

кинетик проводилось с использованием функции, представляющей собой свертку функции Гаусса с несколькими экспонентами. Можно отметить, что в пределах ошибки эксперимента быстрая кинетика одинакова для всех четырех случаев (постоянная затухания $\tau = 1,84 \pm 0,11$ пс; $1,74 \pm 0,09$ пс; $1,61 \pm 1,49$ пс; $2,21 \pm 0,40$ пс для образцов с номерами 1, 4, 8, 10, соответственно).

Таким образом, использование различных ФИ в процедуре изготовления фотополимерных пленок с инкорпорированными НЧ серебра приводит к заметному изменению среднего размера наночастиц (5,3 нм для ФИ КМ-СQ и 3,7 для ФИ Irgacure 1700), но не сопровождается существенным изменением времени реалксации электронных возбуждений. По-видимому, это связано с тремя обстоятельствами: (1) мало изменяются «одночастичные» параметры релаксации электронов, т.к. изменение размера НЧ серебра от 3,7 нм до 5,3 нм не приводит к значительному ослаблению внутренних размерных эффектов; (2) коллективные эффекты не возникают, т.к. в обоих случаях объемные концентрации наночастиц невелики, а их распределение является хаотическим; (3) изменение типа ФИ не приводит к существенному изменению диэлектрических свойств матрицы.

С использованием фемтосекундного спектрометра исследованы спектрально-кинетические характеристики голографических фотополимерных пленок, допированных наночастицами серебра. Показано, что изменение типа фотоинициатора (кетон Михлера-камфорхинон или Irgacure 1700) не приводит к существенному изменению характерных констант затухания, определяющих динамику электронных возбуждений. Установлено, что в спектральной области вблизи поверхностного резонанса плазмонного поглощения время релаксации составляет 1,6 – 2 псек.

Список литературы

1. Sakhno, O.V., Stumpe, J., Goldenberg, L.M., Smirnova, T.N., Kokhtych, L.M. Diffractive-optical elements via all-optical patterning of photopolymers and nanocomposites // J. Photopol. Sci. Technol. – 2010. – V. 23. – P. 20 – 27.
2. Bigot, J.Y., Halte, V., Merle, J.C., Daunois A. Electron dynamics in metallic nanoparticles // Chem. Phys. – 2000. – V. 251. – P. 181 – 203.
3. Link, S., El-Sayed, M.A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2003. – V. 54. – P. 331 – 366.

С.А. Тихомиров, О.В. Буганов, А.Н. Понявина – Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, bouganov@imaph.bas-net.by.

П.В. Ежов, Л.М. Кохтич, Т.Н. Смирнова – Институт физики НАН Украины, Киев.

УДК 543.42:546.791.6

Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, А.П. Зажогин, С.Д. Умрейко

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Однако до настоящего времени исследования фотохимии в жидкой фазе весьма затруднены, поскольку в растворах параллельно могут протекать другие реакции, осложняющие анализ таких систем. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил-органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

Трудности изучения процессов комплексообразования U(IV) и U(V) в растворах привели к тому, что имеется очень немного работ, достаточно обстоятельно описывающих отдельные ступени такого процесса. Показано лишь, что ионы урана различных степеней окисления образуют устойчивые комплексы с хлором со следующими структурами: в случае U(III) и (IV) формируется октаэдр, а в случае U(V) и (VI) – бипирамида [1 – 3].

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фотохимического образования комплексов трех-, четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА с добавлением CCl_4 , $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при светодиодном облучении (430–450 нм) систем.

Для проведения исследований по указанной проблеме нами разработан макет установки, позволяющей изучать фотофизические и фотохимические процессы, протекающие в жидкой фазе в сложных гетерогенных условиях. Установка содержит систему оптического облучения на область 430 нм на основе мощных светодиодов. Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводилось непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах.

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335 – 1000 нм проводилась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а ИК поглощения на приборе «VERTEX 70» фирмы Брукер.

Спектры электронного поглощения облученных систем $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА и для сравнения системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА с CCl_4 приведены на рис. 1. При облучении раствора $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА в течение 2 часов скорость образования комплексов четырех и пятивалентного урана существенно выше (см. кривую UP). Здесь следует отметить существенную разницу между двумя этими системами, а именно: облученный раствор уранилнитрата с ДМФА и CCl_4 после некоторого времени хранения начал релаксировать в исходное состояние (см. а и б). Характеристики облученного раствора $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА после нескольких дней также изменились, образовался мелкодисперсный осадок. Это в какой то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана.

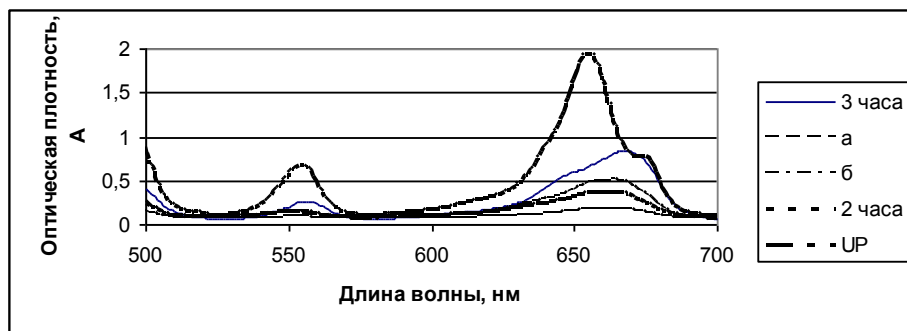


Рисунок 1 – Спектры электронного поглощения облученных систем $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА с CCl_4 и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА

Для оценки каталитической способности чистых комплексов урана в процессах фотополимеризации органических соединений нами проведены сравнительные исследования систем уранилперхлорат–ацетон с различной концентрацией их по уранилу. Установлено, что в системе уранилперхлорат–ацетон при облучении излучением мощного светодиода (максимум интенсивности полосы 430 нм, полуширина 25 – 30 нм) происходит полимеризация продуктов поликонденсации ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В полимере, который представляет собой очень вязкую жидкость, уран находится в виде нанокластеров соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических

превращений. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон с концентрацией урана 0,45 М.

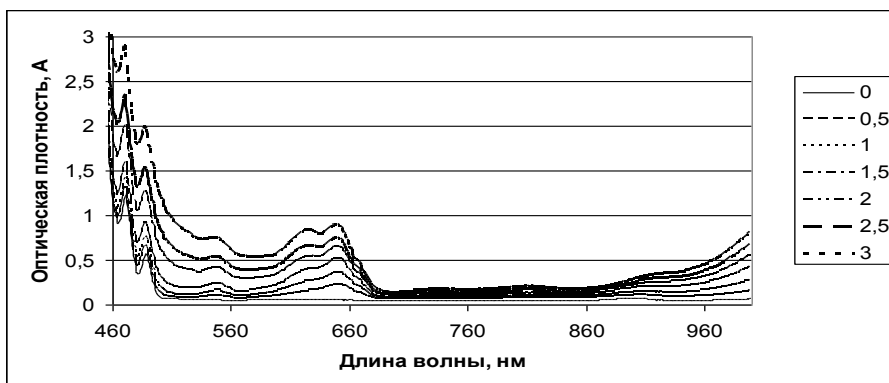


Рисунок 2 – Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон (в рамке время облучения в часах)

Из приведенных данных видно, что по мере увеличения времени облучения интенсивность полос поглощения соединений пяти- и четырехвалентного урана пропорционально увеличивается [1-4], одновременно увеличивается и общий фон в коротковолновой области. В этой области лежат полосы поглощения практически все производных полимеризации ацетона.

Для более детального изучения процессов образования продуктов образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ацетон от концентрации урана нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рис. 3 и рис. 4 приведены спектры ИК поглощения систем уранилперхлорат-ацетон при различной концентрации урана при времени облучения образцов 5 часов.

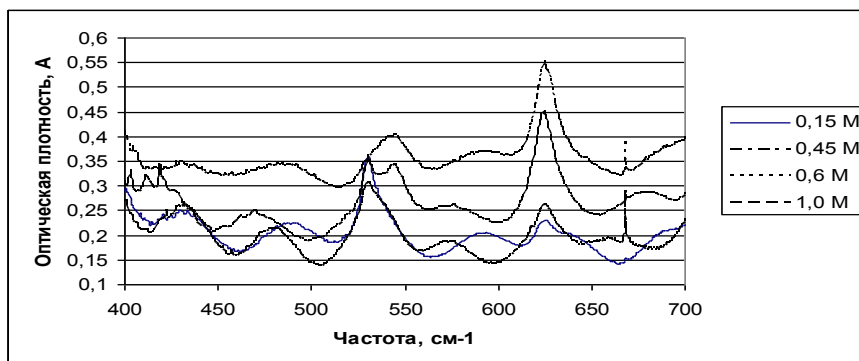


Рисунок 3 – Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат-ацетон в области $400-700\text{ см}^{-1}$ при различной концентрации уранила (в рамке указаны концентрации урана в растворе)

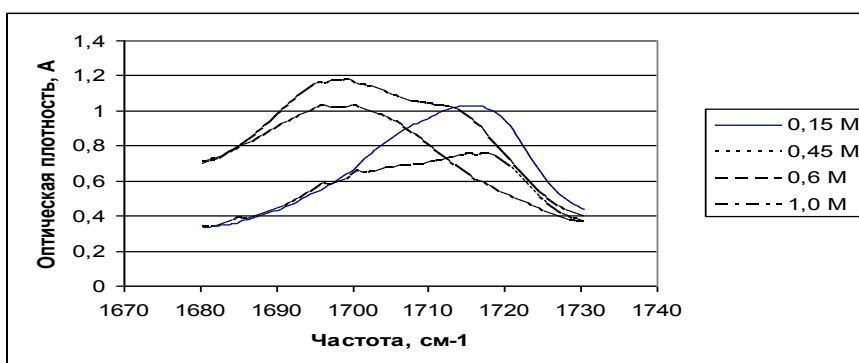


Рисунок 4 – Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат-ацетон в области $1680-1730\text{ см}^{-1}$ при различной концентрации уранила (в рамке указаны концентрации урана в растворе)

В области $400 - 450 \text{ см}^{-1}$ в спектрах растворов с более высокой концентрацией урана появляются полосы принадлежащие оксидам четырехвалентного урана UO_2 , в спектре с концентрацией 1М они хорошо разрешены и имеют значения максимумов равных $403, 411$ и 419 см^{-1} . Одновременно с ростом концентрации урана в области $500 - 700 \text{ см}^{-1}$, где лежат полосы поглощения пятивалентного урана, также появляются довольно интенсивные и зависящие от концентрации полосы $545, 625 \text{ см}^{-1}$ [5, 6]. Одновременно, в спектрах в области 1700 см^{-1} (область колебаний принадлежащих кетонной группе $\text{C}=\text{O}$) при увеличении концентрации уранила появляется интенсивная полоса, принадлежащая этой группе в составе окиси мезитила. При увеличении концентрации уранила до 1 М в спектре происходит возрастание интенсивности полосы в области 1710 см^{-1} , что свидетельствует о появлении новых соединений. Это также выражается и качественно, раствор становится желеобразным.

На основании изучения спектров электронного и ИК поглощения растворов уранилперхлорат-ацетон сделан вывод, что при оптическом облучении системы происходит фотоконденсация ацетона и фотополимеризация образующихся продуктов, а катализатором процесса являются возбуждённые комплексы уранила. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических преобразований.

Список литературы

1. Volkovich, V.A., May, I., Griffiths, T.R., Charnock, J.M., Bhatt, A.I., Lewin, B. // J. of Nuclear Materials. – 2005. – V. 344. – P. 100 – 103.
2. Волкович, В.А., Васин, Б.Д., Александров, Д.Е., Хабибуллин, Т.К. // Расплавы. – 2009. – №6. – С. 62 – 68.
3. Волкович, В.А., Александров, Д.Е., Васин, Б.Д., Хабибуллин, Т.К., Мальцев, Д.С. // Расплавы. – 2009. – №5. – С.27 – 30.
4. Загогин, А.П., Комяк, А.И., Умрейко, Д.С. // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2007. – №1. – С. 17 – 20.
5. Умрейко, Д.С., Загогин, А.П., Комяк, А.И., Умрейко, С.Д. Вестник БГУ. Сер. 1. – 2008. – №2. – 9 с.
6. Комяк, А.И., Загогин, А.П., Умрейко, Д.С., Луговский, А.А. // Журн. прикл. спектр. – 2007. – Т. 76. – С. 182 – 187.

Д.С. Умрейко, А.А. Загогин, А.И. Комяк, А.П. Загогин, С.Д. Умрейко – Белорусский государственный университет, zajogin_an@mail.ru.

УДК 543.42:546.791.6

Д.С. Умрейко, А.П. Загогин, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко, Ж.И. Булойчик, Е.В. Вилейшикова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ УРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Однако до настоящего времени исследования фотохимии в жидкой фазе весьма затруднены, поскольку в растворах параллельно могут протекать другие реакции, осложняющие анализ таких систем. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил–органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

Трудности изучения процессов комплексообразования U(IV) и U(V) в растворах привели к тому, что имеется очень немного работ, достаточно обстоятельно описывающих отдельные ступени такого процесса. Показано лишь, что ионы урана различных степеней окисления образуют устойчивые комплексы с хлором со следующими структурами: в случае U(III) и U(IV) формируется