

## Литература

- [1] Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. ДАН СССР, 183, 1072, 1968.
- [2] Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги (под ред. Н. А. Торопова), т. «Наука», 1971.
- [3] Н. А. Торопов, И. А. Бондарь. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 8, 1372, 1961; ДАН СССР, 158, 173, 1964.
- [4] L. A. Harris, C. B. Finch. Amer. Mineralog., 50, 1493, 1965.
- [5] C. Michel, G. Buisson, E. F. Bertaut. Compt. Rend., 264B, 397, 1967.
- [6] И. А. Бондарь, А. А. Попова, М. М. Пирютко, Н. А. Торопов. ДАН СССР, 175, 1051, 1967.
- [7] P. A. Arsenov, L. N. Raiskaya, R. K. Sviridova. Phys. St. Sol., 13a, K45, 1972.
- [8] X. С. Багдасаров, А. А. Каминский, А. М. Кеворков, А. М. Прохоров, С. Э. Саркисов, Т. А. Тевосян. ДАН СССР, 212, 1326, 1973.
- [9] Н. А. Торопов, И. А. Бондарь. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 4, 544, 1961.
- [10] И. Г. Подколзина, А. М. Ткачук, В. А. Федоров, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 40, 196, 1976.
- [11] А. А. Каминский. Лазерные кристаллы. «Наука», М., 1975.

Поступило в Редакцию 27 января 1976 г.

УДК 539.196.3+535.34-15

### УЧЕТ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СО-ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА В РАСТВОРАХ

Е. Л. Жукова и Ю. А. Шкуренко

Настоящая работа представляет собой попытку учета влияния межмолекулярных взаимодействий на интегральные интенсивности полосы поглощения СО-валентного колебания молекулы уксусного альдегида в растворах по методике, предложенной авторами [1-3]. Данная задача представляется нам интересной, так как конкретные расчеты в настоящее время в литературе приведены только для простейших молекул (НСI, HCN, DCN, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> и др.).

Для расчета значений электрооптических параметров  $(d\mu_i/dg_i)_0$  в растворах в данной работе была использована расчетная формула из [2] в несколько измененном виде

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial g_i}\right)_0 = \frac{1 - \sum_{j \neq i} \alpha_j F_j}{1 - \alpha F_1} \left[ \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial g_i^0}\right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_i^0}{\partial g_i^0}\right)_0 \frac{(F_1 + F_2) \mu_e^0}{1 - \alpha (F_1 + F_2)} \right], \quad (1)$$

где  $\sum_{j \neq i} \alpha_j$  — сумма поляризуемостей всех связей, кроме  $i$ -той, а смысл всех остальных величин соответствует [2] ( $j=1, 2, \dots, 5$ ). Значения электрооптических параметров для газовой фазы  $(\partial \mu_i^0/\partial g_i^0)_0$  и дипольных моментов связей заимствованы из [4], а значения  $(\partial \alpha_i^0/\partial g_i^0)_0$  брались из [5].

Для расчета нормированных коэффициентов формы колебания использована матрица коэффициентов полного взаимодействия координат симметрии для типа симметрии  $A'$  [6]. Методом итераций и последующей нормировки получены следующие формы колебания:  $L_{g^+} = -0.006$ ,  $L_{\beta^+} = -0.031$ ,  $L_{\beta^-} = 0.068$ ,  $L_{\alpha^-} = 0.012$ ,  $L_{g^-} = 0.012$ ,  $L_{Q_c} = -0.063$ ,  $L_{\gamma_{\beta c}} = -0.036$ ,  $L_{g_4} = 0.023$ ,  $L_{Q_b} = 0.412$ ,  $L_{B_{\beta_4}} = -0.045$  (индексы относятся к соответственным координатам симметрии — см. [6]). Анализ величин коэффициентов форм показывает, что СО-валентное колебание молекулы СН<sub>3</sub>СНО очень характерно. Таким образом, в нулевом приближении валентно-оптической схемы, считая, что  $(\partial \mu_j/\partial g_i)_0 = (\partial \mu_j/\partial g_i)_0 \zeta_{ij}$  ( $i, j=1, 2, \dots, 6$ ) и пренебрегая электрооптическими параметрами вида  $(\partial \mu_j/\partial \gamma)_0$ , где  $\gamma$  — угловая координата, появляется возможность расчета интегральной интенсивности полосы поглощения СО-валентного колебания СН<sub>3</sub>СНО с использованием только электрооптического параметра связи С=О  $(\partial \mu_{CO}/\partial g_{CO})_0$ . Для оценки ошибки при таком допущении мы рассчитали значение производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате  $(\partial \mu/\partial Q_k)_0$  в нулевом приближении

валентно-оптической схемы, а также с использованием только электрооптического параметра связи  $S=0$  для газовой фазы, сопоставив с полученным в [4] экспериментальным значением. Оценка показала, что рассчитанные двумя различными методами величины хорошо совпадают с экспериментальным значением, причем использование только электрооптического параметра связи  $S=0$  дает ошибку порядка 1.5%. Эта ошибка пренебрежительно мала в сравнении с ошибкой при экспериментальном определении интенсивностей.

Поэтому в данной работе определялся только электрооптический параметр связи  $S=0$  по [1], а производная от дипольного момента молекулы по нормальной координате находилась как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 = L_{Q_b} \left(\frac{\partial \mu_{CO}}{\partial g_{CO}}\right)_0 \quad (2)$$

Поляризуемости связей находились через рефракции связей. Поляризуемость молекулы определялась в предположении об аддитивности поляризуемости

$$a_{\text{мол.}} = a_{C-C} + a_{C=O} + 4a_{C-H} \quad (3)$$

Поправки на влияние растворителей рассчитывались как и в [2, 3] по формулам

$$F_1 = \frac{2n^2 - 1}{a^2 2n^2 + 1}, \quad F_2 = \frac{2}{a^3} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (4)$$

Онзагеровский радиус молекулы так же, как и в [2, 3], сопоставлялся ван-дер-ваальсовскому и рассчитывался по направлению связи  $C=O$ , определяющей плоскость молекулы. Для учета взаимодействия поля световой волны с полем среды для всех растворителей рассчитывался поправочный коэффициент  $\theta$

$$\theta = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$$

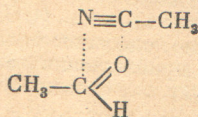
В данной работе учет проводился делением рассчитанных значений величин интегральных интенсивностей на коэффициент  $\theta$ .

Рассчитанные значения интегральных интенсивностей  $A$ , исправленные на влияние поля световой волны  $A^*$  и экспериментально определенные значения  $A_{\text{эсп.}}$  представлены в таблице.

Рассчитанные и экспериментально определенные интегральные интенсивности полосы  $C=O$ -валентного колебания молекулы  $CH_3CHO$  ( $A \cdot 10^7 \text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ )

| Растворитель | $\left(\frac{\partial \mu_{CO}}{\partial g_{CO}}\right)_0, \text{ \AA D}$ | $A_{\text{рас.}}$ | $A^*_{\text{рас.}}$ | $A_{\text{эсп.}}$ |
|--------------|---|-------------------|---------------------|-------------------|
| Газ          | -4.500  | —                 | —                   | 7.30              |
| $CCl_4$      | -5.009  | 8.22              | 10.70               | 10.14             |
| $CHCl_3$     | -5.242  | 9.09              | 11.28               | 8.79              |
| $C_6H_{14}$  | -4.932  | 8.05              | 9.85                | 8.58              |
| $C_6H_6$     | -5.039  | 8.43              | 10.91               | 7.94              |
| $CH_3NO_2$   | -5.538  | 10.15             | 12.47               | 6.18              |
| $CH_3CN$     | -5.522  | 10.86             | 12.18               | 4.90              |

Сравнение рассчитанных  $A^*_{\text{рас.}}$  и экспериментально определенных  $A_{\text{эсп.}}$  значений интегральных интенсивностей показывает, что предложенная методика учета влияния универсальных ММВ [1-3], с некоторой модификацией примененная к семиатомной пространственной молекуле, оправдала себя. Получено разумное согласие величин  $A^*_{\text{рас.}}$  и  $A_{\text{эсп.}}$  для растворов в  $CCl_4$ , хлороформе, гексане, бензоле. Для растворов в ацетонитриле и нитрометане наблюдается резкое различие между рассчитанными и экспериментально определенными значениями интегральных интенсивностей. Это существенно различие для раствора уксусного альдегида в ацетонитриле можно интерпретировать, предположив, что в растворе образуются дипольные комплексы альдегид-ацетонитрил вида



Наше предположение согласуется с высказанным в работе [7]. Для растворов  $CH_3COH$  в нитрометане, по-видимому, можно предположить аналогичный характер взаимодействия молекул, учитывая большой дипольный момент молекулы нитрометана

( $\mu = 3.13 D$ ). Однако прямые доказательства существования таких комплексов нам не известны, поэтому высказанное предположение нуждается в дополнительной проверке.

### Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] О. П. Гирин, С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 25, 207, 1968.
- [3] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 322, 1974.
- [4] В. И. Вахлюева, А. Г. Френкель, Л. М. Свердлов, А. И. Андреева. Опт. и спектр., 25, 433, 1968.
- [5] В. И. Вахлюева, С. М. Кац, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 24, 643, 1968.
- [6] Л. М. Свердлов. Ученые записки Саратовского госуниверситета, 40, 137, 1954.
- [7] М. И. Шманько, Е. Л. Жукова, В. И. Васильченко. В сб. «Материалы конференции аспирантов и молодых ученых УжГУ, секция физических наук», деп. ВИНТИ, № 2579, 109, 1975.

Поступило в Редакцию 27 января 1976 г.

УДК 535.371

## ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ УРАНИЛА В ХЛОРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТОНОВ И $UO_2^{2+}$

В. П. Казаков, Р. Г. Булгаков, Ю. Е. Никитин и Г. Л. Шарипов

Зависимость интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) уранила от концентрации кислоты давно известна и многократно исследовалась [1-3]. Однако при варьировании концентрации кислот ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и др.) в растворе меняется одновременно как концентрация ионов водорода, так и концентрация аниона. Флуоресценция ионов  $UO_2^{2+}$  в этом случае подвержена влиянию двух факторов — изменению первой координационной сферы уранила вследствие образования комплексных ионов  $UO_2^{2+}$  с анионами кислот и изменению качественного состава гидратного окружения  $UO_2^{2+}$  в результате образования ионов  $H_3O^+$ . Естественно представляет интерес исследование влияния каждого из этих факторов в отдельности, и в первую очередь только ионов водорода. Для достижения этой цели из кислот в выигрышном отношении находятся хлорная, ибо, как показано спектрофотометрически в [4], ион  $ClO_4^-$  не образует каких-либо соединений с уранил-ионом, вплоть до концентрации  $HClO_4$ , равной 9 М. Поэтому изучение зависимости интенсивности ФЛ уранила от концентрации  $HClO_4$  исключает влияние комплексообразования  $UO_2^{2+}$  с анионом кислоты.

Интенсивность флуоресценции измерялась на спектрофлуориметре, собранном на основе монохроматора спектрофотометра СФ-4. Флуоресценция возбуждалась линией ртутной лампы ( $\lambda = 365$  нм) осветителя ОСЛ-1, выделяемой монохроматором ДМР-4. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре «Спекорд». Величина поглощения возбуждающего света и молярный коэффициент экстинкции исследуемых растворов оставались постоянными при изменении концентрации  $HClO_4$  и  $UO_2^{2+}$  соответственно.

Мы нашли, что в интервале концентраций от 0.1 до 8.5 М не наблюдается каких-либо изменений спектров люминесценции хлорнокислого раствора  $UO_2^{2+}$ . В то же время в указанных пределах концентраций  $HClO_4$  происходит изменение интенсивности ФЛ (см. рисунок, кривая 1). Как видно из рисунка, яркость ФЛ непрерывно растет с увеличением концентрации  $HClO_4$ .

В случае, когда концентрация  $H^+$  в растворе оставалась постоянной (0.1 М), а менялась лишь концентрация  $ClO_4^-$  в результате добавления соли  $LiClO_4$  вплоть до насыщения раствора ( $\sim 3$  М  $LiClO_4$ ), интенсивность ФЛ уранила остается постоянной. Таким образом, все наблюдаемое изменение интенсивности ФЛ при изменении концентрации  $HClO_4$  обусловлено варьированием концентрации ионов  $H^+$  в растворе.

В хлорнокислом растворе уранил находится в виде акваина  $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$  [5]. Постоянство вида спектров люминесценции в исследуемом интервале  $HClO_4$  говорит об отсутствии сольватохромного эффекта, т. е. и в возбужденном состоянии не происходит изменения первой координационной сферы гексааквакомплекса уранила. Можно предположить, что найденное различие в яркости ФЛ уранила связано с изменением второй гидратной координационной сферы  $UO_2^{2+}$ . Это изменение, видимо, заключается в образовании оксониевого иона из молекул воды второй координационной сферы, тем