

Небольшое значение моттовской поправки для моноэнергетических бета-частиц обуславливает такие же небольшие изменения непрерывных спектров бета-частиц, испускаемых ядрами при бета-распаде, при переходе от рассеяния Дарвина — Резерфорда к рассеянию Мотта.

Таким образом, в рассматриваемом случае учет моттовского рассеяния вносит незначительные поправки по сравнению с дарвин-резерфордовским рассеянием при описании влияния обратного кулоновского рассеяния на энергетический спектр бета-частиц, прошедших через поглотитель.

Список литературы

1. Стародубцев С. В., Романов А. М. Прохождение заряженных частиц через вещество. Ташкент, 1962.
2. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия / Под ред. К. Зигбана. Пер. с англ. М., 1969. Т. 1.
3. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / Пер. с англ. М., 1979.
4. Перцев А. Н., Ходасевич В. В., Касько И. В., Ермолкевич Е. Э. // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1984. № 2. С. 29.
5. Ахмед Бакр, Левкович А. Д., Перцев А. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. I: Физ. Мат. Мех. 1988. № 1. С. 27.
6. Ахмед Бакр, Левкович А. Д., Перцев А. Н., Муайед М. С. Там же. 1989. № 3. С. 24.

Поступила в редакцию 30.11.89.

УДК 535.33

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. СЕРАФИМОВИЧ, С. Н. ШАШКОВ

О ПОЛОЖЕНИИ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА В «СВОБОДНОМ» ИОНЕ УРАНИЛА

Анализ описанного в литературе большого экспериментального материала по электронным спектрам поглощения и люминесценции соединений уранила [1—3] и исследованных нами спектров [4—6] позволяет предположить, что большинство ураниловых комплексов, независимо от симметрии координационной сферы и природы лигандов, в целом сохраняют неизменной систему электронных уровней. Следует, правда, отметить, что нет единого мнения о природе электронных уровней [7]. В основном ураниловые соединения в видимой области спектра характеризуются сравнительно слабым поглощением с более или менее выраженной колебательной структурой.

Положение полос и их интенсивность в спектрах в общем случае зависят от состава и строения комплекса, однако до сих пор не ясен вопрос, какими параметрами лигандов в целом определяются частота и интенсивность электронных переходов.

В связи с этим нам представилось разумным предпринять попытку установить зависимость положения наиболее длинноволнового (первого) чисто электронного перехода от структуры комплекса и свойств лигандов. Для решения поставленной задачи нами измерены спектры поглощения гексагидрата уранилнитрата в различных растворителях [8] и впервые найдены количественные соотношения между положением чисто электронного перехода ν_{0-0} иона уранила в зависимости от донорно-акцепторных свойств окружающих его лигандов и молекул растворителя. Для определения указанной зависимости использован эмпирический параметр, характеризующий растворитель, донорное число по Гутману (DN). Полученные результаты позволили предположить, что такая же зависимость ν_{0-0} от DN должна наблюдаться и для растворов других солей уранила, а связь спектральных характеристик комплексов со структурой окружения и природой лигандов должна найти свое более полное отра-

жение в спектрах люминесценции, поскольку известно, что спектры люминесценции растворов при низких температурах (77 К) более чувствительны к изменениям состава координационной сферы иона уранила. Лучшее разрешение спектров люминесценции позволяет к тому же с большей точностью определить положение перехода ν_{0-0} .

В настоящей работе на основании исследования низкотемпературных ($T = 77\text{ К}$) спектров люминесценции растворов солей $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в ряде органических растворителей (ДМФА, ДМАА, ДМСО) и воде изучена зависимость положения чисто электронного перехода ν_{0-0} в ионе уранила от донорной способности указанных растворителей, а также проведены теоретические расчеты положения перехода в «свободном» ионе уранила и сопоставление расчетов с экспериментально полученным значением частоты ν_{0-0} .

На рис. 1 приведены спектры люминесценции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в указанных растворителях. Параметры, характеризующие растворитель, — донорное число и значения соответствующих частот ν_{0-0} комплексов уранила в этих растворителях — даны в таблице. Наблюдается практически линейная зависимость между положениями переходов и значениями донорных чисел (рис. 2), что позволяет для указанного ряда растворителей записать уравнение для определения положения первого электронного перехода в комплексах уранила в зависимости от величины донорного числа растворителя в следующем виде:

$$\nu_{0-0}(\text{DN}) = \nu_{0-0}(\text{DN} = 0) - k\text{DN},$$

где $\nu_{0-0}(\text{DN} = 0)$ (21562 см^{-1}) — частота ν_{0-0} перехода в комплексе уранила при значении донорного числа, равного нулю; $k = 57,54\text{ см}^{-1}$. Определение значений $\nu_{0-0}(\text{DN} = 0)$ и k проведено в рамках метода наименьших квадратов.

Следует отметить, что выбор указанных растворителей был преднамеренным, так как наши предварительные исследования показали, что в этих растворителях спектры люминесценции солей $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где последняя взята в качестве эталона некоординированного ацидолигандами комплекса уранила, практически полностью

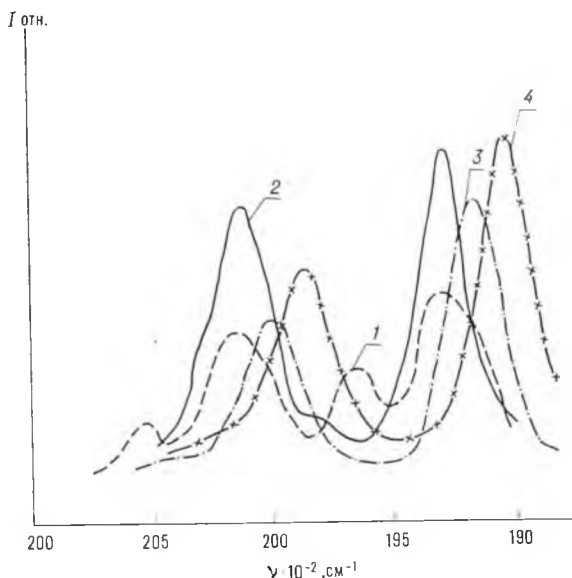


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворителях: 1 — вода; 2 — ДМФА; 3 — ДМАА; 4 — ДМСО

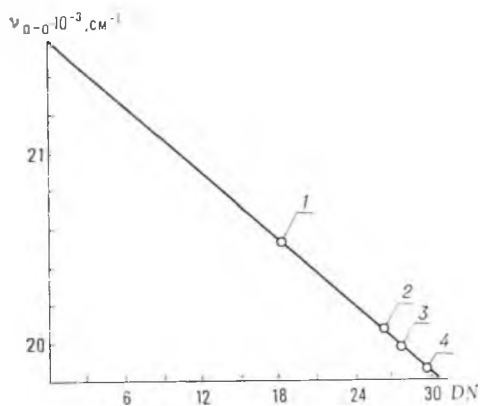


Рис. 2. График зависимости частоты ν_{0-0} в комплексах уранила от величины донорного числа DN растворителя (номера точек согласно таблице)

**Частоты ν_{0-0} из спектров люминесценции
растворов в растворителях и донорные числа растворителей**

№ пп	Растворитель	ν_{0-0} , см ⁻¹	Донорное число
1	Вода	20525	18
2	ДМФА	20070	26,6
3	ДМАА	19970	27,8
4	ДМСО	19840	29,8

совпадают, тогда как для ацетона, диоксана, ТБФ и т. д. [8] спектры указанных солей довольно существенно различаются. В первом случае можно сделать заключение, что первая координационная сфера состоит полностью из молекул растворителя. С использованием указанного предположения нами в работе [9] установлено количество молекул растворителя, координирующих ион уранила ($\Sigma\text{Ч}=5$). Во втором случае первичная сфера частично остается, но ее также можно рассчитать, используя понятие о суммарном донорном числе окружающих ион уранила лигандов [10]. Соответствующая формула имеет вид $\nu_{0-0}(\Sigma\text{DN}) = \nu_{0-0}(\Sigma\text{DN}=0) - m\Sigma\text{DN}$, где $\nu_{0-0}(\Sigma\text{DN}=0)$, как и прежде, равно 21 562 см⁻¹, а значение коэффициента m зависит от координационного числа иона уранила.

Таким образом, можно сделать вывод, что, независимо от КЧ, частота ν_{0-0} перехода в «свободном» ионе уранила одна и та же, и это значение может быть принято за основу при сравнении экспериментальных и теоретических результатов.

Теоретическое рассмотрение взаимодействий в комплексах уранила, их проявлений в вибронных спектрах можно провести, применив методы квантовой химии. В связи с тем, что детальному описанию методик расчета иона уранила методами квантовой химии посвящен ряд монографий [11, 12] и обзоров [13—15], мы ограничимся лишь кратким изложением главных положений общей теории МО, лежащей в основе примененного нами при анализе электронной структуры иона уранила полуэмпирического метода расчета.

Используя приближения Малликена [16] и работы [17, 18], матричные элементы матрицы Фока можно записать следующим образом:

$$H_{\mu\mu}^A = -I_{\mu}[A] - \sum_{B \neq A} Z_B/R_{AB} \cdot 14,4 \text{ (эВ)};$$

$$H_{\mu\nu}^{AB} = (2 - |S_{\mu\nu}|) S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu}^A + H_{\nu\nu}^B)/2,$$

где $I_{\mu}[A]$ — энергия валентного электрона, находящегося в χ_{μ} состоянии с учетом конфигурации и заряда остальных валентных электронов атома A ; Z_B — эффективный заряд на атоме B , вычисленный по Малликену; R_{AB} — расстояние между атомами A и B , нм. (В выражении для $H_{\mu\mu}^A$ фигурируют члены, учитывающие влияние заряженного поля лигандов — члены «кристаллического поля»).

Используя для решения вековых уравнений приведенные матричные элементы $H_{\mu\nu}$, а также данные по радиальным частям хартрифовских атомных орбиталей из работы [19] и энергий атомных орбиталей урана в его различных электронных состояниях из [20], можно получить данные по электронной структуре катиона UO_2^{2+} . Из этих расчетов, в частности, следует, что электронная конфигурация иона урана — $6p^{5,2975}5f^{2,7106}d^{0,734}7s^{0,114}$, а для кислорода — $2s^{1,692}2p^{4,831}$. Теоретическое значение первого чисто электронного перехода, соответствующего переходу $\dots (2\sigma_u)^2 \rightarrow \dots (2\sigma_u)^1(\phi_u)^1$ или $\dots (2\sigma_u)^2 \rightarrow \dots (2\sigma_u)^1(1\delta_u)_1$ и запрещенного по четности, равно 20 150 см⁻¹. Различие между экспериментальным и теоретическим значениями (теоретическое значение очень близко к значению, полученному в работе [7]) может быть объяснено приближением используемого метода [11, 12]. В работе [7] показано, что для улуч-

шения точности расчетов может быть использована концепция «переходного состояния», предложенная Слейтером. В нашем случае приблизить результаты теоретического расчета к экспериментальным данным, по-видимому, можно, введя в выражение для недиагональных элементов матрицы $H_{\mu\nu}^{AB}$ варьируемого коэффициента вместо выражения $(2 - |S_{\mu\nu}|)$.

Список литературы

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Минск, 1981.
2. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М., 1968.
3. Dieke G. H., Duncanson A. V. F. Spectroscopic properties of Uranium Compounds. N. Y., 1949.
4. Зажогин А. П., Комяк А. И., Серафимович А. И., Титков Е. Ф. // ЖПС. 1986. Т. 44. № 3. С. 415.
5. Зажогин А. П., Комяк А. И., Серафимович А. И., Титков Е. Ф. // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1983. № 1. С. 102.
6. Зажогин А. П., Комяк А. И., Серафимович А. И., Титков Е. Ф. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 1. С. 129.
7. Ионова Г. В., Першина В. Г., Сураева Н. И. // Радиохимия. 1989. № 4. С. 19.
8. Зажогин А. И., Комяк А. И., Титков Е. Ф., Серафимович А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1986. № 1. С. 24.
9. Зажогин А. П., Комяк А. И., Серафимович А. И. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по молекуляр. люминесценции. Караганда, 1989. С. 33.
10. Зажогин А. П., Комяк А. И., Серафимович А. И. Там же. С. 186.
11. Ионова Г. В., Спицын В. И. Эффективные заряды в соединениях актиноидов. М., 1989.
12. Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. Электронное строение актиноидов. М., 1986.
13. Глебов В. А. Электронное строение уранильных соединений. М., 1986.
14. Борковский Н. Б. Электронная структура и спектроскопические свойства простейших комплексов уранила. Минск, 1985.
15. Gortler-Walrand C., De Jalqre S. // Journ. Chem. Phys. 1972. V. 69. P. 726.
16. Mulliken R. S. Ibid. 1949. V. 46. № 9/10. P. 497.
17. Cusachs L. C., Cusachs B. B. // Journ. Phys. Chem. 1967. V 71. № 4. P. 1060.
18. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
19. Шашков С. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1988. № 3. С. 22.
20. Шашков С. Н. Там же. 1989. № 2. С. 67.

Поступила в редакцию 23.04.90.

УДК 541.65

М. Р. ПОСЛЕДОВИЧ, А. М. МАЛЯРЕВИЧ,
КИМ ЗЕН ХО, Л. Е. СЛЕПЦОВ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СТРОЕНИЕ МОЛИБДАТОВ УРАНИЛА

Среди комплексных соединений шестивалентного урана безводные молибдатные соединения уранила наименее изучены, что связано с трудностями синтеза этого класса веществ [1]. Молибдат уранила и димолибдатуранил калия наиболее полно исследованы с помощью структурного анализа и спектроскопическими методами [2—4]. Спектральные исследования других безводных соединений димолибдатуранилатов щелочных металлов, выполненные в этих работах, в общем подтверждают идентичность строения координационной сферы атомов урана для всех изученных веществ, которая представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду. Однако при интерпретации спектров люминесценции авторы не учитывали установленной ими неравноценности строения координационных полиэдров соседних атомов урана в элементарной ячейке кристалла.