

УДК 535.342:546.799.3:541.2:546.66.

ВЛИЯНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА АКТИНИЛЬНЫХ ИОНОВ

© 1992 г. Иопова Г.В., Герасимова Г.А.

В настоящем обзоре на основе расчетов в рамках метода X_α -РВ анализируются электронное строение и свойства наиболее ковалентных среди активных соединений — актинильных ионов AnO_2^{2+} ($An = U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ и Cf). Изучена закономерность изменения окислительно-восстановительных, кристаллохимических, спектральных, магнитных и других свойств в серии соединений, включающих актинильные ионы. Показано, что строго монотонный, монотонный или немонотонный (скачкообразный) характер зависимости тех или иных свойств от порядкового номера элемента обусловлен степенью участия $5f$ - и $6d$ -электронов в образовании химических связей, т.е. эффектом кристаллического поля и влиянием релятивистского спин-орбитального взаимодействия.

Библиография — 174 ссылки.

I Введение.....	1656
II Экспериментальные исследования.....	1658
III Электронное строение актинильных ионов.....	1665
IV Заключение.....	1681

I. ВВЕДЕНИЕ

За два последних десятилетия были изучены закономерности изменения различных физико-химических свойств в серии лантанидов и актинидов в зависимости от порядкового номера элемента и разработано множество моделей для их объяснения [1]. Одни из них дошли до наших дней, другие оказались несостоятельными. Причина такого разнообразия моделей обусловлена трудностью адекватного описания соединений f -элементов, исходя из чисто ионных или чисто ковалентных моделей [2]. Так, ионная модель хорошо описывает свойства соединений трехвалентных лантанидов, хуже — трехвалентных актинидов, плохо — четырехвалентных актинидов и вообще неприменима для описания электронной структуры соединений An в высоких степенях окисления ($An(V)$, $An(VI)$ и $An(VII)$).

Для соединений с высокой полярностью связей было показано, что имеется определенная периодичность в изменении их физико-химических свойств (P) от порядкового номера элемента [3]. Эта закономерность носит общий характер и распространяется на ионные соединения как в f - и d -сериях, так и в серии сверхтяжелых трансаактинидных элементов. Было показано, что свойства P лантанидов (Ln), актинидов (An) или переходных d -элементов (M), имеющих f^q -или d^q -электронные конфигурации, меняются периодически в соответствии с периодическим изменением квантовых чисел

L нормальных термов. Таким образом, в каждой серии есть собственные дабл-дабл эффекты $d^0-d^5-d^{10}, f^0-f^7-f^{14}, g^0-g^9-g^{18}, h^0-h^{11}-h^{22}$, а в каждой половине серии пары триад $d^0-d^1-d^2, d^3-d^4-d^5$, тетрад $f^0-f^1-f^2-f^3, f^4-f^5-f^6-f^7$, пентад $g^0-g^1-g^2-g^3-g^4-g^5$, гексад $h^0-h^1-h^2-h^3-h^4-h^5-h^6$ [3]. Очевидно, что в такой периодичности проявляются и свойства свободных атомов. Чем меньше атом в молекуле похож на свободный атом, тем больше отклонение от периодичности..

В настоящем обзоре в качестве объектов изучения выбраны самые ковалентные системы в актинидах — так называемые актинильные катионы AnO_2^{z+} ($z = 1, 2$),

начиная с уранила UO_2^{2+} , устойчивость которого сопоставима с устойчивостью иона ванадила VO_2^{2+} . В качестве структурных единиц актинильные ионы входят в многочисленные пяти- и шестивалентные соединения актинидов.

Закономерности изменения кристаллохимических, окислительно-восстановительных, термодинамических, спектральных, магнитных и других свойств в серии актинильных ионов обусловлены степенью участия $5f$ - и $6d$ -электронов в образовании химических связей, т.е. отклонением от чисто ионной модели. Изучение этих закономерностей представляет собой фундаментальную проблему в физической химии актинидов — проблему «локализации — делокализации $5f-6d$ -электронов», которая в определенной степени может быть решена путем квантовохимических расчетов молекулярных орбиталей (МО) ионов AnO_2^{2+} или AnO_2^+ , где $An = U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ и Cf .

Первоосновой для изменения энергии служит усиливающаяся локализация $5f$ -электронов с увеличением порядкового номера актинидного элемента Z_{An} , что приводит к уменьшению перекрытия между $5f$ -АО актинида и $2s, 2p$ -АО лигандов. При усиливающейся локализации $5f$ -электронов увеличивается энергия возбуждения $5f$ -электронов в электронные конфигурации с участием $6d$ - и $7s$ -АО. Эти эффекты приводят к тому, что с увеличением Z_{An} уменьшается устойчивость актинильных и актиноильных ионов в изовалентной серии. Эта закономерность наблюдается не только для катионов AnO_2^{2+} и AnO_2^+ , но и для других кислородных молекул и анионов, в частности, для октаэдрических оксианионов AnO_6^{z-} [2].

В настоящей работе мы попытаемся проанализировать различные аспекты проблемы локализации—делокализации электронов в наиболее ковалентных актинидных соединениях, какими являются актинильные ионы, на основе релятивистского варианта X_α -метода рассеянных волн, чтобы получить ответы на следующие вопросы:

— какие фрагменты энергетических уровней могут быть выявлены в катионах AnO_2^{2+} и AnO_2^+ с наибольшей определенностью и какова степень локализации электронов в таких фрагментах;

— в какой степени эти фрагменты можно рассматривать как составные части для серии актинильных или актиноильных ионов;

— какие изменения происходят в этих фрагментах вследствие влияния экваториальных лигандов X в AnO_2X_y ;

— можно ли выделить преобладающую электронную конфигурацию актинида в ионе и от нее перейти к структурной формуле с определенным числом кратных связей — ординарных, двойных или тройных связей.

Поиски ответов на эти вопросы позволят решить фундаментальную проблему в химии актинидов: в каких случаях и почему следует ожидать строго монотонную, монотонную или скачкообразную зависимости свойств актинильных ионов вдоль серии.

1. Параметры связи $\text{An}-\text{O}$, полученные из структурных исследований и колебательной спектроскопии

К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по соединениям, содержащим актинильные и актиноильные ионы с ураном, нептунием, плутонием и америцием [4—31]. Для уранильного иона такой материал был систематизирован в обзоре [32]. Для задач, которые были сформулированы нами выше, мы проанализируем только закономерности изменения физико-химических свойств таких ионов с увеличением Z_{An} , вытекающие из экспериментальных исследований.

По разным причинам экспериментальные исследования, которые были выполнены для аналогичных по составу соединений от урана до америция, составляют малый удельный вес в химии актинильных соединений. Большая часть исследований относится к уранильному иону. В литературе нередко найденные экспериментально для этого иона и его соединений свойства распространяются на нептунильный ион, а иногда экстраполируются и на остальные ионы, в предположении линейной зависимости между R и Z_{An} . Однако, как мы увидим в дальнейшем, для большинства свойств такая зависимость является немонотонной.

Описание различных экспериментальных свойств для серии актинильных ионов мы будем заканчивать формулировкой закономерности, характеризующей эти свойства, и ее теоретической интерпретацией, если таковая следует из классической схемы МО, или же формулировкой теоретической задачи для такой интерпретации, если изменение свойства с ростом Z_{An} не укладывается в полуэмпирическую классическую схему МО и требуются современные расчеты.

Ввиду исключительной устойчивости уранильного иона и большой доступности урана выполнены рентгеноструктурные исследования нескольких сотен соединений с этим ионом, а также ряд исследований с другими актинильными ионами [33—40].

Во всех соединениях существует линейная симметричная или слабоискаженная актинильная группа. Родственные соединения урана, нептуния, плутония и америция изоструктурны [41—46]. Общим для всех соединений является наличие коротких расстояний $\text{An}-\text{O}$ ($R_{\text{An}-\text{O}}$) в отличие от расстояний до других лигандов, расположенных в экваториальной плоскости ($R_{\text{An}-\text{X}}$).

На рис. 1 и 2 приводится зависимость $R_{\text{An}-\text{O}}$ от Z_{An} для различных соединений. Видно, что эти зависимости могут быть монотонными (как для $\text{RbAnO}_2(\text{NO}_3)_3$), строго монотонными (как для $\text{NaAnO}_2\text{Ac}_3$ и $\text{AnO}_2(\text{ClO}_4)_2$) и немонотонными (как для $\text{K}_3\text{AnO}_2\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_4$). В работе [47] зависимости $R_{\text{An}-\text{O}}$ от Z_{An} , аналогичные приведенной на рис. 1, а, были названы аркоподобными (Ω -тип), а аналогичные приведенным на рис. 1, б; 1, в; 2, а и 2, б — зигзагообразными (N -тип). По значениям межъядерных расстояний оба эти типа различать не всегда легко. Так, на рис. 1, б; 1, в и 2, а сплошными линиями обозначена зависимость Ω -типа. Для этих рядов соединений оба типа зависимости лежат в пределах экспериментальной погрешности. Из рассмотрения серии зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, можно с уверенностью заключить, что межъядерные расстояния $R_{\text{An}-\text{O}}$ увеличиваются с ростом Z_{An} в родственных соединениях от урана до америция, и эти зависимости не являются линейными, в отличие от зависимости ионных радиусов $R_{\text{An}^{6+}}$ от Z_{An} .

Оба типа зависимостей (Ω - и N -тип) прослеживаются также в других свойствах актинильных ионов, причем они не просты для качественного объяснения. Действительно, ионные радиусы шестизарядных актинидных ионов равны 0,83; 0,82; 0,81 и 0,80 Å для урана, нептуния, плутония и америция, соответственно [48]. Если принять, что ионный радиус иона O^{2-} равен 1,36 Å, то значения $R_{\text{An}-\text{O}}$ в актинильных

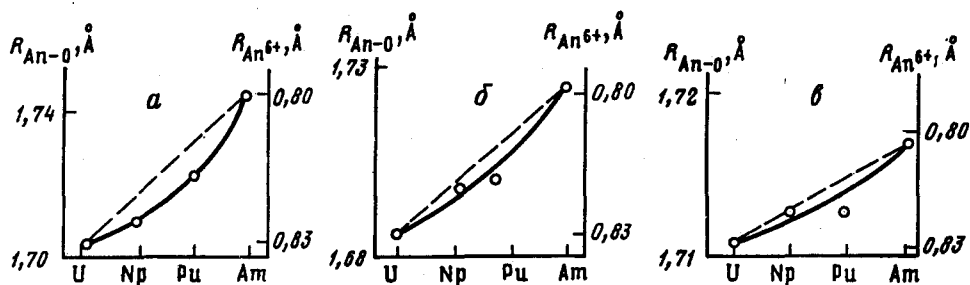


Рис. 1. Зависимость ионных радиусов шестизарядных ионов An^{6+} (пунктирная линия) и межъядерных расстояний R_{An-O} (сплошная линия) от Z_{An} [48].

a, б — строго монотонные зависимости для $NaAnO_2Ac_3$ [32] и $AnO_2(ClO_4)_2$ [35], *в* — монотонная зависимость для $RbAn_2(NO_3)_3$ [32]

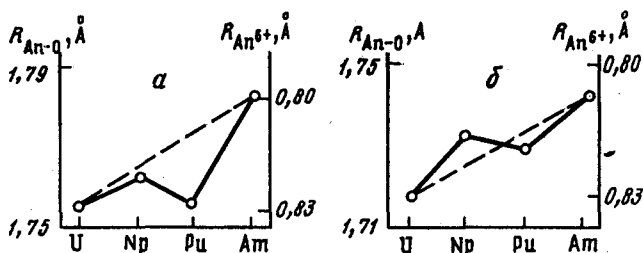


Рис. 2. Зависимость ионных радиусов шестизарядных ионов An^{6+} от Z_{An} (пунктирная линия) и немонотонные зависимости R_{An-O} от Z_{An} в соединениях $K_3AnO_2F_3$ (*a*) [15] и $CsAnO_2Cl_4$ (*б*) [32]

ионах урана, нептуния, плутония и америция должны быть равны соответственно 2,19; 2,18; 2,17 и 2,16 Å. Однако экспериментальные величины R_{An-O} не только меньше на 0,5 Å, но и меняются в обратной последовательности с ростом Z_{An} .

Итак, одна из важных задач теории строения заключается в том, чтобы установить прямую зависимость между неаддитивным, монотонным или немонотонным увеличением межъядерных расстояний R_{An-O} в актинильных ионах и их электронной структурой. До настоящего времени оставался открытым вопрос о том, заложена ли зависимость *N*-типа, существующая в межъядерных расстояниях R_{An-O} , в электронную структуру свободных актинильных ионов, или же это есть следствие влияния экваториальных лигандов.

Изменения R_{An-O} в определенной степени отражаются в значениях силовых постоянных этих связей K_{An-O} в шестивалентных актинильных соединениях. Имеется ряд характерных особенностей в изменении K_{An-O} для родственных соединений урана, нептуния, америция.

1. Силовые постоянные связей $An-O$ уменьшаются при переходе от уранильного к америциальному иону. Из наших оценок K_{An-O} для кюрильного иона следует дальнейшее ослабление химической связи актинид—кислород. Эти результаты находятся в соответствии с усиливающейся локализацией 5*f*-электронов с ростом Z_{An} и увеличением числа разрыхляющих электронов.

2. Прослеживается тенденция неаддитивного изменения K_{An-O} от Z_{An} , причем наблюдаются два типа отклонения от аддитивности — положительное для $NaAnO_2Ac_3$ (70,8; 69,7; 67,5; 63,4 мкдин/нм) $AnO_2(ClO_4)_2$ (77,5; 78,1; 77,1; 73,5 мкдин/нм) и отрицательное для $Cs_2AnO_2Cl_4$ (68,0; 65,1; 63,6; 62,7 мкдин/нм).

3. Наконец, можно выделить два типа зависимости $K_{\text{An-O}}$ от Z_{An} , а именно, Ω - и N -тип. Разумеется деление кривых на Ω - и N -типы можно сделать с некоторой долей допущений, как и для межъядерных расстояний.

Для перхлоратных комплексов наблюдается увеличение силовой постоянной при переходе от уранильного к нептунильному иону. Возможно, что это является следствием ошибочного измерения частоты асимметричных валентных колебаний ν_{as} для U^{6+} или Np^{6+} . В работе [49] для обоих ионов приводится одно и то же значение $\nu_{\text{as}} = 935 \text{ см}^{-1}$, взятое из старой работы [50].

Для фторидных плутониевых и нептуниевых комплексов найдено, что $K_{\text{Pu-O}} > K_{\text{Np-O}}$. Кажется более логичным уменьшение значений ν_{as} и $K_{\text{An-O}}$ с ростом Z_{An} , если предположить, что во всех катионах влияние экваториальных лигандов на электронную структуру катионов одинаково.

Рентгеноструктурные исследования соединений, содержащих пятивалентные актиноидные ионы, не столь многочисленны, как для шестивалентных аналогов [51—56].

Результаты исследований соединений, содержащих ионы AnO_2^{2+} и AnO_2^+ , позволяют обнаружить много общих черт в стереохимии этих комплексов — значениях координационных чисел (КЧ), типах координационных полиэдров. Естественно, все межатомные расстояния $R_{\text{An-O}}$ в актиноидных соединениях больше, чем в соответствующих актинидных аналогах. В среднем, различие в длинах связей $R_{\text{An-O}}$, где $\text{An} = \text{Np}$ и U , составляет $0,012 \pm 0,006 \text{ нм}$.

Полного набора значений $K_{\text{An-O}}$ и $R_{\text{An-O}}$ для всех актиноидных ионов нет. При использовании данных [49, 50] для $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{AmO}_2(\text{ClO}_4)_2$ были получены следующие значения $K_{\text{An-O}}$ для серии AnO_2ClO_4 (в мкдин/нм): 53,1; 56,5; 58,6 и 57,7 для $\text{An} = \text{U}$, Np , Pu и Am соответственно, а при использовании данных [35]: 50,1; 52,5; 52,9 и 50,7 (мкдин/нм) соответственно. Для зависимостей $K_{\text{An-O}}$ от Z_{An} наблюдается один и тот же Ω -тип, который уже встречался для актинидных соединений с теми же перхлоратными анионами.

Таким образом, каждая из перечисленных особенностей в изменении $K_{\text{An-O}}$ с ростом Z_{An} представляет собой задачу квантовохимической интерпретации.

2. Оптические спектры

На основе интерпретации электронно-колебательных спектров [57—62], а также оптических спектров с использованием концепции метода молекулярных орбиталей (ММО) [63—69] были сделаны важные выводы о природе химической связи в актиноидной серии. В соединениях с "ильными" группами были обнаружены два типа электронных переходов в видимой области: уранилоподобные переходы с переносом

Таблица 1
Энергии $f-f$ -электронных переходов для AnO_2^{2+} (см^{-1}) [69]

Переход	NpO_2^{2+}	PuO_2^{2+}	AmO_2^{2+}
$\varphi_{5u} - \delta_{3u}$	—	—	—
$\varphi_{5u} - \varphi_{7u}$	6750	—	—
$\varphi_{5u} - \delta_{5u}$	8180	12024	13630
$\varphi_{5u} - 3\pi_{1u}$	18180	19193	19300
$\varphi_{5u} - 3\pi_{3u}$	21100	24040	—
$\delta_{3u} - \delta_{5u}, \varphi_{7u}$	—	10186	11710
$\delta_{3u} - 3\pi_{1u}$	—	16060	16190
$\delta_{3u} - 3\pi_{3u}$	—	21320	21420

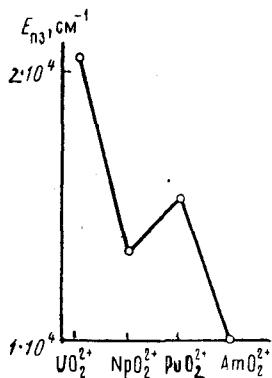


Рис. 3

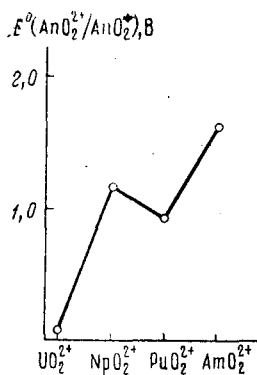


Рис. 4

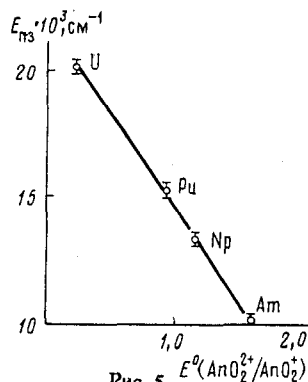


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость энергии уранилоподобных переходов с переносом заряда ($E_{ПЗ}$) в актинильных ионах от порядкового номера актинидного элемента

Рис. 4. Зависимость редокс-потенциалов (E^0) пар AnO_2^{2+}/AnO_2^+ от Z_{An}

Рис. 5. Линейная зависимость между рассчитанной энергией уранилоподобных переходов ($E_{ПЗ}$) актинильных ионов [123] и измеренными редокс-потенциалами [74]

заряда $E_{ПЗ}$ и $f-f$ -переходы. Первые соответствуют возбуждению электрона с высшей связывающей МО преимущественно $5f$ -характера. Для серии актинильных ионов AnO_2^{2+} значения $E_{ПЗ}$ (для $An = U, Np, Pu, Am$) равны соответственно: 20679 ± 472 ; 13358 ± 338 ; 15396 ; 10086 см^{-1} [70—73] (рис. 3).

Для NpO_2^{2+} был обнаружен ряд полос поглощения с энергией 13918 ; 16072 ; 16092 ; 7967 ; 1951 см^{-1} [70] или 13239 ; 15402 ; 15678 ; 16795 ; 19371 см^{-1} [71]. Для PuO_2^{2+} значения $E_{ПЗ}$ равны 15280 ; 15498 и 15658 см^{-1} [72].

В последовательности значений $E_{ПЗ}$ для актинильных ионов наблюдается красный сдвиг. Очевидно, что такой же сдвиг должен наблюдаться и в значениях $E_{ПЗ}$ для актиноильных ионов.

Энергии $f-f$ -переходов приведены в табл. 1 [69]. Видно, что с ростом Z_{An} наблюдается тенденция к увеличению энергии одноименных переходов.

Для соединений с актиноильными ионами экспериментальные данные по значениям энергии $f-f$ -переходов немногочисленны. Так, например, в работе [71] интервалы изменения частот поглощения для $Cs_3NpO_2Cl_4$ составляют 6035 — 11111 ; 16437 — 22309 ; 12810 — 15973 см^{-1} .

Следует отметить, что наибольший интерес для анализа химической связи в актинильных соединениях представляют уранилоподобные переходы, энергии которых меняются вдоль серии UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} немонотонно по типу N -зависимости.

3. Редокс-потенциалы

На основе экспериментальных исследований определены формальные потенциалы E^0 в перхлоратных растворах для пар AnO_2^{2+}/AnO_2^+ , значения которых равны $0,089 \pm 0,002$; $1,160 \pm 0,005$; $0,940 \pm 0,004$ и $1,624 \pm 0,009$ в [74] для $An = U, Np, Pu$ и Am соответственно. Как видно из рис. 4, зависимость E^0 от Z_{An} является немонотонной (N -

типа). Сравнение рис.3 и рис. 4 показывает, что наблюдается аналогия в изменении $E_{ПЗ}$ и E^0 от Z_{An} , которая приводит к линейной зависимости между $E_{ПЗ}$ и E^0 (рис.5).

Причиной немоногоного изменения редокс-потенциалов может быть либо специфика электронной структуры самих актинильных ионов, либо влияние экваториальных лигандов, что снова является задачей теоретического исследования. Во всяком случае, полуэмпирическими схемами МО для объяснения немоногоных зависимостей в изменении редокс-свойств обойтись нельзя. Из общих качественных соображений очевидно, что редокс-потенциалы возрастают к концу первой половины серии, в частности, в направлении от уранильного к америциальному иону. Однако, экстремальное изменение E^0 для пары PuO_2^{2+}/PuO_2^+ не вписывается в обычную качественную интерпретацию [75—77].

4. Термодинамические свойства

В работах [33—34, 49] обсуждаются свободные энергии и энтальпии актинильных и актиноильных ионов. На рис. 6 показана зависимость стандартных энтальпий образования актинильных (а) и актиноильных (б) ионов от порядкового номера актинидного элемента. В обоих случаях зависимость строго монотонная. Выше мы отмечали, что редокс-потенциалы $E^0(AnO_2^{2+}/AnO_2^+)$ химических реакций



для той же последовательности актинильных ионов меняются немоногонно. Изменение свободной энергии для реакции (1) запишем в виде

$$\Delta G_0^0 = FE^0(AnO_2^{2+}/AnO_2^+), \quad (2)$$

где F — постоянная Фарадея, или

$$\Delta G_0^0 = \Delta G_0^0(AnO_2^{2+})_{aq} - \Delta G_0^0(AnO_2^+)_{aq} \quad (3)$$

Из сопоставления уравнений (2) и (3) видно, что при монотонном изменении обоих членов в (3) их разность может представлять собой немоногонную зависимость.

Из рис. 6, б следует, что зависимость $\Delta H^0(AnO_2^+)$ от Z_{An} почти линейная, тогда как

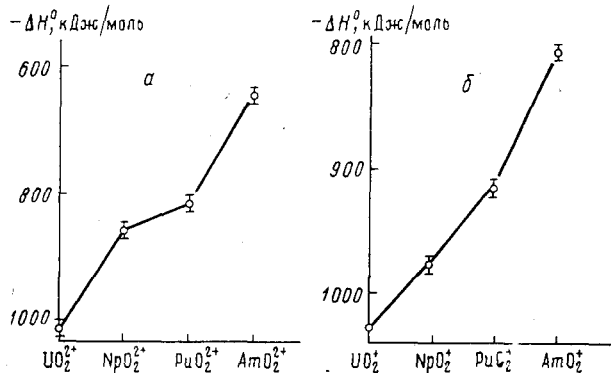


Рис. 6. Изменение стандартной энтальпии образования актинильных (а) и актиноильных (б) ионов [30]

зависимости $E^0(\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+)$ и $\Delta H^0(\text{AnO}_2^{2+})$ от Z_{An} относятся к N -типу. Это

важнейшая особенность, присущая актинильным ионам, будет рассмотрена нами ниже на основе электронной структуры этих ионов.

В заключение отметим одинаковую тенденцию немонотонного изменения N -типа молярной поляризуемости R_M [47] и индекса рефракции n_d [78] от Z_{An} . Можно показать, что энthalпия образования актинильных ионов, молярная поляризуемость и индекс рефракции зависят от одних и тех же параметров, связанных с электронной структурой актинильных ионов. Одна из важнейших задач теории строения актинильных ионов — найти такие параметры и уловить ту тонкую разницу в электронной структуре ионов, которая, если проявляется в некоторых свойствах, то обуславливает немонотонную зависимость N -типа, а если не проявляется, то зависимость становится монотонной.

5. Экстракция актинильных ионов

В настоящее время имеется обширная литература, посвященная экстракции лантанидов и актинидов различными экстрагентами [79—85]. Наметились два подхода при теоретической интерпретации полученных результатов.

В работах [80—83] отмечалась корреляция между изменением $\lg D$, где D — коэффициент экстракции для различных экстрагентов, и орбитальных квантовых чисел L для нормальных термов f -ионов. В то же время в работе [79] была использована J -модель, т.е. показано, что при экстракции трехвалентных лантанидов с тетрабутилфосфатом (ТБФ) изменение $\lg D$, следует значениям квантовых чисел J нормальных термов свободных ионов, аналогично тому, как это имеет место с магнитными свойствами редкоземельных ионов.

Изменение свободной энергии экстракции

$$\Delta G_s^0 = -RT \lg D$$

уменьшается как с ростом квантового числа L , так и с ростом квантового числа J . В ионном приближении для серии рассматриваемых нами актинильных ионов $\text{U}^{6+}(^1\text{S}_0)$, $\text{Np}^{6+}(^2\text{F}_{5/2})$, $\text{Pu}^{6+}(^3\text{H}_4)$, $\text{Am}^{6+}(^4\text{I}_{9/2})$ изменение свободной энергии экстракции ΔG_s^0 должно монотонно уменьшаться от уранильного к америцильному иону, если принять, что $\Delta G \approx -L$ или $\Delta G \approx -J$. Однако при экстракции актинильных ионов раствором, содержащим ТБФ и минеральные кислоты (HNO_3 , HClO_4 или HCl), значение ΔG_s^0 при добавлении к ТБФ азотной и хлорной кислот увеличивается при переходе от уранильного к плутонильному иону, а при добавлении соляной кислоты уменьшается при переходе от уранильного к нептунийному иону и увеличивается при переходе от нептунийного к плутонильному иону [84]. Основным выводом из приведенных экспериментальных данных является то, что термодинамические параметры экстракции актинильных ионов отражают изменения, происходящие в электронной структуре этих ионов при образовании комплексов в водной фазе.

6. Комплексообразование актинильных ионов

Сопоставление значений $\lg K$ (K — константы образования комплексов AnO_2SO_4 , $\text{AnO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, AnO_2H^+ , $(\text{AnO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{AnO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (в водных растворах при 25°C [85—89]) показывает два типа зависимости $\lg K$ от Z_{An} (рис. 7, кривые 1—7).

Первый тип зависимости характеризуется наличием экстремальных значений $\lg K$

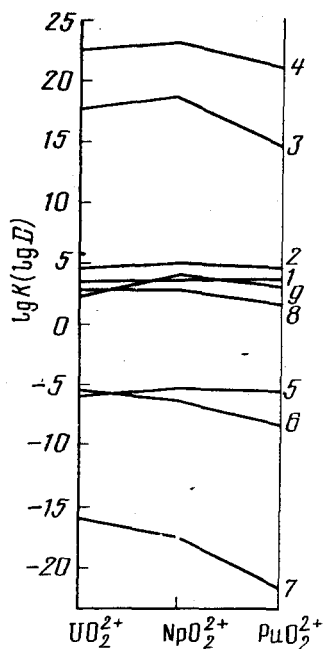


Рис. 7. Изменение $\lg K$ (кривые 1—7) (K — константа равновесия реакции $AnO_2^{2+} + X \rightarrow AnO_2X$ в водных растворах при $25^\circ C$) и $\ln D$ (кривые 8, 9) для актинильных ионов, экстрагированных в 0,6 М водном растворе $HNO_3 + TBФ$ (8) и $HCl + TBФ$ (9) при $25^\circ C$ [84]
 1 — AnO_2SO_4 [86]; 2 — $AnO_2(SO_4)_2^{2-}$ [86]; 3 — $AnO_2(CO_3)_2^{2-}$ [87]; 4 — $AnO_2(CO_3)_3^{4-}$ [88]; 5 — AnO_2H^+ [87]; 6 — $AnO_2(OH)_2^{2+}$ [89]; 7 — $(AnO_2)_3(OH)_5^+$ [89]

для нептунильного иона (рис. 7; кривые 2—5), второй соответствует монотонному увеличению (рис. 7; кривая 1) или уменьшению (рис. 7; кривые 6, 7) значений $\lg K$. Изменение $\lg D$ для актинильных ионов, где D — коэффициент экстракции, в растворе 0,6М $HNO_3 + TBФ$ (рис. 7; кривая 8) показывает монотонное уменьшение с ростом Z_{An} , а в растворе 2М $HCl + TBФ$ (рис. 7; кривая 9) — экстремальное значение для нептунильного иона.

Таким образом, изменение термодинамических параметров при экстракции отражает их изменение при комплексообразовании, т.е. комплексообразование — это наиболее важная стадия, определяющая термодинамику процесса экстракции. Из данных [84] следует, что при образовании ди- и трикарбонатных комплексов с актинильными ионами за изменение ΔG^0 ответственен энтропийный член, а в случае моно- и дисульфатных комплексов — энтальпийный член. Во всех рассмотренных случаях, за исключением $AnO_2(CO_3)_3^{4-}$, энтальпийный и энтропийный члены имеют противоположные тенденции в изменении с ростом Z_{An} .

Из зависимости указанных термодинамических параметров от Z_{An} при экстракции AnO_2^{2+} из растворов $HNO_3 + TBФ$ и $HCl + TBФ$ [84] видно, что при экстракции азотной кислотой тенденции в изменении свободной энергии и энтропийного члена одинаковы, тогда как при экстракции соляной кислотой совпадают тенденции в изменении свободной энергии и энтальпийного члена. Экспериментальные данные показывают, что почти во всех рассмотренных случаях при комплексообразовании или экстракции для нептунильного иона имеет место экстремальное (или немонотонное) изменение термодинамических функций.

При экстракции актинильных ионов раствором HNO_3 , или $HClO_4$ [84] и при образовании комплексов $AnO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $AnO_2(CO_3)_3^{4-}$ изменение свободной энергии и энтропийного члена с ростом Z_{An} происходит симбатно. При экстракции раствором HCl и при образовании сульфатных комплексов AnO_2SO_4 и $AnO_2(SO_4)_2^{2-}$ свободная энергия и энтропийный член меняются антибатно [90—95].

1. Теоретические исследования актиноидных и актиноидных ионов

Первая модель молекулярных орбиталей уранила, предложенная Эйзейштейном и Прайсом [96] в 1955 г. предназначалась для объяснения магнитных свойств уранильных соединений. В дальнейших работах [65, 66, 97] ставилась задача интерпретации оптических спектров уранила, причем обсуждение полностью строилось на концепции метода МО. Уже первые шаги на пути применения метода МО к описанию строения уранила позволили получить важные результаты. На основании общих свойств симметрии была выполнена классификация МО уранила; расчеты интегралов перекрытия позволили оценить меру взаимодействия атомных орбиталей урана и кислорода, а также определить в главных чертах порядок расположения связывающих МО уранила. Предпринимались первые попытки по интерпретации магнитных свойств и спектров поглощения соединений уранила [98—101].

Первые количественные расчеты молекулярных орбиталей уранила проводились с применением теории ССП- X_α -метода, который позволяет хорошо описывать многоэлектронные системы, в частности, комплексы f -элементов [102]. Существовавшие до сих пор расчеты ограничивались, в основном, исследованием различными методами электронной структуры уранильного иона [103—113], часть из которых не может дать ясной количественной картины распределения электронной плотности и структуры энергетических уровней [114—115]. Не вызывает сомнений важность учета релятивистских эффектов в системах с тяжелыми атомами [116—118]. Однако не проводилось исследований электронного строения плутония и трансплутониевых элементов, что позволило бы проследить закономерности электронного строения в серии актиноидных ионов. До последнего времени в литературе отсутствовали данные по квантовохимическому изучению актиноидных ионов, т.е. отсутствовали систематические исследования электронной структуры серии ионов AnO_2^{2+} и AnO_2^+ . Эта задача была рассмотрена и обобщена в работах [119—123], где использовался релятивистский вариант метода X_α -РВ.

2. Методика расчета

Полностью релятивистский метод X_α -РВ основан на решении уравнения Дирака в рамках метода многократного рассеивания [124].

Все исследования выполнялись в рамках квазирелятивистского (КР) приближения метода ССП- X_α -РВ [125—133]. Сущность КР-приближения заключается в переходе для радиальных волновых функций от четырехкомпонентных спиноров Дирака к двухкомпонентным при одновременном исключении спин-орбитального взаимодействия и пренебрежении вкладами от малых компонент при построении самосогласованного центрального потенциала и полной электронной плотности. После получения самосогласованных КР-орбиталей спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в рамках теории возмущений с использованием базиса КР-орбиталей, при нахождении которых уже были учтены такие релятивистские эффекты, как зависимость массы от скорости и дарвиновское взаимодействие. Дифференциальное уравнение для радиальной функции G_{nl} большой компоненты имеет вид:

$$[H_{NR} + H_m + BH_D] G_{nl} = E_{nl} G_{nl}$$

Здесь H_{NR} — стандартный нерелятивистский оператор, используемый для описания центрального поля (с обменным X_α -потенциалом), H_m — стандартный оператор зависимости массы электрона от скорости, H_D — оператор Дарвина [134]. Оператор B

имеет вид

$$B = \{1 + (\alpha^2/4)[E_{nl} - V(r)]\}^{-1},$$

где $\alpha = 1/137$, а $V(r)$ — одноэлектронный потенциал центрального поля. Эффекты спин-орбитального взаимодействия молекулярных орбиталей вычисляются в рамках теории возмущений в базисе самосогласованных квазирелятивистских орбиталей: $H'_{so} = BH_{so}$, где H_{so} — стандартный оператор спин-орбитального взаимодействия теории Паули [135—148]. В качестве базисных могут использоваться либо отдельные орбитали с данным собственным значением (RX_{α} -SO-расчет), либо группы орбиталей с близкими собственными значениями (RX_{α} -SO-расчет, высшие порядки теории возмущений) [148—156].

3. Результаты расчетов

В работах [116—120] были выполнены модельные расчеты ионов AnO_2^{2+} и AnO_2^+ ($An = U, Np, Pu, Am$) с уменьшающимися в соответствии с эффектом актинидного сжатия межатомными расстояниями R_{An-O} : 1,73; 1,72; 1,71; 1,70 Å в AnO_2^{2+} и 1,76; 1,75; 1,74; 1,73 Å в AnO_2^+ для U, Np, Pu, Am соответственно. Однако в этих работах не учитывался тот факт, что экваториальные лиганды X в соединениях AnO_2X_y (рис. 8) оказывают существенное влияние на межатомные расстояния R_{An-O} , приводя, во-первых, к их увеличению с ростом атомного номера актинидного элемента, а не уменьшению, как предсказывает эффект актинидного сжатия, и, во-вторых, к немонотонной зависимости R_{An-O} от Z_{An} . Нами были проведены аналогичные расчеты для актинидных ионов в серии изоструктурных соединений: $NaAnO_2As_3$ (а); $Cs_2AnO_2Cl_4$ (б); $RbAnO_2(NO_3)_3$ (в); $AnO_2(ClO_4)_2$ (г) с различными типами зависимости R_{An-O} от Z_{An} . Ниже приведены значения R_{An-O} для всех серий соединений с $An = U, Np, Pu$ и Am соответственно (в Å):

Серия	U	Np	Pu	Am
(а)	1,704	1,709	1,721	1,743
(б)	1,1718	1,733	1,731	1,747
(в)	1,683	1,692	1,692	1,712
(г)	1,673	1,670	1,675	1,695

На рис. 9 показаны диаграммы энергетических уровней для последовательности двухзарядных катионов AnO_2^{2+} , полученные в приближениях RX_{α} -SO'. Порядок

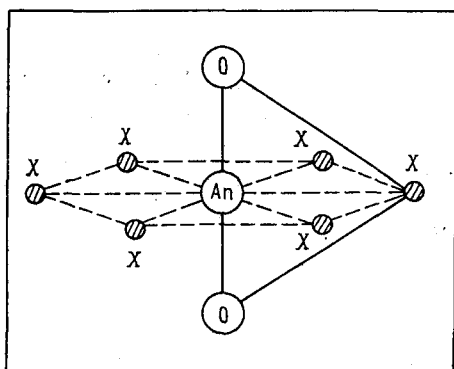
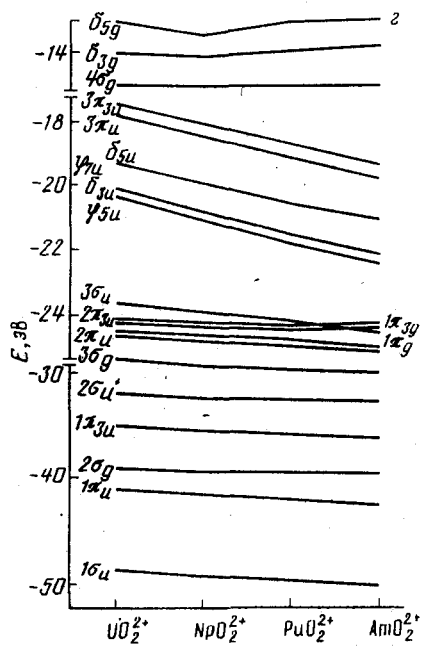
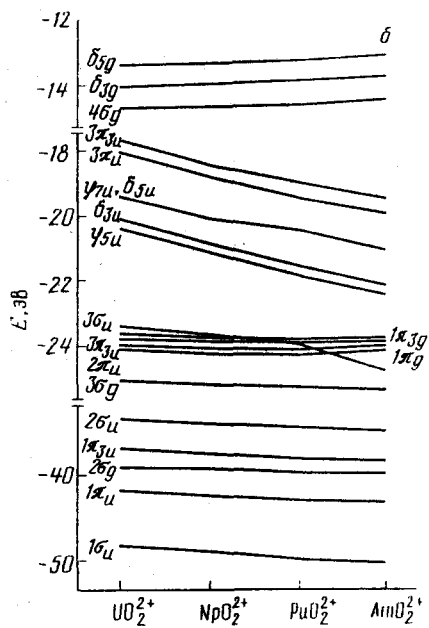


Рис. 8. Модель кластера актинидного иона с шестью лигандами X, расположенными в экваториальной плоскости группировки O—An—O



1667

следования энергетических уровней остается практически неизменным до конца серии для различных зависимостей R_{An-O} от Z_{An} .

Наиболее низколежащие МО ($1\sigma_g - 2\sigma_u$) образованы за счет сильного ковалентного смешивания $6p$ -АО актинида и $2s$ -АО кислорода и представляют собой внутренние валентные молекулярные орбитали (ВВМО). Выше идет группа уровней, образованных, в основном, $6d$ -, $5f$ -АО актинида и $2p$ -АО кислорода, так называемые внешние валентные МО (ВМО). Далее, отделенные энергетической щелью (ΔE), идут несвязывающие и разрыхляющие уровни $5f$ -характера. В приближении $RX_{\alpha}-SO'$ орбитали ϕ_{7u} и δ_{5u} являются случайно вырожденными. Отсюда следует качественное подобие электронного строения актинильных ионов, заключающееся в возможности распределить их энергетические уровни близкого состава по группам. В этом смысле в актинильных ионах можно выделить следующие фрагменты отвечающие максимальному связыванию между теми или иными АО: $6s(An) + 2s(O)$; $6p(An) + 2s, 2p(O)$; $5f, 6d(An) + 2p(O)$; $5f(An)$; $6d(An)$.

Верхней связывающей МО (ВСМО) для UO_2^{2+} и NpO_2^{2+} является $3\sigma_u$ -МО, однако, начиная с PuO_2^{2+} и далее, ВСМО становится π_g -орбиталь. Как видно из рис. 9, при переходе к более тяжелым актинидам несвязывающие и разрыхляющие МО ($5f$ -характера) постепенно понижаются по энергии, тогда как верхние связывающие МО остаются почти неизменными. Более существенное понижение уровней, носящих $5f$ -характер, происходит вследствие постепенного увеличения числа электронов, локализованных на них, а также вследствие того, что с увеличением порядкового номера актинида энергии $5f$ -АО понижаются. Энергии связывающих МО, где основную долю имеют АО кислорода, практически остаются неизменными. Величина ΔE уменьшается вдоль ряда от 3,2 для UO_2^{2+} до 1,5 эВ для AmO_2^{2+} .

Анализ электронной структуры актинильных ионов четко показывает наличие общих характерных групп уровней как в системе связывающих, так и в системе разрыхляющих уровней, соответствующих взаимодействиям $2s-6p$, $2s, 2p-6p$, $2p-6d, 5f$ между валентными $2s, 2p$ -АО лигандов и $6p, 6d$ и $5f$ -АО актинидных атомов от урана до калифорния [122].

Разделение энергетических уровней на фрагменты наблюдается для всех кислородных актинидных соединений. Однако, если сопоставить аналогичные группы уровней в изовалентных анионах, например в UO_6^{6-} и UO_2^{2+} , NpO_6^{6-} и NpO_2^{2+} и т.д., оказывается,

что в анионах электроны более локализованы, чем в катионах. Это значит, что в анионах в основных, определяющих их свойства фрагментах $2p-6d, 5f$ -электроны в большей степени локализованы на $2p$ -АО кислородных атомов в связывающих уровнях, и на $5f$ -АО в разрыхляющих уровнях. В анионах электронная структура фрагментов ближе к структуре свободных атомов, т.е. связывающие уровни ($2p-6d, 5f$) приближаются к $2p(O)$, а разрыхляющие уровни ($6d, 5f-2p$) — к $6d + 5f(An)$. Можно сказать с определенностью, что серия актинильных ионов описывается набором трансферабельных фрагментов таким образом, что с каждым из них можно связать некоторый энергетический инкремент. Основное различие между катионами заключается в различии электронного распределения во фрагментах.

Во внутренних валентных МО наиболее вероятное распределение электронной плотности соответствует ее смещению на $6s$ - и $6p$ -АО актинидного элемента. Во внешних валентных МО распределение электронной плотности соответствует ковалентному связыванию.

Наконец, в серии несвязывающих и разрыхляющих уровней смещение электронной плотности соответствует направлению $An \leftarrow 2p(O)$, т.е. для отдельно взятого иона

получается вполне "классическое" распределение электронной плотности, и оно сохраняется во всех актинидных ионах. При переходе от одного катиона к другому происходит качественная модификация фрагментов, заключающаяся в большей локализации $5f$ -электронов с ростом Z_{An} в AnO_2^{2+} , меньшем участии $6d$ - и $7s$ -электронов в образовании химической связи, постепенной локализации остовных $6s$ - и $6p$ -электронов и в понижении соответствующих энергетических уровней.

Все это вместе взятое ослабляет связи $An-O$ в актинидных ионах с ростом Z_{An} и дает некоторую общую картину их качественного изменения. Однако для интерпретации химических свойств такой качественной картины недостаточно.

Действительно, постепенная локализация электронов во фрагментах актинидных ионов с увеличением порядкового номера актинидного элемента должна была бы соответствовать постепенному и монотонному изменению их свойств [157—164]. Однако на примере актинидных ионов (от уранильного до америцильного) было показано, что их свойства, как правило, меняются немонотонно [1]. Это значит, что надо принимать во внимание разницу в строении фрагментов [165—170], причем трансферабельность фрагментов дает лишь нулевое приближение в качественную картину.

4. Интерпретация экспериментальных свойств актинидных и актиноидных ионов на основе результатов ССП- X_α -РВ метода

Обсуждение экспериментальных свойств мы начнем с наиболее важного химического свойства — редокс-потенциалов пар AnO_2^{2+}/AnO_2^+ . Существующие экспериментальные данные показывают зависимость N -типа для редокс-потенциалов в ряду ионов от уранильного до америцильного. Для объяснения такой зависимости E^0 от Z_{An} сначала рассмотрим ионную модель, т.е. процесс ионизации свободных ионов в газовой фазе или растворе



В условиях равновесия окислительный потенциал такой реакции запишется в виде:

$$E^0 = \frac{0,05916}{n} \ln K_p, \quad (5)$$

где K_p — константа химического ионизационного равновесия. Между свободной энергией рассматриваемой реакции ΔG^0 и K_p существует известное соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (6)$$

В то же время при стандартных условиях:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (7)$$

Таким образом, каждая из величин ΔG^0 , E^0 и $\ln K_p$ может быть вычислена через другие, если отнести их к реакции в одной фазе, т.е. растворе или газе. Так для константы химического равновесия в газовой фазе легко получить

$$K_p(T) = \frac{g(f^q)}{2g(f^{q-1})} \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{h^2}{T^{5/2}} \exp(\Delta E/kT), \quad (8)$$

где $g(f^q)$ и $g(f^{q-1})$ — статистические веса нормальных состояний ионов $An^{2+}(f^q)$ и $An^{2+1}(f^{q-1})$, m — масса иона, T — температура, ΔE — энергетическая разница между нормальными термами ионов с f^q - и f^{q-1} -электронными конфигурациями.

Легко показать, что при $T = \text{const}$ для всех ионов при полном пренебрежении

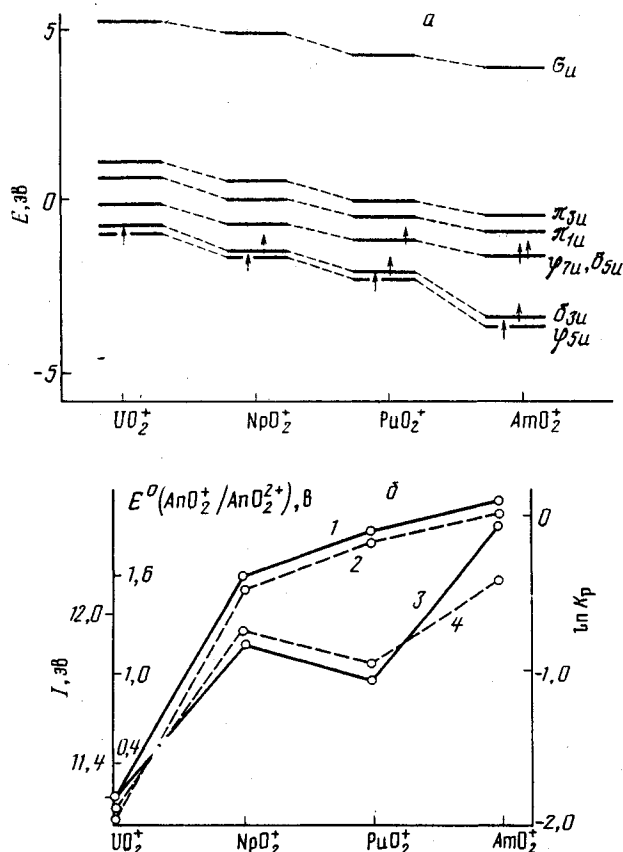


Рис. 10. Схема МО в актинильных ионах (а) и зависимость $\ln K_p$ (в рамках J- (кривая 1) и L-моделей (кривая 2)), потенциалов ионизации I (кривая 3) и окислительных потенциалов E^0 (кривая 4) актинильных ионов от Z_{An} (б)

ковалентными эффектами получим, что изменение K_p вдоль серии зависит от отношения $g(f^q)/g(f^{q-1})$, изменение свободной энергии рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции (4) в соответствии с уравнением (6) зависит от логарифма этого отношения, $\ln[g(f^q)/g(f^{q-1})]$.

Кратность вырождения $g(f^q)$ и $g(f^{q-1})$ зависит от электронной структуры ионов, которая и определяет применимость L- и J-моделей. Зависимость $\ln K_p$ от Z_{An} для обеих моделей показана на рис. 10, б. Это типичная строго монотонная Ω -зависимость, т.е. ионная модель приводит к монотонной зависимости!

Теперь рассмотрим влияние кристаллического поля совместно со спин-орбитальным взаимодействием. Как было показано выше, валентные 5f-АО в точечной группе симметрии $D_{\infty h}$ расщепляются на δ_u -, ϕ_u -, π_u - и σ_u -МО. Затем вследствие спин-орбитального взаимодействия δ_u - и ϕ_u -МО расщепляются на δ_{5u}^1 -, ϕ_{7u}^1 -, δ_{3u}^1 -МО, а π_u — на π_{3u} и π_{1u} . На рис. 10, а показано заполнение электронами этих МО для актиноидных ионов AmO_2^+ : $UO_2^+ - \phi_{5u}^1$; $NpO_2^+ - \phi_{5u}^1$; $PuO_2^+ - \phi_{5u}^1 \delta_{3u}^1 (\phi_{7u}^1 \delta_{5u}^1)^1$; $AmO_2^+ -$

$\phi_{5u}^1 \delta_{3u}^1 (\phi_{7u}^1 \delta_{5u}^1)^2$. Энергетическое расстояние между ϕ_{5u} - и δ_{3u} -МО обусловлено в основном спин-орбитальным эффектом для свободных ионов, так как это почти

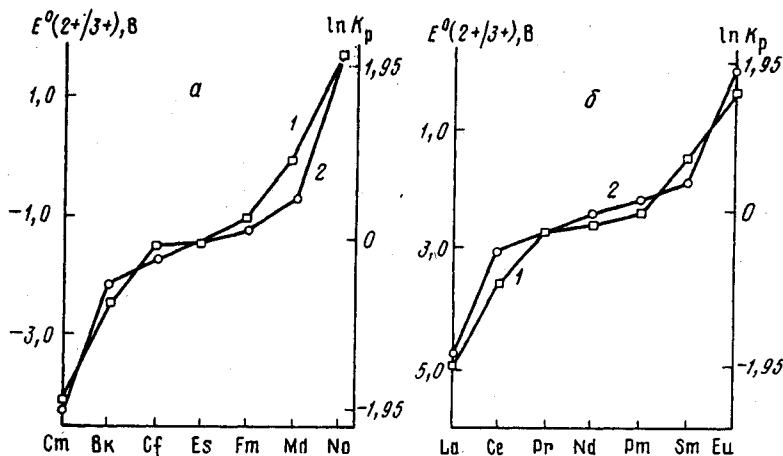


Рис. 11. Монотонная зависимость потенциалов $E^0(2+/3+)$ от Z_{An} (а) и Z_{Ln} (б) (кривые 1), обусловленная малыми кристаллическими полями и релятивистскими эффектами. В каждой половине серии могут быть выделены две зависимости Ω -типа. Здесь же приведена теоретическая зависимость $\ln K_p$ от Z (кривые 2)

чистые $5f$ -уровни, а расщепление π_u -уровней обусловлено эффектами кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (КП+СОР) вследствие значительной примеси в них $2p$ -АО кислородных атомов. В результате энергетическое расстояние Δ_1 между ϕ_{5u} - и δ_{3u} -МО в AnO_2^+ имеет порядок 1500 см^{-1} , а между δ_{3u} - и $\phi_{7u}\delta_{5u}$ -МО расстояние Δ_2 больше и составляет примерно 6000 см^{-1} . В соответствии с принятой схемой заполнения МО электронами и значениями Δ_1 и Δ_2 потенциалы ионизации актиноидных ионов меняются немонотонно (рис. 10, б): это так называемая N -зависимость. Из данного анализа видны причины появления скачкообразной зависимости N -типа. Поскольку основной энергетический вклад в окислительный потенциал $E^0(AnO_2^+/AnO_2^{2+})$ для химической реакции $AnO_2^+ \rightarrow AnO_2^{2+} + e$

связан с отрывом электрона от иона AnO_2^+ , соответствующие потенциалы ионизации и окислительный потенциал меняются симбатно (рис. 10, б).

Таким образом, при учете сильных кристаллических полей и спин-орбитальных эффектов Ω -подобная монотонная зависимость ($K_p - Z_{An}$) в рамках L - или J -модели переходит в немонотонную зависимость N -типа ($I - Z_{An}$, $E^0 - Z_{An}$).

Иными словами, можно утверждать, что немонотонный характер зависимости E^0 от порядкового номера актиноидного элемента в значительной мере обусловлен сильными кристаллическими полями и спин-орбитальными эффектами. Справедливо и обратное: в случае слабых кристаллических полей и спин-орбитальных эффектов зависимости E^0 от Z_{An} монотонные, Ω -типа, так же, как зависимости $\ln K_p$ от Z_{An} . Это имеет место в случае соединений с электронными конфигурациями f^1, f^2, f^3 и f^4 (рис. 11).

Ниже перечислены основные эффекты, которые обуславливают аномальные свойства тяжелых элементов: релятивистское сжатие, спин-орбитальное расщепление и самосогласованное взаимодействие орбиталей. Так, релятивистское сжатие в случае s -электронов, имеющих небольшую плотность возле ядра, приводит к уменьшению радиусов и увеличению ионизационных потенциалов соответствующих ионов.

Релятивистские эффекты действуют на p -АО, в том же направлении, что и на s -АО, но в значительно меньшей степени. Наконец, релятивистские эффекты действуют на d - и f -электроны в обратном направлении, т.е. происходит увеличение

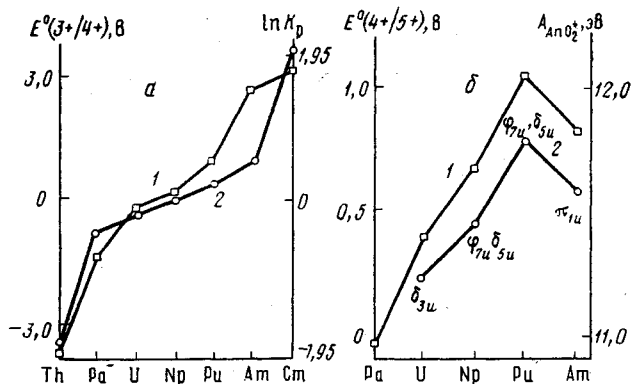


Рис. 12. Монотонная зависимость редокс-потенциалов $E^0(3+/4+)$ для актинидов от Th до Cm, находящаяся в соответствии с теоретически ожидаемой зависимостью $\ln K$ от Z (а). Отклонение от монотонности теоретических потенциалов $E^0(4+/5+)$, соответствующее изменению электронного сродства A (б)

радиусов и уменьшение ионизационных потенциалов. Говоря другими словами, в случае электронной конфигурации $f^nd s^2$ релятивистские эффекты делают $7s$ -АО более компактными и сильно связанными, а $6d$ - и $5f$ -АО — более диффузными и слабо связанными. В атоме релятивистские эффекты для $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -АО частично компенсируют друг друга.

В низших состояниях окисления ($3+$ и $4+$) актинидные соединения являются практически ионными. Это значит, что в этих состояниях $6d7s^2$ -электроны актинида переносятся на лиганды, а $5f$ -электроны являются несвязывающими. Релятивистские эффекты и эффекты кристаллического поля увеличиваются с возрастанием степени окисления.

Справедливость этих постулатов может быть проверена на значениях редокс-потенциалов. В химии f -элементов могут быть рассмотрены два предельных случая: актинильные и актиноильные ионы (большие кристаллические поля и спин-орбитальные эффекты) и лантаниды и актиниды в низших степенях окисления $2+$ и $3+$ (малые кристаллические поля и спин-орбитальные эффекты). Действительно, в соответствии с таким подходом окислительные потенциалы $E^0(2+/3+)$ для лантанидов и актинидов (рис. 11, а, б) с увеличением порядкового номера актинидного или лантанидного элемента меняются монотонно в соответствии с теоретической зависимостью $\ln K_p$ от Z_{An} . Для каждой половины серии на рис. 11 видны две зависимости Ω -типа как на экспериментальных, так и на теоретических кривых. Отметим, что потенциалы $E^0(2+/3+)$ для La, Ce, Pr и Cm оценены нами, а для Pm, Bk, Cf, Es, Fm, Md и No взяты из [171] для Nd, Sm и Eu — из [172]. Эти зависимости подтверждают, что аномальное поведение редокс-потенциалов $E^0(AnO_2^{2+}/AnO_2^+)$, соответствующих высоким степеням окисления, является следствием больших релятивистских эффектов и сильных кристаллических полей.

Справедливость этих утверждений может быть проверена и на значениях редокс-потенциалов $E^0(3+/4+)$ для актинидов. Эти потенциалы приведены в [173]. На рис. 12, а представлены зависимости измеренных редокс-потенциалов и $\ln K_p$, рассчитанных в рамках модели. Как видно из рис. 12, тенденции в изменении E^0 и $\ln K_p$ от тория до кюрия одинаковы.

В случае актинидов в степенях окисления $5+$ и $4+$ монотонная зависимость редокс-потенциалов от Z_{An} нарушается. Сюда относится образование в кислых растворах $PaOONH^{2+}$ и $AnO_2^+(An = U, Np, Pu \text{ и } Am)$ из An^{4+} [173]. График зависимости $E^0(4+/5+)$ от

Z_{An} показаны на рис. 12, б. В соответствии с релятивистскими X_{α} -РВ вычислениями ионов AnO_2^+ последними занятыми МО в ионах UO_2^+ , NpO_2^+ , PuO_2^+ и AmO_2^+ являются

соответственно орбитали $\delta_{3u}^1, (\phi_{7u}\delta_{5u})^1, (\phi_{7u}\delta_{5u})^2$ и π_{1u}^1 . Энергии этих МО можно

рассматривать как меру электронного сродства (A) актиноидных ионов. Зависимость A от Z_{An} для перечисленных ионов показана на рис. 12, б.

Энергии последних занятых МО в актиноидных ионах и соответствующие редокс-потенциалы $E^0(4+/5+)$ монотонно увеличиваются с ростом Z_{An} для $An = U, Np$ и Pu , а затем уменьшаются для америция. Частично занятые низколежащие уровни в актиноидных ионах образуют три группы: $\phi_{5u}\delta_{3u}$, $\phi_{7u}\delta_{5u}$, $3\pi_{1u}3\pi_{3u}$. Последний уровень σ_u расположен достаточно высоко. Из трех групп уровней первые две являются практически $5f$ -уровнями, а в третьей группе уровней имеется сильное смешивание $5f$ - и $2p$ -АО.

В восстановлении актиноидных ионов урана, нептуна и плутония участвуют две первых группы уровней, а америция — третья группа. Смена чисто актинидных уровней, участвующих в процессе восстановления, на уровни смешанного характера обуславливает немонотонное изменение редокс-потенциалов (рис. 12, б). Корреляция между $E^0(4+/5+)$ и A подчеркивает правильность выбранной модели для объяснения зависимости редокс-потенциалов от Z_{An} в рамках метода X_{α} -РВ.

Тот же самый подход может быть использован для объяснения немонотонного изменения $E^0(AnO_2^{2+}/AnO_2^+)$ с Z_{An} . При окислении AnO_2^+ последняя занятая МО теряет

электрон, причем в UO_2^+ и NpO_2^+ она относится к первой группе, а в PuO_2^+ и AmO_2^+ — ко

второй. Снова смена уровней, ответственных в данном случае за окислительный процесс, приводит к нарушению монотонности в зависимости E^0 от Z_{An} , но теперь уже и для плутония.

Таким образом, удовлетворительная качественная интерпретация редокс-свойств служит поддержкой для ключевого модельного предположения, что увеличивающиеся эффекты спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля с возрастанием степени окисления объясняют химические аномалии в редокс-потенциалах актинидов.

Рассмотрим далее закономерности в изменении электронных спектров поглощения актинидных ионов. Как известно, X_{α} -методы дают хорошее соответствие с экспериментом в области рентгеноэлектронных возбуждений. Однако и для видимой области спектра можно получить вполне удовлетворительное соответствие. В табл. 2 приведены полученные нами энергии электронных переходов с переносом заряда для UO_2^{2+} . Из сравнения наших данных с результатами работ [57, 58] видно, что для

уранильного иона расчеты хорошо передают энергетическое расстояние между последними занятыми и первыми свободными МО.

Разумеется в рамках одноэлектронной модели невозможно интерпретировать большое число линий. Поэтому в каждом случае полученная нами энергия электронных переходов соответствует средневзвешенной энергии нескольких многоэлектронных возбужденных состояний.

В табл. 3 приведены рассчитанные нами энергии "уранилоподобных" переходов для первых четырех актинидных ионов в актинидной серии, для соединений с различными характерами зависимости R_{An-O} от Z_{An} , приведенными ранее. В наших расчетах последней занятой орбиталью является $3\sigma_u$ -МО для UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , а для PuO_2^{2+} и

AmO_2^{2+} — π_g -МО и "уранилоподобные" переходы происходят с этих МО на вакантные орбитали $5f$ -характера. Энергии этих переходов уменьшаются с

Таблица 2

Энергии электронных переходов с переносом заряда для UO_2^{2+} (см^{-1})

Переход	UO ₂ ²⁺					Переход	CsUO ₂ Cl ₄	
	[123]	Серия*					[57]	[58]
		(а)	(б)	(в)	(г)			
3σ _u – φ _{5u}	20404	25243	24679	26211	26453	3σ _u – δ _{3u}	20095	20406
3σ _u – δ _{3u}	22017	26937	26292	27905	28147		20097	21310
3δ _u – φ _{7u} , δ _{5u}	28227	33227	32663	34195	34437	3σ _u – φ _{5u}	22026	22410
3σ _u – 3π _{1u}	37986	46938	43712	46454	47099		22076	22750
3σ _u – 3π _{3u}	40970	47583	46454	49357	49841	3σ _u – φ _{7u}	26197	27719
							26247	27758

*Здесь и далее (в табл. 3—5) приведены наши данные для серии расчетов соединений: $\text{NaAnO}_2\text{Ac}_3$ (а), $\text{Cs}_2\text{AnO}_2\text{Cl}_4$ (б), $\text{RbAnO}_2(\text{NO}_3)_3$ (в), $\text{AnO}_2(\text{Cl}_4)_2$ (г).

Таблица 3

Энергии «урапийлоподобных» переходов для AnO_2^{2+} (см^{-1})

Переход	UO_2^{2+}	NpO_2^{2+}	PuO_2^{2+}	AmO_2^{2+}	Серия
$3\sigma_u - \varphi_{5u}$	25243	21549	16936*	11533*	(а)
	24679	20485	16291*	11291*	(б)
	26211	22259	18953	13550*	(в)
	26453	23153	19678	15000*	(г)
$3\sigma_u - \delta_{3u}$	26937	23308	18985*	13791*	(а)
	26292	22259	18307*	13468*	(б)
	27905	24437	21049	15726*	(в)
	28147	25009	21775	17259*	(г)
$3\sigma_u - \varphi_{7u}, \delta_{5u}$	33227	30485	26937*	22582*	(а)
	32663	29356	26211*	22259*	(б)
	34195	31131	28953	24517*	(в)
	34437	32106	29598	25969*	(г)
$3\sigma_u - 3\pi_{1u}$	46938	41212	36534*	30898*	(а)
	43712	39357	35566*	30646*	(б)
	46454	43631	39597	33792*	(в)
	47099	44204	40808	35970*	(г)
$3\sigma_u - 3\pi_{3u}$	47583	44276	39921*	34518*	(а)
	46454	42421	38873*	34195*	(б)
	49357	44034	42905	37502*	(в)
	49841	47268	44196	39599*	(г)

Примечание. Звездочкой отмечены переходы с π_g -орбитали.

Энергии $f-f$ -электронных переходов в соединениях NpO_2^{2+} (см^{-1})

Переход	Расчет для серий				Эксперимент			
	NpO_2^{2+}				$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}$		$\text{Cs}(\text{NpO}_2)(\text{NO}_3)_3$	
	(а)	(б)	(в)	(г)	[59]	[71]	[59]	[73]
$\delta_{3u}-\varphi_{7u}$	7178	7097	6693	7097	6880	6890	6459	6750
$\delta_{3u}-\delta_{5u}$	7178	7097	6693	7097	7990	7880	9420	8180
$\delta_{3u}-3\pi_{1u}$	17904	17098	19093	19194	17241	17241	17843	18000
$\delta_{3u}-3\pi_{3u}$	20969	20153	19597	22259	20080	—	20816	21000

увеличением порядкового номера актиноидного элемента вследствие понижения энергетических уровней $5f$ -характера.

Экспериментальные исследования нептунильного иона установили, что возбужденное состояние описывается электронной конфигурацией $3\sigma_u^1\delta_u^1\varphi_u^1$, которая приводит к появлению в спектре полос с энергией 13918; 16072; 16092; 17967 и 19510 см^{-1} [70] или 13239; 5239; 15678; 16795; 19371 см^{-1} [71]. Подобные результаты получены также и в работах [61, 62]. Полосы с переносом заряда ($E_{ПЗ}$) в актиноидных ионах соответствуют переносу электрона с $3\sigma_u$ -МО на φ_{5u} - и δ_{3u} -МО и в уранильном и нептунильном ионах и с π_g - на $\varphi_{7u}\delta_{3u}$; $\varphi_{7u}\delta_{3u}$ -МО в плутонийном и америциевом ионах соответственно. Хотя абсолютные значения $E_{ПЗ}$ отличаются от экспериментальных значений, N -тип зависимости четко проявляется. Можно утверждать, что немонокотный характер зависимости $E_{ПЗ}$ от $Z_{\text{Ап}}$ обусловлен сильным кристаллическим полем в сочетании со спин-орбитальным эффектом. Оба эти эффекта проявляются в таких разных на первый взгляд свойствах, как энергии уранилоподобных переходов и окислительные потенциалы, и обуславливают линейную зависимость между потенциалами $E^0(\text{AnO}_2^+/\text{AnO}_2^{2+})$ и $E_{ПЗ}$ для этих ионов. По-видимому, можно сделать вывод, что оба эти свойства зависят от одних и тех же МО.

Действительно, окислительные потенциалы $E^0(\text{AnO}_2^+/\text{AnO}_2^{2+})$ определяются потенциалом ионизации актиноидного иона $I(\text{AnO}_2^+)$ или электронным сродством $A(\text{AnO}_2^{2+})$. Значения $E_{ПЗ}$ зависят главным образом от электронного сродства ионов AnO_2^{2+} . Не весь комплекс МО, а лишь отдельные МО вносят основной вклад в значение E^0 и $E_{ПЗ}$ и обуславливают одинаковую (N -типа) зависимость этих свойств от $Z_{\text{Ап}}$.

Классическим объектом для изучения энергии $f-f$ -переходов является нептунильный ион, содержащий один электрон на φ_{5u} -уровне. В табл. 4 приведены рассчитанные нами энергии $f-f$ -электронных переходов для нептунильного иона в сравнении с экспериментальными данными, полученными в работах [59, 71, 73], а в табл. 5 энергии $f-f$ -переходов в актиноидных ионах. На основании этих данных можно заключить, что центры тяжести полос одноименных переходов сдвигаются по ряду актиноидных ионов в сторону увеличения их энергий. Как было отмечено выше, спектры $f-f$ -переходов отражают две тенденции в изменении энергий МО:

Таблица 5

Энергии f -электронных переходов для AmO_2^{2+} (см^{-1})

Переход	NpO_2^{2+} в сериях				PuO_2^{2+} в сериях				AmO_2^{2+} в сериях			
	(a)	(б)	(в)	(г)	(a)	(б)	(в)	(г)	(a)	(б)	(в)	(г)
$\Phi_{5u} - \delta_{3u}$	1758	1774	2178	1855	2048	2016	2097	2097	2258	2178	2178	2258
$\Phi_{5u} - \Phi_{7u}$	8936	8871	8871	8952	10000	9920	10000	7823	11049	10968	10968	10968
$\Phi_{5u} - \delta_{5u}$	8936	8871	8871	8952	10000	9920	10000	7823	11049	10968	10968	10968
$\Phi_{5u} - 3\pi_{1u}$	19662	18872	21371	21049	19598	19280	20646	21130	19356	19356	20243	20967
$\Phi_{5u} - 3\pi_{3u}$	22727	21937	21775	24114	22985	22582	23953	24517	22985	21904	23953	24598
$\delta_{3u} - \Phi_{7u}$	7178	7097	6693	7097	7952	7904	7904	7823	8791	8791	8790	8710
$\delta_{3u} - \delta_{5u}$	7178	7097	6693	7097	7952	7904	7904	7823	8791	8791	8790	8710
$\delta_{3u} - 3\pi_{5u}$	17904	17098	19093	19194	17549	17259	18549	19033	17098	17178	18065	18711
$\delta_{3u} - 3\pi_{3u}$	20969	20153	19597	22259	20936	20565	21856	22420	20727	20727	21775	22340

уменьшение расщепления $5f$ -АО кристаллическим полем лигандов вдоль ряда и увеличение их расщепления за счет спин-орбитального воздействия. Так, если в уранильном ионе расщепления $5f$ -АО кристаллическим полем в два раза больше их расщепления спин-орбитальным взаимодействием, то к концу серии они становятся почти одинаковыми по величине.

В актиноидных ионах расщепление кристаллическим полем и за счет спин-орбитального взаимодействия меньше, чем в актинидных ионах [119].

В целом можно отметить, что в актинидных и актиноидных ионах с ростом порядкового номера актинидного элемента наблюдается сдвиг одноименных переходов в УФ-область спектра.

При интерпретации окислительно-восстановительных свойств и электронных спектров поглощения, актинидных и актиноидных ионов мы использовали отдельные МО, ответственные за потенциалы ионизации ионов, их электронное средство, энергетические переходы и т.д. Другие свойства, например термодинамические, зависят не от значения энергии последней занятой МО, а от всего комплекса МО для соединения или иона, т.е. от их суммы.

Запишем выражение для стандартной энтальпии образования AnO_2^{2+} в рамках ионного приближения

$$\Delta H^0(AnO_2^{2+}) = \Delta H^0(An^{6+}, г) + A(R_{An^{6+}} + R_{O_2^{2-}})^{-1} + B, \quad (9)$$

где

$$\Delta H(An^{6+}, г) = \Delta H^0(An, г) + \sum_{z=1}^6 I_z + 15RT \quad (10)$$

Здесь A и B константы, $R_{An^{6+}}$ и $R_{O_2^{2-}}$ — ионные радиусы An^{6+} и O_2^{2-} . Погрешность в расчете $\Delta H^0(AnO_2^{2+})$ обусловлена пренебрежением взаимодействия $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -АО с $2p$ -АО кислородных атомов. Это грубая, приближенная схема расчета, поэтому мы ограничимся качественными оценками термодинамических величин.

Тенденция в изменении энтальпий образования актинидных ионов определяется вторым членом в уравнении (10), т.е. суммой ионизационных потенциалов актинидного атома, а не последним ионизационным потенциалом, как в случае редокс-потенциалов. Сумма двух первых ионизационных потенциалов почти неизменна для U, Np, Pu и Am и равна 17,58; 17,58; 17,50 и 17,633 эВ соответственно. Следовательно, тенденция в изменении $\sum_{z=1}^6 I_z$ определяется суммой $\sum_{z=3}^6 I_z$, а в $\sum_{z=1}^5 I_z$ — суммой $\sum_{z=3}^5 I_z$. Запишем сумму

ионизационных потенциалов $\sum_{z=3}^5 I_z$, согласно (8), в виде:

$$\sum_{z=3}^5 I_z = \sum_{z=3}^5 \ln \frac{2L_z(f^{q-1}) + 1}{2L_z(f^q) + 1}, \quad (11)$$

где значения $L(f^{q-1})$ и $L(f^q)$ соответствуют реакции



и определяются из значений нормальных термов актинидных ионов

	U	Np	Pu	Am
An^{2+}	I	H	F	S
An^{3+}	I	I	H	F
An^{4+}	H	I	I	H
An^{5+}	F	H	I	I

(12)

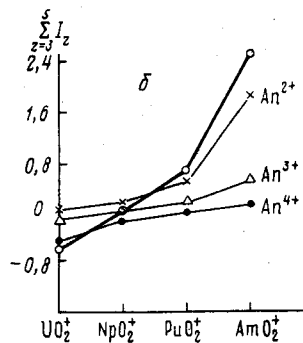
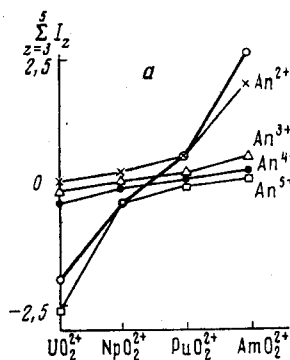


Рис. 13.

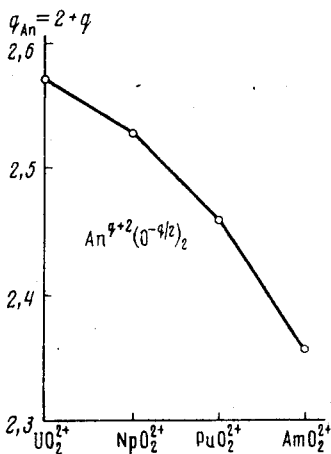


Рис. 14

Рис. 13. Качественная тенденция в изменении зависимости суммы ионизационных потенциалов актиноидного

атома An^{5+} (уравнение (11)) $\sum_{z=3}^5 I_z$ от

Z_{An} , определяющая изменение энтальпии образования актинильных (а) и актиноильных (б) ионов (жирная линия). Тонкими линиями показаны тенденции в изменении последовательных потенциалов ионизации An^{2+} , An^{3+} и т.д.

Рис. 14. Зависимость эффективных зарядов в актинильных ионах от порядкового номера актиноидного элемента

Тенденция в изменении отдельных потенциалов ионизации An^{2+} , An^{3+} и т.д., а также их сумм, определенных из уравнения (11) с учетом значений нормальных термов, от порядкового номера актиноидного элемента, показаны на рис. 13. Из полной аналогии экспериментальной зависимости энтальпий образования (см. рис. 6) с теоретической зависимостью (рис. 13) следует, что тенденция в изменении энтальпий образования актинильных ионов определяется суммой первых шести ионизационных потенциалов, а актиноильных ионов — суммой пяти ионизационных потенциалов. В сумме ионизационных потенциалов спин-орбитальный вклад невелик по сравнению с энергией электрон-электронного взаимодействия, поэтому он не определяет тенденцию в изменении свойств в отличие от редокс-потенциалов, в значения которых весомый вклад вносят релятивистские поправки.

Интересно посмотреть, какой будет зависимость редокс-свойств, если рассматривать их в рамках чисто ионной модели, т.е. используя не потенциалы ионизации актиноильных ионов $I(AnO_2^+)$, а потенциалы ионизации свободных ионов, а именно, $U^{5+}(^2F, f)$, $Np^{5+}(^3H, f^2)$, $Pu^{5+}(^4I, f^3)$, $Am^{5+}(^5I, f^4)$. Зависимость редокс-потенциалов, рассчитанных в ионном приближении, от Z_{An} будет монотонной, причем Ω -типа, а не N -типа, как наблюдается экспериментально.

На рис. 14 показана зависимость эффективных зарядов на актинидных ионах ($An = U, Np, Pu$ и Am) от Z_{An} . Видно, что эта зависимость Ω -типа. В актинильных ионах, чем больше расстояние R_{An-O} , тем меньше эффективный заряд на актинидном атоме, т.е. при бесконечно большом расстоянии R_{An-O} заряд на An стремится к +2, что соответствует наличию свободного актиноидного иона An^{2+} и кислородных атомов.

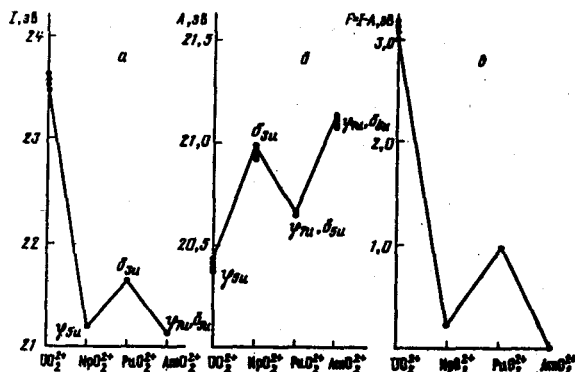


Рис. 15. Немонотонное N -образное изменение потенциалов ионизации (а), электронного сродства (б), электроотрицательности (в) актинильных ионов от $Z_{\text{Ап}}$. Показаны МО, ответственные за изменение этих величин в каждом ионе

Из распределения электронной плотности в актинильных ионах следует, что эффективная электронная конфигурация актинидных атомов в связывающих уровнях $5f^{2.6-3.2}6d^1$. Такая электронная конфигурация соответствует примерно двойной связи в уранильном ионе. За счет внутренних $6s$ - и $6p$ -АО порядок связи $U-O$ будет несколько выше [40].

Можно заключить, что Ω -образная зависимость $q_{\text{Ап}}$ от $Z_{\text{Ап}}$ для актинильных ионов от UO_2^{2+} до AmO_2^{2+} приводит к Ω -образной зависимости $R_{\text{Ап-O}}$ от $Z_{\text{Ап}}$ (см. рис. 1). В то же время между $q_{\text{Ап}}$ и $R_{\text{Ап-O}}$ прослеживается линейная зависимость. Это вывод относится либо к свободным ионам AnO_2^{2+} , либо к соединениям AnO_2X_n , в которых лиганды X не оказывают существенного влияния на электронную структуру актинильных ионов.

Если, как это обычно принято в химии, реакционную способность ионов характеризовать при помощи потенциалов ионизации и электронного сродства и определить электроотрицательность как $F = I + A$, то оказывается, что величины I , A и F меняются немонотонно, по типу N -зависимости (рис. 15), той зависимости, которую мы уже встречали для ряда свойств актинильных и актиноильных ионов: межъядерных расстояний, силовых постоянных связей, молекулярных поляризуемостей, индекса рефракции и т.д. Поскольку немонотонный тип зависимости I , A и F есть следствие релятивистских эффектов и кристаллического поля, то можно утверждать, что определяющиеся этими параметрами свойства N -типа актинильных комплексов также обусловлены этими эффектами. Отметим, что N -тип зависимости заложен в электронной структуре актинильных ионов, а лиганды X усиливают или ослабляют этот тип зависимости, донируя или акцептируя электронную плотность. При этом имеются две возможности:

1. Лиганды X в экваториальной плоскости ослабляют связь $An-O$, она становится более ионной, а эффекты кристаллического поля уменьшаются. Начинает "работать" L -модель. Зависимость свойств от порядкового номера актинидного элемента относится к Ω -типу.

2. Лиганды X упрочняют связь $An-O$, увеличивают эффекты кристаллического поля и зависимость свойств от $Z_{\text{Ап}}$ остается N -типа, как и для свободных ионов AnO_2^{2+} .

Если принять, что при комплексообразовании ионов AnO_2^{2+} с лигандами X взаимодействуют свободные, частично занятые уровни $5f$ -типа, а также занятые σ - и

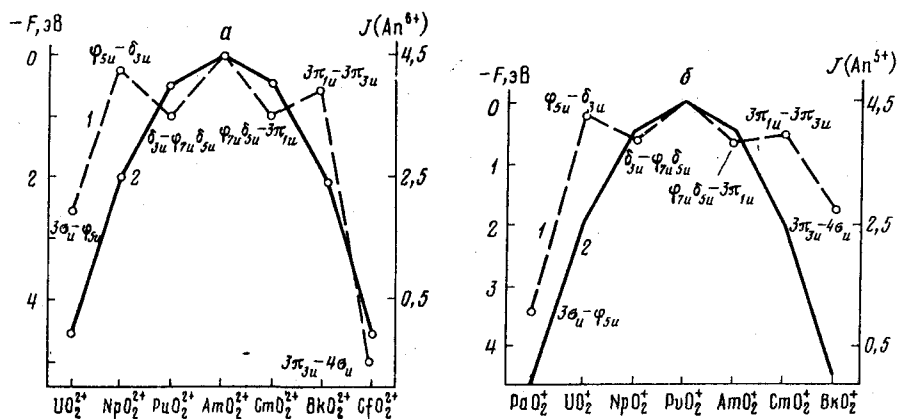


Рис. 16. Зависимость электроотрицательности $F = -I + A$ для актинильных (а) и актиноильных (б) ионов (кривая 1) и квантовых чисел J (кривая 2) для нормальных термов шестизарядных (а) и пятизарядных (б) ионов от Z_{An} . На зависимости F от Z для каждого иона указывается МО, ответственная за величины I и A

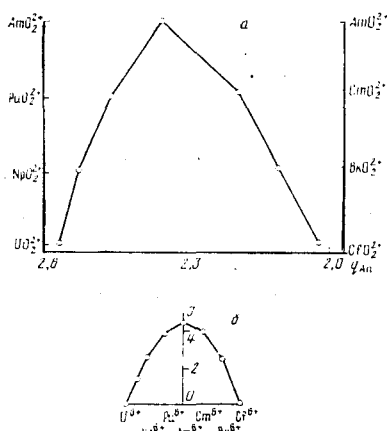
π -уровни преимущественно кислородных атомов, то можно обосновать, почему энтальпия образования комплексов AnO_2X_n будет иметь экстремальное значение при переходе от нептунильных соединений к плутонильным. Это относится и к энтальпии экстракции. Сильное кристаллическое поле в сочетании со спин-орбитальным эффектом определяет и эти важные химические особенности, обуславливая зависимость N -типа. Если связи $An-O$ достаточно разрыхляются лигандами X , то эти свойства меняются в соответствии с Ω -типом.

Эффекты спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля делят актинильные ионы первой половины серии на две тетрады с общим америцильным ионом UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} ; AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} , BkO_2^{2+} , CfO_2^{2+} . в приближении свободных шестизарядных актинидных ионов такое деление соответствует нормальным термам 1S_0 , $^2F_{5/2}$, 3H_4 , $^4I_{9/2}$ — первая тетрада и $^4I_{9/2}$, 3H_4 , $^2F_{5/2}$, 1S_0 — вторая тетрада.

Аналогично актиноильные ионы образуют две тетрады от PaO_2^+ до PuO_2^+ и от PuO_2^+ до BkO_2^+ .

На рис. 16 показана зависимость электроотрицательности ионов AnO_2^{2+} (рис. 16, а) и AnO_2^+ (рис. 16, б) от Z_{An} . Здесь же для сравнения приводится зависимость квантовых чисел J для свободных шестизарядных An^{6+} и пятизарядных An^{5+} ионов от порядкового номера актинидного элемента. "Пилообразная зависимость" F от Z_{An} для актинильных и актиноильных ионов имеет общий характер колоколообразных кривых и подобна зависимости квантовых чисел J от Z_{An} для пяти- и шестизарядных ионов. Это значит, что должна наблюдаться качественная корреляция некоторых свойств актинильных и актиноильных ионов с квантовыми числами J для свободных ионов An^{6+} и An^{5+} . Это тетрады в рамках J -, но не L -модели. Из рис. 16 следует, что значения F в обеих тетрадах меняются с увеличением Z_{An} в соответствии с N -зависимостью. Такой тип кривых проявляется в том случае, когда свойства актинильных и актиноильных ионов зависят от определенных МО, а не от всего комплекса МО в целом. Так, электроотрицательность уранильного иона определяется энергией, соответствующей

Рис. 17. Зависимость эффективных зарядов на актинидных атомах в актинидных ионах (а) и соответствующая зависимость квантовых чисел J полных угловых моментов для шестизарядных ионов An^{6+} в основном электронном состоянии (б)



полосе с переносом заряда $F_{UO_2^{2+}} = E_{3\sigma_u} - E_{\phi_{5u}}$; электроотрицательность нептунильного иона меньше, так как зависит от энергии спин-орбитального расщепления $F_{NpO_2^{2+}} = E_{\phi_{5u}} - E_{\delta_{3u}} \cong \xi$; в плутониальном ионе эта величина равна

$E_{PuO_2^{2+}} = E_{\delta_{3u}} - E_{\phi_{7u}}, \delta_{3u} \cong 2,5\xi$; наконец в AmO_2^{2+} значение $F \cong 0$, так как на

вырожденной ϕ_{7u}, δ_{5u} -МО имеется один электрон. Немонотонная зависимость $F_{AnO_2^{2+}}$ обуславливает появление зависимостей N -типа в каждой из тетрад от уранильного до америцильного ионов и от америцильного до кюрильного.

В так называемых суммарных свойствах, которые зависят от всех МО, как например, распределение электронной плотности, проявляется Ω -тип зависимости. Такой тип зависимости показан на рис. 17, а для эффективных зарядов на актинидных атомах в актинидных ионах. Две тетрады в изменении q_{An} полностью симбатны двум тетрадам в значениях квантовых чисел J нормальных термов шестизарядных актинидных ионов рис. 17, б.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прежде чем подвести итог интерпретации физико-химических свойств актинидных и актиноидных ионов на основе расчетов в рамках метода X_α -РВ, зададимся вопросом: обогатилась ли химия этого класса соединений в результате таких расчетов новыми химическими идеями, или же они дают основу только для количественной интерпретации свойств? Мы никогда не обольщались иллюзией, что расчеты той или иной молекулы, как бы хорошо они ни проводились, т.е. с учетом всего арсенала компьютерной техники, откроют врата неизвестного. Эта мысль подчеркивалась нами неоднократно, (см., например, обзор [174]). Однако расчет серии однотипных молекул или ионов, как в данном случае, позволил вскрыть причины немонотонного изменения ряда свойств вдоль серии, чего нельзя было сделать, ограничившись расчетом одного иона, например уранильного, как это до сих пор практиковалось в литературе. Нельзя ограничиваться простым хюккелевским методом, так как оказалось, что немонотонность — это проявление релятивистских эффектов в сочетании с эффектом кристаллического поля. Расчеты методом X_α -РВ позволили понять, почему одни свойства меняются монотонно, а другие немонотонно.

Деление МО на фрагменты — идея не новая в химии. Однако в актинидных соединениях существует своя, специфическая причина такого деления, связанная с

разделением АО актинидных атомов по значениям энергии на три группы: $6s + 6p$; $5f$ и $6d + 7s$. В результате получается характерная пофрагментная система энергетических уровней, причем во фрагментах отдельные однотипные МО имеют близкий состав АО.

Наконец, в литературе вызывают дискуссию существование тетрадного и дабл-дабл эффектов, их интерпретация и границы применимости [47, 80—84]. В самом деле, на первый взгляд кажется странным, когда столь "приземленные" свойства соединений лантанидов и актинидов, как константы экстракции или константы комплексообразования f -ионов коррелируют с квантовыми числами L и J нормальных термов, не говоря уже о том, что не делается разницы между ними, т.е. логарифмы коэффициентов экстракции лантанидов одним и тем же экстрагентом в одних источниках коррелируют с квантовыми числами J , а в других с L [84, 85]. Используя методы статистической физики в сочетании с расчетом всей серии полученных и гипотетических ионов AnO_2^{2+} и AnO_2^+ , нам впервые удалось выйти за рамки простых корреляций "свойство—квантовое число", удалось показать, почему и когда такие корреляции имеют смысл, а также, что такие корреляции определяют тенденцию изменения свойств, но не более. Без серии расчетов нельзя было предположить (и никто этого не делал!), что эффективные заряды на актинидных ионах в актинидных соединениях подчиняются тетрадной закономерности. Более того, можно утверждать, что в изовалентных соединениях актинидной серии, например в $AnHal_6$, $An = U, Np, \dots Bk$, будут проявляться зависимости того же типа, что для актинидных ионов (строгая монотонная, монотонная и немонотонная зависимости). Эти задачи будут рассмотрены нами в следующих публикациях, а здесь мы отмечаем наличие общности закономерности и объясняем ее. В этом плане можно считать, что сформулированные во Введении задачи выявления электронного строения актинидных и актиноидных ионов, решены. В проведении систематических серийных расчетов однотипных систем мы видим оптимальное использование методов расчетной квантовой химии для анализа экспериментально обнаруженных закономерностей и предсказания новых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионова Г.В. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66.
2. Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986. 232 с.
3. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. 238 с.
4. Zachariasen W.N. // Acta Crystallogr. 1948. V. 1. P. 277.
5. Ataji M., McDermott M.J. // Ibid. B. 1970. V. 26. P. 1550.
6. Keenan T.K. // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1968. V. 4. P. 381.
7. Jenkins J.L., Moore F.H., Waterman M.J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 77.
8. Jayadevan N.C., Chackraburty D.M. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 3178.
9. Мефодьева М.П., Григорьев М.С., Афанасьева Т.В., Крюков Е.Б. // Радиохимия. 1981. Т. 23. № 5. С. 697.
10. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969. 308 с.
11. Dalley N.K., Mueller M.H., Simonsen S.H. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 323.
12. Вдовенко В.М., Строганов Е.В., Соколов А.П., Луизу Г. // Радиохимия. 1962. Т. 4. № 1. С. 39.
13. Taylor J.C., Mueller M.N. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. P. 389.
14. Hall D., Rae A.D., Waters T.N. // Ibid. 1965. V. 19. P. 399.
15. Вдовенко В.М., Водоватов В.А., Маширов Л.Г., Суглобов Д.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 2. С. 352.
16. Вдовенко В.М., Водоватов В.А., Маширов Л.Г., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16. № 5. С. 717.

17. Головя В.А., Эллерт Г.В., Щелоков Р.Н. Комплексные соединения урана / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 232 с.
18. Musikas C., Burns J.H. // Actinides-74: Abstracts, Karlsruhe, 1975. P. 30.
19. Malcic S.S. // Bull. Inst. Nucl. Sci. Bris Kidrich, 1958. V. 8. P. 99.
20. Graziani R., Bombieri G., Forsellini E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 2059.
21. Weigel F., Hoffman G., Margnart R. // Actinides-81: Abstracts, California. 1982. P. 192.
22. Alcjck N.W. // J. Chem. Soc. A. 1968. V. 6. P. 1588.
23. Berday G.A., Sabine T.M., Taylor J.C. // Acta Crystallogr. 1965. V. 2. P. 205.
24. Волков Ю.Ф., Капшуков И.И. // Радиохимия. 1976. Т. 1. № 2. С. 284.
25. Zachariasen W.N., Plettinger H.A. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 526.
26. Fred M., Blaise J. // The chemistry of the actinides elements / Eds J.J. Katz, J.T. Seaborg, L.R. Morss. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. P. 1—102.
27. Jones L.H. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 2105.
28. Zachariasen W.N. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 783.
29. Thalmayer C.E., Cohen D. Actinide Chemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1967. P. 256.
30. Hull D., Rae A.D., Waters T.N. // Acta Crystallogr. 1966. V. 29. P. 160.
31. Михайлов Ю.Н., Кузнецов В.Г. // Научн. конф., посвященная 50-летию ИОНХ АН СССР: Тез. докл. М.: Наука, 1968. С. 68.
32. Глебов В.А. Электронная структура и свойства уранильных соединений. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
33. Fuger J., Oetting F.L. // The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds. Pt 2. The actinide aqueous ions. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1976. P. 64.
34. David F. // J. Less Common Metals. 1986. V. 121. P. 27.
35. Jones L.H., Penneman R.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 21. P. 5.
36. Ионова Г.В., Спицын В.И. Эффективные заряды в соединениях актинидов. М.: Наука, 1988. 270 с.
37. Keenan T.K., Kruse H. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1231.
38. Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Томилин С.В. // Радиохимия. 1981. Т. 23. № 2. С. 237.
39. Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Томилин С.В. // Там же. 1981. Т. 23. № 2. С. 243.
40. Cousson A., Dabos S., Abazli H. et al. // Inorg. Chem. Acta. A. 1983. V. 3. P. 89.
41. Ионова Г.В., Спицын В.И. // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 4. С. 473.
42. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. С. 216.
43. Rollinson C.L. // Comprehensive inorganic chemistry / Ed. J. C. Balar N.Y.: Pergamon Press, 1973. P. 737.
44. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 388.
45. Jove J., Ionova G.V. // Radiochim. Acta. 1990. V. 143. P. 73.
46. Tansuni K., Hoffmann R.. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2656.
47. Fuks L.P. PhD Thesis. Warsaw University, 1986.
48. Bombieri G., Giovanni de P. // Handbook on the physics and chemistry of the actinides. / Eds A.J. Freeman et al. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1985. P. 75—141.
49. Morss L.R. // The chemistry of the actinide elements / Eds J.J. Katz, L.R. Seaborg, L. Morss. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. P. 1279.
50. McGlynn S.P., Smith J.K., Neely W.C. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 105.
51. Burns J.A., Musikas C. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1619.
52. Лычев А.А., Маширов Л.Г., Смолы Ю.И. // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 1. С. 43.
53. Водоватов В.А., Ладыгин И.Н., Лычев А.А. // Там же. 1975. Т. 17. № 6. С. 884.
54. Keenan T.K. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1500.
55. Asphrey L.B., Ellinger F.H., Zachariasen W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5235.
56. Висяцева Г.И., Волков Ю.Ф., Симакин Г.А., Капшуков И.И. // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 2. С. 171.
57. Denning R.G., Snellgrove T.R., Woodward D.R. // Mol. Phys. 1976. V.32. P. 419.
58. Denning R.G., Snellgrove T.R., Woodward D.R. // Ibid. 1979. V.37. P. 1129.
59. Denning D.R., Norris J.O.W. // Ibid. 1982. V. 46. P. 287.
60. Суглобов Д.Н., Водоватов В.М., Маширов Л.Г. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 5. С. 710.

61. *Leung A.F., Wong E.Y.* // *Phys. Rev.* 1970. V. 187. P. 504.
62. *Stafsudd O.M., Leung A.F., Wong E.Y.* // *Ibid.* 1969. V. 180. P. 339.
63. *Eisensteine J.C., Pryce M.H.L.* // *J. Res. Nat. Bur. Standards.* 1965. V. 69A. P. 217.
64. *Eisensteine J.C., Pryce M.H.L.* // *Ibid.* 1966. V. 70A. P. 165.
65. *McGlynn S.P., Smith J.K.* // *J. Mol. Spectr.* 1961. V. 6. P. 164.
66. *McGlynn S.P., Smith J.K.* // *Ibid.* 1961. V. 6. P. 188.
67. *Belford R.L., Belford J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. P. 1330.
68. *Newman J.B.* // *Ibid.* 1965. V. 43. P. 1691.
69. *Bell J.T.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1969. V. 31. P. 703.
70. *Denning D.R., Norriss J.O.W., Broun D.* // *Mol. Phys.* 1982. V. 46. P. 325.
71. *Горшков Н.Г.* Дис.... канд. хим. наук. Л.: НИИАР, 1987.
72. *Горшков Н.Г., Маширов Л.Г.* // *Радиохимия.* 1985. Т. 27. № 5. С. 552.
73. *Jorgensen C.K., Reisfeld R.* // *Structure and Bonding.* 1982. V. 50. P. 121.
74. *Riglet C., Vitorge P.* // *Inorg. Chem. Acta.* 1987. V. 133. P. 323.
75. *Лебедев И.А.* // *Радиохимия.* 1978. Т. 20. № 5. С. 645.
76. *Лебедев И.А.* // Там же. 1979. Т. 21. № 6. С. 802.
77. *David F.* // *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* / Eds F.J. Freeman et al. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1986. P. 97—128.
78. *Keenan T.K.* // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1968. V. 4. P. 381.
79. *Peppard D.F., Bloomquist C.A., Horwitz E.P. et al.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 339.
80. *Fidelis I., Siekiersli S.* // *Ibid.* 1966. V. 28. P. 185.
81. *Fidelis I., Siekiersli S.* // *Ibid.* 1966. V. 29. P. 2629.
82. *Fidelis I.* // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1976. V. 12. P. 475.
83. *Fuks L., Fidelis I.* // *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Letters.* 1987. V. 118. P. 361.
84. *Sinha S.* // *Systematics and the properties of the lanthanides.* N.Y.: Nato Sci. Affairs Division, 1983. P. 71—122.
85. *William J., Ullman J., Schreiner F.* // *Radiochim. acta.* 1988. V. 43. P. 37.
86. *Ullman J., Schreiner F.* // *Ibid.* 1986. V. 40. P. 179.
87. *Jensen B.S.* *Migration Phenomena of Radionuclides in the Geosphere. A critical review of available information.* London: Harward Acad. Publ., 1982. 337 p.
88. *Aberg M., Ferri D., Glaser J. et al.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 3981.
89. *Woods M., Mitchell M.L., Sullivan J.C.* // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1978. V. 14. P. 465.
90. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // *Статистическая физика.* М.: Наука, 1964. 412 с.
91. *Carnall W.* // *Systematics and the properties of the lanthanides* N.Y.: NATO Sci. Affairs. Division, 1983. P. 215.
92. *Ionova G.V., Spizin B.I.* // *Proc II^{CS} Journees des actinides.* Jesolo Lido, Italy, 1981. P. 212.
93. *Bratsch S.G., Lagowski J.J.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 3310.
94. *Fraga S., Saxera K.M.S.* // *Atomic Data.* 1971. V. 3. P. 323.
95. *Krupa J.C., Hussonois M., Genet M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 154.
96. *Eisenstein J.C., Pryce M.H.L.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1955. V. 229. P. 20.
97. *Newman J.B.* // *J. Chem Phys.* 1967. V. 47. № 1. P. 85.
98. *Walsh P.F., Ellis D.F.* // *J. Chem Phys.* 1976. V. 65. P. 2387.
99. *Goller-Warland C., Jaegere S.D.* // *Spectrochim. acta. A.* 1972. V. 28. P. 257.
100. *Goller-Warland C., Vanquickenborne L.G.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 4178.
101. *Goller-Warland C., Vanquickenborne L.G.* // *Ibid.* 1972. V. 57. P. 1436.
102. *Boring M., Wood J.H., Moskowitz J.W.* // *Ibid.* 1974. V. 63. P. 638.
103. *Yang C.Y., Jonson K.H.* // *Ibid.* 1978. V. 68. P. 1001.
104. *Boring M., Wood J.H.* // *Ibid.* 1979. V. 71. P. 392.
105. *Wood J.H., Boring M., Woodruff S.B.* // *Ibid.* 1981. V. 74. P. 5225.
106. *Pyykko P., Lohr L.L.* // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 1950.
107. *Jorgensen C.K.* // *Chem. Phys. Letters.* 1982. V. 89. P. 445.
108. *Denning R.G., Foster D.M.P., Snellgrove T.R. et al.* // *Mol. Phys.* 1979. V. 37. P. 1089.
109. *Борковский Н.Б., Ковриков А.Б., Умрейкр Д.С.* // *Координац. химия.* 1984. Т. 10. № 11. С. 1526.

110. Larsson S., Pyykko P. // Chem. Phys. 1986. V. 101. P. 355.
111. Dekock R.L., Baerends E.Y., Boerrighter P.H. et al. // J. Chem. Phys. Letters. 1984. V. 105. P. 308.
112. Губский А.Л., Ковтун А.П., Тетерин Ю.А. и др. Препринт № 4053112. М.: Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова. 56 с.
113. Сергиенко В.И., Игнатъева Л.Н., Гуцьев Г.Л. и др. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 1. С. 131.
114. Makhyoun M.A. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 3592.
115. Makhyoun M.A., Hasanein A.A. // Gaz. chim. ital. 1988. V. 118. P. 145.
116. Yang C.Y., Rabii S. // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. P. 362.
117. Yang C.Y. // Chem. Phys Letters. 1976. V. 41. P. 558.
118. Yang C.Y. // Proceeding NATO Adv. Study Inst. Vancouver, 10—21, Aug. 1981, New York; London, 1983. P. 335.
119. Ионова Г.В., Першина В.Г., Сураева Н.И. // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 11.
120. Ионова Г.В., Першина В.Г., Сураева Н.И. // III Всесоюз. конф. "Химия нептуния и плутония": Тез. докл. Л.: Наука, 1987. С. 17.
121. Ионова Г.В., Першина В.Г., Сураева Н.И., Николаев А.В. // Там же. С. 99.
122. Ионова Г.В., Першина В.Г., Сураева Н.И. // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 4. С. 19.
123. Першина В.Г., Ионова Г.В., Сураева Н.И. // Там же. 1989. Т. 31. № 4. С. 26.
124. Мессиа А. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. 478 с.
125. Ellis D.E., Rosen A., Walch P.E. // Intern. J. Quantum Chem. Symp. 1975. V. 9. P. 351.
126. Ellis D.E., Goodman G.L. // Ibid. 1984. V. 25. P. 1.
127. Wood J.H., Boring M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 16. P. 2701.
128. Rosen A. // Chem. Phys. Letters. 1978. V. 55. P. 311.
129. Boring M., Wood J.H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 32.
130. Boring M., Wood J.H. // Ibid. 1979. V. 5. P. 342.
131. Thornton G., Rosch N., Edelstein N. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1304.
132. Бьеркен Дж.Д., Дрелл С.Д. Релятивистская квантовая теория. Т.1. Релятивистская квантовая механика, М.: Наука, 1978. 295 с.
133. Cowan R.D., Griffin D.C. // J. Opt. Soc. Amer. 1976. V. 66. № 10. P. 1010.
134. Бете Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
135. Pyykko P. // Advances Quantum Chem. 1978. V. 2. P. 353.
136. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 288 с.
137. Chermette H., Gourset A. // Proc. Symp. Copenhagen, New York, London, 1984. P. 635.
138. Karrowski I., Kobus I. // Intern. J. Quantum Chem. 1985. V. 28. № 6. part 1. P. 741.
139. Danese I.B., Connolly I.W. // Intern. J. Quantum Chem. Symp. 1973. V. 7. P. 279.
140. Danese I.B., Connolly I.W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3063.
141. Danese I.B. // Ibid. 1974. V. 61. P. 3071.
142. Danese I.B. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 45. P. 150.
143. Jandk I.F., Moruzzi V.J., Williams A.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 1257.
144. Herman F., Williams A.R., Johnson K.H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3508.
145. Rosch N., Klemperer W.G., Johnson K.H. // Chem. Phys. Letters. 1973. V. 23. P. 149.
146. Salabub B.R., Messmer R.P., Johnson K.H. // Mol. Phys. 1976. V. 31. P. 529.
147. Weber., Geoffoy M. // Theor. Chim. Acta. 1977. V. 43. № 4. P. 299.
148. Тополь И.А., Дементьев А.И. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 3.
149. Тополь И.А., Дементьев А.И. // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 13.
150. Messmer R.P., Salabub B.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 779.
151. Тополь И.А., Дементьев А.И. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 16. № 2. С. 154.
152. Чесный А.С., Тополь И.А., Баженов С.Л. // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 2. С. 154.
153. Johnson K.H. // Advances Quantum Chem. 1973. V. 7. P. 143.
154. Connolly J.W.D., Johnson K.H. // Chem. Phys. Letters. 1971. V. 10. P. 616.
155. Слейтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 662 с.

156. Тополь И.А., Жилинский Б.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 406.
157. Schwarz K., Connolly J.W.D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4710.
158. Kmetho E.A. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 37.
159. Schwarz K. // Phys. Rev.B. 1972. V. 5. P. 2466.
160. Berrondo M., Goscinski O. // Phys. Rev. A. 1969. V. 1. P. 10.
161. Lindgren I., Schwarz K. // Ibid. 1972. V. 5. P. 542.
162. Johnson K.H., Smith F.C. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 831.
163. Norman J.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 11. P. 4630.
164. Norman J.G. // Mol. Phys. 1976. V. 31. P. 1191.
165. Weber I., Gubanov V.A. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 6.
166. Michel-Calendini F.M., Chermette H., Weber J. // J. Phys. 1980. V. 13. P. 1427.
167. Cook M., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 6344.
168. Case D.F., Karplus M. // Chem. Phys. Letters. 1976. V. 39. P.33.
169. Warr W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6053.
170. Veal B.M., Lam D.J., Carnall W.T., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. 1976. V. 12. № 12. P. 5651.
171. Mischev N.B. // Radiochim. Acta. 1983. V. 32. P. 69.
172. Morss L.R. // Standard potentials in aqueous solutions. / Eds A.J. Bard et al. N.Y.: Chapman and Hall, 1989. P. 20.
173. Morss L.R. // The chemistry of actinide elements. / Ed. J.J. Katz et al. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 1279—1360.
174. Ионова Г.В., Спицын В.И. // Успехи химии. 1984. Т. 43. № 8. С. 1249.

Институт физической химии РАН

Дата поступления
27.03.1992 г.

PROPERTIES OF ACTYNYLE IONS: RELATIVISTIC AND CRYSTALLINE FIELD EFFECTS

Ionova G.V., Gerasimova G.A.

The electron structure and properties of actynyl cations, namely AnO_2^{2+} ($An = U, Np, Am, Cm, Bk$ and Cf) being the most covalent species among actinide compounds have been analyzed in terms of X-CW method. The new route based on the investigation of thermodynamic, reduction-oxidation, crystal-chemical, spectral, magnetic and other properties variation along the actinide series have been developed. Strictly monotonous, monotonous or non-monotonous regularities of the properties mentioned have been shown to originate in the relativistic and crystal field effects.

The bibliography contains 174 references.