

02

Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния света поликристаллов ураниловых соединений

© В.С. Горелик^{1,2}, С.О. Нечипуренко¹, А.А. Лобойко¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

² МГТУ им. Н.Э. Баумана,
105005 Москва, Россия

e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 22.05.2019 г.

В окончательной редакции 22.05.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Исследованы закономерности в спектрах комбинационного рассеяния ацетатных ураниловых соединений $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$, $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Возбуждение спектров комбинационного рассеяния осуществлялось лазерным излучением с длиной волны 785 нм и регистрировалось с помощью волоконно-оптического миниспектрометра с многоэлементным приемником. Установлено, что в спектрах всех этих соединений присутствует интенсивный спутник комбинационного рассеяния, частота которого находится в диапазоне $850\text{--}860\text{ см}^{-1}$. Этот спутник соответствует проявлению симметричных валентных колебаний (A_1 -типа) ураниловой группы. Полученные результаты открывают возможность для обнаружения и анализа ураниловых соединений в небольших количествах.

Ключевые слова: уранил, уранилацетат, комбинационное рассеяние света, оптическое возбуждение, спектр, лазер.

DOI: 10.21883/OS.2019.10.48353.164-19

Введение

Применение методов спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света широко используется для получения информации о молекулярной структуре различных твердотельных соединений. Важной практической задачей является регистрация спектров КР ураниловых соединений для их обнаружения в окружающей среде в связи с их эффективным использованием в промышленных целях. В ураниловых соединениях присутствуют молекулы, содержащие ион уранила (UO_2)⁺. Изолированная группа уранила имеет четыре нормальных колебания: полностью симметричное валентное колебание ν_3 вдоль оси O—U—O, деформационное дважды вырожденное колебание ν_2 , при котором колебания атомов урана и кислорода происходят в противофазе в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Антисимметричное колебание ν_{as} соответствует нарушению равноплечности колебаний вдоль оси уранила. Группы (UO_2)⁺ близки линейным и расположены вдоль оси точечной группы симметрии исследуемых кристаллов. Уранилы образуют разнообразные комплексы с органическими и неорганическими лигандами. Как показывают расчеты и результаты экспериментальных исследований, частота полностью симметричной валентной моды для свободного иона уранила близка к 850 см^{-1} [1–3]. Присутствие соответствующего комбинационного сателлита в спектрах КР анализируемых веществ может служить надежным индикатором иона уранила. Практическое использова-

ние метода спектроскопии КР до последнего времени было затруднено [4–7] в связи с необходимостью использования громоздкого оборудования в виде двойного или тройного монохроматоров и высокочувствительного одноканального приемника излучения — фотоумножителя [8–10]. При этом удавалось осуществлять регистрацию спектра КР при большом времени экспозиции и для достаточно большого количества исследуемого вещества. В частности, спектры КР в соединениях, содержащих диоксид урана, ранее были зарегистрированы в работе [11] при возбуждении гелий-неоновым лазером с мощностью 10 мВт. При этом использовался двойной монохроматор, обеспечивающий разрешение спектра около 2 см^{-1} . В работе [12] исследовались спектры КР некоторых поликристаллов минералов, содержащих диоксид урана, с использованием двойного монохроматора и гелий-неонового лазера с мощностью 6 мВт. В КР-спектрах, полученных в этих работах, наблюдался самый интенсивный пик в области $840\text{--}875\text{ см}^{-1}$, соответствующий полностью симметричной моде иона уранила. Спектры КР водных растворов уранилацетатов были получены в работе [13] при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.8\text{ нм}$). В этих спектрах отчетливо проявлялись линии с частотами 841 и 928 см^{-1} . Эти линии соответствуют симметричным и антисимметричным колебаниям ураниловой группы.

Спектры твердотельных соединений на основе уранилацетата исследовались в работах [6,14–16]. В работе [6] был зарегистрирован спектр КР твердых кристаллов

Пространственные группы симметрии исследуемых соединений

№	Название соединения	Пространственная группа симметрии	Сингония	Центр инверсии
1	$\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	$D_{2h}^{15} (Pbca)$	Ромбическая	Присутствует
2	$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	$T^4 (P2_13)$	Кубическая	Отсутствует
3	$\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	$C_{4h}^6 (I4_1/a)$	Тетрагональная	Присутствует
4	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$D_{2h}^{12} (Pnmm)$	Ромбическая	Присутствует
5	$\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$	$D_{2h}^{15} (Pbca)$	Ромбическая	Присутствует
6	$\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$	$T^4 (P2_13)$	Кубическая	Отсутствует

$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$). В полученном спектре симметричным и антисимметричным колебаниям соответствовали линии на частотах 847 и 932 см^{-1} . Спектры КР твердого кристалла $\text{NaUO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3$ изучались в работе [14]. В этой работе для записи спектра использовался фотоумножитель и спектрограф, возбуждение осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$). В этом спектре проявлялась интенсивная линия на частоте 865 см^{-1} , отнесенная к симметричным валентным колебаниям. В работе [15] был получен спектр ИК поглощения в кристаллах $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Установлено, что симметричным и антисимметричным колебаниям в кристаллах рубидий-урилатацетата соответствуют частоты 852 и 924 см^{-1} , а в кристаллах цезий-урилатацетата 842 и 920 см^{-1} . Спектры КР в этих соединениях ранее не регистрировались. В работе [16] были исследованы спектры КР твердотельного кристаллогидрата урилатацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых также проявились симметричные и антисимметричные моды с частотами 867 и 942 см^{-1} .

В данной работе была поставлена задача регистрации КР-спектров ряда ураниловых соединений, в состав которых входит урилатацетат.

Структура и свойства симметрии исследуемых кристаллов

Исследуемые образцы представляли собой микрокристаллические порошки желтого или зеленоватого цветов соединений: $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$ и $\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$. В работах [17–20] проводились кристаллоструктурные исследования этих соединений. Соответствующие пространственные группы симметрии обсуждаемых кристаллов приведены в таблице.

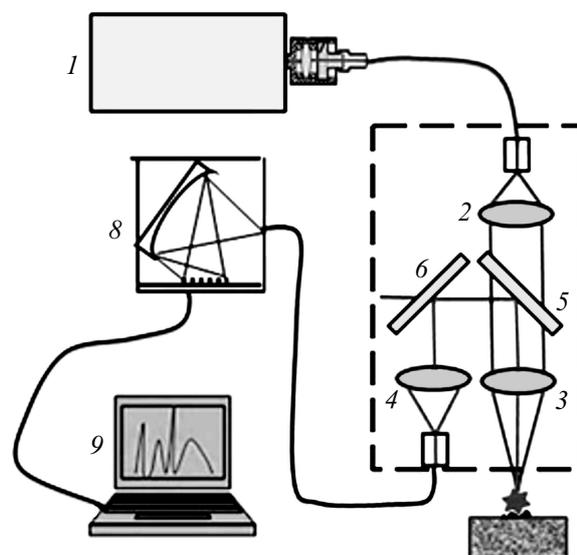


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазерный источник излучения, 2, 3, 4 — линзы, 5, 6 — интерференционные фильтры, 7 — предметный стол с образцом, 8 — спектрометр, 9 — компьютер.

Методика эксперимента

Схема используемой экспериментальной установки приведена на рис. 1. Спектры КР исследуемых соединений регистрировались с помощью микрозондового волоконно-оптического миниспектрометра [21]. Возбуждение спектров КР осуществлялось с использованием непрерывного лазера с длиной волны 785 нм и средней мощностью 300 мВт . Разрешение при регистрации спектров КР составляло 2 см^{-1} . Чувствительность установки позволяла исследовать образцы с массой до сотой доли микрограмма. Излучение от лазера 1 с помощью кварцевых световодов подводилось к зонду и фокусировалось линзами 2, 3 на исследуемый образец 7. Для подавления возбуждающего излучения использовались элементы 5, 6. Рассеянное излучение попадало на интерференционный фильтр 5, который пропускал лазерное излучение, возбуждающее КР, и

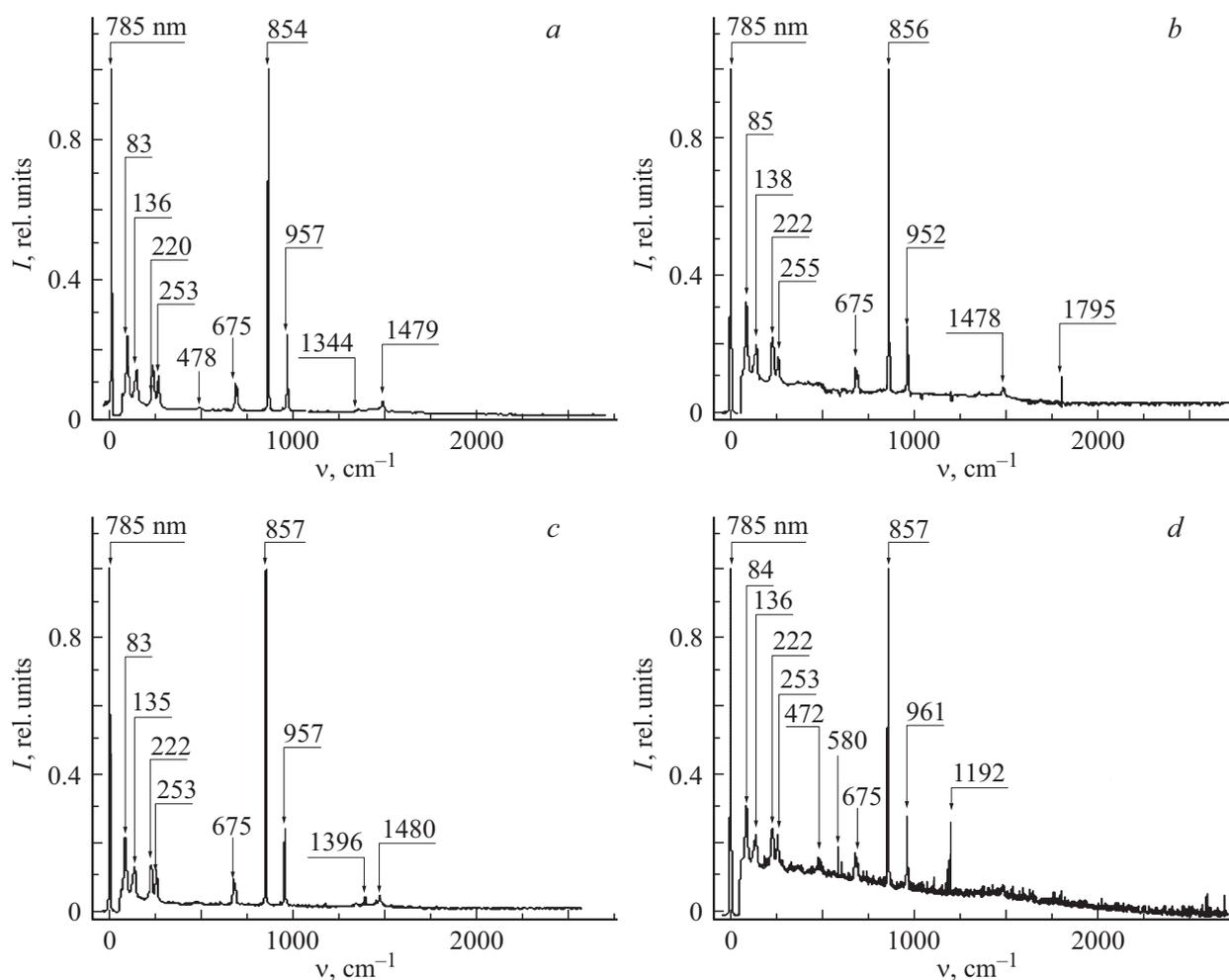


Рис. 2. Вид спектров КР в ураниловых соединениях: *a* — $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, *b* — $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, *c* — $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, *d* — $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

отражал длинноволновое излучение. При помощи отражающего зеркала *b* и линзы *4* рассеянное излучение подводилось к спектрометру *8* и затем анализировалось с помощью компьютера *9*. Использование инфракрасного излучения с длиной волны 785 nm для возбуждения спектров КР обеспечивало подавление фотолуминесценции в исследуемых образцах, сильно люминесцирующих под действием коротковолнового излучения.

Возбуждающее излучение при фокусировке короткофокусной линзой проникало на небольшую глубину образца ($\sim 10^{-5}$ см), при этом площадь поверхности образца, освещаемой возбуждающим излучением, составляла $\sim 10^{-4}$ см². Таким образом, предельно малый объем исследуемого вещества составлял $\sim 10^{-9}$ см³. Плотность мощности сфокусированного излучения составляла ~ 0.3 MW/cm². Такая плотность мощности обеспечивала достаточно сильный сигнал КР при фокусировке лазерного излучения на исследуемом веществе. Существенного нагревания образца не происходило, так

как длина волны возбуждающего излучения (785 nm) соответствует области прозрачности ацетатных ураниловых соединений.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 приведены полученные спектры КР исследуемых водородосодержащих уранилацетатов: $\text{CsUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (*a*), $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (*b*), $\text{RbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (*c*), $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (*d*). На этом рисунке в спектрах КР наблюдается 10 максимумов интенсивности КР. Так, две низкочастотных линии с частотами, находящимися в диапазоне 80–140 см⁻¹, характерны для трансляционных колебаний радикальных групп ацетатов, а линии в диапазоне 220–250 см⁻¹ можно отнести к вибронным колебаниям. Самая интенсивная линия, лежащая в диапазоне 850–860 см⁻¹, соответствует полностью симметричным колебаниям ν_s (O–U–O). Линия с частотами 950–960 см⁻¹ относится

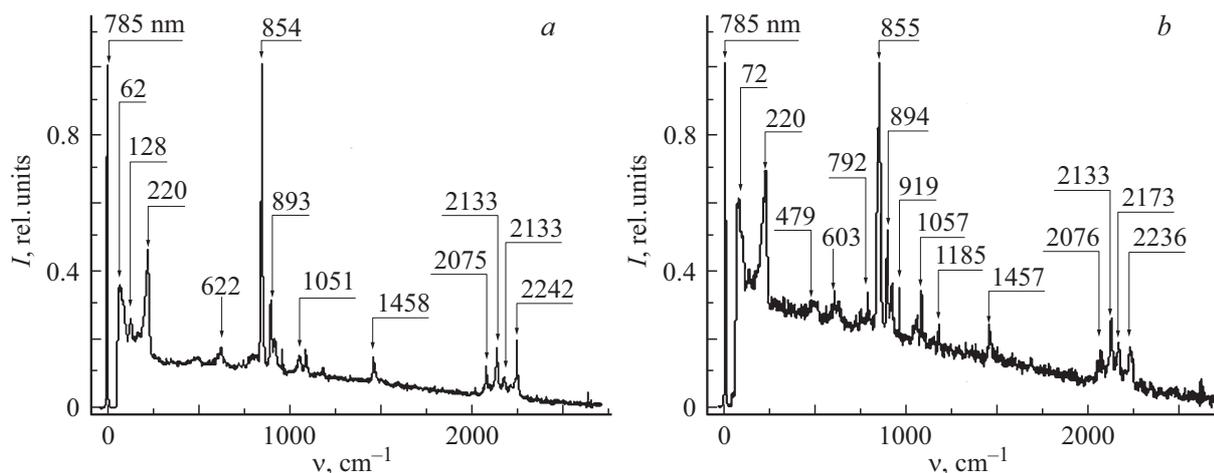


Рис. 3. Вид спектров КР в ураниловых соединениях: *a* — $\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$, *b* — $\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$.

к антисимметричной моде ν_{as} . Линии, находящиеся на частотах около 675 и 1480 cm^{-1} , соответствуют колебаниям O—C—O. Пик с частотой 1344 cm^{-1} (рис. 2, *a*) соответствует деформационным колебаниям группы CH_3 .

На рис. 3 приведены спектры КР соединений $\text{CsUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$ (*a*), $\text{NaUO}_2(\text{CD}_3\text{COO})_3$ (*b*). Полосы на частотах 60–120 cm^{-1} соответствуют трансляционным модам ацетатных групп, эти моды сдвинуты в область низких частот в сравнении с недеирированными соединениями (рис. 2). Линии с частотой 220 cm^{-1} соответствуют вибронным колебаниям ацетатных групп. Линии, находящиеся на частотах в диапазонах 600–620, 1050–1060 и 1457–1458 cm^{-1} , соответствуют колебаниям группы O—C—O. Полосы на частотах 855 и 893 cm^{-1} относятся к полностью симметричным колебаниям ν_s и антисимметричным колебаниям ν_{as} иона уранила соответственно. На рис. 3 видно, что в спектре КР дейтерированных ураниловых соединений наблюдается группа из четырех линий с частотами 2075–2245 cm^{-1} , соответствующих осцилляциям дейтерия. В случае водородных связей (рис. 2) такие моды должны проявляться в более длинноволновой области спектра: около 3000 cm^{-1} . Зафиксировать эти полосы на нашей установке не удалось, так как спектральный диапазон используемого миниспектрометра составлял 0–2550 cm^{-1} .

Заключение

Таким образом, использование светосильного волоконно-оптического миниспектрометра с многоэлементным приемником излучения и с фокусировкой инфракрасного (785 nm) лазерного излучения в небольшом объеме вещества обеспечило возможность регистрации спектров КР в ураниловых соединениях при небольших экспозициях. При этом в спектрах КР всех исследованных ацетатах уранилов был зарегистрирован характерный спутник на частоте около 855 cm^{-1} . Эта линия КР

относится к полностью симметричному валентному колебанию иона уранила UO_2 , что позволяет надежно устанавливать наличие ураниловых соединений в исследуемых объектах и в окружающей среде. Показано, что спектры КР дейтерированных уранилацетатов существенно отличаются в области высоких частот от спектров водородсодержащих уранилацетатов. В спектрах КР на частотах 2075–2245 cm^{-1} дейтерированных уранилацетатов обнаруживаются четыре линии, относящиеся к колебаниям дейтерия, в то время как в спектрах водородсодержащих уранилацетатов в этой области линии КР отсутствуют.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет Российского научного фонда, проект № 19-12-00242.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Rabinowitch E., Linn R.* Belford Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. N.Y.: The Macmillan Company, 1964. 375 p.
- [2] *Nichols E.L., Howes H.L.* Fluorescence of the Uranyl Salts. Carnegie Inst. Wash. Pub. 1919. 298 p.
- [3] *Dieke G.H., Duncan A.B.F.* Spectroscopic Properties of Uranium Compounds. National Nuclear Energy Series, Div. III. 2. N.Y.: McGraw-Hill, 1949. 290 p.
- [4] *Xiaoping Sun, Derrick R.J., Kolling H.M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 435. P. 117–124.
- [5] *Barracough C.G., Cockman R.W., O'Donnell T.A.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1981. V. 17. P. 83–86.
- [6] *Garg C.L., Narasimham K.V.* // *Spectrochim. Acta A.* 1971. V. 27. P. 863–875.
- [7] *Volod'ko L.V., Komyak A.I., Sleptsov* // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* 1965. V. 3. N 1. P. 65–71.

- [8] Горелик В.С., Пятыхев А.Ю., Крылов А.С. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 1. С. 163–169; Gorelik V.S., Pyatyshev A.Yu., Krylov A.S. // Phys. Solid State 2016. V. 58. N 1. P. 170–176.
- [9] Kurtz S.K., Purry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798–3813.
- [10] Горелик В.С., Свербиль П.П. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 11. С. 1190–1197; Gorelik V.S., Sverbil' P.P. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 11. P. 1104–1110.
- [11] Frost R.L., Čejka J., Godwin A.A. // J. Raman Spectr. 2007. V. 38. P. 1609–1614.
- [12] Bastians G., Crump W.P., Griffith R., Withnall A. // J. Raman Spectr. 2004. V. 35. P. 726–731.
- [13] Quilès F., Burneau A. // Vibrational Spectroscopy. 1998. V. 18. P. 61–75.
- [14] Boikov V.N., Krasovskii A.N., Umreiko D.S. // J. Appl. Spectrosc. 1982. V. 37. P. 1277.
- [15] McGlynn S.P., Smith J.K., Neely W.C. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 105–116.
- [16] Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения (спектры, строение). Т. 1. Минск: Изд-во БГУ, 1981. 432 с.
- [17] Серезкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Серезкин В.Н. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 822–828.
- [18] Кизель В.А., Красилов Ю.И., Бурков В.И. // УФН. 1974. Т. 114. С. 295–349.
- [19] Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Alekseev E.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Sergeeva O.A., Knyazev A.V., Serezhkin V.N. // Cryst. Eng. Commun. 2016. V. 18. P. 1723–1731.
- [20] Клепов В.В. Автореф. канд. дис. Самара: Самарский государственный университет. 2014. С. 165.
- [21] Горелик В.С., Литвинова А.О., Умаров М.Ф. // Краткие сообщения по физике. ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН. 2014. № 11. С. 3–9.