

А. П. ЗАЖОГІН, А. И. КОМЯК, Д. С. УМРЕЙКО

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

ВВЕДЕНИЕ

Проблема изучения особенностей формирования комплексов тяжелых металлов (КТМ), равно как и определение их структуры и динамики преобразования, а в конечном счете глубокое понимание свойств КТМ и возможность управлять ими, поистине неисчерпаема. Ее решение базируется на совокупном применении самых разнообразных методов исследований. Поскольку время существования комплексных систем в конденсированной фазе может меняться в широких пределах (от микросекунд до столетий и более), наиболее информативным источником сведений о них является спектроскопия. Она предусматривает возможность анализа (в сочетании с теоретическим моделированием и расчетами на ЭВМ) максимально возможного числа характеристик, начиная от структуры спектров и кончая такими тонкими эффектами, как расщепление спектральных линий и динамика электронных процессов в поле внешних воздействий, изменение спектроскопических и люминесцентно-кинетических характеристик в зависимости от координационного окружения и т. д. Расчеты электронной структуры и спектров комплексов дают возможность перейти от экспериментальных величин и закономерностей к описанию взаимодействий на микроскопическом уровне. Наиболее полные и надежные сведения о геометрической конфигурации комплексов и особенностях взаимодействия их составных частей дают совместное экспериментальное изучение колебательных спектров и их расчеты на ЭВМ. При решении последней задачи чрезвычайно полезным оказывается фрагментарный подход к теоретическому анализу частот и форм нормальных колебаний. Все это позволяет установить как частные, так и самые общие закономерности взаимосвязи структуры и свойств комплекса в целом и способствует созданию общей теории комплексообразования и процессов преобразования энергии электронного возбуждения. Естественным здесь является решение вопроса об установлении особенностей электронного строения и структуры исследуемого объекта.

1. ОБЪЕКТЫ И ПРОБЛЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве модельных объектов изучения проблемы комплексообразования и формирования их спектрально-люминесцентных свойств нами были выбраны комплексы шестивалентного урана (уранилы), которые, с одной стороны, относятся к координационно-ненасыщенным соединениям, а с другой – являются типичными

представителями весьма важного класса веществ — актинидов, которые в последнее время привлекли особое внимание как источники мощного γ -излучения. В ряду актинидов особое место занял уран. С середины двадцатого столетия он рассматривается как основной источник ядерной энергии. Здесь следует вспомнить так называемый Манхэттенский проект 1948 г. (США), который явился одной из первых разработок проблемы получения ядерной энергии. Думается, нет необходимости детально рассматривать значимость этих исследований, приведших в конечном счете к созданию ядерного оружия, а впоследствии и к использованию атомной энергии в мирных целях. Начавшиеся в 40-х гг. XX в. работы по созданию ядерного оружия, а затем его промышленное производство и последовавшее за ним использование урана и других расщепляющихся элементов в энергетике существенно изменили содержание и масштабы изучения урановых объектов. Немаловажное значение приобрели исследования инициирования процессов протекания химических реакций и разделения изотопов урана при лазерном воздействии.

Уран — вездесущий химический элемент, рассеянный в земной коре со средним содержанием около 10^{-4} вес. %. В природе уран существует только в виде кислородных соединений независимо от типа минерала или состава раствора. Наиболее распространенной кислородной формой урана являются комплексные соединения уранила (КСУ), характеризующиеся наличием иона уранила UO_2^{2+} , который сохраняет свою индивидуальность при большинстве химических реакций; именно такие вещества называются ураниловыми.

Стремление создать промышленную базу ядерной энергетики в сжатые сроки вовлекло в разработку проблем поиска, добычи, переработки и использования урана большие коллективы специалистов самых различных профилей, включило в сферу этой деятельности значительные территории многих стран и большое количество людей. Однако длительное обитание в среде с повышенным содержанием урана увеличивает вероятность повышения его концентрации в живом организме. Образующиеся в нем КСУ не только токсичны, но и обуславливают длительное внутреннее облучение органов и тканей.

Разработка указанных технологических процессов, а также их оптимизация и дальнейшее совершенствование потребовали разносторонних сведений о свойствах КСУ. Накопленный в течение столетия опыт спектроскопических исследований ураниловых солей стал основным как при поиске урановых месторождений и разработке технологий извлечения урана из руд и разделения изотопов, так и при решении возникших проблем медико-биологического характера. Все это послужило мощным источником непрерывного роста числа научных публикаций по изучению ураниловых соединений, базирующихся на различных экспериментальных исследованиях и теоретических представлениях.

Развитие квантовой электроники и техники люминофоров потребовало создания новых материалов с высокой (до 10^{28} м^{-3}) концентрацией активных ионов. В целях достижения такой концентрации активных центров одновременно с сохранением близкого к единице квантового выхода люминесценции в настоящее время интенсивно разрабатываются и исследуются материалы, у которых активные ионы входят в химическую формулу соединения, так называемые самоактивированные кристаллы. Для них возможно получение близкой к 100 % трансформации энергии электронного возбуждения в люминесценцию и достижение высоких КПД генерации лазерного излучения. Особый интерес представляют материалы с сенсibili-

зированной люминесценцией, которые обладают высокими значениями коэффициентов поглощения в области возбуждения донора и узкими линиями люминесценции акцептора с высоким квантовым выходом. Тенденция к микроминиатюризации в квантовой электронике стимулирует разработку и исследование люминофоров и материалов нового типа, способных в пленочной фазе эффективно преобразовывать высокоэнергетическое излучение в излучение видимого и ближнего ИК диапазона.

Наглядная физическая интерпретация результатов спектроскопических исследований ранее ограничивалась в основном лишь островными структурами как наиболее простыми с точки зрения расположения и силовых взаимодействий атомов. Переход к димерам и полимерным системам существенно усложняет исследуемый объект. Вместе с тем необходимость решения подобного рода задач также не вызывает сомнений. Для этого разработаны специальные методы (в том числе и авторами данной работы), которые нашли свое применение в ведущих научных и технологических центрах бывшего Союза.

Обобщая приведенную выше в постановочном плане информацию с точки зрения значимости для науки и практики сформулированной в названии проблемы, можно заключить, что решение ее применительно к рассматриваемому классу веществ имеет неоспоримое значение. Полученные авторами результаты являются итогом плодотворной работы исследовательского коллектива на протяжении почти полувека. Говоря кратко, сущность стоявших перед ними задач заключалась в разработке методов и средств спектрально-структурного анализа и выяснения путей и механизмов взаимодействия и преобразования световой энергии комплексными системами с целью дальнейшего развития наших представлений о строении материи и ее поведении в электромагнитном поле оптического диапазона.

2. ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ РАСЧЕТА СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Прежде всего следует остановиться на теоретических предпосылках решения рассматриваемых здесь задач. Необходимо подчеркнуть, что соображения симметрии, нашедшие свое воплощение в математическом аппарате теории групп, являются весьма мощным инструментом при исследовании самых разнообразных квантовохимических систем. Особенно это касается комплексных (координационных) соединений, у которых наличие в центре комплекса тяжелого атома металла способствует возникновению элементов симметрии. Используя тензор инерции, нам удалось разработать автоматизированную систему машинного определения группы симметрии молекул. Это особенно важно в случае решения любых спектроскопических задач, поскольку обычный структурный анализ дает симметричную структуру объекта лишь с некоторой ограниченной точностью; последнее следует учитывать при разработке соответствующих алгоритмов и программ [1].

Полученная информация может быть применена в целях максимально полного учета свойств симметрии нормальных колебаний и молекулярных орбиталей для упрощения и ускорения расчетов энергетических и других характеристик молекулярных образований. В частности, конкретно предложен метод автоматизированного построения преобразования симметрии электронного гамильтониана, так называемый метод локальных симметризованных орбиталей (ЛСО). Использование метода ЛСО наряду с техникой отбора независимых по симметрии матричных эле-

ментов позволило создать оптимальную методику построения матричных элементов гамильтониана в симметризованном базисе на основе минимального числа принципиально различных матричных элементов в исходном базисе. Так, введение в рассмотрение ЛСО и переход к симметризованному базису, а также расчет блоков интегралов перекрытия волновых функций с учетом вышеупомянутых операций, например, для молекулы C_5H_5 позволили понизить число интегралов для каждого одноэлектронного оператора с 465 до 44, а для интегралов межэлектронного взаимодействия и того больше – со 108345 до 6803. Затронутая здесь проблема играет фундаментальную роль и при анализе любых других спектров, позволяя радикально упростить и автоматизировать этот процесс. Таким образом, новый подход к использованию свойств симметрии дает возможность существенно оптимизировать имеющиеся в распоряжении исследователей расчетные методы, особенно учитывая чрезвычайно большую математическую сложность и времяемкость решения подобного рода задач.

Предложенная структура автоматизированной системы исследования строения и свойств координационных соединений и новый комплекс программ с автоматизированным учетом симметрии в задачах электронной и колебательной спектроскопии многоатомных молекул включают:

- а) автоматическое определение группы симметрии молекулы (комплекса), а также генераторов группы;
- б) автоматизированное построение базиса координат симметрии и орбиталей симметрии в задачах колебательной и электронной спектроскопии соответственно;
- в) формирование матричных элементов гамильтониана в симметризованном базисе;
- г) автоматизированное определение правил отбора в спектрах.

Все эти разработки доведены до конкретных расчетов. В частности, рассчитана электронная структура и спектры координационных соединений галогено- и гидроксокомплексов платины, а также комплексов шестивалентного урана (уранила) и его аналогов (например, вольфрамила) с галогено- и кислородсодержащими лигандами. Теоретические результаты проиллюстрированы соответствующими экспериментальными примерами. Разработанные методы (алгоритмы и программы) внедрены во многих научных и учебных центрах и получили высокую оценку. Таким образом, созданы хорошие предпосылки для широкого внедрения теоретико-групповых методов в практику спектроскопических расчетов на основе использования высокоавтоматизированных комплексов (алгоритмов и программ), учитывающих свойства симметрии исследуемых систем.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Конкретная реализация полученных теоретических результатов нашла свое практическое воплощение в расчете электронной структуры и спектров комплексов шестивалентного урана. Как известно [2], конфигурация менее связанных с ядром атома урана электронов имеет вид $5f^36d7s^2$. Принимая во внимание тот факт, что в комплексах уранила осевые связи уран–кислород более прочные по сравнению с экваториальными уран–лиганд, необходимо было в первую очередь учесть взаимодействие $2p_\sigma$ - и $2p_\pi$ -орбиталей атома кислорода UO_2^{2+} с ураном, а затем уже переходить к рассмотрению орбиталей атомов лигандов. Расчеты электронного строе-

ния таких систем связаны с необходимостью решения систем уравнений до 15-го порядка, что и обусловило поиск упрощенных вариантов. Для этого была разработана программа расчета электронной структуры молекул по методу Хартри – Фока – Рутана с построением матричных элементов гамильтониана в симметризованном базисе, созданы программы расчета электронной структуры и спектров молекул полуэмпирическими методами (МВГ и X- α рассеянных волн). Первые расчеты позволили предложить модель электронной структуры КСУ, позволяющую объяснить общее подобие их электронных спектров и относительно малую чувствительность первого электронного перехода к замещению лигандов. Было показано, что запрещенные по правилу Лапорта низкоэнергетические электронные переходы представляют собой переходы типа $f-f$ на орбитали комплекса, образованные $5f$ -атомными орбиталями (АО) урана с вкладом переноса электронной плотности от периферийных атомов к центру комплекса. Разрешенные переходы в области более высоких энергий связаны с возбуждением электронов на разрыхляющие МО, образованные АО урана и лигандов.

На основании совместного рассмотрения теоретических оценок электронного строения и экспериментального исследования спектроскопических свойств КСУ в широком спектральном диапазоне установлено, что оптические свойства КСУ обусловлены электронными переходами с трех связывающих орбиталей и имеют характер переходов с переносом заряда. Для переходов с верхней заполненной МО характерен перенос электрона к урану от экваториальных лигандов комплекса. В то время как при активации переходов с более глубоких связывающих орбиталей предпочтительнее делокализация электронного облака в рамках ураниловой группы, увеличение энергии ионизации лигандов приводит к дестабилизации верхней заполненной МО и гипсохромному сдвигу полос электронных переходов, что обусловлено уменьшением электронной плотности в области перекрывания АО урана и лигандов.

4. СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

В настоящее время можно считать твердо установленным тот факт, что большинство реакций комплексообразования с участием иона уранила UO_2^{2+} протекает по донорно-акцепторному механизму и обусловлено переносом электронной плотности от молекул донора (растворителя) к молекулам акцептора (ионам уранила), т. е. растворитель является не только средой, но и реагентом. Взаимодействие между растворителем и растворенным веществом определяется рядом специфических (координация, образование водородных связей и др.) и неспецифических (электростатических) взаимодействий, которые будут формировать положение и форму полос в электронно-колебательных спектрах поглощения и люминесценции образующихся в растворе комплексов.

Установление структуры комплексных соединений уранила в растворах различными физико-химическими методами является одной из центральных задач не только координационной химии урана, но и других родственных соединений. В то же время многие важные вопросы, касающиеся состава и строения комплексов, координационного числа (КЧ) иона уранила в растворе, характера взаимодействия

его комплексов с окружающей средой в зависимости от свойств растворителей остаются недостаточно выясненными, а иногда и противоречивыми. В целом трудно выявить то свойство растворителя, которое оказывает главенствующее влияние на саму реакцию комплексообразования и характер их влияния на всю взаимодействующую систему. Для получения ответа на этот вопрос нами подробно изучены спектры электронного поглощения и люминесценции растворов гексагидрата уранилнитрата и пентагидрата уранилперхлората в воде и ряде органических растворителей (ацетонитрил, диэтиловый эфир (ДЭЭ), ацетон, метилэтилкетон (МЭК), тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) и др.). Рассмотрим влияние некоторых физико-химических характеристик растворителей на положение полос в спектрах и применимость их для описания механизмов сольватации и комплексообразования иона уранила в растворах [3].

4.1. ДОНОРНЫЕ ЧИСЛА ЛИГАНДОВ И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО UO_2^{2+}

Анализ зависимостей положения полос в спектрах электронного поглощения и люминесценции ($T = 77$ К) комплексов уранилнитрата и уранилперхлората в растворах вышеуказанных растворителей от физико-химических (ϵ и μ) и эмпирических параметров нейтральных лигандов, характеризующих их донорную способность, показал, что положение полос в спектрах лучше всего коррелирует с эмпирическим параметром, донорным числом по Гутману (DN). Выбор донорного числа по Гутману обусловлен прежде всего тем, что оно является легко определяемым молекулярным свойством растворителя, которое отражает суммарную величину донорно-акцепторных взаимодействий в изучаемой системе. Эта величина достаточно надежно измерена для ряда органических растворителей по отношению к хлориду сурьмы (V) как акцептору. Донорная способность включает в себя как частично ковалентные, так и диполь-дипольные взаимодействия, а также в некоторой мере отражает стерические способности молекул растворителей. Поэтому донорную способность будем рассматривать как полуколичественную меру взаимодействия растворитель-растворенное вещество. Установлено, что между комплексами уранила в растворителях со значительно большей донорной способностью (ДМФА, ДМАА, ДМСО, пиридин и их аналоги), чем у воды, наблюдается линейная корреляционная зависимость. Зависимости значений частот полос в спектрах для чисто электронного ν_{00} и вибронного $\nu_{00} - \nu_1$ переходов (в низкотемпературных спектрах люминесценции) от величины донорного числа указанных растворителей и воды могут быть аналитически выражены следующими уравнениями:

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}(DN_0) - k_{00} DN = (21457 - 47,25 DN) \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}(DN_0) - k_{00} DN = (21562 - 57,54 DN) \text{ см}^{-1}, \quad (2)$$

$$(\nu_{00} - \nu_1)(DN) = (\nu_{00} - \nu_1)(DN_0) - k_1 DN = (20693 - 55,64 DN) \text{ см}^{-1}. \quad (3)$$

Уравнение (1) выражает зависимость положения полос в спектрах электронного поглощения при комнатной температуре, а (2) и (3) — соответственно в спектрах поглощения и люминесценции при температуре, равной 77 К.

Анализ спектров свидетельствует о чрезвычайной сложности процессов комплексообразования иона уранила в различных растворителях. Для ответа на вопрос о составе первой координационной сферы иона уранила необходимо было, прежде всего, решить задачу о координационном числе его в растворах. Для разработки методики спектроскопического определения КЧ и выяснения количественного состава и строения первой сольватной оболочки иона уранила в растворах нами использована координационная модель ионной сольватации. В качестве модельных растворов были выбраны растворы уранилперхлората $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМСО и ацетоне. В процессе исследования методом постепенного замещения молекул воды на молекулы диметилсульфоксида (значительно более сильного донора, чем вода) в первой координационной сфере иона уранила спектроскопическими методами (люминесценция, ИК поглощение) установлено, что координационное число его в водных и органических растворах равно пяти.

Используя полученное значение КЧ и определение донорного числа по Гутману как меру энтальпии присоединения отдельной молекулы растворителя и считая, что при наличии нескольких свободных мест в координационной сфере иона-комплексообразователя суммарная энтальпия растворения должна быть пропорциональна количеству присоединенных молекул растворителя, уравнение (2) можно представить в виде

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}(DN_0) - k^* n DN = \nu_{00}(DN_0) - k^* \Sigma DN = (21562 - 11,508 \Sigma DN) \text{ см}^{-1}, \quad (4)$$

где $n = 5$ — координационное число иона уранила в растворах; ΣDN — сумма донорных чисел всех молекул, входящих в первую координационную сферу иона уранила. Аналогично преобразуются и уравнения (1) и (3). Отсюда видно, что состав первой координационной сферы иона уранила можно определить, сопоставляя экспериментальные и расчетные значения частот чисто электронных переходов в комплексах, используя суммарное донорное число всех лигандов первой координационной сферы.

Исследование процессов сольватации ионов уранила в бинарных смесях растворителей показало, что соотношение индивидуальных молекул растворителей в сольватной оболочке уранила может значительно отличаться от таковых в смеси и в большой мере определяется соотношением их донорных способностей и структурой растворителей.

4.2. ПЕРХЛОРАТЫ УРАНИЛА В ВОДЕ И АЦЕТОНЕ

Для установления роли структуры растворителя в процессе комплексообразования иона уранила с лигандами в качестве модельных растворителей были выбраны вода и ацетон. Первый является моделью сильно ассоциированной и структурированной жидкости, а второй — выступает в качестве практически неассоциированной при комнатной температуре жидкости.

Исследование влияния структуры растворителей на процессы комплексообразования уранила проводилось с использованием растворов уранилперхлората в ацетоне и воде с добавкой определенных количеств молекул ДМСО. Выбор ДМСО в качестве индикатора структуры растворителя обусловлен тем обстоятельством, что при малых размерах этих молекул они имеют большое значение донорного

числа (значительно большее, чем у воды) и при нахождении вблизи ионов уранила замещают воду в первой координационной сфере. Здесь следует отметить, что первоначальный комплекс иона уранила в растворах представляет собой ион уранила, окруженный пятью молекулами воды, как это установлено выше. Интерпретация экспериментальных данных основывается также на координационной модели ионной сольватации.

Изучение зависимости между положением полос в спектрах водных растворов уранилперхлората и числом добавленных в раствор молекул ДМСО, а также сопоставление этой зависимости с аналогичной для ацетонового раствора показали, что свойства и структура центров свечения в ацетоновых и водных растворах резко различаются. В ацетоновом растворе скорость замещения лигандов в первой координационной сфере UO_2^{2+} можно аппроксимировать линейной зависимостью изменения положения полос люминесценции вплоть до добавления 5 молекул ДМСО. В случае водных растворов скорость образования центров свечения с полностью замещенным окружением близка к экспоненциальной. Так, изменение частоты максимума полос ν_{00} от количества добавленных молекул ДМСО можно выразить следующим уравнением:

$$\Delta\nu_{00} = ae^{-1,295 N}, \quad (5)$$

где a — разность между частотами чисто электронных переходов в спектрах комплексов уранила в водном растворе без добавки ДМСО и при полном замещении молекул воды на ДМСО ($a = 649 \text{ см}^{-1}$); N — число добавленных молекул ДМСО. Из этого выражения видно, что при значении $N = 5$ изменение частоты также практически прекращается ($\Delta\nu_{00} = 1 \text{ см}^{-1}$ при $N = 5$).

Возможные причины замеченного отличия состоят в следующем. Прежде всего отметим, что процесс гидратации катионов в растворе рассматривается в настоящее время не как связывание ионом-комплексобразователем определенного числа молекул воды водного раствора, а как его взаимодействие с непрерывно меняющимися молекулами H_2O ближнего окружения. Среднее число молекул воды в ближнем окружении иона при определенных условиях остается постоянным. Структура воды вокруг иона также сохраняется, препятствуя движению молекул ДМСО к центральному иону. Следует учитывать, что и молекулы ДМСО при определенных условиях имеют склонность к димеризации. При присоединении первых из них к уранилу комплекс его с водой разрушается, нарушая тем самым и структуру водородных связей воды, что увеличивает, в свою очередь, возможность подойти к UO_2^{2+} следующим молекулам ДМСО. Создается область микрофазы ДМСО в водной структуре аналогично эффекту микрорасплавления в смеси воды и ДМСО при изменении ее состава. При этом естественно, что большая часть ионов уранила остается координированной молекулами воды, сохраняя прежнюю структуру водного раствора. Подтверждением этому служит то, что положение полос в спектрах электронного поглощения при добавке ДМСО смещается в красную область спектра значительно медленнее.

4.3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ УРАНИЛНИТРАТА В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Процессы комплексообразования уранилнитрата с нейтральными лигандами в растворах по сравнению с уранилперхлоратом еще более сложны, так как ион нитрата как лиганд значительно сильнее, чем ион перхлората. Оценку свойств иона нитрата как ацидолиганда в процессах формирования комплексов уранила мы провели на основе анализа спектров люминесценции и электронного поглощения системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ —ацетон—ДМСО. Этот анализ показал, что при малых концентрациях добавленного ДМСО происходит первоначальная замена молекул воды в первой координационной сфере иона уранила на молекулы ДМСО и лишь при отношении ДМСО: $UO_2^{2+} > 2$ начинается процесс замещения ацидолиганда. В связи с тем, что донорная способность у иона нитрата, равная ≈ 12 , значительно меньше, чем у воды (≈ 18) и ДМСО ($\approx 29,8$), то устойчивость координации их к уранилу при малой добавке ДМСО обусловлена влиянием хелатного эффекта. На втором этапе, при большей концентрации ДМСО, выигрыш в энергии образования за счет эффекта хелатности становится меньше, чем при присоединении новых молекул ДМСО, и происходит замещение уже и нитрат-ионов, сопровождающееся перестройкой координационной сферы иона уранила.

Известно, что практически наиболее важным типом экстракции является извлечение соли в органическую фазу, происходящее благодаря ее сольватации или образованию незаряженного хелата. Определение оптимальных условий проведения этого процесса, направленный поиск новых экстрагентов, комплексообразователей затруднены отсутствием адекватной эксперименту теории экстракции, что часто приводит к малоэффективным поискам, к опробованию многих тысяч различных реагентов, различных соотношений концентраций веществ и т. д. Как правило, реальные экстракционные процессы очень сложны, поэтому для нахождения оптимальных условий их проведения приходится эмпирически подбирать соответствующие условия. На основе полученных выше закономерностей показано, что уранилнитрат из водных растворов экстрагируется ТБФ, ТЭФ, ТГкФ преимущественно в нейтральной форме, а ТПФ — в ионной форме. Уранилперхлорат экстрагируется всеми триалкилфосфатами в ионной форме с различным содержанием молекул воды и триалкилфосфата в первой координационной сфере иона уранила.

Для выяснения особенностей формирования комплексов уранила в водных растворах с растворителями несколько меньшей донорной способности, чем у воды, были проведены спектрально-люминесцентные исследования этих процессов с участием ацетона ($DN = 17$) и ацетонитрила ($DN = 14,1$). Установлено, что основной причиной повышения устойчивости комплексов уранилнитрата в водном растворе при добавлении в него ацетона является уменьшение активности воды и степени гидратации уранила и ацидолигандов. Оба этих процесса происходят в результате локального повышения концентрации ацетона (вследствие его гидрофобности) в тех областях водного раствора, где находятся ионы уранила и нитрата, т. е. происходит интенсивный процесс микрорасслаивания. Молекулы ацетонитрила, несмотря на то что они имеют более низкую донорную способность, чем вода, находясь в избытке, могут довольно успешно конкурировать с ними за одно место в первой координационной сфере иона уранила, находящегося в катионной форме.

5. СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

Анализ зависимости положения полос в низкотемпературных ($T = 77\text{K}$) спектрах люминесценции кристаллических образцов уранилнитрата с нейтральными лигандами (ТГФ, ТБФ, ТПФ, ДЭЭ, ДМФА, ДМАА, ДМСО, ДЭСО, ГМФТА, пиридин, вода) от донорной способности нейтральных лигандов, выраженной донорным числом по Гутману (DN), показал, что между комплексами уранилнитрата типа $UO_2(NO_3)_3 \cdot 2S$, где S – ДЭЭ, ТГФ, ТБФ, ДМФА, ДМСО, ДЭСО, пиридин, вода, наблюдается линейная корреляционная зависимость. Зависимости значений частот для чисто электронного ν_{00} и вибронных ($\nu_{00} - \nu_1$, $\nu_{00} - \nu_3$) переходов от величины донорного числа нейтрального лиганда DN могут быть аналитически выражены следующими уравнениями:

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}(DN_0) - k_0 DN = (21190 - 23,36DN) \text{ см}^{-1},$$

$$(\nu_{00} - \nu_1)(DN) = (\nu_{00} - \nu_1)(DN_0) - k_1 DN = (20289 - 21,46DN) \text{ см}^{-1},$$

$$(\nu_{00} - \nu_3)(DN) = (\nu_{00} - \nu_3)(DN_0) - k_3 DN = (20205 - 21,10DN) \text{ см}^{-1}. \quad (6)$$

Сопоставление структурных и спектральных данных указанных комплексов между собой позволило оценить значение донорной способности иона нитрата. Найдено, что оно изменяется от 10,8 до 13,8. Последняя величина соответствует случаю, когда донорное число нейтральных лигандов, входящих в комплекс, равно 0, а первое значение соответствует максимальной донорной способности нейтрального лиганда.

Установленная корреляция может быть применена для анализа спектров твердых образцов уранилнитрата, полученных методом твердофазной реакции. Так, при использовании твердофазной методики получения образцов уранилнитрата с нейтральными лигандами большой донорной способности установлена возможность получения твердых комплексов уранила с координационной сферой уранила, заполненной молекулами воды и сильного донора (ДМФА, ДМСО), в то время как нитратные группы находятся вне первой координационной сферы. Спектры люминесценции в этих случаях состоят из нескольких серий полос, каждая из которых отвечает своему типу комплекса.

Для изучения и оценки влияния, оказываемого природой ацидолигандов на формирование спектров люминесценции и структуры комплексов уранила с нейтральными лигандами, были проведены исследования мелкокристаллических образцов уранилперхлората $UO_2(ClO_4)_2$. В этом случае преимущественно образуются комплексы уранила с координационной сферой, заполненной четырьмя молекулами органического лиганда небольшого размера и одной молекулой воды. Положение полос в спектрах хорошо коррелирует со значениями донорных чисел нейтральных лигандов.

Для более глубокого изучения и оценки влияния природы ацидолигандов на формирование спектров и структуры комплексов был получен ряд комплексных соединений галогенидов уранила с нейтральными органическими лигандами в твердом состоянии и исследованы их спектры люминесценции и ИК поглощения. Исследования показали, что наиболее реализуемой формой является комплекс уранилгалогенида с тремя нейтральными лигандами. На основании исследования мо-

галогенидных комплексов получены корреляционные уравнения, связывающие положение полос в спектрах люминесценции исследованных систем со значениями донорных чисел нейтральных лигандов. Согласно этим результатам положение полос в спектрах (при одном и том же нейтральном лиганде) сдвигается в длинноволновую сторону в ряду, соответствующем уменьшению сродства к электрону (СЭ) галогенидов: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

$$\begin{aligned} \nu_{00}^{\text{Cl}}(\text{DN}) &= (21049 - 31,60\text{DN}) \text{ см}^{-1}, \\ \nu_{00}^{\text{Br}}(\text{DN}) &= (20953 - 30,24\text{DN}) \text{ см}^{-1}, \\ \nu_{00}^{\text{I}}(\text{DN}) &= (20665 - 28,02\text{DN}) \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Эта же тенденция наблюдается и для частоты антисимметричного валентного колебания ν_3 иона уранила.

Из приведенных выше результатов спектральных исследований хорошо видна перспективность использования значений донорных чисел по Гутману при изучении влияния, оказываемого донорной способностью нейтральных лигандов на энергетические и структурные характеристики комплексов уранила и в кристаллическом состоянии.

Обнаружено, что внешнесферное окружение (в частности, внешнесферные катионы) оказывает сильное влияние на спектральные и структурные свойства кристаллов ураниловых солей. Выяснение механизма этого влияния, кроме интереса, связанного с изучением электронного строения, спектроскопических свойств и кристаллохимии указанных соединений, имеет значение и для понимания ряда важных в практическом отношении химических процессов с участием комплексов уранила.

Для определения характеристик катионов, существенно влияющих на спектральные характеристики комплексов уранила, были изучены положения линии чисто электронного перехода ν_{00} в низкотемпературных спектрах люминесценции тринитратов уранила типа $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$, и их зависимость от размера катиона (типа кристаллической структуры) и его потенциала ионизации (ПИ). Предварительные исследования положения линий ν_{00} в спектрах соединений тринитратов уранила, выращенных при температуре 90–95 °С, в зависимости от ПИ катиона не выявил явной взаимосвязи между ними. Нами было установлено, что причиной этого является неоднотипность кристаллических решеток $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (Рвса) и других исследованных образцов тринитратов уранила (R3c). Для выяснения возможности и условий образования кристаллов $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с решеткой типа (R3c) рассмотрены теоретические возможности образования тех или иных кристаллических структур тринитратных соединений уранила, а затем проведены эксперименты по выращиванию их при повышенных температурах. Установлено, что образцы $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$, выращенные при 138 °С, являются изотипными остальным, и в этом случае между значениями частот ν_{00} в низкотемпературных спектрах люминесценции и потенциалами ионизации катионов наблюдается линейная зависимость, выраженная уравнениями:

$$\begin{aligned} \nu_{00}(77 \text{ K}) &= (19647 + 370\text{ПИ}) \text{ см}^{-1}, \\ \nu_{00}(4,2 \text{ K}) &= (19550 + 396\text{ПИ}) \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Эти уравнения получены при подстановке известных значений ПИ щелочных металлов. Использование этих уравнений и известных значений частот ν_{00} из спектров люминесценции кристаллов $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ позволило оценить значение ПИ аммония ($3,91 \pm 0,1$ эВ), которое хорошо согласуется с теоретическим значением $4 \pm 0,2$ эВ.

Проведенные аналогичные исследования спектров люминесценции кристаллов тетранитратов уранила типа $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$, показали, что для них зависимость между положением линий ν_{00} и потенциалом ионизации внешнесферного катиона выражается следующими уравнениями:

$$\nu_{00}(77 \text{ K}) = (19873 + 226\text{ПИ}) \text{ см}^{-1},$$

$$\nu_{00}(4,2 \text{ K}) = (19744 + 259\text{ПИ}) \text{ см}^{-1}. \quad (9)$$

Полученные результаты позволили по-новому взглянуть на процессы формирования структуры низкотемпературных спектров электронного поглощения и люминесценции кристаллов ураниловых соединений.

6. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ И ПРИРОДА ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ

Низкотемпературные спектры люминесценции этих кристаллов обычно состоят из нескольких подобных друг другу групп линий, повторяющихся с частотой симметричного валентного колебания ν_1 иона уранила. При температуре жидкого гелия головные группы линий имеют вид «мультиплетов», природа которых пока не была ясна. Сопоставляя спектры люминесценции и поглощения кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$, зарегистрированные при 4,2 К, в области первого электронного перехода мы установили, что часть линий «мультиплетов» (9) в спектрах поглощения и люминесценции резонансно совпадают между собой, а среднее расстояние между ними примерно постоянно (19–20 см^{-1}). На основе проведенного анализа высказано предположение, что указанные линии являются линиями чисто электронных переходов центров свечения, образованных молекулами кристалла-растворителя $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$, находящимися вблизи химических и структурных дефектов. Под химическими дефектами мы здесь понимаем отклонения от правильной структуры идеального кристалла, связанные с влиянием примесей различной природы, а под структурными – дефекты, вызванные собственной радиоактивностью ураниловых соединений.

Для оценки роли химических дефектов в формировании наблюдаемых центров были проведены исследования спектров люминесценции и возбуждения образцов $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с примесью изоморфных катионов калия, цезия и аммония. Обнаружено, что при введении в кристалл $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в качестве примеси $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$ происходит сдвиг спектров люминесценции и возбуждения в коротковолновую сторону. При введении в кристалл $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в качестве примеси $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ заметных изменений в положении полос в спектрах не наблюдается. Монотонное смещение спектров в длинноволновую сторону отмечалось при введении $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Направление и величина смещения полос в спектрах хорошо согласуются с расположением рубидия в ряду, соответствующем росту поляризующей способности катионов щелочных металлов и аммония, $\text{Cs} \rightarrow \text{NH}_4 \approx$

Rb→K. Проведенные исследования показали, что спектральные свойства солей уранила подобны аналогичным свойствам примесных молекулярных кристаллов, и позволили использовать основные положения теории экситонов, разработанной для молекулярных кристаллов, для интерпретации спектрально-люминесцентных характеристик соединений уранила.

Спектроскопические свойства центров свечения, образующихся при введении изоморфной примеси в кристалл-растворитель, более подробно исследованы по спектрам люминесценции и возбуждения смешанных твердых растворов (СТР) на основе $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Эти исследования показали, что среднее расстояние между соседними значениями частот центров в спектрах люминесценции кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси, равное $19\text{--}20\text{ см}^{-1}$, хорошо совпадает с расстоянием между соседними точками на прямой, взятыми через 9 % изменения концентрации примеси $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Установленная закономерность свидетельствует о том, что центры свечения, проявляющиеся в спектрах кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси при 4,2 К, обусловлены влиянием примесных молекул $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ на молекулы кристалла-растворителя $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Наблюдаемые изменения в спектрах можно объяснить, предположив, что в кристалле образуются группы (кластеры), состоящие из примесных молекул и возмущенных примесью молекул кристалла-растворителя и различающиеся между собой количеством примесных молекул (тип кластера) при равном (11) общем количестве молекул в нем. Хорошее согласие полученных экспериментальных и расчетных результатов позволило вывести уравнения для определения значений частот чисто электронных переходов в дефектных (молекулы кристалла-растворителя) и примесных центрах, входящих в состав кластера.

Дальнейшие исследования спектров люминесценции СТР $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с примесью $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при 4,2 К показали, что при понижении температуры полосы в спектрах становятся более узкими, причем наиболее интенсивно проявляются те из них, которые принадлежат наиболее длинноволновому локальному центру, соответствующему данной концентрации примеси. Так, к примеру, при концентрации примеси, равной 10 %, кроме полос, принадлежащих локальному центру $\nu_{00} = 21168\text{ см}^{-1}$, в спектре интенсивно проявляются полосы, принадлежащие примесному центру $\nu_{00} = 21145\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что оба центра являются составляющими одного и того же типа кластера. Полученные результаты объяснены на основе диффузионной теории миграции электронного возбуждения в примесных молекулярных кристаллах. Показано, что передача энергии электронного возбуждения к примесным молекулам происходит в две стадии: свободные экситоны при движении локализуются на локальных центрах, выполняющих роль мелкой ловушки, а затем локализованные экситоны участвуют в переносе энергии к примесным молекулам, расположенным рядом. Для определения предельной глубины ловушки, интенсивно захватывающей мигрирующую энергию возбуждения, мы проанализировали спектры люминесценции кристалла и порошка $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при 4,2 К. Анализ интенсивностей линий показал, что линии, принадлежащие двум локальным центрам L_1 и L_2 в спектре кристалла, значительно интенсивнее, чем в спектре порошка, а интенсивность остальных линий практически не изменяется. Из сказанного можно сделать заключение, что за предельную глубину мелкой ловушки можно принять положение локального центра L_2 , отстоящего от основного на 38 см^{-1} . Полученное

значение позволяет определить в первом приближении дебаевскую температуру кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ ($\theta \approx 60 \text{ K}$).

Указанный факт свидетельствует об эффективном захвате энергии примесными молекулами от расположенных рядом молекул кристалла-растворителя. Уменьшение интенсивности свечения примеси при повышении температуры от 4,2 до 77 K и возрастание интенсивности полос, принадлежащих коротковолновым центрам, может быть объяснено переходами энергии из возбужденных состояний длинноволновых центров в экситонную зону коротковолновых центров, так как при $T = 77 \text{ K}$ $kT = 55 \text{ см}^{-1}$ значительно больше, чем глубина ловушек, равная 38 см^{-1} . Полученные в работе результаты позволяют представить наблюдаемую сложную кинетику и природу люминесценции островных кристаллов ураниловых солей при низких температурах.

Исследования зависимости положения максимумов полос, обусловленных переходами из основного состояния иона уранила на три первых возбужденных электронных уровня, в спектрах возбуждения и поглощения кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ от концентрации примеси $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ показало, что положение всех полос изменяется примерно на одну и ту же величину. При этом следует отметить, что расстояния между указанными возбужденными уровнями примерно равны во всех тринитратных соединениях. Приведенные факты свидетельствуют о том, что возбужденные электронные состояния практически экранированы от внешнесферного окружения, а наблюдаемые изменения частот переходов обусловлены изменением взаимодействия молекулы в основном состоянии. Таким образом, подтверждена природа переходов с основного на первые три возбужденные электронные состояния как перенос заряда с молекулярной, преимущественно экваториальной орбитали на свободные орбитали атома урана.

Для выяснения проявления в спектрах физических и химических дефектов структуры, вызванных смещением атомов и образованием новых комплексов при прохождении α -частиц, атомов отдачи, осколков деления и других, образующихся в результате распада атомов урана, проведены исследования тринитратных соединений уранила. Установлено, что в процессе облучения в кристаллах ураниловых соединений происходят различные радиационно-химические превращения одних соединений уранила в другие. Так, на основании исследования спектров люминесценции и возбуждения облученных γ -квантами образцов $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3$, где $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{K}$, проанализирована природа образующихся при этом центров свечения и механизмы радиационно-химических реакций. Показано, что в кристаллах $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при облучении на поверхности образуются центры свечения, состоящие из группы UO_2^{2+} и координированных к ней нитратных и образующихся в результате радиолитического разложения нитритных групп. Концентрация образовавшихся центров зависит от условий, в которых производится облучение, и определяется, в первую очередь, наличием и количеством паров воды.

Таким образом, на примере кристаллов КСУ как моделей реальных кристаллов КТМ изучено влияние многоцентровости и дефектности структуры кристаллов на их оптические свойства при криогенных температурах. Установлено, что основной причиной уширения полос электронных переходов и появления новых полос в антистоксовой области КСУ является наличие разнообразных типов дефектов. Для групп, по-разному расположенных и имеющих различное количество примесных и дефектных молекул, предложено использовать понятие «кластер». Изменение чис-

да примесных центров в кластере приводит к пропорциональному изменению частот электронных переходов, что соответствует аналогичному эффекту для изотопических растворов замещения. Показано, что спектроскопические свойства примесных и дефектных центров в ураниловых соединениях подчиняются закономерностям диффузионной теории миграции электронного возбуждения в примесных молекулярных кристаллах. При этом в процессе дезактивации энергии электронного возбуждения важную роль играют уровни энергии комплексов, локализованных вблизи структурных дефектов. Для КТМ в целом сделан обобщающий вывод о том, что при анализе спектроскопических и люминесцентно-кинетических свойств реальных кристаллов при криогенных температурах следует учитывать природу и структуру комплекса, энергетику и природу электронных состояний, модуляционное и неоднородное уширение, резонанс кристаллических колебаний, кристаллографическую неэквивалентность центров, наличие структурных, радиационно-химических дефектов и фазовых переходов; разработана методика контроля состава смешанных кристаллов на основе анализа спектров люминесценции [4].

7. АНАЛИЗ КОНТУРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОЛОС

Путем сопоставления теоретических моделей, описывающих температурную зависимость параметров бесфононных линий (БФЛ) в вибронных спектрах кристаллов, с экспериментальными данными, полученными для кристаллов КСУ (например, уранилпентафторидов) в диапазоне 4,2–40 К, показано, что форма, полуширина и интенсивность БФЛ КСУ подчиняются закономерностям, удовлетворяющим модели конфигурационных координат. Установлено, что форма БФЛ определяется величиной стоковского сдвига комбинирующих электронных состояний и описывается ассиметричным гауссовым контуром. Полуширина БФЛ является функцией заселенности основного и соответствующего возбужденного электронных состояний. Получено выражение для температурной зависимости суммарной интегральной интенсивности БФЛ в виде

$$I_{\Sigma}(T) = I_0(T) S_{\Sigma}(T), \quad (10)$$

где первый множитель описывает температурную зависимость интегральной интенсивности линии чисто электронного перехода, а второй является экспоненциальной функцией параметра Стокса.

На примере водных растворов UO_2^{2+} и NO_3^- рассмотрены особенности формирования полос в вибронных спектрах КТМ в растворах. Установлено, что определяющим при формировании контура полос симметричных колебаний многоатомного лиганда является колебательная релаксация, а основную роль в уширении играет колебательное дефазирование. Анализ ориентационных корреляций показал, что большая часть лигандов вращается некоторое время как кластер по типу свободной диффузии. С ростом температуры характер ориентационного движения изменяется в направлении свободного вращения. Вклад неоднородного уширения в контур полос UO_2^{2+} и лиганда значителен в пределах времен до 0,25 пс, затем колебания описываются стохастической теорией формы линии в пределах быстрой модуляции. В органических растворах модуляция симметричных колебаний UO_2^{2+} и лиганда носит промежуточный характер между быстрой и медленной и описывается моделями фазовой релаксации при наличии одновременно однородного и неоднородного уширения. Контур полосы колебаний UO_2^{2+} в основном формиру-

ется процессами однородного дефазирования. Получены формулы расчета коэффициентов ангармонизма колебаний и межмодового взаимодействия для КТМ, имеющих структуру ураниловых комплексов. Показано, что для КТМ существенно взаимодействие симметричной и антисимметричной мод, приводящее к перераспределению колебательной миграции энергии между ними.

8. СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Для КТМ выявлены критерии координации лигандов разной природы через определенные атомы – доноры электронов. Установлено, что у кислородсодержащих КТМ координация осуществляется преимущественно через кислород, при наличии атома азота взаимодействие их с центральным атомом реализуется через азот с последующим изменением гибридизации его орбиталей и соответствующим изменением оптических свойств и т. д. Выявлены критерии оценки прочности возникающих при этом координационных связей различной дентатности, в частности, по величине расщепления частот ряда валентных и деформационных колебаний.

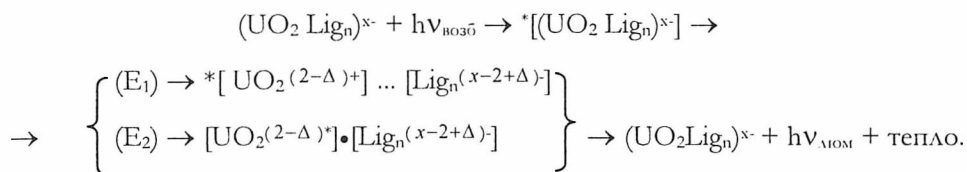
Исследована корреляция спектральных и структурных свойств кислородсодержащих КТМ. Показано, что взаимное влияние лигандов определяет закономерности в соотношении длин связей и частот валентных колебаний комплексов. Энергия связей в комплексе определяется изменением зарядового состояния центрального атома, на котором в основном локализована акцептируемая электронная плотность. Степень локализации заряда зависит от электроотрицательности лигандов. С увеличением их числа имеет место делокализация валентных электронов центрального атома металла (Me) в область более электроотрицательных лигандов, что приводит к антибатному изменению энергий связи с ростом числа лигандов. Принятие в этом смысле концепции «первичности» связей Me–Lig (с большим вкладом ионной составляющей) объясняет тот факт, что общие тенденции свойствам соединениям КТМ независимо от координационного числа центрального атома, химической природы и дентатности лигандов.

На основе анализа колебательных, электронно-колебательных спектров, ЭПР данных, расчета частот и форм нормальных колебаний примесных центров U (VI) в щелочно-галогидных кристаллах установлено их строение. Обнаружена корреляция между особенностями спектроскопических свойств и строением данных комплексов, выявлена роль матрицы в формировании их структуры и спектров. Показана возможность рассмотрения примесных комплексов в кристаллах как матрично-изолированных моделей реальных комплексов в соединениях тяжелых металлов.

9. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСАХ УРАНИЛА

На примере комплексных соединений уранила рассмотрены общие закономерности безызлучательных переходов (БП) и процессов переноса энергии электронного возбуждения в актиниловых комплексах. Показано, что ураниловый комплекс в большинстве кристаллических КСУ удовлетворяет основным признакам модели примесного центра, что связано с относительно слабым межмолекулярным взаимодействием, в то время как температурная зависимость кинетики люминесценции КСУ удовлетворительно описывается в рамках молекулярной модели. Об этом го-

ворит также и изучение поляризационных диаграмм люминесценции, которое позволило установить электродипольную природу излучающего осциллятора в кристаллах уранила. Показано, что по характеру поляризационных диаграмм можно определить ориентацию осциллятора в кристаллах КСУ, содержащих большое число молекул, различным образом ориентированных в элементарной ячейке. Предложено рассмотрение диссипационных процессов в КСУ при их оптическом возбуждении проводить в модели эксиплекса типа $[(UO_2^{2+})Lig_n]$ по схеме

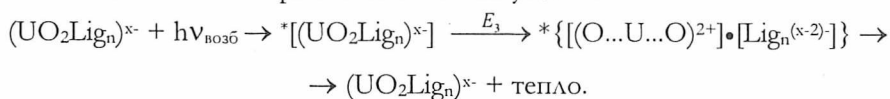


При этом считалось, что излучательные переходы реализуются в собственно ионе уранила, в то время как колебательная релаксация происходит в подсистеме лигандов.

Установлено, что степень и характер взаимодействия уранила с экваториальными лигандами определяют эффективность и скорость передачи энергии от UO_2^{2+} к диссипирующим центрам и миграции энергии по подсистеме ураниловых комплексов, а природа лигандов и стерические факторы влияют на уровень безызлучательных потерь. Высокие энергии активации БП (E_1) связаны с взаимодействиями, приводящими к эффектам типа преддиссоциации, низкие энергии (E_2) обусловлены валентно-деформационными взаимодействиями в ураниловом комплексе и понижением его симметрии. Увеличение степени ковалентности связи U-Lig усиливает роль лигандов в диссипации энергии. В то же время рост степени перекрывания электронных оболочек координирующего центра и лигандов приводит к росту квантовой эффективности миграции энергии электронного возбуждения по под решетке уранила и, в случае присутствия центров тушения, к росту скорости переноса энергии от UO_2^{2+} к последним.

Показано, что преимущественно лигандный характер верхней заполненной МО КСУ и $U5f$ - природа нижних возбужденных состояний, лежащих в диапазоне до $30000 \div 32000 \text{ см}^{-1}$, обуславливают ослабление связей уранила с окружением при фотовозбуждении. При этом все фотофизические процессы развиваются преимущественно в группе уранила UO_2^{2+} . Это удовлетворяет ранее описанным представлениям об электронной структуре КСУ, соответствует проявлению основных признаков модели примесного центра и объясняет постоянство квантового выхода люминесценции при возбуждении КСУ в области до $30000 \div 32000 \text{ см}^{-1}$. Возбуждение электронов с нижних валентных МО приводит к делокализации электронного возбуждения в рамках всего уранилового комплекса, существенно повышает роль лигандов в диссипационных процессах, что приводит к падению квантового выхода люминесценции КСУ при возбуждении в УФ и ВУФ диапазонах. Кроме того, переходы с верхней заполненной МО на четные орбитали, в образовании которых принимают участие как $U6p$, $U6d$ АО, так и АО координируемых им атомов, могут усиливать роль кооперативных процессов. Таким образом, при высокоэнергетическом возбуждении открываются новые диссипационные каналы, связанные с пони-

жением ковалентности связи $U=O$ в ураниловом комплексе. Дополняя предыдущую схему и приписывая возбуждению с экранированных заполненных МО смысл энергии активации БП типа E_3 , можно предположить следующий механизм тушения люминесценции КСУ при УФ и ВУФ возбуждении:



Исследования кинетики люминесценции растворов уранилнитрата в воде и ряде органических растворителей показали, что для лигандов большой донорной способности (ДМФА, ДМАА, ДМСО), для которых скорость обмена лигандов намного меньше, чем для ацетона, ацетонитрила и воды, вероятность существования комплексов, значительно отличающихся между собой как по структуре, так и по затуханию люминесценции, мала. Условия межмолекулярной миграции энергии возбуждения в таких растворах менее благоприятны, чем в кристаллах, как из-за больших расстояний между взаимодействующими центрами, так и из-за хаотического их расположения. В растворителях средней донорной способности (ацетон, ацетонитрил, вода), для которых характерна кластерная структура существования комплексов, межмолекулярная миграция энергии очень велика. Для этих растворов кривая кинетики затухания свечения раскладывается в приближении двух экспонент, свидетельствуя о том, что в растворе существуют как минимум две наиболее вероятные формы комплексов уранила.

Интенсивность люминесценции комплексных соединений уранила при разных температурах (4,2–293 К) и при равных условиях возбуждения заметно отличается как в кристаллах, так и в растворах. Это свидетельствует о существенном уменьшении эффективности процессов тушения при охлаждении образцов. Влияние температуры на эффективность преобразования энергии возбуждения (квантовый выход) оценивалось нами по изменению постоянной времени затухания. Исследования показали, что уменьшение отношения t/t_0 при росте температуры происходит по-разному в различных растворителях, но для всех характерно наличие порога резкого падения интенсивности свечения. Критическая температура зависит от природы растворителя, и хотя явной связи ее с точкой плавления раствора (растворителя) не обнаруживается, все же некоторая корреляция просматривается (к примеру, для ДМСО $t_{пл} = 18,5$ °С и $t_{кр} = -113$ °С, а для воды $t_{пл} = 0$ °С и $t_{кр} = -140$ °С). Указанные закономерности могут быть объяснены с точки зрения изменения вязкости и структуры растворов. С изменением вязкости изменяется разрешенность тех или иных низкочастотных колебательных движений отдельных частей возбужденной молекулы относительно друг друга, которые и определяют вероятность безызлучательных переходов.

Установлено, что в кристаллах КСУ при криогенных температурах наблюдается неселективная спектральная миграция энергии электронного возбуждения в рамках неоднородно уширенной БФЛ. Механизм миграции обусловлен рамановским рассеянием фононов кристалла и связан со взаимодействием нижних возбужденных энергетических уровней уранилового комплекса. При достаточно малом энергетическом зазоре может происходить нарушение адиабатичности системы, проявляющееся при температурах, близких к температуре жидкого гелия (эффект типа Реннера – Теллера). Миграционные процессы имеют место как при селективном,

так и неселективном возбуждении и вносят вклад в формирование структуры БФЛ и температурную зависимость спектра люминесценции. В отличие от кристаллов, неоднородный контур полосы люминесценции замороженных растворов уранила формируется в стохастической системе активных центров с различными равновесными расстояниями комбинирующих электронных состояний при наличии спектрально неселективной миграции энергии электронного возбуждения. При отсутствии дальнего порядка резонанс энергетических уровней донорно-акцепторной системы обеспечивается участием минимальных локальных колебательных мод – деформационных колебаний сольватированного уранилового комплекса. Температурные эволюции полос люминесценции в этом случае определяются главным образом линейным вибронным взаимодействием.

В модели вибронного механизма активации химических реакций показано, что реакционная способность КСУ связана с суперпозицией шести- и пятивалентного состояний урана в переходном состоянии. Причиной является электронно-колебательное взаимодействие, стимулирующее реакции замещения или диссоциации экваториальных лигандов по связи «уранил–лиганд». Показана возможность управления фотохимическими реакциями между КСУ и органическими веществами при селективном лазерном возбуждении, которая может быть положена в основу разработки методов лазерного управления химическими реакциями с участием различных комплексных соединений. В частности, обнаружено явление замкнутого восстановительно-окислительного цикла – облучение формиатов и ацетатов уранила при низких температурах лазерным излучением приводит к образованию центров окраски, свойственных четырехвалентному урану; при растворении облученных образцов в воде выпадает осадок продуктов урана U(V); пребывание образца в нормальных условиях приводит к восстановлению до первоначального необлученного состояния. Обнаружено явление низкотемпературного физического фотохромизма, возникающее, в частности, при облучении монокристаллов натрийуранилацетата излучением лазера на ионах криптона или аргона. Образованные при этом центры окраски стабильны во времени и сохраняются в широком диапазоне температур (4,2÷190 К). Термическая активация образца до температур более 190 К восстанавливает исходные оптические свойства кристалла. Процесс возможно повторять многократно, что позволяет использовать его в оптоэлектронных системах обработки информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковриков А. Б., Борковский Н. Б., Аюдчик А. М. и др. Пространственная симметрия и оптимизация расчетов молекулярных спектров. Мн., 1983.
2. Володько А. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Т. 1. Спектры, строение. Мн., 1981.
3. Зажогин А. П. Спектрально-структурные закономерности формирования комплексов уранила в конденсированной фазе: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Мн., 2000.
4. Сьтько В. В., Умрейко Д. С. Фотоника соединений шестивалентного урана. Гомель, 2000.