Оптические свойства ураниловых соединений.....	44
3.1. Структура и свойства симметрии ураниловых соединений.....	44
3.2. Результаты исследований спектров КР ураниловых органических соединений.....	46
3.3. Фотолюминесценция органических ураниловых соединений.....	52

3.4. Сравнение спектров ФЛ в водном растворе уранилхлорида и спектров ФЛ ураниловых органических соединений и уранилового стекла.....	62
3.5. Сравнение интенсивностей ФЛ в водном растворе уранилхлорида при возбуждении различными источниками излучения	67
Глава 4. Оптические свойства ураниловых соединений, введённых в фотонные структуры	72
4.1. Спектроскопия стоп-зон пористых фотонных кристаллов – опаловых матриц.....	72
4.2. Фотолюминесценция в глобулярных фотонных кристаллах (опаловых матрицах) при возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами и азотным лазером	83
4.3. Особенности комбинационного рассеяния света в фотонном кристалле	86
4.4. Фотолюминесценция ураниловых соединений введенных в разупорядоченные опаловые матрицы – фотонные стекла	91
4.5. Спектры фотолюминесценции в ураниловом стекле ЖС-19	99
4.6. Спектроскопия экситонов Френкеля в ураниловых соединениях	108
Основные выводы и заключение	113
Список литературы	114

Введение

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 $(\text{UO}_2)^{3+}$. Эта группа характеризуется присутствием большого числа электронов на внутренних и внешних оболочках. В результате в таких соединениях существует огромное количество электронных переходов в широкой области спектра. Соответственно ураниловые соединения характеризуются большой химической активностью и вступают в реакцию со многими химическими элементами, за исключением благородных газов. Ураниловые соединения представляют собой вещества, электронный спектр которых характеризуется присутствием большого числа полос поглощения. 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 в окружающей среде ураниловых соединений, представляющих серьезную угрозу для экологии. Весьма опасны аэрозоли ураниловых соединений. Для аэрозолей, способных к растворению в воде, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе составляет 0,015 мг/м³. Для нерастворимых в воде ураниловых соединений ПДК составляет 0,075 мг/м³. Вследствие этого крайне важно иметь возможность контроля присутствия ионов уранила в окружающей среде и в технологических процессах при его использовании. Таким образом представляется актуальным установление вида спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния этих соединений.

Спектры фотолюминесценции твердотельных соединений на основе уранилацетата исследовались в работах [1-4]. В работе [1] был зарегистрирован спектр КР твердых кристаллов $Zn(UO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 7H_2O$ при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda=632.8$ нм). В полученном спектре симметричным и антисимметричным колебаниям соответствовали линии на частотах 847 и 932 cm^{-1} . Спектры КР твердого кристалла $NaUO_2CH_3(COO)_3$ изучались в работе [2]. В этой работе для записи спектра использовался фотоумножитель и спектрограф; возбуждение осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda=514,5$ нм). В этом спектре проявлялась интенсивная линия на частоте 865 cm^{-1} , отнесенная к симметричным валентным колебаниям. В работе [3] был получен спектр ИК-поглощения в кристаллах $RbUO_2(CH_3COO)_3$ и $CsUO_2(CH_3COO)_3$. Было установлено, что симметричным и антисимметричным колебаниям в кристаллах рубидий-уранилацетата соответствуют частоты 852 и 924 cm^{-1} , а в кристаллах цезий-уранилацетата 842 и 920 cm^{-1} . Спектры КР в этих соединениях ранее не регистрировались. В работе [4] были исследованы спектры КР твердотельного кристаллогидрата уранилацетата $UO_2(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$, в которых также проявились симметричные и антисимметричные моды с частотами 867 и 942 cm^{-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 заключается в следующем.

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 работы 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).

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, в анализе и интерпретации результатов, написании статей, представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Постановка задач и анализ результатов решения произведены совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 120 страницы, включая 84 рисунка, 6 таблиц и список литературы из 112 наименований.

Глава 1. Обзор литературы об электронных и колебательных спектрах ураниловых соединений.

1.1. Фотолюминесценция ураниловых соединений.

Ураниловые соединения, содержащие группу UO_2 , представляют большой интерес в связи с их уникальными кристаллохимическими и физико-химическими свойствами [5-6]. Одним из таких свойств является наличие интенсивного люминесцентного свечения [7] в видимой области спектра у многих ураниловых соединений, обусловленного многоэлектронной структурой иона уранила $(UO_2)^+$ [8]. В спектре электронных состояний этого иона имеется большое число энергетических переходов. Переходы находятся в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях. В монографии [9] приведена основная информация об электронных свойствах ураниловой группы. Ранее в работах [10-17] были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения, обусловленные квантовыми переходами в ураниловой группе, в органических и неорганических комплексах на основе уранила при разных температурах: в силикатах, перхлоратах, нитратах, сульфатах, фторидах и оксалатах уранила. В этих работах было установлено, что спектры ФЛ ураниловых соединений при комнатной температуре обычно состоят из системы эквидистантно расположенных диффузных полос в сине-зелёной области спектра. В зависимости от условий регистрации обнаруживается 4-8 полос со спектральным расстоянием между максимумами (в шкале частот) около 860 см^{-1} . Спектральные положения этих полос несколько различны и зависят от химического состава соединения. Охлаждение кристаллических образцов до температуры кипения жидкого кислорода или азота сопровождается расщеплением спектров ФЛ большинства ураниловых соединений на линии с полушириной до $20\text{-}40\text{ см}^{-1}$. В результате этого расщепления формируется структура спектров ФЛ при возбуждении различными длинами волн видимого и ультрафиолетового диапазонов [10, 18].

Образовавшаяся структура индивидуальна для каждого соединения и очень чувствительна к наличию примесей.

Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (наряду с уранилнитратом) является одним из основных урансодержащих соединений, встречаемых в природе [19]. В работе [20] проводились исследования оптических свойств, связанных со спектрами поглощения и ФЛ уранилацетата и уранилнитрата. В этой работе удалось зарегистрировать надёжные спектры фотолюминесценции только при низких температурах (4-78 К). Само возбуждение ФЛ производилось при помощи ртутной лампы, излучающей на длине волны 365 нм. У исследуемых образцов спектр ФЛ представлял собой четыре полосы с максимумами интенсивности на длинах волн: 480, 505, 535 и 555 нм соответствующими переходам с первого возбуждённого электронного уровня на колебательные подуровни ураниловой группы основного электронного состояния [21].

В работе [22] был зарегистрирован спектр ФЛ в кристаллах натрий-уранилацетата $\text{NaUO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3$ при комнатной температуре. При этом в качестве источников возбуждающего излучения применялись полупроводниковые светодиоды и лазер с длиной волны генерации 266 нм. В этой работе было зарегистрировано излучение ФЛ с длинами волн: 479, 498, 521 и 546 нм. Также было обнаружено, что при импульсно-периодическом лазерном возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 266 нм наблюдалось перераспределение интенсивности в спектре ФЛ на полосе, соответствующей 498 нм (21000 cm^{-1}). Это перераспределение представляло собой увеличение интенсивности и сужение соответствующей полосы. Авторы этой работы высказывали предположение о возможности лазерной генерации в ионах уранила, аналогично генерации излучения на красителях [23].

1.2. Колебательная спектроскопия.

Метод рентгеноструктурного анализа выявляет усреднённую структуру кристалла, определяемую по большинству острых рефлексов и описываемую той или иной пространственной группой. Методы колебательной спектроскопии

(инфракрасной [28] и комбинационного рассеяния [29-30]), чувствительные к ближнему порядку расположения атомов в структуре, полезны при изучении тонких особенностей реальной структуры кристаллов. Колебания делятся на внутренние колебания атомных группировок – “сложных ионов”, таких как SiO_4 , PO_4 , AsO_4 , VO_3 , CO_3 и т.д., силы связи внутри которых значительно превосходят силы связи этих анионов с катионной подрешёткой, и внешние: трансляционные движения катионов, поступательные и вращательные осцилляции анионов. Зная пространственную группу кристалла и группу позиционной симметрии анионной группировки в структуре, можно рассчитать число мод (число полос) этого аниона в разных областях спектра, а зная позиционную симметрию катионов – число колебательных мод этих катионов в спектре.

1.2.1. Нормальные колебания. Симметрия нормальных колебаний и правила отбора

Двухатомная молекула может быть представлена как макроскопическая модель из двух шаров с массами m_1 и m_2 , связанными упругой пружиной. Система будет совершать простые гармонические колебания вдоль линии, связывающей эти шары. В соответствии с классической механикой, частота ν колебаний двухатомной молекулы связана с силовой постоянной k и приведенной массой μ двух атомов выражением [28]:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

где $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1+m_2)$.

В многоатомных молекулах или сложных ионах (например CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и т.д.) ситуация более сложная, т.к. все атомы совершают свои собственные гармонические колебания. Однако, любое из этих крайне сложных движений атомных групп может быть представлено как наложение ряда нормальных или фундаментальных колебаний. Нормальные колебания

– это простые гармонические колебания, на которые могут быть разложены любые сложные движения атомов. Число нормальных колебаний атомной группы, определяется следующими соображениями. Система из N атомов имеет $3N$ степеней свободы в соответствии с тремя независимыми координатами x , y , z . Поступательное движение системы как целого описывается тремя координатами центра тяжести. Вращение системы как целого также может быть описано в общем случае тремя координатами. Число остающихся колебательных степеней свободы $Z = 3N - 6$ и оно соответствует числу фундаментальных или нормальных колебаний [29].

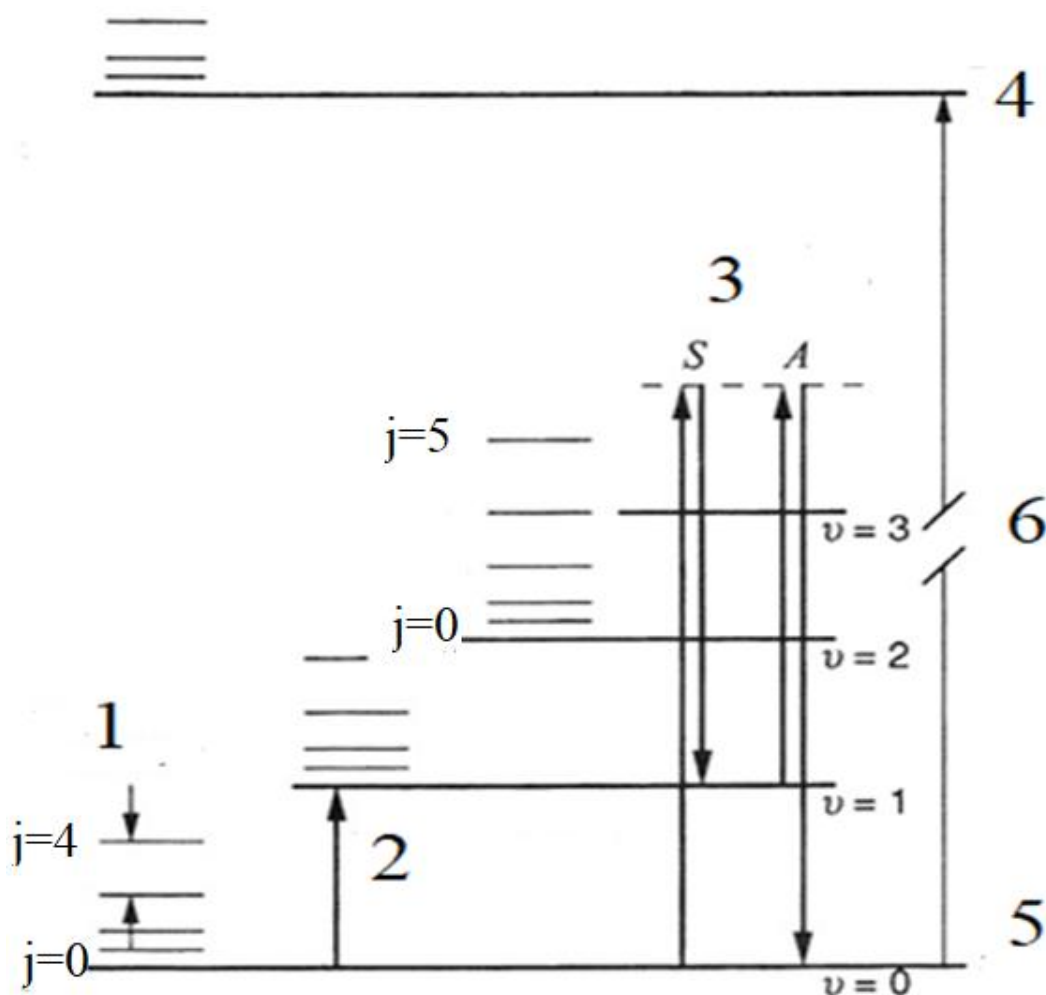


Рис. 1.1. Схематический вид уровней энергии молекул; v – колебательные энергетические уровни; 1 – вращательные уровни энергии, 2 – колебательные переходы при ИК, 3 – стоксовы (S) и антистоксовы (A) процессы КР, 4 – возбужденное электронное состояние, 5 – основное электронное состояние, 6 – переходы между электронными уровнями.

Колебательные спектры экспериментально наблюдаются методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Инфракрасные спектры возникают в результате переходов между двумя колебательными уровнями молекулы или сложного иона, находящегося в основном электронном состоянии, и наблюдаются как спектры поглощения в инфракрасной области [29]. Спектры комбинационного рассеяния возникают при электронной поляризации, вызванной ультрафиолетовым или видимым излучением. Когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ν , то вследствие электронной поляризации молекулы, вызванной падающим светом, последняя излучает свет с частотой ν (релеевское рассеяние), а также $\nu \pm \nu_i$ (комбинационное рассеяние), где ν_i – колебательная частота. Таким образом, колебательные частоты наблюдаются в виде смещений в фиолетовую или красную области спектра относительно линии с частотой падающего света. Рассеянный фотон может иметь как меньшую энергию (стоксов сдвиг), так и большую энергию (антистоксов сдвиг) относительно падающего фотона (Рис. 1.1).

Согласно правилам отбора для гармонического осциллятора разрешены все переходы между соседними колебательными энергетическими подуровнями $\Delta v = \pm 1$. (Рис. 1.1). При обычных условиях могут наблюдаться только фундаментальные колебательные частоты, соответствующие нормальным колебаниям, которые возникают при переходе с колебательного уровня $v = 0$ на уровень $v = 1$ в основном электронном состоянии молекулы.

Нормальные колебания различаются по типу симметрии. Существуют два основных типа колебаний: 1) валентные (ν), характеризующиеся изменением длин связи и 2) деформационные (δ), при которых изменяются углы связи, в то время, как длины связи остаются неизменными. Частоты валентных колебаний обычно выше, чем частоты деформационных. И те, и другие колебания делятся на симметричные (ν_s, δ_s), при которых симметрия

атомной группы не меняется, и асимметричные (ν_{as} , δ_{as}), при которых симметрия молекулы или сложного иона изменяется во время колебания. В высокосимметричных атомных группах (с осями симметрии выше 2) имеет место вырождение колебаний. В этом случае два или три колебания, в зависимости от степени вырождения, имеют различные координаты, но одну и ту же энергию, вызывая поглощение излучения при одной длине волны. Трижды вырожденные колебания встречаются у атомных группировок, имеющих более чем одну ось третьего порядка.

В инфракрасном спектре любой атомной группировки (молекулы, сложного иона) проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора для этой группировки. Правила отбора определяются симметрией молекулы. Нормальное колебание должно быть либо симметричным, либо асимметричным, либо вырожденным для каждой операции симметрии. С квантово-механической точки зрения колебание активно в инфракрасном спектре, если при этом изменяется дипольный момент атомной группировки, и колебание активно в спектре комбинационного рассеяния, если при этом изменяется поляризуемость группировки.

Нормальные колебания классифицируются по типам симметрии, т.е. по поведению форм этих колебаний по отношению к элементам симметрии сложного иона. Буквой A обозначается колебание, симметричное относительно «главной» поворотной оси симметрии сложного иона C_n , B – колебание, асимметричное относительно этой оси. Индекс «1» (A_1 , B_1) означает симметричность колебания относительно других осей второго порядка (C_2) или вертикальных плоскостей симметрии (σ_v) сложного иона. Индекс «2» (A_2 , B_2) означает асимметричность колебания относительно этих же элементов симметрии. Штрих (A' , B') и два штриха (A'' , B'') отвечают, соответственно, колебаниям симметричному и асимметричному относительно горизонтальной плоскости симметрии, перпендикулярной

«главной» оси (σ_h). Буквы «g» и «u» ($A_g, B_g; A_u, B_u$) означают симметричность и асимметричность колебания относительно центра инверсии i . Обозначение C_n соответствует и классу симметрии атомной группировки, и поворотной оси симметрии. Плоскости обозначаются значком σ . Дважды вырожденные колебания обозначаются буквой E , трижды вырожденные - F . Колебания, симметричные относительно всех элементов симметрии данной группы, называются полносимметричными.

1.2.2. Нормальные колебания тетраэдрических атомных группировок

На Рис. 1.2 представлены нормальные колебания тетраэдрической TO_4 группы с симметрией T_d . ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и асимметричному валентным колебаниям, ν_2 и ν_4 - симметричному и асимметричному деформационным колебаниям [30].

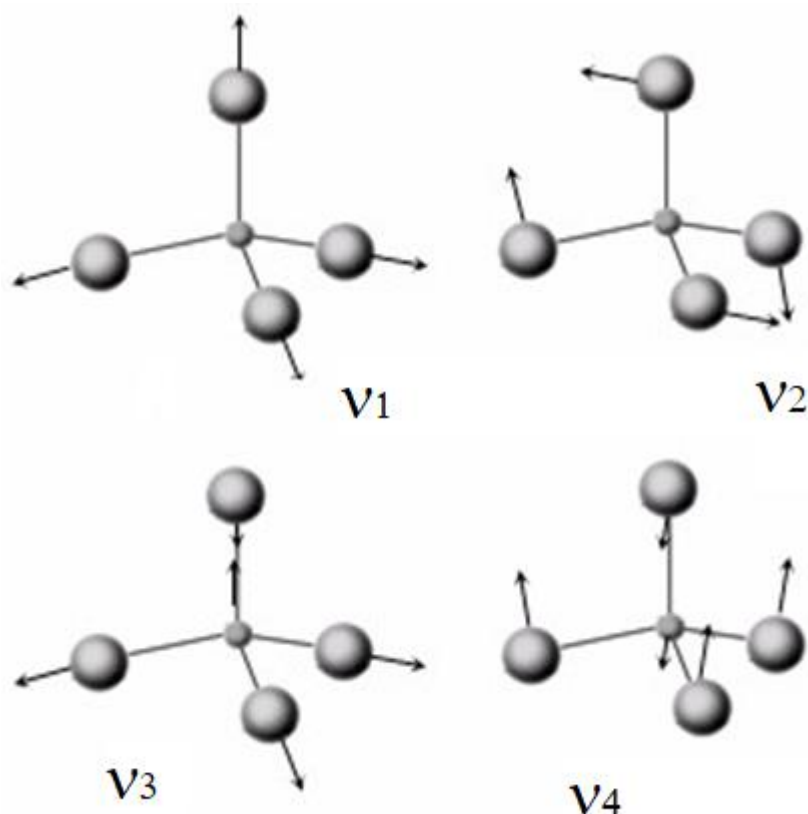


Рис. 1.2. Формы нормальных колебаний тетраэдрической атомной группы TO_4 .

Из числа нормальных колебаний в этой группе ($3N(5) - 6 = 9$) одно (ν_2) – дважды (E) и два (ν_3 и ν_4) – трижды вырожденные (F_2) Цифра «2» трижды вырожденных колебаний показывает, что они асимметричны относительно зеркально-поворотных осей S_4 . ν_1 представлено полносимметричным типом колебаний A_1 . Все четыре типа колебаний: A_1 , E , $2F_2$ активны в спектре комбинационного рассеяния. Колебание A_1 , а также дважды вырожденное колебание E (нейтральное по отношению к осям S_4) не активны в ИК спектре, так как при них дипольный момент группировки не изменяется. Таким образом, в спектре изолированной тетраэдрической группировки с симметрией T_d должно присутствовать две полосы нормальных колебаний $2F_2$ (ν_3 и ν_4). Вследствие понижения позиционной симметрии сложного иона в кристалле частоты вырожденных колебаний часто расщепляются, а колебания, не активные в ИК-спектре свободного иона, становятся активными в спектре кристалла.

1.3. Теория дисперсии диэлектрической проницаемости в ураниловых соединениях

В электронной теории дисперсии движение электрона в атоме на внешнем поле $E = E_0 \exp(i\omega t)$ описывается простой моделью

$$m_0 \ddot{x} = -m_0 \omega_0^2 x + q_0 E_0 e^{i\omega t} \quad (1.2)$$

Здесь x – координата электрона, m_0 – его масса, q_0 – элементарный заряд, ω_0 – частота электронного осциллятора, ω – частота фотона внешней области

Решением уравнения является:

$$x = \frac{q_0}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)} E_0 e^{i\omega t} \quad (1.3)$$

Таким образом, электрическая поляризация для среды, содержащей n_0 атомов на кубический метр, имеет вид:

$$P = n_0 q_0 x = \frac{n_0 q_0^2}{m_0 (\omega_0^2 - \omega^2)} E_0 e^{i\omega t} \quad (1.4)$$

Соответственно диэлектрическая постоянная среды материала зависит от частоты внешнего поля следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + \frac{n_0 q_0^2}{\varepsilon_0 m_0 (\omega_0^2 - \omega^2)} \equiv 1 + \frac{\omega_P^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{(\omega_0^2 + \omega_P^2) - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1.5)$$

Здесь $\omega_P = \sqrt{\frac{n_0 q_0^2}{\varepsilon_0 m_0}}$ - плазменная частота, $\omega_l = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_P^2}$ - частота продольной моды. В случае нескольких полярных осцилляторов формула и с учётом высокочастотной диэлектрической ε_∞ проницаемости формула (1.5) принимает вид:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} \quad (1.6)$$

Здесь ω_{lj} и ω_{0j} – характерные частоты полярных осцилляторов среды

В этом случае среднее значение волнового числа электромагнитного поля равно:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} n = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega) \mu} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} \mu} \quad (1.7)$$

Для групповой скорости электромагнитной (поляритонной) волны имеет место:

$$V(\omega) = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

Эффективная масса соответствующих поляритонов находится по известной формуле:

$$m = \left(\frac{d^2 E}{dp^2} \right)^{-1} = \hbar \left(\frac{d^2 \omega}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left(V(\omega) \frac{dV(\omega)}{d\omega} \right)^{-1} \quad (1.9)$$

Из формул (1.6), (1.8) следует, что групповая скорость поляритонов приближается к нулю когда $\omega \rightarrow \omega_{lj}$.

Для частот электромагнитных волн в диэлектрической среде, соответствующих показателю преломления, равному единицы, наблюдается возрастание коэффициента пропускания среды в соответствии с формулами Френеля. Поляритоны, удовлетворяющие условию $n=1$, называются унитарными [31]. Таким образом, на частотах, соответствующих унитарным поляритонам, среда должна быть почти прозрачной. Известно [32-34], что край поглощения уранилацетата расположен около 480 нм. Соответственно в фиолетовой области спектра имеются резонансы, соответствующие собственным частотам полярных осцилляторов-электронам внешних облочек атома урана. есть много осцилляторов, таким образом $\omega_{lj} = \omega_U$. При этом выражение для дисперсии диэлектрической проницаемости может быть представлено в виде:

$$\varepsilon(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2} \quad (1.10)$$

Поскольку диэлектрические силы осцилляторов f_j неизвестны, для упрощения задачи рассматривался [31] случай, когда все они одинаковы. При этом значение f_j может быть оценено с использованием известного показателя преломления для D-линии натрия ($\lambda_D = 589,3$ нм): $n_D = 1,504$: Сила осциллятора в этом случае находится из выражения:

$$f_j = \frac{\varepsilon(\lambda_D) - 1}{\sum_j \frac{1}{\lambda_D^2 - \lambda_{0j}^2}} = \frac{n_D^2 - 1}{\sum_j \frac{1}{\lambda_D^2 - \lambda_{0j}^2}} \quad (1.11)$$

Отсюда получаем: $f_j = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$.

Для расчета зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов уранилацетата от длины волны внешнего электромагнитного поля было использовано [31] соотношение (1.9). Результаты расчёта приведены на Рис. 1.3. Вблизи края поглощения кристалла ураниацетата присутствует более десяти резонансов (см. Рис. 1.3). Точки на кривых Рис. 1.3, для которых $\varepsilon(\lambda) = 1$, соответствуют унитарным поляритонам.

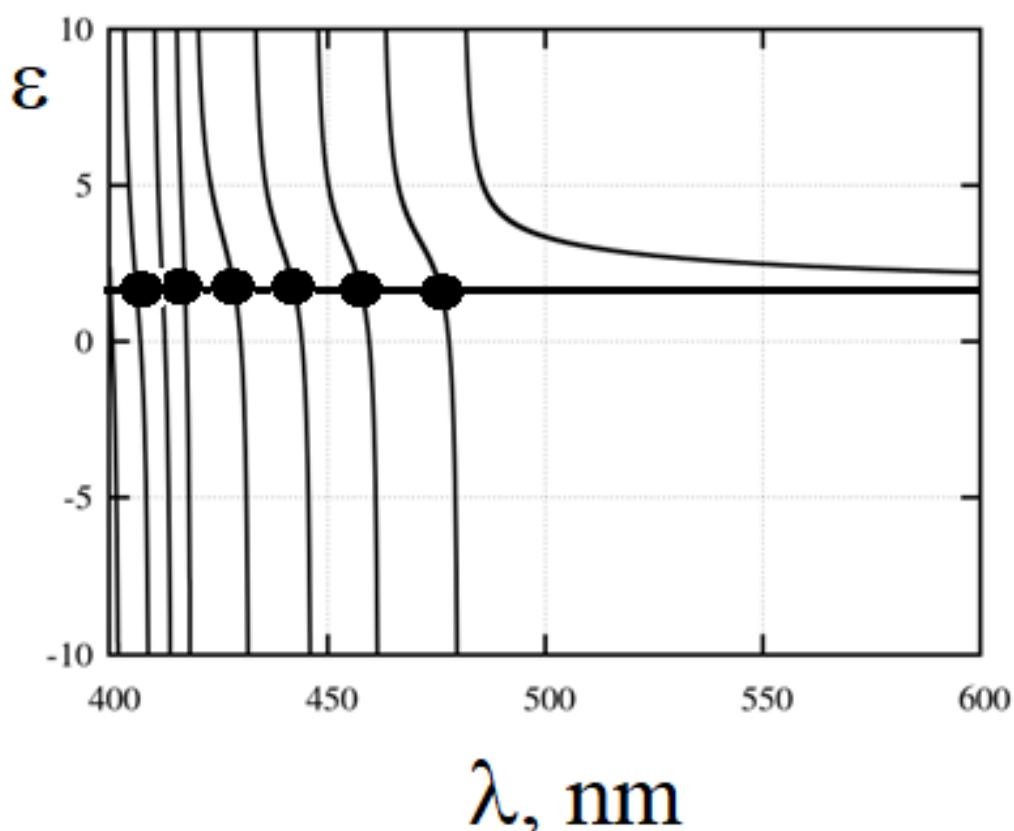


Рис.1.3. Зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\lambda)$ от длины волны согласно соотношению (9) [31].

На Рис. 1.4 представлен рассчитанный в работе [31] закон дисперсии поляритонов $\omega(k)$ в кристалле уранилацетата с использованием соотношения (6). На этом рисунке жирные линии соответствуют поляритонным кривым (6), а тонкие – электромагнитным волнам в вакууме: $\omega = ck$. Пересечения этих кривых задают положения унитарных поляритонов (ω_U), а значение частот при $k=0$ – спектральные положения LO-мод (ω_{lj}).

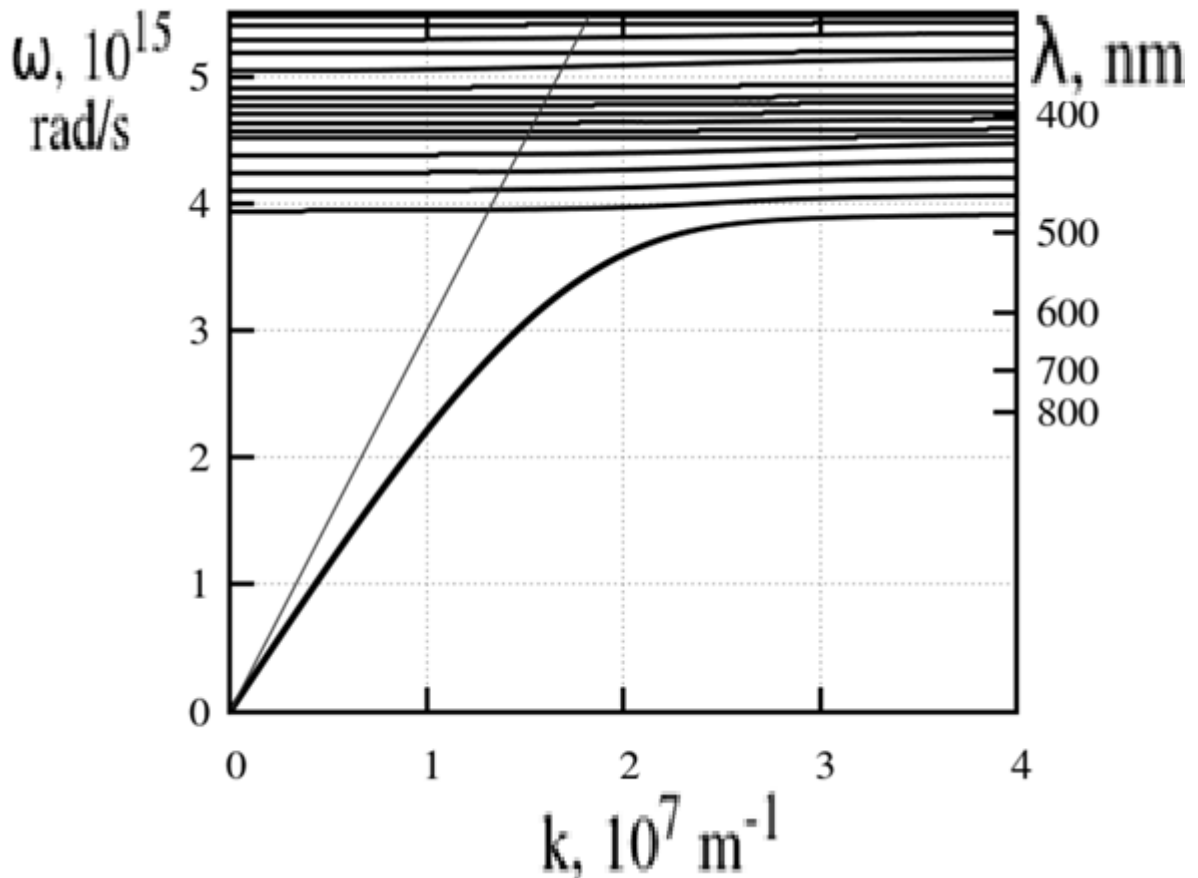


Рис.1.4. Дисперсия поляритонов в уранилацетате натрия (жирные линии). Тонкая линия иллюстрирует закон дисперсии электромагнитных волн в вакууме: $\omega = ck$. [31].

Расчёт групповой скорости поляритонов в зависимости от длины волны $V(\lambda)$ был выполнен в работе [31] в соответствии с формулой (1.8). Результаты этого расчёта приведены на Рис. 1.5. При этом Рис. 1.5,а соответствует линейному масштабу, а Рис. 1.5,б логарифмическому. Как видно из Рис. 1.5,а,б, при некоторых значениях длинах волн групповая скорость поляритонов становится аномально низкой. С учётом соотношения $W = \frac{S}{V(\lambda)}$ для плотности электромагнитной энергии W и вектора Умова-Поётнига S (плотности потока энергии) при аномальном уменьшении групповой скорости $V(\lambda)$ поляритонов плотность электромагнитной энергии внутри кристаллической среды аномально возрастает. Таким образом, за счёт уменьшения групповой скорости поляритонов в среде вероятность процессов их взаимодействия с веществом может

увеличиться на много порядков. Соответственно в обсуждаемых кристаллах с ураниловыми группами вероятность процессов комбинационного рассеяния и нелинейно-оптических процессов может возрастать при определённых длинах волн возбуждающего излучения V .

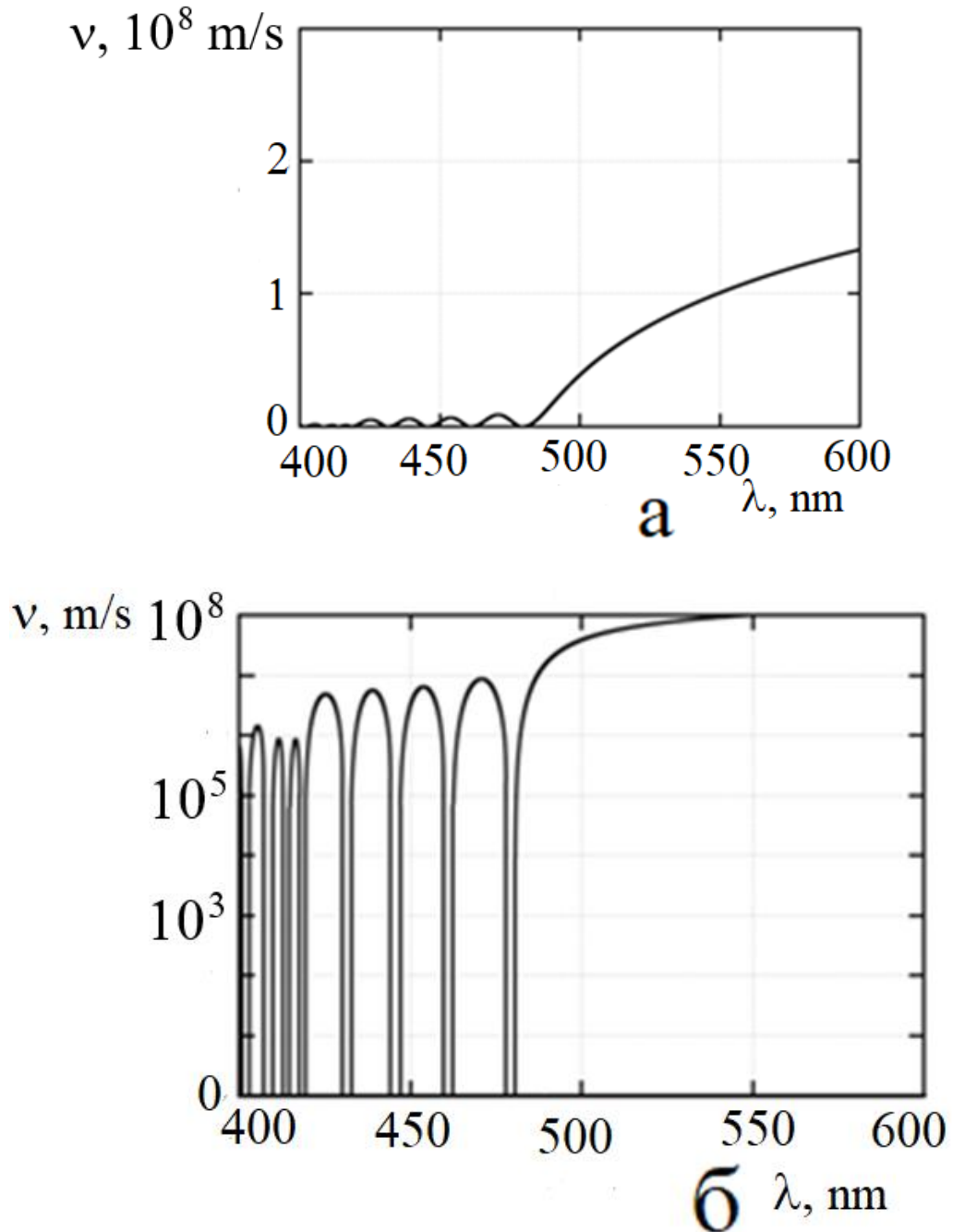


Рис.1.5. Дисперсия скорости световой группы в уранилацетате натрия рассчитана по формуле (7) [31]

Формула (1.9) позволяет рассчитать эффективные массы поляритонов: $m_{ef} \approx 10^{-34}$ кг (см. Рис.1.6).

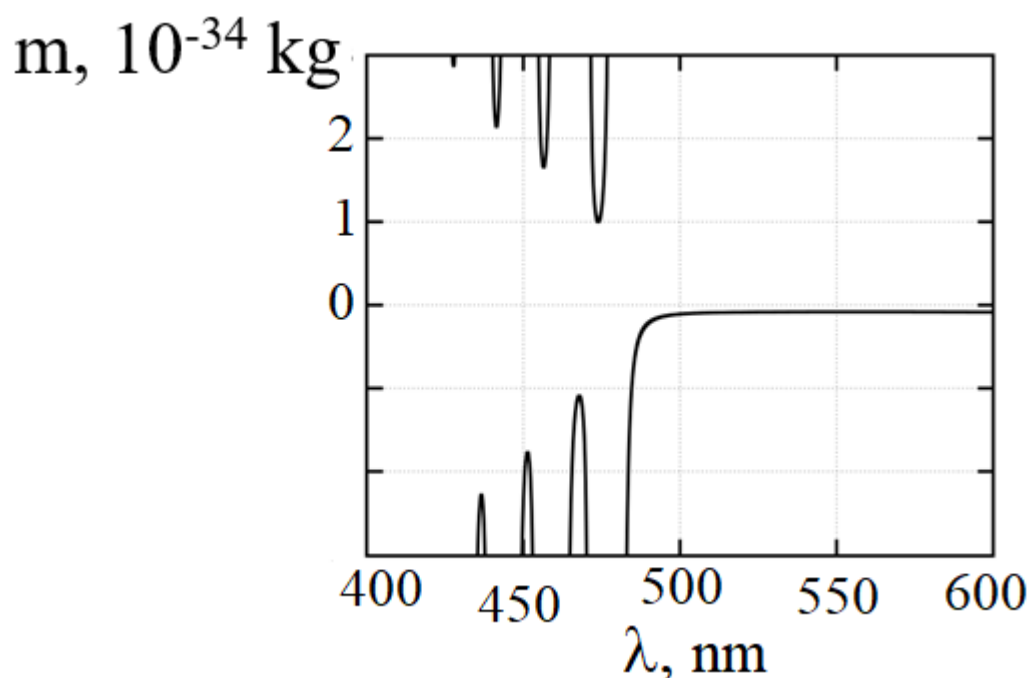


Рис.1.6. Зависимость эффективной массы поляритонов от длины волны согласно соотношению 8 для натрий уранилацетате [31]

Таким образом, в спектрах пропускания и поглощения ураниловых соединений имеется очень много полос. При этом вблизи частот резонансного поглощения групповая скорость поляритонных волн аномально падает, т.е. происходит эффективная остановка света. В результате должна аномально повыситься эффективность процессов взаимодействия света с веществом.

1.4 К теории дисперсии электромагнитных волн в фотонных кристаллах.

Первые попытки создания теории спектров фотонных кристаллов (ФК) были сделаны для микроволновой области в работе [44]. В этой работе была развита теория запрещенных фотонных зон для описания свойств материала с гранцентрированной кубической решеткой. Авторы работы [44] предложили также метод изготовления фотонных структур, соответствующих микроволновой области спектра, и провели измерения спектрального положения запрещенной зоны в созданных материалах. В соответствии с предсказаниями теории, энергетическая щель в кристалле находилась в гигагерцовом диапазоне частот

(13-15 ГГц). Как выяснилось, результаты численных расчетов на основе векторной модели электромагнитного поля противоречили эксперименту. В работе [45] показано, что такая модель не предсказывает существование запрещенной зоны в кристаллах с ГЦК-решеткой. В лучшем случае, удастся установить присутствие провала в плотности фотонных состояний [46]. В работе [47] предлагается метод конструирования ГЦК-решетки ФК из несферических частиц. Пластика материала покрывается маской, образованной треугольным массивом отверстий, просверленных под углом $35,26^\circ$ к нормали и рассредоточенных на 120° по отношению к азимуту. Результирующее пересечение отверстий под поверхностью пластики воспроизводит полностью трехмерную кубическую гранецентрированную структуру. Сверление может быть осуществлено либо реальным микросверлением, либо реактивным ионным травлением, что создаст ГЦК-структуру в оптической области длин волн. Такой кристалл получил название яблоновита. В том же 1991 году было осуществлено первое моделирование двумерных структур [48], а затем и квадратных, треугольных, шестиугольных решеток [49]. Первые практические реализации двумерных структур со щелью в микроволновом диапазоне относятся к 1991-1992 гг. В работах [50] и [51] впервые были осуществлены экспериментальные исследования двумерных микроволновых фотонных кристаллов. Предложенный в [52] метод синтеза ФК на основе яблоновита был развит в [53], где на основе трехцилиндрической структуры был создан кристалл с микроволновой запрещенной зоной, а также в [54], где была получена щель в ближнем ИК-диапазоне для инверсной структуры яблоновита. Из сказанного выше следует, что ФК, представляют собой объекты, интересные прежде всего своими применениями в различных областях. Поэтому важной задачей является синтез ФК в лаборатории. С помощью современных технологий, создание как одномерных, так и двумерных фотонно-кристаллических представляется вполне осуществимым. В настоящее время с использованием ФК создаются новые оптические устройства: оптические фильтры, селективные зеркала и резонаторы. Фотонные кристаллы представляют также большой интерес для

телекоммуникаций [55]. В частности, это относится к одномерным ФК, на основе которых можно построить новые оптические волокна. Эксперименты показали, что такого рода конструкции имеют большой коэффициент полезного действия и дают возможность передавать значительно большую мощность, чем обычные волокна. Что касается трёхмерных фотонно-кристаллических структур, то соответствующая теория рассеяния для фотонов на подобных решётках начала развиваться с рентгеновского диапазона длин волн. Особенность запрещённых зон для случая рентгеновского спектра состоит в том, что их ширина невелика. Поэтому практически невозможно реализовать полную запрещённую зону. Это можно объяснить тем, что ФК диэлектрическая проницаемость изменяется на небольшую величину. Впервые полная фотонная запрещённая зона была получена эмпирически при исследовании искусственной структуры с гранцентрированной решёткой в микроволновом диапазоне длин волн. Большие сложности в создании таких ФК возникают, когда длина волны, соответствующая запрещённой зоне которых приближается к диапазону видимого света. Примером ФК, с полной запрещённой зоной являются искусственные опалы, при этом область запрещённой зоны находится в спектре собственных электромагнитных возбуждений. Оправданным является использование ФК в качестве элементов квантовых компьютеров. Однако, здесь можно столкнуться с проблемой декогеренции, когда распад когерентности состояний происходит быстрее, чем требуется для вычисления, т.е. для того, чтобы уйти от этой проблемы нужно найти изолированную от окружения квантовую систему. Примером такой изолированной системы является трёхмерный ФК, идеально запирающий фотоны определённого диапазона спектра частот внутри кристалла. Изоляция в данном случае очень велика. При взаимодействии определённого атома с фотонами должно наблюдаться генерирование монохроматического излучения, а также замораживание спонтанного распада. Необходимо также отметить, что фотонные кристаллы открывают новые перспективы в исследовании нелинейных оптических эффектов. Например, линейные волны, частоты которых лежат в диапазоне запрещённой зоны данного ФК не могут распространяться в нём,

однако волны нелинейные, частоты которых также попадают в диапазон запрещённой зоны для этого же кристалла имеют возможность распространения в кристалле. [55, 56]. Управляя дисперсией и фазовой самомодуляцией фотонно-кристаллических структур, имеющих запрещённую зону посредством ФК с кубической оптической нелинейностью можно получить лазерные импульсы с длительностью, которая соответствует нескольким периодам оптического поля. Процесс образования запрещённых зон в ФК имеет ту же самую природу, что и явления процесса образования в диэлектриках или полупроводниковых материалах. Этот механизм можно объяснить распространением волны в среде, в которой присутствует периодическое поле. Поэтому, теория распространения волн в фотонно-кристаллических структурах имеет аналогию с квантовой теорией электронов в кристаллах, таким образом, позволяя прибегать к таким понятиям как блоховские волны, зоны Бриллюэна, обратная решётка. Интересен также случай, когда фотонная запрещённая зона перекрывает запрещённую зону электрона. В таком случае начинают проявляться квантовые свойства ФК. Что касается времени жизни возбуждённого атома, то оно существенно увеличивается. У фотоннокристаллических одномерных структур есть особенность: повышение эффективности преобразования излучения во вторую оптическую гармонику [52-54]. В работах [57-58] был установлен тот факт, что эффективность изменения во вторую гармонику может быть повышена в случае, когда длины волн полей располагаются рядом с областями селективного отражения ФК. При наличии определённых сред в фотонном кристалле, наблюдаются дополнительные пики в спектрах интенсивности – вторая и третья оптические гармоники. Если сравнивать с другими применениями фотонных кристаллов, распространению таких нелинейных волн в ФК уделялось не так много внимания. Сильная зависимость направления луча от длины волны была обнаружена при исследовании образцов фотонных кремниевых кристаллов [19]. При этом даже при вариации длины волны падающего излучения на малую величину (порядка 1%), преломлённый луч отклоняется на существенный угол (50 градусов). Заметим, что в обычных кристаллах преломлённый луч почти не изменяет свою

траекторию. Поэтому, если сравнивать угловую дисперсию в обычной призме или решётке с угловой дисперсией в фотонном кристалле, то последняя на два порядка больше. Такая сильная зависимость направления отражённого луча от угла падения, включая отрицательные показатели преломления, находит своё объяснение в [60]. Известны также примеры ФК, характеризующиеся отрицательными показателями преломления [61-62]. Особенностью таких кристаллов является необычность некоторых основных оптических явлений. Например, при прохождении луча в кристалл из вакуума наблюдается преломление луча в сторону противоположную отклонению в обычном случае, т.е. луч падающий и луч преломлённый лежат с одной стороны от перпендикуляра к поверхности. Это явление можно полностью описать, если показатель преломления в законе Снеллиуса считать отрицательным. Очень важно в некоторых применениях ФК иметь возможность регулировать параметры запрещённой зоны с помощью электрооптических эффектов. Таким образом, можно реализовать управление прохождением сигналов через совокупность оптических связей. Конечно, одна из главных особенностей фотонных кристаллов состоит в наличии в них пор. Наличие пор позволяют заполнять ФК различными материалами, влияющим на параметры запрещённой зоны ФК. Регулирование параметров стоп-зон ФК может быть произведено путём управления анизотропией заполняющих ФК электрооптических материалов. Высокая чувствительность к внешнему полю и анизотропия диэлектрической проницаемости являются свойствами жидких кристаллов. В работе [63] была показана возможность перестройки спектра возбуждений одномерного ФК, одна из подрешёток которого являлась слоем жидкого кристалла. Что касается двумерных ФК с включением нематического жидкого кристалла, то их физические свойства исследовались в работе [64]. В этих работах показано, что параметры фотонной запрещённой зоны изменяются при внедрении нематического жидкого кристалла в фотонно-кристаллическую матрицу, а также вблизи перехода нематического жидкого кристалла в изотропное состояние. Исследования трёхмерных ФК, состоящих из капсул, содержащих жидкие

кристаллы, показали, что при изменении направления внешнего электрического поля можно включать или отключать запрещённую зону фотонного кристалла. Наиболее простым примером одномерного ФК является слоистая среда, которая состоит из чередующихся веществ с разными показателями преломления. Такие материалы представляют интерес при исследовании поверхностных возбуждений, имеющие значимость в физике поверхности из-за чувствительности их характеристик к поверхностным свойствам твёрдых тел. Спектр объёмных и поверхностных волн перестраивается существенно при изменении директора нематического жидкого кристалла. Этот результат подтверждён экспериментом, в котором для микроволновой области частот реализован жидкокристаллический переключатель, состоящий из слоёв нематического жидкого кристалла и слоя алюминия [46]. В этой работе были зарегистрированы несколько резонансных частот пропускания для микроволн, падающих на одномерный ФК при наличии электрического поля, которое направлено перпендикулярно к слоям кристалла. Эти резонансы появляются путём возбуждения поверхностных плазмонов. Таким образом, можно управлять положением резонансных частот путём изменения напряжения, приложенного к диэлектрическим слоям. Основным свойством ФК является также локализация электромагнитного поля в дефектных модах. Подобные эффекты исследовались ранее на основе исследования дисперсионных кривых ФК, которые позволяют судить о спектре пропускания фотонно-кристаллических структур. Другим путём исследования эффектов локализации является решение системы дифференциальных уравнений Максвелла с помощью численных методов. Таким образом, интерес представляет исследование управления положением дефектных мод, а также управление свойствами электромагнитного поля, локализованного в модах одномерного фотонного кристалла, дефектный слой которого представляет собой нематический жидкий кристалл. Образцы ФК с дефектом решётки обладает той особенностью, что дают возможность управлять поляризацией излучаемого света, прошедшего через эти образцы. В работе [35] показано, что при вращении ФК на угол Θ можно

регулировать длины волн λ_m стоп-зон в соответствии с известным соотношением Брэгга:

$$2a \sin(\theta) = \lambda_m \quad (1.12)$$

В одномерном ФК слоистая среда состоит из двух чередующихся слоев: №1 и №2. Каждый слой имеет свою толщину (a_i) и показатель преломления (n_i). А для одномерного фотонного кристалла закон дисперсии равен [36]

$$\cos(ka) = \cos(k_1 a_1) \cos(k_2 a_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin(k_1 a_1) \sin(k_2 a_2) \quad (1.13)$$

В случае глобулярного фотонного кристалла (ГФК), созданного на основе искусственного опала [37], в направлении (111) закон дисперсии может быть представлен в виде:

$$k(\omega) = \frac{1}{D \sqrt{\frac{2}{3}}} \arccos \left(\cos \left(\frac{\omega}{c} n_1(\omega) (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \cos \left(\frac{\omega}{c} n_2(\omega) \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} + \frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)} \right) \left(\sin \left(\frac{\omega}{c} n_1(\omega) (1 - \eta) D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \sin \left(\frac{\omega}{c} n_2(\omega) \eta D \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right) \quad (1.14)$$

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 $c=3 \cdot 10^8$ м/с-скорость света в вакууме.

1.5. Расчёт дисперсионных зависимостей электромагнитных волн в ГФК, заполненном ураниацетатом.

В работе [31] были выполнены расчёты дисперсионных зависимостей электромагнитных волн в глобулярном фотонном кристалле, заполненном уранилацетатом. Результаты моделирования закона дисперсии электромагнитных волн по формуле (1.13) приведены на Рис. 1.7. Из этого рисунка видно, что реализуется аномальное увеличение плотности мод на границе поглощения уранила за счет фотонной кристаллической решетки.

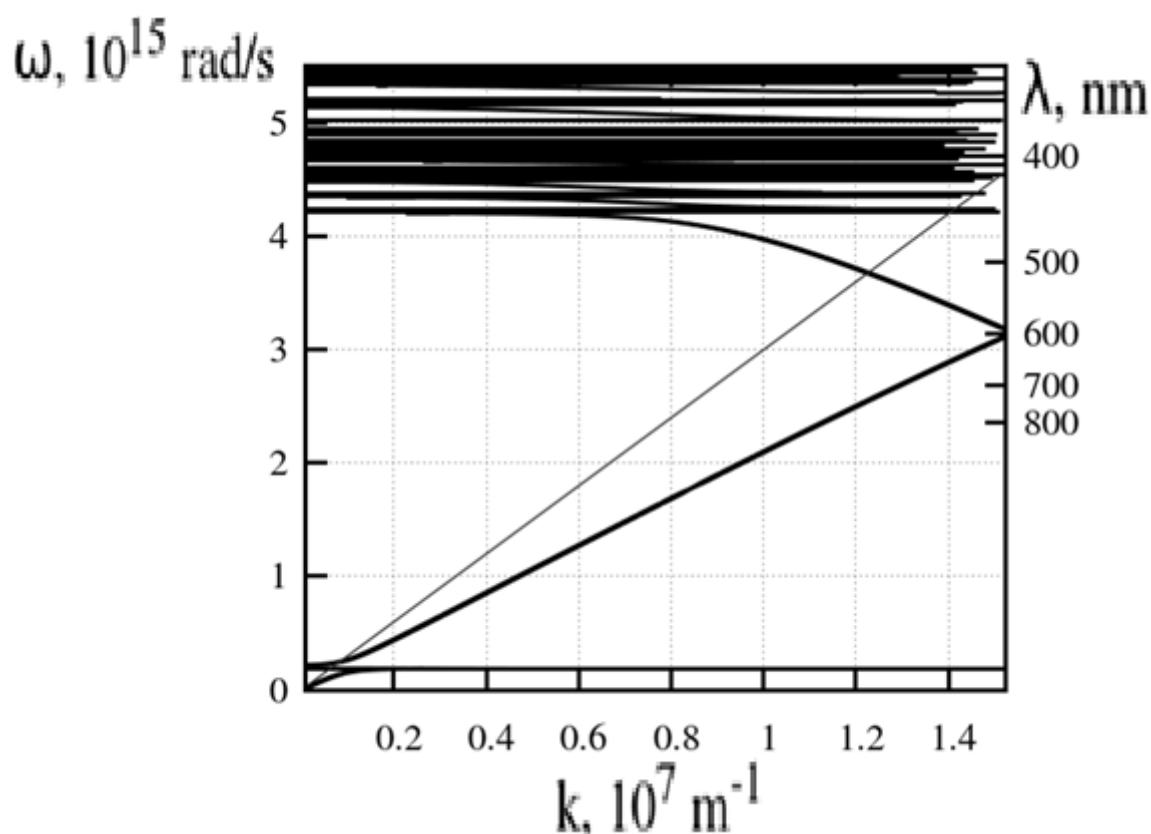


Рис.1.7. Закон дисперсии $\omega = \omega(k)$ для глобулярного фотонного кристалла на искусственном опале с диаметром кварцквых глобул $D=250$ нм, заполненного уранилацетатом натрия [31]

Спектральные зависимости групповой скорости $V(\lambda)$ распространения электромагнитных волн представлены на Рис. 1.8. 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

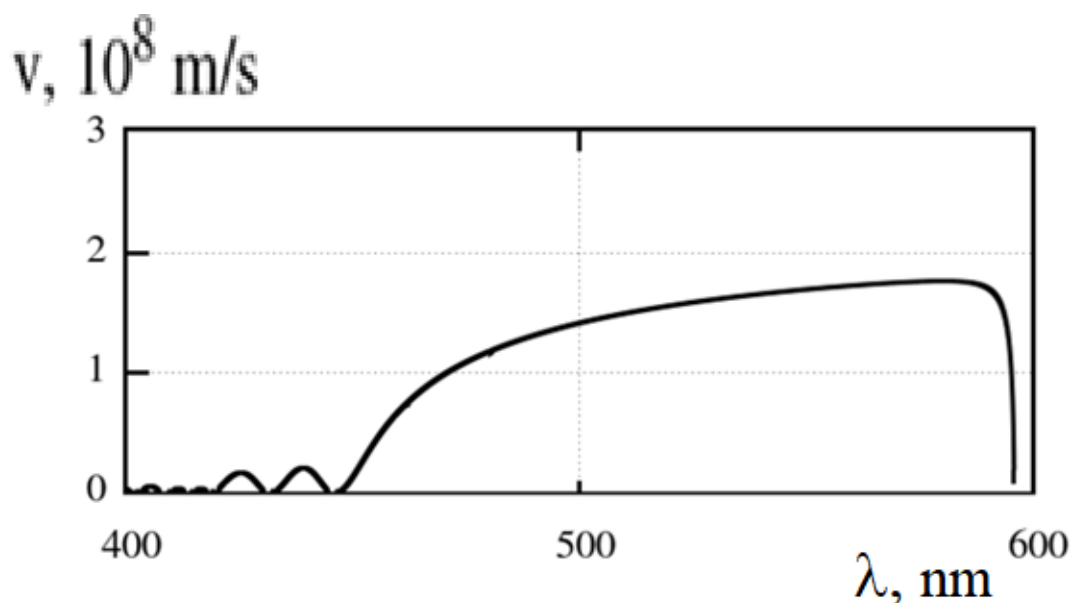


Рис.1.8. Дисперсия групповой скорости $V(\lambda)$ поляритонов в глобулярном фотонном кристалле, заполненном уранилацетатом натрия. Диаметр глобул кристалла составляет $D=250$ нм [31]

1.6. Экспериментальные данные об оптических свойства ураниловых соединений.

Остановимся на известных в литературе оптических свойствах простейшей ураниловой структуры: UO_2 . Этот материал является полупроводником с фазовым переходом первого рода. Фазовый переход в антиферромагнитное состояние происходит при 31°K . Магнитные свойства обсуждаемого кристалла связаны с заполнением $5f$ -состояний в актиноидном ряду. Несмотря на то, что физический, а также прикладной интерес к UO_2 привлекал многих ученых на протяжении более чем двух десятилетий, известно очень мало о его электронной структуре. Только в 1974 году [39] показали, что наиболее высокие занятые квантовые состояния имеют преимущественно $5f$ -характер. Для получения информации как о занятых, так и о свободных состояниях оптическая была использована оптическая спектроскопия. Большинство предшествующих измерений оптических свойств UO_2 , были выполнены в диапазоне нескольких электронвольт [40, 41]. Единственной работой, в которой были выполнены оптические измерения при энергиях, превышающих 6 эВ, является статья [42]. Эти авторы измерили

отражательную способность UO_2 до энергий 10 эВ, а также участок в области 20 эВ. Авторами была рассчитана дисперсия диэлектрической проницаемости, на основе которой были сделаны оценки значений энергетических уровней. В этой же работе впервые были получены данные по отражательной способности монокристаллов UO_2 до 13 эВ. Измерения показали, что пик отражательной способности, начинающийся при 10 эВ, достигает максимума около 12 эВ. Высокая отражательная способность в этом кристалле наблюдалась также вблизи 6 эВ. Анализ комплексной диэлектрической проницаемости позволил восстановить схему энергетических уровней в обсуждаемом кристалле. Полученный результат согласуется с выводами работы [39] и теоретическим анализом, приведенном в работе [43]. Для измерений использовались два ориентированных ([111] и [110]) монокристалла UO_2 с постоянной кристаллической решётки $a=5.470 \text{ \AA}$). Измерения были выполнены в направлении отражения, близком к нормальному, с использованием трех различных спектрометров. Коэффициент поглощения может быть измерен в диапазоне 0,1-2,1 эВ и составлял $K \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. На Рис. 1.9 приведен полученный в работе [38] спектр отражения монокристалла UO_2 в области основного поглощения, измеренный при комнатной температуре на отожженном монокристалле в направлении [111]. Выше 0,077 эВ коэффициент отражения увеличивался от нуля до 15% до 1 эВ. Край поглощения соответствует энергии 2 эВ. За первым максимумом при 2,6 эВ следуют пики отражения при 5,5, 8 и 11,7 эВ.

Как видно из Рис.1.9, коэффициент отражения сильно падает в диапазоне измерений 12-13 эВ. Закон экстраполяции $1/\omega^2$ был использован для анализа кривых Крамерса-Кронига вплоть до энергий 42 эВ. На Рис. 1.10 показаны действительная и мнимая части диэлектрической функции ϵ_1 и ϵ_2 соответственно, вычисленные по спектру отражения.

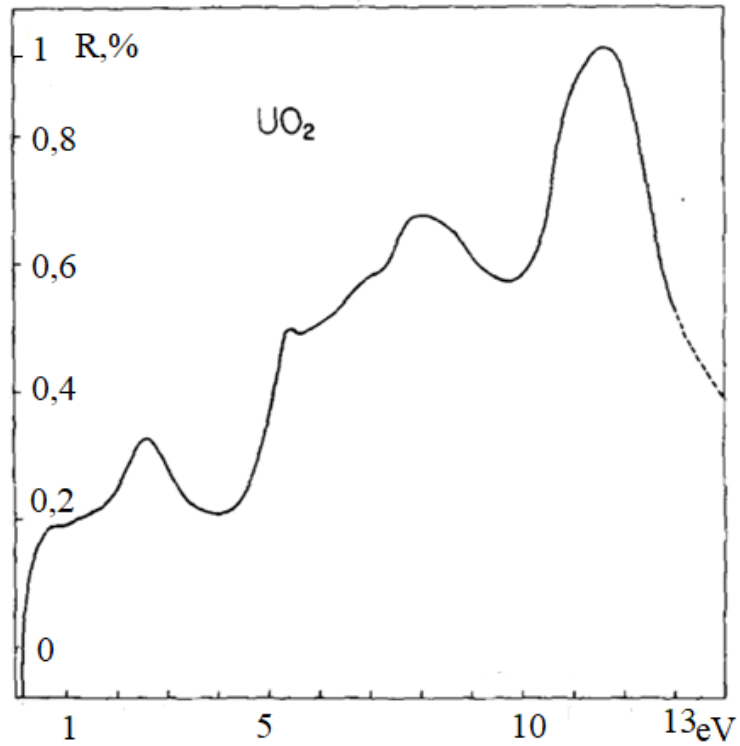


Рис.1.9. Отражательная способность R в относительных единицах ураниловой группы UO_2 для направления, близкого к нормальному, от поверхности (111) при $300^\circ K$ [38]

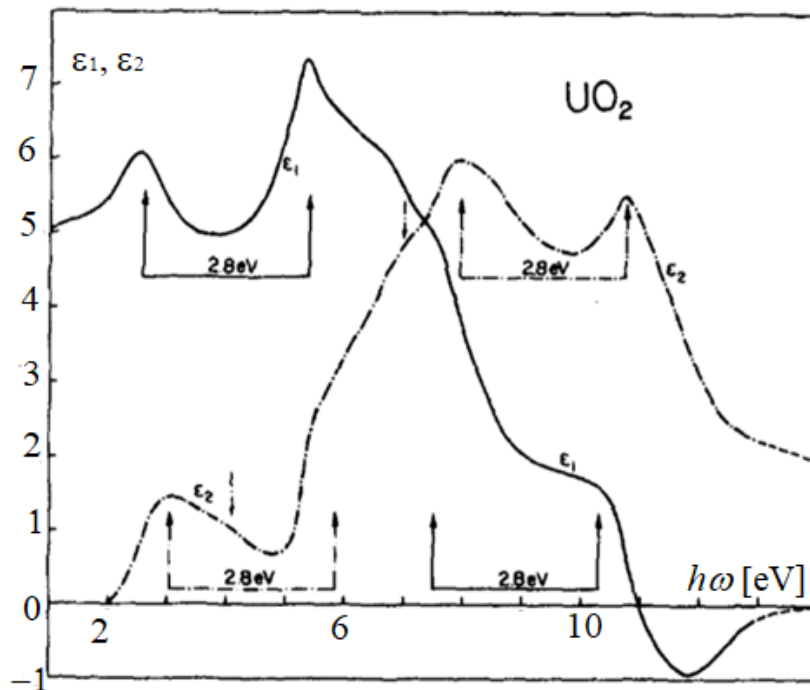


Рис.1.10. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической функции UO_2 при $300^\circ K$ [38].

Глава 2. Методика эксперимента.

2.1. Образцы для исследований

В работе для исследований были выбраны ураниловые соединения, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Описание образцов для исследования.

№	Наименование	Химическая формула	Агрегатное состояние	Примечания.
1	Опаловые матрицы	SiO ₂	Твердое	Трёхмерный фотонный кристалл
2	Уранилацетат	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	Твердое	Кристаллический порошок
3	Натрий уранилацетат	NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₃	Твердое	Кристаллический порошок
4	Уранил хлорид	UO ₂ Cl ₂	Жидкое	Водный раствор
5	Ураниловое стекло	SiO ₂ - UO ₂	Твердое	Плоскопараллельная пластина
6	Фотонное стекло	SiO ₂ - UO ₂ (NO ₃) ₂	Твердое	Наноглобулы SiO ₂ близких размеров, пропитанные водным раствором UO ₂ (NO ₃) ₂
7	Нитрат уранила	UO ₂ (NO ₃) ₂	Жидкое	Водный раствор
8	Рубидий уранилацетат	RbUO ₂ (CH ₃ COO) ₃	Твердое	Порошок
9	Цезий уранилацетат	CsUO ₂ (CH ₃ COO) ₃	Твердое	Порошок

В частности, в качестве исследуемых образцов использовались поликристаллы натрия уранилацетата и уранилацетата 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 UO₂ расположены вдоль оси C₃ точечной группы симметрии кристалла. Кристалл уранилацетата относится к орторомбической точечной группе симметрии D_{4h} [4]. Изучались также закономерности спектров ФЛ водного раствора уранилхлорида UO₂Cl₂. В

качестве образцов для исследования использовались опаловые матрицы, состоящие из плотноупакованных глобул кремнезёма диаметром 200–400 нм.

2.2 Схемы экспериментальных установок для регистрации спектров КР

Спектры КР кристалла натрий уранилацетата регистрировались с помощью микрозондового спектрометра типа FSD 10. Возбуждение производилось с помощью непрерывного лазера с длиной волны 785 нм и средней мощностью 300 мВт. Разрешение спектров составляло 1 см^{-1} . Чувствительность установки позволяла исследовать образцы массой в сотую долю микрограмма. Схема экспериментальной установки изображена на Рис.2.1. Излучение от лазера 1 с длиной волны 785 нм с помощью кварцевых световодов проходило через интерференционный фильтр 5, фокусировалось с помощью собирающей линзы 3 на исследуемый образец 7. Рассеянное излучение попадало на интерференционный фильтр, который пропускал лазерное излучение с длиной волны 785 нм и отражал длинноволновое излучение.

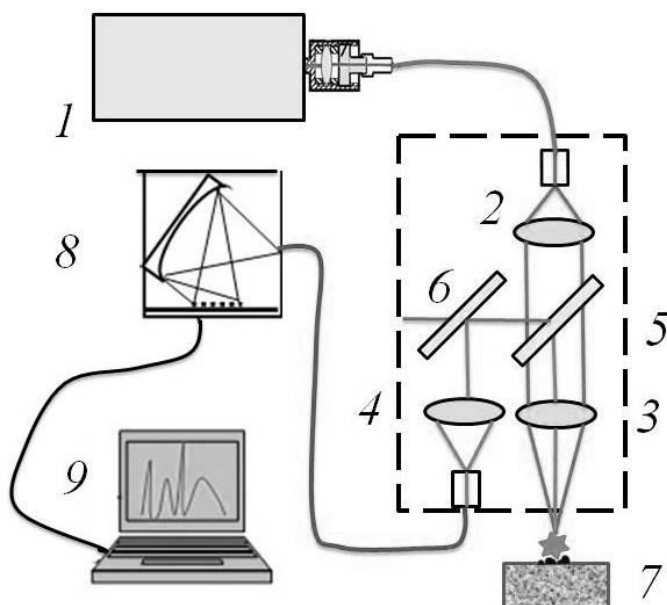


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров комбинационного рассеяния; 1 – лазер с длиной волны 785 нм, 2-4 – собирающие линзы, 5-6 – интерференционные фильтры, 7 – исследуемый образец, 8 – спектрометр, 9 – компьютер.

При помощи такого же интерференционного фильтра 6 и линзы 4 рассеянное излучение попадало в спектрометр 8 и затем анализировалось с помощью ПО на компьютере 9.

2.3. Схемы экспериментальных установок для регистрации ФЛ

Спектры фотолюминесценции кристалла натрий уранил ацетата регистрировались по схеме «на отражение» (см. Рис.2.2) и возбуждались квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами с длинами волн 369 (3.36 эВ), 385 (3.24 эВ), 410 (3.02 эВ) и 466 нм (2.64 эВ). Кроме того, использовался непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны 442 нм (2.82 эВ) и твердотельный неодимовый импульсно-периодический лазер YAG:Nd³⁺ (четвертая гармоника) с длиной волны излучения 266 нм (4.71 эВ) и энергией в импульсах 50 мкДж, следующих с частотой 3 кГц при длительности импульса 3 нс.

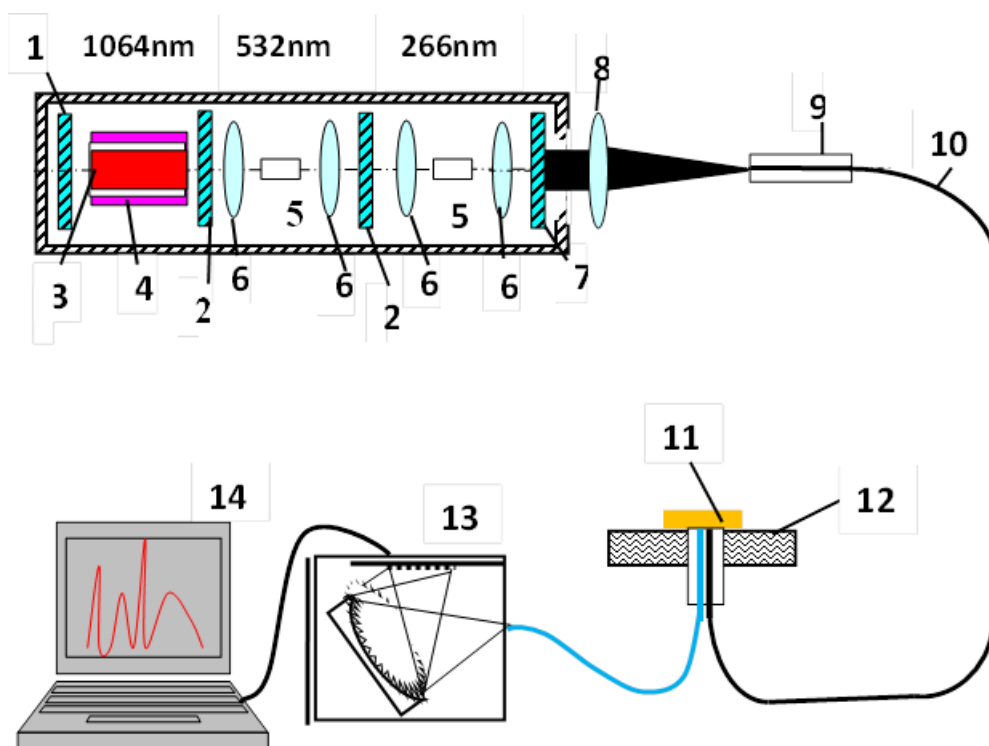


Рис. 2.2. Схема экспериментальной установки для исследования спектров ФЛ при геометрии «на отражение» с использованием четвертой гармоники лазера ($\lambda=266$ нм); 1,2, 7 – зеркала; 3 – активный элемент лазера; 4 – отражатель; 5 – нелинейно-оптический кристалл; 6, 8 – линзы; 9-зонд; 10 – световоды; 11 – исследуемый образец; 12 – тефлоновое кольцо; 13 – спектрометр; 14 – компьютер.

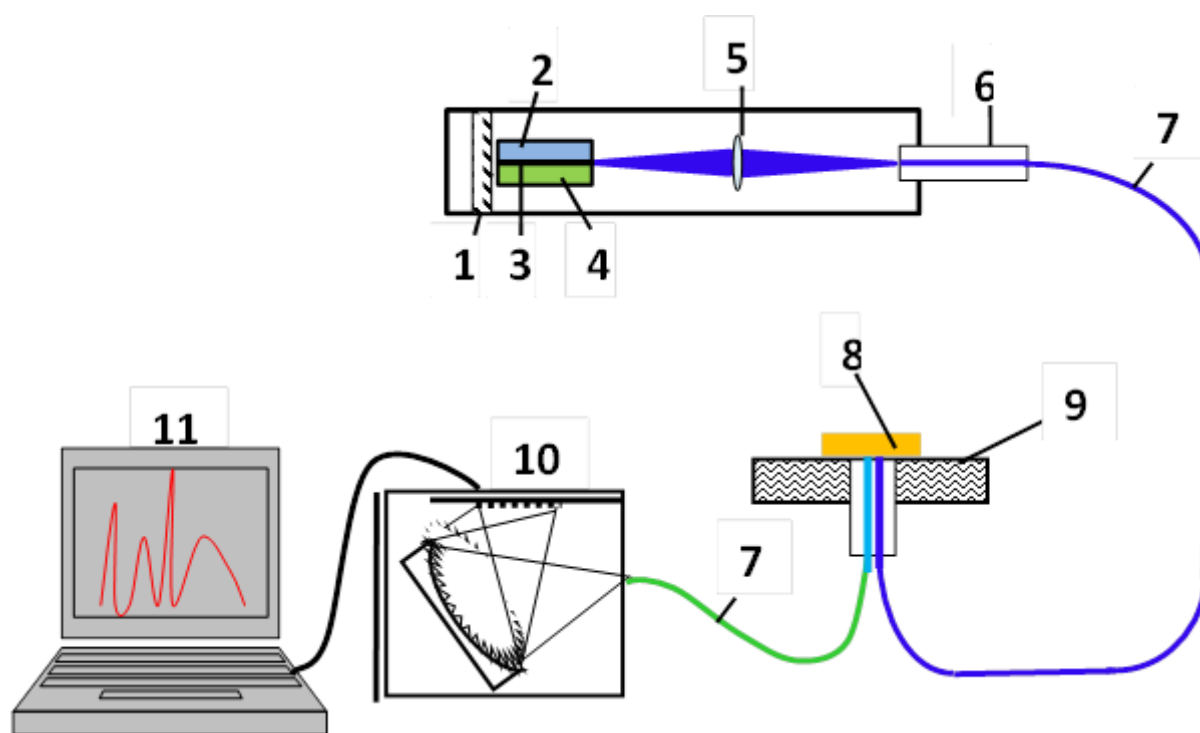


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотолюминесценции при геометрии «на отражение» с использованием светодиодов; 1 – непрозрачное зеркало, 2-4 – светодиод; 5 – линза; 6-зонд; 7 – световод; 8 – исследуемый образец; 9 – тефлоновое кольцо; 10 – мини-спектрометр; 11 – компьютер.

Схемы используемых экспериментальных установок представлены на Рис. 2.2 и 2.3. Установки состоят из следующих элементов: источников возбуждающего излучения, кварцевых световодов, предметного столика с исследуемым образцом, спектрометр, компьютер. 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. Фотолюминесценция, возникающая в кристалле в схеме «на отражение», попадала в другой световод и регистрировалась цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру [4, 65-66]. 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 натрий 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 [12, 13] иона уранила.

Как выяснилось из экспериментов, регистрация спектров ФЛ оказалась возможной для небольших объёмов ураниловых соединений: до 10⁻¹⁰ см³. Минимальные экспозиции при регистрации спектров составляли 10⁻³с.

Исследования спектров ФЛ проводились при комнатной (300 К) и азотной (78К) температурах. Использовались экспериментальные установки [67], представленные на Рис.2.4,а,б, соответствующие двум геометриям. В схеме «на отражение» (Рис. 2.4,а) излучение по кварцевому световоду (2) диаметром 100 мкм направлялось на поверхность водного раствора уранилхлорида в направлении близком к нормальному. ФЛ, возникающая в водном растворе уранилхлорида, попадала в другой световод (5). Возбуждение ФЛ осуществлялось квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами (1) с длинами волн 369 nm (3.36 eV), 385 nm (3.24 eV), 410 nm (3.02 eV). Спектр источников оптического возбуждения попадал в полосы сильного поглощения иона уранила [68] с частотами: 27000 см⁻¹ (370 nm), 26000 см⁻¹ (384 nm), 24400 см⁻¹ (410 nm). Возбуждающее излучение вследствие сильного поглощения водного раствора уранилхлорида проникало на небольшую глубину образца порядка длины волны ~10⁻⁵ см; при этом площадь освещаемой возбуждающим излучением поверхности

образца составляла $\sim 10^{-4}$ см². Таким образом, объем люминесцирующего вещества составлял $\sim 10^{-9}$ см³. В схеме установки «на пропускание» (Рис. 2.4,б) в качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер (1) с длиной волны генерации $\lambda=448$ нм, работающий в непрерывном режиме. Длина волны лазерного излучения также попадала в область сильного поглощения уранила: $\lambda=449$ нм; $(1/\lambda)=22250$ см⁻¹. Спектры ФЛ регистрировались цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру (см. Рис. 2.4,а,б). Спектральная область используемого спектрометра составляла 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Экспозиции при регистрации спектров варьировались в диапазоне 0,1 – 128 мс.

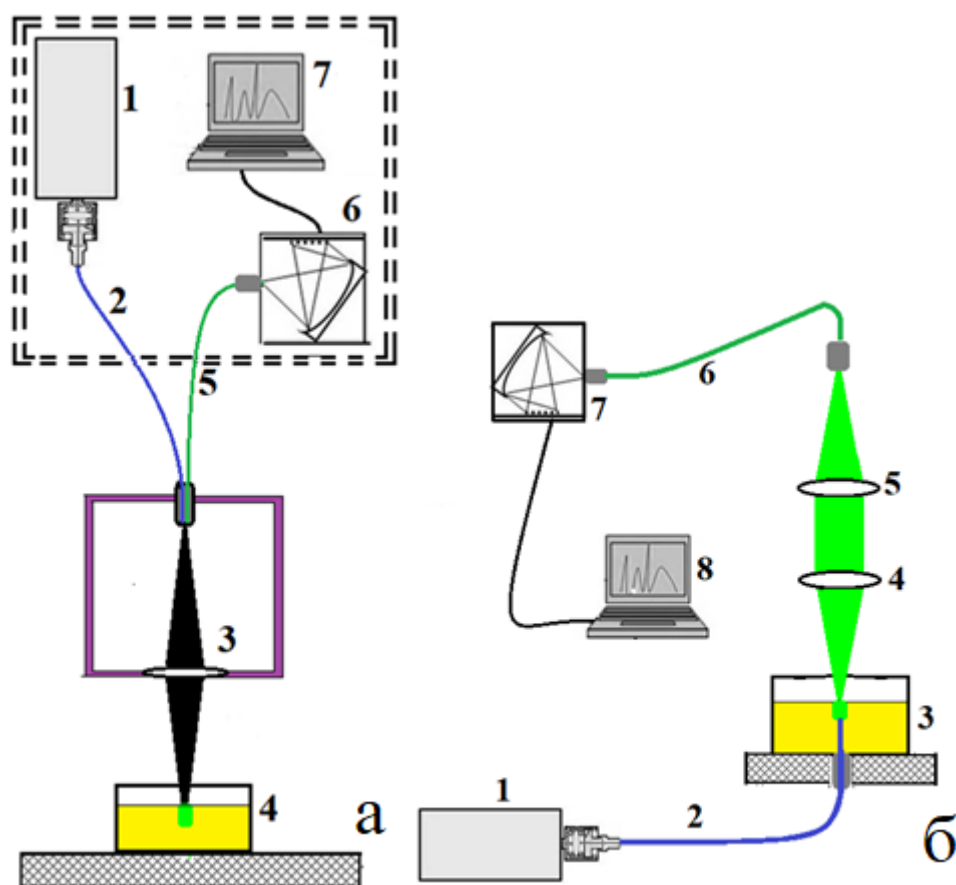


Рис. 2.4. Экспериментальная установка для возбуждения ФЛ в водном растворе уранилхлорида; а: схема «на отражение», 1 – источник оптического возбуждения, 2,5 – кварцевые волноводы, 3 – собирающая линза, 4 – кювета с исследуемым образцом, 6 - спектрометр, 7 – компьютер; б: схема «на пропускание», 1 – лазер, 2,6 – кварцевые световоды, 3 – образец, 4,5 – собирающие линзы, 7 – спектрометр, 8 – компьютер.

2.4 Схемы экспериментальных установок для анализа спектров ФК

Исследование оптических свойств пористых фотонных кристаллов проводилось на экспериментальной установке, схема которой приведена на Рис. 2.5. Образец фотонного кристалла (4) размещался на тефлоновой пластине (2) перпендикулярно направлению [111]. Свет от источника опорного излучения (светодиода или галогенной лампы) (1) по оптоволокну подавался на входной канал двухжильного световода (3). После отражения от поверхности (111) фотонного кристалла по другому оптоволоконному каналу излучение

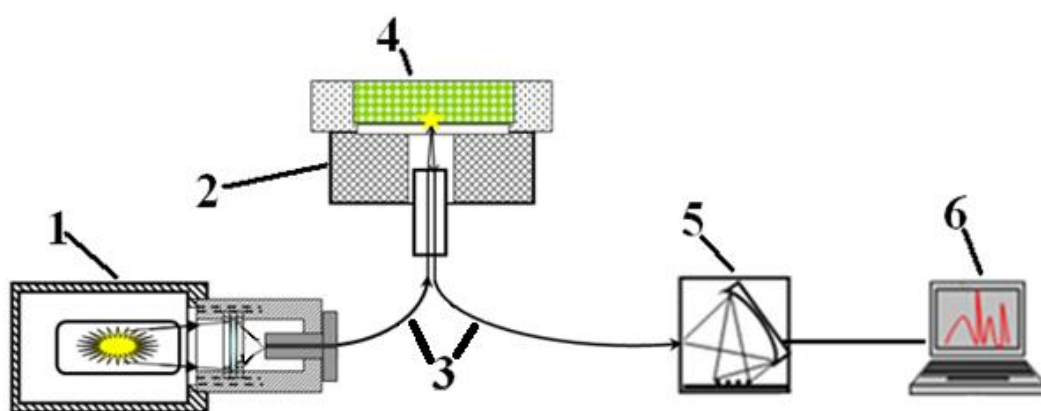


Рис. 2.5: Схема экспериментальной установки для получения спектров отражения от широкополосных и квазимонохроматических источников излучения. Цифрами обозначены: 1 – галогенная лампа; 2 – тефлоновая пластина; 3 – световоды; 4 – опал; 5 – спектрометр; 6 – компьютер.

поступало на вход цифрового спектрометра (5), подключенного к компьютеру (6). Зарегистрированные спектры посредством специального программного обеспечения переводились в табличную форму и заносились в базу данных для последующего хранения и обработки. Для выделения сигнала использовались специальные алгоритмы фильтрации шумов, основанные на нелинейной аппроксимации данных.

Исследования спектров ФЛ при температуре кипения жидкого азота проводились на установке, принципиальная схема которой приведена на Рис.2.6. Здесь представлена схема экспериментальной установки, созданной для анализа спектров вторичного излучения в искусственной опаловой матрице при

использовании в качестве источника возбуждающего излучения импульсного азотного лазера. Используемый азотный лазер генерировал ультрафиолетовое излучение на длине волны 337,1 нм с частотой следования 50 Гц коротких (10нс) импульсов.

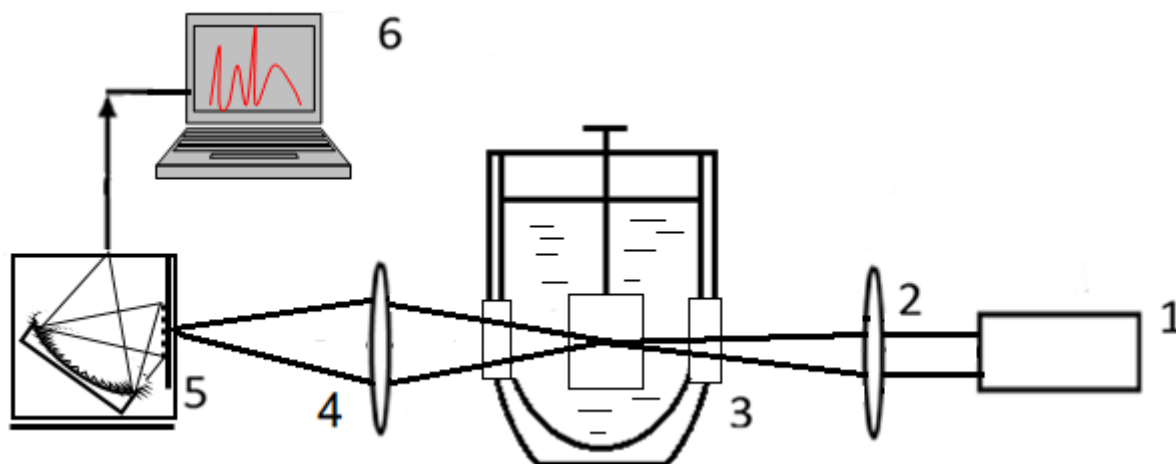


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки для возбуждения вторичного излучения импульсным азотным лазером при низких температурах: 1 - азотный лазер, 2 - фокусирующая система, 3 – вакуумный криостат с глобулярным фотонным кристаллом, 4 – собирающая линза, 5 - спектрометр, 6 – компьютер.

Излучение азотного лазера (1) через собирающую линзу (2) с фокусным расстоянием 10 см направлялось на образец, который находился в вакуумном криостате (3). Поверхность (111) образца была расположена под углом 45 градусов относительно направления луча возбуждающего излучения. Вторичное излучение наблюдалось под углом 90 градусов относительно направления луча возбуждающего излучения и собиралось линзой с фокусным расстоянием 4 см (4) на торце световода, закрепленного в специальном держателе (5). Излучение посредством волоконно-оптического кварцевого световода подводилось ко входной щели миниспектрометра FSD8 (6). Спектр регистрировался CCD-линейкой, входящей в состав миниспектрометра. Диапазон регистрируемого спектра составлял 300-800 нм при спектральном разрешении 2 нм. Криостат (3) заполнялся жидким азотом. Внутри криостата присутствовал нагреватель, позволяющий непрерывно изменять температуру, измеряемую термопарой, от

комнатной до 77 К. Для подавления линии лазера при регистрации вторичного излучения во время действия лазера использовался абсорбционный фильтр в виде стеклянной пластины, которая помещалась в пучке вторичного излучения, перед спектрометром.

2.5. Схемы экспериментальных установок для возбуждения ФЛ в фотонных кристаллах и в фотонном стекле

Исследования спектров ФЛ проводились при комнатной температуре. В работе использовались две экспериментальные установки [67, 69], представленные на Рис.2.7,а,б. В схеме «на отражение» (Рис. 2.7а) излучение по кварцевому световоду (2) диаметром 100 мкм направлялось на поверхность исследуемого образца нитрата уранила в направлении, близком к нормальному. ФЛ, возникающая в образце нитрата уранила, 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 [69] с частотами: 27000 см⁻¹ (370 нм), 26000 см⁻¹ (384 нм), 24400 см⁻¹ (410 нм). 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. По схеме «на отражение» были исследованы опаловые матрицы, содержащие в порах нитрата уранила. При этом излучение падало нормально на поверхность роста (111) (см. Рис.2.7,а).

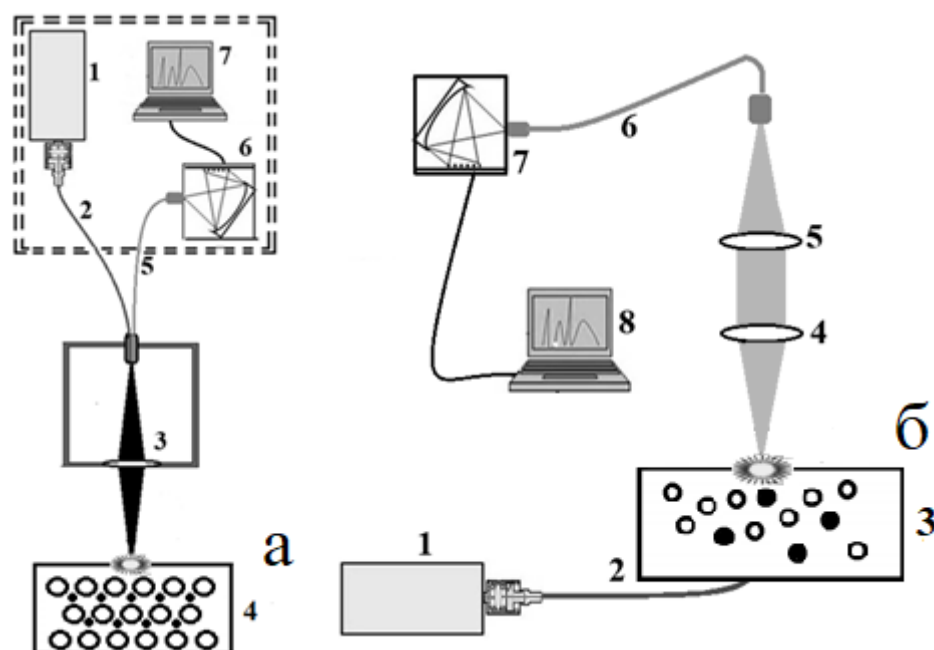


Рис. 2.7. Экспериментальная установка для возбуждения ФЛ в исследуемых образцах фотонных кристаллов; а: схема «на отражение», 1 – источник оптического возбуждения, 2,5 – кварцевые волноводы, 3 – собирающая линза, 4 – опаловая матрица, заполненная нитратом уранила, 6 – спектрометр, 7 – компьютер; б: схема «на пропускание», 1 – лазер, 2,6 – кварцевые световоды, 3 – фотонное стекло, заполненное нитратом уранила, 4,5 – собирающие линзы, 7 – спектрометр, 8 – компьютер

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 ($\sim 100 \mu\text{м}^2$) на поверхности опаловой матрицы и глубины проникновения возбуждающего излучения в фотонный кристалл ($\sim 10 \mu\text{м}$) объём освещаемой среды составлял $\sim 10^{-3} \text{ см}^3$. Таким образом, масса люминесцирующего вещества составляла $\sim 100 \text{ нг}$. При экспозиции 1 мс удавалось зарегистрировать полный спектр ФЛ от этого количества вещества. С учётом максимально возможных экспозиций на нашей установке (32 с) предельное количество уранилового соединения, доступного для анализа составляло 10-100 пг.

В схеме «на пропускание»: (см. Рис. 2.7,б) в качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер (1) с длиной волны генерации $\lambda = 453 \text{ нм}$, работающий в непрерывном режиме. Длина волны лазерного излучения также попадала в область сильного поглощения уранила: $\lambda = 449 \text{ нм}$; $(1/\lambda) = 22250 \text{ см}^{-1}$.

Спектры ФЛ регистрировались цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру (см. Рис.2.7,а,б). Спектральная область используемого спектрометра составляла 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм [67, 69]. 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.

Глава 3. Оптические свойства ураниловых соединений

3.1. Структура и свойства симметрии ураниловых органических соединений

Исследуемые образцы представляли собой микрокристаллические порошки желтого или зеленоватого цветов соединений: $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В работах [70-73] проводились кристаллоструктурные исследования этих соединений. Соответствующие пространственные группы симметрии обсуждаемых кристаллов приведены в таблице 2.

Применение методов спектроскопии КР широко используется для получения информации о молекулярной структуре различных твердотельных соединений.

Таблица 2. Пространственные группы симметрии исследуемых соединений.

№	Название соединения	Пространственная группа симметрии	Сингония	Центр инверсии
1.	$\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	D_{2h}^{15} (Pbca)	Ромбическая	Присутствует
2.	$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	T^4 (P2 ₁ 3)	Кубическая	Отсутствует
3.	$\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	C_{4h}^6 (I4 ₁ /a)	Тетрагональная	Присутствует
4.	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	D_{2h}^{12} (Pnnm)	Ромбическая	Присутствует

Важной практической задачей является регистрация спектров КР ураниловых соединений для их обнаружения в окружающей среде в связи с их эффективным использованием в промышленных целях. В ураниловых соединениях присутствуют молекулы, содержащие ион уранила $(\text{UO}_2)^+$. Изолированная группа уранила имеет четыре нормальных колебания: полносимметричное валентное колебание ν_s вдоль оси $\text{O} = \text{U} = \text{O}$, деформационное дважды вырожденное колебание ν_2 , при котором колебания атомов урана и кислорода происходят в противофазе и двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Антисимметричное колебание ν_{as} соответствует нарушению равноплечности колебаний вдоль оси уранила. Группы $(\text{UO}_2)^+$ являются близки линейным и расположены вдоль оси точечной группы симметрии исследуемых кристаллов. Уранилы образует разнообразные комплексы с органическими и неорганическими лигандами. Как показывают расчёты и результаты экспериментальных исследований, частота полносимметричной валентной моды для свободного иона уранила близка к 850 см^{-1} [13-15]. Присутствие соответствующего комбинационного сателлита в спектрах КР анализируемых веществ может служить надёжным индикатором иона уранила. Практическое использование метода спектроскопии КР-рассеяния света до последнего времени было затруднено [1, 32, 74-75] в связи с необходимостью использования громоздкого оборудования в виде двойного или тройного монохроматоров и высокочувствительного одноканального приёмника излучения - фотоумножителя [76-78]. При этом удавалось осуществлять регистрацию спектра КР при большом времени экспозиции и для достаточно большого количества исследуемого вещества. В частности, спектры КР в соединениях, содержащих диоксид урана, ранее были зарегистрированы в работе [79] при возбуждении гелий-неоновым лазером с мощностью 10 мВт. При этом использовался двойной монохроматор, обеспечивающий разрешение спектра около 2 см^{-1} . В работе [80] исследовались спектры КР некоторых поликристаллов минералов, содержащих диоксид урана, с использованием двойного монохроматора и гелий-неонового лазера с мощностью 6 мВт. В КР-спектрах,

полученных в этих работах, наблюдалось проявление самого интенсивного пика в области 840-875 см^{-1} , соответствующего полносимметричной моде иона уранила. КР-спектры водных растворов уранилацетатов были получены в работе [81] при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$). В этих спектрах отчётливо проявлялись линии с частотами 841 и 928 см^{-1} . Эти линии соответствуют симметричным и антисимметричным колебаниям ураниловой группы.

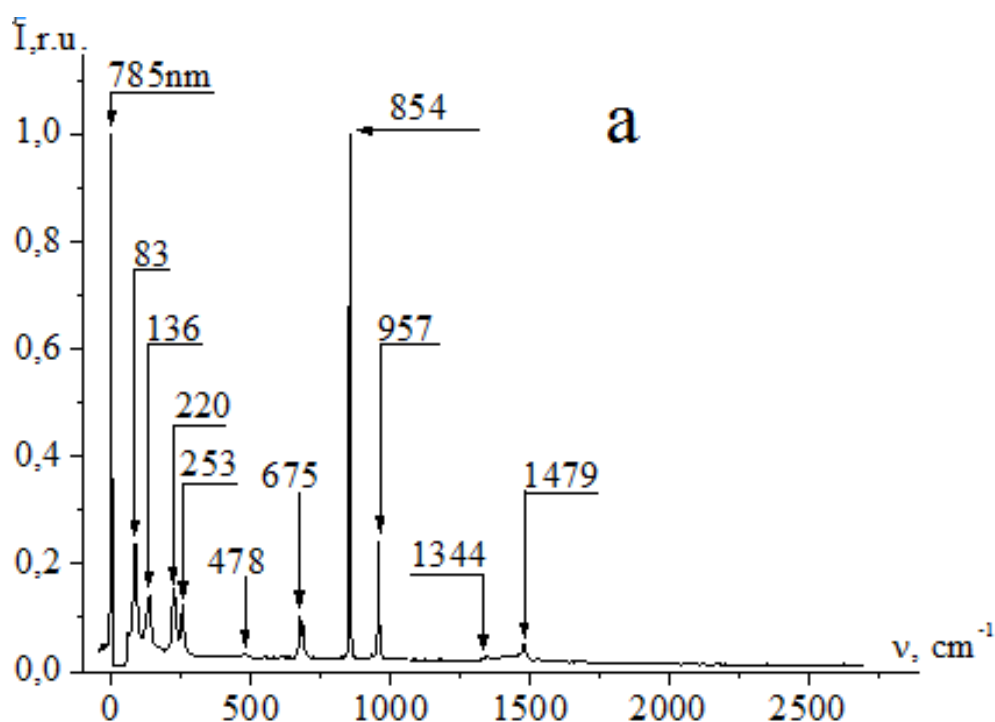
Спектры твердотельных соединений на основе уранилацетата исследовались в работах [6, 14-16]. В работе [6] был зарегистрирован спектр КР твердых кристаллов $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda=632.8 \text{ нм}$). В полученном спектре симметричным и антисимметричным колебаниям соответствовали линии на частотах 847 и 932 см^{-1} . Спектры КР твердого кристалла $\text{NaUO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3$ изучались в работе [2]. В этой работе для записи спектра использовался фотоумножитель и спектрограф; возбуждение осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda=514,5 \text{ нм}$). В этом спектре проявлялась интенсивная линия на частоте 865 см^{-1} , отнесенная к симметричным валентным колебаниям. В работе [3] 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. В работе [4] были исследованы спектры КР твердотельного кристаллогидрата уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых также проявились симметричные и антисимметричные моды с частотами 867 и 942 см^{-1} . В результате была произведена регистрации КР-спектров ряда органических ураниловых соединений (см. табл.1).

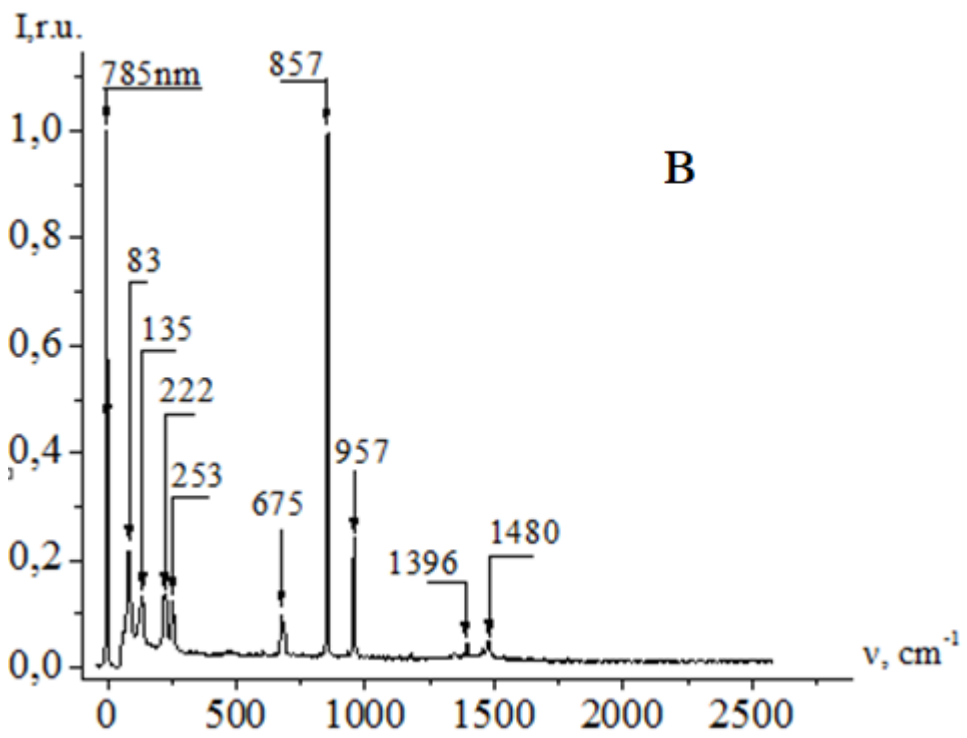
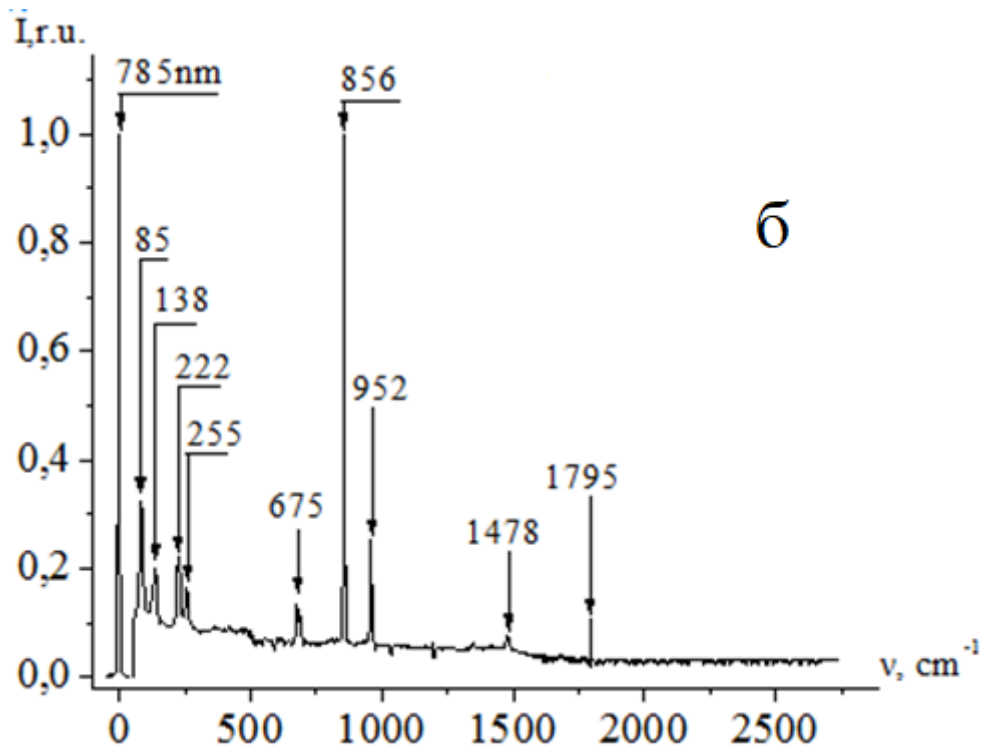
3.2 Результаты исследований спектров КР ураниловых органических соединений

На Рис.3.1,а-г приведены полученные спектры КР исследуемых водородосодержащих уранилацетатов: $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (а), $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$

(б), $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (в), $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (г). На этом рисунке в спектрах КР наблюдается 10 полос максимумов интенсивности КР. Так, две низкочастотных линии с частотами, находящимися в диапазоне $80\text{-}140\text{ см}^{-1}$ характерны для трансляционных колебаний радикальных групп ацетатов, а линии в диапазоне $220\text{-}250\text{ см}^{-1}$ можно отнести к вибронным колебаниям. Самая интенсивная линия, лежащая в диапазоне $850\text{-}860\text{ см}^{-1}$, соответствует полносимметричным колебаниям ν_s (O-U-O). Линия с частотами $950\text{-}960\text{ см}^{-1}$ 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.3.1,а) соответствует деформационным колебаниям группы CH_3 .

В отличие от Рис. 3.1, спектр на Рис. 3.2 зарегистрирован с большей чувствительностью и усилением. Полосы на частотах $60\text{-}120\text{ см}^{-1}$ соответствуют трансляционным модам ацетатных групп. Эти моды сдвинуты в область низких частот в сравнении с недеитерированными соединениями (см. Рис. 3.1).





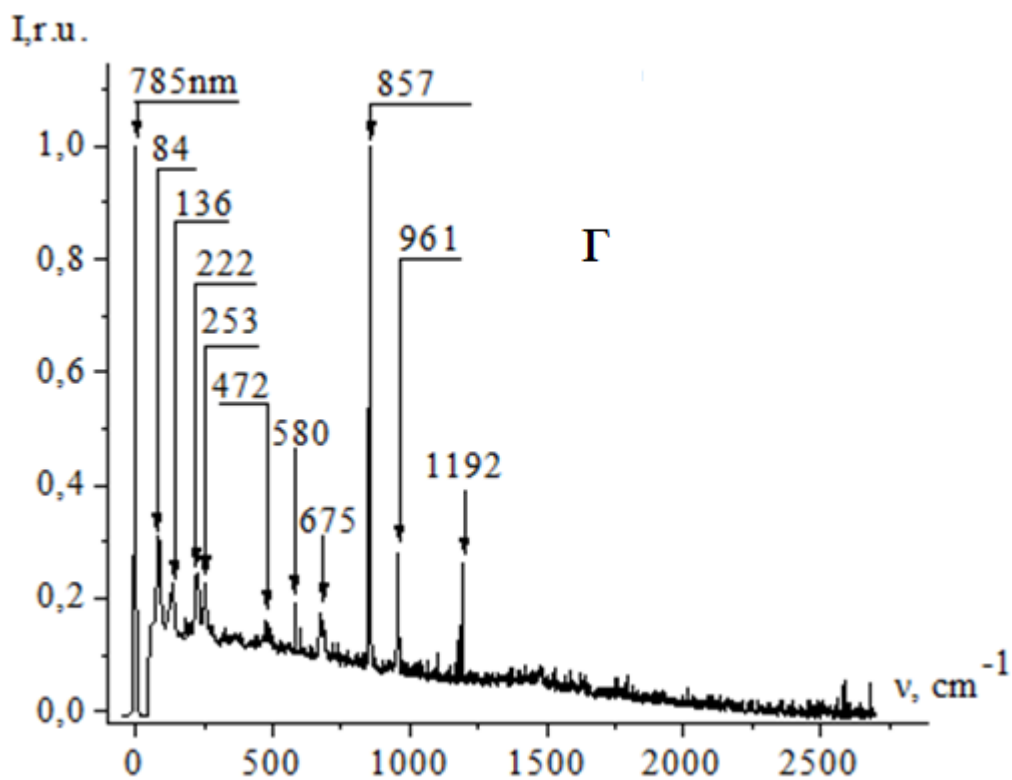


Рис. 3.1. Вид спектров комбинационного рассеяния в ураниловых органических соединениях; а - $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, б - $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, в - $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, г - $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

На Рис. 3.2,а-б приведены спектры КР $\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$ (а), $\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$ (б).

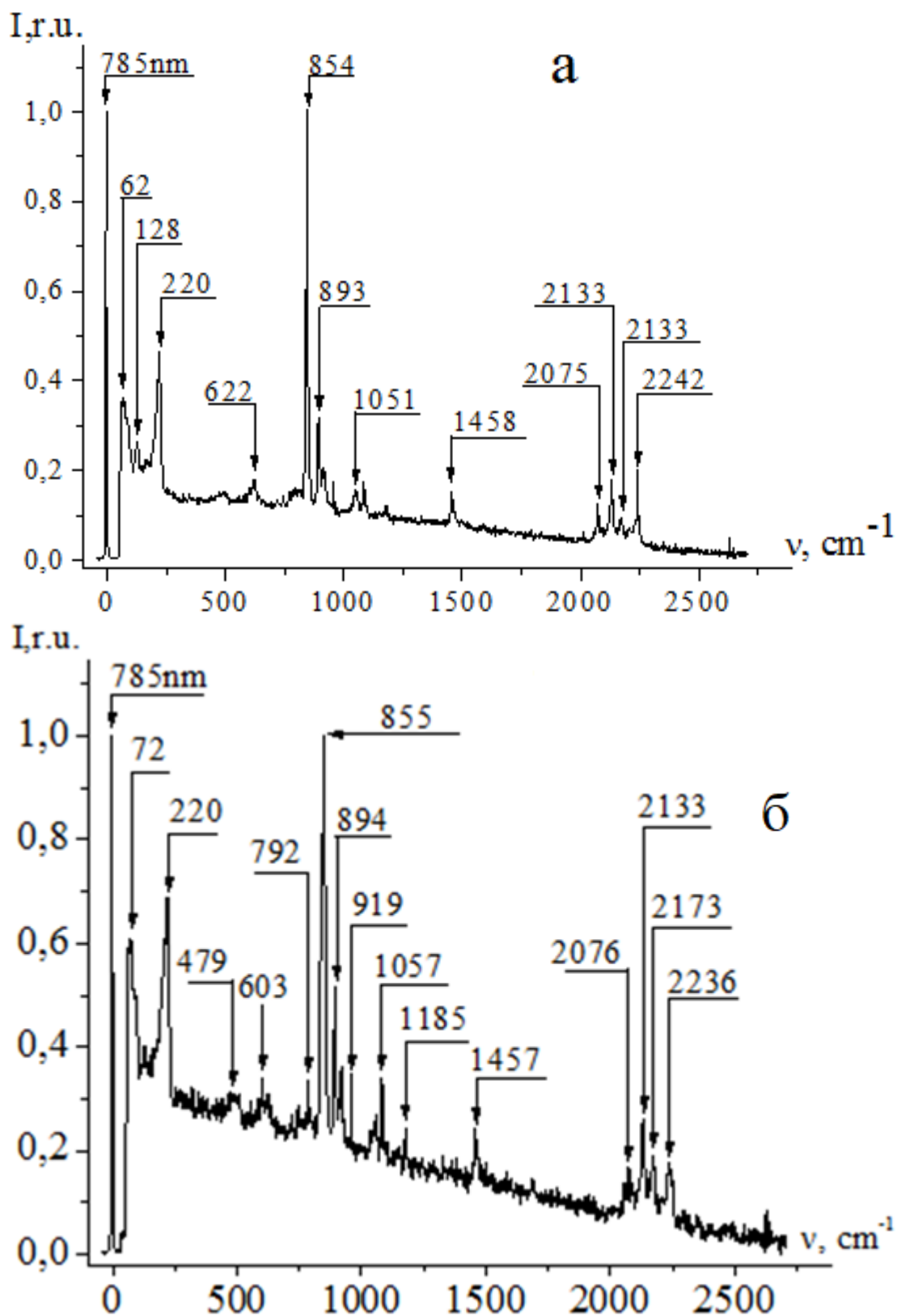


Рис. 3.2. Вид спектров комбинационного рассеяния в ураниловых соединениях в диапазоне 0 – 2500 см⁻¹; а - CsUO₂(CD₃COO)₃, б - NaUO₂[CH₃(COO)₃].

Линии с частотой 220 см^{-1} соответствуют вибронным колебаниям ацетатных групп. Линии, находящиеся на частотах в диапазонах $600\text{-}620$, $1050\text{-}1060$ и $1457\text{-}1458\text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям группы O-C-O . Полосы на частотах 855 и 893 см^{-1} относятся к полносимметричным колебаниям ν_s и антисимметричным колебаниям ν_{as} иона уранила соответственно. Из Рис. 3.2 видно, что в спектре КР дейтерированных ураниловых соединений наблюдается группа из четырех линии с частотами $2075\text{-}2245\text{ см}^{-1}$, соответствующих осцилляциям дейтерия. В случае водородных связей (см. Рис. 3.1) такие моды должны проявляться в более длинноволновой области спектра: около 3000 см^{-1} . Зафиксировать эти полосы на нашей установке не удалось, так как спектральный диапазон используемого миниспектрометра составлял $0\text{-}2550\text{ см}^{-1}$. Спектр КР поликристаллов натрий уранилацетата зарегистрированный в интервале частот $150 \div 1750\text{ см}^{-1}$ при временной экспозиции сигнала 6 секунд приведены на Рис.3.3.

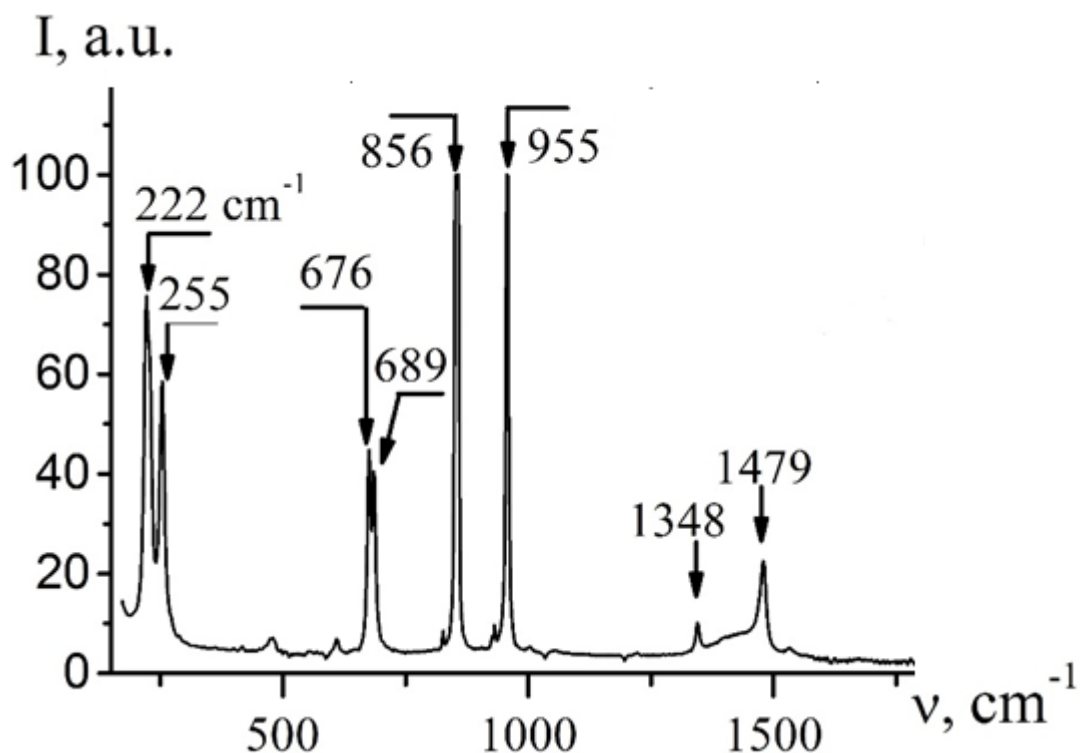


Рис. 3.3. Спектр комбинационного рассеяния поликристалла $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$, зарегистрированный в диапазоне $150\text{-}1750\text{ см}^{-1}$.

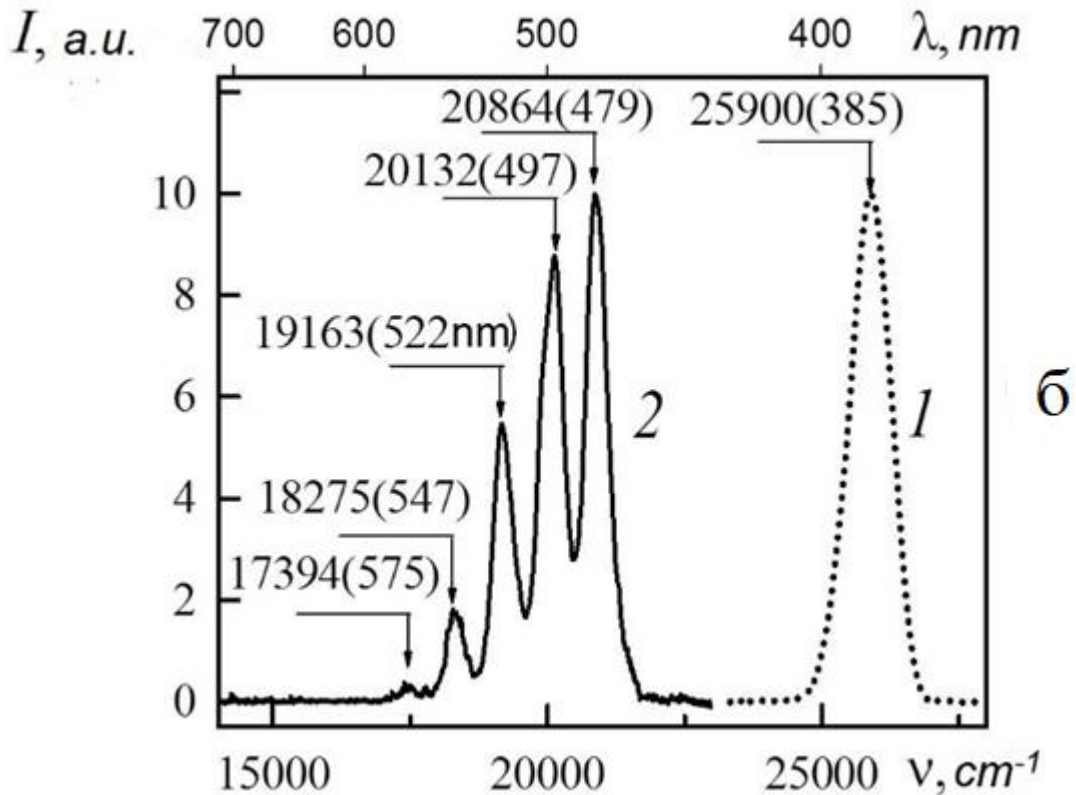
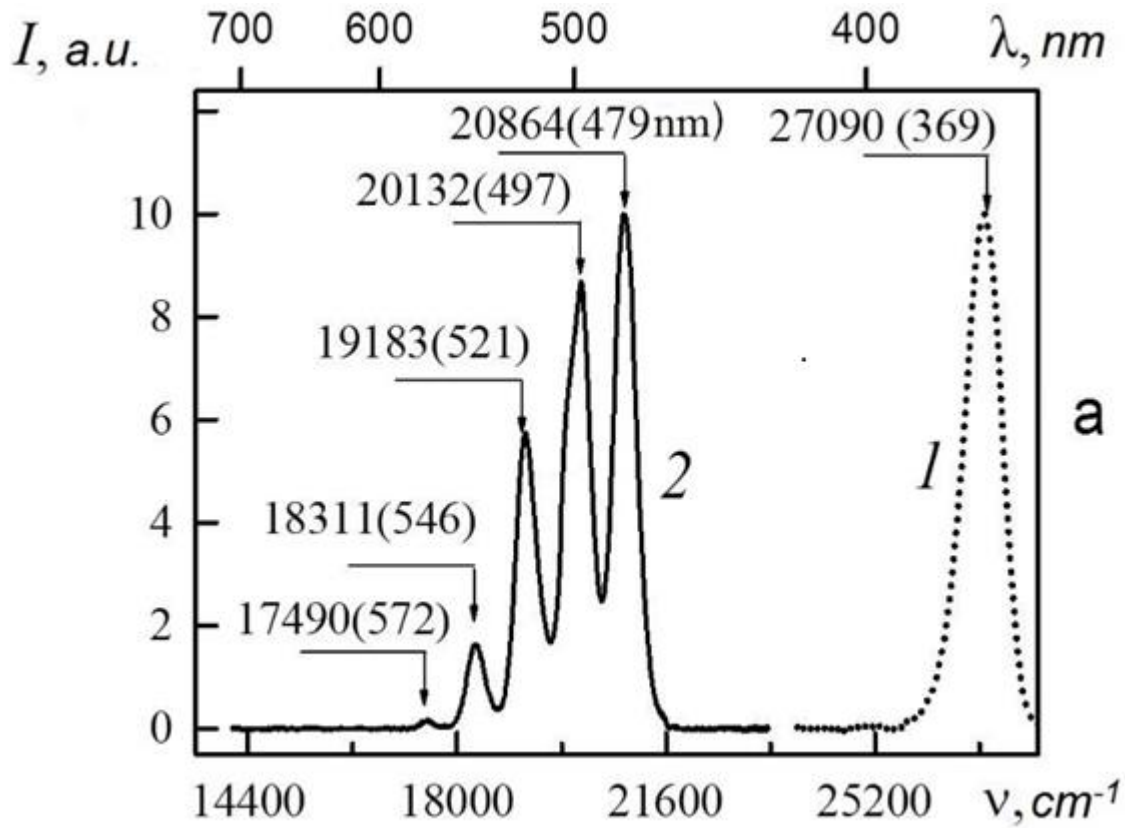
В этом спектре КР зарегистрированы 14 линий, частоты и отнесение которых по типам колебаний проведено в [82]. Полносимметричным колебаниям ν_s соответствуют частоты 854 см^{-1} (O-U-O), 956 см^{-1} (C-C), 1479 см^{-1} (O-C-O), антисимметричным ν_{as} - частоты 931 см^{-1} (O-U-O) и 1523 см^{-1} (O-C-O), деформационным - 1346 см^{-1} (CH_3). Наиболее интенсивная линия в спектре КР натрий уранилацетата с частотой 854 см^{-1} присутствует и в спектрах КР, полученных ранее для $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ [83]. Эта линия может быть сопоставлена с полносимметричным колебанием катиона UO_2 .

Таким образом, использование светосильного волоконно-оптического миниспектрометра с многоэлементным приемником излучения и с фокусировкой инфракрасного (785 нм) лазерного излучения в небольшом объеме вещества обеспечило возможность регистрации спектров КР в ураниловых соединениях при небольших экспозициях. При этом, в спектрах КР всех исследованных ацетатах уранилов был зарегистрирован характерный спутник на частоте около 855 см^{-1} . Эта линия КР относится к полносимметричному валентному колебанию иона уранила UO_2 , что позволяет надежно устанавливать наличие ураниловых соединений в исследуемых объектах и в окружающей среде. Показано, что спектры КР дейтерированных уранилацетатов существенно отличаются в области высоких частот от спектров водородсодержащих уранилацетатов. В спектрах КР на частотах $2075\text{-}2245 \text{ см}^{-1}$ дейтерированных уранилацетатов обнаруживаются четыре линии, относящиеся к колебаниям дейтерия, в то время как в спектрах водородсодержащих уранилацетатов в этой области линии КР отсутствуют.

3.3. Фотолюминесценция органических ураниловых соединений.

Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ приведены на рисунках 3.4 и 3.5. Как видно, спектр состоит из четырех эквидистантных (по частоте) линий со сдвигом 854 см^{-1} . Таким образом, в спектре фотолюминесценции кристалла натрий уранилацетат проявляется валентное полносимметричное колебание ураниловой группы. Четыре хорошо выраженные полосы в спектрах фотолюминесценции, соответствуют переходам с первого

возбужденного электронного состояния иона U_3^+ на колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям иона уранила.



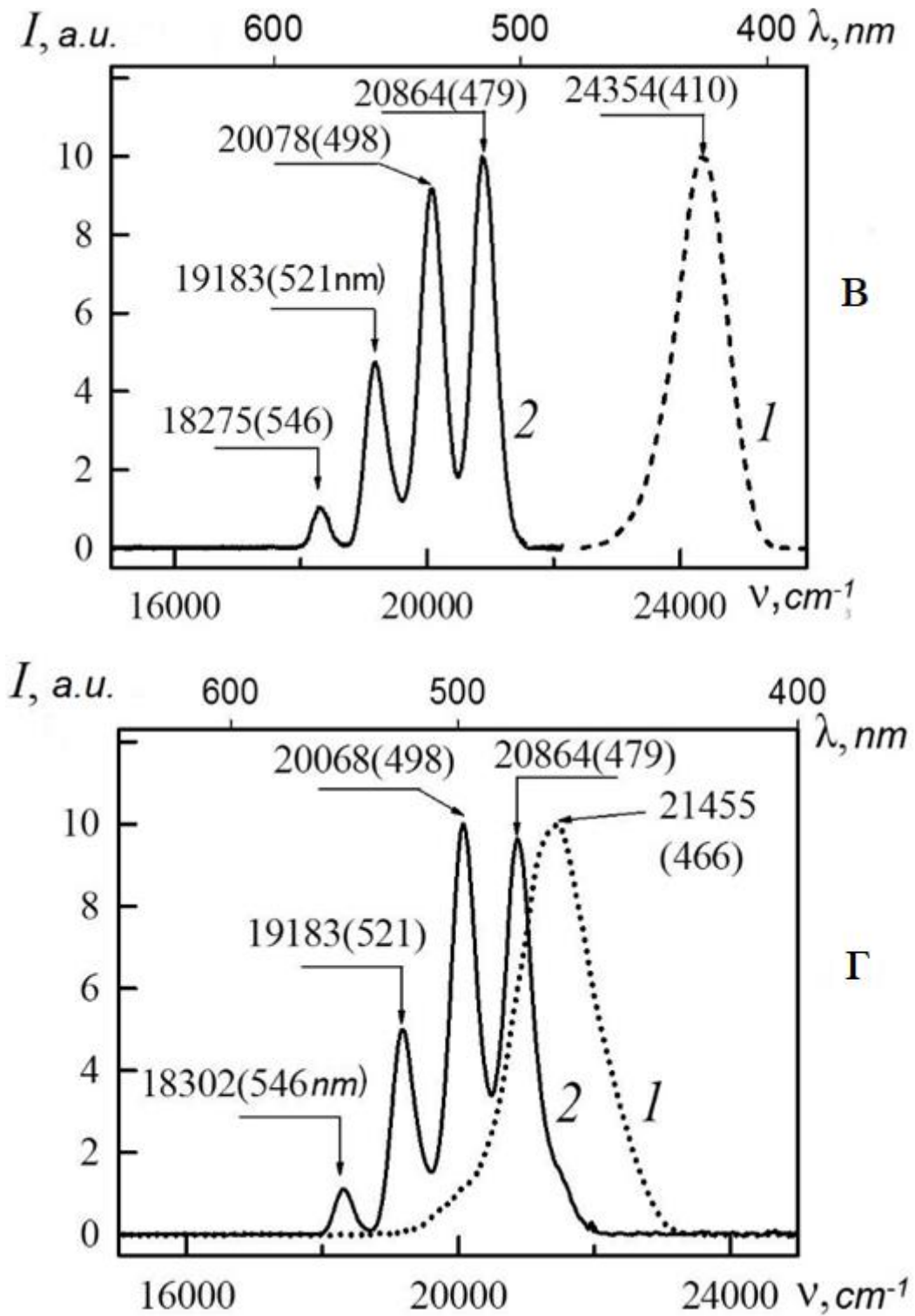
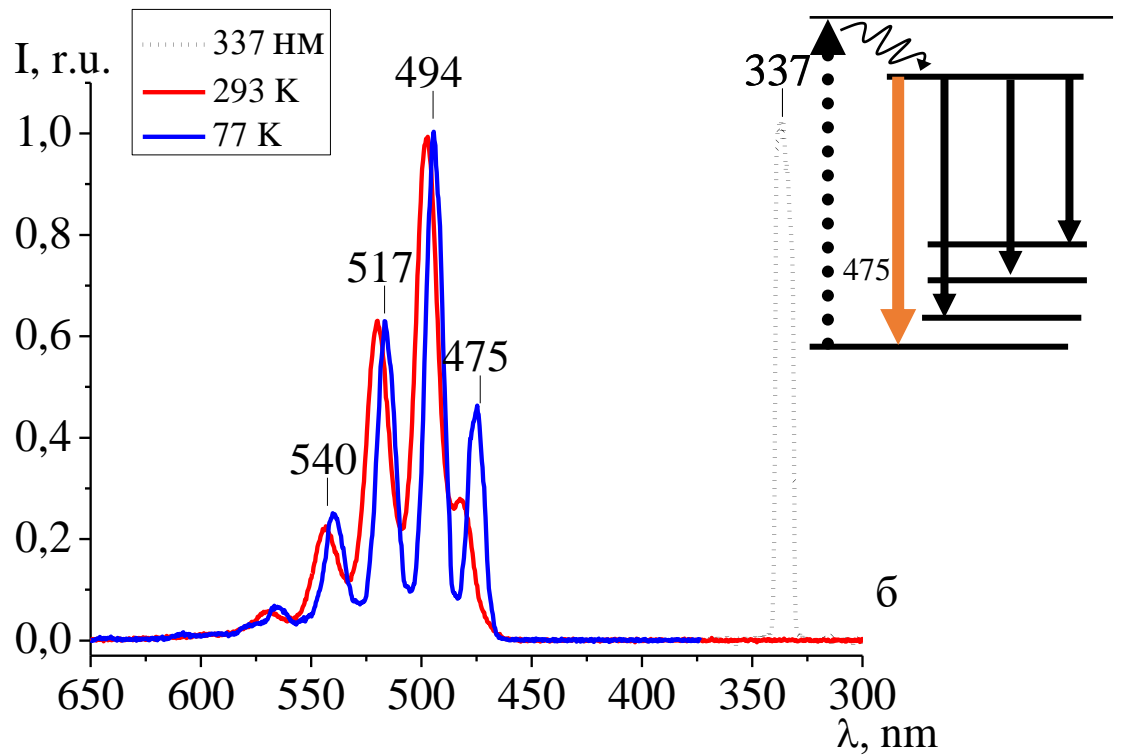
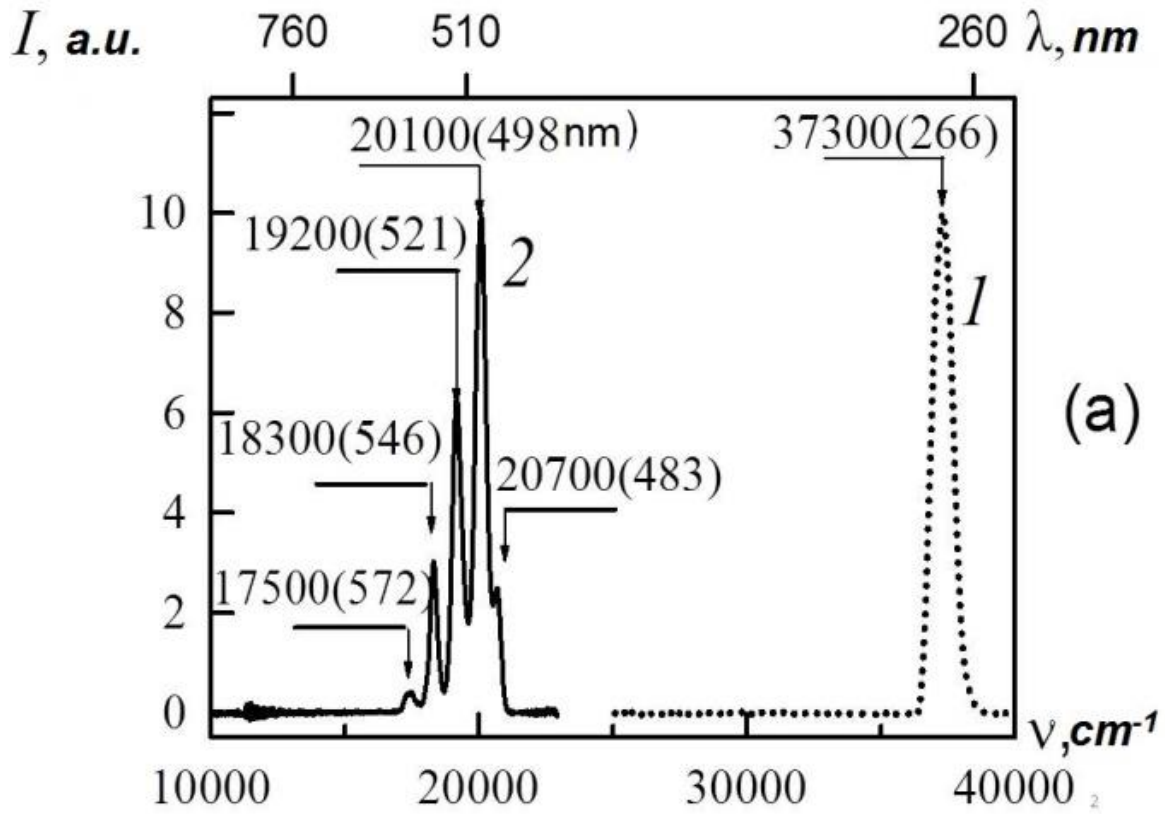


Рис. 3.4 Спектры фотолуминесценции $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ при оптическом возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн: а – 369, б – 466, в– 410, г – 385 нм. Пунктирные кривые *1* соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые *2* – спектрам фотолуминесценции.



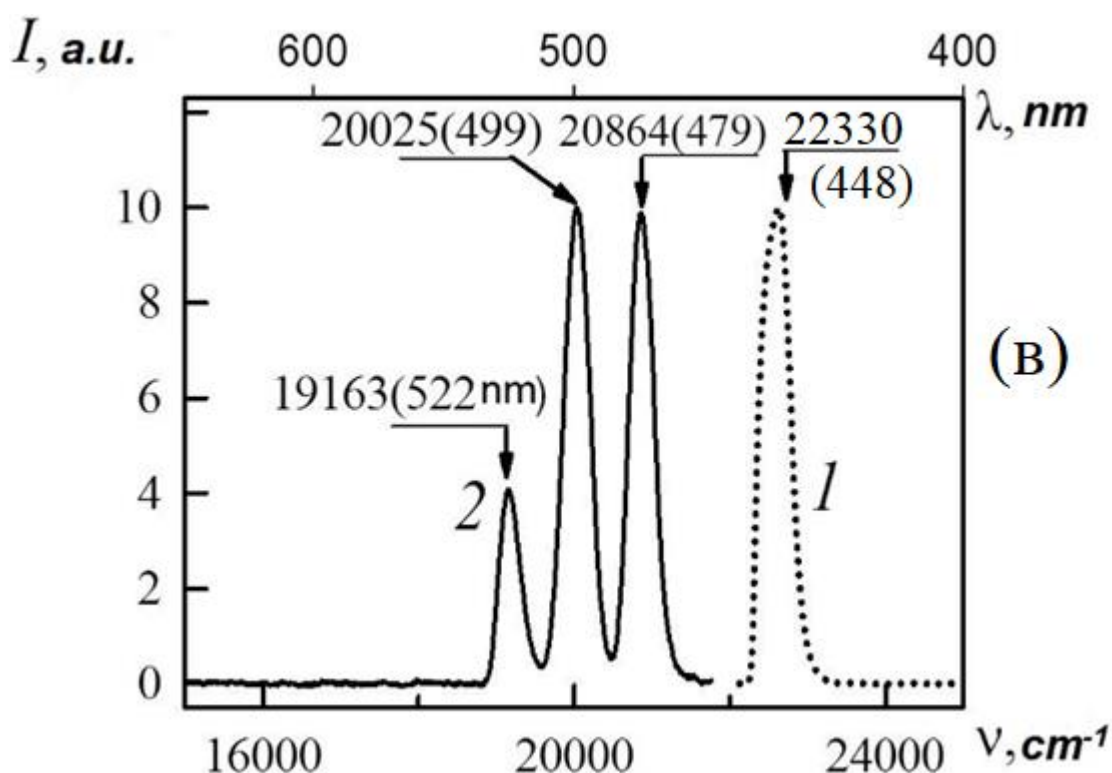
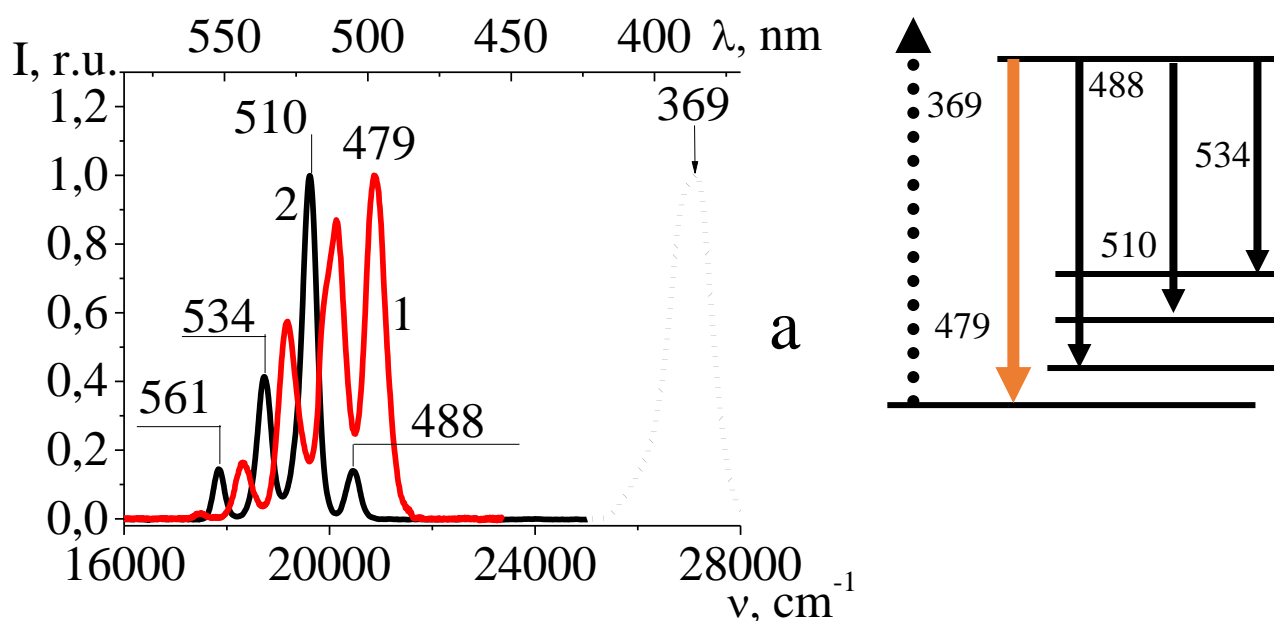


Рис. 3.5. Спектры фотолюминесценции $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ при оптическом возбуждении лазерными источниками с различными длинами волн: а – 266, б – 337 нм, в – 448 нм по схеме «на просвет» (см. Рис. 2.4,б). Пунктирные кривые *I* соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые *2* – спектрам фотолюминесценции.

На Рис.3.5 приведены спектры ФЛ $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$, возбуждаемые импульсно- периодическими ($\lambda=266$ и 337 нм) лазерами и непрерывным ($\lambda=448$ нм) лазером. Спектры ФЛ, возбуждаемые азотным лазером (Рис. 3.5,б), зарегистрированы при комнатной (300°K) и азотной (77°K) температурах. Справа на Рис.3,5б приведена энергетическая схема соответствующих переходов. При понижении температуры в наблюдаемом спектре обнаруживается резкий пик ($\lambda=475$ нм) соответствующий резонансному экситонному переходу иона уранила, наблюдаемый также на Рис. 3,5в. При коротковолновом возбуждении ($\lambda=266$ нм) резонансный экситонный пик отсутствует, так энергия возбуждающего кванта существенно превышает энергию возбуждения соответствующего экситона ($\lambda=475$ нм).

Высокодобротная полносимметричная мода с частотой 854 см^{-1} , проявляющаяся в спектрах КР $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ может служить маркером для определения концентрации катионов уранила в уранил-содержащих комплексах. Развита методика открывает возможность проведения экспресс-анализа урановых соединений, позволяющего за малые времена (порядка 1-10 с) получить спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния в цифровом виде, удобном для дальнейшей обработки, с разрешением спектров 2 см^{-1} . Таким образом, открывается возможность для обнаружения и анализа малого количества уранового соединения (с массой около 10^{-5} г) для установления его молекулярного состава. При этом регистрация спектров осуществляется бесконтактным образом при помощи волоконно-оптического микроскопа.

Сравнение спектров ФЛ натрий уранилацетата и уранилацетата при возбуждении полупроводниковыми, возбуждаемых светодиодами с длинами волн (а – 369, б – 385, в – 410 нм), проведено на Рис.3.6. Как видно из этого рисунка, спектры ФЛ натрий уранилацетата и уранилацетата существенно отличаются (кривые 1 и 2). В спектре ФЛ ураниацетата существенно подавлен резонансный экситонный переход, но резко возросла интенсивность на электронно-колебательном переходе (510 нм). Такой результат может быть обусловлен созданием инверсной заселённости, аналогичной лазерам на красителях.



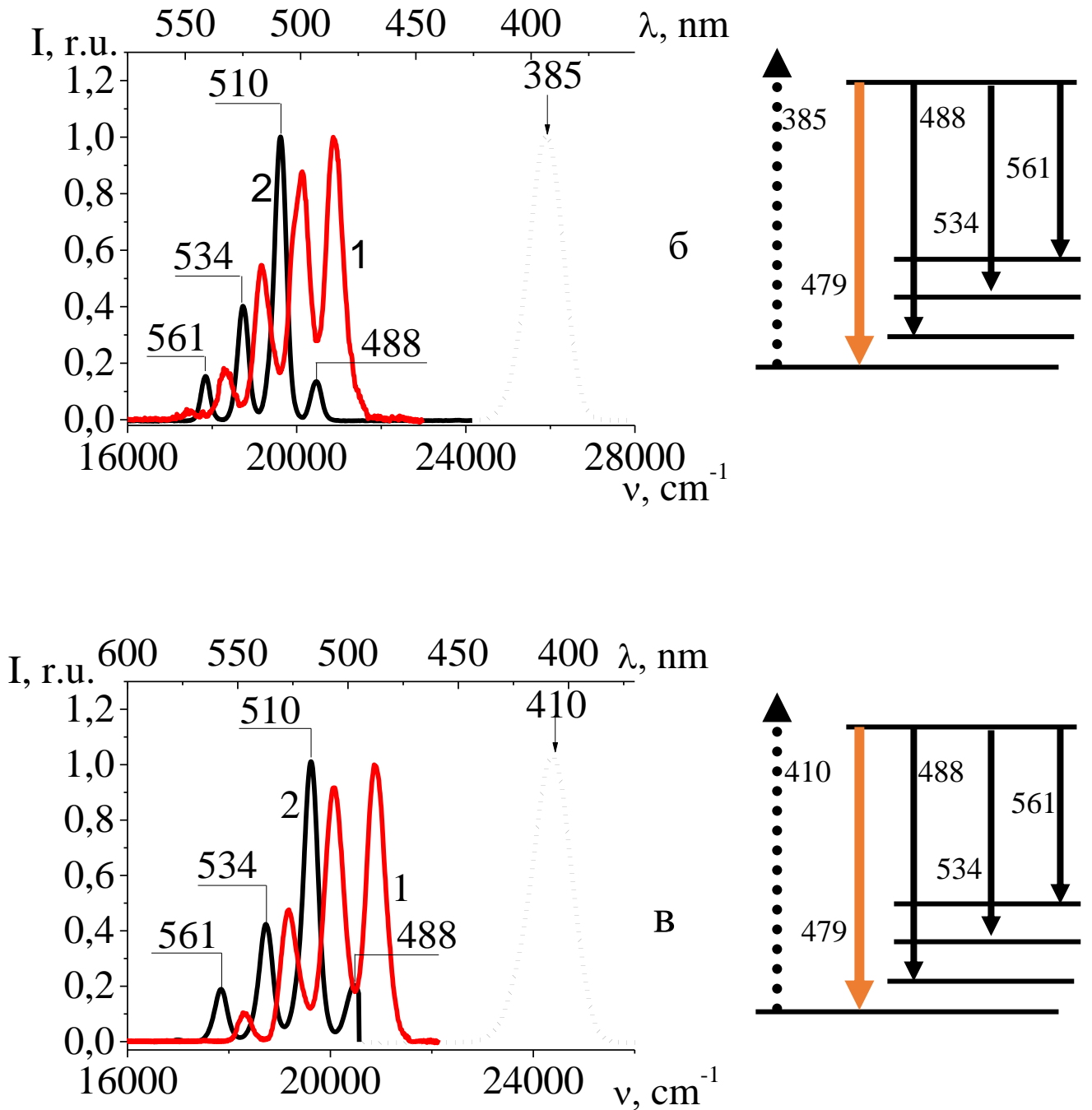


Рис. 3.6. Спектры фотолюминесценции при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными с длинами волн: а – 369, б – 385, в – 410. 1 соответствуют кристаллам натрия-уриилацетата, 2 – кристаллам уриилацетата.

Таким образом, при возбуждении кристаллов уриилацетата и натрия уриилацетата ультрафиолетовыми источниками наблюдались четыре хорошо выраженные полосы фотолюминесценции (Рис.3.5 и 3.6), соответствующие переходам с первого возбуждённого электронного состояния иона U_3^+ на

колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям 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 объёма вещества: 10^{-10} см³, при небольших экспозициях (до 10^{-3} с).

Таким образом, нами установлено, что при резонансном возбуждении фотолюминесценции поликристаллов натрий уранилацетата и уранилацетата непрерывными и импульсно-периодическими источниками света (полупроводниковыми светодиодами и твердотельными лазерами) удаётся существенно повысить интенсивность спектров фотолюминесценции в этих материалах. 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.

Резонансное возбуждение иона $(\text{UO}_2)^+$ обеспечило эффективную люминесценцию исследованных поликристаллов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности экспрессного обнаружения ионов уранила в окружающей среде при небольшой концентрации уранилового соединения при резонансном возбуждении фотолюминесценции.

Обнаружено, что при возбуждении уранилацетата и натрий ураниацета лазером наблюдается перераспределение интенсивности полос 480 и 498 нм в спектре фотолюминесценции этих соединений. Такой эффект свидетельствует о проявлении суперлюминесценции и возможности лазерной генерации в ионах уранила, аналогичной лазерам на красителях. Реализация лазерной генерации в

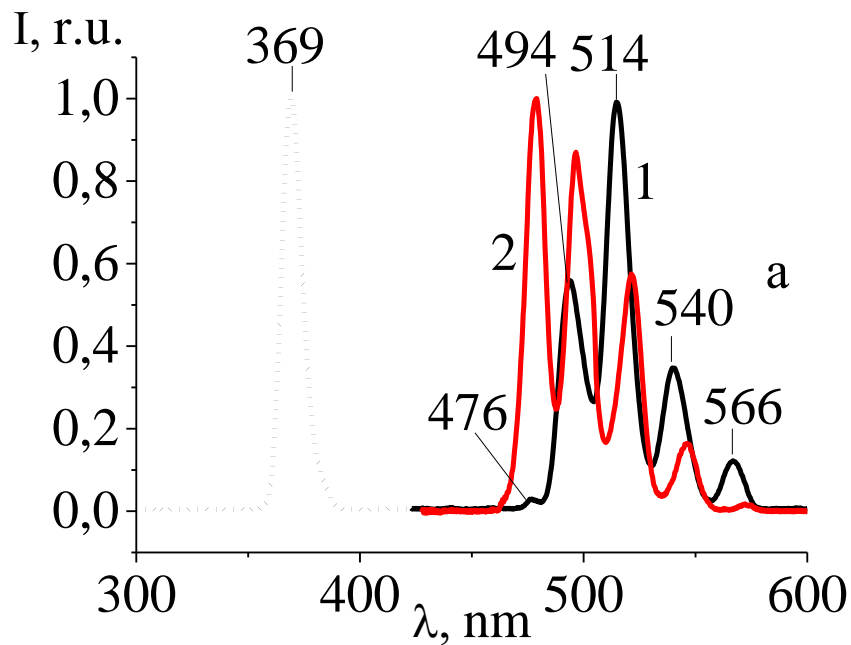
ураниловом соединении представляет как общетеоретическое значение, так и практический интерес в связи с возможностью непрерывной перестройки частоты лазерного излучения в большом спектральном диапазоне: 480-550 нм.

Из сравнения вида спектров ФЛ кристаллов уранилацетата и натрий уранилацетата следует, что наблюдается смещение длин волн (частот) максимумов интенсивности полос. Величина смещения не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Независимо от типа 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} . Применение волоконно-оптической методики позволило регистрировать очень малое количество люминофора при небольших экспозициях, что открывает возможность контролировать наличие уранила в окружающей среде.

3.4. Сравнение спектров ФЛ в водном растворе уранилхлорида со спектрами ФЛ ураниловых органических соединений и уранилового стекла.

Зарегистрированные спектры ФЛ в водном растворе уранилхлорида при возбуждении различными источниками оптического возбуждения приведены на Рис.3.7. Возбуждение ФЛ осуществлялось полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн: а – 369 nm, б – 385 nm, в – 410 nm. Рис. 3.8,г соответствует возбуждению ФЛ непрерывным лазером с длиной волны генерации 448 nm. Из Рис. 3.7,а-г видно, что наблюдаемые спектры ФЛ состоят из четырех хорошо разрешенных полос. Значения частот максимумов интенсивности (в см^{-1}) этих полос представлены в таблице 1. Как следует из этой таблицы, наблюдаемые полосы ФЛ на шкале частот являются приблизительно эквидистантными. Значения частот максимумов ФЛ при возбуждении полупроводниковыми светодиодами составляют: 17650, 18480, 19445, 20250 см^{-1} . При возбуждении лазером значения частот максимумов интенсивности ФЛ соответственно равны: 16930, 17755, 18620, 19445 см^{-1} . Положение пика на частоте 19445 см^{-1} (514 nm) остается неизменным как при возбуждении светодиодами, так и лазером. Из Рис.

3.7,а-г видно, что расстояние между соседними максимумами интенсивности ФЛ равняется 850 cm^{-1} . Из Рис. 3.7,а-в следует, что в наблюдаемом спектре интенсивность полосы 514 nm существенно больше интенсивности других полос ФЛ. При переходе к возбуждению ФЛ лазером с длиной волны 448 nm (см Рис. 3.7,г) интенсивность полосы 537 nm превышает интенсивности остальных полос ФЛ.



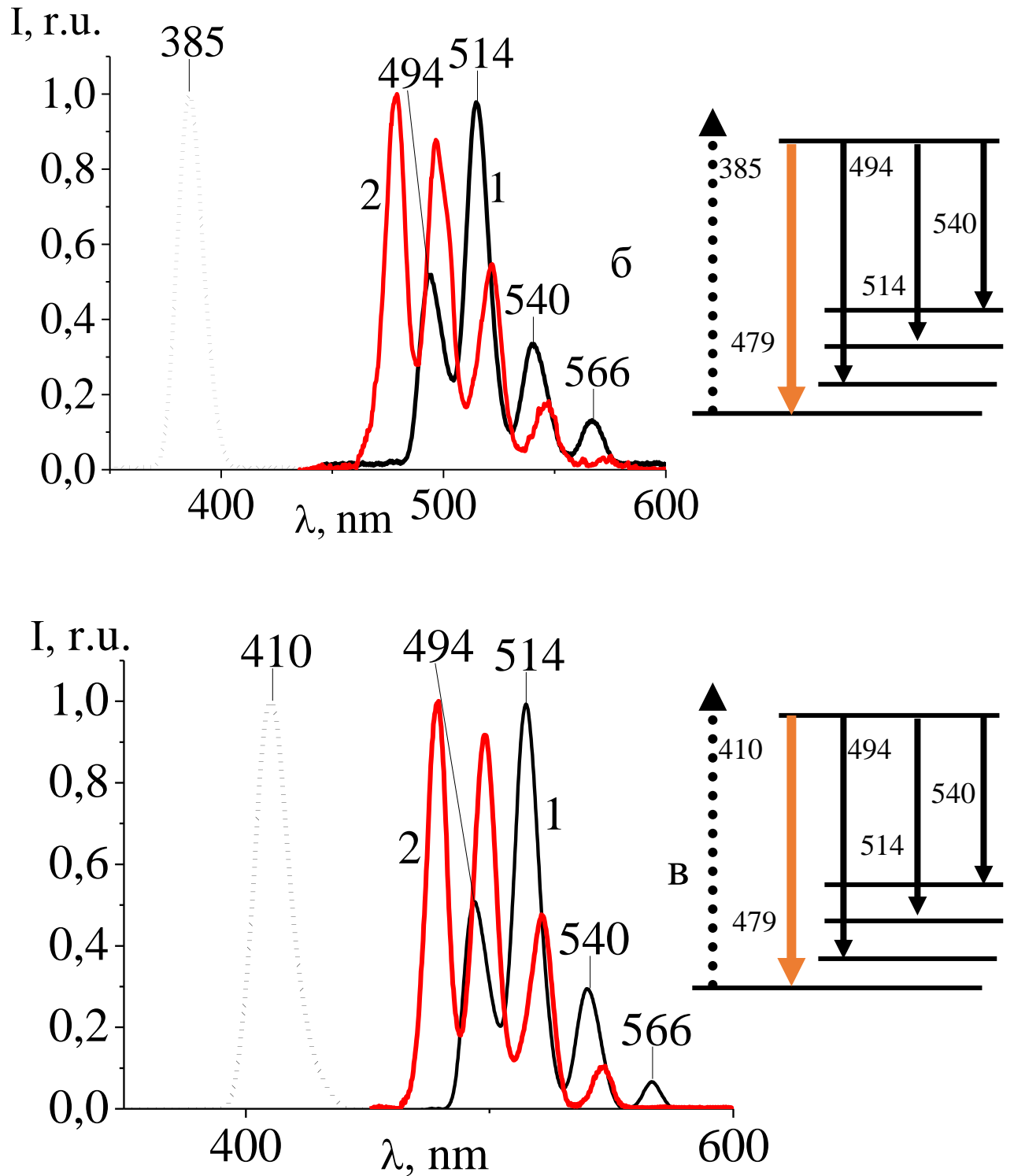


Рис. 3.7. Спектры фотолуминесценции в твёрдом $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ (кривые 2) в водном растворе уранилхлорида (кривые 1) при возбуждении диодами с различными длинами волн: а – $\lambda = 369$ nm, б – 385 nm, в – 410 nm. Пунктирные

кривые соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые – спектрам фотолюминесценции.

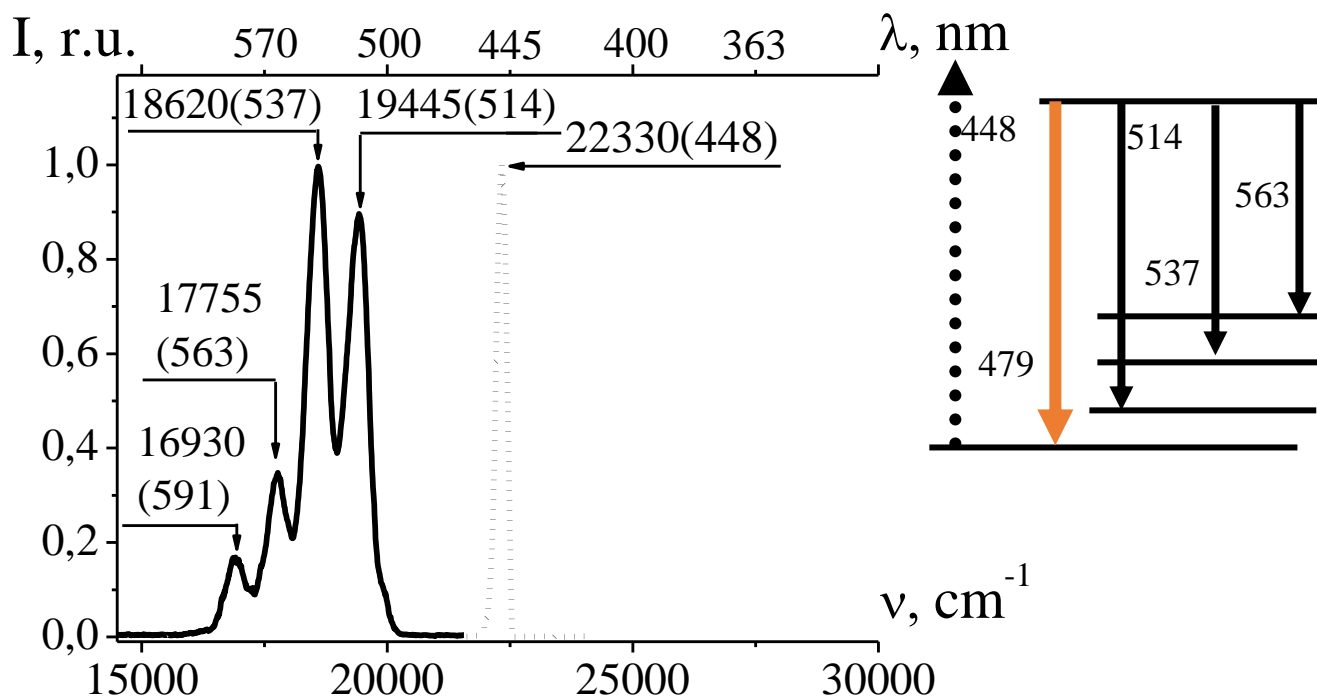


Рис. 3.8 Спектры фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида (кривые 1) при возбуждении лазером: $\lambda=448$ nm. Пунктирные кривые соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые – спектрам фотолюминесценции.

Присутствие на Рис. 3.8 интенсивной полосы ФЛ 537 nm при возбуждении лазерным излучением ($\lambda=448$ nm) естественно объяснить, как проявление суперлюминесценции, возникающей в результате инверсной заселённости под действием резонансного возбуждения («накачка» по четырехуровневой схеме). Таким образом, можно ожидать, что водный раствор уранилхлорида может быть перспективным для лазерной генерации, аналогичной лазерам на органических красителях.

Таблица 3. Спектральные положения максимумов интенсивности фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида.

Длина волны, nm	Частоты спектральных положений максимумов интенсивности полос для UO_2Cl_2 в водном растворе, ± 100 cm^{-1}				
369	17647	18510	19400	20240	20990
385	17647	18473	19448	20274	-
410	17683	18510	19449	20238	-
448	16930	17755	18620	19445	-

Таким образом, нами обнаружено, что в спектре ФЛ водного раствора уранилхлорида присутствуют четыре неперекрывающиеся полосы с положениями максимумов интенсивности на частотах 17647, 18510, 19447 и 20238 cm^{-1} . Эти полосы ФЛ расположены эквидистантно (850 cm^{-1}). Такая вибронная структура в спектре ФЛ обусловлена проявлением полносимметричных колебаний иона уранила (A_1 -типа). Возбуждение ФЛ осуществлялось ультрафиолетовыми и синими источниками света, попадающими в резонансную область поглощения иона уранила (UO_2)⁺. Полученные результаты свидетельствуют о возможности экспресс-обнаружения ураниловых соединений в окружающей среде при комнатной температуре и при небольшой концентрации в растворах. Установлено, что положению первого возбужденного электронного энергетического уровня соответствует резонансная частота перехода со значением 20240 cm^{-1} . Выявлено проявление суперлюминесценции в водном растворе уранилхлорида на длине волны 537 нм при возбуждении лазером ($\lambda=448$ нм). На основе обнаруженного явления суперлюминесценции установлена возможность создания источников лазерной генерации, аналогичной генерации на

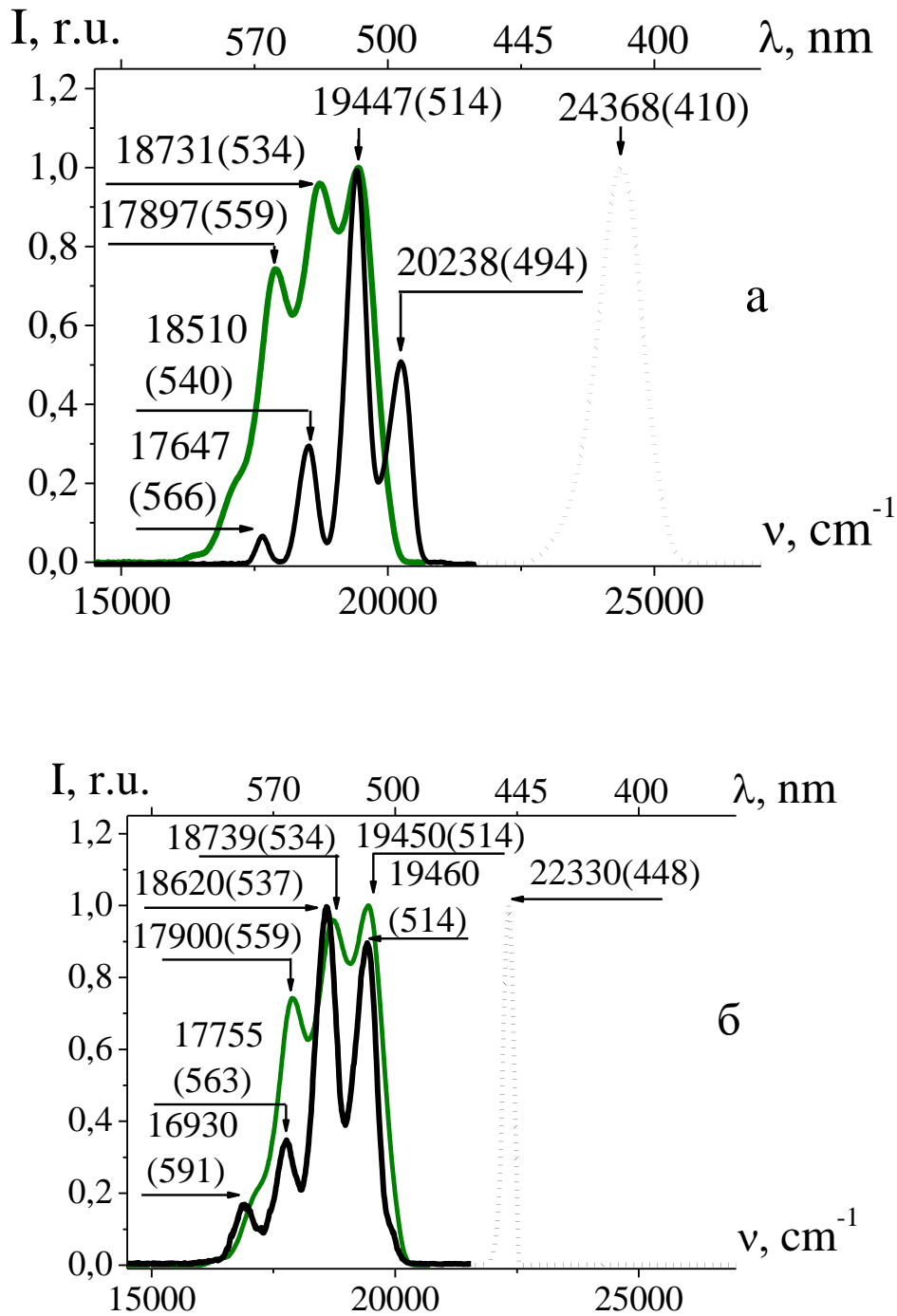


Рис. 3.9. Сопоставление спектров фотолюминесценции в ураниловом стекле и водном растворе уранилхлорида при возбуждении: а - полупроводниковым светодиодом $\lambda=410$ nm, б – лазером $\lambda=448$ nm. Пунктирная кривая соответствует возбуждающему излучению, широкая сплошная – спектру фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида, зеленая кривая – спектру фотолюминесценции в ураниловом стекле.

красителях. Инверсия населенности при такой генерации осуществляется при накачке по четырехуровневой схеме.

На Рис.3.9 проведено сопоставление спектров ФЛ, полученных в ураниловом стекле и в водном растворе уранилхлорида при одинаковых условиях возбуждения: полупроводниковым светодиодом (Рис.3.9,а) и лазером (Рис.3.9,б) с длинами волн 410 nm и 448 nm соответственно. Из Рис.3.9 видно, что в ураниловом стекле полосы ФЛ перекрываются и имеют большую ширину чем у водного раствора уранилхлорида. Положения этих максимумов и разности между соседними максимумами (в cm^{-1}) представлены в таблице 2.

Таблица 4: Значения спектральных положений максимумов интенсивности фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида и в ураниловом стекле.

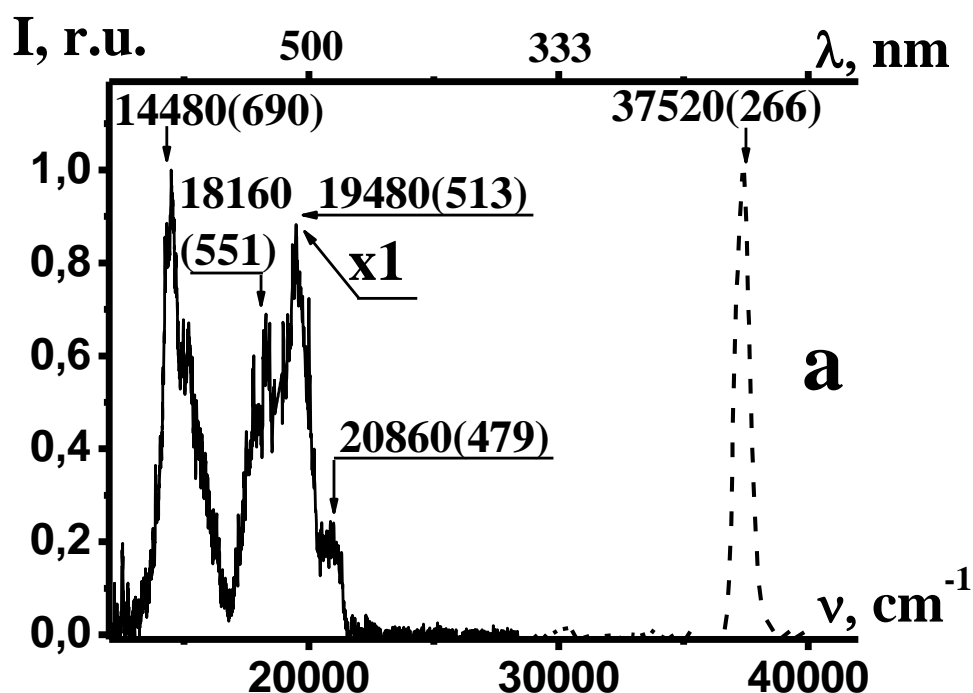
Длина волны оптического возбуждения, nm	Уранилхлорид в водном растворе, положение максимумов интенсивности ФЛ		Ураниловое стекло, положение максимумов интенсивности ФЛ	
	$\nu \pm 100, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu \pm 100, \text{cm}^{-1}$	$\nu \pm 100, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu \pm 100, \text{cm}^{-1}$
Полупроводниковый светодиод $\lambda=410 \text{ nm}$	17647 18510 19447 20238	863 937 791	17897 18731 19447	834 716
Лазер $\lambda=448 \text{ nm}$	16930 17755 18620 19445	825 865 825	17900 18739 19450	839 711

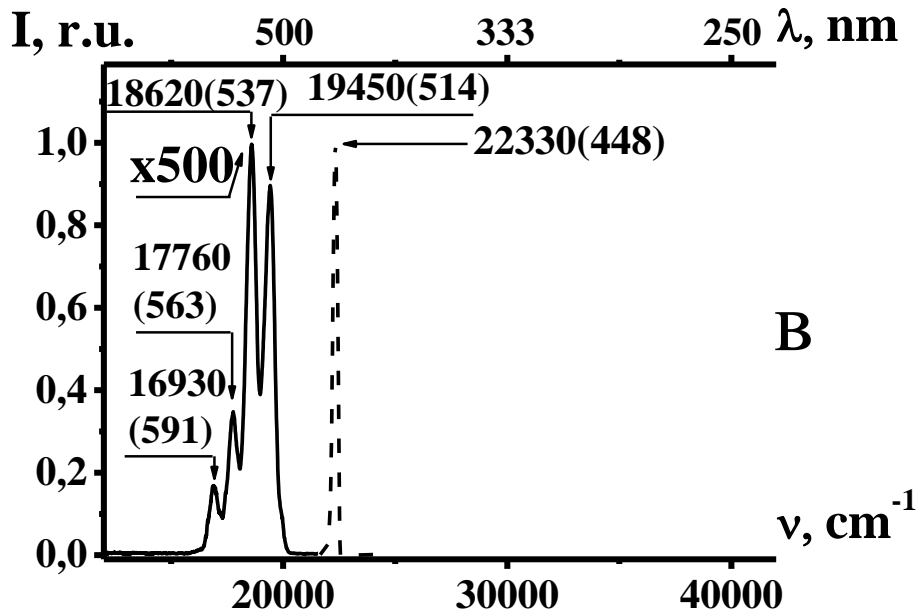
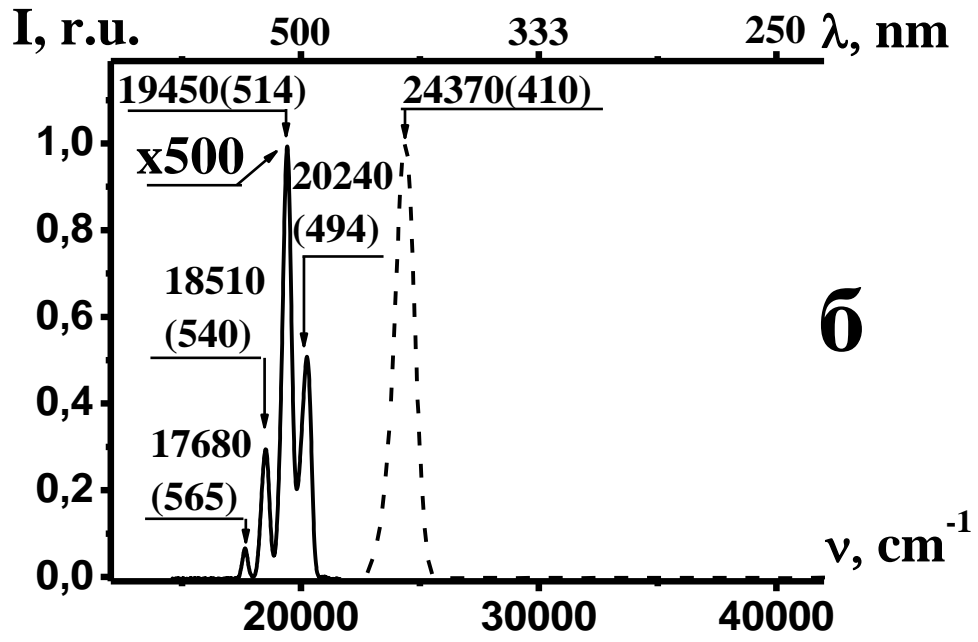
Проведено сравнение спектров ФЛ, полученных в водном растворе уранилхлорида и ураниловом стекле при одинаковых условиях регистрации. Максимумы этих спектров расположены в характерной для ураниловых соединений спектральной области. Спектр ФЛ, полученный в ураниловом стекле,

состоял из трех перекрывающихся полос на частотах 17890, 18720, 19450 cm^{-1} , расположенных эквидистантно ($\Delta\nu=775 \text{ cm}^{-1}$). Обнаружено, что положение первого электронного возбужденного уровня в водном растворе уранилхлорида находится выше, чем в ураниловом стекле на величину 790 cm^{-1} . Отличия вида спектров и положений максимумов ФЛ зависят от лигандов, входящих в окружение иона уранила.

3.5. Сравнение интенсивностей ФЛ в водном растворе уранилхлорида при возбуждении различными источниками излучения.

Зарегистрированные при возбуждении различными источниками оптического возбуждения спектры ФЛ в водном растворе уранилхлорида по схеме, представленной на рис 1, приведены на Рис.3.11,а-г.





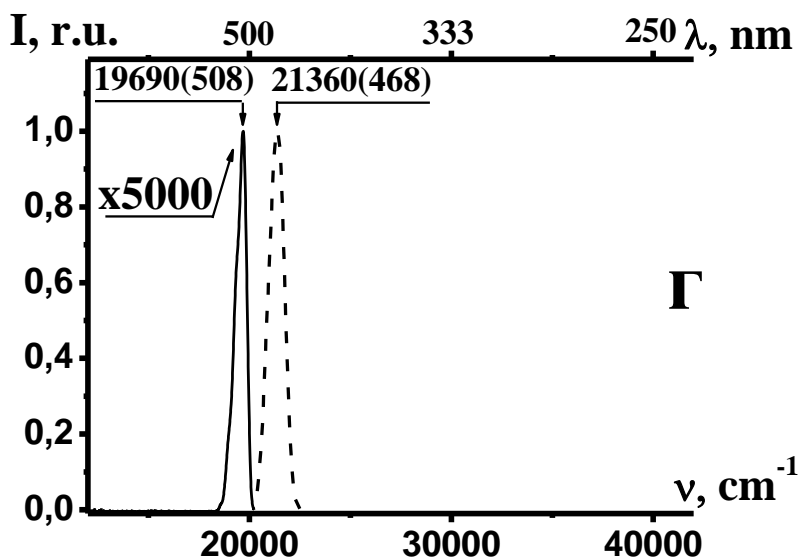


Рис. 3.10. Спектры фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида при возбуждении лазерами с длинами волн: $\lambda=266$ nm (а), 448 nm (в) и диодами с длинами волн: $\lambda=410$ nm (б), 468 nm (г).

На этом рисунке пунктирные кривые соответствуют возбуждающему излучению, сплошные – зарегистрированным спектрам ФЛ. Возбуждение ФЛ осуществлялось лазерами с длинами волн: $\lambda=266$ nm (а), 448 nm (в) и полупроводниковыми светодиодами с длинами волн: $\lambda=410$ nm (б), 468 nm (г). Значения частот максимумов интенсивности ФЛ представлены в таблице 5.

Таблица 5. Спектральные положения максимумов интенсивности фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида.

Длина волны, nm	Частоты (± 10 cm^{-1}) спектральных положений максимумов интенсивности			
	266 nm	410 nm	448 nm	468 nm
266	14480	18160	19480	20860
410	17680	18510	19450	20240
448	16930	17760	18620	19450
468	19690	-	-	-

20860 cm^{-1} . При возбуждении полупроводниковым светодиодом с длиной волны 410 nm и лазером 448 nm спектр ФЛ состоял из четырех хорошо разрешенных

полос. Соседние максимумы интенсивности ФЛ расположены эквидистантно с расстоянием между ними около 850 cm^{-1} . При возбуждении светодиодом с длиной волны 410 nm положения максимумов интенсивности ФЛ расположены на частотах: $17680, 18510, 19450, 20240 \text{ cm}^{-1}$. В наблюдаемом спектре интенсивность полосы 19450 cm^{-1} (514 nm) существенно больше интенсивности других полос ФЛ. При возбуждении лазером с длиной волны 448 nm значения спектральных положений максимумов интенсивности ФЛ соответственно равнялись: $16930, 17760, 18620$ и 19450 cm^{-1} . При этом полоса ФЛ с частотой 18620 cm^{-1} (537 nm) – самая интенсивная. Положение пика на длине волны 514 nm остается неизменным как при возбуждении светодиодом, так и лазерами (Рис. 3.10,а-в). При возбуждении светодиодом с длиной волны 468 nm спектр ФЛ существенно отличался от ранее приведенных спектров: вместо нескольких полос ФЛ наблюдалась лишь одна резкая линия с частотой 19690 cm^{-1} (508 nm), интенсивность которой более, чем на порядок, превышала интенсивности полос ФЛ, возбуждаемых другими источниками (см. Рис. 3.10,а-в). Присутствие этой интенсивной полосы (см. Рис. 3.10,г) естественно объяснить, как проявление суперлюминесценции, возникающей в результате инверсной заселённости под действием резонансного возбуждения при «накачке» по четырехуровневой схеме. С учётом толщины исследуемого слоя образца и интенсивности обсуждаемой линии коэффициент усиления β составляет $1-10 \text{ cm}^{-1}$. Частоты наблюдаемых максимумов интенсивности ФЛ соответствуют переходам электронов с возбужденного электронного состояния в основное, а также на его колебательно-вращательные подуровни. Отличие значений этих частот при возбуждении различными источниками оптического возбуждения связано с мультиплетностью электронных подуровней. С учетом полученного коэффициента усиления можно оценить равновесную концентрацию молекул, находящихся на верхнем уровне применив двухуровневое приближение. В этом случае воспользуемся известной формулой [19] для коэффициента усиления:

$$\beta = \sigma(g_2 N_2 - g_1 N_1) \quad .(3.1)$$

Здесь N_1 и N_2 - концентрация электронов на основном и колебательном уровне соответственно. Эффективное сечение σ можно принять $\sim 10^{-16} \text{cm}^2$ (порядка площади сечения молекулы). Статистические веса нижнего и верхнего уровня для двухуровневой системы g_1 и g_2 будем полагать равными 1. Отсюда, используя формулу (3.1) и подставляя $\beta \sim 1 \text{cm}^{-1}$ можно оценить, что равновесная концентрация молекул N_2-N_1 на верхнем уровне составляет $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Такая величина объясняется относительно слабым режимом накачки при непрерывном режиме работы полупроводникового светодиода и вследствие этого быстрым временем релаксации молекулы в основное состояние. Водный раствор уранилхлорида является устойчивым соединением и не разрушается под действием интенсивного лазерного облучения. Вследствие этого, можно ожидать, что водный раствор уранилхлорида может быть перспективным для лазерной генерации, аналогичной лазерам на органических красителях [20] с использованием более интенсивной «накачки», резонатора и более длинных кювет с жидкостью.

Нами были исследованы особенности спектра фотолюминесценции водного раствора уранилхлорида (UO_2Cl_2) ФЛ при резонансном возбуждении по схеме «на просвет». Обнаружено, что при возбуждении непрерывным лазером ($\lambda=448 \text{ nm}$) и полупроводниковым светодиодом ($\lambda=410 \text{ nm}$) спектр ФЛ состоял из четырех неперекрывающихся полос. Соответствующие максимумы интенсивности были близки к частоты электронных переходов с возбужденного энергетического уровня иона уранила (UO_2)⁺ на основной, а также на его колебательные подуровни. Значения этих частот соответственно равнялись: 17680, 18510, 19450, 20240 cm^{-1} (при возбуждении полупроводниковым светодиодом) 16930, 17760, 18620 и 19450 cm^{-1} (при возбуждении лазером). Наблюдаемые полосы ФЛ были расположены эквидистантно (850 cm^{-1}). Такая вибронная структура в спектре ФЛ обусловлена проявлением полносимметричных колебаний иона уранила (A_1 -типа). При возбуждении лазером с длиной волны 266 nm спектр ФЛ имел вид двух широких пиков в диапазоне 13000-21600 cm^{-1} , состоящих из наложенных друг на друга четырех полос ФЛ. Отличия положений максимумов ФЛ при

возбуждении различными источниками оптического возбуждения были вызвано мультиплетностью электронных подуровней иона уранила.

При возбуждении полупроводниковым светодиодом с длиной волны 468 nm наблюдалось проявление суперлюминесценции. При суперлюминесценции спектр ФЛ состоял из одного узкого максимума интенсивности на частоте 19690 cm^{-1} (508 nm). Интенсивность этого пика значительно превышала интенсивность полос ФЛ, возбуждаемых другими источниками излучения. На основе обнаруженного явления суперлюминесценции установлена возможность создания источников лазерной генерации, аналогичной генерации на красителях. Для повышения коэффициента усиления предлагается помещать водный раствор уранилхлорида в более длинные кюветы, а также использовать большую интенсивность «накачки» вследствие устойчивости молекул UO_2Cl_2 . Инверсия населенности при такой генерации осуществляется при накачке по четырехуровневой схеме.

Глава 4. Оптические свойства ураниловых соединений, введённых в фотонные структуры.

4.1. Спектроскопия стоп-зон пористых фотонных кристаллов – опаловых матриц.

В настоящее время разработаны методы синтеза глобулярных фотонных кристаллов (опаловых матриц), состоящих из плотно упакованных глобул (шариков) аморфного SiO_2 . Между глобулами опаловой матрицы имеются регулярно расположенные поры. Таким образом, глобулярные фотонные кристаллы являются одним из примеров пористых фотонных структур. Пористые фотонные кристаллы представляют большой интерес для создания новых типов чувствительных сенсоров электромагнитного излучения, солнечных батарей и других оптических устройств: светофильтров, селективных зеркал, эффективных сред для лазерной генерации и наблюдения нелинейно-оптических процессов [84, 85]. В связи с этим в настоящее время весьма актуально установление закономерностей оптических свойств пористых глобулярных фотонных

кристаллов, в частности анализ соответствующих спектров пропускания и отражения от их поверхности при использовании различных источников излучения. В частности, анализ спектров отражения позволяет установить основные параметры так называемых запрещенных зон фотонных кристаллов, а также характеристики возникающего в них вторичного излучения.

В связи с этим в данной работе решалась задача экспериментального изучения спектров отражения пористых фотонных кристаллов с использованием разных источников излучения: «белого» полупроводникового диода, галогенной лампы и различных диодов, излучающих в ультрафиолетовой области спектра.

Ключевая особенность пористых глобулярных фотонных кристаллов состоит в периодическом расположении пор. Размер этих пор можно изменять в диапазоне 50-100 нм. Оптическими свойствами пористых фотонных кристаллов можно управлять на основе введения в их поры различных веществ. Таким образом, могут быть созданы гибридные материалы: диэлектрики – металлы, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики-полупроводники и т.д. Метод электронной спектроскопии позволяет контролировать пространственное расположение пор, их размеры, присутствие дефектов и степень кристалличности исследуемого фотонного кристалла различных опалах. Глобулы, образующие опаловые матрицы, всегда различаются своими диаметрами располагаются в объеме беспорядочно. Только лишь в опалах, использующихся для производства драгоценностей, у глобул одинаковый диаметр и они располагаются идеальными слоями, образующими пространственную геометрическую структуру. Для самых плотных шаровых упаковок характерно наличие между глобулами пор тетраэдрического и октоэдрического типа. Чтобы соединение глобул более крепким в неблагородных опалах в разных частях этих пор может находиться кремнезем гидратированный аморфный. Количество пор заполненных кремнеземом и пустых пор не совпадает между собой для различных типов опалов. Так же естественным образом большое число глобул имеют не

сферическую, а многогранную форму (полигональную). Это является следствием деформации структуры.

Практически во всех опалах можно обнаружить деформированные глобулы и нарушение упакованных слоев. Из-за этого такие опалы значительно хуже способны поглощать различные жидкости. Очевидно, что в опале с идеально сферическими глобулами и недеформированной структурой абсолютно все поры соединены друг с другом и с окружающей средой. Тем не менее, при наличии большого числа деформированных глобул возникают изолированные поры. В зависимости от количества и степени деформации глобул растет число изолированных пор и снижаются способности опала поглощать различные жидкости.

В современном мире прилагаются огромные усилия для разработки целого ряда различных устройств и материалов, базирующихся на синтетических опалах, таких как: нанокompозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой, устройства на основе оптико-акустических эффектов опаловых матриц, композитные материалы с управляемыми оптическими свойствами: диэлектрики-полупроводники, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики – металлы [86-91].

Кроме этого в настоящее время появилась возможность производства нанокompозитов, базирующихся на синтетических опалах, заполняя межглобулярное пространство сверхпроводящими, полупроводниковыми, ферромагнитными и оптически активными материалами [90]. Опаловые матрицы, внутри которых расположены и плотно упакованы глобулы кремнезема диаметром 250-450 нм, стали объектом исследования. На Рис. 4.1,а представлен спектр отражения галогенной лампы, полученной от поверхности (111) опаловой матрицы, заполненной воздухом. Как видно на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривая 1), соответствующий положениям первой стоп-зоны рассматриваемого кристалла. Кривая 2 соответствует спектру галогеновой лампы.

На Рис. 4.1,б представлен спектр отражения излучения белого диода от поверхности опаловой матрицы. При этом спектральные положения наблюдаемого пика интенсивности ($\lambda=566$ нм) оказывается близким к соответствующему максимуму на Рис. 4.1,а.

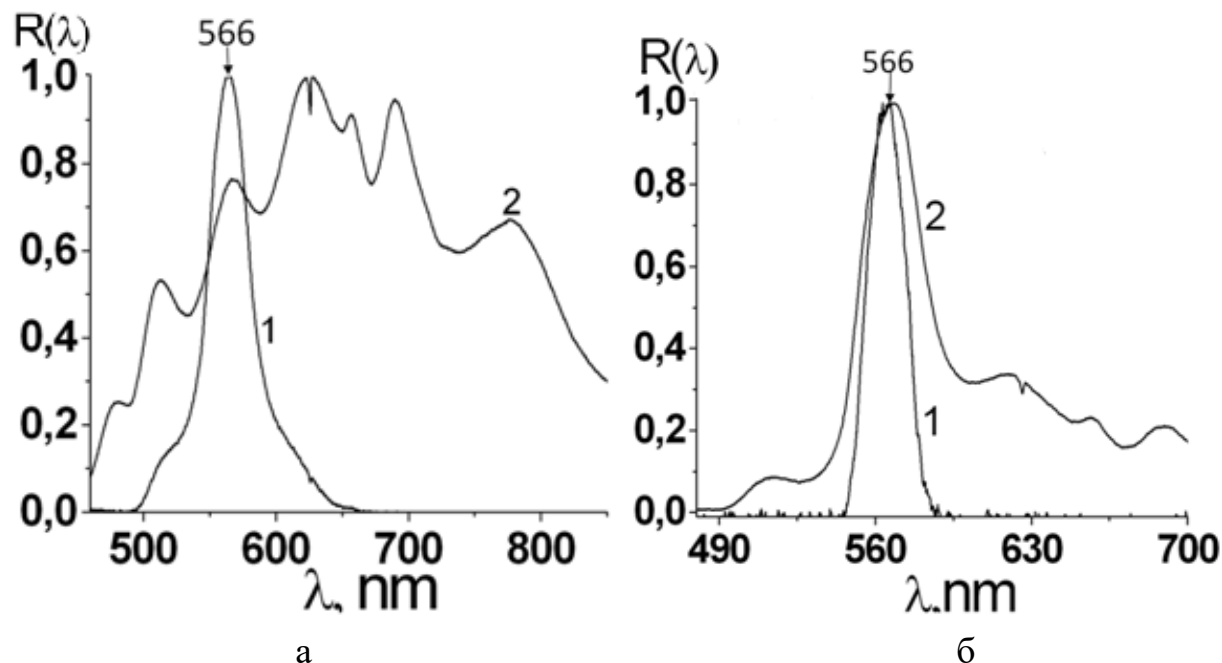


Рис. 4.1. Спектр отражения источников излучения от поверхности опаловой матрицы; а) Спектр отражения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы и спектр галогенной лампы (2); б) спектр отражения излучения белого диода от поверхности опаловой матрицы (1) и спектр белого диода (2).

На Рис. 4.2,а представлен спектр галогенной лампы (кривая 1); спектр конверсии монохромного излучения (кривая 2); спектр 385 нм монохромного диода (кривая 3). Как видно, на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривые 1 и 2). Возникающие дополнительные пики связаны с явлением люминесценции (кривая 2).

На Рис. 4.2,б представлен спектр галогенной лампы (кривая 1); спектр конверсии монохромного излучения (кривая 2); спектр 410 нм монохромного диода (кривая 3). Как видно, на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривые 1 и 2). Возникающие дополнительные пики связаны с явлением люминесценции (кривая 2). При этом спектральные положения

наблюдаемого пика интенсивности ($\lambda=566$ нм) оказывается близким к соответствующему максимуму на Рис. 4.2,а.

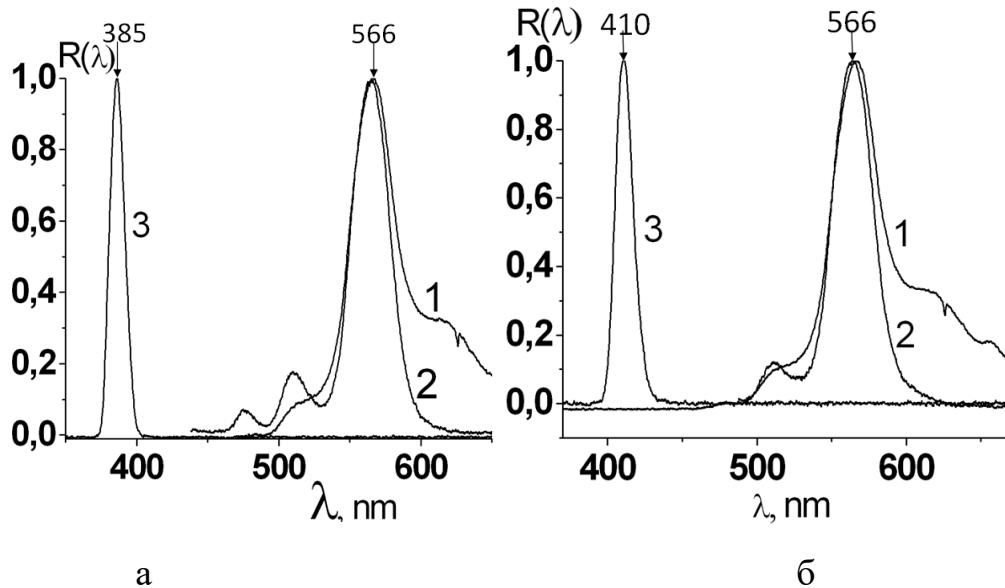


Рис. 4.2. Спектр монохромных источников излучения диода; а) спектр галогенной лампы (1); спектр конверсии монохромного излучения(2); спектр 385 нм монохромного диода(3); б) спектр галогенной лампы(1); спектр конверсии монохромного излучения(2); спектр 410 нм монохромного диода(3).

На Рис. 4.3,а представлен нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода $\lambda=382$ нм и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1). Как видно, максимумы интенсивности идентичны на длине волны излучения порядка 605 нм. На Рис. 4.3,б представлен нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода $\lambda=410$ нм и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1). При этом спектральные положения наблюдаемых пиков интенсивности ($\lambda=605$ нм) оказывается близким к соответствующим максимумам на Рис. 4.3,а. Одним из примеров практического применения фотонных кристаллов является использование на их основе селективных зеркал для лазеров определенной длины волны. Для нахождения длины волны максимума интенсивности широкополосного излучения

отраженного от поверхности (111) фотонного кристалла используем известную формулу Брегга-Вульфа:

$$m\lambda_0 = 2a\sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2(\theta)} \quad (4.1)$$

Здесь $m = 1, 2, 3$; $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ D-диаметр глобул; θ -угол падения излучения на поверхность; значение n_{ef} находится по формуле:

$$n_{ef}^2 = n_1^2\eta + n_2^2(1-\eta) \quad (4.2)$$

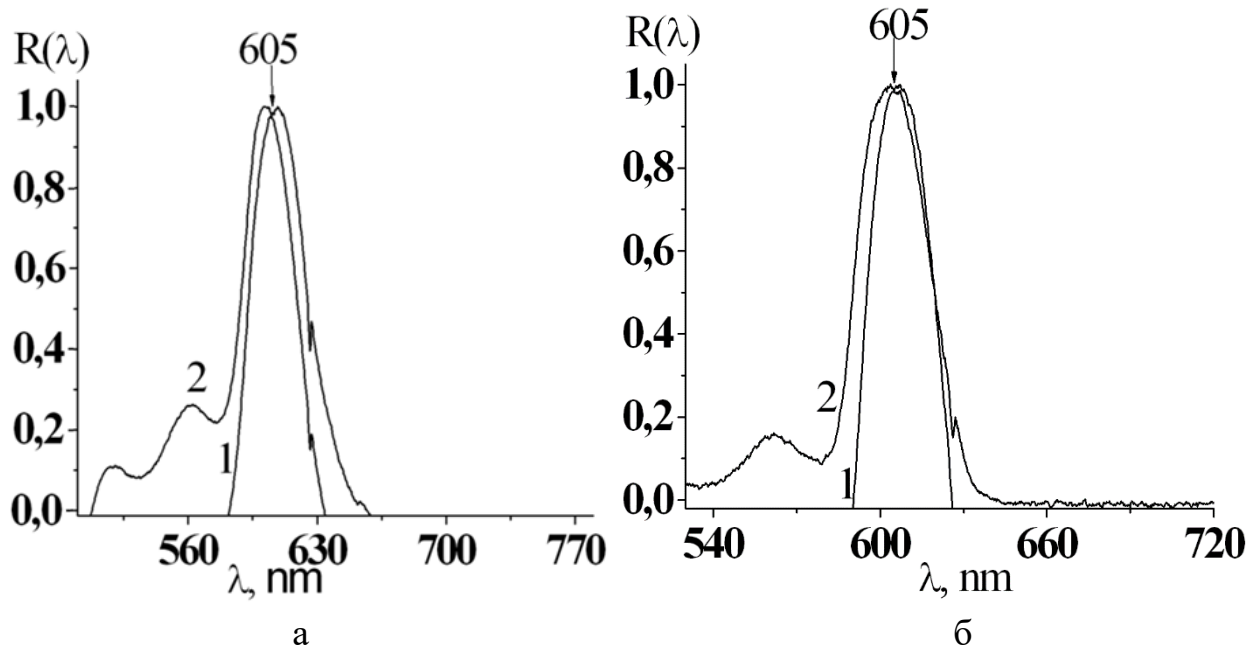


Рис. 4.3. Нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода а) 382 нм и б) 410 нм (2) и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1).

В случае глобулярного фотонного кристалла, состоящего из глобул кремнезема, $n_1=1,36$; $n_2=1$; $\eta=0,74$. При этом, в соответствии с (2), для нормального падения ($\theta=0$), при $m=1$ и $\lambda_0=0,566$ мкм (см. Рис. 4.1 и 4.2) получаем, что $n_{ef} = 1,276$. Для

расчета значения угла θ , при котором фотонный кристалл может быть использован как селективный светофильтр, отражающий лазерное излучение с длиной волны $\lambda_L=0,532$ мкм, с учетом (1) получаем формулу:

$$\theta = \arcsin \left(n_{ef} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_0} \right)^2} \right) \right) \quad (4.3)$$

После подсчетов получено значение $\theta=26,6^\circ$. Именно при этом угле фотонные кристаллы могут быть использованы в качестве селективных светофильтров, отражающих лазерное излучение с длиной волны $\lambda_L=0,532$ мкм.

Таким образом, нами установлено, что при отражении излучения галогенной лампы и белого диода от поверхности (111) фотонного кристалла в спектре отражения наблюдается максимум интенсивности излучения на длине волны порядка 566 нм. При отражении коротковолнового монохроматического излучения наблюдается характерный максимум интенсивности излучения с этой же длиной волны. Такой эффект соответствует конверсии коротковолнового излучения в видимый спектральный диапазон. В случае галогенного источника излучения на спектре наблюдается один пик. В случае монохроматического излучения появляются дополнительные пики, связанные с явлением люминесценции.

Для создания новых типов лазеров, селективных зеркал, солнечных элементов и светофильтров перспективными материалами являются пористые фотонные кристаллы [85, 92]. В настоящее время существует некоторое количество работ и статей про фотонные кристаллы, до сих пор существуют вопросы. Например, посвященные установлению логику и обоснованность спектров отражения от поверхности кристаллов фотонных пористых. Различные источники излучения при этих исследованиях использовались. В спектрах отражения можно обнаружить отличительные черты так называемых запрещенных стоп-зон фотонных кристаллов и кроме того специфику вторичного излучения.

Опаловые матрицы по своей сути являются глобулярными фотонными кристаллами и состоят из очень плотно упакованных глобул (шариков) SiO_2 . Тетраэдрические и октаэдрические поры (пустоты) размером 200-600 нм находятся между глобулами. Во внутренний объем таких пор кристалла можно поместить различные жидкие соединения, что дает возможность придать таким фотонным кристаллам различные оптические свойства и создавать метаматериалы: диэлектрики-полупроводники, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики – металлы и т.д. Электронная микроскопия дает возможность установить закономерность их расположения относительно друг друга и диаметры в различных опалах. В искусственных опалах (использующихся в драгоценных украшениях) глобулы имеют схожий размер диаметров и они располагаются идеальными слоями, образующими пространственную геометрическую структуру [93]. В реальных опалах глобулы испытывают деформации сферической структуры и приобретают самые различные формы. В идеальной кристаллической решетке идеальных сферических глобул все октаэдрические и тетраэдрические поры связаны между собой и с окружающей средой. Изолированные от соседних поры, тем не менее, возникают при сильной деформации глобул. Возможности опала для поглощения жидкости уменьшаются, чем больше степень и величина деформации, и чем больше таких изолированных пор. Современные научные исследования направлены на активные работы с целью изобретения целого ряда новых и перспективных устройств на основе синтетических опалов [86-90, 94]. Например, с помощью искусственных опалов предоставляется возможность для дальнейшего развития нанокompозитов, которые можно заполнять оптически активными, сверхпроводящими и полупроводниковыми материалами.

У фотонных кристаллов существует очень важное свойство. В них существуют разрешённые и запрещённые зоны для фотонов. Это стало возможным благодаря наличию периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны. Это стало известно в результате экспериментальных

исследований [95-99]. Экспериментальное изучение спектров пропускания и отражения электромагнитного излучения, выполненные с глобулярными кристаллами фотонными, смогло подтвердить, что это является общим свойством фотонных кристаллов. Необходимо также отметить, что ранее [92] стало известно об обнаружении в глобулярных кристаллах фотонных вторичного излучения в сине-голубой области спектра. Оно возникает из-за воздействия гигантского импульсного лазера на рубине (694.3 нм) и проявляющегося в виде послесвечения в течение нескольких секунд после лазерного импульса. Стоит отметить, что эксперимент протекал при температуре образца, охлажденного до точки кипения жидкого азота (77° К).

Таким образом, была поставлена задача экспериментального исследования спектров отражения и излучения фотонных пористых глобулярных кристаллов благодаря различным источникам излучения: импульсного азотного лазера, белого и ультрафиолетовых диодов, галогенной лампой. На Рис. 4.4 приведены результаты измерений спектров отражения для трёх образцов с различными диаметрами глобул.

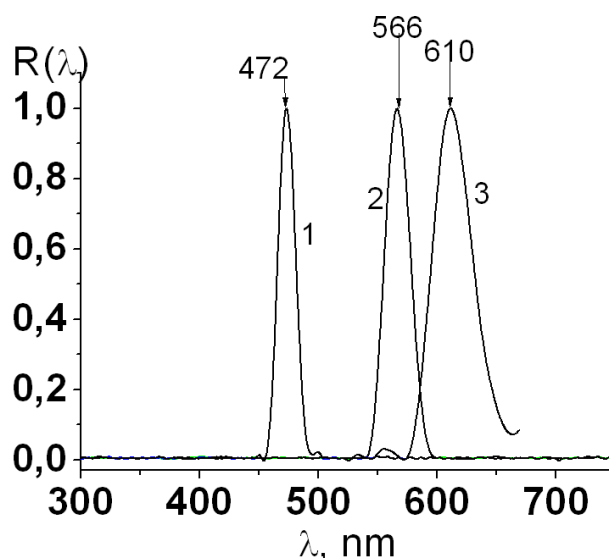


Рис. 4.4 Нормированные спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности опаловых матриц; кривая (1)-соответствует диаметру глобул $D=226$; (2)- 271 нм; (3)- 292 нм.

Как видно из этого рисунка, в спектрах отражения проявляются резкие полосы, соответствующие первой стоп-зоне исследуемых фотонных кристаллов. С увеличением диаметра глобул наблюдается спектральный сдвиг максимумов интенсивности обсуждаемых полос в длинноволновую область. Это согласуется с известным соотношением Брэгга-Вульфа (для нормального падения на поверхность (111) глобулярного фотонного кристалла)):

$$m\lambda_0 = 2\sqrt{\frac{2}{3}}Dn_{ef}; n_{ef} = \sqrt{n_1^2\eta + n_2^2(1-\eta)}. \quad (4.4)$$

Здесь $m=1,2,3\dots$ номер стоп-зоны, В случае глобулярного фотонного кристалла, состоящего из глобул кремнезема; $n_1=1,36$; $n_2=1$; $\eta=0,74$; D -диаметр глобул; n_{ef} – эффективный показатель преломления.

На Рис. 4.5,а,б приведены нормированные спектры вторичного излучения (кривые 2), полученные при возбуждении светодиодами (а – 385 нм, б - 410 нм) глобулярного фотонного кристалла. На этих рисунках приведены также нормированные спектры светодиодов (кривые 3) и спектры отражения от поверхности (111) излучения галогенной лампы (кривые 1), соответствующие полосе с максимумом на длине волны 566 нм. Как видно из Рис.4.6,а,б, наблюдаемые спектры, полученные при освещении поверхности фотонного кристалла галогенной лампой и светодиодами, очень близки по форме; длина волны максимумов интенсивности в обсуждаемых спектрах практически совпадают. Эффект возникновения полосы вторичного излучения в области стоп-зоны фотонного кристалла с преобразованием частоты возбуждающего излучения в длинноволновый диапазон спектра классифицируется как конверсионное отражение – «даун-конверсия».

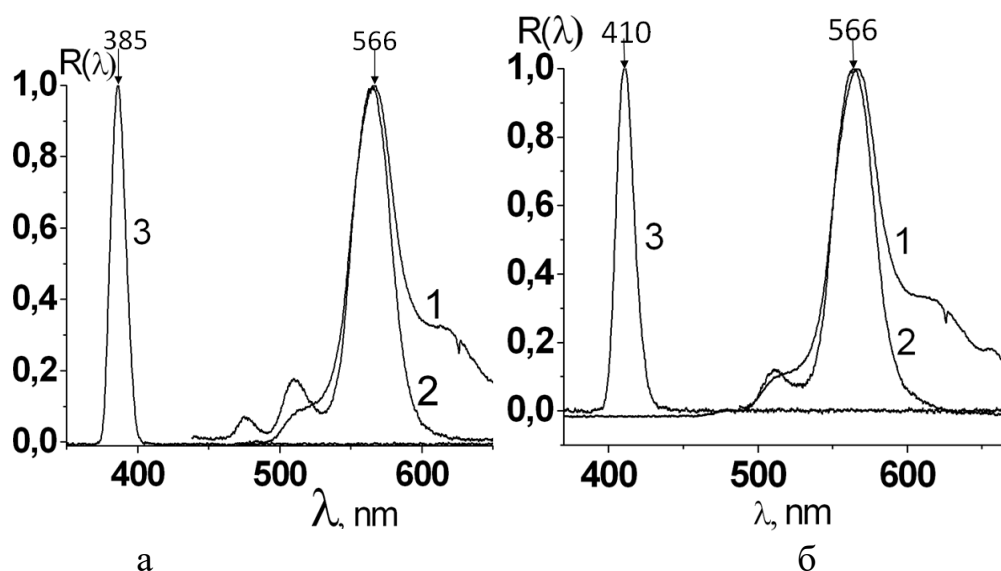


Рис. 4.5. Нормированный спектр конверсионного отражения излучения светодиодов от поверхности (111) опаловой матрицы(2) при диаметре глобул $D=271$ нм; а- возбуждение светодиодом с длиной волны $\lambda=385$ нм (кривая 3а); б- возбуждение светодиодом с длиной волны $\lambda=410$ нм (кривая 3б); кривые 1 соответствуют нормированным спектрам отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловых матриц.

На Рис. 4.6,а,б представлены конверсионные спектры отражения от поверхности (111) опаловой матрицы излучения светодиодов; а-с длиной волны $\lambda=410$ нм для опала с диаметром глобул $D=292$ нм (кривая 2), б- с длиной волны $\lambda=366$ нм для опала с диаметром глобул $D=226$ нм (кривые 2). Кроме того, на этом рисунке приведены нормированные спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловых матриц (кривая 1) и нормированные спектры излучения светодиодов (кривые 3). Как видно из этого рисунка, длины волн максимумов интенсивности конверсионного отражения близки к длинам волн максимумов интенсивности излучения галогенной лампы. ($\lambda=476$ и 605 нм).

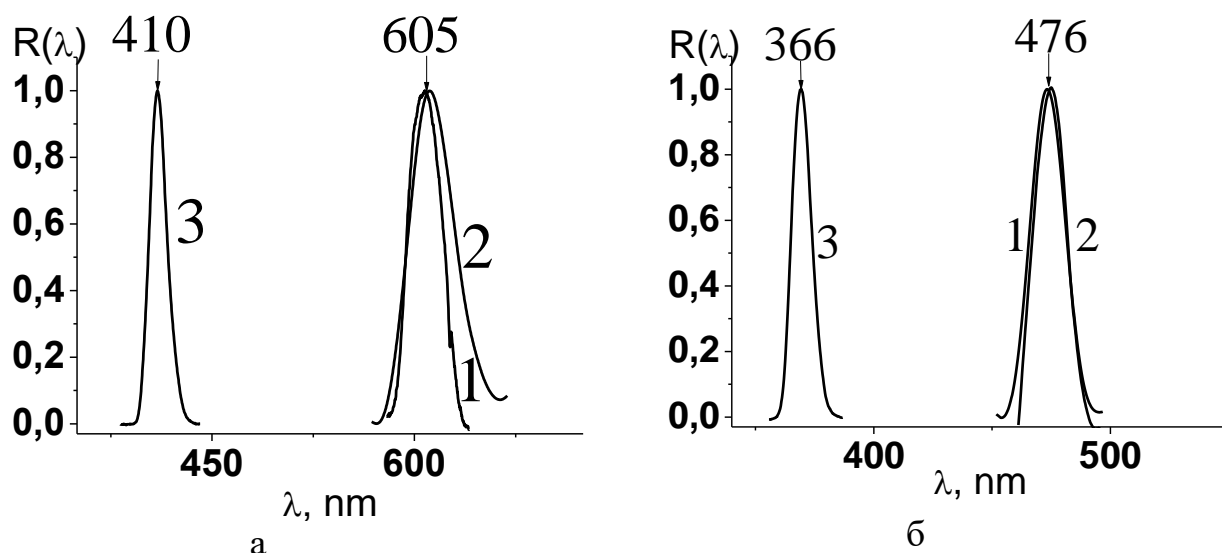


Рис. 4.6. Конверсионные спектры отражения от поверхности (111) опаловой матрицы светодиодов; а- $\lambda=410$ нм, $D=292$ нм и б- $\lambda=366$ нм, $D=226$ нм (2) и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1).

4.2. Фотолюминесценция в глобулярных фотонных кристаллах (опаловых матрицах) при возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами и азотным лазером.

Установлено, что при освещении образцов опаловых матриц квазимонохроматическим излучением азотного лазера наблюдается вторичное излучение в длинноволновой области спектра. При освещении образцов опаловых матриц излучением полупроводниковых светодиодов наблюдается конверсионное отражение возбуждающего излучения в виде полосы, спектральная форма которой близка к полосе отражения широкополосного излучения от поверхности опаловых матриц.

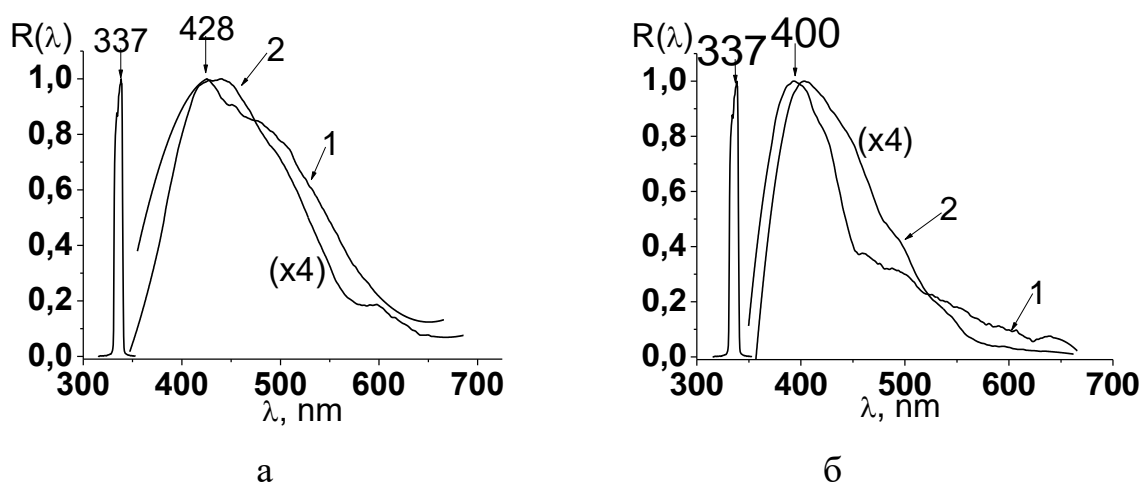


Рис. 4.7. Спектры вторичного излучения от поверхности опала при возбуждении лазером с длиной волны 337 нм при температуре 293 К (1) и при температуре 77 К (2): а) с диаметром глобул $D=292$ нм, б) с диаметром глобул $D=226$ нм.

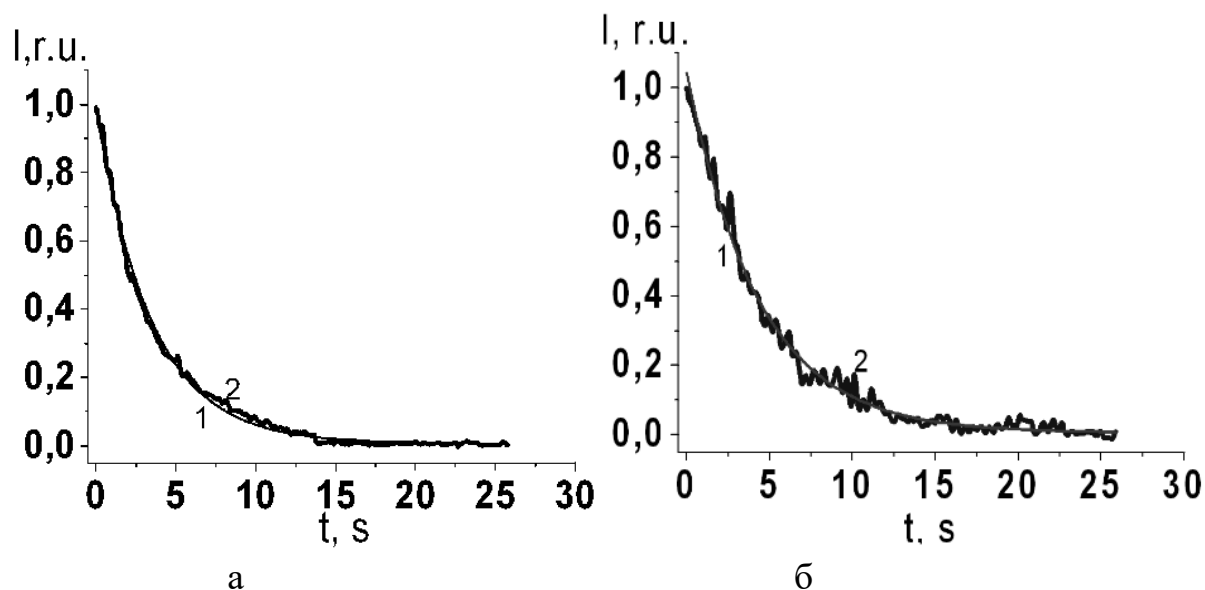


Рис. 4.8. Зависимость интенсивности послесвечения опалов от времени при возбуждении азотным лазером: а) диаметр глобул 226 нм; б) диаметр глобул 292 нм; 1-аппроксимированная зависимость; 2-экперимент.

На Рис. 4.7,а,б приведены спектры вторичного излучения опаловых матриц, полученные при использовании в качестве источника возбуждающего излучения азотного лазера ($\lambda=337$ нм) при комнатной температуре (кривые 1) и температуре кипения жидкого азота (77 К). Как видно из этого рисунка, спектры вторичного излучения для обоих образцов с диаметрами глобул 226 (б) и 292(а) нм имеет вид

широкой полосы в диапазоне 340-600 нм. Интенсивность вторичного излучения резко возрастает (в четыре раза) при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота (см. кривые 1 и 2).

На Рис.4.8,а,б приведены экспериментальные (кривые 2) зависимости интенсивности вторичного излучения (послесвечения) от времени для обоих типов образцов: а- $D=226$ нм, б- $D=292$ нм. Полученные экспериментальные кривые аппроксимировались теоретическими зависимостями релаксационного типа (кривые 1).

Для опаловой матрицы с диаметром глобул $D=226$ нм для аппроксимации зависимости интенсивности послесвечения от времени использовалась функция вида:

$$I = 0,98 * \exp\left(-\frac{t}{3,46}\right) + 0,007 \quad (4.5)$$

Для опаловой матрицы с диаметром глобул $D=292$ нм аппроксимированная функция имела вид:

$$I = 1,04 * \exp\left(-\frac{t}{4,36}\right) + 0,004 \quad (4.6)$$

Как видно из сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей (см.Рис.4.8) наблюдается удовлетворительное согласие теории с экспериментом.

Таким образом, нами установлено, что при освещении образцов опаловых матриц квазимонохроматическим излучением азотного лазера наблюдается вторичное излучение в длинноволновой области спектра. При помещении опаловых матриц в жидкий азот после выключения азотного лазера обнаружилось послесвечение в течение нескольких секунд. Построена временная зависимость такого послесвечения, хорошо коррелирующая с релаксационной. Наблюдаемый эффект послесвечения в опаловых матрицах объясняется как следствие замедления в фотонном кристалле скорости распространения электромагнитных волн, длина волны которых приближается к краю стоп-зоны исследованных фотонных кристаллов.

Полученные экспериментальные результаты об эффекте послесвечения и конверсионном отражении света представляют интерес для дальнейшего развития теории оптических свойств фотонных кристаллов и для создания новых оптических устройств с использованием обсуждаемых эффектов.

4.3 Особенности комбинационного рассеяния света в фотонном кристалле.

Когда для фотонных ветвей закон дисперсии ясен, то в этом случае возможно вычислить для электромагнитных волн групповую скорость. Около центра зоны бриллюэна скорость фотонов стремится к нулю. Точно такая же ситуация находится вблизи края зоны бриллюэна с учётом закона дисперсии. Фотоны, характеризующиеся малыми значениями скорости распространения, имеют название слоутоны. Плотность фотонных состояний в одномерном фотонном кристалле обладает зависимостью в степени минус один от групповой скорости. Из-за этого вероятность зарождения слоутонов при вариационных комбинационных процессах, пропорциональная плотности конечных состояний, должна резко увеличиться в глобулярном фотонном кристалле, по сравнению с подобными процессами излучения фотонов в изотропной среде.

С помощью соотношений для эффективной массы квазичастиц можно вычислять эффективную массу фотонов в ГФК в зависимости от волнового вектора. Таким образом, эффективная масса фотона является конечной и может быть как положительной, так и отрицательной. Следует отметить, что знак показателя преломления в фотонном кристалле положителен для первой и третьей фотонных ветвей и отрицательным для второй фотонной ветви. Около точек краев зоны бриллюэна обнаруживаются аномальность. Изучая свойства вариационного рода элементарных возбуждений квазичастиц, на стартовом этапе процесса анализа пренебрегается содействием между квазичастицами. Затем внимание фокусируется на взаимодействии между квазичастицами, которое приводит к

отталкиванию или притяжению. Если имеется притяжение между квазичастицами, тогда возникают связанные состояния из двух или более частиц. Если связанное состояние из двух частиц является с коротким временем жизни, тогда существуют так называемые резонансы. Если связанное состояние из двух частиц является с долгим временем жизни, тогда существуют так называемые связанные состояния, соответствующие новым квазичастицам. Свойства и условия существования связанных состояний двух фононов, ротонов, магнонов, и плазмонов, являющихся элементарными возбуждениями бозе-типа до этого подробно анализировались. Таким образом, было выявлено, что при явлении резонанса Ферми условия для связывания квазичастиц выполняются. В этом случае энергия связанного состояния подобна энергии фундаментальных возбуждений аналогичного типа симметрии. Требование присутствия аномальности плотности состояния в области энергий свободных квазичастиц является обязательным условием связанности квазичастиц даже при наличии слабого притяжения между ними.

Достижимость появления зависящего состояния двух фотонов с заключительной массой в фотонном глобулярном кристалле была прогнозируема в последнее время. Теоретически анализ возможностей возникновения зависящего парных состояний фотонов с заключительной массой основывается на основных знаниях в области зависящих состояний двух квазичастиц.

Влияющие друг на друга фотоны с заключительной массой, как пример самых простых возбуждений электромагнитных волн, принимающих участие в операции возникновения состояний зависящих фотонов. В кристалле фотонном в натуральную величину возникновение состояний зависящих фотонов может быть объяснено определённой суперпозицией как четырёхчастичных и трёхчастичных процессов. Иными словами, в среде с ярко выраженной центральной симметрией есть возможность для наличия дарктонов в виде зависящих двух фотонов псевдовекторного или скалярного типов. Излучение, обусловленное дарктонами в средах с ярко выраженной центральной симметрией, по своим оптическим

основополагающим свойствам должно кардинально различаться от простых электромагнитных волн. Идея заключается в том, что дарктонному излучению необходимо быть невидимым для человеческого глаза в частности и без основополагающего сорбирования может проходить через существенно материальные среды. При заполнении глобулярных фотонных кристаллов нецентросимметричными структурами вместе с изменением координат максимального свечения было обнаружено, что интенсивности излучения стала больше. Однако засечено, что значение коэффициента, отвечающего за изменения излучения возбуждения во вторичное становится равным нескольким десяткам процентов. Точно такой же эффект увеличения производительности излучения устанавливается для образцов опалов, если в них поместить ультрадисперсное серебро [22]. Увеличение в этом случае интенсивности рассеяния можно характеризовать наблюдением такого эффекта как: эффект фундаментального возрастания величины поля внутри, которое возникает при освещении фотонного глобулярного кристалла, содержащего наночастицы серебра, электромагнитным излучением ультрафиолетового или видимого диапазона спектра.

Аморфный кварц – это фундамент матрицы искусственных опалов. Разумеется, структура, похожая на аморфный кварц находится в стёклах, основанных на кремнезёме. В спектре комбинационного рассеяния такого кварца наблюдается очень интенсивная поляризоционноотраженная полоса, объясняемая колебаниями октаэдров SiO_4 . При уменьшении длины волны в спектре наблюдаются незначительные полосы, объясняющиеся присутствием кремния и кислорода. В области большой длинны волны при всех геометриях поляризующих данную систему возникает значительная в ширину полоса, относящаяся к «бозонному пику» и вызвана формированием кластеров квазикристаллических размеров 2-4 нм. Если рассматривать вместо плавленого кварца самый популярный глобулярный фотонный кристалл, то возникает очень сложная молекулярная структура. Таким образом, натуральные аморфные глобулы кварца имеют составную часть из не одного типа кластеров, осцилляции которых также

должны возникать в спектре рассеяния неупругого света в аналогичной области частот. Таким образом, наибольший интерес представляет исследование вида спектров комбинационного рассеяния в исходных, пустых опалах. Исследование такого рода спектров становится сложнее из-за связи с увеличением доли «неправильного» рассеяния, объясняемого наличием неоднократных микронеоднородностей в натуральных опалах, так и из-за проявления не помогающего для обнаружения КР фона параметрического рассеяния, появляющегося в том самом случае, если частота падающего излучения почти равна значению частоты края фотонной зоны. Это происходит и при использовании аргонового лазера. Из-за этого самым перспективным для исследования спектров комбинационного рассеяния в тех самых типах опалов является в качестве падающего излучения линии генерации, располагающихся в ближней инфракрасной или красной областях спектра.

Самый интересный случай представляет достижимость обнаружения комбинационного резонансного рассеяния в молекулах, помещенных в поры матрицы опаловой, а также возможность обнаружения мощного комбинационного рассеяния, если в поры опаловой матрицы помещаются наночастицы такого вещества как серебро и исследуемое соединение молекул. Тогда опаловые матрицы, содержащие диэлектрики, могут приносить пользу в качестве суперчувствительных сенсоров структур молекул. Самые перспективные возможности становятся доступны также для вариации до наилучшего режимов облучения ВКР при заполнении матриц опалов ВКР-активными веществами: бензолом, сероуглеродом, жидким азотом, нитробензолом.

Стоячие волны реализуются во всех глобулах фотонного кристалла. Моды в глобулярном фотонном кристалле, соответствующие резонансу, аналогичны движениям, из-за которых возникает вариация диаметров глобул. В глобулярном фотонном кристалле энергия от каждой глобулы может распространяться к соседней глобуле. Таким образом, в кристалле может образоваться волна возбуждений глобул. Тогда глобулярным рассеянием света можно назвать

неупругое рассеяния света с возбуждениями. При малых энергиях излучения такое рассеяние носит хаотичный характер. Глобулярное рассеяние, в отличие от Мандельштама - Бриллюэна рассеяния, может быть обнаружено как для геометрии «вперёд», так и для рассеяния назад. Частотный сдвиг для глобулярного рассеяния, и этим оно не похоже на комбинационное рассеяние света, составляет несколько процентов обратных сантиметров. До последнего времени изучение в глобулярных фотонных кристаллах вынужденного рассеяния света не производилось.

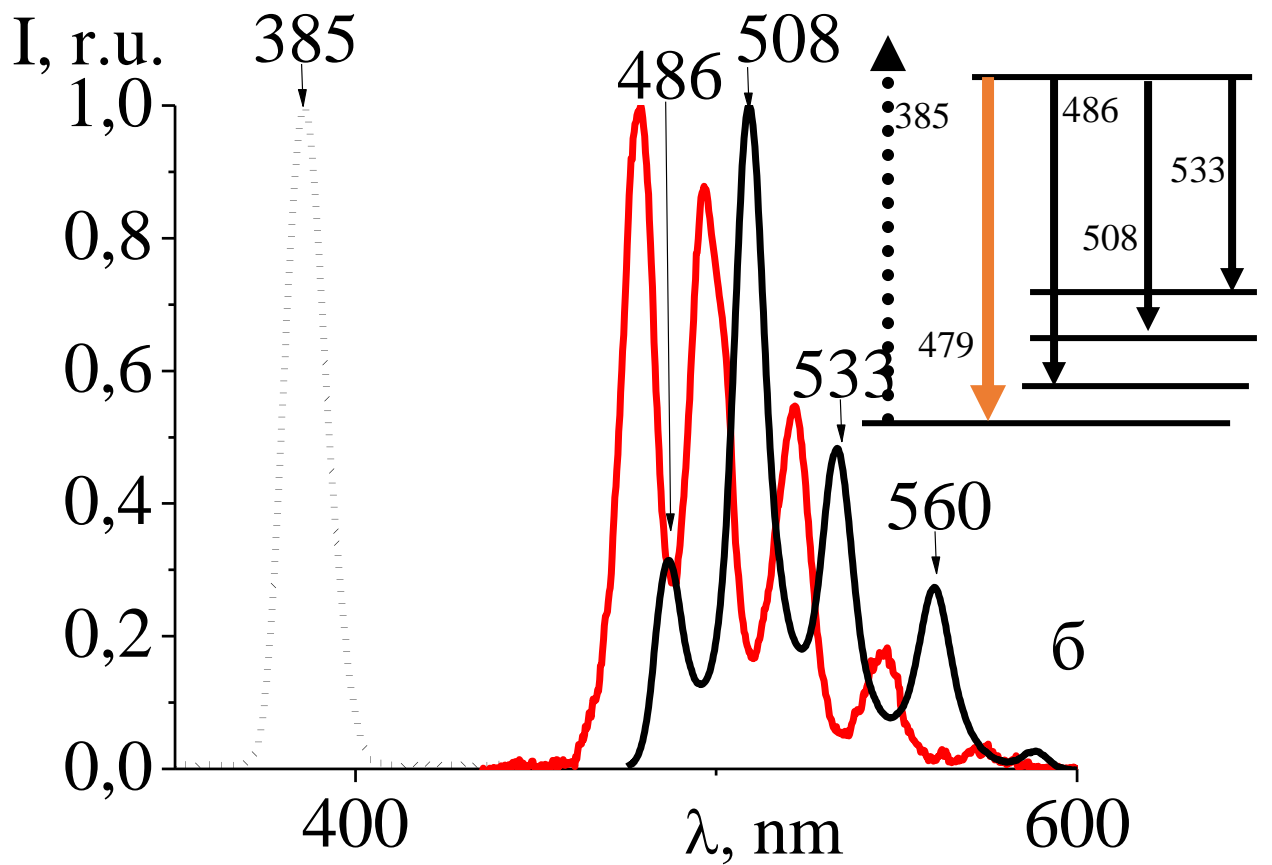
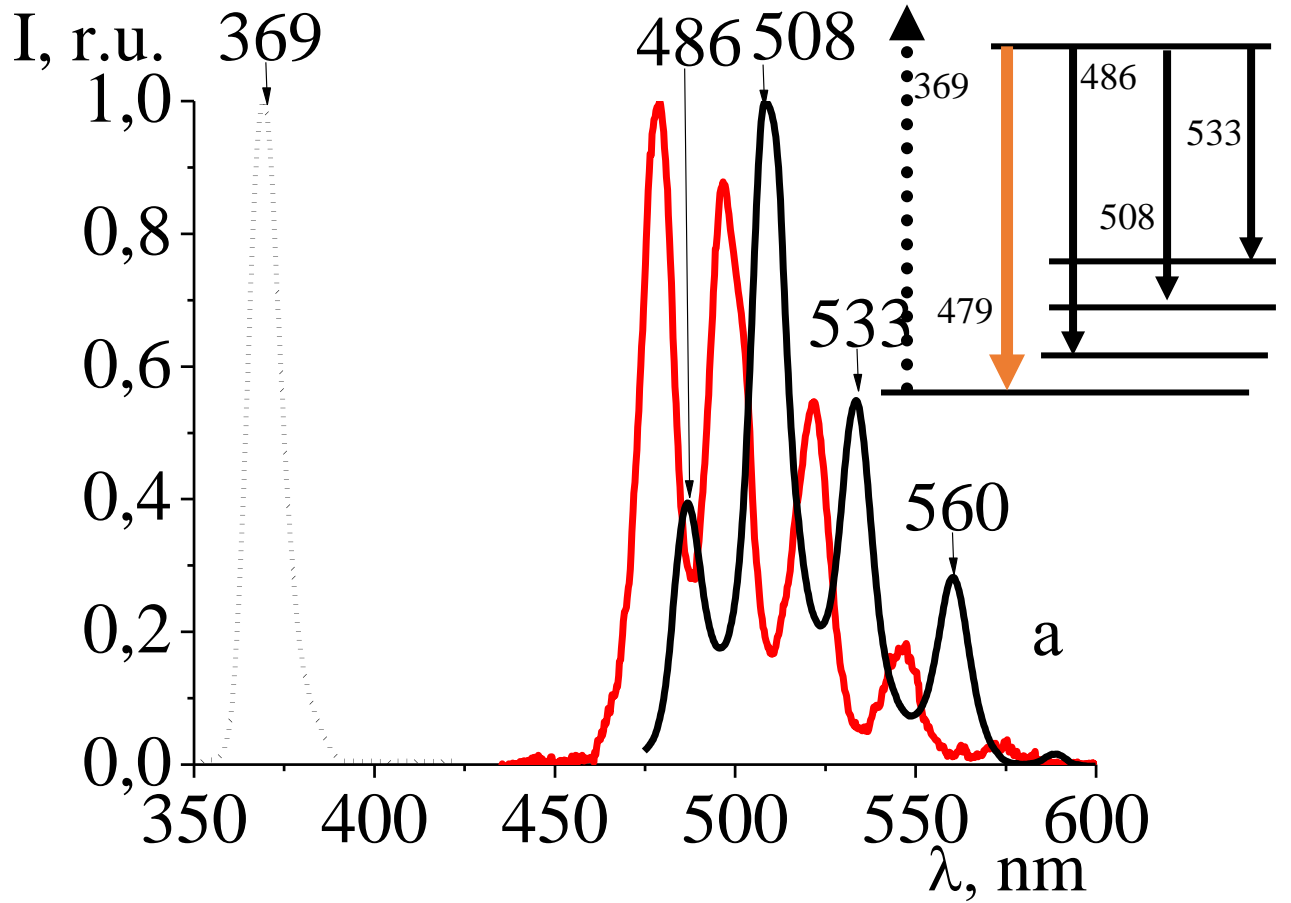
Остановимся на экспериментальных результатах по наблюдению вынужденного глобулярного рассеяния света в матрицах опалов и в промышленных опалах, содержащих молекулярные жидкости. Источником падающего излучения в этом эксперименте являлся лазер на рубине.

Использовались линзы с различными фокусными расстояниями и при неодинаковой ориентации в пространстве образца исследования относительно фокуса линз. Таким образом стало возможным проводить исследования для неодинаковых удельных плотностей мощности при входе в изучаемый образец и для неодинаковых градиентов распределений поля внутри образца. Образцом послужил промышленный кристалл опала. Некоторое количество измерений выполнено для кристаллов, где в пустоты вокруг глобул были помещены нелинейные жидкости (этанол, изопропанол, этилацетат, ацетон). С помощью интерферометрического прибора Фабри проводились спектральные исследования. В итоге работы были достигнуты результаты отраженные в спектры, подходящие к стоковым компонентам и возбуждающему излучению, обусловленным колебаниями глобул кварца в чистых опалах осцилляциями глобул, вокруг которых находятся молекулярные жидкости, в опалах насквозь пропитанными этими жидкостями. При этом наблюдалась система очень тонких колец с общим одинаковым центром. Их ширина отражает линии генерации спектральную ширину. Две стоковы компоненты были обнаружены при увеличении интенсивности накачки. Они характеризуют два типа осцилляций глобул кварца.

Этот эффект был замечен для опалов, пропитанных насквозь этиловым спиртом или ацетоном. При освещении матриц опала, содержащих диэлектрики, сверхмощными импульсными лазерными пучками можно предположить наличие разных процессов, не являющихся прямопропорциональной зависимостью от одной координаты, например, комбинационного вынужденного рассеяния света, люминесценции нелинейно-возбуждаемой, четырёхфотонных и трёхфотонных параметрических операций, генерации оптических гармоник, гиперрелеевского и гиперкомбинационного рассеяний света. Отметим, что вынужденное и спонтанное глобулярное рассеяние дает возможность видеть всю нужную информацию о спектре осцилляций глобул неодинаковой природы, в том числе белковые глобулы, вирусы, сферические наночастицы в гетерогенных средах и т.д.

4.4 Фотолюминесценция ураниловых соединений введенных в разупорядоченные опаловые матрицы – фотонные стекла.

Перед нами ставилась задача исследования аналогичным методом спектров (ФЛ) исходных поликристаллов нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, мезопористого фотонного кристалла - опаловой матрицы, в поры которой были введены молекулы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, а также фотонного SiO_2 -стекла, заполненного этим соединением.



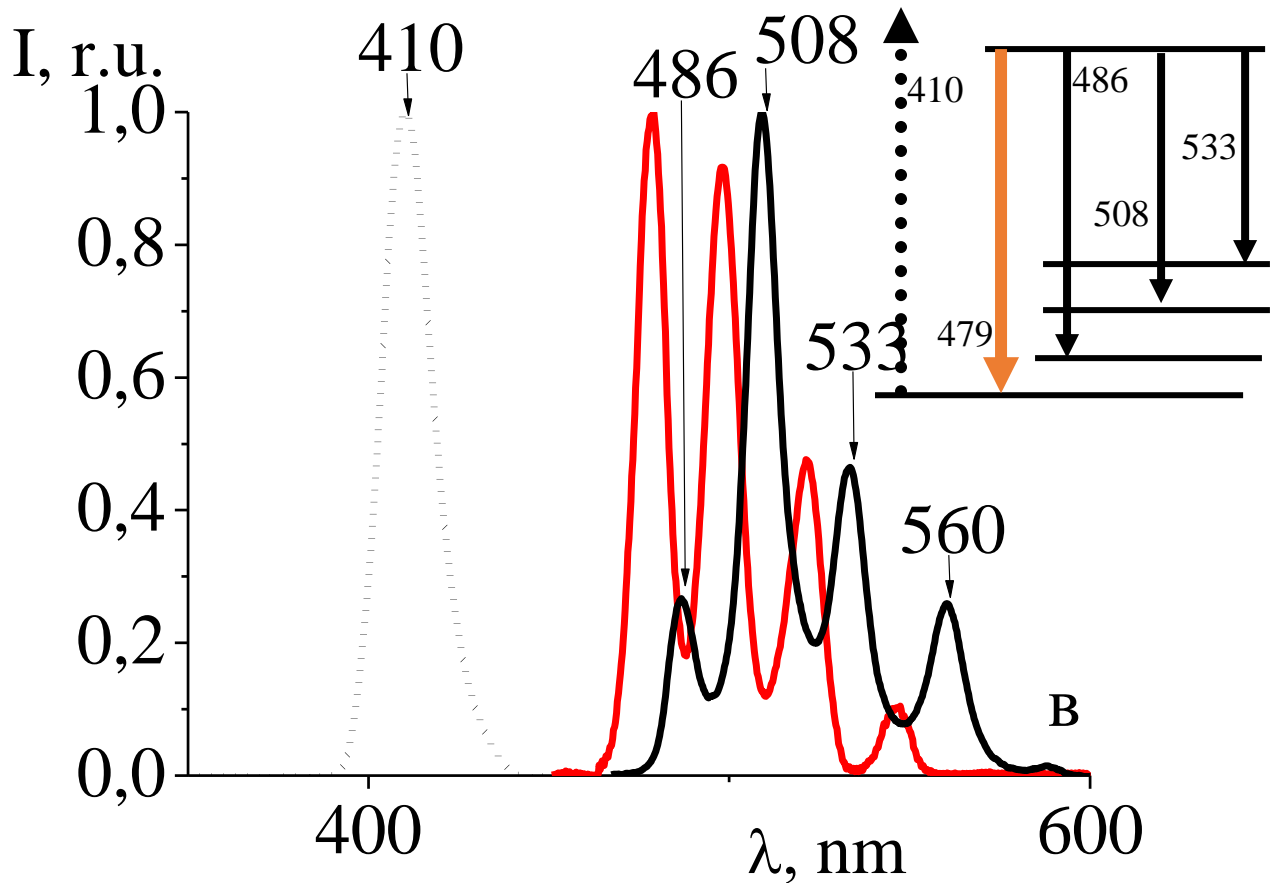
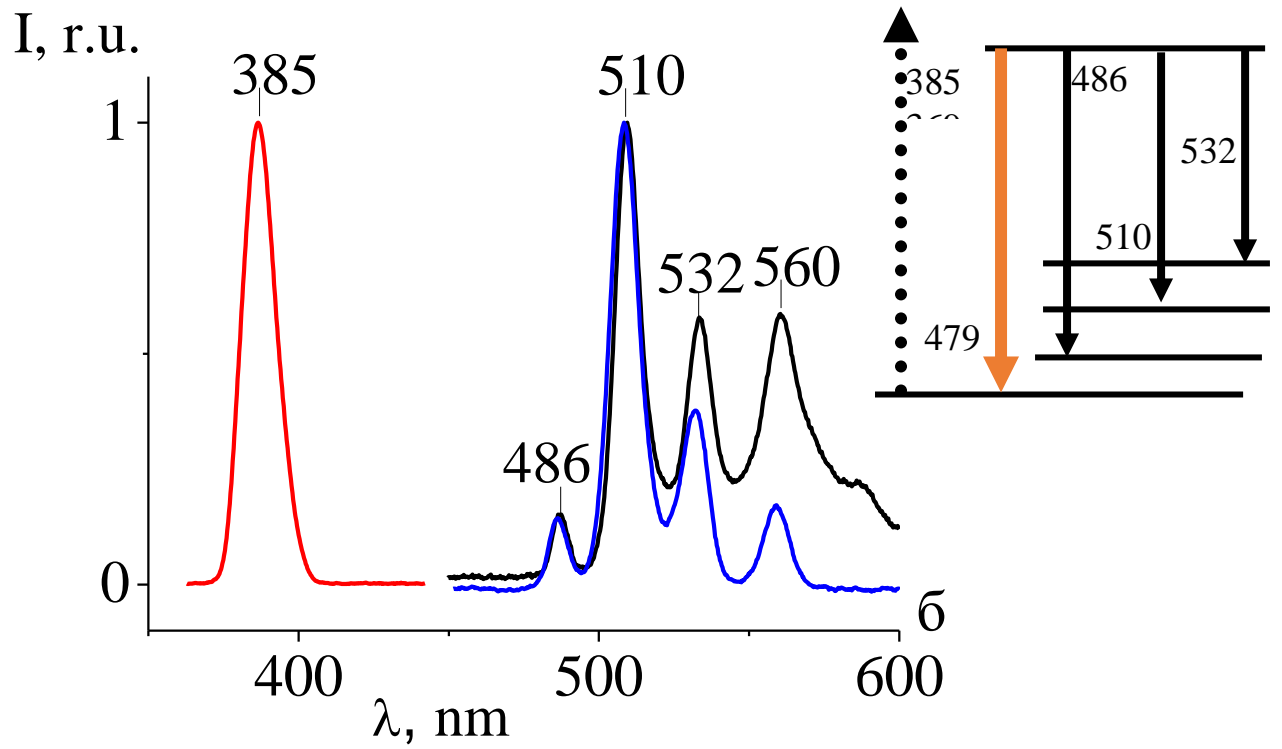
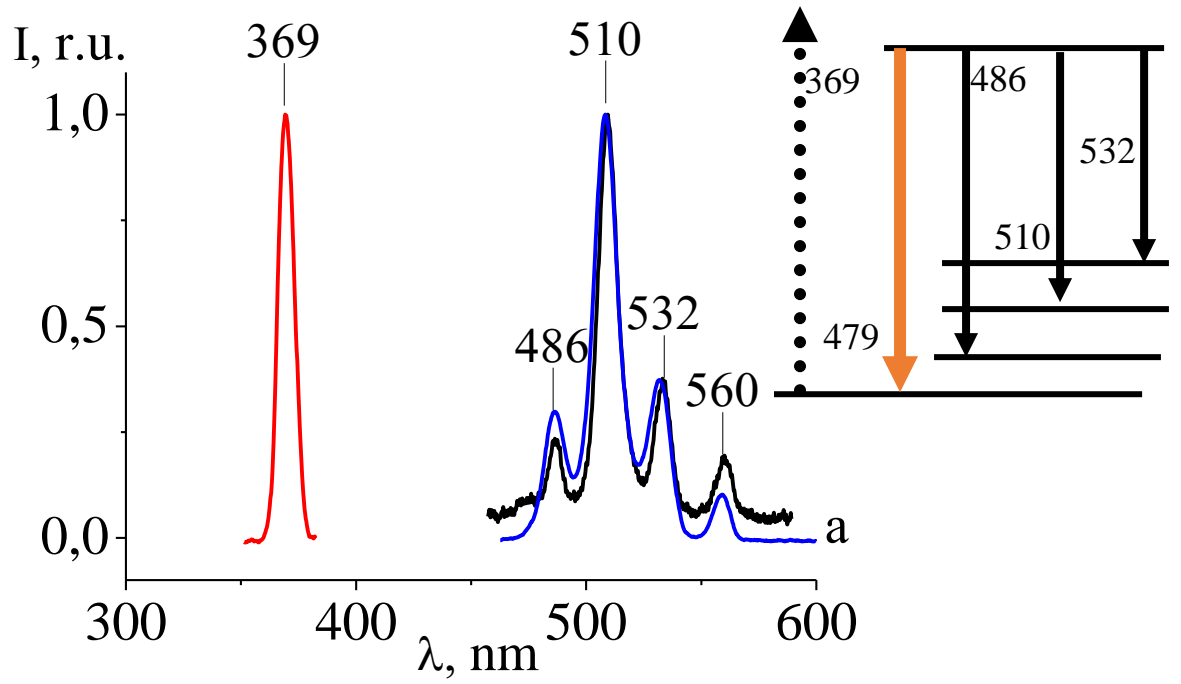


Рис. 4.9. Приводятся спектры фотолюминесценции, зарегистрированные от исходных поликристаллов нитрата уранила и натрий уранилацетата при возбуждении по схеме «на отражение» полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн: а – 369 нм, б – 385 нм, в – 410 нм.

Мезопористые фотонные кристаллы представляют собой важный класс фотонных структур [12, 85, 86]. Примером мезопористого фотонного кристалла являются опаловые матрицы, построенные из сферических глобул SiO_2 , плотно упакованных в виде гранцентрированной кубической решётки. Между глобулами присутствовали тетраэдрические и октаэдрические поры с размерами 30-50 нм. Оптические свойства мезопористых фотонных кристаллов можно видоизменять путём введения в поры различных веществ. В результате могут быть сформированы гибридные материалы: диэлектрики – металлы, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики-полупроводники и т.д.



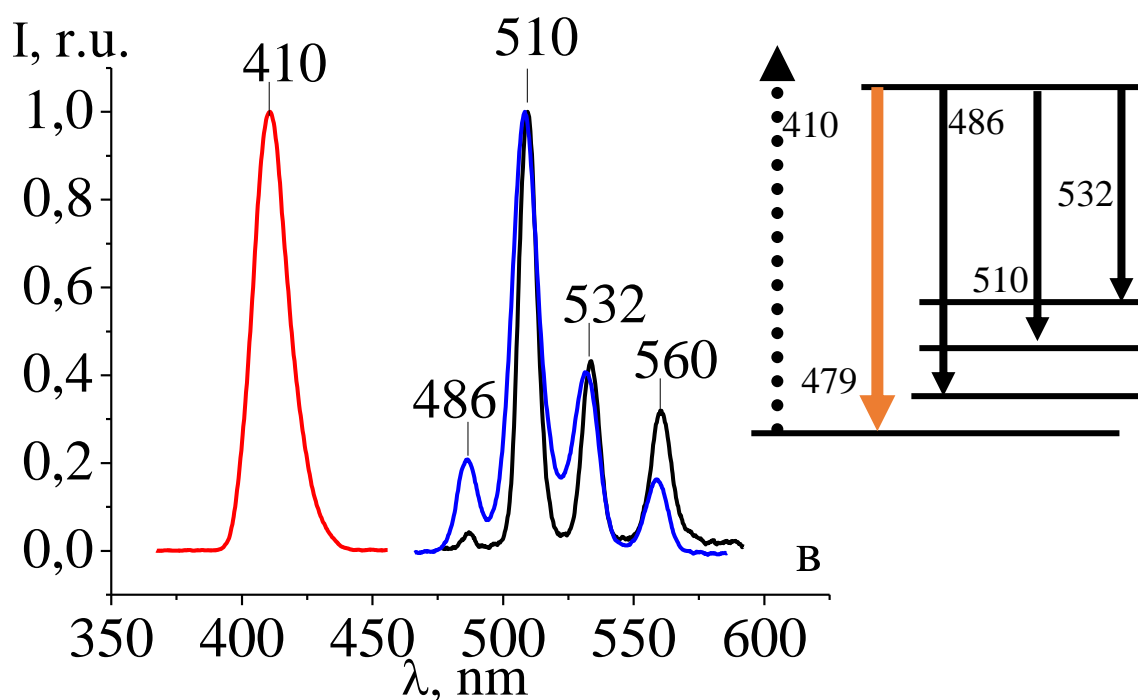
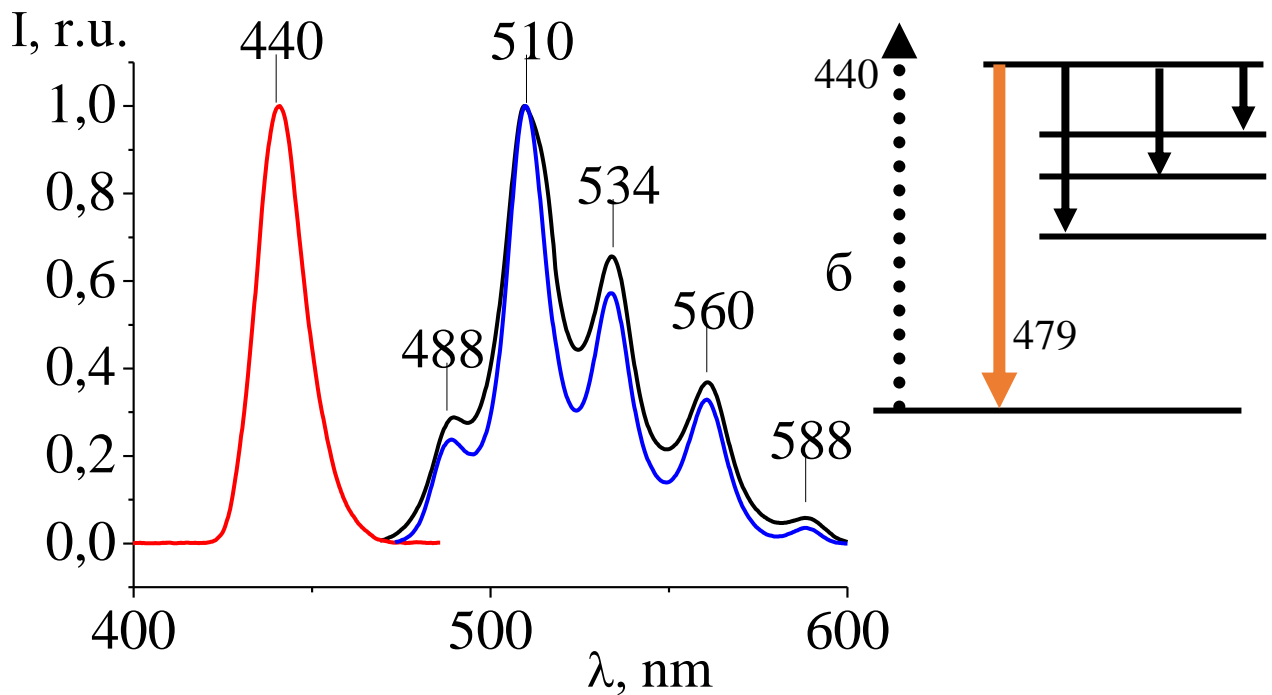
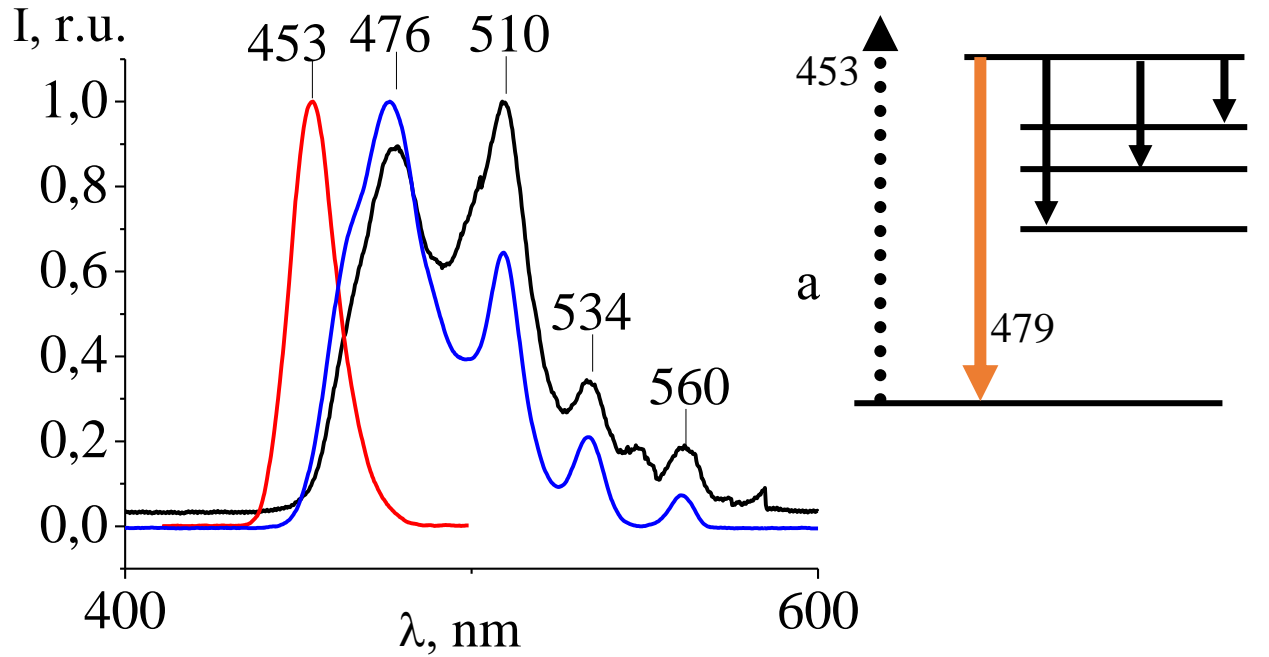


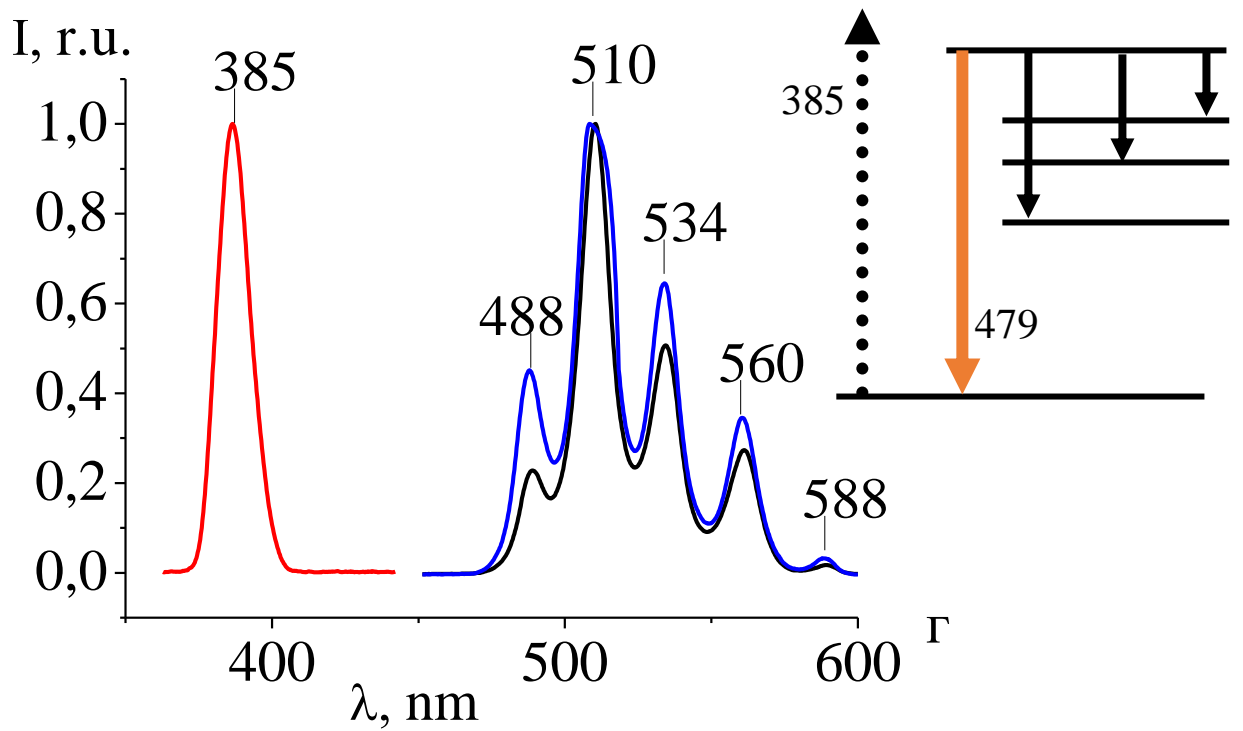
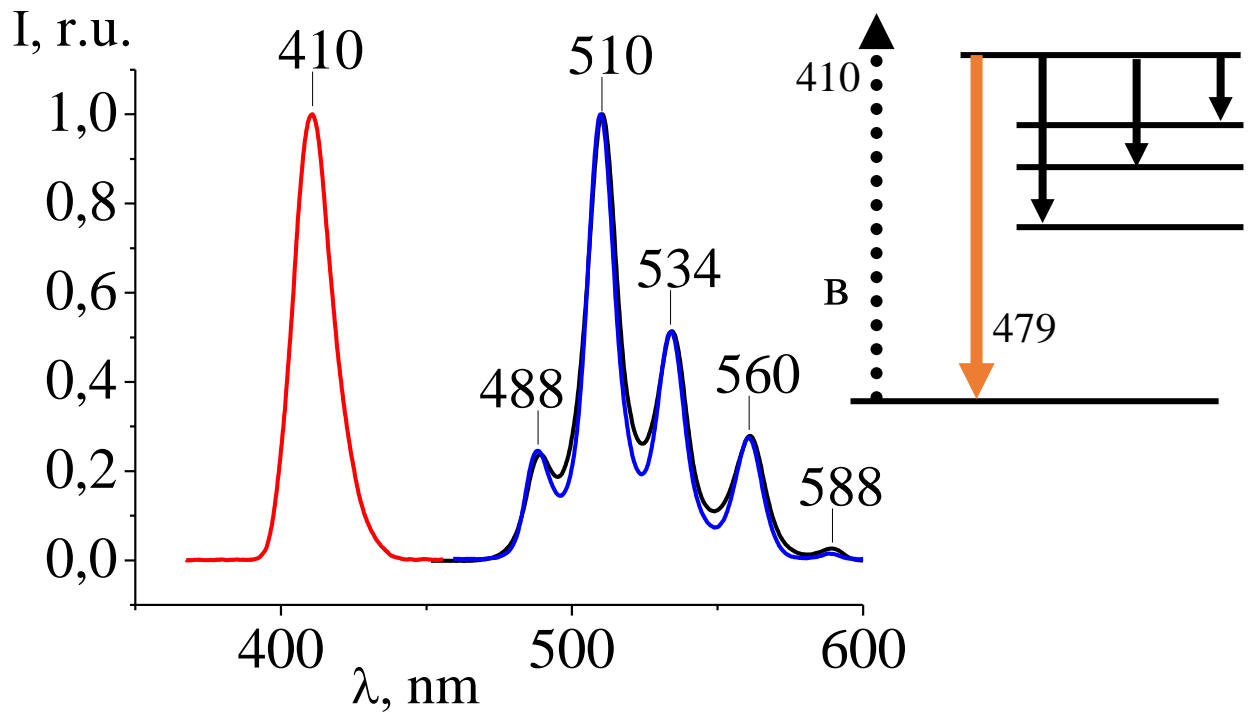
Рис. 4.10. Нормированные на максимум спектры ФЛ нитрата уранила (черные кривые), введенного в опаловую матрицу, зарегистрированные по схеме “на отражение” при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными длинами волн. Нормированные спектры ФЛ поликристаллов, в фотонное стекло (синие кривые), при возбуждении диодами на отражение с различными длинами волн: а – $\lambda = 369$, б – 385 , в – 410 нм

Как видно из сравнения спектров ФЛ исходных поликристаллов нитрата уранила, поликристаллов, введенных в фотонное SiO_2 -стекло и в поры опаловой матрицы (см рис 4.9 – 4.10), наблюдается перераспределение интенсивности между полосами ФЛ. При этом значения частот максимумов интенсивности ФЛ остаются неизменными. На всех графиках (см. рис 4.9-4.10) интенсивность самой коротковолновой полосы (485 нм) оказывается меньше интенсивности соседней полосы (508 нм). При этом максимумы интенсивности полосы 508 нм были сравнимы по величине.

Спектры ФЛ, представленные на Рис. 4.9-4.10, были зарегистрированы при близких экспозициях: ~ 1 мс. Полученные результаты свидетельствуют о

возможности экспресс-обнаружения предельно малых количеств ураниловых соединений: 10-100 пг при экспозиции ~10 с.





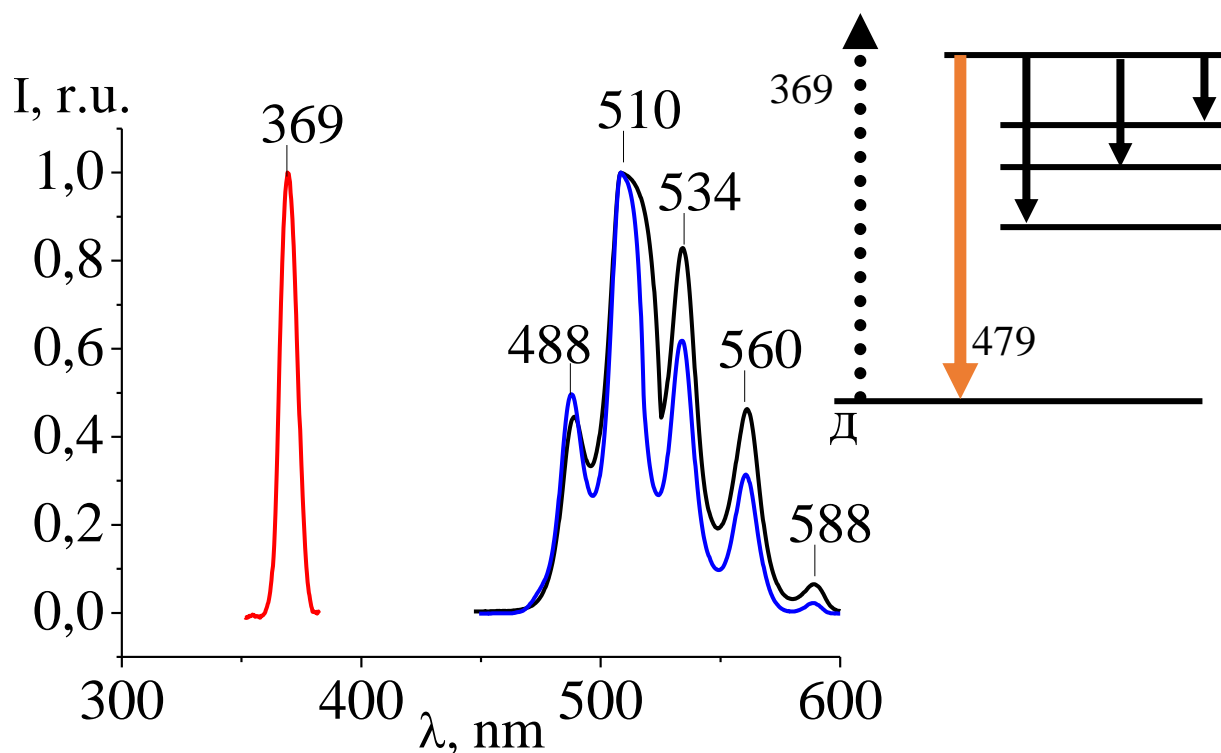


Рис. 4.11. Нормированные спектры ФЛ на пропускание от поликристаллов нитрата уранила (черные) при возбуждении лазерами и светодиодами с различными длинами волн. Нормированные спектры ФЛ поликристаллов, введенных в фотонное стекло (синие), при возбуждении на пропускание диодами и лазерами с различными длинами волн: а – 453, б – 440, в – 410, г – 385, д – 369 нм.

На Рис. 4.11 приведены аналогичные спектры, зарегистрированные по схеме «на пропускание». При их сравнении со спектрами, полученными методом «на отражение», заметно существенное перераспределение интенсивности полос ФЛ. В наибольшей мере это проявляется при приближении частоты возбуждающего излучения к краю фундаментального поглощения нитрата уранила (480нм).

Как видно из Рис. 4.11,а и 4.12,а, при возбуждении диодом с длиной волны 453 нм наблюдается резкое возрастание интенсивности полосы ФЛ с длиной волны $\lambda=476$ нм. Это связано с тем, что при этом осуществляется резонансная ФЛ с учётом близости длины волны возбуждающего излучения к краю фундаментального поглощения нитрата уранила. Таким образом, в условиях

резонансной ФЛ имеется возможность дальнейшего повышения чувствительности установки для регистрации предельно малых количеств ураниловых соединений. Использование волоконно-оптических кварцевых световодов позволило подводить возбуждающее ультрафиолетовое излучение к небольшому количеству анализируемого вещества. Заполнение соединениями уранила пустот опаловых матриц привело к значительному возрастанию интенсивности спектра ФЛ нитрата уранила вследствие сильного светорассеяния и локализации возбуждающего излучения в небольшом объёме исследуемых образцов. При резонансном возбуждении ФЛ обнаружено дополнительное возрастание интенсивности вторичного излучения, обеспечивающее возможность соответствующего повышения чувствительности установки при регистрации спектр ФЛ уранилового соединения. В результате в данной работе показана возможность регистрации и анализа предельно малых количеств нитрата уранила: до 10-100 пг. Полученные результаты свидетельствуют о возможности экспресс-регистрации ураниловых соединений в окружающей среде при комнатной температуре на основе использования волоконно-оптической методики, светосильного миниспектрометра с многоэлементным приёмником, а также мезопористых фотонных кристаллов (SiO_2 -опалов) или фотонных SiO_2 -стёкол в качестве несущих матриц для веществ, содержащих в порах ионы уранила.

4.5 Спектры фотолюминесценции в ураниловом стекле ЖС-19.

На Рис.4.12 приведены спектры ФЛ уранилового стекла, полученные при возбуждении полупроводниковым светодиодом с длиной волны 410 нм. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр ФЛ натрий уранил ацетата (кривая 2), возбуждаемый излучением с длиной волны 410 нм. Как видно, спектр ФЛ уранилового стекла (кривая 1) сдвинут в длинноволновую область состоит из трех перекрывающихся полос. Значения частот соответствующих максимумов интенсивности ФЛ соответственно равны: 17890, 18720, 19450 cm^{-1} . Положения этих максимумов не зависят от длины волны оптического возбуждения и

являются эквидистантными в шкале частот. При этом спектральное расстояние между соседними максимумами интенсивности ФЛ составляет 775 cm^{-1} .

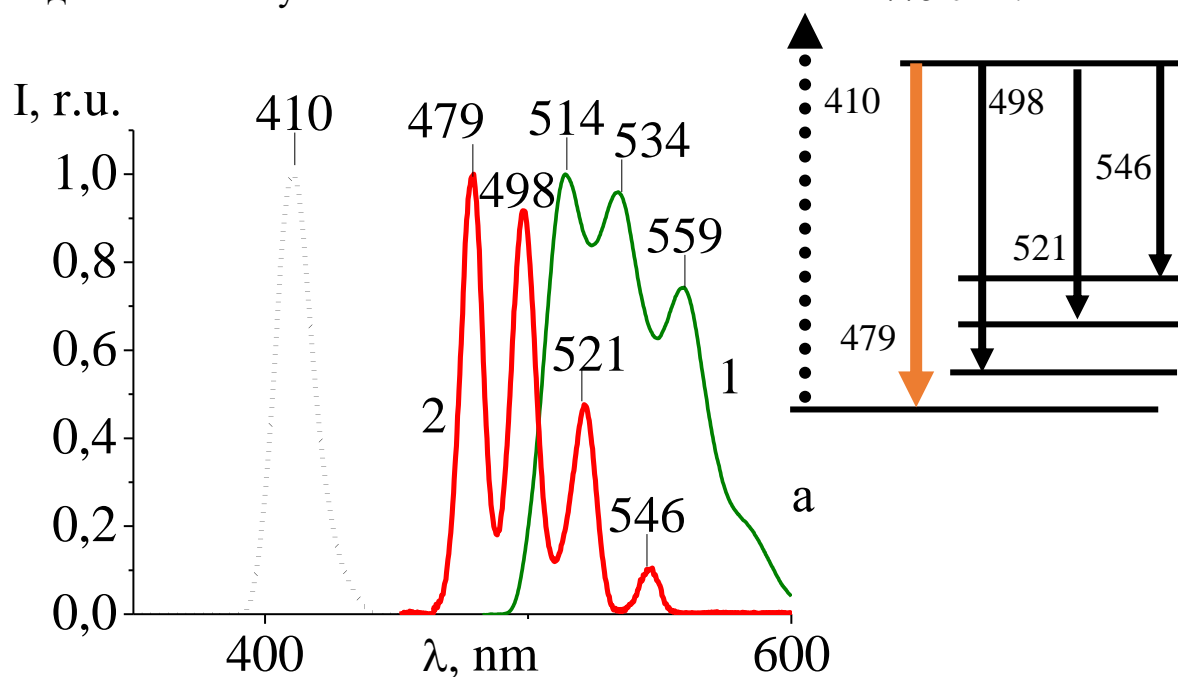


Рис. 4.12. Спектры фотолюминесценции в ураниловом стекле (кривые 1) и в $\text{Na}[\text{UO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3]$ (кривые 2) при возбуждении полупроводниковым светодиодом $\lambda=410 \text{ nm}$. Пунктирные кривые соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые – спектрам фотолюминесценции.

В настоящее время весьма актуальными являются исследования спектров редкоземельных ионов для обнаружения этих соединений в окружающей среде и для создания новых источников излучения. Ранее изучалось электронное строение иона уранила $(\text{UO}_2)^+$ [100-101], а также люминесцентное свечение в видимой области спектра [102]. Были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения различных комплексов на основе уранила [14-17, 21, 26, 103-105]: силиката, перхлората, нитрата, сульфата, фторида оксалата и ацетата уранила при разных температурах. Среди ураниловых соединений наиболее простыми по структуре и устойчивыми к внешним возмущениям являются неорганические соединения $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ («желтый уранил»), UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ [106],

ураниловое стекло $\text{UO}_2\text{-SiO}_2$ и др.[107]. Уранаты $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ применяются в качестве красителей для керамических глазурей и эмалей, имеющих зелёный, жёлтый или чёрный, цвет в зависимости от степени окисления. Уранилнитрат широко применялся [84] для усиления негативов и получения тонированных фотографических позитивов, окрашенных в коричневый или бурый цвета. Характерным свойством соединений, содержащих ионы урана, является присутствие тесно расположенных электронных энергетических термов в коротковолновой области спектра, начинающейся с 480 нм. При фотовозбуждении электронных термов наблюдалась [4-9] характерная фотолюминесценция (ФЛ), спектр которой состоит из ряда резких полос. При этом использовалась методика с применением ксеноновых ламп, монохроматора, фотоэлектронных умножителей, аналоговых спектров, длительных экспозиций. Спектр ФЛ водных растворов UO_2Cl_2 изучался в работе [108-110]. При этом использовалась методика экспресс-регистрации спектров ФЛ при волоконно-оптическом возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами и малогабаритным твердотельным лазером с длиной волны $\lambda=266$ нм. Как выяснилось из экспериментов [111-112], интенсивность вторичного излучения молекулярных соединений существенно возрастает при введении их в мезопористые фотонные структуры: опаловые матрицы, построенные из плотноупакованных шариков (наноглобул) аморфного SiO_2 одинаковых размеров в виде трёхмерной кристаллической решётки, а также в так называемые SiO_2 – фотонные стёкла. В последнем случае конденсированная среда также формируется из наноглобул SiO_2 одинаковых размеров, но в них не сохраняется дальний порядок в расположении наноглобул. Возрастание интенсивности вторичного излучения в мезопористых фотонных структурах осуществляется в том случае, когда длина волны возбуждающего излучения сравнима с размером наноглобул, что приводит к сильному светорассеянию и эффективной локализации излучения в небольшом объёме образца.

Боросиликатное оптическое стекло ЖС-19 имеет широкую полосу поглощения в области длин волн возбуждающей линии лазерного излучения. Соответственно,

регистрация экситон-поляритонного рассеяния (ЭПР) в резонансных условиях происходила при достижении резонансных условий двухфотонного поглощения. На первом этапе предполагалось начальное двухфотонное поглощение с последующим излучением унитарного поляритона в коротковолновом диапазоне и экситона в видимой области спектра. Импульсно-периодическое лазерное излучение генерировалось на длине волны $\lambda=337$ нм. Спектральная кривая стекла приведена на Рис.4.13.

Изображенная на Рис.4.13 спектральная кривая пропускания совмещена с спектрами вторичного излучения боро-силикатного стекла.

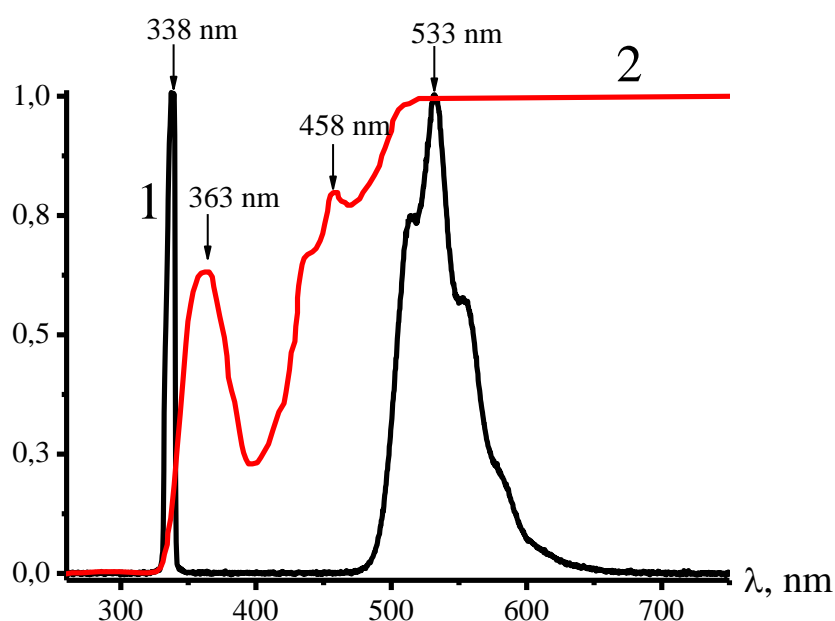


Рис. 4.13. Спектр фото-люминесценции 1 и спектральная кривая пропускания 2 боро-силикатного оптического стекла ЖС-19 при температуре $T=293$ К.

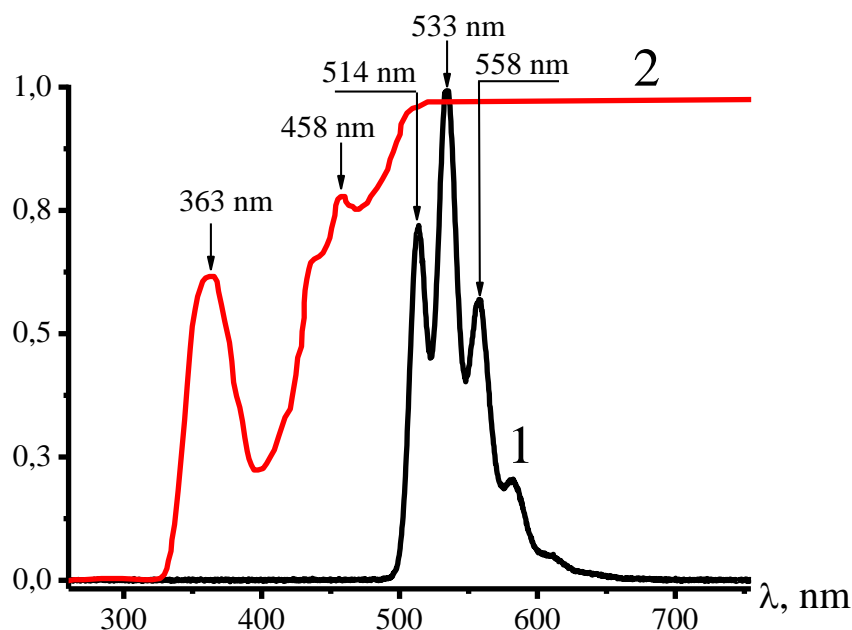


Рис. 4.14. Спектр фото-люминесценции *1* и спектральная кривая пропускания *2* боро-силикатного оптического стекла ЖС-19 при температуре $T=77$ К.

На Рис.4.13 и Рис.4.14 изображены спектры фотолюминесценции (ФЛ) боро-силикатного оптического стекла при комнатной температуре ($T=273$ К) и температуре жидкого азота ($T=77$ К) соответственно. Полученные спектры фотолюминесценции являются однофотонными процессами и хорошо изучены в работах по этому материалу [38]. Из графиков видно, что при $T=77$ К возбуждающая линия полностью подавляется стеклом, а спектр фотолюминесценции регистрируется точнее. Порядок ФЛ превосходит порядок экситон-поляритонного взаимодействия. Поэтому определенные области данных спектров были исследованы подробнее на возможность регистрации ЭПР. На спектре видно, что область 300–400 нм наблюдается зона множества пиков, интенсивность которых много меньше пиковой интенсивности фотолюминесценции. Данная область рассмотрена подробнее с нормировкой на интенсивность пика с длиной волны $\lambda=484$ нм.

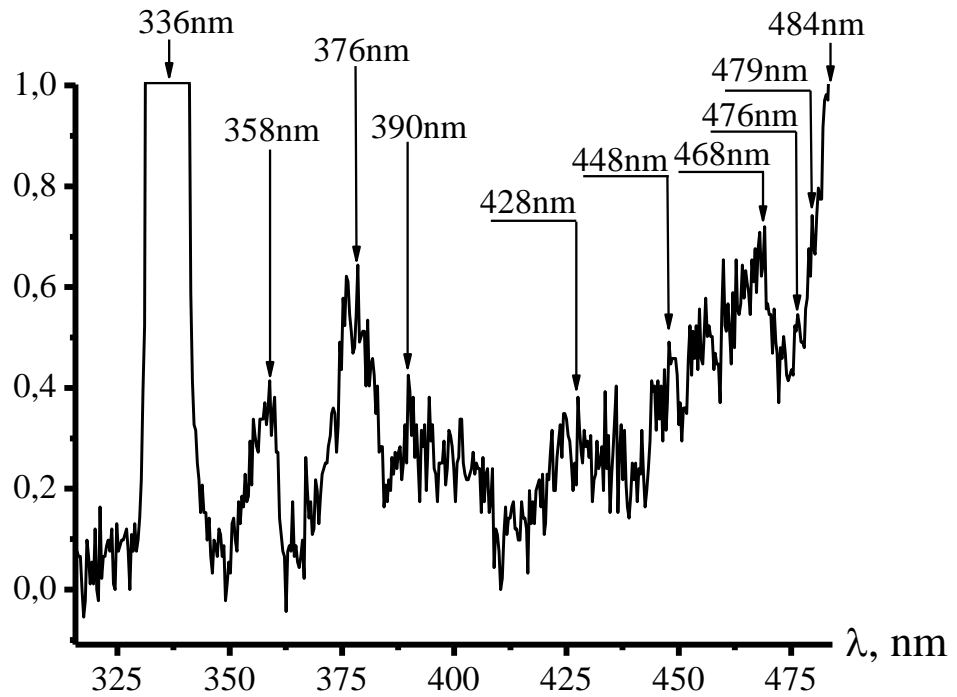


Рис. 4.15. Увеличенный в области 300-500 нм спектр фотолуминесценции боросиликатного оптического стекла при температуре $T=293$ К.

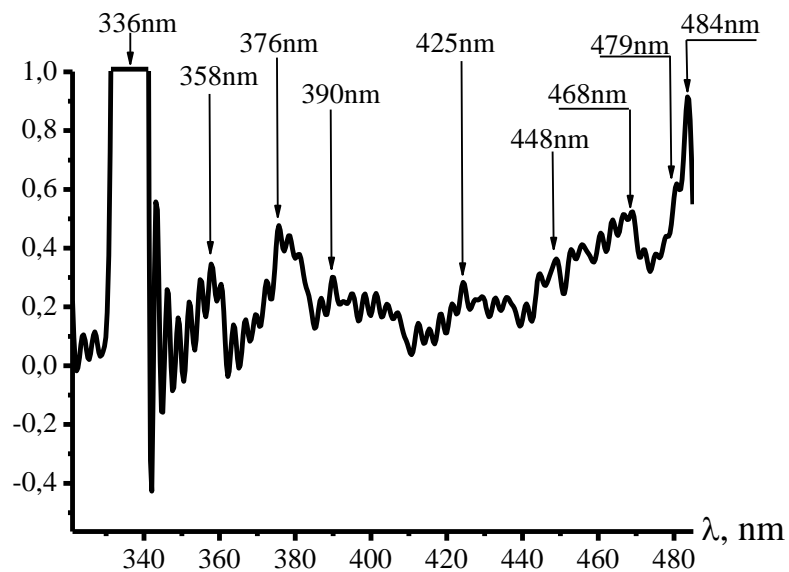


Рис. 4.16. Увеличенный в области 300-500 нм спектр фотолуминесценции боросиликатного оптического стекла при температуре $T=293$ К после обработки.

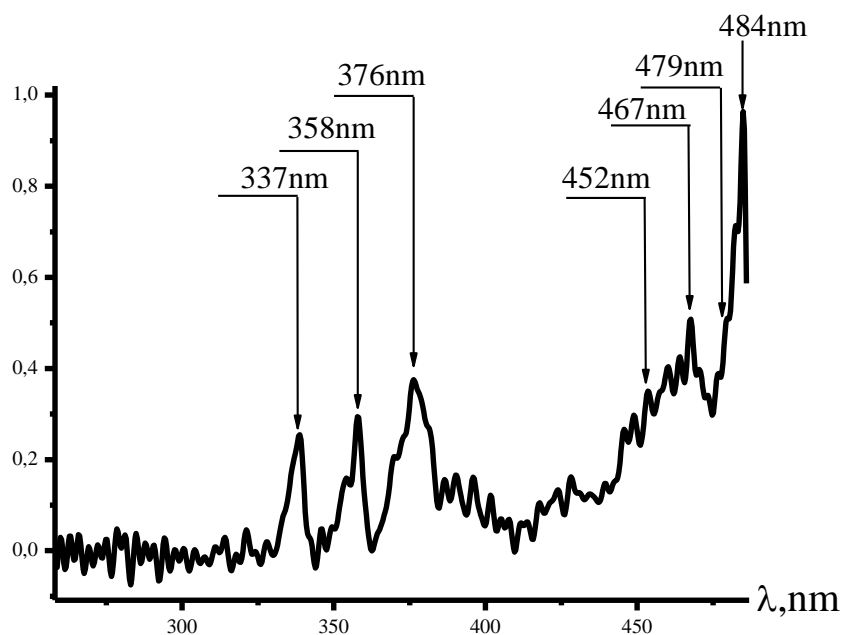


Рис. 4.17. Увеличенный в области 300-500 нм спектр фотолюминесценции боросиликатного оптического стекла при температуре $T=77$ К после обработки.

На Рис.4.15-4.17 представлены спектры вторичного излучения при комнатной и азотной температурах соответственно, увеличенные в области длин волн 300-500 нм и нормированные на интенсивность пика с длиной волны $\lambda=484$ нм. При увеличении видно, что пики с длинами волн $\lambda=358$ нм и $\lambda=376$ нм сильно выделяются на фоне остального спектра. Для избавления большинства шумов и выделения данных пиков была проведена обработка фурье-фильтром в программе Origin (Рис.4.16, Рис.4.17). На Рис. 4.16 и Рис. 4.17 показано, что исследуемые пики не являются фоновым шумом. Данные пики могли также принадлежать обертонам комбинационного рассеяния образца в данном диапазоне. Для этого необходимо равноудаленное расположение обертонов в частотном диапазоне. Принимая $\nu=1/\lambda$ подведен расчет разности частот обертонов. Для пика с длиной волны $\lambda=358$ нм и линии возбуждающего излучения с $\lambda=336$ нм разность частот составила $\Delta\nu_1=183$ кГц. Разность частот первого обертона со вторым с длиной волны $\lambda=376$ нм составила $\Delta\nu_2=134$ кГц. Как видно, $\Delta\nu_1 \neq \Delta\nu_2$, тогда пики не принадлежат комбинационному рассеянию. Природой появления данных пиков может служить экситон-поляритонное резонансное рассеяние [39]. Для выделения

характерных линий спектра вещества среди шумов, было проведено измерение с утолщенным материалом стекла.

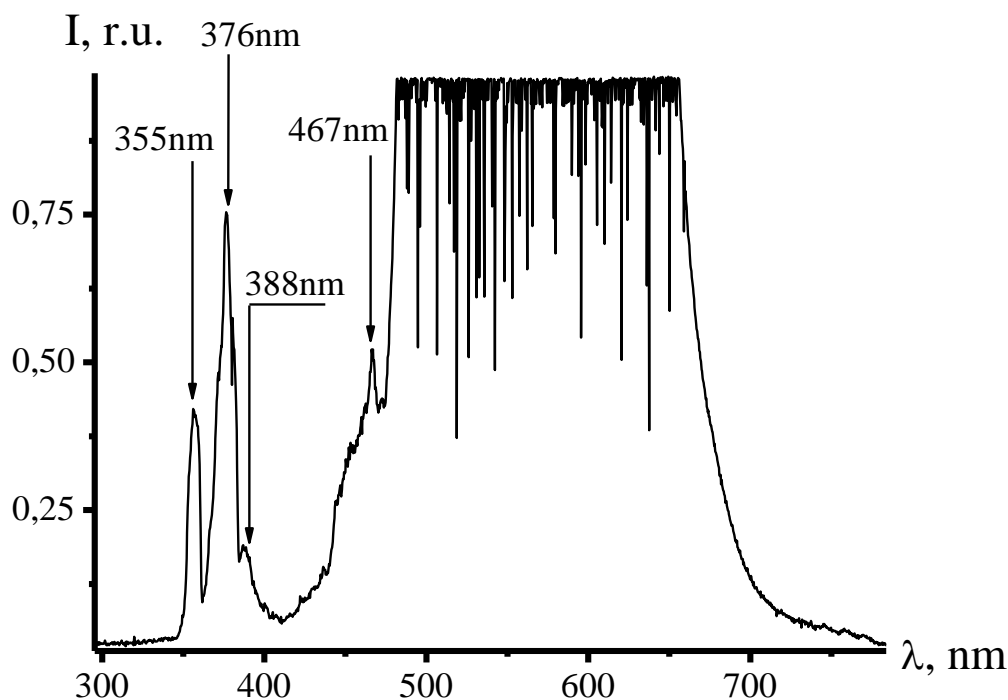
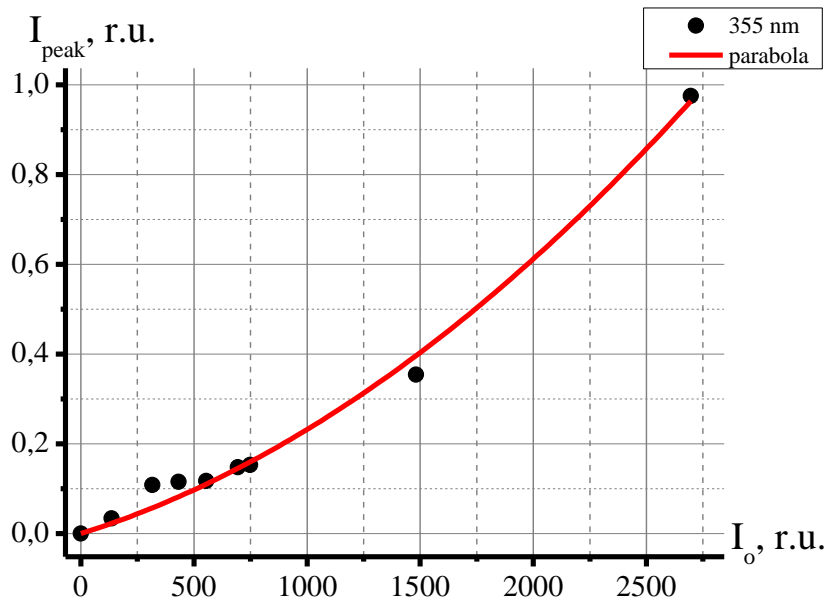


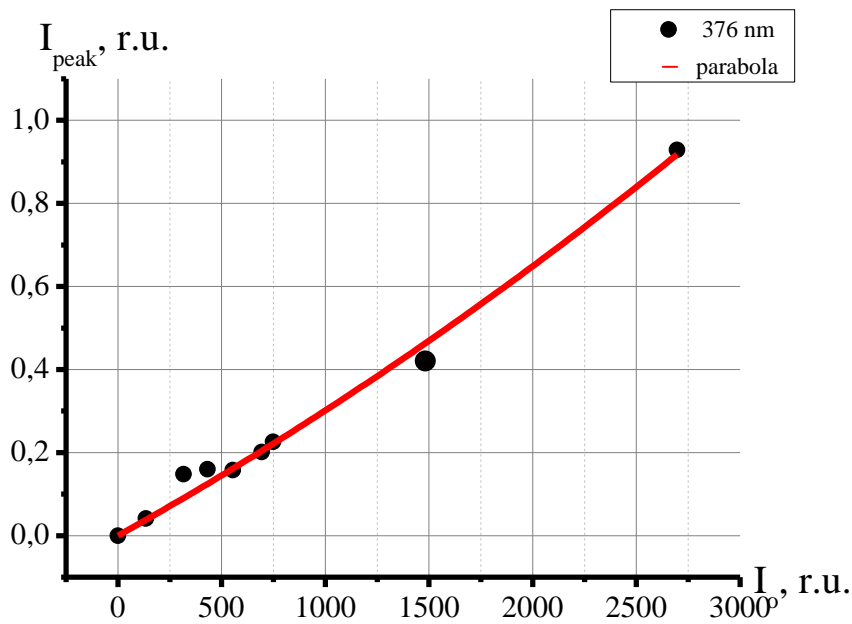
Рис. 4.18. Спектр фотолюминесценции боро-силикатного оптического стекла.

На Рис.4.18 оказано, что пики с длинами волн достигают больших величин интенсивности при утолщенном материале стекла. Соответственно, подтверждается их принадлежность вторичному излучению боро-силикатного стекла ЖС-19, а не шумовому фону. Утолщение материала, позволило точнее выделить данные пики с длинами волн $\lambda=358$ нм и $\lambda=376$ нм. Выше было рассмотрено возможное отношение данных пиков к комбинационному рассеянию. Проведенные расчёты опровергли это предположение. В виду этого, предполагалось, что изначально происходит ДФП, от чего явление должно иметь квадратичную зависимость от интенсивности возбуждающего излучения. Тогда, заключительным этапом служит испускание унитарного поляритона в коротковолновой области и биэкситона. Для подтверждения был проведен анализ зависимостей интенсивности пиков с длинами волн $\lambda=358$ нм и $\lambda=376$ нм от

интенсивности возбуждающего излучения, для установления принадлежности протекающих процессов к двухфотонным.



a



b

Рис. 4.19. Зависимость интенсивности пиков с длинами волн $\lambda=358$ нм *a* и $\lambda=376$ нм *б* от интенсивности возбуждающего излучения (выделенные точки) и аппроксимация данных зависимостей (красная линия).

Как видно из Рис. 4.19,а,б интенсивности исследуемых пиков имеет квадратичную зависимость от интенсивности возбуждающего излучения. Данный результат говорит о протекании на первом этапе двухфотонного поглощения. На

заключительном этапе данного процесса происходит испускание не одного фотона с удвоенной энергией, как в случае с ДВЛ, а унитарного поляритона в коротковолновой области (ультрафиолет с $\lambda < 250$ нм) и пары экситонов с уже известными нам длинами волн $\lambda=358$ нм и $\lambda=376$ нм.

Дополнительные пики соответствуют унитарным поляритонам ($n=1$), что соответствует гиперрамановскому рассеянию. Два фотона поглощаются и два фотона рождаются – один поляритон с меньшей частотой и один с большей.

4.6. Спектроскопия экситонов Френкеля в ураниловых соединениях.

В качестве простейшей модели при описании дисперсионных ветвей экситонов Френкеля в ураниловых соединениях будем использовать одномерную кристаллическую молекулярную цепочку с дополнительными связями. При этом роль молекул играют ионы (UO_2). Электрон внешней оболочки совершает небольшие осцилляции вблизи тяжёлого иона, играющего роль дополнительной связи. В рамках такой модели будем учитывать взаимодействия только между ближайшими электронами. При этом уравнение движения для отдельного электрона с номером n имеет вид:

$$m\ddot{u}(n) = -\gamma_0 u(n) - \gamma(2u(n) - u(n-1) - u(n+1)) + e\sqrt{F}E \quad (4.7)$$

Здесь m – масса электрона, $u(n)$ – перемещение n -го электрона ($n=1,2,3,\dots$), γ_0 и γ – коэффициенты упругой связи, e – заряд электрона, F – сила осциллятора. Решение уравнения 4.7 ищется в виде плоской монохроматической волны. $u(n,t)=u_0 \exp[i(kan-\omega t)]$. Здесь a – период кристаллической цепочки, u_0 – амплитуда, k – волновое число, $\omega(k)$ – циклическая частота, t – время.

Из 4.7 следует выражение для амплитуды отклонения u_0 :

$$u_0 = \frac{e\sqrt{F}E_0}{m[\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} - \omega^2]} \quad (4.8)$$

Здесь $S = a\sqrt{\frac{|\gamma|}{m}}$ - величина близкая к скорости звука в среде. Для дипольного момента, возникающего под действием электрического поля, получаем:

$$p_0 = eu_0 = \frac{e^2 FE_0}{m[\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} - \omega^2]} \quad (4.9)$$

Соответственно, для дисперсии диэлектрической проницаемости, рассчитываемой с использованием уравнений Максвелла для изотропной диэлектрической среды, получаем: Знаки зависят от знака константы γ .

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{e^2 F}{mV \varepsilon_\infty \varepsilon_0 (\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} - \omega^2)} \right) = \\ &= \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} - \omega^2)} \right] = \\ &= \varepsilon_\infty \frac{\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} + \omega_p^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} - \omega^2)} = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2(k) - \omega^2}{\omega_0^2(k) - \omega^2} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Закон дисперсии (3) для светоэкситонной (поляритонной) волны принимает вид

$$\omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon(\omega, k)} = \frac{c^2 k \omega^2 [\omega_0^2 \pm 4((s^2 / a^2) \sin^2 (ka / 2) - \omega^2)]}{\varepsilon_\infty [\omega_0^2 \pm 4((s^2 / a^2) \sin^2 (ka / 2) + \omega_p^2 - \omega^2)]}. \quad (4.11)$$

В явном виде этот закон дисперсии записывается следующим образом:

$$\omega_\pm^2 = \frac{(\omega_l^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty})}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{c^2 (\omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2}) k^2}{\varepsilon_\infty (\omega_l^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty})^2}} \right] \quad (4.12)$$

При малых значениях волнового вектора k имеет место:

$$\omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon(\omega, k)} = \frac{c^2 k^2 [\omega_0^2 \pm s^2 k^2 - \omega^2]}{\varepsilon_\infty [\omega_0^2 \pm s^2 k^2 + \omega_p^2 - \omega^2]}. \quad (4.13)$$

При этом в явном виде закон дисперсии для светоэкситонов (поляритонов) получаем из (5.13):

$$\omega_\pm^2 = \frac{(\omega_l^2 \pm s^2 k^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_\infty} k^2)}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(\omega_0^2 \pm s^2 k^2) c^2 k^2}{\varepsilon_\infty (\omega_l^2 \pm s^2 k^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_\infty} k^2)^2}} \right] \quad (4.14)$$

В кулоновском приближении ($\varepsilon \sim \infty$) закон дисперсии для экситонов принимает вид:

$$\omega^2(k) = \omega_0^2 \pm 4 \frac{s^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2} \approx \omega_0^2 \pm s^2 k^2. \quad (4.15)$$

Эффективная масса квазичастиц определяется в одномерном случае соотношением:

$$m = \frac{1}{\frac{d^2 E}{dp^2}} = \frac{\hbar}{\frac{d^2 \omega}{dk^2}} \quad (4.16)$$

В континуальном приближении для кулоновских экситонов из 4.15 и 4.16 следует, что эффективная масса покоя экситонов может быть как положительной, так и отрицательной и вычисляется по формуле :

$$m_0 = \pm \frac{\hbar \omega_0}{s^2}. \quad (4.17)$$

При бесконечно большой массе кулоновского экситона ($s=0$) диэлектрическая проницаемость задаётся простым соотношением Куросавы, где ω_1 и ω_0 соответствуют предельным частотам продольных и поперечных экситонов

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (4.18)$$

Закон дисперсии поляритонов в этом случае принимает вид:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{(\omega_l^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\infty}} k^2)}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_0^2 c^2 k^2}{\varepsilon_{\infty} (\omega_l^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\infty}} k^2)^2}} \right] \quad (4.19)$$

Особый интерес представляет ситуация, когда $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = 1$. При этом в веществе отсутствует отражение на границе и электромагнитная волна соответствует так называемым унитарным ($n=1$) поляритонам. Частота унитарного поляритона находится из соотношения

$$\omega_u = \varepsilon_{\infty} \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_l^2 - \omega_0^2}{\varepsilon_{\infty} - 1}. \quad (4.20)$$

Схематический вид закона дисперсии светозакситонов (поляритонов) в кристаллах натрия уранил ацетата приведен на Рис. 4.20.

Для электронных экситонов

Данные: $\omega_l = 21100 \text{ см}^{-1}$, $\omega_0 = 20000 \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon = 20$.

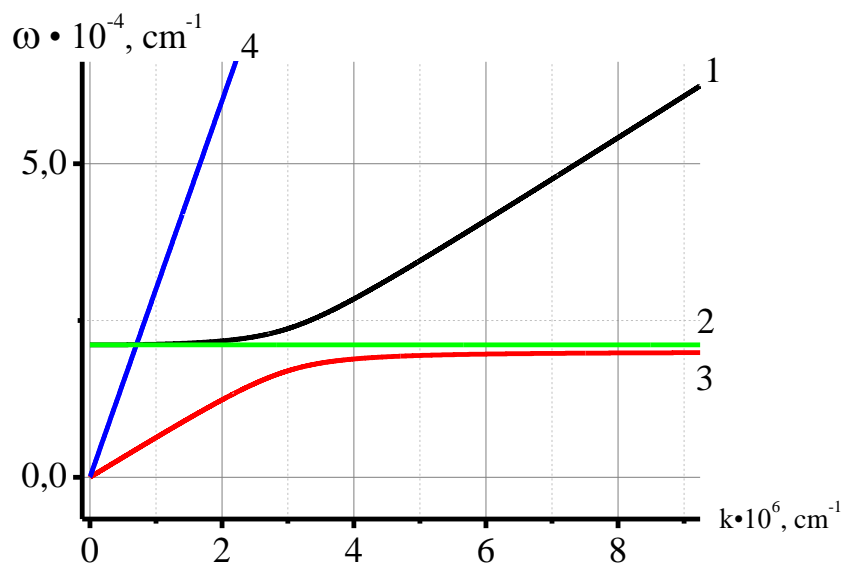


Рис. 4.20. Кривые: 1 – ω^+ , 2 – поляритонная ветвь с $\omega(k) = \omega_l$, 3 – ω^- , 4 – $\omega = ck$.

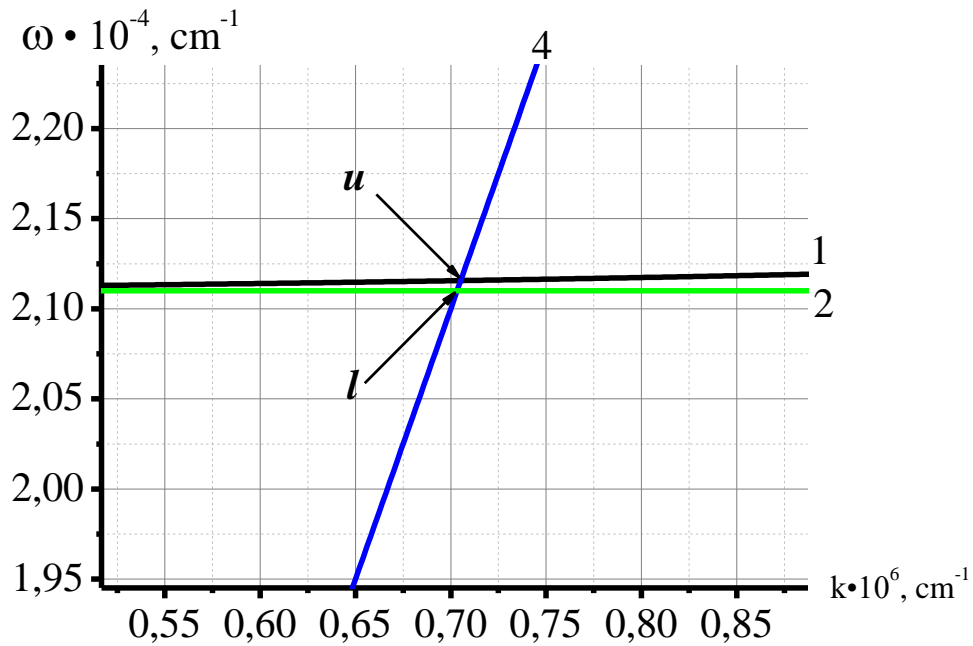


Рис. 4.21. Увеличенные рис.4.20 в области пересечения ветвей с прямой $\omega = ck$.

Для выделенных точек: $\omega_u = 2,115$ $k_u = 0,705$ $\omega_s = 2,110$ $k_s = 0,703$.

В спектре поглощения (см. Рис. 4.16 и 4.17) этого стекла есть электронные уровни, положение которых задаётся длинами волн наблюдаемого излучения (357, 376 и т.д.). Они соответствуют унитарным поляритонам, т.е. волнам с показателем преломления, близким к единице. При импульсном возбуждении линией 337 нм возникает биэкситон с удвоенной частотой. Вследствие неустойчивости он распадается на унитарный поляритон (наблюдаемый антистоксов спутник) и другой поляритон с большей энергией. Мы его не видим, так как он попадает в полосу поглощения. Нужно записать выражение для диэлектрической проницаемости в виде суммы резонансных слагаемых или их произведения (соотношение Куросавы). Потом приравнять это выражение к единице и получить корни, соответствующие экспериментальным значениям длин волн. Таким образом, мы объясняем это излучение как проявление унитарных поляритонов ($n-1$), т.е. таких электромагнитных волн, для которых показатель преломления равен единице. Возбуждение унитарных поляритонов большой

амплитуды приводит к двухфотонному поглощению с рождением бифотонов (парафотонов) в вакууме, для которых также $n=1$. Таким образом, ожидается что при интенсивной лазерной накачке в веществе будут генерироваться бифотоны в виде связанных или запутанных пар фотонов. Это важный физический результат.

Выводы

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 излучение, соответствующее бесфононному 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.

Список используемых источников

1. Garg C.L., Narasimham K.V. Energy levels and structure of ammonium uranyl fluoride // Spectrochim. Acta A. 1971. V. 27. P. 863–875.
2. Boikov V.N., Krasovskii A.N. Umreiko D.S. Excitation energy exchange between emission centers in crystals of sodium uranyl acetate and rubidium uranyl nitrate // J. Appl. Spectrosc. 1984. V. 40. P. 321-324.
3. McGlynn S.P., Smith J.K., Neely W.C. Electronic Structure, Spectra, and Magnetic Properties of Oxycations. III. Ligation Effects on the Infrared Spectrum of the Uranyl Ion // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 105–116.

4. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения (спектры, строение). Т. 1. Минск: Изд-во БГУ, 1981, 432 с.
5. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot and A. H. Wapstra. "The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties". Nuclear Physics A 729. (2003).
6. Липилина И.И. Уранил и его соединения (М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 316).
7. Ahrland S. The stability of metal halide complexes in aqueous solution // Acta Chem. Scand. 1970. v.3, P.157-172.
8. "Reactors Designed by Argonne National Laboratory: Fast Reactor Technology". U.S. Department of Energy, Argonne National Laboratory. 2012.
9. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1975. Volume 37, Issue 9, P. 1933–1935.
10. Lide, David R., Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press. 2004. P. 3–566 ().
11. Brewster D. Trans. Roy. Soc. 1833. p. 12.
12. Умрейко Д. С., Вилейшикова Е. В., Комяк А. И. //Вестник БГУ. Серия 1, Физика. 2014, №2. С. 3-7.
13. Rabinowitch E., R. Linn. Belford Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. (NY.: The Macmillan Company. 1964, P. 375.
14. E. L. Nichols and H. L. Howes, Fluorescence of the Uranyl Salts, Carnegie Inst. Wash. Pub., 298. (1919).
15. G. H. Dieke and A. B. F. Duncan, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series, Div. III, 2, McGraw-Hill, New York. 1949.
16. A. N. Sevchenko, V. M. Vdovenko, and T. V. Kovaleva, Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz., 1951. Vol. 204. P. 21.
17. Zheming Wang, John M Zachara, Wassana Yantasee, Paul L Gassman, Chongxuan Liu and Alan Joly, "Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters" // US Department of Energy Publications. 2004. P.224.
18. L. V. Volod'ko and A. N. Sevchenko, On the interpretation of electronic and

- vibration spectra of uranyl nitrates // *Optics and Spectroscopy*. 1958. 4. 40.
19. D. D. Pant and D. P. Khandelwal, *Sci. Industr. Res.*, 1959. 18B: 126.
 20. H. C. Jones and W. W. Strong, *Carnegie Inst. Wash. Pub.* 1910. 130.
 21. Zheming Wang, John M Zachara, Paul L Gassman. Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford Sediment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69. No. 6. P. 1391–1403.
 22. Van Heel A.S. *C. Leiden Comm., Suppl.*, 1925 Vol.55.
 23. Mentzen B., Georgio G. Characterisation a l'etat solide de l'acetate d'uranyle dehydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. P. 1509-1516.
 24. L. V. Volod'ko and E. A. Turetskaya, *Zh. Luminescence spectra of organic solutions of uranyl salts in various stages of damping // Prikl. Spektrosk.*, 1966. 4. No. 4, P. 327.
 25. H. D. Burrows, T. J. Kemp. The photochemistry of the uranyl ion // *Chem. Soc. Rev.* 1974. 3. P. 139-165.
 26. В. С. Горелик, В. М. Коршунов, Ю. П. Войнов. Резонансное возбуждение фотолюминесценции к кристаллах натрийуранилацетата. // *Оптика и спектроскопия*, 2016. том 121. № 6. С. 881–884.
 27. В.А.Бабенко, В.И. Малышев, А. А. Сычев, Сверхлюминесценция растворов полиметиновых красителей при возбуждении излучением неодимового ОКГ // *Квантовая электроника*. 1975. 2. С. 1923–1929.
 28. Bernath P. F. Infrared fourier transform emission spectroscopy // *Chem. Soc. Rev.* 1996. Vol. 25. P. 111—115.
 29. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото // М.: Мир. 1991. 536 с.
 30. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери // М.: Мир, 1992, 300 с.
 31. V S Gorelik, V V Filatov The Resonance Photon-Paraphoton Conversion in Media // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. 1051 012012.
 32. L.V. Volod'ko, A.I. Komyak, L.E. Sleptsov, Polarization and the luminescence spectrum of crystalline sodium uranyl acetate // *Journal of Applied Spectroscopy*, 3,

- 97, 1965
33. V. I. Burkov, V. A. Kizel, Y. I. Krasilov, The natural and artificial gyrotropy of cubic crystals of uranyl compounds // *Journal of Applied Spectroscopy* 7, 527, 1967
 34. Z. M. Alikhanova, V. I. Burkov, I. N. Ivanova-Korfini, Luminescence characteristics of cubic crystals of uranyl compounds // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1971. Vol. 15, P. 1019-1025.
 35. V.S. Gorelik, A.V. Pudovkin and V.V. Filatov, Mesoporous photonic-crystal films for amplification and filtering of electromagnetic radiation // *J Russ Laser Res*. 2016. Vol. 37. P. 604-610.
 36. I.H. Malitson, Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica // *Journal of the Optical Society of America*. 1965. Vol. 55. P. 1205-1209,
 37. V.S. Gorelik, Spectral characteristics of the radiation of artificial opal crystals in the presence of the photonic flame effect // *Laser Phys*. 2007. Vol. 84. P. 485-488.
 38. J. Schoenes, Optical properties and electronic structure of UO_2 // *Journal of applied Physics*. 1978. Vol. 49. 1463.
 39. B.W. Veal, D.J. Lam, *Phys. Rev. B*, 4902, 1974
 40. R.J. Ackermann, R.J. Thorn and G.H. Wilson, Visible and Ultraviolet Absorption Properties of Uranium Dioxide Films // *Journal of the Optical Society of America*. 1959. Vol. 49. P. 1107-1111.
 41. J.L. Bates. Visible and Infrared Absorption Spectra of Uranium Dioxide // *Nuclear Science and Engineering*. 1965. Vol. 21. P. 26.
 42. J. Naegele, L. Manes, U. Birkholz, Optical properties of UO_2 and U_4O_9 single crystals and their relation to chemical bonding // North-Holland, Amsterdam, 1976. P. 393.
 43. V.A. Gubanov, A. Rosen, D.E. Ellis, Electronic structure and bonding in ThO_2 and UO_2 // *Solid State Commun*. 1977. P. 219-223.
 44. Yablonovitch E., Gmitter T.J. Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case // *Journal of the Optical Society of America A*. 1990. Vol. 7(9). P. 1792-1800.
 45. Leung K.M., Liu Y.F. Full Vector Wave Calculation of Photonic Band Structures

- in Face-Centered-Cubic Dielectric Media // *Physical Review Letters*. 1990. Vol. 65(21). P. 2646-2649.
- 46.Zhang Ze, Satpathy S. Electromagnetic Wave Propagation in Periodic Structures: Bloch Wave Solution of Maxwell's Equations // *Physical Review Letters*. 1990. Vol. 65(21). P. 2650-2653.
- 47.Plihal M., Shambrook A., Maradudin A.A., Sheng P. Two-dimensional photonic band structures // *Optics communications*. 1991. Vol. 80 (3, 4). P. 199-204.
- 48.Yablonovitch, E., Leung K. M. Hope for photonic bandgaps // *Nature*. 1991. Vol. 351(6324). P. 278.
- 49.Plihal M., Maradudin A.A. Photonic band structure of two-dimensional systems: The triangular lattice // *Physical review B*. 1991. Vol. 44(16). P. 8565-8571.
- 50.McCall S.L., Platzman P.M., Dalichaouch R., Smith D., Schultz S. Microwave propagation in two-dimensional dielectric lattices // *Physical review letters*. 1991. Vol.67 (15). P. 2017-2020.
- 51.Robertson W.M., Arjavalingham G., Meade R.D., Brommer K.D., Rappe A.M., Joannopoulos J.D. Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array // *Physical review letters*. 1992. Vol. 68(13). P. 2023-2026.
- 52.Cheng C. C., Arbet-Engels V., Scherer A., Yablonovitch E. Nanofabricated three dimensional photonic crystals operating at optical wavelengths // *Physica scripta* 1996. Vol. 68. P. 17-20.
- 53.Feiertag G., Ehrfeld W., Freimuth H. Fabrication of photonic crystals by deep x-ray lithography // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71(11). P. 1441-1443.
- 54.Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Physical review letters*. 1991. Vol. 67(17). P. 2295-2298.
- 55.Maddox J. Photonic band-gaps bite the dust // *Nature*. 1990. Vol. 348(6301). P. 481.
- 56.Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M. Existence of Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures // *Physical Review Letters*. 1990. Vol. 65(25). P. 3152-3155.
- 57.Soukoulis C.M. (Ed.) *Photonic Band Gaps and Localization*. Proceedings of a

- NATO ARW on Localization and Propagation of Classical Waves in Random and Periodic Structures held in Aghia Pelaghia, Heraklion, Crete, May 26-30, 1992. Springer, 1993. P. 530.
58. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Meade R.D., Rappe A.M., Brommer K.D., Joannopoulos J.D. Donor and acceptor modes in photonic band structure // *Physical review letters*. 1991. Vol. 67(24). P. 3380-3383.
59. Krauss T., Song Y.P., Thoms S., Wilkinson C.D.W., DelaRue R.M. Fabrication of 2-D photonic bandgap structures in GaAs/AlGaAs // *Electronics letters*. 1994. Vol. 30(17). P. 1444-1445.
60. Gerard J.M., Izraël A., Marzin J.Y., Padjen R., Ladan F.R. Photonic bandgap of two-dimensional dielectric crystals // *Solid State Electronics*. 1994. Vol. 37. P.1341-1344.
61. McGurn A.R., Maradudin A.A. Photonic bandgap structures of two- and three-dimensional periodic metal or semiconductor arrays // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48(23). P. 17576–17579.
62. Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M., Biswas R., Sigalis M. Photonic band gaps in three dimensions: new layer-by-layer periodic structures // *Solid state communications*. 1994. Vol. 89(5). P. 413-416.
63. Dongbin Mei, Bingying Cheng, Wei Hu, Zhaolin Li, Daozhong Zhang. Three-dimensional ordered patterns by light interference // *Optical letters*. 1995. Vol. 20(5). P. 429-431.
64. Villeneuve P.R., Fan S., Joannopoulos J.D., Lim Kuo-Yi, Petrich G.S., Kolodziejski L.A., Reif R. Air-bridge microcavities // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67(2). P. 167-169.
65. Горелик В.С., Войнов Ю.П., Злобина Л.И., Свербиль П.П. // *Российский химический журнал*. 2012. Т. 56, №№1-2, С. 5-10.
66. Lehmann V. // *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).
67. Горелик В.С., Литвинова А.О., Умаров М.Ф.. Волоконно-оптическая регистрация спектров вторичного излучения молекулярных соединений //

- Кратк. сообщ. по физ. Физ. инст. им. П.Н. Лебедева Рос. Акад. Наук. 2014. № 11. С. 3-9.
68. Shundalaua M. B., Komiaka A. I., Zajogina A. P., Umreiko D. S. A DFT study of the structure and vibrational IR spectra of the $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMPA}$ and $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{HMPA}$ complexes // *J. Spectrosc. Dyn.* 2013. V. 3. № 4. P. 1 – 12.
69. Görrler-Walrand C., Houwer S. Spectroscopic properties of uranyl chloride complexes in non-aqueous solvents // *Phys. Chem.* 2004. V. 6. № 13. P. 3292-3298.
70. Сережкина, Л.Б., Вологжанина, А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 5. С. 822–828.
71. Кизель, В. А, Красилов, Ю. И, Бурков В. И. Экспериментальные исследования гиротропии кристаллов // *УФН,* 1974. Т.114. С. 295-349.
72. Klepov, V. V., Vologzhanina, A. V., Alekseev, E. V., Pushkin, D. V., Serezhkina, L.B. Structural diversity of uranyl acrylates // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 1723-1731.
73. Клепов В.В. Новые ацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства // Самарский Государственный Университет. 2014. 165 с.
74. Xiaoping, Sun, Derrick, R.J., Kolling, Investigation of charge-transfer absorptions in the uranyl UO_2^{2+} (VI) ion and related chemical reduction of UO_2^{2+} (VI) to UO_2^{2+} (V) // *Inorganica Chim. Acta.* 2015. V. 435. P. 117–124.
75. Barraclough, C.G., Cockman, R.W., O'Donnell, T.A. // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters.* 1981. V. 17. P. 83-86.
76. Горелик В.С., Пятыхшев А.Ю., Крылов А.С. Комбинационное рассеяние света в области фазового перехода в кристаллах нитрита натрия // *Физика твердого тела.* 2016. том 58. в. 1, С. 163-169.
77. Kurtz, S.K., Purry, T.T. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. P. 3798-3813.
78. Горелик, В.С., Свербиль, П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // *Неорганические материалы.* 2015. т. 51. № 11. С. 1190-1197.
79. Frost, Ray L., JiříČejka. A. A. Godwin // *Journal of Raman Spectroscopy.* 2007. V. 38. P.1609-1614.

80. Bastians, G. Crump, W.P. Griffith, R. Withnall. Raspite and Studtite: Raman spectra of two unique minerals // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2004. V.35. P.726-731.
81. Quilès, F., Burneau, A. Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study // *Vibrational Spectroscopy*. 2000. V. 23. P. 231-241.
82. L. V. Volod'ko, A. I. Komyak, M. R. Posledovich. Anisotropy of raman scattering in crystals of uranyl trinitrates // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. 1979. Vol. 31 (2). P. 308–312.
83. Ray L. Frost, Jiří Čejka, Godwin A. Ayoko. Raman spectroscopic study of the multi-anion uranyl mineral schroeckingerite // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007. Vol. 38. P. 1609-1614.
84. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех // М.: Физматлит, 2010. 368 с.
85. Kiyoshi Asakawa, Yoshimasa Sugimoto, Yoshinori Watanabe, Nobuhiko Ozaki, Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device // *New Journal of Physics*. 2006. Vol. 8. P.208-216.
86. Белянин А.Ф. Нанокompозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой, образованной магнитными наночастицами // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2008. № 4. С. 55-63.
87. Самойлович М.И. Оптико-акустические эффекты в решетчатых упаковках (опаловые матрицы как метаматериал) // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2010. № 1. С. 49-57.
88. Белянин А.Ф. Оптические, магнитные и диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей редкоземельными манганитами // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 10. С. 31–36.
89. Самойлович М.И. Особенности метаматериалов (нанокompозитов) на основе регулярных упаковок наносфер SiO₂ // *Наука и технологии в промышленности*. 2009. № 3. С. 61–68.
90. Самойлович М.И. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема // *Микросистемная техника*. 2004. № 6. С. 3-7.

- 91.Самойлович М.И. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц // М.: Издательство ОАО ЦНИТИ «Техномаш». 2007. 303 с.
- 92.Горелик В.С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. 2007. 37(5). С. 409-432.
- 93.P. Russell. Interference of integrated Floquet-Bloch waves // Physical Review. 1986. Vol. 33(5), P. 3232-3237.
- 94.H. Yokoyama, Physics and device applications of optical microcavities // Science. 1992. Vol. 256, P. 66-70.
- 95.E. Yablonovich. High-impedance electromagnetic surfaces with a forbidden frequency band // Phys.Rev.Lett. 1999. 58, P. 2059-2074.
- 96.Быков В.П. Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. 1972. 62. С. 505-512.
- 97.S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys.Rev.Lett. 1987. 58. 2486.
- 98.Голубев В.Г., Кособукин В.А., Курдюков Д.А. Фотонные кристаллы с перестраиваемой запрещенной зоной на основе заполненных и инвертированных композитов опал–кремний // ФТП. 2001. 35. С. 710-713.
- 99.Y.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals // Phys. Rev. 2000. 61, 5784.
100. Знаменский Н.В., Малюкин Ю. В. Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах // М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 192 с.
101. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths // NY.: Interscience, 1965. 236 p.
102. Meinrath G. Uranium(VI) speciation by spectroscopy // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 224. P. 119–126.
103. Steudtne R., Arnold T., Grossman K., Geipe, G., Brendler V. Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution // Inorg. Chem. Communications. 2006. V. 9. № 9. P. 939-941.

104. Kandpal H. C., Joshi K. C. Typical luminescence characteristics of uranyl nitrate hexahydrate snap-frozen melt // Chem. Phys. Letters. 1986. V.124. № 1. P. 14-16.
105. Flint C.D., Tanner P.A. Luminescence and vibrational spectra of some polynuclear uranyl fluoride complexes // J. Chem. Soc. Faraday Transactions 2: Molec. and Chem. Phys. 1982. V. 78. № 5. P. 839-850.
106. Matsika S., Pitzer R.M. Actinyl Ions in $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ // J. Phys. Chem. (A). 2001. V. 105. № 3. P. 637–645.
107. Krupa J.C., Simoni E., Sytsma J. Optical spectroscopic studies of uranyl chloride UO_2Cl_2 // J. of Alloys and Compounds. 1994. V. 213. № 1-2. P. 471-474.
108. Горелик В.С., Нечипуренко С.О., Лобойко А.А. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в водном растворе уранилхлорида // Неорганические материалы. 2018. т. 54. №7. С. 733-738.
109. Горелик В.С., Нечипуренко С.О., Лобойко А.А. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллогидрате уранилацетата // Оптика и спектроскопия. 2018. том 124. вып. 2. С. 226-231.
110. V.S. Gorelik, Yu.P. Voinov, A.A. Loboiko. Raman Scattering and Photoluminescence in Sodium Uranyl Acetate Polycrystals // Physics of Wave phenomena. 2017. №4. P. 272-275.
111. V. S. Gorelik, A. V. Pudovkin, V.V. Filatov. Mesoporous photonic-crystal films for amplification and filtering of electromagnetic radiation // Journal of Russian Laser Research. 2016. Volume 37. Number 6. P. 604-610.
112. Горелик В.С., Лепнев Л.С., Литвинова А.О. Фотолюминесценция ионов Tb^{3+} в мезопористых стеклах, гексагидратах нитрата и хлорида тербия и в координационных соединениях // Неорганические материалы. 2016. т. 52. №8. С. 891-898.
113. Прасицкий Г.В. Особенности формирования теплофизических свойств и структуры псевдосплавов на основе пористых тугоплавких каркасов, инфильтрованных медью // МГТУ НИУ. 2019. 145 с.
114. Романов Д.А. Особенности формирования реальной структуры

эпитаксиальных CVD-пленок алмаза с природным и модифицированным изотопным составом // МГТУ НИУ. 2021. 100 с.

115. Комаров К.А. Регулируемое взаимодействие коллоидных частиц во внешних полях // МГТУ НИУ. 2021. 183 с.

116. Ерискин А.А. Воздействие высокотемпературной импульсной плазмы на физикомеханические свойства композиционных структур // НИУ ВШЭ. 2017. 203 с.