ФОТОПРОЦЕССЫ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОКЛАСТЕРАХ УРАНА

В.И. Покаташкин, А.Н. Красовский, Д.С. Умрейко, С.Д. Умрейко

Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы, 220064, Курчатова, 7, Минск, Беларусь, тел. 212-59-36, e-mail: nomrec@bsu.by

Повышенные уровни оптического возбуждения, попадающего в полосу поглощения фотоактивных соединений уранила ($UO_2(HCOO)_2H_2O$, $NaUO_2(CH_3COO)_3$) приводят, при определенных условиях, как к обратимому, так и необратимому валентному преобразованию структурообразующего атома урана. Облучение монокристаллов и мелкокристаллических образцов выбранных соединений осуществлялось как набором, так и отдельными линиями излучения аргонового или криптонового лазеров. Температура объектов, с помощью оптического гелиевого криостата варьировалась в широких пределах от 4,2 до 77 К. В монокристаллах $NaUO_2(CH_3COO)$ при 77 К, наблюдается твердофазное фотовосстановление U(VI) до устойчивого при низкой температуре пятивалентного состояния. Термическая активация (T>190 К) создает условие развития обратного процесса. Оптическое возбуждение мелкокристаллических образцов $UO_2(HCOO)_2H_2O$ и $NaUO_2(CH_3COO)_3$ при той же температуре приводит к восстановлению U(VI) до четырехвалентного состояния. Воздействие кислорода воздуха ведет к окислению восстановленного урана до исходного шестивалентного состояния. Обсуждается возможная кинетика замкнутых восстановительно-окислительных циклов, присущих данным соединениям.

Введение

Соединения с редкоземельными элементами (РЗЭ) обладают специфическими свойствами, обусловленными особенностями осуществления связи ион РЗЭ – лиганд, которая определяется наличием в РЗЭ незаполненной 4f оболочки. Аналогичными свойствами обладают комплексные соединения урана и уранила (КСУ), имеющие незаполненную 5f-оболочку. Материалы соактивированные ионами урана (в частности UO_2^{2+}) и РЗЭ весьма перспективны. Увеличение эффективного ядерного заряда центрального иона комплекса (для ионов U^{n+}) должно уменьшать энергетический зазор между 6d и 5f конфигурациями по сравнению с РЗЭ. Т.е. подбор определенной матрицы и поля лигандов создает ситуацию, когда 6d уровень не будет испытывать сильного тушения за счет переноса в S состояние, положение которого в запрещенной зоне слабо зависит от силы кристаллического поля. В связи с этим возникает интерес к изучению возможности локализации ионов урана в различных матрицах и получению интенсивной быстрой 6d-5f люминесценции в них.

Спектроскопические свойства КСУ детально изучены [1-3]. Свойства соединений с ураном в зарядовых состояниях 4+ и 5+ изучены мало. Целью данной работы является получение соединений на основе четырех- и пятивалентного урана, путем фотохимического восстановления U(VI), установление их природы, устойчивости к внешним условиям и оценка основных спектральных характеристик.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны моногидрат уранилформиата ($UO_2(HCOO)_2H_2O$) и натрийуранилацетат ($NaUO_2(CH_3COO)_3$). Известно [4], что чувствительными к оптическому воздействию в твердой фазе являются формиаты, при этом $UO_2(HCOO)_2H_2O$ наиболее активен. По данным [1] для $UO_2(HCOO)_2H_2O$ ν_{00}=20300 см$^{-1}$, для $NaUO_2(CH_3COO)_3$ ν_{00}=21133 см$^{-1}$. Облучение мелкокристаллических образцов обоих соединений и монокристаллов $NaUO_2(CH_3COO)_3$ (монокристаллов $UO_2(HCOO)_2H_2O$ удовлетворительного качества получить не удалось) проводилось как при T=77 К, так и более низких температурах. Монокристаллы $NaUO_2(CH_3COO)_3$ (ориентация кристаллооптических осей для наших целей не имела значения) облучались отдельными линиями (от $\lambda_{возб}$=476,2 нм до 350,7 нм) аргонового либо криптонового лазеров. Облучение мелкокристаллических образцов осуществлялось несколькими длинами волн аргонового лазера (457,9; 482; 488; 496,5 нм). Во всех случаях возбуждение находилось в полосе поглощения исследуемого вещества. Для получения различных криогенных температур использовался оптический гелиевый криостат. Спектроскопические измерения проводились на спектрометре Spex-Ramalog.

Результаты и их обсуждение

Облучение качественного монокристалла $NaUO_2(CH_3COO)_3$ сфокусированным излучением линий аргонового лазера ($\lambda_{возб}$=457,9 нм, P=0,5 Вт) ведет к возникновению новых центров в структуре кристалла с одновременным значительным падением относительного квантового выхода η люминесценции исходного вещества. Новым центрам соответствует специфическая коричневато-розовая окраска. Она характеризуется полосой поглощения с полушириной до 3000 см$^{-1}$ и максимумом при 19000 см$^{-1}$ (рис.1). При этом интегральная интенсивность собственного поглощения кристалла (ν>21000 см$^{-1}$) практически не изменяется, что свидетельствует о малой концентрации образующихся центров. Однако значительное сокращение η со временем говорит о быстром накоплении новых центров и появлении дополнительного пути безызлучательного стока энергии электронного возбуждения. Образованные в кристалле новые центры стабильны при 77 К. Термическая активация центров (нагревание) через безызлучательную релаксацию возвращает структурообразующий атом в исходное валентное состояние и восстанавливает все спектроскопические свойства кристалла (интенсивность и спектр люминесценции,

время затухания и относительный квантовый выход люминесценции) до необлученного состояния.

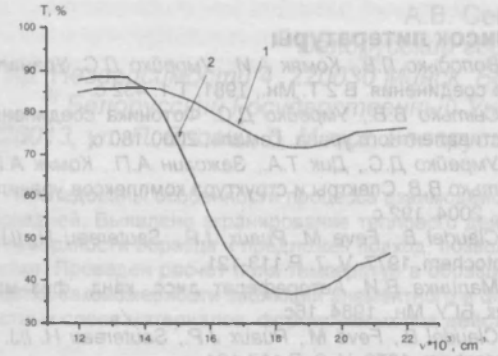

Рис.1. Спектр пропускания фотохромных центров, образующихся в монокристалле под действием лазерного излучения.
1 – время облучения 5 мин; 2 – 15 мин.

Генерация новых фотохромных центров при 77 К и восстановление кристалла термической активацией может осуществляться многократно. Наблюдается явление обратимого физического фотохромизма. С помощью оптического гелиевого криостата определен интервал температур, в котором монокристаллы $NaUO_2(CH_3COO)_3$ проявляют свойства обратимого фотохромизма. От 4,2 К до 30 К образование центров не наблюдается; они возникают и существуют в интервале температур 30-190 К. При T>190 К наблюдается скачкообразное изменение окраски монокристалла - восстановление цвета и свойств до необлученного состояния.

В отличие от монокристаллов облучение мелкокристаллических образцов $NaUO_2(CH_3COO)_3$ и $UO_2(HCOO)_2H_2O$ при температуре жидкого азота ведет к необратимому фотохимическому превращению исследуемых соединений. Облучаемый объем приобретал темно-зеленый цвет, характерный для соединений четырехвалентного урана. Форма спектра поглощения и положение максимумов в нем согласуются с данными по спектроскопии четырехвалентного урана [5].

В не облученном состоянии соединения $NaUO_2(CH_3COO)_3$ и $UO_2(HCOO)_2H_2O$ легко растворимы в воде. Растворение облученных образцов ведет к выпадению мелкодисперсного твердого осадка. Окраска осадка имеет коричневато-розовый цвет, аналогичный окраске фотохромных центров в облученных монокристаллах $NaUO_2(CH_3COO)_3$. Отсутствие характерного для солей уранила свечения (люминесценции) при оптическом возбуждении выпавших осадков подтверждает фотохимический характер наблюдаемого явления. Наиболее вероятный путь такого преобразования - это изменение валентности урана, входящего в соответствующее комплексное соединение [4,6]. Спектры поглощения (T=77 К, рис.2) полученных осадков имеют слабоструктурную полосу поглощения (~14÷18 тыс. $см^{-1}$), которая соответствует имеющим место в литературе спектрам поглощения короткоживущих (при комнатной температуре) комплексов пятивалентного урана [7].

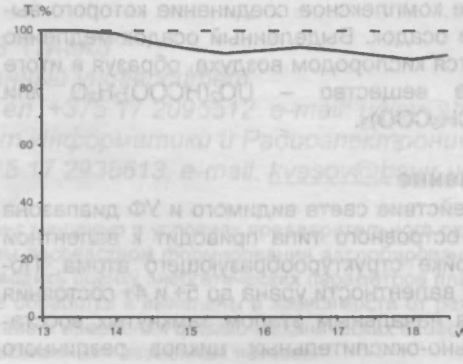

Рис.2. Спектр пропускания вещества (твердого осадка), полученного после облучения моногидрата уранилформиата.

Длительное хранении полученных осадков при свободном доступе атмосферного кислорода приводит к восстановлению их окраски до первоначальной (ураниловой) и появлению люминесценции, спектр которой соответствует исходному (необлученному) КСУ. Наблюдается окисление урана, входящего в комплексное соединение осажденного вещества, до шестивалентного состояния.

Таким образом, исходные соединения ($UO_2(HCOO)_2H_2O$, $NaUO_2(CH_3COO)_3$), подвергнутые воздействию определенных уровней оптического возбуждения, проходят несколько стадий превращений:

Для монокристаллов $NaUO_2(CH_3COO)_3$:

1. Фотохимическое образование новых центров в матрице основного кристалла при 77 К.

2. Преобразование новых центров (при T>190 К) в исходный ураниловый комплекс.

В монокристалле новые центры (U(V)) образуются в пределах жесткой малодефектной кристаллической матрицы. Количество центров невелико, они неустойчивы, термическая активация возвращает уран в устойчивое 6^+ состояние. Спектр поглощения новых центров качественно идентифицируется со спектрами поглощения комплексов с пятивалентным ураном.

Для мелкокристаллических образцов $UO_2(HCOO)_2H_2O$ и $NaUO_2(CH_3COO)_3$:

1. Фотохимическое образование устойчивых центров при 77 К.

2. Преобразование их в новое вещество (твердый осадок) при растворении облученного образца в воде.

3. Химическая реакция преобразования нового вещества (окисление) в исходный ураниловый комплекс.

Первая стадия преобразования мелкокристаллических многодефектных образцов - фотовосстановление U(VI) до U(IV). Условия протекания реакции (твердая фаза, T=77 К), отсутствие побочных продуктов, устойчивость образованных центров говорит в пользу одноактного переноса двух электронов из внешней координаци-

онной сферы уранила на центральный атом урана [7,8]. При растворении U(IV) окисляется присутствующим в воде кислородом до U(V), нерастворимое комплексное соединение которого выпадает в осадок. Выделенный осадок медленно окисляется кислородом воздуха, образуя в итоге исходное вещество – $UO_2(HCOO)_2H_2O$ или $NaUO_2(CH_3COO)_3$.

Заключение

Воздействие света видимого и УФ диапазона на КСУ островного типа приводит к валентной перестройке структурообразующего атома. Понижение валентности урана до 5+ и 4+ состояния является начальным этапом замкнутых восстановительно-окислительных циклов различного типа. Различие циклов связано с природой, структурой и степенью дефектности облучаемого кристаллического соединения. Большое количество дефектов (мелкокристаллические образцы) позволяет, при равных условиях, достигать большей степени восстановления центрального атома. Последующие стадии восстановительно-окислительных циклов, при определенных условиях, ведут к возвращению урана к первоначальной степени валентности (6^+).

Список литературы

1. *Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С.* Ураниловые соединения. В 2 Т. Мн., 1981. Т.1. 432 с.
2. *Сытько В.В., Умрейко Д.С.* Фотоника соединений шестивалентного урана. Гомель. 2000.180 с.
3. *Умрейко Д.С., Дик Т.А., Зажогин А.П., Комяк А.И., Сытько В.В.* Спектры и структура комплексов уранила. Мн., 2004. 192 с.
4. *Claudel B., Feve M. Puaux J.P., Sautereau H.* //J.of Photochem. 1977. V. 7. P.113-121.
5. *Малинка В.И.* Автореферат дисс. канд. физ.-мат наук. БГУ. Мн., 1984. 16с.
6. *Claudel B., Feve M., Puaux J.P., Sautereau H.* //J. of Photochem. 1978. V. 8. P.117-124.
7. *Рыгалов Л.Н., Чибисов А.К., Карякин А.В. и др.* //Теор. и эксперим. химия.1972. Т.8, №4. С.484-489.
8. *Зажогин А.П.* //Журн. прикл. спектроск. 1999. Т.66, №3. С. 420-422.

PHOTOPROCESSES IN SOLID-STATE URANIUM NANOCLUSTERS

V.I. Pakatashkin, A.N. Krasouski, D.S. Umreiko, S.D. Umreiko
National Ozone Monitoring Research and Educational Center,
7 Kurchatov Street, Minsk, Belarus, tel. 212-59-36, e-mail: nomrec@bsu.by

Under increased levels of photoactive uranyl compounds optical excitation a change in a valent state of uranium central atom occurs towards its reduction to 5^+ and 4^+. Irradiation of single crystals and fine-crystalline samples of the chosen compounds has been performed both with a set and separate lines of radiation from argon or krypton lasers. The objects temperature has been varied over a wide range from 4,2 to 77 K by means of optical helium cryostat. At this point one can observe U(6^+) solid-phase reduction up to a stable pentavalent state in single crystals $NaUO_2(CH_3COO)_3$. Thermal activation at T>190 K stimulates developing an inverse process. Optical excitation of $UO_2(HCOO)_2H_2O$ and $NaUO_2(CH_3COO)_3$ fine-crystalline samples at 77 K results in U(VI) reduction to a tetravalent state but interaction with air oxygen leads to oxidation to the original sixvalent state. Possible kinetics of the closed reduction-oxidation cycles typical for given compounds is discussed.