

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОБЫЧНЫХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ
ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

Спицын В. И., Ионова Г. В.

В рамках квантовохимических представлений рассмотрены электронное строение и свойства актинидов в необычных валентных формах. Выполнены хартри-фоковские атомные расчеты актинидной серии, а также молекулярно-орбитальные расчеты октаэдрических оксигидридов урана, цептуния, плутония и америция в высоких и высших валентных формах, октаэдрических трех- и четырехвалентных хлоридных комплексов от протактиния до эйнштейния. На основе таких расчетов рассмотрена возможность существования некоторых новых валентных форм актинидов.

Предложен механизм катион-катионного взаимодействия. Рассмотрены особенности проявления *транс*-эффекта в химии актинидов. Показаны новые возможности использования мессбауэровских изомерных сдвигов на актинидных ядрах для интерпретации химических свойств. Проанализировано влияние релятивистских эффектов на химические свойства актинидов. В частности, показано, что большая величина спин-орбитального расщепления определяет постепенную стабилизацию и устойчивость двухвалентного состояния в конце актинидной серии, существенное различие в устойчивости четырехвалентного состояния лантанидов и актинидов, принципиальную возможность получения лантанильных групп в конце лантанидной серии.

Библиография — 138 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1249
II. Устойчивость низших степеней окисления f -элементов	1250
III. Высшие степени окисления лантанидов и актинидов	1255
IV. Влияние релятивистских эффектов на свойства соединений тяжелых элементов	1273

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы резко возрос интерес к соединениям f -элементов, что обусловлено их разнообразным практическим применением. Практические требования ставят на повестку дня более глубокое изучение «классических» двух- и трехвалентных соединений лантанидов и актинидов, а также получение новых соединений в новых валентных формах. Лантаниды и актиниды являются интересными объектами исследования в научном плане, так как для немногих элементов периодической системы Менделеева может быть в настоящее время поставлен вопрос об открытии новых валентных форм.

В изучении экстремальных валентных форм квантовой химии при надлежит важная роль. Оценка нынешнего состояния теории валентности зависит от области химии. Имеется несколько тысяч рассчитанных в рамках метода молекулярных орбиталей органических систем, немного меньшее количество неорганических и лишь около трех десятков — актинидных молекул. Это объясняется рядом причин, и прежде всего тем,

что экспериментальные данные, которые обычно используются при теоретических расчетах, для актинидов отсутствуют: многие из них обладают высокой радиоактивностью и малодоступны. К этому следует добавить и значительные математические трудности: у атома углерода шесть электронов, а у атома кюрия — девяносто шесть, и квантовохимическое изучение системы из шестнадцати атомов углерода вызывает меньшие затруднения, чем любой молекулы кюрия.

С применением ЭВМ теория валентности лантанидов и актинидов достигла больших успехов. В целом, однако, в квантовой химии успехи за счет применения ЭВМ оказались меньше, чем представлялось в 60 г., когда впервые начали проводиться расчеты в рамках рутановского метода в нашей стране. Наличие ЭВМ и их доступность ставят на первый план идейную содержательность квантовохимических расчетов и их связь с экспериментом, поскольку ЭВМ только обрабатывают идеи. Математический аппарат квантовой механики оказывается наиболее эффективным в тех случаях, когда совместно с экспериментаторами уясняется химическая модель явления и после этого выбирается аппарат с применением ЭВМ, калькулятора или логарифмической линейки, адекватный поставленной задаче и эффективный для ее решения. Применительно к изучению экстремальных валентных форм актинидов и лантанидов такой подход означает не только использование современных квантовохимических атомных и молекулярно-орбитальных расчетов, но и отыскание различных корреляций на основе полученных экспериментальных результатов.

Советской экспериментальной школой накоплен большой опыт по изучению экстремальных валентных форм лантанидов и актинидов: открыты Cm(VI) [1], Md(I) [2], Pu(II) [3], Pu(VII) [4], Am(VII) [5], Nr(VII) [6], Tm(IV) [7]. Это позволяет поставить проблему квантовохимического прогнозирования существования как высших, так и низших степеней окисления лантанидов и актинидов: одновалентных лантанидов и актинидов, восьмивалентных плутония и америция, пяти-, шести- и семивалентного кюрия, пяти- и шестивалентного калифорния и берклия, четырехвалентного гольмия, эрбия и тулия. Предсказание той или иной валентной формы — важная сторона проблемы. Исследование электронной структуры и свойств лантанидов и актинидов в необычных степенях окисления не менее важный и, по-видимому, более сложный вопрос, включающий ряд задач: определение редокс-потенциалов, ионных радиусов, геометрии молекулярных систем, изучение механизма реакции, энергетической структуры и т. д.

Настоящий обзор посвящен теоретическому изучению новых валентных форм лантанидов и актинидов и выяснению закономерностей их строения в связи с периодическим законом Д. И. Менделеева.

II. УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗШИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ f -ЭЛЕМЕНТОВ

1. Характеристика одновалентного состояния

Известно несколько экспериментальных работ, в которых сделана попытка получить лантаниды или актиниды в одновалентном или однозарядном состояниях. В работах Фонга [8] изучались реакции восстановления лантанидных элементов до однозарядного состояния в кристаллических решетках. В частности, широкая полоса поглощения в спектрах термolumинесценции γ -облученных образцов $\text{Sm}^{2+}/\text{KCl}$ была отнесена к электронному переходу $4f^66s^1 \rightarrow 4f^56s^2$, соответствующему восстановлению Sm^{2+} до одновалентного состояния. Аналогичные эксперименты были проведены [9] на образцах $\text{Sm}^{2+}/\text{KCl}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{KCl}$; никаких доказательств в пользу образования Eu^+ не было получено. Затем в работе [10] были проведены эксперименты, включающие дополнительную высокотемпературную обработку образцов $\text{Sm}^{2+}/\text{KCl}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{KCl}$ в парообразном калии. В результате были получены принципиально новые (при $T=4,2$ К) полосы поглощения в спектрах термolumинесценции этих образцов, которые были отнесены к одновалентным состояниям Sm^+ и Eu^+ . В 1978 г.

результаты Фонга по получению одновалентного европия были подтверждены [11].

Уникальные исследования в области синтеза одновалентных лантанидов провели авторы работ [12—15]. Ими были синтезированы соединения состава LnX , где $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$. Полученные соединения имеют слоистую структуру и изоструктурны с ZrCl или ZrBr [15]. Структура хлористого циркония соответствует структурному типу хлористого натрия с чередующимися слоями атомов Zr и Cl параллельно грани (001). Координационным многогранником Ln атома является антипризма из Ln_5Cl_3 атомов [15]. Характерной особенностью структуры является наличие связи между атомами металла, вследствие чего эти соединения имеют свойства двумерных металлов.

Что касается актинидных атомов, то сделана попытка получить менделевий в одновалентном состоянии: вывод о существовании одновалентного менделевия был сделан на основании его способности сокристаллизовываться с гексахлорплатинатом калия [2].

Во всех экспериментах кристаллическая решетка выступает как дополнительный фактор, стабилизирующий одновалентное состояние (KCl или K_2PtCl_6); в соединениях авторов работ [12—15] таким фактором служит образование металлических кластеров Ln_6 . Методами высокотемпературной химии зарегистрировано существование многих нейтральных молекул формулы Ln_6F [16]. Это неустойчивые молекулы, аналогичные щелочноземельным одновалентным галогенидам: они имеют близкие энергии диссоциации, например: $E_d(\text{CaF}) = 125,5$ ккал/моль, а $E_d(\text{SmF}) = 127$ ккал/моль; $E_d(\text{SrF}) = 129,5$ ккал/моль, а $E_d(\text{NdF}) = 130$ ккал/моль. Устойчивые одновалентные соединения лантанидов и актинидов в растворах или газовой фазе не получены.

Эксперименты по изучению твердотельных образцов ставят ряд важных теоретических задач относительно электронной структуры этих элементов в одновалентном состоянии, а именно: 1) о характере электронной конфигурации f -элементов; 2) об устойчивости низших состояний окисления в ряду актинидных элементов; 3) об аналогии актинидных элементов в низших состояниях окисления с другими элементами периодической системы.

Валентные возможности атома определяются числом неспаренных электронов, неподеленных электронных пар, незаполненных атомных орбиталей (АО), а также энергией возбуждения из одного электронного состояния в другое. У большинства элементов лантанидной и актинидной серий электронная конфигурация основного состояния $f^n s^2$, так что одновалентное состояние реализуется, когда один s -электрон участвует в образовании химической связи, а другой остается локализованным подобно щелочноземельным одновалентным галогенидам. Однако в отличие от элементов второй группы у однозарядных лантанидов и актинидов может произойти перестройка электронной конфигурации, стабилизирующая такое состояние: $\text{M}^+(f^n s) \rightarrow \text{M}^+(f^{n+1})$ или $\text{M}^+(f^n s) \rightarrow \text{M}^+(f^{n-1} s^2)$, где $\text{M} = \text{Ln, Ap}$. У элементов второй группы нет «внутренней» атомной орбитали, которая могла бы участвовать в процессе стабилизации.

Представляет интерес сравнить энергию возбуждения E_1 перехода $f^n s \rightarrow f^{n+1}$ для однозарядных лантанидов и актинидов (табл. 1). Используя в качестве нулевого приближения гамильтониан Хартри — Фока и применяя теорию возмущения для вычисления поправки к оператору кинетической энергии и для учета спин-орбитального взаимодействия, а также поправки Дарвина, мы рассчитали энергию возбуждения для однозарядных лантанидов и актинидов [18, 19]. Из данных табл. 1 могут быть сделаны следующие выводы [23].

1. Энергия возбуждения в одновалентное состояние у однозарядных актинидных ионов меньше, чем у соответствующих лантанидных ионов.

2. У второй половины актинидов энергия возбуждения в одновалентные состояния меньше, чем у первой половины, за исключением Ru^+ , который тоже имеет низкую энергию возбуждения $f^6 s \rightarrow f^7$.

ТАБЛИЦА 1

Энергии промотирования перехода $f^n s \rightarrow f^{n+1}$ для однозарядных ионов актинидов и лантанидов (ккал/моль) по данным [18—22]

An^+	[20, 21]	[18, 19]	[22]	Ln^+	[20, 21]	[22]
Ac^+	81,00	—	109,8	La^+	118,00	118,29
Th^+	94,00	91,2	85,52	Ce^+	98,00	96,79
Pa^+	86,00	83,58	78,37	Pr^+	91,00	97,82
U^+	78,00	77,17	72,36	Nd^+	94,00	99,73
Np^+	63,00	54,29	50,91	Pm^+	74,00	79,71
Pu^+	40,00	29,28	27,46	Sm^+	52,00	52,63
Am^+	92,00	86,61	81,23	Eu^+	166,00	162,60
Cm^+	68,00	57,02	53,48	Gd^+	137,00	134,20
Bk^+	46,00	35,67	33,46	Tb^+	114,00	115,66
Cf^+	46,00	34,76	32,61	Dy^+	426,00	422,24
Es^+	49,00	35,06	32,89	Ho^+	132,00	130,02
Fm^+	40,00	17,08	16,02	Er^+	123,00	113,08
Md^+	17,00	8,23	7,72	Tm^+	97,00	87,83

ТАБЛИЦА 2

Энергии возбуждения для Ln^+ и An^+ [21]

An	$10^{-3} \cdot E_2, \text{ см}^{-1}$	Ln	$10^{-3} \cdot E_2, \text{ см}^{-1}$	An	$10^{-3} \cdot E_2, \text{ см}^{-1}$	Ln	$10^{-3} \cdot E_2, \text{ см}^{-1}$
Ac	—28,20	La	—6,75	Cm	—2,09	Gd	3,44
Th	—17,50	Ce	5,52	Bk	5,00	Tb	5,50
Pa	—8,00	Pr	16,00	Cf	12,00	Dy	12,336
U	—4,66	Nd	17,50	Es	12,00	Ho	10,00
Np	2,00	Pm	17,00	Fm	9,00	Er	7,00
Pu	8,19	Sm	24,00	Md	17,00	Tm	12,50
Am	18,50	Eu	33,00				

3. У второй половины актинидов с увеличением атомного номера происходит уменьшение энергии возбуждения, причем самую низкую энергию возбуждения имеет Md , у которого достраивается f^{14} -оболочка.

4. Из лантанидов самую низкую энергию возбуждения имеют Sm^+ (переход $f^6 s \rightarrow f^7$) и Pm^+ .

Кроме электронной конфигурации $f^n s$ атом может быть одновалентным в электронных конфигурациях $f^n d$ и $f^n p$. Энергия возбуждения E в эти состояния, однако, значительно больше, чем в состояние $f^n s$, причем $E(f^n p) > E(f^n d) > E(f^n s)$. Для всех однозарядных актинидов значения $E(f^n p)$ выше, чем $E(f^n s)$, на ~ 3 эВ. Для U^+ , Np^+ и Pu^+ энергия $f^n d$ -электронной конфигурации выше, чем $f^n s$, на 1,0—1,5 эВ; у остальных элементов актинидной серии эта разница постепенно увеличивается, достигая 3 эВ для Md . Эти данные говорят о том, что у одновалентных актинидов в образовании связи принимают участие главным образом 7s-орбитали; 6d-орбитали могут принимать незначительное участие в образовании связи в середине серии (у U , Np и Pu), а 7p-орбитали остаются возбужденными у всех одновалентных актинидов; 5f-орбитали, как и в других валентных конфигурациях ($f^n ds^2$, $f^n s^2$, $f^n sd$ и т. д.), остаются более глубокими, чем s-орбиталь, оставными орбиталами. Так, в электронной конфигурации $f^n s$ у однозарядных актинидных ионов An^+ удалить электрон с f-орбитали труднее, чем с s-орбитали; разница в энергиях ионизации $I_1 - I_s$ составляет 2,1 эВ у Pu ; 3,3 эВ у Am ; 0,6 эВ у Cm ; 1,4 эВ у Bk ; 2,4 эВ у Cf ; 2,5 эВ у Es ; 2,1 эВ у Fm ; 3 эВ у Md [20—22].

Второй путь стабилизации одновалентного состояния связан с переносом f-электрона на s-уровень, т. е. $f^n s \rightarrow f^{n-1} s^2$. При небольшой энергии возбуждения образуется заполненная s^2 -электронная оболочка. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, значения энергий возбуждения $E_2(f^n s \rightarrow f^{n-1} s^2)$ невелики, за исключением самария и европия. Можно

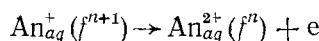
ТАБЛИЦА 3

Энергии ионизации однозарядных ионов лантанидов и актинидов в электронной конфигурации $f^{n-1} s^2$ [24, 25]

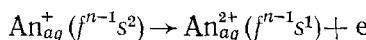
Конфигурация	Терм	Ln	$10^{-3} \cdot I', \text{ см}^{-1}$	An	$10^{-3} \cdot I', \text{ см}^{-1}$
$f^0 s^2$	1S	La	17,5	Ac	18,0
$f^1 s^2$	1F	Ce	33,8	Th	27,9
$f^2 s^2$	3H	Pr	47,9	Pa	47,2
$f^3 s^2$	4I	Nd	45,7	U	59,0
$f^4 s^2$	5I	Pm	44,6	Np	66,5
$f^5 s^2$	6H	Sm	55,5	Pu	101,4
$f^6 s^2$	7F	Eu	68,9	Am	88,0
$f^7 s^2$	8S	Gd	7,9	Cm	59,3
$f^8 s^2$	7F	Tb	24,4	Bk	91,7
$f^9 s^2$	6H	Dy	34,7	Cf	108,0
$f^{10} s^2$	5I	Ho	32,5	Es	118,7
$f^{11} s^2$	4I	Erg	27,4	Fm	136,7

предполагать, что в синтезированных в работах [12—15] моногалогенидах LnCl , $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er}$ реализуется второй путь стабилизации одновалентного состояния. Вследствие этого они имеют искаженную структуру типа CdI_2 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$, центральные атомы которых также имеют неподеленную пару s^2 -электронов. В то же время самарий и европий отличаются от остальных лантанидов: одновалентный европий должен быть аналогом щелочноземельных элементов, а Sm^+ может стабилизироваться по первому механизму.

Характеристикой одновалентного состояния в растворе является окислительный потенциал реакции



или



Рассмотрим факторы, от которых зависит устойчивость одновалентного состояния. Энергетический баланс реакции определяется как разность между энергией ионизации актинидного иона в одновалентной конфигурации и энергией возбуждения из одновалентного состояния в двухвалентное $\epsilon_1 = I' - E_1$, а также разностью свободных энергий гидратации для этих валентных состояний δF_n .

Факторами, увеличивающими устойчивость одновалентного состояния, являются высокое значение энергии ионизации однозарядного иона и малая энергия возбуждения. Из данных по энергиям ионизации $\text{An}^+ (f^n s)$, рассчитанным в релятивистском хартри-фоковском приближении [19], и по энергиям возбуждения E_1 (табл. 1) следует, что во второй половине актинидной серии наиболее устойчивое одновалентное состояние, которому соответствует минимальное значение E_1 , имеет менделевий. Для одновалентных состояний, стабилизирующихся по второму механизму с образованием электронной конфигурации $f^{n-1} s^2$, устойчивость одновалентного состояния по отношению к процессу окисления также определяется величиной $\epsilon_2 = I' - E_2$, где соответствующие значения относятся к электронной конфигурации $f^{n-1} s^2$. В табл. 3 приведены значения энергий ионизации для электронной конфигурации $f^{n-1} s^2$ [24, 25]. Сопоставляя значения E_2 и I' , можно заключить, что: 1) в лантанидной серии устойчивость одновалентного состояния в растворах по отношению к окислению невелика; 2) в актинидной серии устойчивость одновалентного состояния в растворах выше, чем у соответствующих лантанидов.

2. Ионные радиусы

Для выявления сходства свойств актинидных элементов с элементами других групп периодической системы Менделеева существенным является определение ионных радиусов актинидов в низших степенях окисле-

ния. Решение этой задачи встречает большие трудности, связанные с высокой радиоактивностью и малой доступностью дальних актинидных элементов. В настоящее время калифорний является, по-видимому, последним элементом, для которого ионный радиус может быть рассчитан из структурных данных. Имеющиеся в литературе данные по ионным радиусам актинидов в низших валентных состояниях весьма ограничены. Из соединений, двухзарядных актинидов получен диодид америция, в котором определено межатомное расстояние $R_{\text{Am}-1} = 3,28 - 3,40 \text{ \AA}$, откуда следует, что ионный радиус америция равен $1,12 - 1,24 \text{ \AA}$ [26].

Из сопоставления параметров решеток AmI_2 и EuI_2 автор работы [27] пришел к выводу, что $R_{\text{Am}^{2+}} = 1,1 \text{ \AA}$, $R_{\text{Eu}^{2+}} = 1,09 \text{ \AA}$, а из сопоставления параметров решеток EuBr_2 , CfBr_2 и SrBr_2 он нашел, что $R_{\text{Cf}^{2+}} = 1,08 \text{ \AA}$. На основании данных о близости значений коэффициентов кристаллизации Sr^{2+} и Fm^{2+} с SmCl_2 можно сделать вывод о том, что радиусы ионов этих элементов отличаются не более чем на 5%. Наконец, на основании сопоставления поведения Sr , Ca и No в экстракционных и ионнообменных системах авторы работы [28] заключили, что ионный радиус двухвалентного нобелия лежит в интервале ионных радиусов стронция и кальция.

Квантовохимические методы позволяют рассчитать расстояние от ядра к той части иона, где имеется максимальная плотность электронов R_{\max} . Как показал Слейтер [30], величина R_{\max} для однозарядных ионов связана с кристаллическим ионным радиусом простым соотношением: $R_{\text{kp}} = c_n R_{\max}$, где c_n — коэффициент, зависящий от главного квантового числа n внешней валентной оболочки иона. По-видимому, для f -элементов одной серии, находящихся в одинаковом зарядовом состоянии и, следовательно, имеющих одинаковую валентную f -орбиталь, величина c_n остается постоянной для элементов всей серии. Для f -элементов слейтеровские функции являются грубо приближенными: в связи с этим лучшее согласие можно получить, если воспользоваться хартри-фоковскими радиусами максимальной электронной плотности, рассчитанными в релятивистском приближении [24, 25].

На основании хартри-фоковских значений R_{\max} для элементов группы лантанидов и кристаллических ионных радиусов этих элементов в трехвалентном состоянии нами [29] были рассчитаны коэффициенты c_n , которые оказались постоянными для всех элементов 4f-серии ($c_n = 1,257$). Аналогично коэффициенты остаются постоянными и для трехвалентных актинидов от плутония до эйнштейния ($c = 1,21$). Используя соотношение Полинга для изоэлектронных ионов [31], мы рассчитали ионные радиусы для одновалентных и двухвалентных актинидов [30]; получены следующие значения ионных радиусов для двухзарядных ионов актинидов (\AA):

Am^{2+}	Cm^{2+}	Bk^{2+}	Cf^{2+}	Es^{2+}	Fm^{2+}	Md^{2+}	No^{2+}
1,17	1,16	1,14	1,06	1,05	1,05	1,04	1,02

Рассчитанные таким образом ионные радиусы двухзарядных актинидов соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Действительно, значение $R_{\text{No}^{2+}}$ лежит в интервале между ионными радиусами стронция и кальция [32]. Ионный радиус Fm^{2+} близок к ионным радиусам Sr^{2+} и Sm^{2+} ; ионный радиус Cf^{2+} согласуется с экспериментальными данными по изоструктурности CfI_2 и CdI_2 и близок к предложенному в [27] значению $1,08 \text{ \AA}$.

Что касается ионного радиуса Am^{2+} , то мы получили значение, хорошо согласующееся с экспериментальным, межъядерным расстоянием $R_{\text{Am}-1}$ в AmI_2 . Данные [27] по ионному радиусу америция $R_{\text{Am}^{2+}} = 1,1 \text{ \AA}$ противоречат хартри-фоковским расчетам, так как нарушается пропорциональная зависимость между $R_{\max}(\text{Am}^{2+})$ и $R_{\text{kp}}(\text{Am}^{2+})$. Мы определили $R_{\text{kp}}(\text{Md}^+)$ [30], который оказался равным $1,21 \text{ \AA}$; рассчитанный таким образом ионный радиус Md^+ близок к ионному радиусу Ag^+ ($1,13 - 1,26 \text{ \AA}$).

III. ВЫСШИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

1. Связь окислительных потенциалов с электронной структурой центрального атома

Резко возросший интерес к соединениям f -элементов в необычных степенях окисления можно объяснить двумя причинами. Во-первых, открытие распада ядра и последующее развитие ядерной энергетики привели к детальному изучению химии лантанидов — основных продуктов деления, образующихся в ядерном реакторе, и химии трансурановых элементов, также образующихся при этом. Во-вторых, повысилась роль лантанидов и актинидов в промышленности и поэтому существенно возросла потребность в изучении их свойств и прогнозировании нетривиальных валентных форм [34].

Автор работы [33] высказал предположение, что четырехвалентный эйнштейний должен существовать в соединениях, имеющих решетку флюорита. Французские ученые методом термохроматографии впервые доказали существование фторидов четырехвалентного эйнштейния [35], а также пяти- и шестивалентного кюрия [138]. Установлено, что в газовой фазе EsF_4 ведет себя аналогично CmF_4 , BkF_4 , CfF_4 .

Предполагалась возможность существования четырехвалентных эйнштейниев, фермия и менделевия в виде двойных солей Li_3AnF_7 , [36],

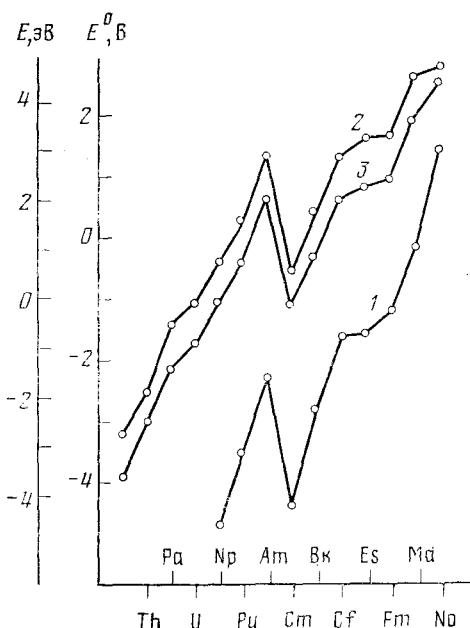


Рис. 1

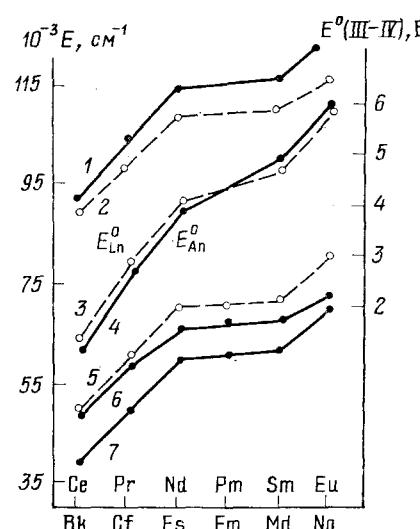


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость окислительных потенциалов E^0 (II—III) (1), энергий возбуждения $E = \epsilon(f^n) - \epsilon(f^{n-1}d)$ (2) и $E = \epsilon(f^nS^2) - \epsilon(f^{n-1}dS^2)$ (3) от порядкового номера элемента [107].

Рис. 2. Симбатность в изменении окислительных потенциалов E^0 (III—IV): 3 — Ln, 4 — An, и энергий возбуждения для трехзарядных ионов лантанидов и актинидов [107]: 1 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}p)$, 2 — $\text{Ln}(f^n \rightarrow f^{n-1}s)$, 5 — $\text{Ln}(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$, 6 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$, 7 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$

Рис. 3. Линейная зависимость между окислительными потенциалами E^0 (III—IV) и энергией возбуждения [107]

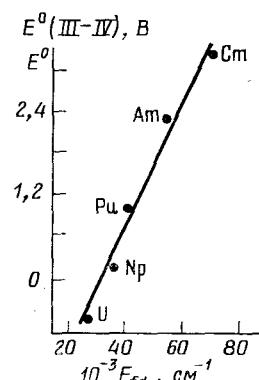


Рис. 3

а пятивалентных берклия, калифорния и эйнштейния — в виде кислородных соединений типа Li_2AnO_6 [34]. Высказывалось предположение, что шестивалентные эйнштейний и фермий можно получить в виде гексафторидов [37]. Эти высказывания, безусловно имеющие элемент идеиной новизны, не были, однако, подтверждены никакими расчетами, оценками или другими аргументами.

В работах французских ученых [38] на основе расчета термодинамических характеристик $5f$ -элементов была оценена устойчивость пятивалентных берклия и калифорния и показано, что $\text{Cf}(\text{V})$ должен быть устойчив, а $\text{Bk}(\text{V})$ — неустойчив в водных растворах. Устойчивость той или иной валентной формы определяется окислительным потенциалом реакции $\text{An}^{z+}(m) \rightarrow \text{An}^{z'+}(m+1) + e$, определяющим совокупность изменений, которые происходят при переходе центрального иона с эффективным зарядом z и валентностью m в состояние с валентностью $m+1$ и зарядом z' . Изменение свободной энергии F в окислительной реакции $F = \pm \varepsilon + I + \Delta F_h$ включает в себя энергию ионизации I , энергию $\pm \varepsilon$, затрачиваемую на перестройку электронной конфигурации иона An^{z+} при переходе из состояния с валентностью m в состояние с валентностью $m+1$, и ΔF_h — изменение свободной энергии гидратации.

В рамках ковалентной модели электронная конфигурация двухвалентного состояния $f^n s^2$, а трехвалентного $f^{n-1} d s^2$ в приближении ионной модели f^n и $f^{n-1} d$ соответственно. Оказывается, что в обоих приближениях величина ε меняется симбатно с потенциалами $E^0(\text{II—III})$ [57]. На рис. 1 приведена зависимость от порядкового номера элемента окислительных потенциалов $E^0(\text{II—III})$ и энергий возбуждения, рассчитанных нами для обеих электронных конфигураций по данным работ [20—22]. Основные закономерности зависимости других окислительных потенциалов от порядкового номера элемента также определяются энергией, затрачиваемой на перестройку электронных оболочек актинидных атомов или ионов [57, 59]. Изменение теплот гидратации приводит к перенормировке окислительных потенциалов, не изменяя их хода. Линейная зависимость между окислительными потенциалами и энергией возбуждения f -электрона на d -уровень (рис. 2, 3) дает возможность на основе единых правил корреляции судить о том, будет ли осуществляться переход в следующее окислительное состояние. В связи с этим важную роль приобретают расчеты энергии f - и d -уровней в актинидных и лантанидных атомах и ионах.

2. Приближение, основанное на расчетах свободных атомов и ионов

Атомные расчеты дают первые представления об энергетических уровнях атомов и характеризуют радиальные волновые функции. На основе таких расчетов можно сделать важные химические выводы о возможных валентностях атомов, о закономерности в изменении устойчивости, о специфике поведения актинидных ионов в твердых телах и т. д. Если из расчетов молекул делаются определенные химические выводы, то расчеты атомов и ионов редко используются для интерпретации химических результатов. Однако такие расчеты могут оказаться полезными для понимания качественных химических закономерностей.

Атомные расчеты актинидов имеют солидную историю. Герман и Скилман [39] нашли решения уравнения Хартри — Фока — Слейтера для всех атомов до 103 элемента. Почти одновременно [40] уравнение Хартри было решено с обменной поправкой в полной энергии. Первые релятивистские расчеты атомов, включая уран, были выполнены [41] без учета обмена. Затем [42] в релятивистские расчеты был введен учет обмена по методу Слейтера и был учтен эффект конечности размеров ядер [43]. К сожалению, не всегда такие расчеты коррелируют с химическими свойствами. В [43] для берклия и фермия получены электронные конфигурации $f^8 ds^2$ и $f^{11} ds^2$, соответствующие более устойчивому трехвалентному состоянию, тогда как в действительности они более устойчивы в двухвалентном состоянии. Разница в энергиях $5f$ -орбиталей калифор-

ния и эйнштейния не должна быть столь большой, как получена в [43], так как окислительные потенциалы E° (II—III) для этих элементов близки [44].

Использование слейтеровского обменного потенциала для больших радиусов является приближением, поскольку потенциал стремится к нулю по экспоненциальному закону, а не как r^{-1} . Использование различных коэффициентов [45—47] в обменном потенциале улучшает результаты, хотя грубая асимптотическая форма приближения остается. Ряд авторов исследовали вопрос, почему локальное приближение при больших радиусах является грубым [48—50]. В работе [51] введена поправка первого порядка к локальному приближению, в качестве функций нулевого приближения использовались функции, полученные в [52]. В полученных результатах [51] есть также некоторые несоответствия с экспериментом. У атома плутония рассчитанная энергия $5f$ -орбитали оказалась выше, чем $7s$ -орбитали, тогда как должно быть наоборот. Полученные в [51] энергетические параметры америция указывают на очень низкую энергию ионизации (2,885 эВ), а также на то, что он должен быть устойчив в одновалентном или трехвалентном состоянии, но не в двухвалентном; энергетические параметры берклия соответствуют устойчивым трех- и пятивалентным состояниям. Все это не согласуется с экспериментом. Кроме того, для Cf разница между энергией $5f$ - и $7s$ -орбиталей столь незначительна, что его электронная конфигурация должна приводить к устойчивому шестивалентному состоянию, что также не согласуется с экспериментом. Однако, начиная с эйнштейния, наблюдается адекватное качественное согласие рассчитанных и экспериментальных параметров.

Хартри-фоковские расчеты электронной структуры атомов были выполнены в работе [53]. Хотя это нерелятивистские расчеты, но обменные члены учитываются в них без приближения; найдено, что за энергию ионизации ответственна $7s$ -орбиталь (в [43] и [51] $6d$ -орбиталь). Хотя значения энергии $6d$ -орбиталей, полученные в [53], несколько занижены, энергии $5f$ -орбиталей качественно передают химические закономерности, касающиеся устойчивости двух- и трехвалентных состояний актинидов. По сравнению с работами [43, 51, 54] полученные в [53] энергии $5f$ -орбиталей отличаются по абсолютной величине в 2—2,5 раза. В работе [53] эти энергии систематически занижены: возможно, что это следствие пренебрежения релятивистскими эффектами.

В серии расчетов Декло уравнение Дирака — Фока решалось без приближений для обменных членов, ядра рассматривались как сферы с одиородным распределением заряда [54] в соответствии с методикой, описанной в [55, 56]. Обращает на себя внимание небольшая разница в орбитальных энергиях $6d$ - и $7s$ -уровней, что объясняет многие экспериментальные факты. У атома тория $6d$ -орбиталь расположена глубже, чем $7s$ -орбиталь, т. е. торий является аналогом переходных элементов; у протактиния, урана, нептуния и кюрия, напротив, $7s$ -орбиталь лежит ниже, чем $6d$ -орбиталь, что объясняет стабилизацию электронной конфигурации $f^n s$ их однозарядных ионов [54].

В первой половине серии энергии валентных $5f$ -орбиталей отличаются от энергий $6d$ - и $7s$ -орбиталей незначительно, что говорит о склонности элементов первой половины серии к образованию высших степеней окисления. Во второй половине серии эта разница постепенно увеличивается, что также соответствует экспериментальному факту стабилизации двухвалентного состояния во второй половине актинидной серии. Абсолютные значения энергий $5f$ -орбиталей объясняют их участие в образовании химических связей и последовательность расположения молекулярных орбиталей в актинидных молекулах и комплексах.

Таким образом, многие атомные расчеты правильно передают закономерности электронного строения низших степеней окисления актинидов An (II), An (III), что дает основания использовать такие расчеты и для высоких степеней окисления. Мы провели серию расчетов для атомов $5f$ -элементов в возбужденных конфигурациях с участием $6d$ -орбитали и

положительно заряженных ионов на основе хартри-фоковского метода с учетом релятивистских поправок [61]. Согласно таким расчетам, выполненным для актинидных ионов в электронной конфигурации f^n [19], энергия отрыва последнего f -электрона (Ry) резко увеличивается при переходе от Ac к Pu:

Ac	Th	U	Np	Pu
1,53068	2,70432	5,43696	6,97975	8,63445

Корреляция этих энергий ионизации с известными окислительными потенциалами, соответствующими переходу в высшие состояния окисления, приводит к высокому потенциалу для плутония: $E^0(\text{VII--VIII}) \approx 4$ В.

ТАБЛИЦА 4

Энергия ионизации актинидов с электронной конфигурацией f^n [62]

n	$I = E(f^{n-1}) - E(f^n)$	n	$I = E(f^{n-1}) - E(i^n)$
1	W	8	$W - 7E^0 - 9E^1$
2	$W - E^0 + 9E^3$	9	$W - 8E^0 - 9E^1 + 9E^3$
3	$W - 2E^0 + 12E^3$	10	$W - 9E^0 - 9E^1 + 12E^3$
4	$W - 3E^0$	11	$W - 10E^0 - 9E^1$
5	$W - 4E^0 - 12E^3$	12	$W - 11E^0 - 9E^1 - 12E^3$
6	$W - 5E^0 - 9E^3$	13	$W - 12E^0 - 9E^1 - 9E^3$
7	$W - 6E^0$	14	$W - 13E^0 - 9E^1$

Применимельно к переходу в высшее состояние окисления можно считать, что относительная глубина потенциальной ямы для $5f^1$ -электронной конфигурации определяется энергией расщепления 2F -терма за счет спин-орбитального взаимодействия. Используя рассчитанные нами [19] константы спин-орбитального взаимодействия для актинидов в f^1 -электронной конфигурации от атома актиния до америция (cm^{-1})

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
707	960	1211	1472	1747	2038	2337

для корреляции с известными потенциалами, мы также получаем высокий окислительный потенциал для плутония: $E^0(\text{VII--VIII}) \approx 4$ В; еще выше окислительный потенциал для пары америция: $E^0(\text{VIII--IX}) \approx 5,8$ В.

При сравнительной оценке устойчивости f^n -электронных конфигураций с $n > 1$ существенным оказывается межэлектронное взаимодействие, определяющееся параметрами Рака E^0 , E^1 , E^2 , E^3 . Энергия ионизации [62] f -элемента в электронной конфигурации f^n может быть выражена через параметры Рака и W , кулоновскую энергию в поле положительно заряженного остова, имитирующую оболочку инертного газа радона (табл. 4).

Изменение энергии электростатического взаимодействия в зависимости от числа электронов определяет энергию связи валентных электронов с остовом. Например, обменное взаимодействие увеличивает энергию ионизации в электронной конфигурации f^{10} на $+12E^3$, не вносит вклада в электронную конфигурацию f^{11} и уменьшает энергию ионизации в электронной конфигурации f^{12} на $-12E^3$. Параметр W также меняется с числом электронов, однако для лантанидов эти изменения не столь существенны, как для актинидов; поэтому для $4f$ -элементов параметр E^3 может оказывать влияние на относительную устойчивость той или иной валентной формы вдоль серии. Имеются интересные особенности, касающиеся устойчивости четырехвалентного состояния лантанидов. Из экспериментальных значений окислительных потенциалов $E^0(\text{III--IV})$ следует [53, 75], что устойчивость четырехвалентного состояния падает при переходе от церия к неодиму в первой половине серии и от тербия к диспрозию — во второй. Иными словами, устойчивость четырехвалентного состояния к концу серии уменьшается.

Принимая во внимание изменение параметра E^3 для электронных конфигураций f^{10} , f^{11} и f^{12} , соответствующих трехзарядным гольмию, эрбию и тулию, для этих элементов можно ожидать обратную зависимость в устойчивости четырехвалентного состояния: $\text{No} < \text{Er} < \text{Tm}$. Это подтверждается также и тем фактом, что у гольмия, эрбия и тулия происходит уменьшение энергий возбуждения из f^n ($n=10, 11$ и 12) в $f^{n-1}d$ -, $f^{n-1}p$ - и $f^{n-1}s$ -состояния [19]. Заметим, что у актинидов происходит постепенное увеличение соответствующих энергий от калифорния до нобелия (рис. 4). Эти факты говорят об увеличении стабильности четырехвалентного состояния к концу лантанидной серии от гольмия к тулию и об ее уменьшении к концу актинидной серии от эйнштейния к нобелию,

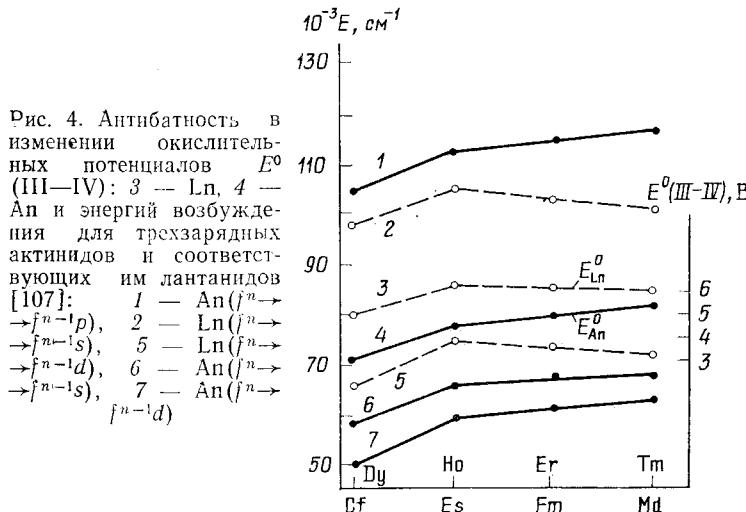


Рис. 4. Антибатность в изменении окислительных потенциалов E^0 (III-IV): 3 — Ln, 4 — An и энергий возбуждения для трехзарядных актинидов и соответствующих им лантанидов [107]: 1 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}p)$, 2 — $\text{Ln}(f^n \rightarrow f^{n-1}s)$, 5 — $\text{Ln}(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$, 6 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}s)$, 7 — $\text{An}(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$

т. е. к актинидной серии при переходе от Es до No наиболее устойчив в четырехвалентном состоянии эйнштейний, а в лантанидной серии — тулий. Получение соединений четырехвалентных тулия [7] и эйнштейния [35] в виде Cs_3TmF_7 и EsF_4 подтвердило эти теоретические прогнозы.

Резкое увеличение энергии ионизации в наполовину заполненной f^7 -электронной конфигурации по сравнению с f^8 -конфигурацией обусловлено появлением члена $-9E^1$ при $n=8$. Применительно к Cm это значит, что в трехвалентном состоянии он труднее отдает электрон, чем в четырехвалентном, а в пятивалентном состоянии связь оставшихся пяти электронов с остовом уменьшена за счет электростатического отталкивания, так что Cm(V) должен легче переходить в Cm(VI), чем Cm(IV) в Cm(V). Наконец, Cm(VI) и Cm(III) являются аналогами в том смысле, что параметр межэлектронного взаимодействия E^3 не вносит вклада в энергию связи оставшихся электронов с остовом. Поэтому потенциал E^0 (VI-VII) для Cm должен быть высоким, как и E^0 (III-IV). Даже такой качественный подход уже определяет химические свойства. Для количественной оценки окислительных потенциалов может быть использована корреляция с энергиями fd -переходов [64-68].

Имеющиеся в литературе данные по энергиям переходов получены из атомных спектров и спектров многократно ионизованных ионов [20, 21, 69, 70], из термохимических данных для металлов [20, 21], электронных спектров соединений [71, 72], спектров актинидных ионов в матрицах, на основе хартри-фоковских расчетов свободных атомов и ионов с учетом релятивистских поправок [39-43, 45-47, 51-56] и, наконец, путем линеаризации параметров кулоновского и спин-орбитального взаимодействий [22]. Эти данные не всегда совпадают по абсолютной величине, что обусловлено прежде всего значительным уширением полос в спектрах за счет спин-орбитального взаимодействия. Так, для пятизарядного урана в электронной конфигурации f^1 терм основного состояния 2F и первого возбужденного 2D расщепляются за счет спин-орбитального

ТАБЛИЦА 5

Энергии возбуждения из f^n -электронной конфигурации в $f^{n-1}d$ ($10^{-3} \cdot E_{fd}$, см^{-1}) [63]

<i>н</i>	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
1	-20,0	5,0	31,0	57,5	82,5	—	—	—
2	—	-15,1	17,5	52,5	87,5	120,0	—	—
3	—	—	-5,0	27,0	55,0	82,5	112,5	—
4	—	—	—	0,5	35,0	70,0	104,0	—
5	—	—	—	-21,0	9,1	40,0	70,0	100,0
6	—	—	—	—	-12,5	17,5	51,0	82,5
7	—	—	—	—	—	-5,0	24,0	57,5

взаимодействия $^2F \rightarrow ^2F_{5/2} + ^2F_{7/2}$, $^2D \rightarrow ^2D_{3/2} + ^2D_{5/2}$ на 7609 см^{-1} и 9511 см^{-1} [69]. В соответствии с увеличением порядкового номера энергия расщепления 2F -терма у Np^{6+} и Pu^{7+} возрастает. По данным [69], аналогичным образом увеличивается и энергия расщепления 2D -терма. Поэтому для трансурановых элементов может идти речь лишь о качественной зависимости энергии fd -переходов от зарядов. Ориентируясь на имеющиеся экспериментальные данные по энергиям fd -переходов, мы рассчитали разницу энергий f^n - и $f^{n-1}d$ -состояний для многократно ионизированных ионов от актиния до кюрия; полученные данные приведены в табл. 5 [19, 63, 68]. Корреляция полученных значений E_{fd} с известными окислительными потенциалами приводит к выводу о стабильности шестивалентного кюрия в растворах: $E^{\circ}(\text{V}-\text{VI}) = 5,1 \text{ В}$, тогда как $E^{\circ}(\text{IV}-\text{V}) = 1,7 \text{ В}$ и $E^{\circ}(\text{VI}-\text{VII}) = 2,7 \text{ В}$. Получение шестивалентного кюрия [1] подтвердило эти теоретические прогнозы. Такой подход позволил сделать вывод о стабильности пятивалентного калифорния [73], что также было подтверждено экспериментально [74], и шестивалентного эйнштейния, $E^{\circ}(\text{V}-\text{VI}) = 1,5 \text{ В}$. Согласно таким оценкам, пятивалентный берклий и шестивалентный калифорний в растворах должны быть неустойчивы.

3. Молекулярно-орбитальный анализ октаэдрических комплексов

Со времени открытия семивалентных нептуния, плутония и америция [4—6] накоплен значительный экспериментальный материал [76] и стали ясны те задачи, которые предстоит решить. Эти задачи касаются прежде всего изучения электронной структуры соединений нептуния, плутония и америция в семивалентном состоянии и охватывают широкий круг вопросов: распределение электронной плотности, структура энергетических уровней, закономерности в изменении энергий ионизации электронного средства, определение окислительных потенциалов, интерпретация электронных спектров. Открытие высшей валентной формы нептуния ставит вопрос о возможности существования восьмивалентного плутония, который может быть решен только путем систематического изучения высоких валентных форм урана, нептуния, плутония и америция.

Для решения поставленных задач Першина [77, 78, 95] провела серию молекулярно-орбитальных расчетов октаэдрических оксанионов: UO_6^{7-} , UO_6^{6-} ; NpO_6^{7-} , NpO_6^{6-} , NpO_6^{5-} ; PuO_6^{6-} , PuO_6^{5-} , PuO_6^{4-} ; AmO_6^{6-} , AmO_6^{5-} [77—80] в рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей [81] с использованием численных хартри-фоковских функций [53]. Выбор объектов исследования не является случайным: большинство соединений актинидов в высоких валентных формах в растворах, а также полученные методом твердофазного синтеза являются кислородными соединениями.

Из молекулярно-орбитальных расчетов следует, что эффективные заряды на центральных атомах не превышают значения +2 (табл. 6). Для изоэлектронных анионов они уменьшаются с увеличением атомного номера центрального атома. Как видно из табл. 6, заселенности $5f$ -орбита-

Заселенности *s*-, *d*-, *f*-орбиталей (e) [77, 78]

Орбита	U(V)	U(VI)	Np(VI)	Np(VII)	Pu(VI)	Pu(VII)	Pu(VIII)	Am(VI)	Am(VII)
<i>s</i>	0,29	0,28	0,28	0,26	0,27	0,25	0,23	0,26	0,25
<i>d</i>	2,10	2,30	2,21	2,34	2,10	2,25	2,40	2,08	2,21
<i>f</i>	1,75	1,47	2,80	2,70	4,04	3,92	3,84	5,19	5,11

лей значительно отличаются от тех, которые дает теория кристаллического поля. Заселенность *6d*-орбиталей составляет около двух электронов. Это интересный факт, так как в основном состоянии нейтральных атомов не содержится более одного *6d*-электрона. С увеличением степени окисления актинида заселенность *6d*-орбитали увеличивается; в то же

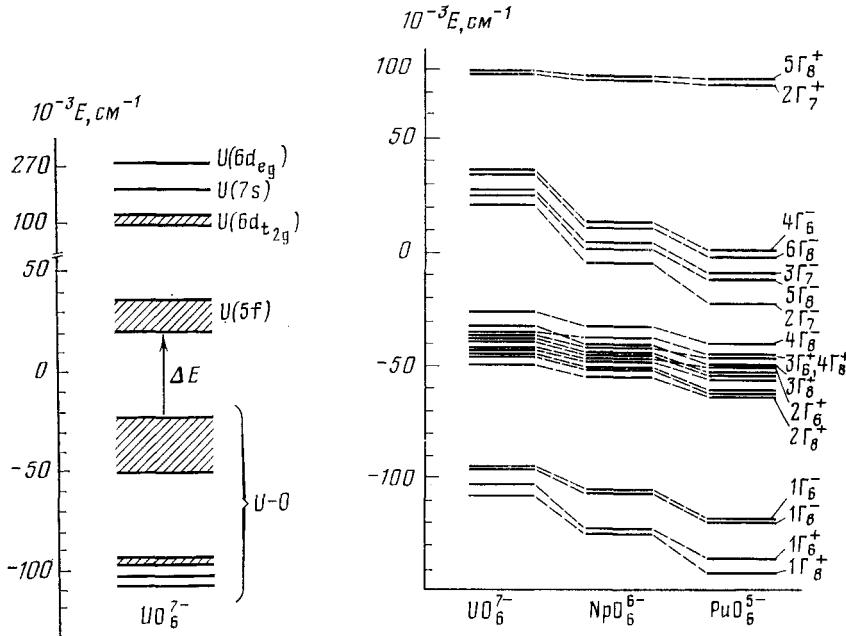


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Характерная схема энергетических уровней октаэдрических оксианионов актинидов на примере пятивалентного оксианиона урана [107]

Рис. 6. Изменение энергетических уровней в изоэлектронных оксианионах с увеличением порядкового номера актинида [107]

время заселенность *5f*-орбитали уменьшается, т. е. процесс окисления сопровождается возбуждением электрона на *6d*-уровень. Заселенность *7s*-орбитали невелика и мало меняется от соединения к соединению.

Характерная схема энергетических уровней октаэдрических оксианионов показана на рис. 5 на примере аниона UO_6^{5-} . Низколежащие энергетические уровни соответствуют взаимодействию *2s*-, *2p*-орбиталей атомов кислорода и *7s*-, *6d*- и *5f*-орбиталей атома актинида. Это преимущественно орбитали лигандного типа. Следующая группа уровней — чистые σ - или смешанные (σ — π)-молекулярные орбитали. Во всех рассмотренных анионах система связывающих уровней заканчивается квазивырожденными молекулярными орбиталами (МО), соответствующими кислородным атомным орбиталам (АО), которые отделены от разрывающихся МО энергетической щелью шириной ΔE . Для диамагнитных ионов UO_6^{5-} , NpO_6^{5-} и PuO_6^{4-} значения ΔE невелики, что указывает на возможность наличия поляризационного температурно-независимого параметризма.

В изоэлектронных ионах величина расщепления кристаллического поля увеличивается в направлении от U(VI) к Np(VII) и Pu(VIII) (рис. 6). С увеличением степени окисления центрального иона величина расщепления возрастает; например, для PuO_6^{6-} , PuO_6^{5-} и PuO_6^{4-} величина расщепления равна 18 030, 23 260 и 28 080 см^{-1} соответственно [77—80].

В высших валентных формах за потенциал ионизации ответственна молекулярная орбиталь t_{1u} . Энергия этой МО понижается при переходе от U(VI) к Np(VII) и Pu(VIII) в соответствии с уменьшением отрицательного эффективного заряда на лигандах. Вследствие стабилизации $5f$ -орбиталей атомов актинидов с увеличением атомного номера в изоэлектронных анионах энергия несвязывающего $2\Gamma_7^-$ -уровня понижается в ряду $\text{U(VI)} > \text{Np(VII)} > \text{Pu(VIII)}$, так что сродство к электрону для PuO_6^{4-} равно $\sim 5,8$ эВ. По-видимому, это одна из основных причин нестабильности восьмивалентного плутония в оксиационной форме. В анионах с $(2\Gamma^-)^1$ -конфигурацией этот уровень также стабилизируется по мере увеличения порядкового номера актинида; как следствие, U(V) легко переходит в U(VI), тогда как семивалентный плутоний не окисляется.

Обычно три группы полос интерпретируются в электронных спектрах актинидных соединений: ff -, fd - и переходы с переносом заряда. Такая интерпретация выполнена детально для гексагалогенидов урана, нептуна и плутония [82—88], для актинильных ионов [89] и для ряда комплексов [90—93]. В работе [94] приведено отнесение ff -переходов в некоторых октаэдрических оксиационных. Полный анализ электронных спектров на основе молекулярно-орбитальных расчетов для всей серии октаэдрических оксиационных от U до Am не проводился. В диамагнитных анионах U(VI), Np(VII) и Pu(VIII) нижайшие переходы происходят с молекулярных орбиталей $3\Gamma_6^+$ и $4\Gamma_8^+$ на разрыхляющие МО симметрии Γ_7^- и

ТАБЛИЦА 7
Энергии полос с переносом заряда ($10^{-3} \cdot E, \text{ см}^{-1}$) [78]

Переход	UO_6^{6-}	NpO_6^{5-}	PuO_6^{4-}
$3\Gamma_6^+ \rightarrow 5\Gamma_8^-$	45,6	32,3	26,6
$3\Gamma_6^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$	57,7	45,2	39,8
$4\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_7^-$	40,2	25,1	15,6
$4\Gamma_8^+ \rightarrow 5\Gamma_8^-$	45,6	32,3	26,6
$4\Gamma_8^+ \rightarrow 3\Gamma_7^-$	51,2	35,6	31,4
$4\Gamma_8^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$	57,7	45,2	39,8
$4\Gamma_8^+ \rightarrow 4\Gamma_6^-$	58,2	46,2	43,7
$2\Gamma_6^+ \rightarrow 5\Gamma_8^-$	51,9	38,2	32,0
$2\Gamma_6^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$	64,0	51,4	45,2
$3\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_7^-$	42,1	30,3	23,5
$3\Gamma_8^+ \rightarrow 5\Gamma_8^-$	47,6	37,6	34,5
$3\Gamma_8^+ \rightarrow 3\Gamma_7^-$	53,1	40,8	39,3
$3\Gamma_8^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$	59,4	50,5	47,7
$3\Gamma_8^+ \rightarrow 4\Gamma_6^-$	60,2	51,4	51,6
$2\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_7^-$	56,2	41,9	33,0
$2\Gamma_8^+ \rightarrow 5\Gamma_8^-$	61,6	49,2	43,9
$2\Gamma_8^+ \rightarrow 3\Gamma_7^-$	67,2	52,5	48,8
$2\Gamma_8^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$	73,7	62,1	57,2
$2\Gamma_8^+ \rightarrow 4\Gamma_6^-$	74,2	63,1	61,0

Энергии полос с переносом заряда ($10^{-3} \cdot E$, см $^{-1}$) для октаэдрических хлоридных комплексов AnCl_6^{2-}

Ан	Ра	У	Нр	Ри	Ам	См	Сф
Теория [131]	46,07	38,70	34,30	28,00	22,60	12,60	22,10
Эксперимент [97]	—	39,00	33,10	27,90	—	—	—

ТАБЛИЦА 9

Энергия ff -электронных переходов ($10^{-3} \cdot E$, см $^{-1}$)

$\Gamma_\mu - \Gamma_\nu$	Комплекс	$\Gamma_7 - \Gamma_6$	$\Gamma_7 - \Gamma_8$	$\Gamma_7 - \Gamma_7'$
Теория [131]	PaCl_6^{2-}	8,410	7,260	5,650
Эксперимент [97]	$(\text{NEt}_4)_2\text{PaCl}_6$	8,011	7,022	5,330

Γ_8^- . Это приводит к наличию семи разрешенных по правилам дипольного отбора переходов (табл. 7) с переносом заряда. В спектре поглощения появляются семь полос тонкой структуры. В направлении $\text{U(VI)} \rightarrow \text{Np(VII)} \rightarrow \text{Pu(VIII)}$ происходит смещение этой полосы поглощения в длинноволновую область. В спектре могут появиться и дополнительные полосы поглощения, так как многие из МО являются практически несвязывающими. Переходы с орбиталей $2\Gamma_6^+$, $3\Gamma_8^+$ и $1\Gamma_8^+$, $2\Gamma_8^+$ образуют две такие дополнительные полосы (табл. 7).

Имеется обширный [76] экспериментальный материал по электронным спектрам поглощения семивалентных актинидов (Ри, Ам) в щелочных растворах. Закономерности в спектрах, соответствующие полосам с переносом заряда, те же, что и для высших валентных форм. По-видимому, вследствие спин-орбитального расщепления энергетических уровней в комплексе, особенно уровней с большим вкладом $5f$ -орбиталей атомов, наблюдается тонкая структура основной полосы. Для систем с $5f^1$ -электронной конфигурацией актинида (UO_6^{4-} , NpO_6^{4-} , PuO_6^{4-}) появляются переходы ff -типа, рассчитанные значения энергий которых лежат в интервале 4170—14 340, 5944—17 020, 9070—22 040 см $^{-1}$ соответственно [77, 78]. Энергии fd -переходов в этих комплексах и экспериментальные значения окислительных потенциалов $E^\circ(\text{V}-\text{VI})$ для урана и $E^\circ(\text{VI}-\text{VII})$ для нептуния [76] позволяют оценить окислительный потенциал для плутония: $E^\circ(\text{VII}-\text{VIII}) = 3,7$ В. Это подтверждает сделанный на основе атомных расчетов вывод о нестабильности восьмивалентного плутония в растворах [78].

Такой же анализ электронной структуры и свойств был сделан для октаэдрических хлоридов трех- и четырехвалентных актинидов AnCl_6^{2-} [95, 96]. В комплексах An(IV) заселенности $6d$ -орбиталей уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента, плавно при переходе от Ра до Нр и затем более резко при переходе к Ри, а заселенности $5f$ -орбиталей увеличиваются в том же направлении. Энергии переходов с переносом заряда проходят через экстремальное значение для кюрия (табл. 8). При расчетах энергии ff -переходов удается добиться хорошего согласия с экспериментом (табл. 9); это позволяет использовать рассчитанные значения энергии для тех комплексов, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Из энергий fd -переходов и их корреляции с известными окислительными потенциалами был определен окислительный потенциал $E^\circ(\text{IV}-\text{V})$ для калифорния, позволяющий сделать вывод о его стабильности в пятивалентном состоянии [80].

4. Катионные формы высоких степеней окисления урана, нептуния и плутония

Поскольку мы показали [107], что восьмивалентный плутоний в форме PuO_6^{4-} нестабилен, возникает вопрос о возможности его существования в виде молекул или катиона. Молекула PuO_4 с тетраэдрической или квадратной координацией лигандов должна обладать еще большим сродством к электрону, чем оксианион. Катионная форма существования высоких степеней окисления нептуния и плутония, в частности NpO_2^{3+} и PuO_2^{4+} , рассматривается в ряде работ как реальная [97], поэтому можно было бы предположить существование и PuO_2^{4+} .

Рассмотрим изменение устойчивости изоэлектронных ионов в ряду: PaO_2^+ , UO_2^{2+} , NpO_2^{3+} , PuO_2^{4+} [98]. В рамках модели максимального перекрывания линейной пространственной координации ядер соответствует либо fd -, либо fs -гибридизация, а угловой — ds -гибридизация. Это значит, что если у актинидного иона An^{z+} в электронной конфигурации основного состояния имеется близколежащий d - или s -уровень, то получающийся диоксикатион AnO_2^{z+} будет устойчив в линейной координации. Сопоставим энергию ϵ перехода f -электрона из основного состояния в низшую по энергии возбужденную электронную конфигурацию изоэлектронных ионов Pa^+ , U^{2+} , Np^{3+} и Pu^{4+} (табл. 10). По данным работ [20—22], у Pa^+ возбуждение в электронную конфигурацию f^3d или f^3s требует больших энергетических затрат, чем в конфигурацию f^2ds , соответствующую угловой молекуле. Предпочтительность угловой координации выделяет ион протактиния из других актинильных ионов. У иона U^{2+} электронная конфигурация основного состояния $f^3d(^5L_6)$. Она совпадает с электронной конфигурацией иона U^{2+} в уранильной группировке [99, 100]. Таким образом, двухзарядный ион урана в состоянии образовать линейную координацию без энергетических затрат на fd -гибридизацию и без участия внутренних br -орбиталей (табл. 10).

Представляет интерес сравнить геометрию иона UO_2^{2+} с геометрией ионов MoO_2^{2+} или WO_2^{2+} . Так, у двухзарядного иона молибдена (основное состояние $d^4(^5D)$) первое возбужденное состояние $d^3s(^5F)$ соответствует угловой координации и $\epsilon \approx 30\,000 \text{ см}^{-1}$, тогда как возбужденное d^3p -состояние, соответствующее линейной координации, лежит выше, $\epsilon \approx 75\,000 \text{ см}^{-1}$ [101]. Таким образом, очевидно различие в геометрии диоксикатионов переходных элементов и соответствующих актинидов.

Электронная конфигурация основного состояния трехзарядного иона нептуния и четырехзарядного иона плутония $f^4(^5I)$. По данным [20—22], энергия возбуждения f -электрона на d -уровень равна $(38 \pm 7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ у Np^{3+} и $47 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ у Pu^{4+} . Отсюда следует качественный вывод, что для изоэлектронных линейных актинильных ионов UO_2^{2+} , NpO_2^{3+} и PuO_2^{4+} устойчивость уменьшается при переходе от урана к плутонию. Большая

ТАБЛИЦА 10

Энергии возбуждения ($10^{-3} \cdot E$, см^{-1}) для An^{z+} в AnO_2^{z+} [98, 107]

Электронная конфигурация	PaO_2^+	UO_2^{2+}	NpO_2^{3+}	PuO_2^{4+}
f^3d f^2ds	18,04 1,20	0,00 —	31,60 —	47,00 —
		UO_2^+	NpO_2^{2+}	PuO_2^{3+}
f^4d f^3ds		12,50 0,289	4,10 41,00	44,00 —
			NpO_2^+	PuO_2^{2+}
f^5d f^4ds			12,80 0,49	9,80 57,00

энергия возбуждения и высокое электронное сродство, большее, чем у оксициона PuO_6^{4-} и молекулы PuO_4 , делают катионную форму плутония PuO_2^{4+} нестабильной. Однако автор работ [20, 21] приводит довольно широкий интервал для энергии возбуждения Np^{3+} в f^3d -состояние: $31 \cdot 10^3 \leq \epsilon \leq 45 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что попытки измерить эту величину имеют давнюю историю. В 1960 г. Кэрнэлл и Кохен [102] из спектров поглощения Np^{3+} в 1 M HClO_4 нашли, что значение $\epsilon (f^4 \rightarrow f^3d)$ лежит в области от $31 \cdot 10^3$ до $43 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. В 1965 г. Маркус и Шило [103] обнаружили в спектрах поглощения трехвалентного нептуния в концентрированных растворах две интенсивные полосы при $26\,040$ и $32\,050 \text{ см}^{-1}$, которые они отнесли к $f^4 \rightarrow f^3d$ -электронному переходу. В 1967 г. был получен спектр поглощения и эмиссии монокристаллов LaCl_3 , разбавленных NpCl_3 [104]. В области от 5000 до $25\,000 \text{ см}^{-1}$ обнаружена большая группа полос, отнесенная к ff -переходам, и сделан вывод, что энергия $f^4 \rightarrow f^3d$ -переходов лежит выше $25\,000 \text{ см}^{-1}$. Недавно Кэрнэлл и сотр. [105] измерили низкотемпературный спектр поглощения NpCl_3 и NpBr_3 в области от 3300 до $43\,000 \text{ см}^{-1}$. В спектрах обоих соединений обнаружены широкие интенсивные полосы в области от $26\,000$ до $32\,000 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к fd -переходам. Ньюджент и сотр. [22] на основе систематической обработки низколежащих электронных конфигураций рассчитали энергию возбуждения в различные электронные состояния актинидов и их ионов. По их расчетам, энергия возбуждения перехода $f^4 \rightarrow f^3d$ для Np^{3+} равна $31\,600 \text{ см}^{-1}$. Наконец, Кэрнэлл, Фрейд и Вагнер [106] на основе измерения спектров трехзарядных ионов элементов от U до Cf в матрицах пришли к выводу, что наименьшая энергия возбуждения в f^3d -состояние у Np^{3+} равна $26\,000 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения заметим, что энергия возбуждения перехода $f^7 \rightarrow f^6d$ для Am равна $23,9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [22] или $(24 \pm 3) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [20, 21]. Поскольку AmO_2^+ существует, хотя и менее устойчив, чем другие двухзарядные актинильные ионы, можно было бы думать, что и NpO_2^{3+} может существовать. Имеются, однако, еще два фактора, определяющие стабильность: соотношение энергий АО центрального атома и лигандов и степень их перекрывания. В релятивистском варианте метода Хартри — Фока мы рассчитали [107] радиальные волновые функции и энергии валентных АО для An^{z+} ($z=0-5$) и получили следующие результаты.

1. У двухзарядных ионов элементов первой половины актинидной серии энергия $5f$ -орбитали лежит в интервале $15-20 \text{ эВ}$, т. е. близка к энергии $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода.

2. У трехзарядных ионов актинидов энергия $5f$ -орбитали значительно ниже, чем $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода.

3. Интегралы перекрывания валентных АО трехзарядных ионов актинидов с АО кислорода малы, так как $5f$ -орбитали сильно сжаты и $5f$ -электроны имеют тенденцию оставаться локализованными.

Все это препятствует получению стабильного катиона NpO_2^{3+} , не говоря уже о PuO_2^{4+} , так как с дальнейшим повышением заряда $5f$ -электроны локализуются в еще большей степени.

Рассмотрим следующую изоэлектронную серию: UO_2^+ , NpO_2^{2+} и PuO_2^{3+} . Экспериментально установлено [21], что у однозарядного иона урана основное состояние $f^3s^2(^4I_{1/2})$; его первое возбужденное состояние $f^3ds(^6L_{1/2})$ лежит выше основного всего на 289 см^{-1} , т. е. почти совпадает с основным, а следующее возбужденное состояние $f^4s(^6I_{1/2})$ лежит выше основного на 4664 см^{-1} [20-22]. По-видимому, линейная координация ядер в UO_2^+ может быть при определенных условиях не жесткой; основное условие — невысокий эффективный заряд на атоме урана, не превышающий $+1,5$. Можно предположить, что в соединениях, содержащих шестивалентную уранильную группировку и лиганда донорного типа, уменьшающие эффективный заряд на атоме урана, не исключена возможность отклонения от линейной структуры. Энергии перехода для двухзарядного иона нептуния в возбужденные состояния соответствуют устойчивому состоянию и линейной координации ядер в NpO_2^{2+} . Плутонийльный ион PuO_2^{3+} неустойчив по той же причине, что и NpO_2^{3+} .

Следует обратить внимание, что рассматриваемые здесь катионные формы относятся к трехатомным системам, не имеющим лигандов (молекул растворителя) в экваториальной плоскости. Донорные лиганды, увеличивающие электронную плотность на центральном атоме и уменьшающие эффективный заряд, способствовали бы стабилизации трехзарядных катионных форм.

В ряде экспериментальных работ [108] предполагалось, что в кислых средах семивалентный Nr существует в виде однозарядного катиона NrO_3^+ . Представляет интерес рассмотреть в рамках квантовохимических представлений различные геометрические формы этого катиона и оценить возможность его существования как самостоятельной оксогруппировки [109]. В качестве метода был использован X_α -метод рассеянных волн в модели касающихся сфер. Критерием того, что центральный атом металла находится в химически связанным состоянии с атомами кислорода, окружающими его, является наличие минимума на кривой потенциальной энергии. Это равносильно утверждению, что в некотором интервале межатомных расстояний существует строго определенный набор заполненных молекулярных уровней, определяемый точечной группой симметрии молекулы. Так как в методе X_α зависимость полной энергии молекулы от межатомного расстояния не может быть надежно определена, в [109] оценена возможность существования и устойчивость изучаемого катиона NrO_3^+ с точки зрения существования правильной стандартной электронной структуры. В работе [109] рассмотрим три геометрические конфигурации NrO_3^+ : T -образную структуру с симметрией C_{2v} , пирамидальную с симметрией C_{3v} и плоский треугольник с симметрией D_{3h} . Результаты расчета показывают, что NrO_3^+ не может существовать как самостоятельная устойчивая оксогруппировка семивалентного Nr в отличие от аналогичных оксикатионов семивалентных переходных d -металлов, для которых существует и конфигурация плоского треугольника, и пирамидальная конфигурация.

5. Использование принципа орбитальной симметрии для объяснения механизма катион-катионных взаимодействий

После того как Вудвард и Гоффман продемонстрировали эффективность применения принципа орбитальной симметрии для объяснения механизма реакций в органической химии, этот принцип стал одним из фундаментальных теоретических положений [110]. На примере катион-катионных реакций мы сделали попытку применить принцип сохранения орбитальной симметрии в химии актинидов.

Установлено, что пятивалентные актиниды AnO_2^+ , где $\text{An} = \text{U}$, Nr , Pu , Am , склонны к взаимодействию с некоторыми «активными» катионами, в частности с UO_2^{2+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Th^{4+} [110–115]. Экспериментально установлен ряд закономерностей, который может найти свое объяснение в рамках квантовохимических представлений: к катион-катионному взаимодействию (ККВ) склонны только пятивалентные актинильные ионы; ион PuO_2^{2+} , изоэлектронный с NrO_2^+ , не взаимодействует с ионами UO_2^{2+} даже в трехмолярном растворе перхлората уранила; степень ККВ UO_2^{2+} с AnO_2^+ уменьшается с увеличением порядкового номера в ряду: $\text{UO}_2^{2+} > \text{NrO}_2^+ > \text{PuO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^+$; ККВ между AnO_2^+ и активными катионами сопровождается изменением электронного спектра поглощения AnO_2^+ и появлением новых полос; взаимодействие NrO_2^{2+} с AnO_2^+ слабее, чем UO_2^{2+} ; степень ККВ увеличивается с уменьшением энергии, соответствующей максимуму полосы с переносом заряда в спектре поглощения аквакомплекса активного катиона [116]. В данном обзоре предложен механизм ККВ и дано квантовохимическое объяснение экспериментальных закономерностей.

В соответствии с точечной группой симметрии $D_{\infty h}$, 5f-атомные орбитали актинидного атома расщепляются на σ_u -, π_u -, δ_u - Φ_u -орбитали; 6d-орбитали — на σ_g - и π_g -орбитали. Так, для UO_2^{2+} , имеющего 12 валентных электронов, электронная конфигурация энергетических уровней имеет

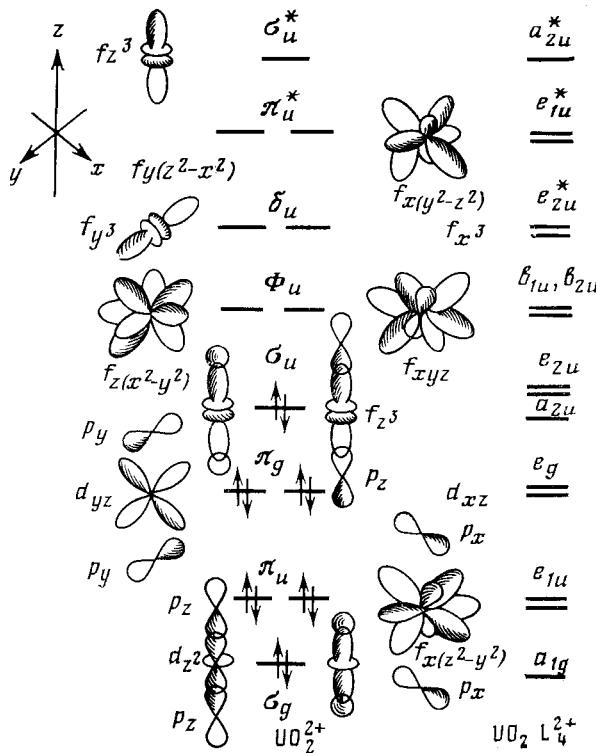


Рис. 7. Качественная схема энергетических уровней для уранильного иона. Справа показано изменение уровней при образовании связей с лигандами L в экваториальной плоскости [107]

вид $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2 \Phi_u \delta_u \pi_u^* \sigma_u^*$. Такая конфигурация сохраняется во всех других актинильных ионах AnO_2^{z+} , но с разным числом заполнения несвязывающих Φ_u - и δ_u -уровней. В растворе актинильные ионы имеют геометрию тетрагонально искаженного октаэдра $\text{AnO}_2\text{L}_4^{z+}$ (где L – лиганд) с точечной группой симметрии D_{4h} . На рис. 7 показан вид молекулярных орбиталей и корреляция симметрии орбиталей для обеих точечных групп. При переходе от свободного иона AnO_2^{z+} к $\text{AnO}_2\text{L}_4^{z+}$ происходит расщепление уровня Φ_u , добавляются новые орбитали, соответствующие взаимодействию актинида с лигандами L в экваториальной плоскости.

Рассмотрим взаимодействие между UO_2^+ и UO_2^{2+} . Такое взаимодействие происходит путем перекрывания заполненных молекулярных орбиталей UO_2^+ с незаполненными орбиталами UO_2^{2+} и наоборот. Для того чтобы взаимодействовать, эти орбитали должны иметь одинаковую симметрию [110]. Как показывают выполненные нами [117] молекулярно-орбитальные расчеты пяти- и шестивалентных октаэдрических комплексов AnO_6^{7-} и AnO_6^{6-} , где $\text{An} = \text{U, Np, Pu, Am}$, последняя занятая молекулярная орбиталь имеет t_{1u} -симметрию. Для точечной группы D_{4h} это соответствует взаимодействию e_{2u} - и a_{2u} -орбиталей, а для группы симметрии $D_{\infty h}$ – взаимодействию заполненных σ_u - и незаполненных или частично заполненных δ_u -орбиталей. Согласно расчету [100], энергия заполненной σ_u -орбитали в UO_2^{2+} равна $-17,75$ эВ, а энергии незаполненных Φ_u - и δ_u -орбиталей в UO_2^{2+} ниже и составляют $-22,88$ и $-22,72$ эВ соответственно. Этот существенный момент определяет всю специфику взаимодействия пятивалентных и шестивалентных ионов, так как заполненная σ_u -орбиталь в UO_2^+ будет доноровать электронную плотность на незаполненную δ_u -орбиталь в UO_2^{2+} . Взаимодействие аналогичного типа между $\text{UO}_2^{2+}(\sigma_u^2)$ - и $\text{UO}_2^+(\delta_u)$ -орбиталами энергетически невыгодно, так как донорная орбиталь в UO_2^{2+} лежит значительно ниже, чем акцепторная в UO_2^+ .

Такая схема взаимодействия предполагает замещение лиганда L в экваториальной плоскости и образование связи U(VI)—O—U(V)—O. Механизм отрыва L от $\text{UO}_2\text{L}_4^{2+}$ можно представить себе в рамках теории орбитальной симметрии [110]. На рис. 8, а показана симметрия переходного состояния, которое получается при взаимодействии разрыхляющей орбитали e_{2u}^* в $\text{UO}_2\text{L}_4^{2+}$ и связывающей орбитали a_{2u} в UO_2L_4^+ . Требования симметрии переходного состояния обусловливают необходимость разрыва связи U(VI)—L и образования связи U(VI)—O—U(V), в которой кислородный атом пятивалентного актинильного иона является мостиковым атомом. После отрыва лиганда L мостиковым атомом кислорода будет иметь связывающее взаимодействие с обоими атомами урана как по σ -, так и по π -связи (рис. 8, б).

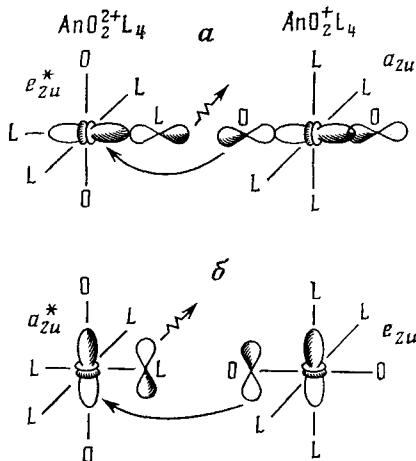


Рис. 8. Взаимодействие донорно-акцепторного типа между свободными молекулярными орбитальными шестивалентного уранильного комплекса и занятыми орбитальными пятивалентного актинильного комплекса [107]: а — взаимодействие по σ -связи, б — взаимодействие по π -связи

Таким образом в комплексах $\text{AnO}_2^+—\text{UO}_2^{2+}$ количественной характеристикой ККВ является величина энергетической щели между донорной a_{2u} - (или σ_u -) и акцепторной e_{2u}^* - (или δ_u -) орбиталью, т. е.

$$E_{\sigma_u}(\text{AnO}_2^+) - E_{\delta_u}(\text{UO}_2^{2+}) = \Delta, \quad E_{a_{2u}} - E_{e_{2u}^*} = \Delta'$$

Чем больше величина Δ или Δ' , тем энергетически выгоднее катион-кационное взаимодействие донорно-акцепторного типа. Когда величина Δ принимает отрицательное значение, т. е. акцепторные уровни расположены выше донорных, ККВ не происходит. При переходе от UO_2^+ к NpO_2^+ , PuO_2^+ и AmO_2^+ заполненная σ_u^2 -орбиталь понижается, сближаясь с δ_u -орбиталью UO_2^{2+} , т. е. величина Δ уменьшается и степень ККВ ослабляется в том же направлении.

Такой подход сразу объясняет, почему ион PuO_2^{2+} , изоэлектронный с NpO_2^+ , не взаимодействует с шестивалентным уранильным ионом. Очевидно, что взаимодействие двух ионов UO_2^{2+} не происходит потому, что $\Delta < 0$. Электронная конфигурация PuO_2^{2+} имеет вид $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4\sigma_u^2\Phi_u^1\delta_u^1$. Донорный уровень σ_u^2 в PuO_2^{2+} расположен еще ниже, чем в UO_2^{2+} , и величина $\Delta < 0$, причем $|\Delta_{\text{PuO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}}| > |\Delta_{\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}}|$, т. е. взаимодействие $\text{UO}_2^{2+}-\text{PuO}_2^{2+}$ даже менее выгодно, чем $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$. Изоэлектронность PuO_2^{2+} и NpO_2^+ не определяет реакции, так как два f -электрона сверх заполненной «остовной» оболочки, расположенные на Φ_u - и δ_u -орбиталах, во взаимодействии с UO_2^{2+} не участвуют и в силу соображений симметрии остаются несвязывающими. В PuO_2^{2+} акцепторные уровни δ_u и Φ_u содержат по одному неспаренному электрону, и хотя эти уровни, как и в UO_2^{2+} , расположены ниже, чем донорные уровни σ_u^2 в AnO_2^+ , их способность перетягивать электронную плотность с атома O меньше из-за электрон-электронного отталкивания. Поэтому шестивалентные актинильные ионы NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} взаимодействуют с AnO_2^+ слабее, чем UO_2^{2+} . Механизм образования димерного катион-катионного

комплекса $(\text{NpO}_2^+)^2$ ($\Delta = 0$) принципиально иной, и в нем основной вклад вносит ковалентное взаимодействие. Комплексообразование между AnO_2^{2+} и AnO_2^+ включает модификацию всех молекулярных орбиталей в AnO_2^+ . Если связь $\text{An(VI)}-\text{O}$ с мостиковым атомом достаточно прочная, то изменение коснется как оставшихся, связывающих, так и разрыхляющих уровней f -типа. Рассмотрим изменение последних на примере биядерной системы $\text{UO}_2^{2+}-\text{NpO}_2^+$. Комплексообразование практически не изменит положение b_{1u} - и b_{2u} -уровней. Действительно, лиганды L участвуют в образовании σ -связей, поэтому b_{2u} -орбиталь будет несвязывающей, а b_{1u} -орбиталь остается несвязывающей по симметрии. На положение следующих e_{2u}^* , e_{1u}^* и a_{2u}^* уровней окажет влияние прежде всего неравноценность связей $\text{Np(V)}-\text{O}$ в NpO_2^+ . Межъядерное расстояние с мостиковым кис-

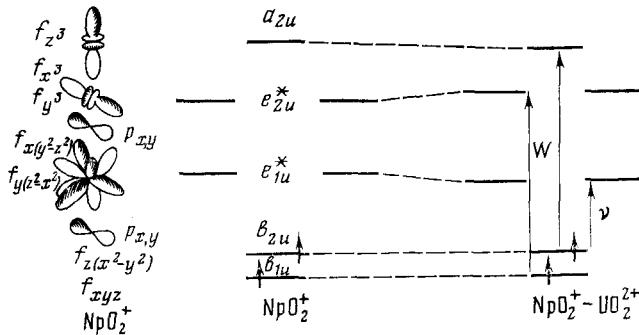


Рис. 9. Расщепление энергетических уровней f -типа при катион-катионном взаимодействии в NpO_2^+ [107]

лородным атомом удлиняется, экваториальные связи также удлиняются, а связь $\text{Np(V)}-\text{O}$ с концевым атомом кислорода станет короче. Такие изменения обусловлены специфическим проявлением *транс*-эффекта в актинидах [59, 118, 119], который является обратным по сравнению с *транс*-эффектом в переходных элементах. В результате энергия e_{2u}^* -уровня, соответствующего $f\sigma$ -взаимодействию Np(V) с лигандами экваториальной плоскости, повысится. Энергия уровня $\sigma_u = f_z^3 + \varphi_1 + \varphi_2$ понизится, так как одна φ_2 -орбиталь будет соответствовать взаимодействию с концевым, а другая — с мостиковым атомами кислорода. Влияние перечисленных эффектов на положение уровня $f\pi$ -типа меньше, чем $f\sigma$ -типа, поэтому расщепление e_{1u}^* -молекулярной орбитали незначительно, хотя ее энергия должна понизиться за счет ослабления связи с мостиковым атомом кислорода. Эти изменения окажут влияние на переходы ff -типа (рис. 9). Принимая во внимание интерпретацию электронного спектра поглощения NpO_2^+ , выполненную в [89], следует заключить, что основные переходы происходят с несвязывающими Φ_u - и δ_u -уровней на разрыхляющие π_u^* - и σ_u^* -орбитали. Понижение e_{1u}^* -уровня приводит к сдвигу наиболее интенсивной полосы с энергией $\nu = 10\ 200 \text{ см}^{-1}$ в красную область спектра, а расщепление e_{1u}^* - и e_{2u}^* -уровней — к появлению новой полосы в области энергий $12\ 000-13\ 000 \text{ см}^{-1}$. С учетом спин-орбитального эффекта эта качественная картина существенно усложнится.

По-видимому, в электронном спектре связанного UO_2^{2+} -комплекса модификация коснется главным образом полосы с переносом заряда. В спектре поглощения связанного NpO_2^+ -комплекса появятся дополнительные полосы поглощения, не относящиеся к ff -переходам, поскольку в системе оставшихся орбиталей произойдет расщепление некоторых уровней, вследствие понижения симметрии комплекса от D_{4h} до C_{4v} .

В соответствии с рассмотренным механизмом ККВ степень такого взаимодействия должна коррелировать с рядом параметров. Мы уже отмечали выше, что при взаимодействии $\text{UO}_2^{2+}-\text{AnO}_2^+$, где $\text{An} = \text{U}$, Np , Pu , Am , величина энергетической щели определяет степень взаимодействия. Для значений Δ положение незаполненного $\sigma_u(\text{UO}_2^{2+})$ -уровня может слу-

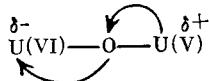
жить началом отсчета, поэтому энергия σ_u -уровня в AnO_2^+ будет главным определяющим параметром. Чем ниже энергия этого уровня, тем меньше отрицательный заряд на кислородных атомах, тем меньше степень катион-катионного взаимодействия. В то же время чем ниже энергия этого уровня, тем меньше (при $\Delta > 0$) величина Δ и степень ККВ понижается. В пятивалентных актинильных ионах отрицательный эффективный заряд на кислородных атомах уменьшается при переходе от UO_2^+ к AmO_2^+ . Согласно расчету авторов работы [9], в UO_2^+ имеет место следующее распределение электронной плотности: $\text{O}(-0,915) - \text{U}(+2,83) - \text{O}(-0,915)$. Согласно выполненным нами [120] расчетам октаэдрических кислородных анионов в высших валентных формах AnO_6^{7-} или AnO_6^{6-} , где $\text{An} = \text{U} - \text{Am}$, с увеличением атомного номера An величина отрицательного заряда уменьшается примерно на 0,02–0,05 e на каждом атоме кислорода [120]. Можно предположить [117], что в пятивалентном америцильном ионе распределение электронной плотности имеет вид: $\text{O}(-0,8) - \text{Am}(+2,6) - \text{O}(-0,8)$.

Таким образом, химические представления, основанные на распределении электронной плотности [115], и теоретические молекулярно-орбитальные представления о ККВ совпадают. Однако наличие отрицательного эффективного заряда на атомах кислорода в AnO_2^+ является недостаточным условием для ККВ. В шестивалентных актинильных ионах AnO_2^{2+} на атомах кислорода также имеется достаточно большой отрицательный заряд, $\text{O}(-0,27) - \text{U}(+2,54) - \text{O}(-0,27)$ [100] (или $\text{O}(-0,3) - \text{U}(+2,6) - \text{O}(-0,3)$ [99]), который мог бы обеспечить перенос электронной плотности на атом U(VI) и образование биядерной системы ...U(VI)–O–U(VI).... Наличие избыточного отрицательного заряда на атоме кислорода одного из актинильных ионов также не определяет реализации взаимодействия; так, если основываться только на эффективных зарядах, то можно было бы ожидать ККВ между $\text{O}(-0,3) - \text{U}(+2,6) - \text{O}(-0,3)$ и $\text{O}(-0,1) - \text{Am}(+2,2) - \text{O}(-0,1)$, когда уранильный ион является лигандом по отношению к америцильному. Поскольку такого взаимодействия экспериментально не обнаружено, можно считать, что заряд должен быть не только отрицательным или избыточным в одном катионе по сравнению с другим, но что он должен обеспечивать энергетически выгодное расположение донорного и акцепторного уровней σ_u и δ_u .

Кроме эффективных зарядов, степень катион-катионного взаимодействия должна коррелировать и с другими параметрами. В работе [116] показано, что она увеличивается с уменьшением энергии, соответствующей полосе с переносом заряда в аквакомплексах активных катионов. Так, в ряду $E_{\text{UO}_2^{2+}} < E_{\text{Fe}^{3+}} < E_{\text{In}^{3+}} < E_{\text{Th}^{4+}}$, где E — энергия полосы с переносом заряда, степень ККВ увеличивается в обратном направлении. Действительно, величина E в аквакомплексах определяется как $E = E_L - E^*$, где E_L — энергия лигандного уровня L в ML_6^{2-} или $\text{AnO}_2\text{L}_4^{2+}$, а E^* — энергия орбиталей центрального атома. В UO_2^{2+} энергия E^* соответствует положению акцепторного уровня. Если E_L принять примерно постоянной во всех комплексах, то энергия полосы с переносом заряда будет зависеть от положения уровня E^* , который определяет и степень ККВ: чем ниже этот уровень, тем меньше энергия полосы с переносом заряда и тем больше степень ККВ. Природа растворителя должна оказывать определенное влияние на ККВ, поскольку положение уровней центрального атома в активных катионах зависит от взаимодействия с молекулами растворителя.

Поскольку положение донорного уровня σ_u в AnO_2^+ в некоторой степени определяет энергию полосы с переносом заряда в AnO_2^+ и потенциал $E^0(\text{V} - \text{VI})$, то должна наблюдаться качественная корреляция между степенью ККВ и этими величинами. Корреляция может быть только качественная, так как эти величины зависят и от положения f-уровней, которые в AnO_2^+ не оказывают существенного влияния на ККВ. Понятно, что оправдана корреляция между степенью ККВ и окислительными

потенциалами $E^\circ(V\text{--VI})$ [116] в системе $\text{AnO}_2^+ - \text{AnO}_2^{2+}$, так как перенос электронной плотности δ в комплексе (A)



соответствует частичному восстановлению шестивалентного актинидного атома.

В заключение отметим, что нам не кажется исключительным положение пятивалентных ионов с точки зрения ККВ. Катион-катионное взаимодействие происходит в том случае, если энергия незаполненной акцепторной орбитали в одной системе ниже энергии донорной орбитали в другой системе, причем по своему характеру акцепторная орбиталь является преимущественно орбиталью центрального атома. Такая ситуация может возникнуть не только между катионами, хотя если акцепторная система — катион, то заведомо первый свободный уровень расположен достаточно низко.

По-видимому, одним из критериев существования ККВ в комплексах с одинаковым центральным атомом M может служить способность M к образованию смешанно-валентных соединений. В сущности PtF_3 или CsAuCl_3 , в кристаллическом состоянии построенные из ионов $M(\text{II}) - M(\text{IV})$ и $M(\text{I}) - M(\text{III})$, в какой-то степени моделируют ККВ в кристалле. Около 40 элементов периодической системы Менделеева образуют класс смешанно-валентных соединений [121], во многих из которых ниже критической температуры или давления возникает упорядоченное расположение разновалентных катионов [122]. Установленный в работах [123—127] критерий существования зарядово-упорядоченного состояния $I - 2mV < 0$, где I — энергия одноцентрового, а V — энергия межцентрового электронного отталкивания, m — число ближайших соседей, определяет устойчивость и катион-катионного комплекса: в комплексе вида (A) электрон-дырочное притяжение $-2V\delta$ должно превышать электронное отталкивание $I\delta$.

Можно, по-видимому, полагать, что будут найдены другие типы катион-катионных взаимодействий среди переходных элементов, среди актинидов и между ними. Если бы существовали трехзарядные катионы AnO_2^{3+} , то они бы взаимодействовали с AnO_2^{2+} по тем же закономерностям, что AnO_2^{2+} с AnO_2^+ . Рассмотрим три модельные системы с одной и той же геометрией: UO_2^{2+} , UO_2^+ , UO_2 . Взаимодействие $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2$ наиболее благоприятное, так как для него $\Delta = 12,8$ эВ [100]; наличие двух f -электронов не оказывает влияния на взаимодействие, поскольку в UO_2 они остаются несвязывающими. При взаимодействии $\text{UO}_2^+ - \text{UO}_2$ акцепторный уровень в UO_2^+ частично занят; поэтому катион-катионное взаимодействие $\text{UO}_2^+ - \text{UO}_2$ было бы слабее, чем $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2$.

В однотипных молекулах UF_6 , NpF_6 , PuF_6 акцепторный уровень в UF_6 выше, чем уровни лигандного типа в NpF_6 , PuF_6 [128]. Однако если сравнить положение уровней в UF_6 и UF_6^- , то оказывается, что свободный акцепторный уровень в UF_6 лежит ниже, чем донорный уровень той же симметрии в UF_6^- [85].

6. *транс*-Эффект в химии актинидов

Недавно специфика проявления *транс*-эффекта в химии актинидов привлекла внимание ряда исследователей [59, 118, 129]. Так, *транс*- и *цик*-конфигурации обнаружены в $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ и $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{Cl}_4$ соответственно. Впервые это различие было объяснено в [59] в рамках модели максимального перекрывания. В работах [118, 129] авторы поставили вопрос о принципиальной разнице *транс*-эффекта в MoCl_5^- , где $M = \text{Mo}$, W , и в UOCl_5 (рис. 10). *транс*-Эффект, наблюдаемый в урановых соединениях, прямо противоположен *транс*-эффекту в аналогичных комплексах переходных элементов: в первых соединениях *транс*-связь металл — галоген

длиннее, чем экваториальные связи, а во втором — *транс*-связь уран — галоген короче, чем экваториальные связи.

Систематические расчеты МО, которые были проведены нами, позволяют объяснить это принципиальное различие [117, 119, 131, 132], используя электронно-колебательную модель гетеролигандных неорганических комплексов [129]. Энергию замещенного и деформированного комплекса представим в виде ряда по степеням нормальных координат q_v , характеризующих деформацию. Если в качестве нулевого члена разложения взять энергию незамещенного комплекса в равновесной конфигурации, то в разложении будет присутствовать член, линейный по q_v и

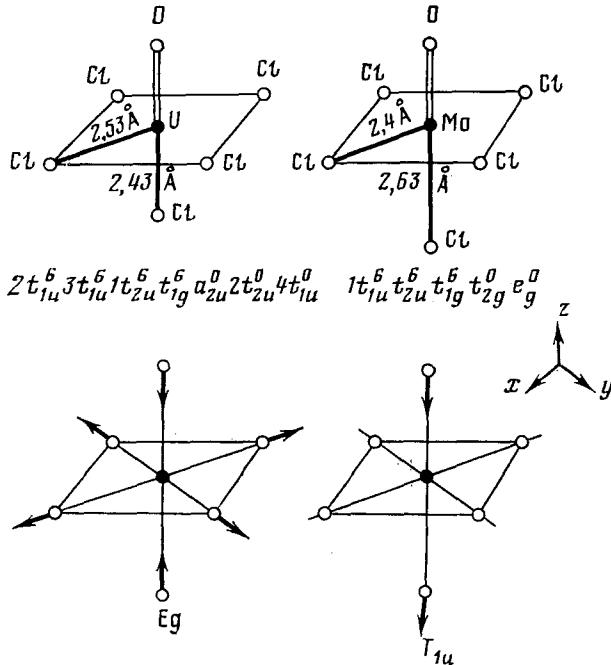


Рис. 10. Сопоставление *транс*-эффекта в однотипных соединениях актинидов и переходных элементов [59]

приводящий к изменению геометрии незамещенного комплекса. В рамках метода МО линейная по q_v компонента энергии имеет вид [129]:

$$E = 4 \sum_{v,o,u} \frac{\langle \psi_o H \psi_u \rangle - \langle \psi_o \frac{\partial H}{\partial q_v} \psi_u \rangle}{\Delta_{ou}} q_v \quad \text{или} \quad E = k q_v$$

Здесь ψ_o и ψ_u — волновые функции занятых и свободных МО соответственно; Δ — величина энергетической щели между этими МО; H — одноэлектронный оператор замещения.

Главное качественное различие между однотипными актинидными комплексами и комплексами переходных элементов заключается в разной последовательности МО (см. рис. 10). Это приводит к тому, что в актинидных комплексах активной модой, приводящей к искажению, будет мода E_g -симметрии, а в комплексах d -переходных элементов — мода T_{1u} -симметрии. Используя расчеты кислородных оксикатионов, в частности, UO_6^{6-} можно показать, что коэффициент k в выражении для E больше нуля в тех случаях, когда за счет влияния колебательной моды E_g смешиваются $1t_{2u}$ - и $2t_{2u}$ -молекулярные орбитали. Это значит, что когда в UO_6^{6-} вводятся четыре заместителя по осям x , y , т. е. $\text{UO}_2\text{L}_4^{n-}$, то уменьшение полной энергии соответствует $q_v < 0$, или в декартовых координатах: $q_v = \frac{1}{\sqrt{12}} (2z_1 - 2z_4 - x_2 + x_5 - y_3 + y_6)$. Отрицательная величина q_v соответствует удлинению экваториальных связей и укорочению аксиальных.

Этот вывод полностью подтверждается рентгеновскими данными для соединений с уранильной группой. Найдено, что в UO_6^{6-} расстояние $\text{U}-\text{O}$ равно $2,08 \text{ \AA}$, в $\text{UO}_2\text{L}_4^{n-}$ это расстояние равно $1,7-1,8 \text{ \AA}$, в то время как расстояния $\text{U}-\text{L}$ значительно больше, чем $2,08 \text{ \AA}$, для молекул с разными лигандами: NO_3^- , H_2O , $(\text{Et}_2\text{ONCO})^-$, MeCOO^- , CO_3^{2-} [133]. При таком же подходе при рассмотрении монозамещенных UOCl_5^- мы исходили из UCl_6 и получили удлинение экваториальных межъядерных расстояний $\text{U}-\text{Cl}$ по сравнению с *транс*-связью $\text{U}-\text{Cl}$ [59]. В d^0 -комплексах молибдена и вольфрама последние занятые t_{1u} - и t_{2u} -орбитали смешиваются со свободной t_{2g} -орбиталью колебательной модой симметрии T_{1u} , приводящей к противоположному эффекту в расстояниях. В системах с электронной конфигурацией f^n *транс*-эффект должен ослабляться при увеличении числа f -электронов. Для тех комплексов, у которых f -уровни заняты, *транс*-эффект должен проявляться так же, как и в соединениях d -элементов. В комплексах с частично заполненными f -уровнями могут быть активны обе колебательные моды, так что результирующий эффект может погаситься.

IV. ВЛИЯНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лишь в последние годы создались объективные условия для изучения влияния релятивистского эффекта на свойства соединений тяжелых элементов. Толчком к такому изучению послужили развитие расчетных методов и вычислительной техники, а также практический интерес к соединениям тяжелых элементов. В работах [134, 135] высказывается мнение, что основные аномалии во второй половине таблицы Менделеева обусловлены релятивистским эффектом. Такими аномалиями считаются особые свойства золота по сравнению с медью и серебром, ртути по сравнению с кадмием и цинком, лантанидное сжатие, эффект инертной пары, особые свойства окислительного состояния (VI) урана, нептуния и плутония, влияние спин-орбитального взаимодействия на магнитные свойства, например в соединениях $\text{Os}(\text{VI})$, тенденция к стабилизации валентности — от III к I в подгруппе индия и от IV к II в подгруппе углерода при переходе к тяжелым элементам и т. д.

Когда возникает необходимость учета того или иного эффекта, то попытки в рамках этого эффекта объяснить многие химические закономерности кажутся естественными. Так было, например, с возбужденными nd -орбиталами атомов фосфора, серы, хлора, ксенона. Потом оказалось, что роль nd -орбиталей у атомов этих элементов сильно переоценена.

Еще один замечательный пример относится к проблеме локализация-делокализация электронов. Широкое применение ММО для расчета молекул и зонной схемы для твердого тела практически полностью вытеснили расчетные схемы, в которых учитываются локализованные состояния. Сейчас делается шаг назад и начинает вновь использоваться гайгер-лондоновская схема.

Безусловно, роль релятивистских эффектов важна, хотя, по-видимому, ее не следует переоценивать. В связи с обсуждением влияния релятивистских эффектов на свойства тяжелых элементов нам представляется целесообразным выделить три случая, когда релятивистский эффект: 1) полностью определяет свойство или закономерность; 2) усиливает их; 3) действует в сторону, противоположную орбитальному эффекту. В свойствах тяжелых элементов релятивистский эффект проявляется через релятивистское сжатие $s_{1/2}$ - и $p_{1/2}$ -оболочек, через спин-орбитальное расщепление и дестабилизацию d - и f -электронов [134]. Первый эффект обусловлен зависимостью массы электрона от скорости, второй — расщеплением энергетических уровней, соответствующим квантовым числам j , третий — высокими значениями угловых моментов d - и f -электронов, более слабым притяжением к ядрам и большей диффузностью. Отмечалось, что эти эффекты приводят к высокой стабильности уранильного иона и шестивалентных форм урана, нептуния и плутония [135].

ТАБЛИЦА 11

Энергии E_{co} , E_{fd} и окислительные потенциалы E° (II—III) [137]

A_n	n	Терм	$10^{-3} \cdot E_{co}$, см $^{-1}$, [24]	$10^{-3} \cdot E_{fd}$, см $^{-1}$, [96]	E° (II—III), В [58]
U	4	$5f_{4-8}$	14,27	0,00	4,7
Np	5	$6H_{5/2-15/2}$	13,74	4,10	4,7
Pu	6	$7F_{0-6}$	9,87	13,70	3,5
Am	7	$8S_0$	0,00	23,90	2,3
Cm	8	$7P_{6-0}$	12,24	7,10	4,4
Bk	9	$6H_{15/2-5/2}$	19,76	18,90	2,8
Cf	10	$5f_{8-4}$	24,84	27,80	1,6
Es	11	$4I_{15/2-11/2}$	21,71	30,20	1,3
Fm	12	$3H_{6-4}$	15,25	40,40	1,1

Вообще говоря, высокая устойчивость уранильного иона объясняется и в рамках простого ММО, так как в этой системе 12 валентных электронов, которые занимают все связывающие MO, а разрывающие остаются свободными. В серии соединений U(VI) имеются стабильные и менее стабильные системы: при переходе в направлении UO_4^{2-} , UO_8^{6-} , UO_2^{2+} стабильность возрастает, хотя релятивистское сжатие $7s$ - и размыкание $5f$ -орбиталей везде одинаково. Свойства шестивалентных соединений U, Np и Pu можно объяснить и в рамках релятивистских приближений, т. е. они не относятся к таким «специфическим» свойствам, которые без учета релятивистских эффектов нельзя понять даже в качественном аспекте.

В работах [95, 96, 136, 137] рассмотрено влияние релятивистского спин-орбитального эффекта на устойчивость двух-, трех- и четырехвалентных лантанидов и актинидов, тенденцию к образованию смешанной валентности и новых валентных форм. Выше было показано, что окислительные потенциалы коррелируют с энергией возбуждения $E(f^n \rightarrow f^{n-1}d)$: большая энергия возбуждения «затрудняет» окисление и ион остается в исходной конфигурации f^n , а малая способствует окислению и переходу в состояние с электронной конфигурацией $f^{n-1}d$. Следовательно, большая энергия спин-орбитального расщепления E_{co} в f^n -электронной конфигурации, «сближающая» f^n - и f^{n-1} -электронные состояния, усиливает тенденцию к повышению степени окисления.

В табл. 11 приведены значения E_{co} и E_{fd} для f^n -электронной конфигурации двухзарядных актинидов. Для урана и нептуния $E_{co} > E_{fd}$, так что возбужденные f^{n-1} -состояния перекрываются с термами f^n -состояний. Это приводит к неустойчивым двухвалентным формам для урана и нептуния. У плутония двухвалентное состояние более устойчиво, так как для него $E_{co} < E_{fd}$. У америция $E_{co} \ll E_{fd}$, и устойчивость двухвалентной формы достигает максимального значения в первой половине актинидной серии. У кюрия, как и для урана и нептуния, $E_{co} > E_{fd}$, поэтому двухвалентное состояние неустойчиво. У берклия $E_{co} \approx E_{fd}$, что соответствует возрастанию устойчивости двухвалентной формы. У калифорния $E_{co} < E_{fd}$, у эйнштейния, фермия, менделевия и нобелия за счет уменьшения E_{co} и возрастания E_{fd} это неравенство сохраняется и усиливается. Это приводит к возрастанию устойчивости двухвалентного состояния во второй половине актинидной серии.

Аналогичным образом можно сравнить устойчивость $Ln(II)$ и $Ln(III)$ (табл. 12). Последовательное уменьшение E_{co} в первой половине серии и увеличение E_{fd} указывают на постепенную стабилизацию двухвалентного состояния. Такой подход позволяет не только понять закономерности в изменении окислительных потенциалов, но также ответить на вопрос, почему для соответствующих лантанидов и актинидов они отличаются по абсолютной величине. Так, в первых половинах серий (U—Am и Nd—Eu) сохраняется соотношение $E^{\circ}(II-III)_{Ln} < E^{\circ}(II-III)_{An}$. У неодима и прометия $E_{co} < E_{fd}$, тогда как для урана и нептуния $E_{co} > E_{fd}$.

ТАБЛИЦА 12
Энергии E_{co} , E_{fd} и окислительные потенциалы E^0 (II—III) [137]

Ln	n	Терм	$10^{-3} \cdot E_{co}$, см $^{-1}$	$10^{-3} \cdot E_{fd}$, см $^{-1}$	E^0 (II—III), В
Nd	4	$5I_{4-8}$	6,305	13,88	2,6
Pr	5	$6H_{5/2-15/2}$	6,489	14,85	2,6
Sm	6	$7F_{0-6}$	4,510	23,48	1,6
Eu	7	$8S_0$	0,000	34,62	0,3
Gd	8	$7F_{5-0}$	5,789	—2,19	3,9
Tb	9	$6H_{15/2-5/2}$	10,208	8,97	3,7
Dy	10	$5I_{8-4}$	13,497	17,52	2,6
Ho	11	$4I_{15/2-11/2}$	15,035	16,87	2,9
Er	12	$3H_{6-4}$	10,313	15,80	3,1

ТАБЛИЦА 13
Энергии E_{co} , E_{fd} для трехзарядных лантанидов и окислительные потенциалы E^0 (III—IV) [137]

An	$10^{-3} \cdot E_{co}$, см $^{-1}$ [24]	E^0 (III—IV), В [58]	$10^{-3} \cdot E_{fd}$, см $^{-1}$ [22]	Терм	$10^{-3} \cdot E_{fd}$, см $^{-1}$ [22]	E^0 (III—IV), В [58]	$10^{-3} \cdot E_{co}$, см $^{-1}$ [24]
Th	11,000	3,7	—	$2F$	49,4	—1,8	—
Pa	11,482	2,00	23,7	$3H_{4-6}$	61,3	—3,4	5,054
U	15,544	—0,63	27,1	$4I_{9/2-15/2}$	70,4	—4,6	6,953
Np	17,552	—0,45	31,6	$5I_{4-8}$	71,6	—4,9	7,982
Pu	16,625	—0,97	35,6	$6H_{5/2-15/2}$	72,5	—5,2	7,687
Am	11,770	—2,34	45,0	$7F_{0-6}$	81,0	—6,4	5,542
Cm	0	—3,1	55,4	$8S_0$	92,0	—7,9	0
Bk	14,305	—1,64	38,3	$7F_{4-0}$	55,1	—3,3	6,966
Cf	22,424	—3,2	50,0	$6H_{15/2-5/2}$	66,6	—5,0	12,181
Es	27,466	—4,5	58,8	$5I_{8-4}$	74,6	—6,2	15,979
Fm	24,850	—4,9	61,1	$4I_{15/2-11/2}$	73,9	—6,1	17,678
Md	17,358	—5,4	63,0	$3H_{6-4}$	72,7	—6,7	11,359

У плутония разность $E_{fd}—E_{co}$ значительно меньше, чем у самария, а $E_{fd}(\text{Am}) < E_{fd}(\text{Gd})$.

Во второй половине актинидной серии происходит постепенная стабилизация двухвалентного состояния, тогда как во второй половине лантанидной серии такой закономерности не наблюдается, нарушение закономерности происходит у гольмия. Сравнение гольмия и эйнштейния указывает на их огромную разницу: у гольмия $E_{co} \approx E_{fd}$, а у эйнштейния $E_{fd}—E_{co} \approx 10000$ см $^{-1}$. Аналогично у фермия $E_{fd}—E_{co} \approx 25000$ см $^{-1}$, а у эрбия эта величина ~ 5000 см $^{-1}$. Это различие определяет разницу в окислительных потенциалах E^0 (II—III) для лантанидов и актинидов. Кроме разницы в окислительных потенциалах это приводит к тому, что во второй половине серии актинидов не наблюдается состояния со смешанной валентностью, тогда как в конце лантанидной серии тулий проявляет смешанную валентность Tm(II)—Tm(III) во многих соединениях.

У трехзарядных ионов лантанидной серии E_{fd} значительно больше, чем E_{co} , так что энергия спин-орбитального расщепления не должна оказывать сколько-нибудь заметного влияния на окислительные потенциалы (табл. 13). Принципиально иная ситуация в актинидах: у протактиния значение E_{co} близко к E_{fd} , для урана $E_{fd} > E_{co}$, но они близки, у Np и Pu происходит медленное возрастание E_{fd} , и в то же время E_{co} меняется также незначительно. Это соответствует постепенной дестабилизации четырехвалентного состояния. При переходе к кюрию E_{co} падает, а E_{fd} резко возрастает, что приводит к дальнейшему понижению потенциала E^0 (III—IV). Уменьшение E_{fd} и возрастание E_{co} приводит к тому, что че-

тырехвалентное состояние берклия более устойчиво, чем у кюрия и америция. У калифорния E_{fa} имеет промежуточное значение между Am и Cm , а E_{co} значительно больше, чем у этих элементов. По-видимому, у калифорния по абсолютной величине потенциал $E(III-IV)$ должен быть меньше 3,2 В.

Величину спин-орбитального расщепления терма основного состояния f^n -электронной конфигурации можно связать с устойчивостью и геометрией актинильных групп. Выше было показано, что если у актинидного иона Ap^{2+} имеются близколежащие d - или s -уровни, то получающийся диоксикатион будет устойчив при линейной координации ядер. Большая величина E_{co} для Ap^{2+} соответствует устойчивости линейной системы ApO_2^{2+} . При переходе от U^{2+} к Am^{2+} оба эффекта, орбитальный и релятивистский, действуют в одну сторону: E_{co} убывает, а E_{fa} возрастает, т. е. устойчивость актинильных групп понижается. Для двухзарядного урана создается наиболее благоприятная ситуация для образования диоксикатиона: $E_{fa}=0$, а E_{co} больше, чем у Nr , Pu , Am , Cm . В UO_2^{2+} нет разрыхляющих электронов. Все это вместе определяет устойчивость уранильной группы. Начиная с NpO_2^{2+} , число разрыхляющих электронов увеличивается, так что CmO_2^{2+} должен иметь электронную конфигурацию $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2 \Phi_u^4 \delta_u \pi_u \sigma_u$, когда полностью занят разрыхляющий Φ_u -уровень. Однако в CmO_2^{2+} разрыхление связи, обусловленное четырьмя электронами на Φ_u -уровне, в некоторой степени гасится большим спин-орбитальным эффектом и малыми энергетическими затратами на fd -гибридизацию, поэтому катион CmO_2^{2+} устойчив.

Сравнительный анализ E_{co} и E_{fa} помогает понять, почему лантанильные группы не получены. У двухзарядных неодима, прометия и самария значения E_{co} невелики и $E_{fa} > E_{co}$, тогда как у их аналогов — урана, нептуния и плутония, напротив, $E_{fa} < E_{co}$. Лишь в конце лантанидной серии (Gd , Tb , Ho , Er) значения E_{co} и E_{fa} близки. Хотя в лантанильных группах этих элементов после гадолиния заполняется следующий разрыхляющий уровень δ_u , что ослабляет связь, однако ослабление должно быть меньше, чем у актинидных аналогов, так как расщепление кристаллического поля для $4f$ -уровней меньше, чем для $5f$ -уровней. Во всяком случае, получение лантанильных групп во второй половине лантанидной серии нельзя считать невозможным.

Таким образом, на основе схемы, учитывающей релятивистское расщепление f^n -электронной конфигурации и энергию возбуждения E_{fa} , удается объяснить ряд важных закономерностей электронного строения лантанидов и актинидов: постепенную стабилизацию двухвалентного состояния в первой половине серии лантанидов и во второй половине серии актинидов; отсутствие постепенной стабилизации двухвалентного состояния во второй половине серии лантанидов; большую разницу в окислительных потенциалах $E^o(II-III)$ в первых половинах серий лантанидов и актинидов; образование состояния со смешанной валентностью в конце лантанидной серии и отсутствие такого состояния в конце актинидной серии; принципиальное различие в устойчивости четырехвалентного состояния для актинидов и лантанидов; возможность стабилизации лантанильных групп в конце серии.

Во всех рассмотренных случаях оба эффекта действуют в одну сторону. Для низших степеней окисления $E^o(II-III)$ релятивистский эффект более существен, так как значения E_{co} и E_{fa} сравнимы. Раздельно оба эффекта качественно передают изменение окислительных потенциалов, но орбитальный эффект передает также и количественную закономерность. Можно, по-видимому, сказать, что релятивистский эффект не определяет закономерности, хотя вносит существенный вклад в количественные характеристики. Влияние релятивистского эффекта на состояния атомов в более высоких степенях окисления ослабляется, так как орбитальный эффект подавляет релятивистский, особенно в случае трехвалентных лантанидов. Однако для актинидов релятивистский эффект может оказаться существенным при оценке окислительных потенциалов $E^o(III-IV)$, что наглядно подтверждается на примере калифорния.

* * *

Таким образом, квантовая химия находит самое разнообразное применение в изучении электронного строения и свойств актинидов — от предсказания возможности существования необычных валентных форм до объяснения механизма реакций. Однако, несмотря на определенные успехи, остается много нерешенных проблем, особенно в области изучения необычных валентных форм во второй половине актинидной серии, где экспериментальные исследования затруднены вследствие высокой радиоактивности и малой доступности элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Перетрухин В. Ф., Ерин Е. А., Копытов В. В., Поляхов В. Г., Васильев В. Я., Тимофеев Г. А., Рыков А. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1359.
2. Спицын В. И., Каменская А. И., Михеев Н. Б., Румер И. А., Гвоздев В. А., Розенкевич Н. А., Ауэрман Л. Н. Там же, 1973, т. 208, 1146.
3. Micheev N. B. Abstracts XII Journees des Actinides. Orsay, France: Inst. Phys. Nucl., 1982, p. 57.
4. Крот Н. Н., Мифодьева М. П., Смирнова Т. Н., Гельман А. Д. Радиохимия, 1968, т. 10, 412.
5. Спицын В. И., Крот Н. Н., Шилов В. П., Николаевский В. Б., Пикаев А. К., Гельман А. Д. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 589.
6. Гельман А. Д., Крот Н. Н. Там же, 1967, т. 177, с. 124.
7. Spitsyn V. I., Martinenko L. I., Kiselew Ju. M., Z. anorg. und allgem. Chem., 1982, B. 495, S. 39.
8. Fong F. A., Cape J. A. Phys Rev., 1968, v. 15, p. 151.
9. Sastry M. D., Galvi A. J. J. Phys., C, 1975, v. 8, p. 3232.
10. Fong F. A., Fenn J. B. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1559.
11. Kao K. J., Perlman M. N. Phys. Rev., B, 1978, v. 19, p. 1196.
12. Simon A. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 23.
13. Aranjo R. E., Corbett J. D. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3083.
14. Mattausch H., Simon A., Eger R. Z. anorg. und allgem. Chem., 1980, B. 466, S. 7.
15. Simon A. J. Appl. Cryst., 1970, v. 3, p. 11.
16. Gole J. L. Ann. Rev. Phys. Chem., 1976, v. 27, p. 525.
17. Латимер М. Окислительные состояния элементов. М.: Изд-во ин. лит., 1954, с. 320.
18. Ионова Г. В. Радиохимия, в печати.
19. Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. Там же, 1981, т. 23, с. 6.
20. Brewer L. J. Optical Amer. Soc., 1971, v. 61, p. 1101.
21. Brewer L. Ibid., 1971, v. 61, p. 1666.
22. Vander K. L., Nugent L. J. Ibid., 1974, v. 64, p. 667.
23. Ionova G. V., Spitsyn V. I. Proc. Int. Conf. on Actinides. Wroclaw, 1976, p. 39.
24. Fraga S., Karwowski J., Saxena K. N. S. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1973, v. 12, p. 467.
25. Fraga S. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1972, v. 4, 3, p. 269—287.
26. Baubarz R. D., Asprey L. B., Strose C. E., Fukushima E. J. Inorg. Chem., 1972, v. 34, p. 3427.
27. Baubarz R. D. The Chemistry of the Divalent Actinides and Their Relationship to the Divalent Lanthanides. Liege: Pergamon Press, 1973, p. 91.
28. Maly J., Sikkeland, Silva R. J., Giorso A. Science, 1968, v. 160, p. 114.
29. Ионова Г. В., Михеев Н. Б., Спицын В. И. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 113.
30. Slater J. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 1.
31. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Oxford: Pergamon Press, 1960, p. 87.
32. Silva R. J., Sikkeland T., Nurmi M., Giorso A., Hulet E. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 3405.
33. Келлер К. Химия трансурановых элементов. М.: Атомиздат, 1976, с. 117.
34. Ионова Г. В., Вахмин В. Г., Спицын В. И. Ж. неорг. химии, 1983, т. 28, с. 514.
35. Bouissiers G., Legoux Y., Jouniaux B., Merlinis J., David F., Samhoun K. Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, v. 45, № 2, p. 121.
36. Nugent L. J., Baubarz R. D., Burnett L. J., Ryan R. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2503.
37. Liebman J. F. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1978, v. 14, p. 245.
38. David F., Guillaumont R. Heavy Elements Properties/Ed. by W. Muller. Amsterdam: Pergamon Press, 1976, p. 24.
39. Herman H., Skillman H. Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963).
40. Boud K. J., Larson A. C., Waber J. T. Phys. Rev., 1964, v. 135, p. 969.
41. Cohen S. Ibid., 1960, v. 118, p. 489.
42. Liberman D., Waber J. T., Cromer D. T. Ibid., 1965, v. 137, p. 27.
43. Carlson T. A., Lu C. C., Malik F. B., Tucker T. C., Malik C. W. Atomik Data, 1971, v. 3, p. 1.

44. Muller W., Maas K. *Chem. Z.*, 1973, B. 97, S. 513.
45. Kohn W., Sham L. *J. Phys. Rev.*, A, v. 140, p. 1133.
46. Gaspar R. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 1954, v. 3, p. 263.
47. Cowan R. *D. Phys. Rev.*, 1966, v. 144, p. 5.
48. Latter R. *Ibid.*, 1955, v. 99, p. 510.
49. Masten V. F. *Proc. Phys. Soc. London*, 1956, v. A69, p. 734.
50. Liberman D. A. *J. Phys.*, B, 1970, v. 2, p. 244.
51. Huang K. N., Aouagi M., Hsiung M., Caraseman B., Mark H. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 18, 1976, p. 243.
52. Liberman D. A., Cromer D. T. and Waber J. T. *Comp. Phys. Commun.*, 1971, v. 2, p. 10.
53. Mann J. B. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 12, 1973, p. 1.
54. Declaux J. B. *Ibid.*, p. 312.
55. Grant I. P. *Adv. Phys.*, 1970, v. 19, p. 747.
56. Declaux J. B., Mayer D. F., Brien F. P. *J. Phys.*, 1971, v. B4, p. 631.
57. Ионова Г. В., Спицын В. И. *Радиохимия*, 1978, т. 20, с. 196.
58. Nugent L. J., Baubarz R. D., Burnett J. L., Ryan R. J. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 1528.
59. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *J. Phys.*, 1979, v. 40, C-4, p. 199.
60. Михеев Н. Б. *Радиохимия*, 1977, т. 19, с. 587.
61. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *Proc. XXI Int. Conf. on Coordination Chemistry*. Praga, 1980, p. 401.
62. Jonson D. A. *Adv. Inorg. Chem.*, 1977, v. 20, p. 1.
63. Ионова Г. В. и Спицын В. И. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 214, с. 590.
64. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *Abstracts of the II Int. Conf. on Actinides*. Wroclaw, 1976, v. 36.
65. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Micheev N. B. *Heavy Elements Properties*/Ed. by W. Muller, Amsterdam: Pergamon Press, 1976, p. 86.
66. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Micheev N. B. *Proc. IV Int. Trans-plutonium Conference*. Bad.-Bad., 1975, p. 86.
67. Ионова Г. В., Спицын В. И. *Радиохимия*, 1976, т. 18, с. 550.
68. Ионова Г. В., Спицын В. И. *Радиохимия*, 1978, т. 20, с. 328.
69. Kaufman V., Radziemski L. J. *J. Optical Soc. Amer.*, 1976, v. 66, p. 599.
70. Worden E., Conway J. G. *Ibid.*, 1976, v. 66, p. 109.
71. Wybourne W. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York: J. Wiley, 1965, p. 99.
72. Carnall W. T. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, p. 786.
73. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *Problems of the Lanthanide and Actinide Chemistry*/Ed. by Spitsyn V. I. M.: Mir Publ., 1983, p. 110.
74. Косяков В. Н. *Радиохимия*, 1982, т. 24, с. 551.
75. Nugent L. J., Baubarz R. D., Burnett J. L. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 1177.
76. Крот Н. Н., Гельман А. Д., Медведева М. П., Шилов В. П., Перегрухин В. Ф., Спицын В. И. *Семивалентное состояние Np, Pu и Am*. М.: Наука, 1977, с. 60.
77. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Pershina V. G. *Proc. X Journees des Actinides*. Stockholm, 1980, p. 126.
78. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Pershina V. G. *Abstracts of the X Journees des Actinides*. Stockholm, 1980, p. 25.
79. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *Abstracts of the III Int. Conf. «Electronic Structure of Actinides»*, Grenoble: p. 89.
80. Ionova G. V., Spitsyn V. I. *Proc. XX Int. Conf. on Coordination Chemistry*. Calcutta, 1979, p. 308.
81. Берсукер И. Б. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. М.: Химия, 1976, с. 163.
82. Boring M., Moskowitz J. W. *Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 38, p. 185.
83. Maulotte D. H., Peters R. L., Messmer P. *Ibid.*, 1976, v. 38, p. 181.
84. Boring M., Wood J. H., Moskowitz J. H. *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 3800.
85. Koelling D. D., Ellis D. E., Bartlett R. J. *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 3331.
86. Lewis W. B., Asprey L. B., Jones L. J., Rabideau S. W., Zeltman A. H., Paine L. T. *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 2707.
87. Pryce L. C., Eisenstein H. L. *Proc. Roy. Soc. L.*, 1960, v. A, 255, p. 181.
88. Steindler M. J., Gunter W. H. *Spectrochim. Acta*, 1964, v. 20, p. 1319.
89. Bell J. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, v. 31, p. 703.
90. Menzel E. R., Gruber J. B. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 3857.
91. Menzel E. R., Gruber J. B., Ryan J. L. *Ibid.*, 1972, v. 57, p. 4287.
92. Ryan J. L., Jorgensen C. K. *Molec. Phys.*, 1963, v. 17, p. 29.
93. Jorgensen C. K. *Ibid.*, 1963, v. 16, p. 271.
94. Kanellopoulos B., Henrich B., Keller C., Baumgarthner F., Konig E., Desai V. P. *Chem. Phys.*, 1980, v. 53, p. 197.
95. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Pershina V. G. *Abstracts of the XI Journees des Actinides*. Jesolo-Lido (Italy), 1981, p. 18.
96. Ionova G. V., Spitsyn V. I., Pershina V. G. *Proc. XI Journees des Actinides*. Jesolo-Lido (Italy), 1981, p. 169.
97. Келлер К. *Химия трансуранных элементов*. М.: Атэмиздат, 1976. с. 194.
98. Ионова Г. В., Спицын В. И. *Радиохимия*, 1978, т. 22, с. 473.
99. Walsh P. F., Ellis D. E. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 2387.
100. Wood J. H., Boring M., Woodruff S. S. *Ibid.*, 1981, v. 74, p. 5225.

101. *Moore C.* Atomic Energy Levels, Corcular 467. Washington: National Bureau Standards, 1958, v. 3, p. 160.
102. *Cohen D., Carnall W. T.* J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1936.
103. *Shiloh M., Marcus J.* Jsr. J. Chem., 1965, v. 3, p. 123.
104. *Krupke W., Cruder W.* J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 542.
105. *Carnall W. D., Crosswhite B. M., Pappalardo R. G., Cohen D., Fried S., Warner S.* Ibid., 1975, v. 61, p. 4938.
106. *Carnall W. T., Fried S., Wagner F.* Ibid., 1973, v. 58, p. 1938.
107. *Ионова Г. В.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. ИФХ АН СССР. М., 1981.
108. *Musicas C., Couffin F., Marteau M.* J. chim. phys., 1974, v. 71, p. 641.
109. *Ионова Г. В., Киселева А. А., Спицын В. И.* Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 676.
110. *Hoffman R., Woodward R. B.* Acc. Chem. Research, 1968, v. 1, p. 17.
111. *Sullivan J. C., Hindman J. C., Zielin A.* J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3373.
112. *Sullivan J. C.* Ibid., 1962, v. 84, p. 4256.
113. *Рыков А. Г., Фролов А. А.* Радиохимия, 1972, т. 14, с. 709.
114. *Nauton T. W., Baker F. B.* Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1166.
115. *Guillaum B., Hobart D. E., Bourge J. Y.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, p. 3295.
116. *Фролов А. А., Рыков А. Г.* Радиохимия, 1979, т. 21, с. 329.
117. *Ionova G. V., Pershina V. G.* Proc. IV Int. Congress on Quantum Chemistry. Uppsala (Sweden), 1982, p. 18.
118. *Bagnall K. W.* Proc. XI Journees des Actinides. Jesolo-Lido (Italy), 1981, p. 11.
119. *Ionova G. V., Pershina V. G., Spitsyn V. I.* Proc. XII Journees des Actinides, Ordway (France), 1982, p. 45.
120. *Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И.* Ж. неорг. химии, 1983, т. 28, № 12, с. 3113.
121. *Day P.* Low Cooperative Phenomena/Ed. by F. S. Heller. New York: 1974, p. 89.
122. *Ionov S. P., Ionova G. V., Makarov E. F.* Phys. Stat. Sol., b, 1975, v. 71, p. 11.
123. *Manakova L. A., Ionov S. P.* International Review in Phys. Chemistry, 1982, v. 2, p. 237.
124. *Ionova G. V., Ionov S. P., Pachev O. M., Makarov E. F.* Phys. Stat. Sol., 1976, b, v. 75, p. 91.
125. *Ionova G. V., Ionov S. P., Pachev O. M., Makarov E. F.* Ibid., b, 1977, v. 84, p. 493.
126. *Ionova G. V., Ionov S. P., Pachev O. M., Makarov E. F.* Ibid., b, 1977, v. 80, p. K9.
127. *Ionova G. V., Ionov S. P., Makarov E. F.* Ibid., b, 1977, v. 84, p. 493.
128. *Koelling D. D.* J. Phys., 1979, v. 40, C-4, p. 117.
129. *Левин А. А., Клягина А. П.* Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 97.
130. *Bagnall K. W., Fress J., Gellatly B.* J. Chem. Soc., 1975, v. 11, p. 1963.
131. *Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И.* Радиохимия, 1982, т. 24, с. 154.
132. *Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И.* Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 130.
133. *Михайлов Ю. Н.* Химия платиновых элементов. М.: Наука, 1975, с. 127.
134. *Ryykko P., Declaux J.* P. Acc. Chem. Research, 1979, v. 12, p. 276.
135. *Pitzer K. S.* Ibid., 1979, v. 12, p. 272.
136. *Ионова Г. В.* Ж. неорг. химии, 1983, т. 28, с. 3107.
137. *Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И.* Там же, 1983, т. 28, с. 2456.
138. *Merinini J. Y., Legoux Y., Fremont-Lamouranne R.* C. r. Acad. sci., Paris, Sér. B, 1983, t. 269, p. 1773.

Институт физической
химии АН СССР, Москва