

$\nu''=0$ показало полное согласие. Для $\nu' < 4$ приводимые здесь результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися результатами расчета для $\nu''=0$, которые получены на основе потенциала Ридберга—Клейна—Риса [3]. Для $\nu' > 4$ различие между результатами быстро возрастает, достигая 40% при $\nu''=6$. Вследствие этого расчеты для $\nu' > 6$, $\nu'' > 6$ не производились.

Литература

- [1] D. R. Bates. Proc. Roy. Soc. (London), A196, 217, 1949.
- [2] R. W. Nicholls. J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 65, 451, 1961.
- [3] D. C. Jain, R. C. Suhni. J. Quantum Chem. 11, 325, 1968.
- [4] M. Halmann, I. Laulich. J. Chem. Phys., 43, № 2, 1965.
- [5] M. Halmann, I. Laulich. J. Chem. Phys., 43, № 5, 1965.
- [6] P. H. Krupenie, S. Weissman. J. Chem. Phys., 43, № 5, 1965.

Поступило в Редакцию 22 декабря 1972 г.

УДК 535.372 548.0

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА УРАНИЛА

В. Ф. Золин, С. П. Розман и П. С. Фишер

В работе [1] на основании анализа рентгеновских и ИК спектров сделан вывод об изоструктурности соединений типа UO_2EO_4 ($E=S, Cr, Mo, W$). Известно, что безводный сульфат уранила не люминесцирует; о люминесцентных свойствах остальных соединений этого ряда сведений в литературе не имеется.

Нами по методике [1] были синтезированы молибдат и вольфрамат уранила и изучены их спектры люминесценции, полученные фотографированием на спектрографе ИСП-51 с камерой УФ-90 при температуре 77° К. В таблице, составленной по способу, описанному в [2], приведены частоты 0—0-перехода и частоты колебаний, проявившихся в спектрах люминесценции этих соединений.

Частоты спектров люминесценции (в cm^{-1}) молибдата и вольфрамата уранила при $T=77^\circ K$

UO_2MoO_4	UO_2WO_4	Отнесение	UO_2MoO_4	UO_2WO_4	Отнесение
—45 ср.			919 * с.	925 * ср.	$\nu_1(\Theta O_4)$
19812 с.	19900	0—0-переход	962 * с.	968 ср.	$\nu_2(\Theta O_4)$
41 * ср.	35 * сл.		1760 * с.	1761 * ср.	$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$
102 * ср.			1797 * с.	1804 сл.	$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) +$
139 сл.					$+ \nu_1(\Theta O_4)$
216 сл.			1839 * с.	1843 сл.	$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) +$
273 * сл.		$\nu_{\text{деформац.}}(UO_2)$			$+ \nu_2(\Theta O_4)$
307 сл.			2623 * ср.		$3\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$
330 сл.			2667 * сл.		$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) +$
603 сл.					$+ \nu_1(\Theta O_4)$
633 * сл.			2714 * сл.		$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) +$
746 * оч. с.	758 * с.	$\nu_{\text{сим.}}(UO_2)$			$+ \nu_2(\Theta O_4)$
883 * оч. с.	889 * оч. с.	$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$			

* Частота повторяется в комбинации с $\nu_{\text{сим.}}(UO_2)$; оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая линии спектра.

Как известно, спектры люминесценции соединений уранила обычно представляют собой последовательности линий, сдвинутых в длинноволновую сторону по отношению к резонансному электронному переходу на частотный интервал, равный $n\nu_{\text{сим.}} + k\nu$, где $\nu_{\text{сим.}}$ — частота волносимметричного колебания растяжения иона уранила, которая обычно изменяется в пределах от 820 до 870 cm^{-1} , ν — частоты других колебаний уранила и лигандов, k равно целому числу (обычно в пределах от 0 до 6—7), k равно нулю или единице. В согласии с известной работой Герцберга и Теллера [3], только полносимметричные колебания порождают серии электронно-колебательных переходов.

Интенсивность проявления различных колебаний лиганда пропорциональна величине электростатического взаимодействия лиганда с электронной системой иона уранила и зависит от ориентации иона уранила и лиганда [4]. Так, например, валентные колебания C—H наиболее интенсивно проявляются в электронно-колебательных спектрах люминесценции комплексных соединений уранилнитратов и уранилхлоридов с гетероциклическими аминами в тех случаях, когда связи C—H направлены параллельно линейному иону уранила UO_2^{2+} .

Эти соображения были использованы для объяснения особенностей, обнаруженных в спектрах люминесценции уранилмолибдата и уранилвольфрамата.

Частоты полносимметричных колебаний $\nu_{\text{сим.}}$ — 746 см^{-1} для уранилмолибдата и 758 см^{-1} для уранилвольфрамата — близки к значениям $\nu_{\text{сим.}}$ в спектрах люминесценции урана в кристаллах со структурой шеелита: 722 см^{-1} в $BaMoO_4$ -U и 725 см^{-1} в $BaWO_4$ -U [5]. Такие низкие значения $\nu_{\text{сим.}}$ свидетельствуют о сильной связи с лигандами в экваториальной плоскости уранила и о заметном ослаблении связи между атомом урана и кислородами иона уранила.

Кроме серий по колебанию симметричного растяжения группы UO_2 в спектрах люминесценции молибдата и вольфрамата уранила имеются еще серии по колебанию антисимметричного растяжения уранила: 883 см^{-1} для UO_2MoO_4 и 889 см^{-1} для UO_2WO_4 (в ИК спектрах им соответствуют частоты 885 и 880 см^{-1} [1]). Особенно хорошо прослеживается эта серия (до трех квантов $\nu_{\text{антисим.}}$) в более ярко люминесцирующем уранилмолибдате. Насколько можно судить по литературным данным, серии по этому колебанию в спектрах люминесценции ни в одном соединении уранила ранее не наблюдались. Причиной их появления в исследуемых соединениях уранила ранее не наблюдалось. Причиной их появления в исследуемых соединениях уранила ранее не наблюдалось, заметное отличие («неравноплечность») расстояний двух кислородов уранила от атома урана. Действительно, по результатам рентгеноструктурного анализа молибдата уранила [6] расстояния $U-O_I$ иона UO_2^{2+} равны 1.68 и 1.63 Å. Кроме того, атомы кислорода O_I , входящие в ион уранила, являются неэквивалентными: один из них входит в координационную сферу соседнего атома урана и лежит в его экваториальной плоскости. Такое искажение иона уранила понижает его симметрию от $D_{\infty h}$ до $C_{\infty v}$, для которой возбуждение рассматриваемого колебания группы UO_2 не является антисимметричным и не снижает симметрию комплекса.

Для подтверждения этого объяснения появления в спектрах люминесценции серий антисимметричного колебания уранила была дополнительно исследована люминесценция отенита $Ca[(UO_2PO_4)_2] \cdot 8H_2O$: по данным рентгеновского анализа [7] длины связей $U-O_I$ в метаотените $Ca[(UO_2PO_4)_2] \cdot 6H_2O$ равны 1.99 и 1.79 Å. Кроме частот валентного симметричного колебания иона UO_2^{2+} (826 см^{-1}) и его повторений и антисимметричного (924 см^{-1}) колебания, найдены также линии, частоты которых соответствуют 1832 $\text{см}^{-1} \approx 2\nu_{\text{антисим.}}$ (слабая линия), и комбинация $\nu_{\text{сим.}} + 2\nu_{\text{антисим.}} = 2652 \text{ см}^{-1}$ (средняя по интенсивности линия). Таким образом, и в этом соединении в спектре люминесценции находит отражение неравенство длин связей $U-O_I$ иона уранила.

В таблице указаны отраженные проявляющиеся с довольно большой интенсивностью линии с частотами 919 и 962 см^{-1} (в UO_2MoO_4) и 925, 968 см^{-1} (в UO_2WO_4). Эти колебания связаны, по-видимому, с вырожденными колебаниями типа F_2 изолированного тетраэдра $MoO_4(WO_4)$, дипольный момент которых ориентирован перпендикулярно экваториальной плоскости уранила. В спектре $Ca[(UO_2PO_4)_2] \cdot 8H_2O$ также проявляется со средней интенсивностью линия, соответствующая этому колебанию, на частоте 1119 см^{-1} .

Отметим, что при таких колебаниях дипольный момент тетраэдрического лиганда будет параллелен линейному иону уранила. Значительная асимметрия комплекса, связанная с неравноплечностью иона UO_2^{2+} , приводит к появлению дипольного момента уранила. Вследствие этих причин заметно увеличивается электронно-колебательное взаимодействие, приводящее к появлению указанных колебаний в спектре люминесценции.

Таким образом, особенности спектров люминесценции молибдата и вольфрамата уранила, а именно, наличие прогрессий по антисимметричному колебанию иона UO_2^{2+} и высокая интенсивность линий в области 920 и 965 см^{-1} объясняются значительной асимметрией иона уранила и наличием тетраэдров $MoO_4(WO_4)$ в его ближайшем окружении.

Литература

- [1] Л. М. Ковба, В. К. Трунов, А. И. Григорьев. Ж. структ. химии, 6, 919, 1965.
- [2] Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов. Ж. прикл. спектр., 3, 134, 1965.
- [3] Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. Изд. «Мир», М., 1968.
- [4] З. М. Алиханова, В. Ф. Золин, С. П. Розман, П. С. Фишер, Г. В. Эллерт. Опт. и спектр., 31, 325, 1971.
- [5] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, П. П. Феofilов. Опт. и спектр., 32, 100, 1972.
- [6] В. Н. Сережкин, Л. М. Ковба, В. К. Трунов. Кристаллография, 17, 1127, 1972.
- [7] J. Veintema. Rec. trav. Chim., Pays-Bas., 57, 155, 1938.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.