

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА С ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

Absorption electronic spectra of tetravalent uranium aquasulfate complexes with singly charged cations of  $K^+$  and  $Na^+$  alkali metals have been received and studied at low temperatures ( $T=77$  K). Stark splitting of electronic levels (terms) of  $U^{4+}$  ion in the field of ligands ( $SO_4^{2-}$  and  $H_2O$ ) has been found and assuming their possible participation in optical transitions of low-frequency fluctuations the interpretation of spectra is proposed. The common character for spectral-structural properties of  $U(IV)$  sulfate compounds and transition metals is revealed.

В последнее время в мире значительно усилился интерес к неорганическим источникам получения энергии, и в частности ядерной, которая может вырабатываться на АЭС с использованием урана. Особенно это актуально сейчас для Беларуси, не обладающей такими полезными ископаемыми, как нефть и газ, в связи с чем было принято решение строить свою собственную АЭС. Появилась необ-ходимость развивать научные исследования в области познания свойств и поведения соединений урана как ядерного топлива в различных условиях. И здесь спектроскопия имеет первостепенное зна-чение.

Необходимо отметить, что уран отличается от других металлов весьма большим разнообразием образуемых соединений и структур, поскольку атом урана в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $5f^36d^17s^2$  и незаполненную внутреннюю оболочку. Согласно [1] уран может находиться в разных валентных состояниях, причем наиболее реализуемыми являются IV и VI. Если  $U(IV)$  образует непосредственную химическую связь со своим окружением, то для  $U(VI)$  (особенно в кислородосодержащих средах) вначале возникает двухзарядный катион  $UO_{22+}$  (так называемый уранил), который затем уже формирует комплекс со своим окружением. Если ураниловые комплексы изучены достаточно хорошо (в том числе и в наших работах [2]), то соединения четырехвалентного урана значительно меньше.

Анализ состава и структуры неорганических соединений четырехвалентного урана указывает на их большое разнообразие [3]. Причем каждый ряд таких комплексов определяется координационными (акцепторными) возможностями центрального атома (ц. а.) и специфическими (донорными) свойствами лигандов, образуя как островные, так и полимерные формы. Последнее наиболее вероятно тогда, когда число донорных атомов лигандов недостаточно для насыщения координационной сферы урана.

Признаками проявления характера координации лиганда, его состояния в комплексе являются изменения колебательного и электронного спектров. При координации лиганда к урану, с одной стороны, искажается геометрия (конфигурация) комплекса, а с другой – изменяется силовое поле, в котором находится ц. а. Результатом такого воздействия лигандов на электронную оболочку урана должно быть изменение спектральных характеристик комплекса.

Безусловно, определяющим фактором в спектроскопии соединений урана выступает его электронное состояние. С учетом упомянутой ранее электронной конфигурации внешней оболочки и небольшой разницы между энергией  $5f$ - и  $6d$ -уровней трудно заранее предсказать исходное валентное состояние атома урана в комплексе. Оно может формироваться за счет электронов  $7s^2$ ,  $5f$ ,  $6d$ ,  $5f^2$ .

Однако большинство исследователей (например, [4, 5]) утверждают, что два неспаренных электрона иона четырехвалентного урана  $U^{4+}$  предпочтительнее поместить на  $5f$ -орбитали. Тогда его ион, вероятнее всего, будет иметь на внутренней (валентной) оболочке два неспаренных электрона, окруженных  $6s^2 6p^6$  внешними электронами, образуя терм  $H_4$ .

Примерно такой точки зрения придерживаются и авторы более поздних исследований. Утверждается, что большинство уникальных свойств соединений урана обусловлены особенностями взаимодействия  $5f$ -состояний ц. а. между собой и с другими электронными состояниями соединений. Такой вывод был сделан на основе изучения эффектов локализации и делокализации  $5f$  электронных состояний урана как экспериментально [6], так и теоретически [7]. В частности, в работе [8] на основе теоретического анализа рентгеновского поглощения методом полного многократного рассеяния в  $UO_2$  предложена модель минимального кластера атомов, окружающих поглощающий ион кислорода,

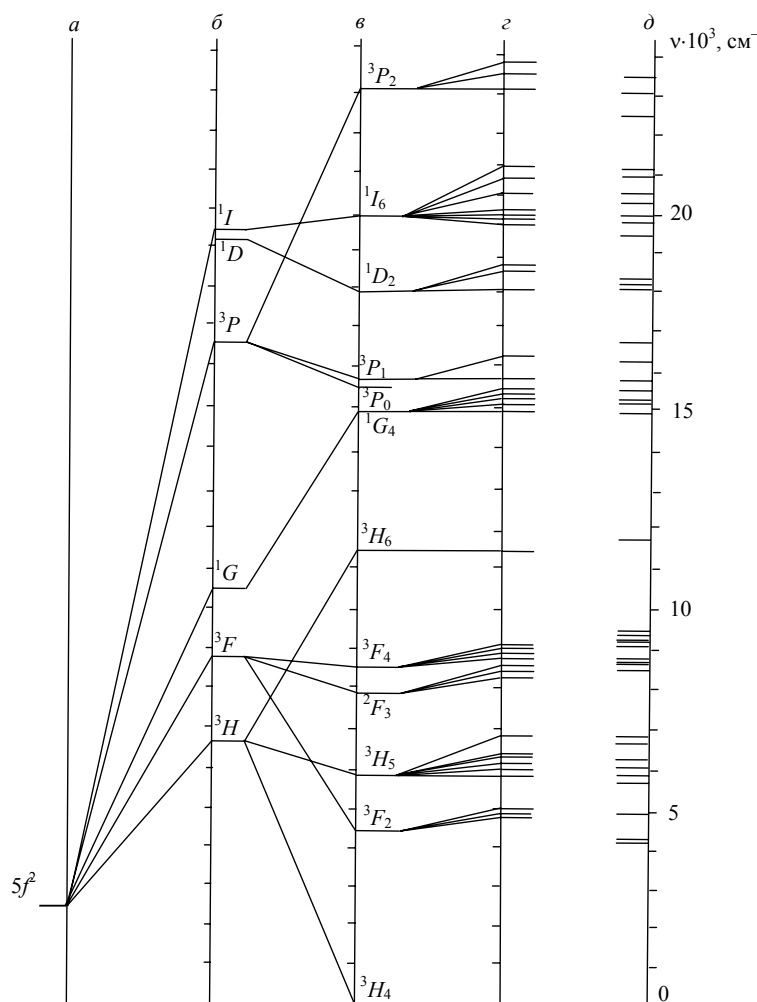


Рис. 1. Структура уровней энергии иона  $U^{4+}$  в комплексе  $U(SO_4)_2(H_2O)_4$ :  
 а – исходная электронная конфигурация  $5f^2$ , б – с учетом межэлектронного взаимодействия, в – с учетом спин-орбитального взаимодействия,  
 г – расщепление термов в кристаллическом поле симметрии  $D_{4d}$ ,  
 д – экспериментальные данные из спектра (штарковские компоненты) [16]

который включает порядка 40 атомов, разбитых на пять сфер. Подчеркнуто, что для выявления закономерностей поведения электронной подсистемы необходимо исследование не только  $5f$ -состояний, но и других электронов, с которыми они взаимодействуют.

Основные расчеты уровней энергии иона  $U^{4+}$  проводились в рамках теории кристаллического поля (ТКП) для координационных соединений с высокой симметрией окружения ц. а. [9–11]. Однако получались разные результаты, что объясняется неоднозначностью интерпретации спектров в основном из-за выбора симметрии ц. а. Тем не менее эти данные близки к более поздним расчетам, выполненным в [12], на которые теперь делается большинство ссылок (см., например [13, 14]) при изучении электронного поглощения и люминесценции легированных  $U^{4+}$  фторидов редких земель и интерпретации электронных спектров четырехвалентного урана в водных растворах.

Среди неорганических соединений четырехвалентного урана наиболее устойчивыми во внешней среде являются сульфатные. Ранее [15–17] нами были начаты исследования спектроскопических свойств аквакомплексов  $U(IV)$  с сульфатолигандами при различном соотношении ц. а.

и окружающих его многоатомных групп, в том числе и касающиеся электронных спектров [16]. В данной статье приводятся результаты изучения методами электронной спектроскопии более сложных комплексных систем, содержащих во внешней сфере однозарядные катионы щелочных металлов  $K^+$  и  $Na^+$ . В качестве объектов исследования были взяты полученные комплексы  $K_2[U(SO_4)_3(H_2O)_2]$  (I) и  $Na_4[U(SO_4)_4] \cdot 6H_2O$  (II) с соотношением  $U^{4+} : SO_4^{2-} = 1:3$  и  $1:4$  соответственно, синтезированные по методике [2]. Поскольку оптические переходы между состояниями  $5f^2$  электронной конфигурации  $U^{4+}$  проявляются в широком спектральном диапазоне ( $4000 \div 25000 \text{ см}^{-1}$ ), спектры электронного поглощения изученных комплексов регистрировались в ближней и видимой ИК-областях на соответствующей спектральной аппаратуре (типа Spexord) при комнатной и низких температурах (порядка азотной) для лучшего их разрешения. Образцы приготавливались в виде суспензии твердого вещества, сжатого двумя стеклянными пластинками. На базе ранее предложенной нами структурной модели методом ТКП был проведен полуэмпирический расчет уровней энергии иона  $U^{4+}$  в комплексе [16] (рис. 1). При этом учитывалось межэлектронное взаимодействие двух эквивалентных  $5f$ -электронов, спин-орбитальное взаимодействие в приближении  $L-S$ -связи и расщепление термов в поле соответствующей структуры симметрии (для  $D_{4d}$  модель тетрагональной антипризмы). Более поздние расчеты, проведенные, в частности, в работе [12] для активированного  $U^{4+}$  в  $UF_4$ , на результаты которых ссылается большинство авторов (см. выше), исследовавших электронное поглощение и люминесценцию легированных  $U^{4+}$  кристаллов фторидов редких земель, подтвердили этот порядок следования термов.

На рис. 2 приведены спектры электронного поглощения комплексов (I) и (II) при температуре жидкого азота ( $T=77 \text{ К}$ ). Они весьма подобны друг другу и распадаются на большое число полос, сгруппированных в отдельных участках. Для их интерпретации необходим учет двух факторов: штарковского расщепления и возможного наложения на штарковские компоненты чисто электронных переходов внутримолекулярных колебаний. Анализ правил отбора в электронно-колебательных спектрах комплексных соединений редкоземельных элементов [18] свидетельствует, что с наибольшей интенсивностью должны проявляться соответствующей симметрии колебания атомов лигандов первой координационной сферы, направленные по радиус-векторам, соединяющим эти атомы с центральным ионом.

Ранее [19] нами теоретически и экспериментально были проанализированы колебательные спектры сульфатов переходных металлов общей формулы  $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , где  $M$  – один из двухвалентных металлов  $Zn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ , которые, как и урановые, принадлежат к одному и тому же ионно-ковалентному типу. Согласно фактор-групповому анализу [20] в длинноволновой области ( $\nu \leq 400 \text{ см}^{-1}$ ) должны наблюдаться трансляционные и либрационные колебания сульфатной группы и координированной воды. В результате расчета частот таких нормальных колебаний для системы  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  (точечная группа симметрии  $O_h$ ) были получены следующие величины:  $A_{1g} - 401 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_g - 267 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{1u(\text{вал})} - 363 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{1u(\text{деф})} - 210 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{2u(\text{вал})} - 188 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{2u(\text{деф})} - 129 \text{ см}^{-1}$ . В то же время при изучении колебательных спектров сульфатных групп в нанокластерах  $U(IV)$  и переходных металлов нами [21] было установлено, что трансляционные и либрационные колебания сульфатных групп под влиянием кристаллического поля могут расщепляться на ряд компонент (до шести) и проявляться: первые – в интервале  $50 \div 107 \text{ см}^{-1}$ , а вторые – в интервале  $100 \div 240 \text{ см}^{-1}$ . Причем ИК-полосы поглощения либрационного характера при низкой температуре расщепляются на две-три компоненты, свидетельствуя тем самым о различном характере присоединения координированной группы к металлу (урану). Эти колебания более чувствительны к взаимодействиям, включающим водородные связи, и несколько меньше – к координационным взаимодействиям кислород – металл (уран).

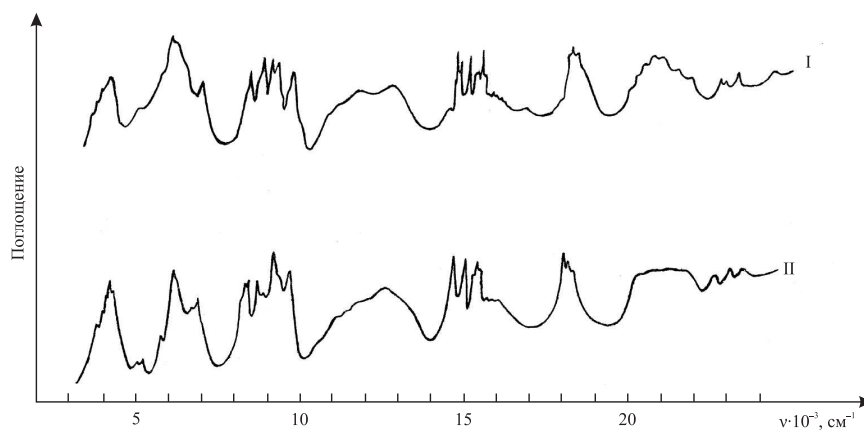


Рис. 2. Спектры электронного поглощения  $K_2[U(SO_4)_3(H_2O)_2]$  (I) и  $Na_4[U(SO_4)_4] \cdot 6H_2O$  (II) при температуре  $T=77 \text{ К}$

Экспериментальные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах электронного поглощения сульфатных комплексов  $\text{U}^{4+}$  и отнесение оптических переходов с нижнего уровня  $^3H_4$  на верхние уровни энергии

Соединения		Отнесение
I	II	
3920(-130) 3970(-80) 4050* 4180* 4240(-80) 4320*	3830(-410) 3970(-270) 4060(-180) 4140(-80) 4240* 4280(-80) 4360* 4500*	$^3F_2$
5050(-130) 5180* 5780(-100) 5890* 6180* 6320* 6440(-100) 6540* 6870(-130) 7000* 7240(+240)	5090(-100) 5190* 5660* 5820* 6190*  6500*  6820(-100) 6920*	$^3H_5$
8240* 8460(+240) 8600* 8660* 8900(-80) 8980*	8480(-100) 8510* 8580*  8900* 8980*	$^3F_3$
9240* 9270(-80) 9360* 9630(-80) 9720* 9860* 9960(+240)	9180* 9220* 9340* 9580*	$^3F_4$
10200 13000	10200 13000	$^3H_6$
14695(-124) 14817* 14885(-100) 14986(-122) 15013(-95) 15108* 15284(-114) 15308(-90) 15398* 15458*	14791*  15032* 15207(-83) 15290*  15349*  15681*	$^1G_4$
	15851*	$^3P_0$
15714(-81) 15791* 15869*	16088*	$^3P_1$
17380(-123) 18047(-90) 18103* 18137* 18268* 18506(+238)	18008* 18088*  18269*	$^1D_2$
20000 23000 20000* 20072* 20171* 20235* 20307* 20449* 20525*	20000 23000	$^1I_6$
22757(-97) 23854* 23238* 24362*	22688* 23043* 23435*	$^3P_2$

Примечание. Звездочками обозначены частоты переходов с нижней ( $A_1$ ) компоненты состояния  $^3H_4$  на компоненты расщепления верхних состояний: скобки со знаком «-» соответствуют переходам с возбужденных компонент основного состояния, а со знаком «+» – комбинациям ( $\nu_e + \nu_{\text{кол}}$ ).

С учетом изложенного нами были проанализированы электронные спектры поглощения  $K_2[U(SO_4)_3(H_2O)_2]$  (I) и  $Na_4[U(SO_4)_4] \cdot 6H_2O$  (II) при низкой температуре ( $T=77$  К) (см. рис. 2) и составлена таблица частот электронных и вибронных переходов этих соединений с нижнего уровня  $^3H_4$  на более высокие энергетические уровни (термы). Легко видеть, что в приведенных спектрах и таблице хорошо идентифицируются частотные интервалы  $\Delta\nu$ , величины которых 270, 180,  $130 \div 140$  и  $80 \div 90$   $cm^{-1}$  отвечают колебаниям типов  $E_g$ ,  $F_{1u(деф)}$ ,  $F_{2u(вал)}$ ,  $E_{2u(деф)}$  соответственно. Парные полосы, повторяющиеся с постоянной разностью частот  $\Delta\nu \sim 100 \div 90$   $cm^{-1}$ , соответствуют переходам с расщеплением подуровней ( $A_1$  и  $E_1$ ) основного состояния  $^3H_4$  иона  $U^{4+}$  на штарковские компоненты верхних состояний (см., например, [22]). Об этом свидетельствует тот факт, что при повышении температуры интенсивность длинноволновых спутников растет, что отвечает увеличению заселенности соответствующих возбужденных штарковских компонент основного состояния  $^3H_4$ . Для высоких значений квантового числа комплекса I (для термов  $^3H_5$ ,  $^3H_6$ ,  $^1I_6$ ,

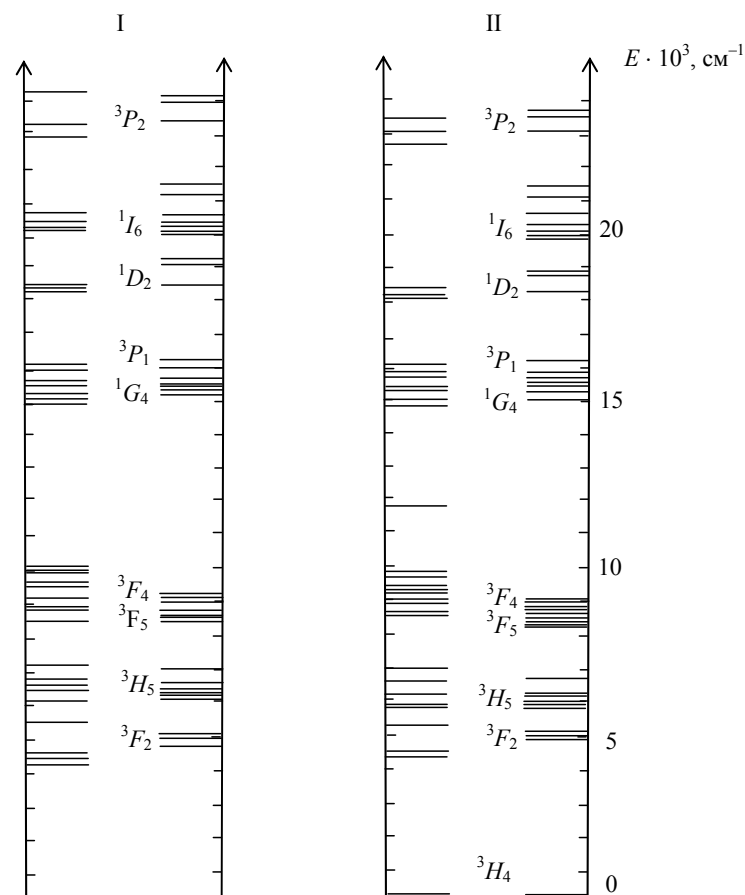


Рис. 3. Схема энергетических уровней  $U^{4+}$  в сульфатных комплексах  $K_2[U(SO_4)_3(H_2O)_2]$  (I) и  $Na_4[U(SO_4)_4] \cdot 6H_2O$  (II): справа показаны результаты расчета с учетом расщепления электронных состояний (термов) кристаллическим полем, слева – экспериментальные данные

переходы на компоненты которых проявляются в областях порядка  $6 \cdot 10^3$ ,  $12 \cdot 10^3$  и  $20 \cdot 10^3$   $cm^{-1}$  соответственно) ожидается большое число подуровней расщепления, в силу чего может происходить усложнение контура абсорбционного спектра из-за наложения многих электронно-колебательных переходов друг на друга, что приведет к диффузному характеру соответствующего участка спектра. Подытоживая все вышеизложенное, для изученных соединений можно построить схему расположения энергетических уровней (термов), представленную на рис. 3. В средней энергетической области ( $\sim 15 \cdot 10^3$   $cm^{-1}$ ) порядок следования термов, по нашим данным и приведенным в работе [14], несколько отличается, что, возможно, вызвано различием агрегатных состояний исследованных объектов и влиянием поля ближайшего окружения атома урана. Следует также отметить, что при расщеплении термы  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $P_j$  сильно смешиваются и трудно выделить их отдельные мультиплетные совокупности.

1. Сиборг Г., Кац Дж. Актиниды. М., 1955.
2. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Мн., 1981.
3. Комплексные соединения урана / Под ред. Н.И. Черняева. М., 1964.
4. Candella G.A., Hutchison C.A., Lewis W.B. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. № 1. P. 246.
5. Аминов Т.Г., Зеленцов В.В., Савич И.А. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 3. С. 533.
6. Koga M., Liu W., Dolg M., Fulde P. // Phys. Rev. 1998. Vol. 57. P. 10648.
7. Molodtsov S.L., Boysen J., Richter M. // Ibid. 1998. Vol. B57. P. 13241.
8. Яловега Г.Э., Солдатов А.В. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 8. С. 1385.
9. Satten R.A., Schreiber C.L., Wong E.Y. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. № 1. P. 162.
10. Johnston D.R., Satten R.A., Schreiber C.L., Wong E.Y. // Ibid. 1966. Vol. 44. № 8. P. 3141.
11. Wagner W.W., Edelstein N., Whittaker B., Brown D. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. № 5. P. 1021.
12. Carnall W.T., Liu O.K., Williams C.W., Reid M.F. // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. P. 7194.
13. Kirm M., Krupa J.C., Makhov V.N. et al. // J. Lumin. 2003. Vol. 104. P. 85.
14. Kirishima A., Kimura T., Toshiyana O., Yoshida Z. // Chem. Commun. 2003. P. 910.
15. Малинка В.И., Никанович М.В., Умрейко Д.С. // Журн. прикл. спектр. 1981. Т. 34. № 2. С. 248.
16. Малинка В.И., Умрейко Д.С. // Там же. 1983. Т. 38. № 5. С. 779.

17. Малинка В.И., Никанович М.В., Умрейко Д.С. // Там же. 1983. Т. 39. № 5. С. 808.
18. Золин В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980.
19. Зажогин А.П., Комяк А.И., Умрейко Д.С. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2007. № 1. С. 9.
20. Багавантам С., Вейткарайуду Е. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., 1959.
21. Умрейко Д.С., Зажогин А.П., Комяк А.И., Умрейко С.Д. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2008. № 2. С. 9.
22. Алексанян В.Г. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 2. С. 333.

Поступила в редакцию 11.03.09.

*Дмитрий Степанович Умрейко* – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

*Виктор Иванович Малинка* – кандидат физико-математических наук, начальник управления ОАО «Пеленг».

*Анатолий Иванович Комяк* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

*Сергей Дмитриевич Умрейко* – научный сотрудник НИИЦ мониторинга озоносферы.