

Восстановление U(VI) при оптической накачке неорганических лазерных жидкостей

© Е. А. Серегина^а, Г. В. Тихонов^{*а}

^а Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского,
249033, Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, д. 1; *e-mail: tigen@ippe.ru

Получена 17.10.2018, после доработки 20.06.2019, принята к публикации 20.06.2019

УДК 546.791-145.3

Изучены генерационные свойства Nd^{3+} при оптической накачке лазеров на неорганических жидкостях на основе оксихлорида фосфора и сульфурилхлорида, активированных Nd^{3+} и UO_2^{2+} . При накачке светом в видимом диапазоне с $\lambda \geq 500$ нм уранил не влияет на генерационные свойства Nd^{3+} в лазерных жидкостях. После расширения диапазона накачки до 400 нм обнаружены ухудшение лазерных свойств жидкостей и образование U(IV). Фотовосстановление уранила в системе $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ носит необратимый характер. В системе $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ после окончания фотооблучения происходит обратимое окисление U(IV), и через ~200 ч генерационные свойства лазерной жидкости восстанавливаются.

Ключевые слова: сульфурилхлорид, оксихлорид фосфора, уранил, U(IV), восстановление, неодим, лазерная жидкость.

DOI: 10.1134/S0033831119050034

Жидкие среды привлекательны для создания мощных и высокоэнергетичных источников лазерного излучения прежде всего вследствие возможности охлаждения активной среды с большой плотностью активатора путем прокачки и отсутствия внутренних деформаций и термического напряжения, которые возникают при большой энергии накачки в твердотельных активных элементах. Наиболее исследованы неорганические лазерные жидкости (НЛЖ) на основе оксихлорида фосфора (POCl_3), активированные ионами Nd^{3+} , которые обладают широкими полосами поглощения в видимой и ближней ИК области спектра. Мощные низкороговые лазерные системы с накачкой газоразрядными лампами были изготовлены при использовании в качестве активной среды НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ за рубежом и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ в России [1], получена и надежно зарегистрирована инверсная заселенность верхнего лазерного уровня Nd^{3+} при прямой ядерной накачке систем $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-BCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ на импульсном реакторе БАРС-6 [2].

Если в лазерно-активную жидкость ввести делящееся вещество, например ^{235}U , то можно осуществить прямую ядерную накачку, преобразовать энергию деления в оптическое и лазерное излучение и создать мощные и высокоэнергетичные источники лазерного излучения. Первые такие урансодержащие НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ были созданы, и их лазерные свойства были исследованы при оптическом возбуждении и при облучении на импульсном реакторе БАРС-6 (см., например, работы [2, 3]).

Оксихлорид фосфора – токсичное и агрессивное вещество. НЛЖ на основе тионилхлорида (SOCl_2) и сульфурилхлорида (SO_2Cl_2) менее токсичны и, кроме

того, при прочих равных условиях обладают значительно меньшей вязкостью и существенно меньшей чувствительностью к следам влаги, что важно для мощных прокачных лазерных систем. Создать урансодержащие НЛЖ на основе SOCl_2 и SO_2Cl_2 и исследовать их лазерные свойства представлялось важным для разработки лазеров с прямой ядерной накачкой. НЛЖ на основе SOCl_2 имеют ряд достоинств [4]. Они сохраняют неизменными свои люминесцентные и генерационные свойства при очень высокой – до 3 моль/л – концентрации Nd^{3+} при отсутствии полимеризации; максимальная растворимость UO_2Cl_2 в смеси $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$ составила 0.57 моль/л при содержании GaCl_3 50 мол% [4]. В то же время сера в SOCl_2 находится в промежуточном состоянии окисления (+4). Поэтому в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ уранил интенсивно восстанавливался до U(IV), концентрация U(IV) возрастала пропорционально концентрации UO_2^{2+} , и в результате резко уменьшались время затухания и интенсивность люминесценции Nd^{3+} [5].

При введении UO_2Cl_2 в НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ люминесцентные и генерационные характеристики не ухудшались [6, 7]. При этом в спектре возбуждения Nd^{3+} полоса поглощения UO_2^{2+} в области 350–450 нм не наблюдалась, что свидетельствует об отсутствии межйонных взаимодействий между Nd^{3+} и UO_2^{2+} [7]. При синтезе и хранении НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ U(IV) не зарегистрировали [8].

В настоящей работе исследовано влияние уранила на генерационные характеристики НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ в одинаковых условиях эксперимента при накачке светом разного спектрального состава.

Экспериментальная часть

НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ готовили по известной технологии соответственно путем растворения $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и совместного растворения $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в матрице $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ [9]. НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ были приготовлены в РГПУ им. А. И. Герцена сольвотермальным способом из безводных NdCl_3 и UO_2Cl_2 [8].

Для проведения генерационных экспериментов НЛЖ заливали в цельнопаянные кварцевые кюветы с плоскопараллельными торцевыми окнами (длина $l = 350$ мм, внутренний диаметр 7.5 мм). Часть растворов отбирали в специальные спектрометрические кюветы $l \approx 10$ мм для измерений спектрально-люминесцентных характеристик. Кюветы запаивали для исключения контакта НЛЖ с атмосферой.

Исследование генерационных свойств НЛЖ проводили на установке с запасенной энергией до 3 кДж. В системе накачки использовали коаксиальную ксеноновую лампу «Солигорск» с длительностью импульса накачки 150 мкс и КПД преобразования электрической энергии в световую около 30%.

Для охлаждения лампы накачки и лазерной кюветы, а также для фильтрации УФ с целью уменьшения неэффективного нагрева лазерной среды из-за поглощения УФ матрицей генерационную кювету с НЛЖ окружали светофильтром: хроматным (1%-ный водный раствор K_2CrO_4) либо нитритным (10%-ный водный раствор NaNO_2). Поскольку длина лампы накачки была 200 мм, то активная часть кюветы составляла 200 мм.

Плоскопараллельный резонатор длиной 500 мм состоял из двух зеркал с коэффициентами отражения 99.8 и 56% на длине волны генерации Nd^{3+} . Между зеркалами резонатора помещали квантрон с лазерной кюветой. Энергию лазерного излучения регистрировали калориметром ИМО-2Н. Временные характеристики импульсов генерации и накачки измеряли фотодиодами, сигналы с которых подавали на входные каналы двухканального запоминающего осциллографа. Для выделения излучения с $\lambda > 1$ мкм устанавливали светофильтры ИКС-1 перед ИМО-2Н и фотодетектором, регистрирующим лазерное излучение. Свет от лампы накачки с областью пропускания $400 \leq \lambda \leq 700$ нм выделяли с помощью специального термофильтра, установленного перед вторым фотодетектором.

Для измерения линейного коэффициента неактивных потерь μ_{in} в НЛЖ использовали неодимовый лазер на фосфатном стекле ($\lambda_g = 1054$ нм). Кювету с НЛЖ помещали между лазером и измерителем энергии и поочередно регистрировали энергию без кюве-

ты и энергию лазерного излучения, прошедшего через кювету с исследуемой НЛЖ.

Значение μ_{in} определяли в соответствии с выражением

$$\mu_{\text{in}} = l^{-1} \ln [E_1 / (0.96E_0)],$$

где E_0 и E_1 – энергия лазерного излучения без кюветы и с кюветой; l – длина кюветы; 0.96 – коэффициент, учитывающий френелевские потери излучения на торцах кюветы. Одновременно с измерением энергии регистрировали амплитуду и форму импульсов лазерного излучения на входе и на выходе из кюветы с НЛЖ, что повысило точность измерения μ_{in} .

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на двухлучевом спектрофотометре СФ-20, работающем в режиме on-line с персональным компьютером. Спектры возбуждения измеряли на спектрофлуориметре на основе установки СДЛ-2. Время жизни люминесценции τ Nd^{3+} измеряли на τ -метре с использованием импульсной ксеноновой лампы ИСШ-400 с $\tau_{\text{imp}} \leq 5$ мкс, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62, работающего в интегральном режиме, и запоминающего осциллографа TDS 1012 Tektronix.

Результаты и обсуждение

Генерационные испытания проводили на образцах НЛЖ на основе POCl_3 и SO_2Cl_2 , активированных только Nd^{3+} и соактивированных Nd^{3+} и UO_2^{2+} (см. таблицу).

На рис. 1 приведены зависимости энергии лазерного излучения E_g НЛЖ на основе POCl_3 от энергии накачки E_p с охлаждающим хроматным светофильтром (область пропускания света $\lambda \geq 500$ нм). Удельная энергия лазерного излучения E_g обеих НЛЖ была практически пропорциональна удельной энергии накачки при $E_p = 75\text{--}180$ Дж/см³. Более высокий КПД в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ без урана объясняется более высоким качеством активной среды: большим τ Nd^{3+} и меньшим μ_{in} . Формы генерационных импульсов для обеих НЛЖ были подобны, а длительность импульсов почти не зависела от удельной энергии накачки в исследованном диапазоне, что указывало на отсутствие влияния термооптических эффектов на лазерные свойства среды.

Основные характеристики НЛЖ

НЛЖ	[Nd ³⁺], моль/л	[UO ₂ ²⁺], моль/л	τ , мкс	$\mu_{\text{in}} \cdot 10^3$, см ⁻¹
$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$	0.15	–	250	2.0 ± 0.2
$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$	0.15	0.06	150	4.0 ± 0.5
$\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Nd}^{3+}$	0.12	–	240	3.0 ± 0.5
$\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$	0.07	0.07	180	3.0 ± 0.5

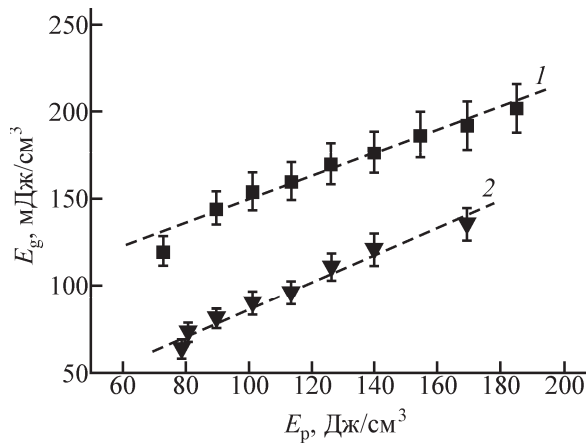


Рис. 1. Зависимости удельной энергии генерации от удельной энергии накачки НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ (1) и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ (2).

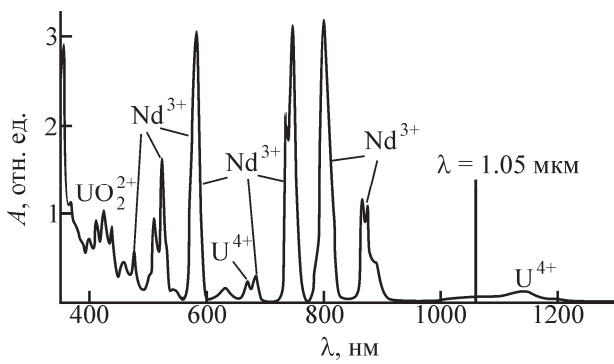


Рис. 2. Полосы поглощения Nd^{3+} , UO_2^{2+} и U^{4+} в растворителе $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$.

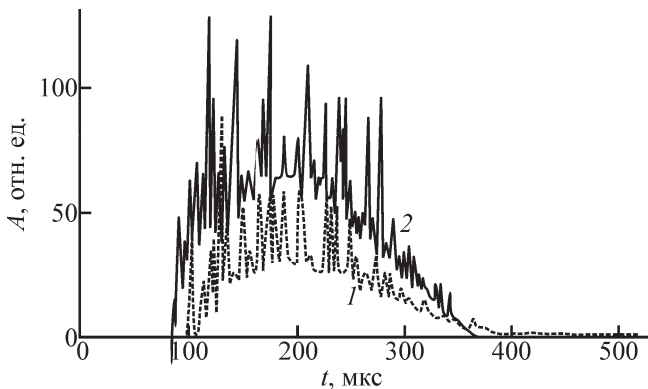


Рис. 3. Осциллограммы импульсов генерации Nd^{3+} в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$; охлаждающий светофильтр – 1%-ный водный раствор K_2CrO_4 , $\lambda \geq 500$ нм (1) и 10%-ный водный раствор NaNO_2 , $\lambda \geq 400$ нм (2).

Для исследования влияния возбужденного уранила на генерационные свойства НЛЖ хроматный светофильтр заменили на нитритный с областью пропускания света $\lambda \geq 400$ нм. Полоса поглощения UO_2^{2+} находится в области $\lambda = 400\text{--}500$ нм (рис. 2) [9], и при работе с нитритным светофильтром возбуждаются не только ионы Nd^{3+} , но и UO_2^{2+} .

В первом же эксперименте с нитритным свето-

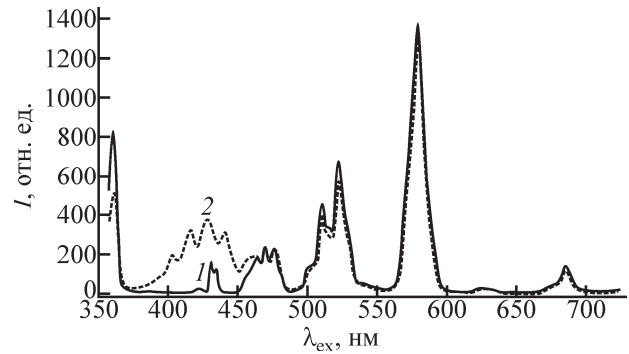


Рис. 4. Спектры возбуждения Nd^{3+} в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ (1) и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ (2); $\lambda_{\text{рег}} = 1052$ нм.

фильтром энергия лазерного излучения НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ увеличилась на ~40% в сравнении с экспериментами с хроматным светофильтром. На рис. 3 приведены генерационные импульсы НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ с разными охлаждающими светофильтрами и с одинаковой энергией накачки. Видно, что при одновременном возбуждении Nd^{3+} и UO_2^{2+} снижается порог лазерной генерации и существенно возрастает амплитуда генерационного импульса. По-видимому, в этом случае энергия лазерного излучения увеличивается благодаря сенсбилизации Nd^{3+} уранилом. На рис. 4 представлен спектр возбуждения Nd^{3+} в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$, на котором наряду с полосами поглощения Nd^{3+} четко проявляется полоса поглощения UO_2^{2+} . Перенос энергии возбуждения $\text{UO}_2^{2+*} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ в растворах $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ связывают с образованием гетерокомплексов, которые содержат одновременно UO_2^{2+} и Nd^{3+} [10–13].

При последующих экспериментах с нитритным светофильтром энергия генерации лазера на $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ постепенно снижалась, при этом форма и длительность генерационных импульсов практически не изменялись. Эти результаты указывают на ухудшение лазерных свойств уранилсодержащей жидкости при одновременном фотовозбуждении UO_2^{2+} и Nd^{3+} . Действительно, до и после генерационных экспериментов с хроматным светофильтром коэффициент неактивных потерь $\mu_{\text{ин}}$ оставался постоянным, тогда как при работе с нитритным светофильтром неактивные потери НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ постепенно возрастали. Увеличение $\mu_{\text{ин}}$ приводило к росту пороговой энергии накачки и снижению выходной энергии генерации. Очевидной причиной увеличения $\mu_{\text{ин}}$ служит фотовосстановление UO_2^{2+} и накопление U^{4+} , который поглощает оптическое излучение на длине волны лазерной генерации Nd^{3+} $\lambda_{\text{г}} = 1.05$ мкм (рис. 2). Полученные результаты подтверждают и объясняют экспериментальные данные, полученные при изучении генерационных свойств НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ с нитритным светофильтром в работе [14].

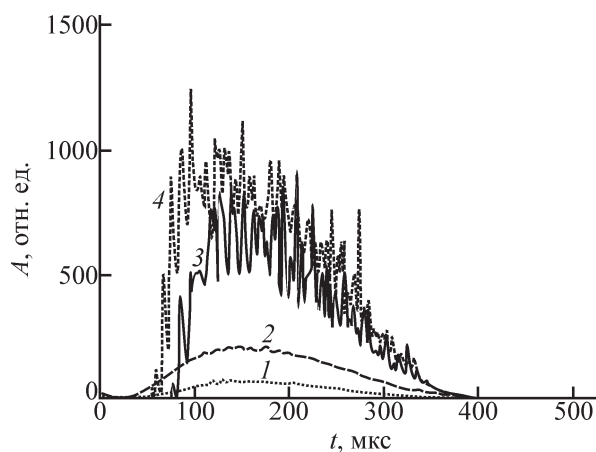


Рис. 5. Осциллограммы импульсов накачки (1, 2) и генерации (3, 4) Nd^{3+} в НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$; $E_p = 78$ (1, 3) и 154 Дж/см^3 (2, 4).

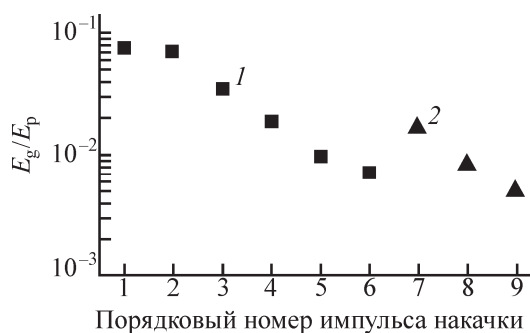


Рис. 6. Зависимость энергии генерации лазерного излучения лазера на НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ с нитритным светофильтром от порядкового номера импульса накачки: испытания в течение первых суток (1) и через 40 ч (2).

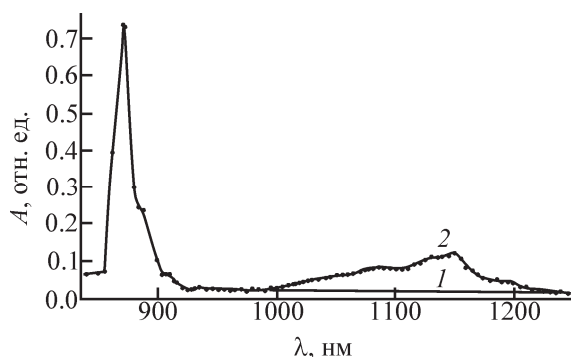


Рис. 7. Спектр поглощения $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ до (1) и после (2) генерационных испытаний с нитритным светофильтром.

Периодические измерения неактивных потерь в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ после завершения генерационных испытаний показали, что μ_{in} практически не изменялся и оставался на уровне $1.7 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, с течением времени нарабатанный U(IV) не окисляется и характеристики НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ в процессе генерационных экспериментов с нитритным светофильтром ухудшаются необратимо.

Интересными оказались результаты генерационных испытаний НЛЖ на основе сульфурилхлорида. При работе с хроматным светофильтром для НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ зависимости энергии лазерного излучения от энергии накачки в области $70 \leq E_p \leq 160 \text{ Дж/см}^3$ имели линейный характер, как и для НЛЖ на основе POCl_3 . Представленные на рис. 5 осциллограммы импульсов свободной генерации лазера на $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ показывают, что в данных условиях срыв генерации отсутствует по крайней мере до $E_p = 154 \text{ Дж/см}^3$.

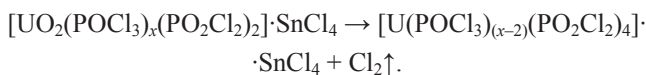
Из анализа генерационных экспериментов с НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ с нитритным светофильтром было установлено, что при одной и той же энергии накачки форма генерационных импульсов менялась несущественно, а энергия лазерного излучения и амплитуда лазерного импульса с каждым последующим импульсом накачки резко уменьшались. На рис. 6 приведена зависимость выходной энергии лазерного излучения $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ от порядкового номера импульса накачки. Экспоненциальное уменьшение E_g , наиболее вероятно, связано с появлением и накоплением U(IV), причем скорость фотовосстановления UO_2^{2+} оказалась неожиданно очень высокой: после первого цикла из шести генерационных импульсов неактивные потери в НЛЖ увеличились от $3.0 \cdot 10^{-3}$ до $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Перед началом второй серии импульсов после 40 ч перерыва было обнаружено, что μ_{in} уменьшился до $9.0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. После трех генерационных импульсов неактивные потери снова увеличились до $\mu_{in} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

До и после генерационных экспериментов с нитритным светофильтром были измерены ЭСП НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$. Если до облучения светом с $\lambda \geq 400 \text{ нм}$ U(IV) в ЭСП не обнаружили, то после фотооблучения в области длины волны лазерной генерации Nd^{3+} зарегистрировали полосу поглощения U(IV) (рис. 7), накопление которого, очевидно, и привело к росту неактивных потерь и снижению энергии лазера на НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$. Здесь следует добавить, что для НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ коэффициент неактивных потерь не изменялся и не зависел ни от количества генерационных экспериментов, ни от типа охлаждающего светофильтра.

После прекращения генерационных экспериментов кювету с НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ хранили в темноте. Периодические измерения коэффициента неактивных потерь показали, что значение μ_{in} с течением времени уменьшается. Уменьшение μ_{in} до первоначального значения и полное восстановление генерационных свойств НЛЖ произошло через ~ 200 ч после окончания генерационных экспериментов. Учитывая отсутствие межонных взаимодействий

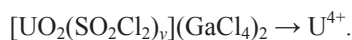
вий между Nd^{3+} и UO_2^{2+} в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ [7], оценили наблюдаемую константу скорости реакции обратного окисления U(IV) при комнатной температуре: $k_1[\text{UO}_2^{2+}] \approx 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Различие в протекании фотовосстановления уранила в разных НЛЖ можно объяснить следующим образом. Наиболее устойчивым состоянием окисления урана считается U(VI) [15]. Существенных химических изменений в водных растворах солей уранила, которые не содержат восстановителей, не наблюдали даже при фотооблучении [16]. В результате синтеза НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ образуются дихлорфосфатные гетерокомплексы мостикового O-P-O-типа, которые одновременно содержат UO_2^{2+} и Nd^{3+} , а также координированные к ним молекулы POCl_3 . При облучении растворов светом в полосу поглощения UO_2^{2+} электроны с орбиталей POCl_3 переходят на орбитали фотовозбужденного уранила (UO_2^{2+})* и образуются дихлорфосфатные комплексы U(IV) и газообразный хлор [17]



В общем случае образование U(IV) из U(VI) является обратимым процессом. Однако в урансодержащих растворах $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ равновесие смещается в сторону накопления U(IV), так как U^{4+} образует устойчивые комплексы с дихлорфосфат-ионами, причем в системе $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ образуются значительно более прочные комплексные структуры U(IV), чем в системе $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}$ [9].

При синтезе НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ в результате сольватации формируются аддукты, в которых Nd^{3+} и UO_2^{2+} изолированы друг от друга. При фотовозбуждении UO_2^{2+} , по-видимому, происходит внутрикомплексный перенос заряда за счет перехода электронов с орбиталей лиганда на орбитали UO_2^{2+} и образование U(IV)



Судьбу «илового» кислорода UO_2^{2+} можно только предполагать, наиболее вероятно образование пиросульфурилхлорида $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ или же кислородсодержащих соединений хлора. В любом случае в отсутствие оптической накачки образовавшийся U(IV) в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ в герметично запаянных лазерных кюветах в закрытой системе переходил в состояние окисления U(VI): $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$.

Ранее подобное обратимое восстановление UO_2^{2+} было отмечено только в растворе $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$, приготовленном из $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: при облучении закрытой кюветы с раствором $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$ светом ксеноновой лампы происходи-

ло накопление U(IV), который практически полностью исчезал через несколько дней после снятия облучения [17]. Следует отметить, что SbCl_5 – сильный акцептор хлорид-ионов, и в отличие от других кислот Льюиса MCl_x координация хлора с сурьмой приводит к большей стабильности комплексных частиц, чем координация с кислородом [18].

Таким образом, при возбуждении светом в полосу поглощения UO_2^{2+} в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ происходит восстановление UO_2^{2+} и накопление U(IV). Однако если в НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ наблюдали только образование U(IV), то в НЛЖ $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ с течением времени в отсутствие облучения происходит обратное окисление U(IV) до UO_2^{2+} и восстановление генерационных свойств НЛЖ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (проект N 19-43-400004).

Список литературы

- [1] Аникиев Ю. Г., Жаботинский М. Е., Кравченко В. Б. Лазеры на неорганических жидкостях. М.: Наука, 1986. 248 с.
- [2] Серегина Е. А., Добровольский А. Ф., Кабаков Д. В. и др. // Квант. электроника. 2009. Т. 39, N 8. С. 705–713.
- [3] Добровольский А. Ф., Кабаков Д. В., Серегина Е. А. и др. // Квант. электроника. 2009. Т. 39, N 2. С. 139–142.
- [4] Батяев И. М., Кабацкий Ю. А., Соклакова Н. А. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 2. С. 67–71.
- [5] Серегина Е. А., Дьяченко П. П., Калинин В. В. и др. Спектрально-люминесцентные свойства неорганической жидкости на основе хлористого тионила, активированного неодимом в присутствии уранила, при возбуждении продуктами ядерных реакций: Препринт ФЭИ N 2084. Обнинск, 1990. 12 с.
- [6] Батяев И. М., Кабацкий Ю. А., Морев С. Ю. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 17. С. 82–84.
- [7] Батяев И. М., Кабацкий Ю. А., Морев С. Ю. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72, N 6. С. 1489–1493.
- [8] Батяев И. М., Морев С. Ю. // ЖПХ. 1994. Т. 67, N 9. С. 1509–1513.
- [9] Тихонов Г. В., Серегина Е. А. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 4. С. 308–312.
- [10] Серегина Е. А., Тихонов Г. В. // Хим. физика. 1996. Т. 15, N 8. С. 116–119.
- [11] Новодережкина Т. Л., Борина А. Ф., Серегина Е. А., Куликовский Б. Н. // Координац. химия. 1996. Т. 29, N 10. С. 797–801.
- [12] Новодережкина Т. Л., Серегина Е. А., Борина А. Ф., Куликовский Б. Н. // ЖНХ. 1998. Т. 43, N 2. С. 314–319.
- [13] Серегина Е. А., Борина А. Ф., Новодережкина Т. Л., Куликовский Б. Н. // ЖНХ. 1999. Т. 44, N 7. С. 1201–1207.
- [14] Дьяченко П. П., Калинин В. В., Серегина Е. А. и др. // Неорг. материалы. 1992. Т. 28, N 4. С. 905–907.
- [15] Нефедов В. Д., Текстер Е. Н., Торопова М. А. Радиохимия: Учеб. пособие для вузов. М.: ВШ, 1987. 272 с.
- [16] Юсов А. Б., Шилов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. N 12. С. 1957–1984.
- [17] Тихонов Г. В. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 3. С. 198–202.
- [18] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах: Пер. с нем. М.: Мир, 1971. 220 с.