

ЗЕРКАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ СПЕКТРОВ И СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ УРАНИЛОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

И. М. Копашова, Г. Н. Ларкин и Д. С. Умрейко

Проведен анализ зеркальной симметрии электронно-колебательных спектров нитратных и хлоридных соединений уранила при низких температурах. Для нитратов установлена близкая аналогия строения полос люминесценции и абсорбции, что позволило сделать заключение о качественно одинаковом механизме взаимодействия электронного и вибрационных движений в различных состояниях. В хлоридах обнаружено значительное нарушение обычных взаимосвязей между атомами в комплексах при оптическом возбуждении, что связано с высокой степенью обобщения их электронной оболочки. Процесс поглощения света сопровождается изменением степени ковалентности координационного взаимодействия между центральным атомом урана и окружающими его лигандами и внешнесферными катионами. Понижение их вибрационных частот в верхних состояниях трактуется как результат понижения акцепторных способностей урана при возбуждении комплекса.

Из работ, посвященных изучению зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания ураниловых соединений, вытекает принципиальная необходимость выполнения правила Левшина для данного класса веществ [1-3]. Однако из-за наличия нескольких возбужденных состояний UO_2^{2+} зеркальная симметрия огибающих спектральных кривых не соблюдается. Тем не менее применение вышеуказанного правила к отдельным электронно-колебательным абсорбционным сериям и спектрам люминесценции позволяет, с одной стороны, разнести всю «тонкую структуру» спектра поглощения к электронно-колебательным переходам в разные электронные состояния, а с другой стороны, проследить за характером изменения свойств и параметров ураниловой молекулы в этих возбужденных состояниях.

Нами были проанализированы спектры поглощения и люминесценции монокристаллов комплексных соединений нитрата и хлорида уранила с гетероциклическими аминами $UO_2(NO_3)_2Pyr \cdot H_2O$ и $[UO_2(NO_3)_4] (DipH)_2$, $IO_2(NO_3)_2Dip \cdot 4H_2O$ и $[IO_2Cl_4] (RH)_2$, где R=Dip, Pyr, Phen, которые регистрировались на спектрофотометре КСА-1 фотографическим путем при температуре кипения жидкого азота. Длины волн спектральных «линий» (полосок с $\Delta\nu=20-40 \text{ см}^{-1}$) определялись по формуле линейной интерполяции. Реперами служил дуговой спектр железа. Интенсивность линии оценивалась с помощью микрофотометра МФ-2. Вместо общепринятой нормировки спектров испускания и поглощения по максимумам их интенсивности мы приравнивали вероятности прямых и обратных переходов на уровень $E_{\text{кол.}}^{\text{сим.}} (UO_2^{2+})$ в люминесценции и флуоресцентной серии поглощения. Это вызвано тем, что электронный переход в испускании ведет себя аномально и может быть ослаблен реабсорбцией. Частота последнего определялась по резонансной линии люминесцентного и абсорбционного спектров.

С целью разделения основной электронно-колебательной структуры мы воспользовались гомологичностью оптических переходов на энергетические уровни полносимметричных валентных колебаний иона UO_2^{2+} .

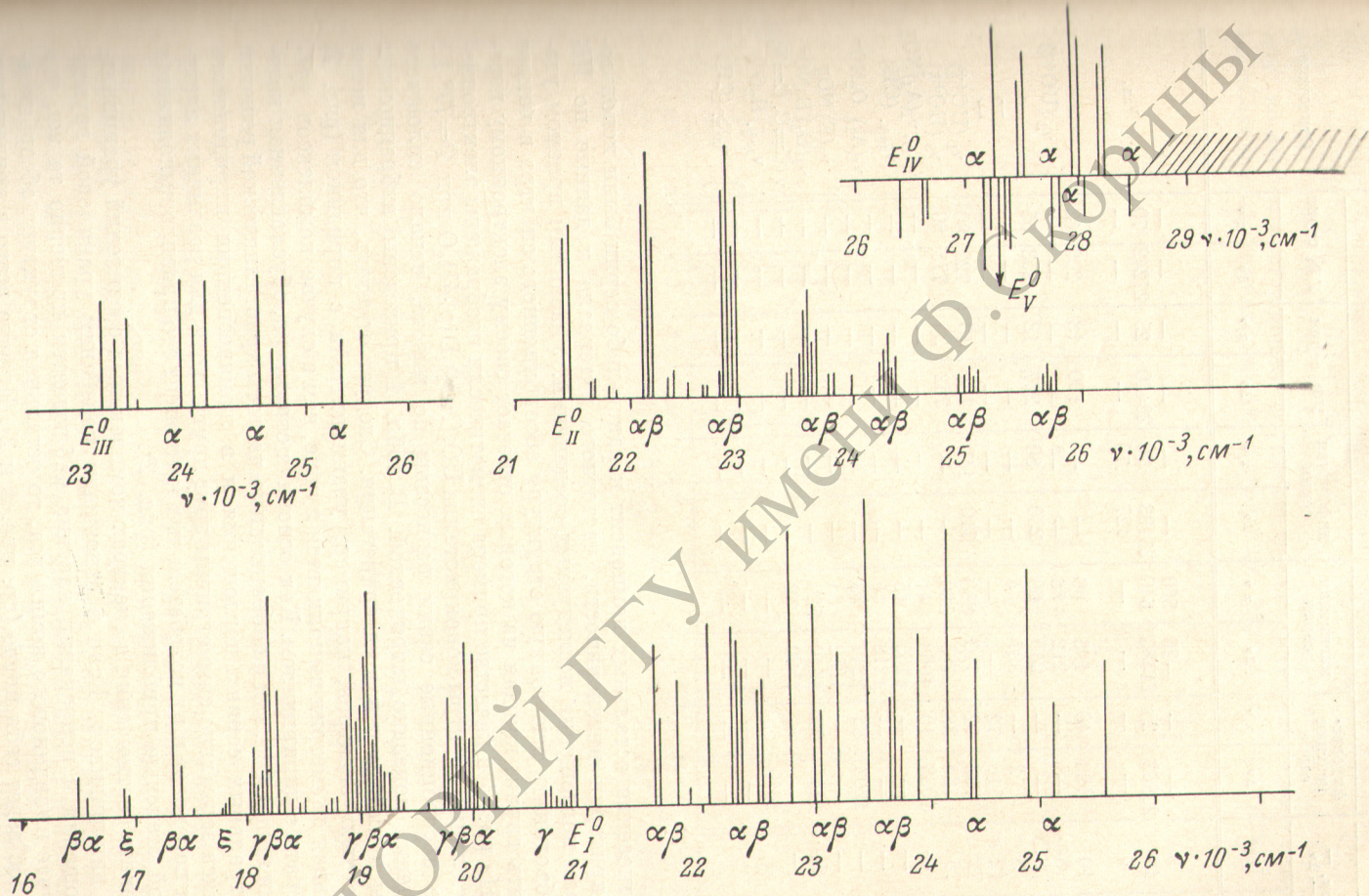


Рис. 1. Зеркальная симметрия спектров люминесценции и поглощения комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $T=77^\circ \text{K}$.
 E^0 — чисто электронный переход, α , β , γ — переходы на уровни энергии полностью симметричных, антисимметричных и деформационных колебаний иона UO_2^{2+} — на уровень C—H-колебаний амина, σ — на уровень колебаний $\text{UO}_2^{2+} = \text{Lig}$.

Таблица 1

Частоты спектров люминесценции и поглощения $UO_2(NO_3)_2 \cdot D_{ip} \cdot 4H_2O$

Люминесценция		Поглощение				$\nu = \nu_{эл.} + h\nu_1 + \Delta\nu$						Отнесение
$\nu_1 = \nu_{эл.} - \frac{h\nu_1}{\nu_1} - \Delta\nu$		флуоресцентная серия		магнитная серия		диффузная серия		УФ ₁ серия		УФ ₂ серия		
$\Delta\nu$	I/ν^4	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	
-29	3	—	—	-26	560	—	—	—	—	—	—	} $\nu_{эл.}$
20860	10	20862	25	21480	640	23193	90	26420	25	27242	70	
141	6	—	—	—	—	127	70	—	—	—	—	
214	10	193	46	196	66	—	—	190	18	200	42	} $\nu_2 (UO+\frac{1}{2})$
235	8	—	—	212	56	—	—	—	—	—	—	
256	8.5	—	—	245	60	230	80	227	18	253	55	
358	3	2	—	337	4	—	—	—	—	—	—	—
838	12	710	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
867	72	722	72	710	880	710	110	724	40	722	80	$\nu_1 (UO+\frac{1}{2})$
943	76	764	38	765	560	—	—	762	25	773	60	$\nu_3 (UO+\frac{1}{2})$
—	—	1038	10	1063	41	—	—	—	—	—	—	$\nu_2(A_1); \nu_1(A_1)NO_3^-$
—	—	—	—	1165	15	—	—	—	—	—	—	$\nu_{деф.} (CH)$
—	—	—	—	1218	41	—	—	—	—	—	—	} $\nu_1(A_1) O_2NO^-$
1287	—	1203	85	6247	33	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	1352	85	—	—	—	—	—	—	$\nu_3(E) NO_3^-$
1502	5	1445	77	1440	520	—	—	—	—	—	—	$\nu_4(B_1) B_2NO^-$
—	—	—	—	1590	72	—	—	—	—	—	—	$\nu (C=C, C=N)$
1648	4	1640	55	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{деф.} H_2O$
3066	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} $\nu_{вал.} (CH)$
3094	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

При отнесении остальных компонент к какой-либо серии были использованы критерии интенсивности, частотного интервала и данные по ИК спектрам поглощения исследуемых соединений. Указанным приемом удалось объединить всю тонкую структуру абсорбционного спектра в четыре или пять групп, каждая из которых отвечает своему электронному переходу. На рис. 1 в качестве примера схематически изображены электронно-колебательные спектры монокристалла $UO_2(NO_3)_2 \cdot D_{ip} \cdot 4H_2O$ при $T=77^\circ K$. Разные абсорбционные серии разнесены по высоте, начало сплошного поглощения показано штриховкой. В табл. 1 приведены вибрационные частоты и их возможная интерпретация. Следует отметить, что для менее «дискретных» спектров, например, уранилнитрата с пиридином (рис. 2) зеркальная симметрия выполняется лучше, чем в случае комплексов уранилнитрата с дипиридилем. Как основная структура, обусловленная колебаниями иона UO_2^{2+} , так и вибрационные частоты кристаллической решетки в спектральных сериях поглощения и в люминесценции пиридинового комплекса зеркально симметричны друг другу, хотя для различных электронных переходов и их колебательных компонент это правило выполняется с разной степенью приближения (рис. 2).

Сложнее соотношения в спектрах комплексных соединений уранилнитрата с дипиридилем. Если в отношении колебаний ураниловой группы в поглощении и испускании картина наблюдается примерно та же, что и в случае пиридинового комплекса, то остальная структура абсорбционных полос ведет себя иначе (ср. рис. 1 и 2). Прежде всего в поглощении обнаружен ряд вибрационных частот, не имеющих себе аналогов в люминесценции, хотя, по всей вероятности, они принадлежат колебаниям одних и тех же (в частности, азотнокислых) групп; причем интенсивность их чрезвычайно высокая. Кроме того, в спектрах поглощения частоты внутримолекулярных колебаний координированных к урану лигандов (азотнокислых групп, молекул воды) значительно ниже, чем в спектрах люминес-

ценции (табл. 1, рис. 1). Так, вибрационные частоты $\nu_1(A_1)$ и $\nu_4(B_1)$ O_2NO^- группы в спектре испускания комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot Dip \cdot 4H_2O$ равны соответственно 1287 и 1502 cm^{-1} и понижаются до 1203 и 1445 cm^{-1} во флуоресцентной серии спектра поглощения. Для комплекса $[UO_2(NO_3)_4](DipH)_2$ наблюдается понижение вибрационных частот азотнокислых групп $\nu_1(A_1)=1273$ cm^{-1} , $\nu_4(B_1)=1504$ cm^{-1} и $\nu_3(E)=1394$ cm^{-1} до 1223, 1482 и 1304 cm^{-1} соответственно в первом возбужденном состоянии. При переходе во второе возбужденное состояние происходит дальнейшее изменение колебательных характеристик нитратных групп. В магнитной серии

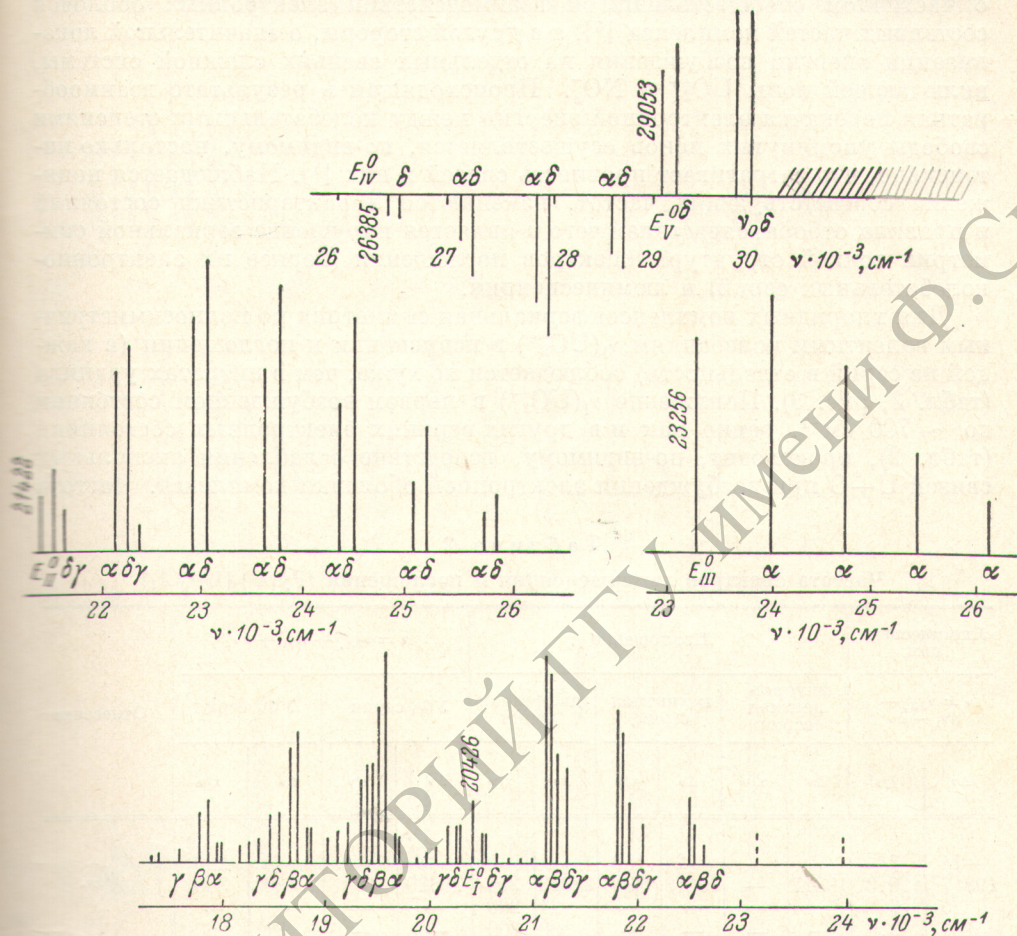


Рис. 2. Зеркальная симметрия спектров комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot Py \cdot H_2O$ при $T=77^\circ K$. Обозначения те же, что и на рис. 1.

$UO_2(NO_3)_2 \cdot Dip \cdot 4H_2O$ вообще наблюдаются вибрационные частоты, характерные для NO_3^- [1352 $cm^{-1} = \nu_3(E)$]. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что при определенных условиях энергии электронного возбуждения уменьшается достаточно для такого уменьшения координационного взаимодействия, при котором ионная связь начинает превалировать над донорно-акцепторной. Полного исчезновения координационного взаимодействия не наблюдается, поскольку компоненты расщепления $\nu_3^-(E)(NO_3^-)$: $\nu_1(A_1)=1247$ (1218) cm^{-1} и $\nu_4(B_1)(O_2NO^-)=1440$ cm^{-1} в магнитной серии спектра сохраняются. Значительно меньшая величина расщепления $\Delta\nu(O_2NO^-) = \nu_4(B_1) - \nu_1(A_1) = 193$ cm^{-1} во втором возбужденном состоянии по сравнению с первым (242 cm^{-1}) говорит о том, что оставшиеся в комплексе донорно-акцепторные связи становятся менее прочными. В тетранитрате уранила с дипиридилем подобная картина имеет место уже в основном и первом возбужденном состояниях. Это связано с тем, что все четыре

азотнокислые группы не могут бидентатно координироваться к урану, не нарушив максимального координационного числа, равного шести. Поэтому по крайней мере две из них должны быть присоединены монодентатно со значительно меньшим искажением симметрии D_{3h} группы NO_3^- . Однако и здесь интенсивность линий, отвечающих оптическим переходам на вибрационные уровни $\nu_3(E)(\text{NO}_3^-)$, в абсорбционных сериях поглощения значительно выше, чем в люминесценции.

Чрезвычайно резкая активизация в абсорбционных спектрах вибрационных частот нитратных групп свидетельствует, с одной стороны, о частичном обобществлении и взаимодействии электронных оболочек составных частей комплекса [4], а с другой стороны, о значительной локализации энергии возбуждения на отдельных звеньях сложной системы, включающей ионы UO_2^{2+} и NO_3^- . Происходящая в результате взаимообратная перекачка электронной энергии между колебательными степенями свободы упомянутых ионов осуществляется, по-видимому, настолько интенсивно, что затрагивает прочность связей в них [5]. Наблюдается понижение соответствующих частот, изменяются характеристики состояний и правила отбора, следствием чего и является нарушение зеркальной симметрии тонкой структуры спектров поглощения (вернее их электронно-колебательных серий) и люминесценции.

Для хлоридных комплексов зеркальная симметрия по полносимметричным валентным колебаниям $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ в испускании и поглощении (в каждой из серий в отдельности) соблюдается не хуже, чем в нитратах уранила (табл. 2, рис. 3). Понижение $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ в первом возбужденном состоянии до $\sim 700 \text{ см}^{-1}$, равно как и в других верхних электронных состояниях (табл. 2), происходит, по-видимому, вследствие ослабления аксиальных связей $\text{U}-\text{O}$ при возбуждении электронной оболочки комплекса. Частота

Таблица 2
Частота спектров люминесценции и поглощения $(\text{PuH})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$

Люминесценция		Поглощение						$\nu = \nu_{\text{эл.}} + n\nu_1 + \Delta\nu$				Отнесение
$\nu = \nu_{\text{эл.}} - n\nu_1 - \Delta\nu$		флуоресцентная серия		магнитная серия		диффузная серия		УФ ₁ серия		УФ ₂ серия		
$\Delta\nu$	I/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	$\Delta\nu$	χ/ν	
-14	7	—	—	-24	150	—	—	—	—	-44	200	} $\nu_{\text{эл.}}$
19817	10.8	19817	—	20418	330	22392	200	26820	100	27836	300	
25	5.6	14	—	—	—	24	200	—	—	—	—	} $\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
107	3.6	—	—	—	—	80	300	—	—	81	60	
220	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	176	60	} $\nu_1(\text{U}-\text{Cl})$
248	1	248	50	237	140	—	—	—	—	245	90	
267	0.8	265	70	—	—	261	420	266	120	—	—	} $\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
339	0.3	336	80	—	—	—	—	334	60	359	30	
445	0.2	440	30	—	—	—	—	—	—	—	—	} $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$
506	0.1	498	40	—	—	480	220	—	—	—	—	
533	0.1	—	—	—	—	512	300	—	—	—	—	} $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$
838	89	710	89	704	360	712	340	725	120	695	400	
927	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} $\nu_{\text{деф.}}(\text{CH})$
1008	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1031	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	1176	40	} $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$
1191	0.2	—	—	—	—	1103	180	—	—	—	—	
—	—	—	—	1430	100	1500	180	—	—	1224	40	} $\nu(\text{C}-\text{N})$
—	—	1566	80	1614	80	1600	150	—	—	—	—	
—	—	—	—	1837	220	—	—	—	—	—	—	} $\nu_{\text{вал.}}(\text{CH})$
3035	0.2	2921	570	2501	810	—	—	—	—	—	—	
3064	0.2	2941	490	2623	500	—	—	—	—	—	—	
3095	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	3201	810	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	3223	500	—	—	—	—	—	—	—	—	

$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$, согласно расчета, предложенного в работе [6], должна находиться в интервале $750\text{--}780\text{ см}^{-1}$ от O—O-перехода. Однако ни в одной из серий полученных нами абсорбционных спектров она не обнаружена. Отсутствие соответствующей линии в спектре поглощения при условии проявления зеркального перехода в люминесценции свидетельствует о сильном изменении состояния электронной оболочки в процессе возбуждения. Сопоставляя эти данные с аналогичными для нитратных комплексов, приходится предположить, что в хлоридах состояние электронной оболочки при возбуждении изменяется в большей степени. Возможно, это связано с высокой степенью взаимодействия урана с атомами хлора, приводящему

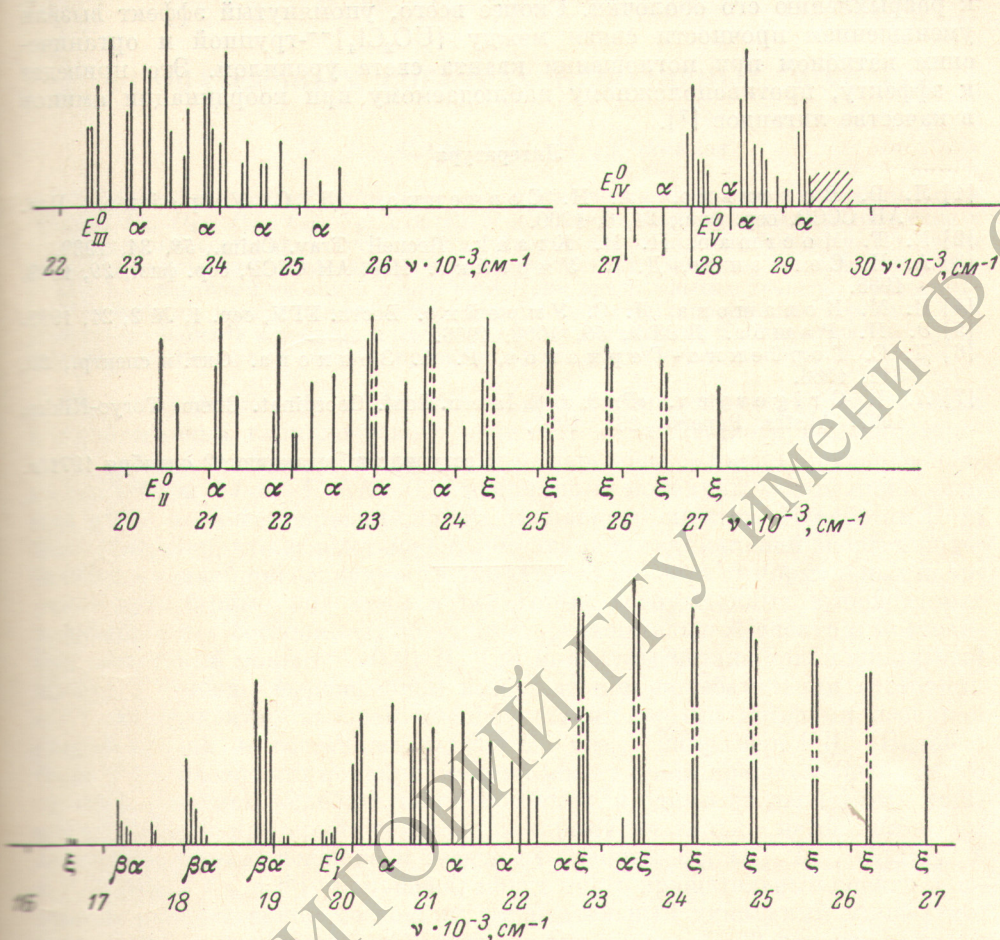


Рис. 3. Зеркальная симметрия спектров комплекса $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]\cdot(\text{PyH})_2$ при $T=77^\circ\text{ К}$.
Обозначения те же, что и на рис. 1.

к более полному обобществлению электронной оболочки всего уранилгалогенидного комплексного аниона в целом и, как следствие, к исчезновению признаков характеристичности деформационных колебаний $\nu(\text{UO}_2^{2+})$ [4], а также чрезвычайно сильной активизации ряда внутримолекулярных частот (табл. 2).

Подобная точка зрения, будучи примененной к более сложной системе органический катион-комплексный ураниловый анион, может рассматриваться как исходно для объяснения другого опытного факта — наличия в первой и особенно во второй абсорбционных сериях интенсивных переливов на уровни энергии валентных колебаний пиридинового кольца при отсутствии таковых в люминесценции (табл. 2). И здесь, по всей вероятности, комбинирующие исходные и конечные состояния в обоих случаях

существенно различаются между собой. Правда, частоты валентных СН-колебаний кольца проявляются как в испускании, так и в поглощении. Однако сравнение интенсивностей соответствующих спектральных линий не оставляют сомнений в справедливости высказанного выше предположения.

Следует отметить понижение внутримолекулярных вибрационных частот при электронном возбуждении, что особенно ярко выражено для валентных колебаний СН-групп амина. Они уменьшаются в первом возбужденном состоянии на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Трудно предположить, что при этом изменятся электронное состояние гетероциклического амина, приводящее к разрыхлению его оболочки. Скорее всего, упомянутый эффект вызван уменьшением прочности связи между $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{--}$ -группой и органическим катионом при поглощении кванта света уранилом. Это приведет к эффекту, противоположному наблюдаемому при координации аминов в качестве лигандов [7].

Литература

- [1] Л. В. Володько, А. Н. Севченко, Д. С. Умрейко. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 6, 1960.
- [2] N. F. Moerman, H. H. Klaak. Recueil Trav. Chim., 58, 34, 1939.
- [3] А. Н. Севченко, Д. С. Умрейко. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1349, 1965.
- [4] И. М. Копашова, Д. С. Умрейко. Вестн. БГУ, сер. 1, № 2, 21, 1969.
- [5] Э. Н. Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966.
- [6] Д. С. Горбенко-Германов, Р. А. Зенкова. Опт. и спектр., 20, 842, 1966.
- [7] A. I. Grigoriev. «Proc. 10th Intern. Conf. Coordinat. Chem. Tokyo-Nikko, 1967. Abstrs. Papers». 232, 1967.

Поступило в Редакцию 12 октября 1971 г.