

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УРАНИЛНИТРАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ 110 - 250 НМ

Н. И. Алешкевич <sup>ж)</sup>, Н. В. Карлов, Е. Ф. Титков <sup>жж)</sup>

УДК 546.791 : 539.183.3

Проведен анализ спектральной зависимости квантового выхода люминесценции уранилнитратов щелочных металлов. Сделан вывод о малой эффективности переноса энергии электронного возбуждения от экваториального лиганда на возбужденные состояния комплекса.

Большой интерес, проявляемый к высокой фотохимической активности комплексных соединений уранила /1,2/, делает необходимым изучение механизмов фотопроцессов, протекающих в этих соединениях. В соответствии с общепринятой точкой зрения, важная роль в указанных процессах принадлежит  $5f$  состояниям урана /2,3/. Например, мы показали /4/, что снижение барьера реакций, протекающих с участием соединений уранила, обусловлено примешиванием к валентной зоне комплекса вакантных  $5f$  уровней урана. Переход в соответствующие этим уровням возбужденные состояния сопровождается перемещением электронной плотности от периферии комплекса на центральный атом урана /2-4/, что приводит к возникновению в обсуждаемых соединениях формального состояния  $U(V)$ , которое обладает более высокими окислительными свойствами по сравнению с основным состоянием  $U(VI)$  /5/. Очевидно, этот факт объясняет высокую фотохимическую активность комплексов уранила.

<sup>ж)</sup> Гомельский государственный университет.

<sup>жж)</sup> Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко, г. Минск.

В связи с большим интересом, который проявляется в последнее время к изучению возможности лазерного управления химическими процессами для комплексных соединений урана /6,7/, особую актуальность приобретает вопрос об эффективности различных каналов, по которым преобразуется энергия светового возбуждения в комплексе. Ценная информация для выяснения указанной проблемы может быть получена при изучении зависимости квантового выхода ( $\eta$ ) люминесценции от длины волны возбуждающей радиации. Известно /1,8/, что при возбуждении в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра люминесцентные свойства ураниловых соединений практически не зависят от длины волны возбуждения. Высокое значение квантового выхода ( $\eta = 0,6 - 0,9$ ) свечения при возбуждении в указанной области спектра показывает, что развитию химических процессов в возбужденном состоянии существенную конкуренцию оказывают процессы излучательной релаксации электронного возбуждения. Этот факт хорошо понят и объясняется /1-3, 10, 11/ тем, что в формировании соответствующих возбужденных состояний в комплексах урана преобладающее участие принимают экранированные от окружения  $5f$  атомные орбитали (АО) урана. Учтем /11/, что в образовании верхних заполненных состояний в валентной зоне комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  преобладающее участие принимают валентные электроны атомов кислорода экваториальных лигандов. Поэтому следует ожидать, что при возбуждении излучением в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ), где наблюдается интенсивное поглощение нитрат-аниона /12/, люминесцентные и химические свойства комплексных соединений урана будут отличаться от соответствующих свойств, связанных с возбуждением в более длинноволновой области спектра.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров отражения и квантового выхода люминесценции уранилнитратов щелочных металлов  $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Измерения проводились на поликристаллических образцах, осажденных на стеклянные подложки после двойной перекристаллизации промышленных соединений марки "ч.д.а". Толщина образцов выбиралась такой, чтобы выполнялось условие  $\alpha l \gg 1$ , где  $\alpha$  - коэффициент поглощения. Измерения были проведены при комнатной температуре в интегрирующей сфере на установке, созданной на базе вакуумного монохроматора ВМР-2 /13/.

Нами использована следующая методика. Измеряется интенсивность люминесценции поликристаллического образца, помещенного в центр сферы, т.е.

$$I = \eta(1 - R)N\varphi, \quad (1)$$

где  $\eta$  - квантовый выход образца,  $R$  - его коэффициент отражения,  $N$  - число квантов возбуждающего излучения, падающего на образец,  $\varphi$  - средняя чувствительность фотумножителя к спектру люминесценции образца. Затем на место образца помещается эталон с известным квантовым выходом (в данном случае поликристалл салициловокислого натрия) и измеряется интенсивность люминесценции эталона

$$I_0 = \eta_0(1 - R_0)N\varphi_0, \quad (2)$$

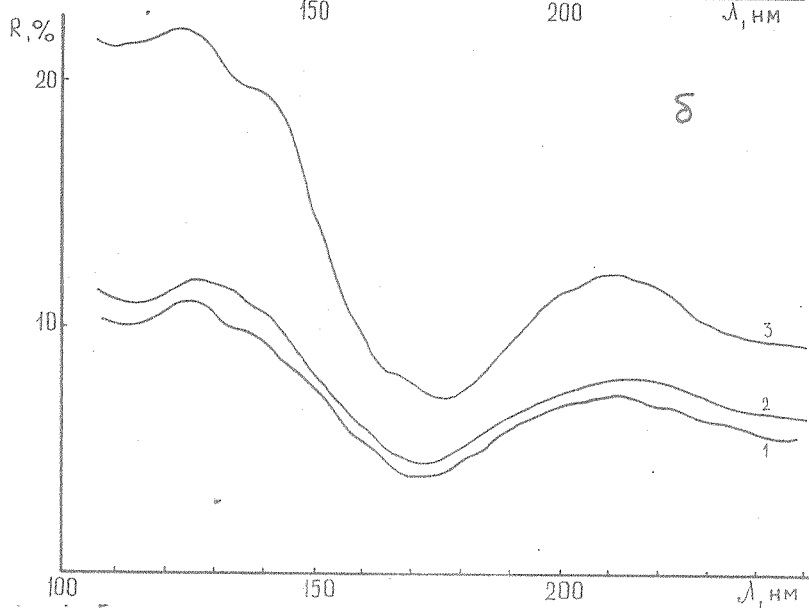
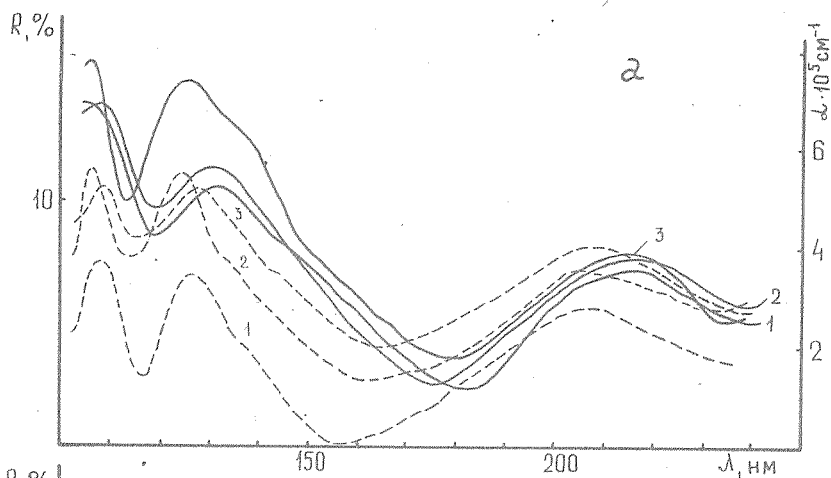
где  $\eta_0$  - квантовый выход эталона,  $R_0$  - его коэффициент отражения,  $\varphi_0$  - средняя чувствительность ФЭУ к спектру люминесценции эталона. Из (1) и (2) следует, что квантовый выход

$$\eta = \eta_0 \frac{I}{I_0} \left( \frac{1 - R_0}{1 - R} \right) \frac{\varphi_0}{\varphi}. \quad (3)$$

В наших условиях  $\varphi_0/\varphi = 1,13$ , квантовый выход эталона принимается равным  $0,55/14$ , а  $R_0 \approx 0$ . Следовательно, квантовый выход образца можно определить по формуле

$$\eta = \frac{I}{I_0} \frac{0,62}{1 - R}. \quad (4)$$

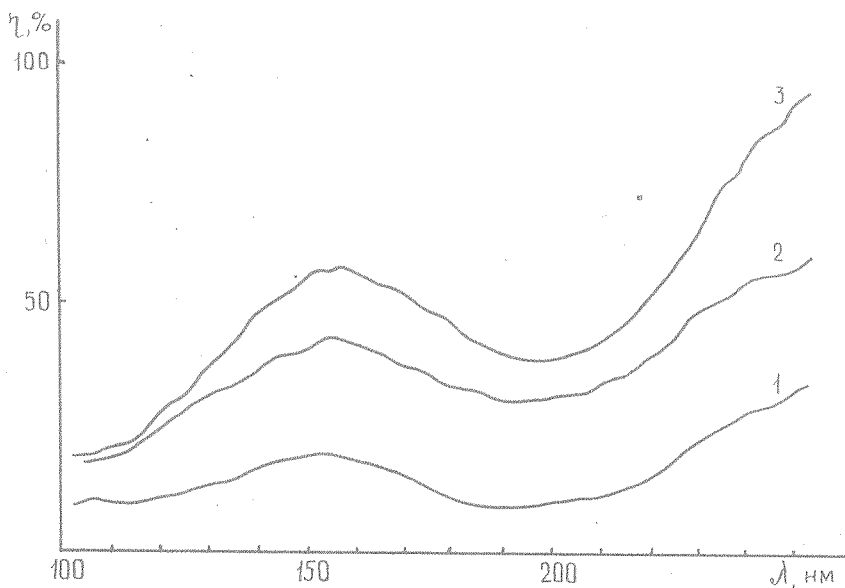
На рис. 1 приведены спектры отражения уранилнитратных и нитратных соединений калия, рубидия и цезия. Пунктиром на рис. 1а изображен спектр поглощения нитратных соединений щелочных металлов, рассчитанный из соответствующих спектров отражения на основе соотношения Крамерса - Кронига /15/. Анализ спектров показывает, что в области длин волн менее 250 нм поглощение образцов, в основном, обусловлено переходами между электронными состояниями в нитратных группах. Незначительное различие, наблюдаемое



Р и с. 1. Спектры отражения и поглощения (пунктирные кривые)  
 а - нитратов, б - уранилнитратов калия (1), рубидия (2) и  
 цезия (3)

20/10

в контурах спектральных полос отражения нитратов и соответствующих уранилнитратов, можно объяснить проявлением переходов в электронные возбужденные состояния, возникшие в результате взаимодействия валентных состояний атома урана с соответствующими состояниями окружающих его атомов кислорода, т.е. по классификации /II/ в разрыхляющие состояния комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ .



Р и с. 2. Квантовый выход люминесценции  $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3$  ( $M = \text{K}$  (1),  $\text{Rb}$  (2),  $\text{Cs}$  (3))

Спектры квантового выхода люминесценции нитратных соединений уранила приведены на рис. 2. Из сопоставления рис. 1а и 2 видно, что уменьшение квантового выхода свечения исследованных образцов при возбуждении в УФ и ВУФ области можно объяснить поглощением излучения электронными оболочками нитратных групп. Известно /12,16/, что сила осциллятора этих переходов почти на порядок превышает соответствующее значение для расположенных

в этой же области спектра переходов между состояниями комплексов уранила /I7/. Используя результаты работ /I2, I8/ полосу поглощения в области 200 нм отнесем  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу в группах  $\text{NO}_2^-$ , координированных с атомом урана. Тогда следует считать, что поглощение в области 110 нм обусловлено возбуждением электронов с верхней заполненной молекулярной орбитали основного состояния в возбужденное состояние, соответствующее связи между нитратной группой и щелочным металлом.

Итак, анализ полученных данных показывает, что спектр возбужденных состояний комплексных соединений уранила является суперпозицией состояний, которые возникают при взаимодействии валентных электронов экваториальных лигандов с соответствующими валентными состояниями центрального атома урана /II/, и спектра возбужденных состояний экваториальных лигандов. Уменьшение квантового выхода люминесценции уранилнитратов щелочных металлов при возбуждении в области 110 - 250 нм обусловлено наличием неактивного поглощения нитратными группами и свидетельствует о малоэффективном переносе энергии электронного возбуждения от экваториального лиганда на возбужденные состояния комплекса.

Поступила в редакцию  
12 апреля 1982 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Е. Рабинович, Р. Белфорд, Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, Атомиздат, М., 1968 г.
2. H. D. Burrows, T. J. Camp, Chem. Soc. Rev., 3, 139 (1974).
3. Д. В. Володько, Е. Ф. Титков, А. И. Комяк, ИЖС, 31, 1069 (1979).
4. А. П. Закогин, Н. В. Карлов, Е. Ф. Титков, Квантовая электроника, 9, 864 (1982).
5. W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, 2nd ed., New-York, Prentice-Hall, 1952, p. 392.
6. Е. К. Карлова и др., Квантовая электроника, 6, 2190 (1978).
7. C. K. Rofer De Poorter, G. L. De Poorter, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 245 (1979).

8. Л. В. Володько, Докторская диссертация, БГУ, Минск, 1966 г.
9. S. P. Mc Glynn, J. K. Smith, *J. Mol. Spectr.*, 6, 164 (1961).
10. Д. Н. Суглобов, Л. Г. Маширов, *Радиохимия*, 5, 699 (1975).
11. Е. Ф. Титков, Н. И. Алешкевич, А. П. Замогин, *Изв. АН БССР, сер. физ. мат. наук* № 5, П10 (1980).
12. H. Yamashita, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 1407 (1972).
13. Н. И. Алешкевич, С. Л. Бабицкий, А. Н. Попов, Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Фотометрия и ее метрологическое обеспечение", М., 1979 г., с. П17.
14. A. Brill, A. W. de Jager-Veenis, *J. Electrochem. Soc.*, 123, N 3, 396 (1976).
15. Л. И. Альперович, Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. Душанбе, "Ирфон", 1973 г., с. 25.
16. J. T. Bell, R. Biggers, *J. Mol. Spectr.*, 25, 312 (1968).
17. Л. В. Володько, Н. И. Алешкевич, В. Г. Шолох, *ЖПС*, 29, 1019 (1978).
18. M. Ewen, K. Lenore, *J. Chem. Phys.*, 34, 547 (1961).