

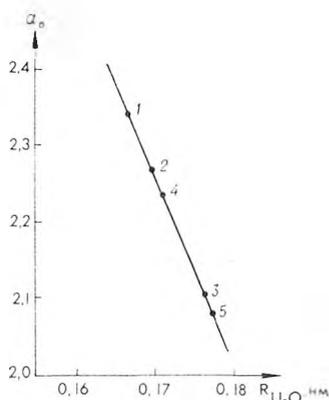
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ РАССТОЯНИЙ «УРАН—КИСЛОРОД» В $UO_2^{2+}$ ПО ПОЛОЖЕНИЮ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА В КОМПЛЕКСАХ УРАНИЛА

Широко известны способы рентгено- и нейтронографического определения строения комплексов уранила, а также их структурные исследования с помощью колебательных спектров [1, 2]. В первом случае в результате рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов образцом получается дифракционная картина, которая подлежит дешифровке на ЭВМ. Это позволяет установить распределение электронной плотности на рассеивающих центрах и координаты самих центров, а следовательно, и межатомные расстояния. Упомянутые способы, однако, сложны в экспериментальном плане, расшифровка результатов измерений трудоемка. Существенное различие в рассеивающей способности атомов урана U и кислорода O приводит к большим погрешностям в определении межатомных расстояний  $R_{U-O}$ .

Гораздо проще по спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в области  $800-1000\text{ см}^{-1}$ , отвечающей колебаниям иона уранила, рассчитать силовую постоянную валентной связи  $k$  и по корреляционной зависимости Беджера  $r=1,08 k^{-1/3}+1,17$  определить величину межатомного расстояния в ураниле. Однако зависимость  $r(k)$  весьма приближенная (и, вообще говоря, нелинейная), для разных классов объектов числовые константы заметно различаются, что в конечном счете приводит к низкой точности определения межатомных расстояний в ураниле ( $\sim 0,01\text{ нм}$ ).

В нашей работе [3] показано, что с учетом внутренних  $6p$ -электронов атома урана методом Малликена — Вольфсберга — Гельмгольца (МВГ) можно хорошо описать одноэлектронные уровни энергии и оптические спектры галогенидов уранила; причем первый переход в указанных соединениях представляет  $f-f$  переход в самом атоме урана, сопровождающийся также частичным переносом заряда с уранильных атомов кислорода на уран. Для согласования расчетных и экспериментальных данных потребовалось лишь проварьировать единственный параметр — показатель экспоненты  $\alpha_0$  радиальной функции уранильных атомов кислорода.

Это необходимо в связи с тем, что на расстояниях  $R_{U-O} < 0,19\text{ нм}$ , когда происходит достаточно интенсивное взаимодействие  $6p$ -орбитали U с  $2p$ -орбиталями O, атомные орбитали кислорода должны сжиматься, причем тем сильнее, чем меньше расстояние  $R_{U-O}$ . Оказалось также, что значения  $\alpha_0$  с высокой степенью точности лежат на одной прямой. Следует отметить, однако, что значения коэффициентов в линейной зависимости могут изменяться, в частности, при переходе к комплексам уранила с кислородсодержащими лигандами, при учете спин-орбитального взаимодействия и в ряде других случаев. Так, проведенные нами расчеты электронной структуры и спектров нитратного и ацетатного соединений уранила показали, что и для них сохраняется линейная зависимость, но при некотором изменении



Зависимость показателя экспоненты  $\alpha_0$  радиальной функции уранильных атомов кислорода от межатомного расстояния в ураниле:

1 — тетрагидрид; 2 — тетрабромид; 3 — пентафторид; 4 — триацетат и 5 — тринитрат уранила

параметров прямой. В обобщенном виде ее можно записать:  $\alpha_0 = -24,180 R_{U-O} \text{ (нм)} + 6,3597$ . Отсюда следует сравнительно простой, надежный и достаточно точный (с погрешностью 0,001 нм) способ определения равновесных межатомных расстояний «уран — кислород» в группировке уранила.

По совпадению линий в спектрах люминесценции и электронного поглощения устанавливается положение частоты первого электронного перехода в ураниле. Затем полуэмпирическим методом РМХ (расширенный метод Хюккеля) с учетом внутренних *6p*-орбиталей атома урана рассчитывается электронная структура и энергия (частота) первого электронного перехода в ураниловом комплексе (набор параметров для такого расчета приведен в [3]). Для этого при некотором пробном значении величины межатомного расстояния  $R_{U-O}$  по корреляционной зависимости (см. рисунок) определяется показатель орбитальной экспоненты  $\alpha_0$ . Проверяется наличие удовлетворительного совпадения расчетной величины энергии (частоты) первого электронного перехода с экспериментальной (с точностью до 20  $\text{см}^{-1}$ ). В случае совпадения делается вывод о соответствии выбранного значения  $R_{U-O}$  истинному. В случае несовпадения берется новое значение  $R_{U-O}$ , и вся процедура повторяется.

В уранилнитратном и триацетатном комплексах экспериментальные и рассчитанные по методу РМХ [4] величины частот первых электронных переходов совпали при  $\alpha_0 = 2,078$  и 2,235 соответственно. По корреляционной кривой (см. рисунок) найдены значения расстояний  $R_{U-O} = 0,178$  и 0,171 нм соответственно, что хорошо согласуется с экспериментом. Аналогичное совпадение получено и в случае других соединений уранила (см. таблицу).

Расчетные и экспериментальные значения межатомных расстояний «уран — кислород» в группе  $UO_2^{2+}$  в ряде ураниловых соединений

Ураниловый комплекс	$\alpha_0$	$R_{U-O}$ , нм	
		расчет	эксперимент [1, 2]
Тетрахлорид	2,332	0,167	0,167
Тетрабромид	2,263	0,170	0,169
Пентафторид	2,098	0,176	0,176
Триацетат	2,235	0,171	0,171
Тринитрат	2,078	0,178	0,178

Таким образом, указанный способ открывает новую принципиальную возможность использования теоретических методов в совокупности со спектральными данными для оценки структурных параметров молекулярных систем и, кроме того, позволяет установить логическую (физическую) связь между распределением электронной плотности в пространстве взаимодействующих атомов и длиной их химической связи.

### Список литературы

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Т. 1: Спектры, строение. Минск, 1981.
2. Новицкий Г. Г., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Т. 2: Атлас спектров. Минск, 1981.
3. Борковский Н. Б., Ковриков А. Б., Умрейко Д. С. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 11. С. 1526.
4. Ковриков А. Б., Людчик А. М., Попов В. Г., Умрейко Д. С. Некоторые аспекты автоматизации научных исследований. Минск, 1980.