

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.34:539.1

Ш.Ш. Набиев, Ю.Н. Пономарев

### СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИСТАНЦИОННОГО ЛАЗЕРНОГО КОНТРОЛЯ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСОВ НА ОБЪЕКТАХ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Рассмотрены основные стадии ядерного топливного цикла (ЯТЦ), приведен краткий перечень радиоактивных и токсичных соединений, которые могут входить в состав аварийного выброса на каждом из этапов ЯТЦ. Изучены колебательные спектры фторидов и оксифторидов урана и элементов подгруппы хрома в различных агрегатных состояниях. Проанализированы основные химические процессы с участием фторидов и оксифторидов урана в атмосфере, а также влияние этих процессов на колебательные спектры указанных соединений.

Показано, что в результате взаимодействия молекул HF и H<sub>2</sub>O образуется структурно нежесткий молекулярный комплекс с общей формулой (HF)<sub>n</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> ( $n, m \geq 2$ ), характеризующийся несколькими типами движений большой амплитуды, спектр которого может заметно отличаться от спектров чистых HF и H<sub>2</sub>O, а также от спектров известного комплекса HF · H<sub>2</sub>O.

Задачи оперативного контроля за газовыми и аэрозольными выбросами объектов атомной промышленности приобретают всевозрастающее значение в связи с усложнением экологической обстановки вокруг ядерных объектов и вполне оправданным ростом озабоченности населения в отношении неблагоприятных воздействий этих объектов на окружающую среду. В первую очередь речь идет о возможных последствиях аварийных ситуаций на производствах ядерного топливного цикла (ЯТЦ), связанных с выбросами не только радиоактивных веществ [1], но и различных токсичных соединений [2].

Для оперативного получения достоверных сведений о концентрации и химическом (молекулярном) составе выбросов в реальном масштабе времени наиболее перспективным в настоящее время является использование методов дистанционного лазерного зондирования [3], требующих, в свою очередь, детальной информации о колебательных спектрах радиоактивных и токсичных компонентов выброса в условиях их активного взаимодействия с парами воды и некоторыми атмосферными газами.

В настоящей статье на предмет возможных аварийных ситуаций рассмотрены основные стадии ЯТЦ, исследованы ИК-спектры фторидов (MF<sub>4</sub> и MF<sub>6</sub>) и оксифторидов (MOF<sub>4</sub> и MO<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) урана и элементов подгруппы хрома в газовой фазе ( $T = 293$  К), твердом состоянии ( $T = 150 - 293$  К), в условиях матричной изоляции ( $T = 10 - 20$  К) и растворах сжиженных Kr и Xe ( $T = 120 - 200$  К). Особое внимание уделено возможным трансформациям колебательных спектров этих молекул за счет образования устойчивых молекулярных комплексов и гидратов при взаимодействии с атмосферной влагой, а также спектрам продуктов их гидролиза.

ЯТЦ обычно включает в себя следующие основные этапы: гидрометаллургическое производство и

аффинаж (очистка) первичного ядерного топлива, производство UF<sub>4</sub> и UF<sub>6</sub>, изотопное обогащение урана, производство тепловыделяющих элементов, радиохимическое производство. Проведенный анализ показал, что аварийные ситуации могут иметь место практически на всех стадиях ЯТЦ.

На стадии переработки урановой руды с использованием закисления и последующего кислотного или карбонатного выщелачивания к ним можно отнести возможные выбросы таких материалов, как серноокислые или фосфорно-серноокислые растворы урана и сопровождающих его компонентов первичного сырья.

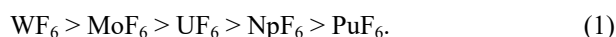
При аффинаже урана возможны выбросы органических экстрагентов (алкилфосфорная кислота, амины, тяжелые углеводороды, такие как керосин или додекан и т.д.), а также азотнокислых растворов, содержащих уран, плутоний, некоторые другие актиниды и продукты деления.

На следующих стадиях ЯТЦ возможны аварийные выбросы тетрафторида и гексафторида урана, высокотоксичной фтористо-водородной кислоты, летучих фторидов элементов подгруппы хрома, содержащихся в отходящих газах, азотной кислоты, газообразных продуктов деления (окись рутения, тритий, <sup>131</sup>I, <sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xe и др.), компонентов боросиликатных и фосфатных стекол, используемых для витрификации высокоактивных ядерных отходов, и т.д. Причем это далеко не полный перечень соединений, которые могут входить в состав аварийного выброса на производствах ЯТЦ. Здесь следует отметить, что в связи с необходимостью осуществления мер по утилизации оружейного плутония, высвобождающегося в результате сокращения стратегических наступательных вооружений, необходимо также учитывать возможности аварийных ситуаций при производстве смешанного оксидного топлива (МОХ-

топлива), характеризующегося повышенным содержанием  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  и других изотопов трансплутониевых элементов.

Очевидно, что значительно более высокая (по сравнению с топливом из  $\text{UO}_2$ ) концентрация  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$  в МОХ-топливе обуславливает и значительно более высокий уровень радиационной опасности, вследствие чего проведение технологических операций даже с «чистым», т.е. свободным от осколочной активности плутонием, требует специальных мер по дистанционному обслуживанию и контролю.

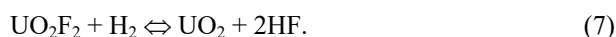
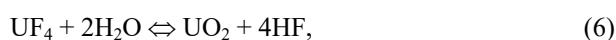
Одним из опасных компонентов аварийных выбросов на объектах ЯТЦ является летучий  $\text{UF}_6$ , представляющий собой наиболее химически активное соединение из всех известных фторсодержащих соединений урана. По своей реакционной способности  $\text{UF}_6$  занимает промежуточное положение в ряду гексафторидов актинидов и элементов подгруппы хрома [4]:



В случае аварийного выброса гексафторид урана активно взаимодействует с атмосферной влагой, в результате чего образуются  $\text{UO}_2\text{F}_2$  и диспропорционирующий до уранил-фторида  $\text{UOF}_4$ . Процесс гидролиза гексафторида урана можно выразить следующими уравнениями:



При взаимодействии  $\text{UF}_6$  или  $\text{UO}_2\text{F}_2$  с атмосферным водородом может происходить восстановление гексафторида урана до нелетучего тетрафторида урана с дальнейшим гидролизом, а также восстановление диоксидфторида урана до нелетучей двуокиси урана:



Согласно данным [5] реакции (2) и (5) экзотермичны и могут протекать (особенно при достаточно высоких температурах) со значительным уменьшением величины энергии Гиббса. Отличительной особенностью гидролиза  $\text{UF}_6$  является тот факт, что в нем принимают участие ковалентные ( $\text{UF}_6$ ) и ионные ( $\text{UF}_4$  или  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ) фториды и оксифториды урана, а процесс гидролиза включает в себя как гомогенные (2) и (5), так и гетерогенные (6) и (7) стадии. Это довольно сильно усложняет аппаратное оформление и проведение специальных спектроскопических экспериментов в условиях, имитирующих атмосферные. Кроме атмосферной влаги гексафторид урана может

вступать в реакции с газообразными компонентами аварийного выброса и некоторыми атмосферными газами, такими как органические соединения, углеводороды, амины, углекислый газ и др., в результате которых образуются  $\text{NH}_4\text{UF}_5$ , фторид аммония, карбонилфториды, HF и др.

Учитывая, что наиболее опасными компонентами аварийных выбросов на объектах ЯТЦ могут быть тетрафторид и гексафторид урана, а основными продуктами их гидролиза в условиях атмосферы являются окситетрафторид и диоксидфторид урана, рассмотрим более подробно колебательные спектры молекул  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UOF}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , а также спектры изоэлектронных фторидов и оксидифторидов элементов подгруппы хрома  $\text{MF}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{MOF}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{UO}_2\text{F}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) в различных агрегатных состояниях.

Данные о параметрах колебательных полос в ИК-спектрах  $\text{UF}_6$  природного состава в газовой фазе и растворе сжиженного Xe (преимущества криоспектроскопической методики перед ИК-спектроскопией газов хорошо известны [6, 7]) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), полуширины ( $\Gamma$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интегральные коэффициенты поглощения ( $A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) колебательных полос  $^{238}\text{UF}_6$

Газ	Раствор в LXe		A	Интерпретация
	$\nu$	$\Gamma_{\text{эксп}}$		
627,2	618,3	1,8±0,2	440	$\nu_3(F_{1u})$
822,0	816,0	3,0±0,5	0,23	$\nu_3+\nu_5(F_{1u}+F_{2u}+A_{2u}+E_u)$
1158,1	1144,4	4,7±0,5	0,96	$\nu_2+\nu_3(F_{1u}+F_{2u})$
1292,1	1281,0	3,0±0,5	0,76	$\nu_1+\nu_3(F_{1u})$
1688,5	1671,0	5,0±1,0	0,022	$2\nu_2+\nu_3(F_{1u}+F_{2u})$
1823,0	1806,9	4,0±1,0	0,008	$\nu_1+\nu_2+\nu_3(F_{1u}+F_{2u})$
1871,5	1849,0	13,0±2,0	0,01	$3\nu_3(2F_{1u})$

Проведенные оценки интегрального коэффициента поглощения молекулы  $\text{UF}_6$ , помещенной в среду жидкого ксенона, показали, что полученная нами величина  $A = 440 \pm 60 \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для полосы антисимметричного валентного колебания  $\nu_3(F_{1u})$  хорошо согласуется с данными [8], полученными из ИК-спектров газообразного  $\text{UF}_6$ , зарегистрированных с использованием диодного лазера ( $\Delta\nu = 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) и многопроходной кюветы с  $L = 80\text{--}400 \text{ м}$  при давлении паров  $\text{UF}_6$   $P = 10^{-1}\text{--}10^{-3}$  Торр. Величины  $A$  для полос переходов второго порядка с участием кванта  $\nu_3$  лежат в пределах  $(1\text{--}0,2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а та же величина для полос переходов третьего порядка – в пределах  $(0,02\text{--}0,01) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [9].

Для определения характера межмолекулярных взаимодействий  $\text{UF}_6$  в криогенном растворе нами были получены корреляционные зависимости полуширин полос ИК-поглощения  $\text{SF}_6$  и  $\text{UF}_6$  от соответствующих нормированных вторых моментов  $M_2$ . При этом предполагалось, что величина  $\Gamma$  определяется только двумя независимыми механиз-

мами уширения – колебательной дефазировкой и вращательной диффузией, а также пренебрегалось зависимостью  $\Gamma$  от колебательных квантовых чисел. При таких допущениях корреляционная зависимость  $\Gamma$  от  $M_2$  должна быть линейной, поскольку величина времени корреляции углового момента для всех колебательных полос  $SF_6$  и  $UF_6$  должна быть одинаковой.

Необходимо отметить, что соответствующие линейные зависимости экспериментально наблюдаемых  $\Gamma$  от рассчитанных  $M_2$  проводилась через точки, которые отвечают переходам в наименее расщепленные колебательно-вращательные состояния, так как при наличии групп близко расположенных уровней характер зависимости может отклоняться от линейной вследствие увеличения скорости колебательной релаксации. Кроме того, для сферических волчков достаточно строго прямую можно провести только через три точки:  $\nu_3(F_{1u})$ ,  $\nu_4(F_{1u})$  и  $\nu_5 + \nu_6 (F_{2u})$ , поскольку полосы только этих колебательно-вращательных состояний не возмущены за счет кориолисова взаимодействия [9, 10].

Сравнительный анализ полученных корреляционных зависимостей показал, что амплитуда изменения  $M_2$  в пределах  $\nu_3 - (\nu_5 + \nu_6)$  для  $UF_6$  почти на порядок меньше, чем соответствующая величина для  $SF_6$ . Этот факт наряду с обнаруженным ранее [11] существенным расхождением между рас-

четными и экспериментально полученными значениями  $\Gamma$  полос поглощения  $UF_6$  свидетельствует о том, что при формировании контуров полос  $UF_6$ , в отличие от его изоэлектронного аналога  $SF_6$ , существенный вклад наряду с вращательной диффузией вносит процесс колебательной дефазировки.

Поскольку спектроскопические данные, полученные из криоспектров, в отличие от других методик (например, матричной изоляции) схожи с данными по газовой фазе [6], то следует ожидать, что механизмы формирования контуров колебательных полос в спектрах гексафторида урана в условиях атмосферы будут такими же, как и в условиях криогенного раствора [12].

Данные о параметрах колебательных полос в ИК-спектрах  $MoF_6$  и  $WF_6$  в газовой фазе и растворе сжиженного  $Kr$  представлены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что полуширины контуров полос  $MoF_6$  и  $WF_6$  существенно различаются. Указанный факт связан главным образом с суперпозицией контуров полос изотопических модификаций этих молекул. Анализ корреляционных зависимостей показал, что амплитуда изменения  $M_2$  в пределах  $\nu_3 - (\nu_5 + \nu_6)$  для  $MoF_6$  и  $WF_6$  мало отличается от таковой для  $UF_6$ . Это свидетельствует о том, что, как и в случае  $UF_6$ , при формировании контуров полос  $MoF_6$  и  $WF_6$  заметный вклад может вносить процесс сбоя фазы колебаний.

Таблица 2

Частоты ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) и полуширины ( $\Gamma$ ,  $cm^{-1}$ ) колебательных полос  $MoF_6$  и  $WF_6$  естественного изотопного состава

$MoF_6$			$WF_6$			Интерпретация
Газ	Раствор в LKr		Газ	Раствор в LKr		
$\nu$	$\nu$	$\Gamma_{эксп}$	$\nu$	$\nu$	$\Gamma_{эксп}$	
743,1	735,0	$8,0 \pm 0,3$	713,0	707,2	$1,8 \pm 0,2$	$\nu_3(F_{1u})$
1052,9	1044,5	$10,5 \pm 0,5$	1028,3	1020,7	$3,7 \pm 0,5$	$\nu_3 + \nu_5 (F_{1u} + F_{2u} + A_{2u} + E_u)$
1389,0	1381,6	$9,1 \pm 0,5$	1387,0	1380,4	$3,3 \pm 0,5$	$\nu_2 + \nu_3 (F_{1u} + F_{2u})$
1480,8	1473,1	$6,2 \pm 0,5$	1483,1	1475,6	$3,4 \pm 0,5$	$\nu_1 + \nu_3(F_{1u})$
–	2025,4	$12,3 \pm 1,0$	–	2051,3	$6,4 \pm 1,0$	$2\nu_2 + \nu_3 (F_{1u} + F_{2u})$
–	2122,2	$11,5 \pm 1,0$	–	–	–	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 (F_{1u} + F_{2u})$
–	2217,5	$14,6 \pm 2,0$	–	2107,3	$12,2 \pm 2,0$	$3\nu_3 (2F_{1u})$

Таблица 3

Частоты ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) колебательных полос  $MOF_4$  и ( $M = Cr, Mo, W, U$ ) и  $MO_2F_2$  ( $M = Cr, Mo, U$ ) естественного изотопного состава

Молекула	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$
$CrOF_4^*$	1026	721	263	631	292	327	778	319	237
$WOF_4$	1056	732	249	633	328	290	699	301	231
$MoOF_4$	1046	715	262	–	–	–	721	292	236
$UOF_4$	891	661	117	559	276	149	646	201	–
$CrO_2F_2^{**}$	1006	727	364	209	259	1017	275	788	305
$MoO_2F_4$	988	692	366	191	–	1009	–	711	274
$UO_2F_2^{***}$	868	631	146	–	234	1001	–	–	261

\*Для молекул  $MOF_4(C_{4v}) \Gamma_{vib} = 3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$ .

\*\*Для молекул  $MO_2F_2(C_{2v}) \Gamma_{vib} = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ .

\*\*\*Получен ИК-спектр твердого образца при  $T = 160$  К.

В табл. 3 приведены значения частот основных колебаний  $UOF_4$  и  $UO_2F_2$ , а также оксифторидов не-

которых металлов группы хрома, полученные в основном с использованием техники высокотемпера-

турной ИК-спектроскопии и матричной изоляции. Применение именно этих спектроскопических методик связано с тем, что при повышении температуры оксифториды переходных металлов испаряются в виде мономерных молекул, тогда как при обычных условиях эти соединения существуют (кроме  $\text{UOF}_4$ ) в виде твердых кристаллогидратов [13]. Согласно масс-спектрометрическим данным [14] при давлениях  $\geq 1$  Торр некоторые оксифториды этих металлов полимеризуются, а результаты тензометрических исследований указывают на то, что большинство оксифторидов переходных металлов в газовой фазе частично разлагаются и диспропорционируют.

Следует отметить, что отнесение частот в колебательных спектрах оксифторидов элементов группы хрома в достаточной степени затруднено из-за сильного перекрывания полос [13]. Поэтому при отнесении частот приходится проводить дополнительные расчеты контуров ряда полос (например, полос, отвечающих колебаниям связей металл-кислород и др.), что не позволяет достаточно корректно оценить интегральные коэффициенты поглощения.

Колебательные спектры тетрафторидов переходных металлов, в том числе  $\text{UF}_4$ , на сегодняшний день получены только в условиях изоляции этих молекул в низкотемпературных матрицах [13, 15]. Указанное обстоятельство связано с тем, что практически все галогениды четырехвалентных металлов, в отличие от оксигалогенидов, являются труднолетучими, а при высоких температурах испаряются в виде мономерных тетраэдрических молекул симметрии  $T_d$ . В твердом состоянии эти соединения существуют как в виде полимеров, так и в виде кристаллогидратов [13]. В колебательном спектре матрично-изолированных молекул  $\text{UF}_4$  наблюдаются две полосы с максимумами при  $597$  и  $532 \text{ см}^{-1}$  [13, 15], отнесенные соответственно к полностью симметричному и антисимметричному валентным колебаниям  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(F_{1u})$  тетраэдрической конфигурации.

Следует отметить, что, к сожалению, даже в последних версиях спектроскопических баз данных (NITRAN-96, GEISA и др.) практически полностью отсутствуют сведения о перечисленных выше радиоактивных соединениях. Поэтому при анализе имеющихся в настоящее время данных по колебательным спектрам фторидов и оксифторидов урана в перспективе их использования в задачах дистанционного лазерного зондирования радиоактивных и токсичных компонентов выбросов при аварийных ситуациях на объектах ЯТЦ необходимо учитывать целый ряд факторов. Соединения  $\text{UOF}_4$  и  $\text{UF}_4$  могут образовывать по две полиморфные модификации, а для  $\text{UF}_4$  и  $\text{UO}_2\text{F}_2$  свойственно образование нескольких кристаллогидратов.

Проведенный нами детальный анализ имеющихся на сегодняшний день малочисленных, а иногда и противоречивых спектроскопических данных показал, что колебательные спектры гидратов

$\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $2,5 \geq n \geq 0,5$ ) и  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \geq n \geq 2$ ) в составе аэрозолей могут существенно отличаться от спектров изолированных молекул  $\text{UF}_4$  и  $\text{UO}_2\text{F}_2$  и заметно зависеть от величины  $n$ . Так, в спектре ИК-поглощения ромбического кристаллогидрата  $\text{UF}_4 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$  максимум полосы антисимметричного колебания, в отличие от данных по матрично-изолированному тетрафториду урана, составляет  $\cong 430 \text{ см}^{-1}$ , кубического кристаллогидрата  $\text{UF}_4 \cdot 1,9 \text{ H}_2\text{O}$  –  $\cong 410 \text{ см}^{-1}$ , а моноклинного кристаллогидрата  $\text{UF}_4 \cdot 1,4 \text{ H}_2\text{O}$  –  $\cong 405 \text{ см}^{-1}$ . Кроме этих полос в ИК-спектре  $\text{UF}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  присутствуют интенсивные полосы колебаний воды с максимумами при  $\cong 1600$  и  $\cong 3400 \text{ см}^{-1}$ , которые по мере уменьшения  $n$  смещаются в длинноволновую область более чем на  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Этот факт в совокупности с уширением этих полос до  $\cong 500\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  в случае моноклинного кристаллогидрата указывает на наличие водородных связей в кристаллогидратах тетрафторида урана. Что касается уранил-фторида  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , то систематические исследования зависимости ИК-спектров от  $n$  пока отсутствуют. Однако результаты рентгеноструктурных исследований [16] свидетельствуют о том, что длина связей  $\text{U-F}$  и  $\text{U-O}$  в  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  зависит от  $n$  и поэтому аналогично  $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  следует ожидать заметных длинноволновых сдвигов максимумов полос, отвечающих колебаниям связей  $\text{U-F}$  и  $\text{U-O}$  по мере изменения  $n$ .

Молекулы фтористого водорода образуются практически на всех стадиях взаимодействия гексафторида урана и продуктов его гидролиза с парами воды, газообразными составляющими аварийного выброса и атмосферными газами. Хотя параметры молекулы  $\text{HF}$  достаточно хорошо известны и их можно найти практически во всех имеющихся спектроскопических базах данных, при решении задач лазерного контроля компонентов аварийного выброса использование этих данных может оказаться не совсем целесообразным. Это связано с тем, что молекулы  $\text{HF}$  при взаимодействии с парами воды в атмосфере могут образовывать устойчивый газофазный комплекс (гидрат)  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Проведенные в [17] исследования ИК-спектра этого комплекса с использованием дифракционного спектрофотометра показали, что его спектр характеризуется тремя дополнительными полосами поглощения, отвечающими колебаниям межмолекулярной водородной связи: двумя в области колебаний  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а третьей – в диапазоне  $780\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебанию собственно комплекса. При этом проведенные оценки величины изменения энтальпии комплексообразования дают значение  $6,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что соответствует энергии диссоциации  $5,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  и полной энергии диссоциации  $7,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для подавляющего большинства молекулярных газов глубина межмолекулярной потенциальной ямы  $D_e$  имеет порядок поступательной энергии молекул при критической температуре:  $D_e = kT_c$ , где  $T_c$  – критическая температура. При  $T < T_c$  энергия взаимодействия молекул превышает тепловую, что, собственно, и приводит к образованию устойчивых газофазных комплексов. При этом количество комплексов достаточно резко изменяется в зависимости от температуры и давления [18]. Для равновесного процесса комплексообразования, который можно представить схемой



выражение для константы равновесия имеет вид [19]

$$\frac{n_{X\dots YZ}}{n_X n_{YZ}} = \left( \frac{h^2}{2\pi k T_{\mu}} \right)^{3/2} \exp \frac{D_0}{RT}, \quad (9)$$

где  $n_{X\dots YZ}$  и  $n_X$ ,  $n_{YZ}$  – количество комплексных соединений и взаимодействующих частиц в единице объема в равновесном колебательно-вращательном состоянии;  $D_0$  – энергия диссоциации, соответствующая этому состоянию, а

$$\mu = (M_X M_{YZ}) / (M_X + M_{YZ}), \quad (10)$$

где  $M_i$  – молярная масса.

Экспериментально константу равновесия можно определить методами ИК-спектроскопии высокого разрешения и микроволновой спектроскопии, измеряя абсолютные интенсивности вращательных переходов участников реакции (8) в равновесной газовой смеси. Определив константу равновесия, можно провести достаточно строгие оценки значения энергии диссоциации  $D_0$  в нулевом колебательно-вращательном состоянии, которая связана с полной энергией диссоциации  $D_e$  следующим отношением [19, 20]:

$$D_e = D_0 + N_A \sum_i [2h \nu_i (X\dots YZ)]^{-1} - N_A \sum_i [2h \nu_i(X)]^{-1} - N_A \sum_i [2h \nu_i(YZ)]^{-1}, \quad (11)$$

где  $N_A$  – число Авогадро, а под знаком суммы стоят вклады от всех колебательных состояний, кроме межмолекулярных деформационных колебаний в газофазном комплексе типа  $X\dots YZ$ .

Проведенные в [20–22] исследования газового гидрата  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в равновесной фазе ( $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \cdot 10^{19}$ ,  $n(\text{HF}) = 6,7 \cdot 10^{20}$ ,  $n(\text{HF}\dots\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$ ) методом микроволновой спектроскопии позволили авторам этих работ определить значения энергии диссоциации этого комплекса  $D_0 = -8,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Оценки полной энергии диссоциации согласно соотношению (11) дают величину

$D_e = -10,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , которая хорошо согласуется с результатами неэмпирических квантово-химических расчетов [23] –  $9,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Здесь необходимо отметить, что последняя величина заметно выше значения  $D_e$ , полученного из ИК-спектров ( $-7,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [17], тогда как ИК-спектроскопическое значение энтальпии комплекса мало отличается от расчетного [23] ( $\Delta H^{298} = -6,2$  и  $7,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Ab initio расчеты структурных параметров  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  дают для расстояния между связанными водородной связью атомами F и O величину  $0,272 \text{ нм}$ , хорошо коррелирующую с нашими оценками ( $0,265 \text{ нм}$ ), которые проводились в предположении, что комплекс имеет строение  $\text{FH}\dots\text{O} \left\langle \frac{H}{H} \right.$  с углом между водородной связью и связью F–O  $\theta = 4,5^\circ$ .

Кроме упомянутых особенностей взаимодействия молекул HF с парами воды в атмосфере, необходимо учитывать еще несколько факторов. В отличие от спектров чистых HF и  $\text{H}_2\text{O}$ , вращательная структура полос поглощения  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  выражена слабее, а частоты колебаний связей H–F и H–O в составе гидрата, аналогично кристаллогидратам фторсодержащих соединений урана, заметно (на несколько десятков  $\text{см}^{-1}$ ) смещаются в длинноволновую область. Молекулы HF и  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосферных условиях могут существовать в виде слабосвязанных нежестких молекулярных комплексов (полимеров или димеров) [24–26], характеризующихся малой энергией (обычно  $1\text{--}2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) образующих связей. Взаимодействие этих нежестких ван-дер-ваальсовых комплексов приводит, как и в случае мономерных молекул HF и  $\text{H}_2\text{O}$ , к образованию структурно нежесткого газового гидрата с общей формулой  $(\text{HF})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ , где  $n, m \geq 2$ .

В отличие от рассмотренного выше газофазного комплекса  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нежесткий гидрат  $(\text{HF})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  уже будет характеризоваться несколькими типами движений большой амплитуды, что, в свою очередь, может привести к еще большей трансформации колебательного спектра этого комплекса и, как следствие, к серьезным методическим трудностям по его обнаружению в атмосфере с использованием техники дистанционного лазерного зондирования.

Таким образом, проведенный в данной работе анализ основных стадий ЯТЦ, изучение колебательных спектров фторидов и оксифторидов урана и элементов подгруппы хрома в различных агрегатных состояниях, а также характеристик структурно нежестких молекулярных комплексов с участием молекул HF и  $\text{H}_2\text{O}$  позволили выявить целый ряд спектроскопических особенностей этих систем в условиях атмосферы.

Полученные результаты дают возможность прогнозировать поведение наиболее опасных радиоактивных и токсичных компонентов аварийных выбросов на объектах ЯТЦ с учетом их структуры в различных химических реакциях с парами воды, атмосферными га-

зами, с органическими и неорганическими составляющими выброса, а также определять характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий и их вклады в трансформацию колебательных спектров объектов дистанционного лазерного зондирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 96-03-34250).

1. *Rahn F.J., Adamantiades A.G., Kenton J.E.* et al. Guide to Nuclear Power Technology. N.Y.: Wiley Interscience. 1984. 731 p.
2. *Marshall V.C.* Major Chemical Hazards. Chichester: Ellis Horwood Ltd. 1987. 672 p.
3. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хинкли. М.: Мир, 1979. 416 с.
4. *Тананаев И.В., Николаев Н.С., Лукьянычев Ю.А.* и др. Химия фтористых соединений актинидов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 227 с.
5. *Radford K.C., Lyon W.L., Hart J.E.* // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1979. V. 58. P. 219–224.
6. Молекулярная спектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1993. 298 с.
7. *Набиев Ш.Ш.* // Изв. АН. Сер. Хим. 1998. N 4. С. 560–582.
8. *Kim K.C., Person W.B.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 74. P. 171–179.
9. *Nabiev Sh.Sh.* // Abstr. Intern. Conf. «Actinide-93» (Santa-Fe, USA) / Ed.D.E. Hobart. Los Alamos: LALP. 1993. P. 108–109.
10. *Коломийцева Т.Д., Меликова С.М., Щепкин Д.Н.* // Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. С. 86–100.
11. *Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D.* // Mol. Phys. 1994. V. 81. P. 395–408.
12. *Бурштейн А.И., Темкин С.И.* Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982. 119 с.
13. *Набиев Ш.Ш.* // Препринт ИАЭ N 5310/12. М.: ИАЭ, 1991. 87 с.
14. *Paine R.T., McDowell R.S.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2366–2370.
15. *Бухмарина В.Н., Предтеченский Ю.Б., Шкляр В.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. С. 1187–1191.
16. *Lanthanides and Actinides* / Ed. K.W. Bagnall. London: Butterworths. 1971. 276 p.
17. *Thomas R.K.* // Proc. Roy. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci. 1975. V. 344. P. 579–584.
18. *Девятых Г.Г., Сенников П.Г.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. N 9. С. 872–887.
19. *Curtiss L.A., Blander M.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 827–841.
20. *Legon A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. P. 303–307.
21. *Gazzoli G., Favars P.G., Lister D.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. P. 543–547.
22. *Белов С.П., Демкин В.М., Зобов Н.Ф.* и др. // Препринт ИПФ АН СССР. N 192. Нижний Новгород: ИПФ АН СССР. 1988. 22 с.
23. *Del Bene J.E.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2874–2881.
24. *Zdenek S.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 367–371.
25. *Bunker P.R.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7432–7440.
26. *Стариков В.И., Тютепов В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.

Курчатовский институт, Москва  
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Поступила в редакцию  
20 июля 1998 г.

*Sh.Sh. Nabiev, Yu.N. Ponomarev.* **Spectrochemical Aspects of Remote Laser Monitoring of Emergency Discharges by the Objects of Nuclear Fuel Cycle.**

The main stages of the nuclear fuel cycle (NFC) are observed; a short list of radioactive and toxic compounds being components of an emergency discharge at each stage of the NFC is presented. Vibrational spectra of uranium fluorides and oxifluorides as well as the elements of the chromium subgroup have been studied in various aggregate states. Main chemical processes in the atmosphere involving the uranium fluorides and oxifluorides have been studied as well as an influence of these processes on the vibrational spectra of the compounds. It is shown that the interaction of HF and H<sub>2</sub>O molecules results in formation of structurally nonrigid molecular complex (HF)<sub>n</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>, (*n, m* ≥ 2), characterizing by a few of types of movements of large amplitude, the spectrum of which can noticeably differ both from the spectra of pure HF and H<sub>2</sub>O and from the spectrum of well-known complex HF · H<sub>2</sub>O.