

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСУ И КСЛ В РАЗЛИЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

*Миненко А.А. старший преподаватель кафедры ВМиФ
ФГОУ ВПО «Брянская государственная
сельскохозяйственная академия»,
Алешкевич Н.А. доцент кафедры «Оптики»
Гомельский Государственный университет имени Ф. Скорины*

Введение. Формирование как структуры, так и оптических свойств материалов на основе соединений уранила и РЗИ обусловлено, прежде всего, особенностями электронного строения комплексов данных активных ионов. В смешанных системах, содержащих одновременно ионы уранила и РЗИ, проявляются также специфические свойства, связанные с наличием двух комплексообразователей U^{6+} и Ln^{3+} [1].

Материал и методика исследований. Спектроскопические и люминесцентно-кинетические свойства смешанных систем определяются как наличием двух типов хромофоров комплексов UO_2^{2+} и Ln^{3+} , так и переносом энергии возбуждения между ними.

В настоящее время практически отсутствуют систематические исследования влияния лигандного окружения на спектроскопические свойства растворов ураниловых комплексов. Детально исследовано лишь влияние нейтральных лигандов типа диметилсульфоксида, диметилформамида, диэтилацетамида, диэтилсульфоксида и т.п. на электронные спектры уранилнитратных и уранилгалогенидных комплексов [2, 3]. В данных работах показано, что существует линейная зависимость между спектральным положением полос чисто электронных переходов $\nu = \nu_{00}$ (а также их повторений с частотой симметричных валентных колебаний уранила $\nu = \nu_{00} - \nu_s$) и значениями донорных чисел N_D нейтральных лигандов, определяемая соотношениями вида

$$\nu(N_D) = \nu(N_0) - A \cdot N_D, \quad 1)$$

где $\nu(N_0)$ – частота максимума полосы перехода при значении донорного числа лиганда, равном нулю (в частности, дихлорэтана), A – постоянная, определяемая химической природой лиганда.

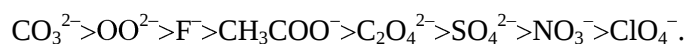
В работах [2, 3] отмечается также, что для кристаллических соединений нитратов уранила при криогенных температурах (менее 80 К) существует также линейная зависимость между положениями полос вибронных переходов и значениями потенциалов ионизации внешнесферных катионов P_{M^+} :

$$\nu(P_{M^+}) = B + C \cdot P_{M^+}, \quad 2)$$

где значения постоянных B и C зависят от температуры и определяются значением колебательного квантового числа ($\nu=0, 1, 2, \dots$).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Нами исследовались серии растворов нитратов, сульфатов, ортофосфатов, оксалатов уранила идентичного состава, в которые в качестве оптически индифферентного (“внешнесферного”) катиона-компенсатора заряда вводились замещением ионов водорода катионы главной подгруппы первой группы периодической системы, модифицирующее влияние которых на оптические свойства активных центров в условиях координации различными лигандами.

При эмпирическом описании влияния ауксохромных групп (лигандов) на спектроскопические свойства комплексов используются так называемые спектрохимические серии [4]. Порядок следования лигандов в серии связан с эффектами спин-орбитального и электростатического взаимодействия и отображает прочность комплекса и заместительную способность лиганда. Для различных комплексообразователей существуют свои спектрохимические серии. Для комплексов уранила такая серия имеет вид [5]



3)

Сведения о положении фосфатного аниона в данном ряду отсутствуют.

Выводы. Для всех серий растворов регистрировались спектры поглощения в диапазоне 29400÷20000 см⁻¹ при температурах T=265÷333 К. В данном температурном диапазоне не наблюдается замерзания или поликонденсации, модельные растворы стабильны и сохраняют жидкую консистенцию, хотя вязкость их в интервале 265÷290 К в значительной степени меняется. В указанном диапазоне спектры всех серий растворов высокой точностью могут быть представлены четырнадцатью гауссовыми компонентами, т.е. таковым для перхлоратных растворов, исследованных в работах Белла и Биггера [6, 7].

Литература

1. Сытько В.В., Умрейко Д.С. Фотоника соединений шестивалентного урана.- Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2000.- 180 с.
2. Зажогин А.П. Спектрально-структурные закономерности формирования комплексов уранила в конденсированной фазе: Дисс... доктора физ.-мат.наук: 01.04.05.- Минск, 1999.- 328 с.
3. Умрейко Д.С., Дик Т.А., Зажогин А.П. и др. Спектры и структура комплексов уранила.- Минск: БГУ, 2004.- 191 с.
4. Jorgensen C.K. Modern Aspects of Ligand Field Theory. Amsterdam e.a: North-Holland Publ. Co., American Elsevier Publ. Co. Inc., 1971.- 538 p.
5. Комплексные соединения урана / АН СССР, Ин-т общей и неорг. химии.— М.: Наука, 1964.— 492с.
6. Bell J.T., Biggers R.E. Absorbtion Spectrum of Uranyl Ion in Perchlorate Media. Part II. The Effect of Hydrolysis on the Resolved Spectral Bands // J. Mol. Spectrosc.- 1967.- V. 22.- P. 262-271.
7. Bell J.T., Biggers R.E. Absorbtion Spectrum of Uranyl Ion in Perchlorate Media. III. Resolution of the Ultraviolet Band Structure; Some Conclusions Concerning the Excited State of UO_2^{2+} // J. Mol. Spectrosc.- 1968.- V. 26.- P. 312-329.
8. Peacock R.D. The Intensities of Lanthanide $f \leftrightarrow f$ Trnsitions // Structure and Bonding.— 1976.— V. 22.— P. 83-122.
9. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшкина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов.— Киев: Наук. думка, 1989.— 254 с.
10. Желтвай И.И., Бельтюкова С.В. Расчет констант устойчивости комплексов лантанидов в растворах с использованием спектров $f \rightarrow f$ переходов // Ж. неорг. химии.— 1998.— Т. 43.— С. 1571-1574.
11. Richardson F.S. Terbium Luminescence as a Probe of Lanthanide Coordination in Solution // Rare Earths in Modern Science and Technology.- Pros. 15th Rare Earths Res. Conf.— London: Pienum Press, 1982.— P. 35-36.
12. Billard I., Lutzenkirchen K. Equilibrium constants in aqueous lanthanide and actinide chemistry from time-resolved spectroscopy: The role of ground and exited state reactions //

Radiochem. Acta.- 2003.- V. 91.- P. 285-294/

13. Изучение процессов лигандного обмена в комплексах уранила с амидами фосфора в водных растворах / Якшин В.В., Хохлова Н.Л., Казаков В.П., Афоничев Д.Д. // Радиохимия.– 1984.- Т. 1.- С. 48-52.
14. Chemical Speciation of the Uranyl Ion under Highly Alkaline Conditions. Synthesis, Structures, and Oxo Ligand Exchange Dynamics / Clark D.L., Conradson S.D., Dodohoe R.J. e.a. // Inorg. Chem.– 1999.– V. 33.- P. 1456–1466.
15. Влияние типа лиганда на интенсивность люминесценции ионов Ln^{3+} в водных растворах / Барсуков И.В., Кабаева Е.Н., Сытько В.В., Д. С. Умрейко // Ж. прикл. спектроск.- 2003.- Т. 70.- С. 417-420.
16. Ионова Г.В., Мадик Ш., Гийомон Р. Закономерности в изменении координационного числа лантанида в водных растворах комплексов LnL с увеличением порядкового номера иона Ln^{3+} // Коорд. химия.– 2001.– Т. 27. С. 471-474.