

УДК 537.531.8.549.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. М. ВДОВЕНКО, Л. Л. МАКАРОВ, И. Г. СУГЛОВА,
В. А. ВОЛКОВ, Н. П. ЧИБИСОВ

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В L_{α_1} -РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИНИИ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

В настоящей работе получены химические сдвиги (х.с.) в L_{α_1} -линии U для ряда его хлор- и кислородсодержащих соединений и сделана попытка их интерпретации в рамках представления о донорно-акцепторном взаимодействии атома U с атомами лигандов.

Изменение х.с. осуществлялось на двухметровом кристалл-дифракционном гамма-спектрометре по Кошуа с кристаллом LiF (отражающие плоскости 200, $d = 2,009 \text{ \AA}$) в качестве монохроматора. Результаты приведены в табл. 1, из которой, прежде всего, видно, что несмотря на значительную глубину залегания уровней, участвующих в изучаемом переходе ($2p^{3/2} \rightarrow 3d^{5/2}$), и большое значение Z , сдвиги, сопутствующие изменению химического состояния урана, варьируют в широких пределах, и в ряде случаев, достигают величины $\sim 1 \text{ эв}$.

Интерпретация полученных результатов строится на предположении, что химическим сдвигам L_{α_1} -линии тяжелых элементов свойственны те же особенности, которые ранее сформулированы Сумбаевым (¹⁻³) для х.с. линий K-серий. Кроме того, учтен и ряд особенностей, связанных с самим объектом настоящего исследования: высокие координационные числа U по Cl и O (до $K = 8-9$) (⁴), возможность участия в образовании связи вакантных $5f$ -, $6d$ - и $7p$ -орбиталей урана, ранее рассмотренная в работах Дяткиной (^{5, 6}), отсутствие в валентной зоне UO_2 (мы допустили, что и UCl_4) $5f$ -электронов U, следующее из данных Кошуа (⁷), различие в вкладах в х.с. от собственных надостовых и акцептированных вакантными орбиталями электронов одной и той же симметрии и др.

С учетом ряда упрощающих допущений, в частности предполагая $q_s = q_p = q_d = q_f$ (q — степень ионности связи), можно предположить следующее выражение для х.с., наблюдаемого в рентгеновской линии урана в соединениях №№ 1 и 2:

$$\begin{aligned} \delta_{U(1)-U(2)} \equiv h(\nu_1 - \nu_2) = & (1 - q_2) \sum_l m_l^{(2)} \delta_l^0 - (1 - q_1) \sum_l m_l^{(1)} \delta_l^0 + \\ & + (1 - q_2) \sum_l m_l^{*(2)} \delta_l^0 - (1 - q_1) \sum_l m_l^{*(1)} \delta_l^0, \end{aligned} \quad (1)$$

где отдельно выделены два члена, содержащие суммы по l -состояниям собственных электронов ($\sum_l m_l = W$ — валентность), и два члена, в которых содержатся суммы по l -состояниям вакантных орбиталей урана, заселенных неподделенной парой донора-лиганда ($\sum_l m_l^* = K - W$).

Для ряда хлорсодержащих соединений урана было рассмотрено большое число различных электронных конфигураций. Физически непротиворечивую систему уравнений вида (1) удалось получить лишь для набора, представленного в табл. 2. Решение последней дает следующие значения

неизвестных: $\delta_{7s}^0 = +60$ мэв, $\delta_{7p}^0 = +40$ мэв, $\delta_{6d}^0 = -214$ мэв, $\delta_{5f}^0 = -540$ мэв, $q_{U-Cl} = 0,37$ и из сдвига $\delta_{UCl_4-UO_2}$, $q_{U-O} = 0,43$.

Полученные величины разумны как по знаку, так и по абсолютной величине и, кроме того, они не противоречат ни результатам реляти-

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги L_{α_1} -рентгеновской линии урана

№№ п. п.	Соединения (1) — (2)	Число независимых измерений	$\delta_{12} = h(v_1 - v_2)$, мэв
1	UO ₃ — UO ₂	105	-170 ± 60
2	CsUCl ₅ — UCl ₄	54	-160 ± 80
3	Cs ₂ UCl ₆ — UCl ₄	54	+110 ± 80
4	UCl ₃ — UO ₂	75	+260 ± 50
5	UCl ₄ — UCl ₃	66	-270 ± 60
6	UCl ₄ — UO ₂	57	+40 ± 50
7	Li ₂ UCl ₆ — Na ₂ UCl ₆	42	+150 ± 50
8	Li ₂ UCl ₆ — Cs ₂ UCl ₆	42	-70 ± 70
9	Na ₂ UCl ₆ — Cs ₂ UCl ₆	21	-220 ± 80
10	UO ₂ — U	52	-210 ± 90
11	Rb ₄ UCl ₈ — UO ₂	45	+720 ± 110
12	K ₂ UCl ₆ — Rb ₂ UCl ₆	40	-70 ± 50
13	K ₂ UCl ₆ — Cs ₂ UCl ₆	40	-30 ± 60
14	Rb ₂ UCl ₆ — Cs ₂ UCl ₆	20	+30 ± 90
15	KUCl ₅ — UO ₂	34	+25 ± 50
16	U ₂ O ₅ — UO ₂	34	-80 ± 50
17	Cs ₂ U ₂ Cl ₉ — UO ₂	45	+60 ± 100
18	Rb ₄ UCl ₈ — Cs ₂ U ₂ Cl ₉	45	+560 ± 110
19	Cs ₂ UCl ₆ — CsUCl ₅	54	+260 ± 80

П р и м е ч а н и е. Ошибки — средневзвешенные квадратичные.

вистских расчетов атома урана (⁸), ни высоким значениям силовых постоянных для соединений указанного вида (⁹), свидетельствующих о существенно ковалентном характере связей U—Cl и U—O. Значения q использованы для оценки эффективных зарядов Q на атоме урана (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Предполагаемые конфигурации электронов и эффективные заряды урана в некоторых соединениях

№№ п. п.	Соединение	Электронная конфигурация *	Q	K по (⁴)
1	U	[Rn5f ³] 6d ¹ 7s ¹ 7p ¹	0	12
2	UCl ₃ **	[Rn5f ³] 6d ¹ 7s ¹ 7p ¹ (7p ² 6d ¹)	-0,78	6+3
3	UCl ₄	[Rn5f ³] 6d ² 7s ¹ 7p ¹ (7p ² 6d ²)	-1,04	8
4	UO ₂	[Rn5f ³] 6d ² 7s ¹ 7p ¹ (7p ² 6d ²)	-0,56	8
5	UCl ₅ ⁻	[Rn5f ²] 6d ² 7s ¹ 7p ¹ (7p ¹)	+0,85	5
6	UCl ₆ ²⁻	[Rn5f ²] 6d ² 7s ¹ 7p ¹ (6d ²)	+0,22	6
7	UCl ₃ ⁴⁻	[Rn5f ²] 6d ² 7s ¹ 7p ¹ (6d ² 5f ²)	-1,04	8

* В квадратных скобках — орбитали, не участвующие в химической связи, в круглых — орбитали, заселенные электронами лиганда.

** В электронной конфигурации UCl₃ учтены только шесть ближайших соседей.

На рис. 1 представлена зависимость х.с. от валентности урана. Ее характерной особенностью является излом в точке $W = 3$, отвечающей состоянию, при котором в атоме U исчерпан запас электронов, отличной от 5f-симметрии. Переходы от $W = 3$ к $W = 4, 5$ и 6 происходят с тем или иным участием 5f-электронов, или путем возбуждения 5f → 6d (что, как можно предположить на основании (¹), передается сдвигами $\delta_{UCl_4-UCl_3}$ и

$\delta_{UO_2-UCl_3}$), или путем непосредственного участия в химической связи $5f$ -электронов.

Анализ данных для ряда $UO_2-U_2O_5-UO_3$ позволяет предположить участие $5f$ -электронов U при реализации связи в особо прочной (⁵, ⁶) группировке UO_2^{2+} (вероятная валентная структура $5f^36d^1$) и сосуществование

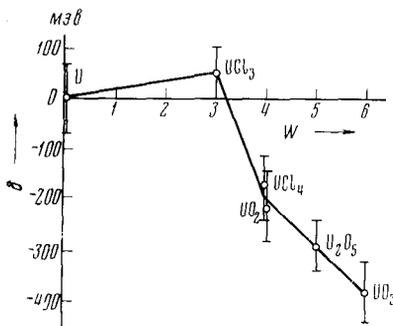


Рис. 1

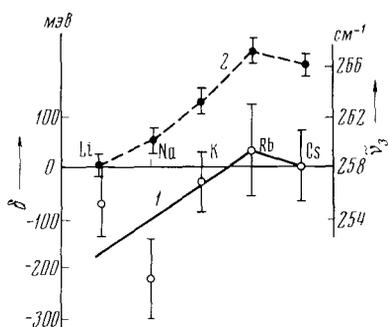


Рис. 2

Рис. 1. Химические сдвиги L_{α_1} -линии U^{92} для различных валентных состояний урана

Рис. 2. Влияние внешнесферного катиона на величины сдвигов L_{α_1} -линии (1) и частоту валентных колебаний $U-Cl$ (ν_3) в и.-к. спектрах (2) в ряду соединений типа Me_2UCl_6

вание в U_2O_5 структур, характерных для UO_2 и UO_3 . Последнее согласуется со структурными данными (⁴).

Наконец, в ряду соединений гексахлорураниона $[UCl_6]^{2-}$ наблюдается своеобразный вид зависимости, аналогичный полученному нами для и.-к. спектров этих соединений (рис. 2). Обе кривые, по-видимому, имеют одинаковое происхождение.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. О. И. Сумбаеву за обсуждение материалов статьи и проф. А. Г. Морачевскому за постоянный интерес к проводимым исследованиям.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. И. Сумбаев, А. Ф. Мезенцев и др., ЖЭТФ, 50, 861 (1966). ² Е. В. Петрович, О. И. Сумбаев и др., ЖЭТФ, 53, 796 (1967). ³ О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович и др., ЖЭТФ, 53, 1545 (1967). ⁴ И. Нарай-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969. ⁵ М. Е. Дяткина, В. П. Маркови др., ЖНХ, 6, 575 (1964). ⁶ М. Е. Дяткина, Ю. Н. Михайлов, ЖСХ, 3, 724 (1962). ⁷ Y. Cauchois, G. Vonnell et al., Тр. Международн. симпозиума: Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, 1, Киев, 1969, стр. 43. ⁸ D. Liberman, J. T. Waber, D. T. Grover, Phys. Rev., 137A, 27 (1965). ⁹ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, 3, М., 1969, стр. 538.