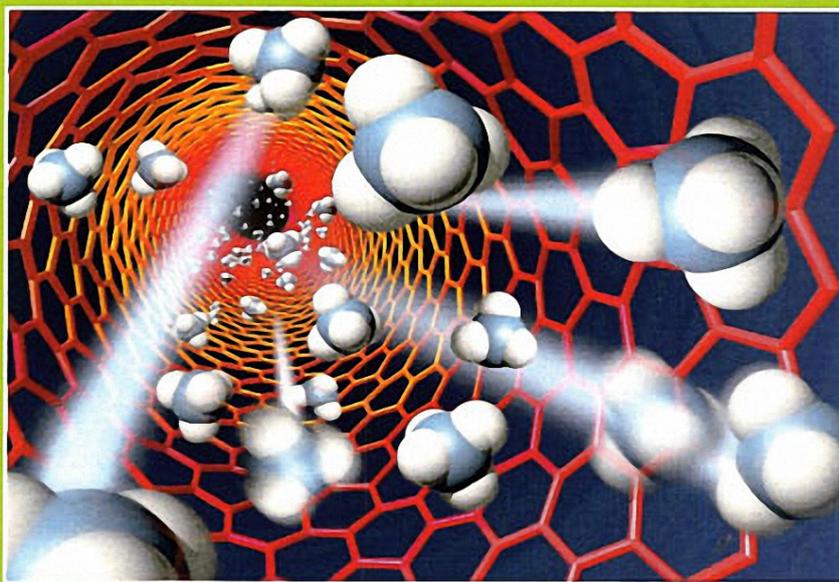


А.Ю. Цивадзе, Г.В. Ионова, С.П. Ионов,  
В.К. Михалко, Г.А. Герасимова

# ХИМИЯ АКТИНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ



А.Ю. Цивадзе, Г.В. Ионова, С.П. Ионов,  
В.К. Михалко, Г.А. Герасимова

# **ХИМИЯ АКТИНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Издательство «Граница»  
Москва 2015

Монография является первым обобщением работ по химии наночастиц актинидных и лантанидных элементов. В монографии обсуждаются синтез и свойства актинидных и лантанидных наносистем: размерные эффекты, стабильность, электронное сродство, потенциалы ионизации. Электронная структура и свойства актинидных и лантанидных наносистем рассмотрены в рамках многоэлектронной спектральной оболочечной модели, статистической физики и квантовой химии. Особое внимание уделено свойствам стратегических элементов – Th, U, Np, Pu. Изучены магнитные, термические и электрические свойства актинидных наночастиц, самодиффузия в наносистемах. Проанализированы подобие и разница в свойствах наносистем актинидов и элементов d-серий. Книга предназначена для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, студентов, работающих в области теоретической и экспериментальной химии лантанидов и актинидов.

# Оглавление

Введение .....	5
Глава 1 Атомные свойства актинидов в сопоставлении со свойствами s-, p- и d-элементов .....	7
Глава 2 Предмет изучения нанохимии и супрамолекулярной химии ..	47
Глава 3 Ожидаемые закономерности в свойствах наносистем 4f- и 5f-элементов .....	94
Глава 4 Методы получения наночастиц .....	108
Глава 5 Теоретическое моделирование металлических наночастиц f-элементов .....	135
Глава 6 Свойства радиоактивных наночастиц .....	148
Глава 7 Многоэлектронная спектральная оболочечная модель актинидных металлических наночастиц .....	171
Глава 8 Свойства наносистем Pa, U, Np и Pu .....	189
Глава 9 Свойства наносистем трансплутониевых элементов от Am до Lr .....	218
Глава 10 Электронное сродство актинидных и лантанидных наночастиц .....	240
Глава 11 Лантанидные наносистемы и их свойства в рамках оболочечной модели .....	251
Глава 12 Энергетические аспекты теории химической связи .....	275
Глава 13 Лантанидные монооксидные наносистемы и их свойства ...	287
Глава 14 Актинидные монооксидные наносистемы и их свойства ...	299
Глава 15 Оксидные ансамбли актинидов в нанoshкале .....	306
Глава 16 Нанохимия лантанидов в сопоставлении с актинидами: результаты, проблемы и перспективы .....	317
Глава 17 Наноструктурированные лантаниды и их применение в технологии .....	326
Глава 18 Молекулярные машины .....	334
Глава 19 Молекулярные лантанидные машины памяти и селективного разделения $An^{3+}/Ln^{3+}$ .....	342
Глава 20 Лантанидные монохалькогенидные нанопленки и их свойства .....	356
Глава 21 Оксидные интерметаллические наноструктуры U(V-VI), U(IV-V) .....	370
Глава 22 От флуктуирующей валентности в наносистемах f-элементов до квазичастиц .....	378
Глава 23 Валентность лантанидов и актинидов в интерметаллидах .....	400
Глава 24 Интерметаллические композиты f-элементов, их макро- и наносвойства .....	412
Глава 25 Нанохимические композиты полупроводник-наночастица-донор: свойства и применение как энергетических источников будущего .....	454
Глава 26 Радиоактивные наносистемы в окружающей среде - водоемы, почва, воздух .....	499
Глава 27 Проектирование смешанно-валентных радиоактивных наносистем и их свойств на основе фазовых диаграмм ...	519
Заключение .....	527

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанохимии и супрамолекулярной химии s-, p- и d-элементов, описанное во многих монографиях и статьях, наглядно продемонстрировало широкие возможности создания новых материалов. Но к настоящему моменту нет монографий по нанохимии актинидов (An) и сверхтяжелых элементов (трансактинидов). Актинидные элементы с атомными номерами 89 - 103 образуют серию радиоактивных элементов, существующих в природе или синтезированных в ядерных реакторах в ограниченных количествах. Их практическое применение зависит от ядерных свойств изотопов: их распада, спонтанного или индуцированного деления. Физико-химические свойства отражают сложную электронную структуру и “бросают вызов как экспериментаторам, так и теоретикам”. Нанохимия радиоактивных элементов еще не сформировалась как новое научное направление. Свойства металлических наночастиц актинидов и лантанидов не изучались. Многочисленные исследования в области химии актинидов и лантанидов, выполненные в Институте физической химии и электрохимии РАН им. Фрумкина, открытие новых валентных форм актинидов послужили основой для создания нового научного направления – **физической химии наночастиц актинидов и лантанидов.**

Это первая монография по химии наночастиц актинидных и лантанидных элементов. В монографии обобщаются синтез и свойства актинидных и лантанидных наносистем: наночастиц, наностержней, наноплёнок, нанокомпозитов, их размерные эффекты, стабильность, электронное сродство, потенциалы ионизации, температура плавления. Электронная структура и свойства актинидных и лантанидных наносистем рассмотрены в рамках многоэлектронной оболочечной модели, теории хаоса, статистической физики, квантовой механики и квантовой химии. Особое внимание уделено свойствам стратегических элементов – Pa, U, Np, Pu. Их специфическая особенность - ядерные реакции и взаимодействие в бифазах: U-Np, Np-Pu, Pu-Am, Th-U, U-Pu. Нами развита спектральная оболочечная модель наночастиц актинидов – Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, – и рассчитаны их свойства, в частности, потенциалы ионизации и температуры плавления, в зависимости от числа атомов в наночастице. Предсказано ступенчатое изменение свойств наносистем Pa, U, Np, Pu: тепловой проводимости металлов и наночастиц большого размера. Изучены магнитные, термические и электрические свойства актинидных наночастиц, самодиффузия в наносистемах. Выполнено моделирование оболочечной структуры наносистем дальних актинидов - Fm, Md, No, Lr. Проанализированы подобие и разли-

ца в свойствах наносистем актинидов и элементов d-серий с одинаковым числом валентных электронов  $N=4$  (Th, Ti, Zr, Hf) и др. Установлено, что важнейшее свойство наносистем – их стабильность, которая уменьшается с увеличением размера наночастиц – от их ядра до внешних оболочек.

Все расчёты энергий связи проводились в рамках структурной теории С.П. Ионова - Н.Т. Кузнецова (гл. 12). Рассчитаны энергетические свойства монооксидных наночастиц  $LnO$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) в объёме и на поверхности. В ядерной технологии оксиды актинидов и их наносистемы являются основным “рабочим материалом”. Однако оксиды  $AnO$  ( $An = U, Np, Pu, Am$ ) лишь со стабилизирующей основой могут существовать в нанохимических размерах.

Изучены свойства оксидных наночастиц в наносистемах  $U_4O_9$ ,  $U_8O_{18}$ ,  $U_8O_{17}$ ,  $U_7O_{16}$ ,  $U_{12}O_{25}$ ,  $U_{10}O_{21}$ ,  $U_9O_{19}$ ,  $U_{13}O_{28}$ ,  $U_5O_{11}$ , Pu со смешанной валентностью; оксидов актинидов на основе стехиометрических и нестехиометрических прекурсоров; структурные свойства. Особое внимание уделено загрязнению окружающей среды (воздух, водоёмы, почва) актинидами и лантанидами в наноразмерных масштабах. На основе фазовых диаграмм выполнено проектирование оксидных ансамблей в нанoshкале и смешанно-валентных радиоактивных наносистем. Проанализированы возможности синтеза трансактинидных элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева, настоящие и будущие направления в нанорадиохимии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-07006).*

# ГЛАВА 1. АТОМНЫЕ СВОЙСТВА АКТИНИДОВ В СОПОСТАВЛЕНИИ СО СВОЙСТВАМИ S-, P- И D-ЭЛЕМЕНТОВ

В физической химии изучение свойств металлических наночастиц (НЧ), наносистем (НС), нанопроволок (НП), нанотрубок (НТ), наностержней (НСт), наноллистов (НЛ), наноструктурированных материалов (НСМ) и др. начинается со свойств атомов. Известно, что свойства НС, и прежде всего, металлических НЧ, зависят как от свойств атомов, так и металлов. Однако количественное соотношение атомных и металлических свойств в НС установить трудно, если вообще возможно, поскольку оно специфично для каждого класса НС.

Фундаментальное свойство атомов – их степень окисления или валентность – зависит от электронной структуры атомов. Свойства металлов определяет металлическая валентность  $\nu_m$ , которая является функцией как электронной структуры атомов, так и взаимодействия между атомами и, следовательно, межатомных расстояний  $R_{ат-ат}$  и энергий связи  $D_{ат-ат}$ . Это обязывает начинать изучение свойств наночастиц со свойств атомов, а затем металлов.

Пока ещё нет такой науки, как "Нанохимия радиоактивных элементов". Однако увеличивающийся спрос на ядерное топливо, использование урана и плутония в реакторах, военной технике, загрязнение окружающей среды радиоактивными элементами и т.д. способствуют образованию разнообразных НС, что позволяет выделить направление "Нанохимия радиоактивных элементов" в самостоятельный раздел нанохимии.

В этой главе обобщаются фундаментальные исследования отдела радиохимии Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) в области физической химии актинидов, неизвестных и необычных степеней окисления актинидов в сопоставлении с s-, p- и d-элементами, представляющие важный вклад в развитие Периодического закона Д.И. Менделеева. Эти исследования отдела радиохимии можно рассматривать как основу "Нанохимии радиоактивных элементов".

## 1.1. Введение

Эта глава является, прежде всего, данью чувствам восхищения и благодарности старшему поколению радиохимиков. Работы блестящих ученых – основателей отдела радиохимии В.И. Спицына, А.К. Пикаева, А.Д. Гельман, Н.Е. Брежневой, П.С. Перминова, Б.А. Зайцева, С.Н. Озиранера, А.Д. Кузиной, В.В. Громова, П.Я. Глазунова, Л.И. Барсовой, В.Д. Балуквой, Г.Н. Пироговой, В.Ф. Перетрухина – в области радиохимии, радиационной хи-

мии и смежных областях, создали предпосылки для развития нового направления: химии необычных, экстремальных степеней окисления (СОк).

Развитие фундаментальных исследований в области химии необычных степеней окисления s-, p-, d- и f-элементов в ИФХЭ РАН связано с именем академика В.И. Спицына. В радиохимическом отделе под его руководством были сделаны замечательные открытия в области химии устойчивых экстремальных высших и низших степеней окисления актинидов [1-10], в химии технеция [11, 12], а также в химии ионов s-, p- и d-элементов в необычных и неустойчивых СОк, образующихся на промежуточных стадиях окислительно-восстановительных реакций [13-18].

На базе выдающихся экспериментальных результатов отдела радиохимии В.И. Спицын инициировал развитие нового направления – квантовой химии тяжелых и сверхтяжелых элементов в необычных степенях окисления [19-21]. До 60-х годов прошлого столетия теоретической основой химии f-элементов была актинидная концепция Сиборга [22], подчеркивающая близкое химическое подобие Ln(III) и An(III). В американской литературе и в наши дни эта концепция представляется как «главный успех Периодической системы» [23]. Развитие химии экстремальных СОк актинидов и лантанидов вносит коррективы в универсальную применимость этой гипотезы. Существенная разница в электронной структуре и свойствах актинидов и лантанидов обуславливает и разницу в свойствах нанохимических материалов, что будет продемонстрировано в последующих главах.

В ИФХЭ РАН химия экстремальных СОк актинидов и лантанидов начала развиваться 4-5 десятилетий назад; началом ее развития можно назвать 1967 год, когда появилась классическая работа А.Д. Гельман и Н.Н. Крота по поводу получения Np(VII) [1]. При современном развитии науки это – очень давно. В последние годы фокус интересов химиков сместился в область получения новых материалов: наносистем, наночастиц, сверхпроводников, супрамолекулярных систем, сенсоров, экологически чистых экстрагентов для разделения радиоактивных элементов и т.д. Однако под множеством новых конкретных материалов, явлений, каталитических процессов с участием нестабильных СОк можно уловить общий пласт идей, основанный на химии окислительно-восстановительных процессов. Так что этот раздел химии не терял и не потеряет свою новизну, особенно сейчас – в век нанохимии.

В то же время химия экстремальных степеней окисления s-, p-, d- и f-элементов представляет собой обширную и сложную область исследований. Обширную – потому что она охватывает значительное число элементов Периодической системы Д.И. Менделеева и широкий интервал изменения реально существующих на сегодняшний день СОк атомов и металлов от M(I) до M(VIII) и теоретически прогнозируемых до M(IX), M(X) и даже M(XI).

Сложную – потому что термин «необычная СОк» предполагает нарушение наших «обычных представлений» синтеза в химии рассматриваемых металлов и их стабильности (например, окисление  $M^{III}$  до  $M^{IV}$ ,  $M = Am, Cm, Tb, Pr$ , в ниобатных и танталатных растворах [24, 25]) или применение новых и нетрадиционных методов идентификации «необычной СОк». Поэтому такой непростой путь проходит химия экстремальных степеней окисления для d- и f-элементов, чтобы заслужить признание мировой общности.

Как в свое время на рубеже двух веков физика была разделена на квантовую и доквантовую, так и открытие  $Np(VII)$ ,  $Pu(VII)$ ,  $Am(VII)$ ,  $Cm(VI)$ ,  $Md(I)$  разделила химию актинидов на старую, в которой было все понятно – существование стабильных  $U(VI)$  и  $Np(VI)$ , подобие  $Ln(III)$  и  $An(III)$  – и новую необычную химию с необычными СОк.

После того, как в ИФХЭ РАН были сделаны замечательные открытия  $Np(VII)$ ,  $Pu(VII)$ ,  $Am(VII)$ ,  $Cm(VI)$ , созданы новые направления в химии высших СОк актинидов. Это исследования с помощью мессбауэровской, оптической, ИК-спектроскопии, магнетохимии, рентгеноструктурного анализа, релятивистской квантовой химии актинидов и трансактинидов (ТAn) [26-32], возможность синтеза радиоактивных НЧ  $An_n$  и двухкомпонентных наносистем типа  $[(UO_2^{2+})_x(NpO_2^{2+})_y]$ ,  $[(UO_2^{2+})_x(PuO_2^{2+})_y]$ ,  $[(PuO_2^{2+})_x(NpO_2^{2+})_y]$  и др.

Работы ИФХЭ РАН в области необычных степеней окисления дали толчок для изучения новых закономерностей в Периодической системе Д. И. Менделеева, в частности, как в химии высших степеней окисления Cr, Mo, W, U, Sg; Mn, Tc, Re, Np, Bh; Fe, Ru, Os, Pu, Hs, так и низших СОк Cu, Ag, Au, Md,  $Z=112$ .

Параллельно с изучением стабильных экстремальных степеней окисления лантанидов и актинидов, в отделе радиохимии успешно развивалось другое направление – химия экстремальных нестабильных СОк металлов p- и d-серий и их кластеров [13-18]. Короткоживущие малые кластеры играют важную роль в химии. Они возникают на промежуточных стадиях разнообразных реакций и механизм их образования важен для понимания многих химических процессов. Химия малых кластеров лежит на стыке неорганической химии, электрохимии, химии металлов, биохимии, коллоидной химии. Создание экспериментальной базы, на основе которой можно построить общую теоретическую концепцию строения и устойчивости малых кластеров и тем самым перекинуть мостик к нанохимии и материаловедению, представляет собой одну из важнейших задач физической химии.

В области экстремальных степеней окисления Ln и An работали ученые как ИФХЭ РАН, так и других стран, используя прямой синтез соединений, различные физико-химические экспериментальные методы идентификации и теоретические расчеты. Результаты не всех методов и не всегда со-



опираясь на квантово-химические обоснования их стабильности [21]. Мы упоминаем эти статьи как хороший признак постепенного и несомненного сдвига вектора мирового признания в сторону работ отдела радиохимии ИФХЭ РАН в области химии экстремальных степеней окисления актинидов и лантанидов в растворах.

Для ускорения этого процесса, мы считаем своим долгом акцентировать внимание на классических работах ИФХЭ РАН. Мы не берем на себя смелость давать собственные оценки экспериментальным работам в области экстремальных СОк, но постараемся беспристрастно обобщить все имеющиеся результаты в области эксперимента, даже если для одних и тех же элементов они противоречивы или исключают друг друга, полагая, что у читателя сложится собственное мнение. Однако процессы образования соединений следуют законам термодинамики и объясняются на основе теории химического строения. Поэтому мы считаем возможным использовать теоретические модели для объяснения стабильности необычных степеней окисления s-, p-, d- и f-элементов – в частности, роль электронной структуры атомов и молекул и влияние релятивистских эффектов на свойства тяжелых элементов и термодинамику образования их соединений.

## *1.2. Влияние релятивистских эффектов на свойства лантанидов и актинидов*

Каждый новый этап в развитии химической науки вносит новые идеи в решении проблемы валентности. Изучение химических свойств Ln, An и TAn ставит на повестку дня изучение особенностей проявления релятивистских эффектов (р.э.) в этих свойствах. Отметим, что последний доклад в своей жизни, который В.И. Спицын сделал на международной конференции, назывался «Влияние релятивистских эффектов на свойства тяжелых элементов» [33].

Релятивистские эффекты приводят к стабилизации s и  $p_{1/2}$  и меньшей стабилизации  $p_{3/2}$ -электронов; дестабилизации f- и d-электронов и спин-орбитальному взаимодействию, которое увеличивается с увеличением порядкового номера элемента Z и приводит к смешиванию электронных конфигураций. На основании экспериментальных данных спектроскопии высокого разрешения были изучены уровни энергии всех известных электронных конфигураций атомов и ионов лантанидов и актинидов [26, с. 1196]. Для некоторых ионов, например,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{2+}$ ,  $\text{U}^{2+}$ ,  $\text{Np}^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{2+}$  и  $\text{Cm}^{2+}$ , энергетическая разница между соседними электронными конфигурациями незначительна. Это не позволяет разделить внешние электроны на уровнях 4f и 5d ( $\text{Ln}^{2+}$ ) или 5f и 6d ( $\text{An}^{2+}$ ). В качестве примера рассмотрим ион  $\text{U}^{2+}$ : экспериментально найденная разница  $\Delta E$  между конфигурацией основного состояния иона  $\text{U}^{2+}$  ( $5f^2, ^3I_4$ ) и близлежащими равна (в эВ):  $\Delta E(5f^36d, ^5L_6^o) = 0.0026$ ;  $\Delta E(5f^37s; ^5I_4^o) = 0.464$ . В соединениях все три электронные конфи-

гурации  $5f^2$ ,  $5f^36d$  и  $5f^37s$  смешиваются за счет релятивистских эффектов и влияния кристаллического поля. В случае  $U^{2+}$  участие  $6d$ -АО в конфигурации  $5f^36d$  за счет расщепления кристаллическим полем могло бы стабилизировать  $U(II)$ , но две другие –  $5f^1$  и  $5f^37s$  – стабилизируют  $U(III)$ . Для тяжелых элементов и теоретически, и тем более в химических экспериментах трудно объяснить стабилизацию низших СОк участием только  $d$ -АО, пренебрегая эффектами других АО в химических связях. Это относится и ко всем другим перечисленным выше ионам.

К числу важных проявлений р.э. в серии Ап относится существование U, Np, Pu, Am, Cm в высоких степенях окисления и металлическая валентность  $V = 4-5$  для легких актинидов, что нехарактерно для серии Ln. Существенная разница в валентности соединений актинидов и лантанидов, а также их металлической валентности обуславливает существенную разницу в свойствах их наносистем. Вместе с р.э. на  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электроны оказывают влияние и нерелятивистские оболочечные эффекты. С увеличением  $Z$  атомы увеличиваются в размере и  $4f$ ,  $5d$  или  $5f$ ,  $6d$ -АО становятся более диффузными вследствие нерелятивистских оболочечных эффектов и их релятивистской дестабилизации, т.е. оба эффекта усиливают друг друга. Хотя роль р.э. в свойствах тяжелых элементов важна, но ее не следует и переоценивать [34-38]. Можно привести примеры, когда против всякого ожидания р.э. не проявляются в свойствах актинидов.

Релятивистская дестабилизация  $5f$  электронов, которая увеличивается с увеличением  $Z(Ап)$ , должна была бы привести к стабилизации высоких степеней окисления не только для легких, но и для тяжелых Ап. Однако наблюдается противоположный эффект – стабилизация СОк +2 к концу серии Ап от Cf к No [8-10]: эффект актинидного сжатия оказывается сильнее релятивистской дестабилизации для Ап с  $Z > 96$ .

Другой пример [36-38] – закономерность изменения энтальпии сублимации и металлической валентности  $V$ . Если бы релятивистские эффекты играли определяющую роль, то следовало бы ожидать, что  $V_{Ап} > V_{Ln}$  для тяжелых актинидов и лантанидов. Экспериментально установлена другая закономерность:  $V_{Ln} > V_{Ап}$  для актинидов от Cf ( $Z=98$ ) до No ( $Z=102$ ).

Даже в свойствах свободных атомов трудно разделить влияние разных эффектов – оболочечных, релятивистских, лантанидного и актинидного сжатия. Сложность проявления релятивистских и нерелятивистских эффектов в химических свойствах соединений тяжелых элементов – их взаимное влияние, перемешивание электронных конфигураций и  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -АО. В химии необычных степеней окисления учет стабилизирующего влияния только одного эффекта, например, р.э. или влияние только одной выделенной АО, например,  $5d$ -АО для  $Ln^{2+}$  или  $6d$ -АО для  $Ап^{2+}$ , может привести к ошибочным химическим выводам.

Так, была выдвинута идея, подтвержденная атомными расчетами [39], что сильные релятивистские эффекты нарушат строгую логику Периоди-

ческой системы Д. И. Менделеева. Завершающий Ап-серию элемент Lr за счет релятивистской стабилизации  $7p_{1/2}$  электрона будет иметь электронную конфигурацию основного состояния  $5f^{14}7s^27p_{1/2} (^2P_{1/2}^0)$  и, следовательно, будет стабилен как  $Lr^+$  со стабильной электронной конфигурацией  $5f^{14}7s^2$ . Предполагалось, что Lr будет аналогом элементов подгруппы Ga, а не аналогом Lu. Здесь нам приятно отметить, что еще в 1976 г. на международной конференции [40] в пленарном докладе «Электронная структура атомов и необычные валентности актинидов» В.И. Спицын предсказал, что «Lr должен быть аналогом Lu, а не Ga», что позже и подтвердилось. Тем самым В. И. Спицын [40] продемонстрировал, что отрицание некоторых предполагаемых необычных степеней окисления важно не в меньшей степени, чем открытие других.

### *1.3. Высшие степени окисления 5f- элементов и переходных d-элементов*

Актиниды в низших состояниях окисления обычно сравниваются с лантанидами [8-10]. Актиниды в высших СОк сопоставляются с переходными d-элементами [41-42]. Еще на заре развития химии актинидов выдвигались уранидная и торидная концепции, подчеркивающие сходство ранних актинидов с d-элементами в высших СОк.

#### *1.3.1. Переходные d-элементы*

Химия высших степеней окисления d-элементов насчитывает больше столетия, а актинидов около 50 лет. Поэтому естественно проанализировать, что уже сделано в химии d-элементов, но еще не сделано в химии актинидов. Еще не решена окончательно проблема существования Pu(VIII) – высшей СОк в химии актинидов, а в химии d-элементов уже “шагнули на несколько ступеней вверх” – задумались о матричной стабилизации d-элементов в высших степенях окисления - IX, X и даже, что выглядит фантастически, XI!!!

Так, 40 лет назад было объявлено об идентификации самой высшей СО (IX) методом мёссбауэровской спектроскопии в оксикатионе  $IrO_4^+$  [42]. В наши дни квантовые химики заявили о возможной термодинамической стабильности не только  $IrO_4^+$ ,  $RhO_4^+$ ,  $CoO_4^+$ , но и других оксикатионов с более высокими степенями окисления:  $MO_4^{2+}$ ,  $M = Pd, Pt, Hg$ ; и даже  $AuO_4^{3+}$  [43]! Если сравнить реально существующий  $Cs^+Au^-$  и гипотетический  $AuO_4^{3+}$ , получим большой масштаб изменения предсказываемых степеней окисления для золота от -I до +III! Так что, если ориентироваться на химию d-элементов, то нас может ждать открытие более высоких степеней окисления, чем VIII, в химии Ап: Am(IX), Cm(VIII), Bk(VII) и т.д. Но одно дело – прогнозы, а другое – их экспериментальное подтверждение, т.е. реальность.

Большой путь проходит и воплощение идеи в жизнь: в ранней литературе статьи по получению Fe(VIII) начали публиковаться с 1925 г. и только недавно удалось выделить FeO<sub>4</sub> из раствора ферратов в четыреххлористый углерод [44]. Доказательство существования Fe(VIII) было сделано на основе эффекта Мёссбауэра. Но и существование кюрия в высокой валентной форме Cm(IX) тоже было зарегистрировано методом Мёссбауэра. К сожалению, доказательств этого другими “химическими” методами не последовало.

Теперь уже среди элементов Fe, Ru, Os, Pu и Hs (хассий) с 8 электронами на валентных АО проблема получения соединений в степени окисления (VIII) за двумя последними элементами. По нашему мнению, существование Hs(VIII) не вызывает сомнений, т.к. в VIII группе стабильность высшей СОк увеличивается от Fe к Os [38].

Первые попытки получения Pu(VIII) в растворе были предприняты в 60-70-е годы [2], но не увенчались успехом. В серии теоретических работ [21, 34-38] была показана термодинамическая нестабильность Pu(VIII) в растворе. Однако попытки идентификации Pu(VIII) продолжаются [45-49].

### *1.3.2. Семивалентное состояние нептуния, плутония и америция*

Триумф актинидной концепции Сиборга [22] в значительной степени привел к тому, что в 50-е годы прошлого столетия вопрос о высших степенях окисления актинидов не обсуждался: было установлено, что Np, Pu, Am существуют в степенях окисления III, IV, V и VI. Убежденность, что высшая СОк нептуния – Np(VI), была так велика, что когда в 1965 г. немецкие ученые получили Np(VII) в щелочном растворе [30], в силу сложившихся традиционных взглядов [22] на химию высших СОк они отнесли его к Np(VI). И только спустя два года после публикации работы Н.Н. Крота и А.Д. Гельман они признали, что, прикоснувшись к открытию нового этапа в химии высших состояний окисления Np, Pu, Am, они его все-таки пропустили!

Работы радиохимиков ИФХЭ РАН в области химии семивалентного состояния нептуния, плутония и америция привлекательны не только своим глубоким научным предвидением, но и обилием идей в области синтеза, глубоким и тонким анализом условий применимости тех или иных экспериментальных методов, широтой охвата. Три основных метода были использованы при получении Np(VII), Pu(VII) и Am(VII), которые в течение ряда лет совершенствовались большим творческим коллективом. Они представлены в классических, первых работах:

- окисление Np(VI), Pu(VI) и Am(VI) озоном в щелочных растворах – Н.Н. Крот, А.Д. Гельман, М.П. Мефодьева, В.П. Шилов, В.Б. Николаевский, В.П. Зайцева, Ю.А. Комков;
- электрохимический метод – В.Ф. Перетрухин, Н.Н. Крот, А.Д. Гельман;

- радиационный метод – А.К. Пикаев, В.П. Шилов, Н.Н. Крот, А.Д. Гельман, В.И. Спицын.

Были изучены химические и физико-химические свойства нептуния, плутония и америция в семивалентном состоянии:

- ИК спектры комбинационного рассеяния;
- электронные спектры поглощения комплексов Np(VII), Pu(VII) и Am(VII);
- магнитная восприимчивость растворов Np(VII);
- реакции диспропорционирования;
- полярографическое поведение в растворах;
- электрохимические свойства в расплавах щелочей;
- отношение к различным эстрагентам и сорбентам;
- кинетика восстановления в кислых и щелочных средах.

Установлена связь:

- между формальными потенциалами пар An(VII)/An(VI) и длиной волны полос с переносом заряда;
- определены стандартные потенциалы пар An(VII)/An(VI) в щелочных и кислых средах.

Таким образом, перекинут мостик между электронной спектроскопией и термодинамикой окислительно-восстановительных реакций. Химия Np, Pu и Am обогатилась новой группой окислительно-восстановительных реакций, уникальными ионными формами в растворах:

- получены многочисленные соединения в твердом состоянии [41];
- изучены их структурные свойства [41];
- установлено, что ядерно-химические свойства изотопа нептуния  $^{237}\text{Np}$  благоприятны для наблюдения эффекта Мессбауэра;
- показано, что изомерные сдвиги в мессбауэровских спектрах соединений Np(IV), Np(V), Np(VI), Np(VII), измеренные относительно стандартного соединения ( $\text{NpO}_2$ ) коррелируют с потенциалами пар Np(III)/Np(IV), Np(IV)/Np(V), Np(V)/Np(VI), Np(VI)/Np(VII).

Это дало возможность определять СОк нептуния и америция в интерметаллических соединениях, содержащих нептуний, америций и элементы d-серий [19].

Цикл экспериментальных работ отдела радиохимии ИФХЭ РАН в области высших степеней окисления охватывает столь нетрадиционно широкий круг вопросов, такую своеобразную область исследований и многообразие методов, утверждающих новую химию – высшие состояния окисления актинидов, что ей трудно найти аналог в современной науке. Эта широта: от различных методов синтеза до тонкого физико-химического анализа, кажется особенно ценной и привлекательной. Эти работы сразу выдвинули ИФХЭ РАН на передовое место в области фундаментальных исследований актинидов в нашей стране.

Важно подчеркнуть, что методы исследования стабильности высших СОк актинидов стали использоваться и при изучении их необычных низших степеней окисления американскими учеными. Потенциал пары  $\text{Am(VII)/Am(VI)}$  заметно больше, чем  $\text{Pu(VII)/Pu(VI)}$ , поэтому подходящие условия весьма сложной реакции окисления  $\text{Am(VI)}$  до семивалентного состояния озоном были найдены несколько позже.

Для этих целей в 1969-1970 гг. в отделе радиохимии ИФХЭ РАН под руководством А.К. Пикаева и при участии Б.Г. Ершова, В.П. Шилова, И.Е. Макарова [3-6, 50] был разработан радиационный метод окисления  $\text{An(VI)}$ . Этот метод основан на том, что при радиоллизе водных растворов, насыщенных  $\text{N}_2\text{O}$ , образуются радикалы, обладающие сильными окислительными свойствами, а  $\text{N}_2\text{O}$  реагирует с сольватированными электронами  $e_{\text{aq}}^-$ , препятствуя восстановительному процессу. Это замечательное открытие, сделанное в радиохимическом отделе ИФХЭ РАН, нашло широкое применение. Позже, начиная с 1976 г., и американские ученые тоже стали использовать метод импульсного радиолиза для изучения стабильности  $\text{An(II)}_{\text{aq}}$ : изучались реакции  $\text{An(III)}_{\text{aq}}$  в 1М  $\text{HClO}_4$  в присутствии  $e_{\text{aq}}^-$  [51-54]. Этот метод использовался также при изучении стабильности  $\text{Ln(II)}_{\text{aq}}$  и  $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ .

Пионерские исследования химии  $\text{Np(VII)}$ ,  $\text{Pu(VII)}$  и  $\text{Am(VII)}$  стимулировали развитие квантовой химии высших степеней окисления  $\text{An}$  и  $\text{TAn}$ . Было показано, что катионной формой  $\text{Np(VII)}$  в кислых растворах является  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^+$  [55], а не  $\text{NpO}_3^+$ , как предполагалось в [56], или  $\text{NpO}_2^{3+}$ , как предполагалось в [2]. Стабильность катиона  $\text{NpO}_2^{3+}$  значительно меньше, чем  $\text{UO}_2^{2+}$ . Наличие донорных атомов в экваториальной плоскости  $\text{NpO}_2^{3+}$  могло бы уменьшить эффективный заряд на катионе и, возможно, способствовать его стабилизации [35]. Расчеты электронной структуры  $\text{M(VII)O}_3^+$ ,  $\text{M} = \text{Mn, Tc, Re, Bh}$  (борий), и  $\text{NpO}_3^+$  показали разницу между f- и d-элементами: в отличие от  $\text{BhO}_3\text{OH}$  они не подтвердили существование газообразной молекулы  $\text{NpO}_3\text{OH}$  [38, 57]. Что касается анионных форм, разница между  $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Np}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Bh}^{\text{VII}}$  состоит в том, что  $\text{Mn(VII)}$  существует только в виде  $\text{MnO}_4^-$ , а  $\text{Np(VII)}$ ,  $\text{Re(VII)}$  и  $\text{Bh(VII)}$ , согласно расчетам – также в виде  $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ ,  $\text{NpO}_6^{5-}$ ,  $\text{ReO}_6^{5-}$ ,  $\text{BhO}_6^{5-}$ . Предсказана стабильность  $\text{Bh(VII)}$  и в кислой, и в щелочной среде [38, 57].

#### *1.4. Экспериментальное доказательство существования $\text{Cm(VI)}$*

Экспериментальные попытки получить кюрий в высших состояниях окисления  $\text{Cm(VI)}$  и  $\text{Cm(V)}$  были предприняты авторами открытия этого элемента [58] и рядом других исследователей [59-62], однако они не увенчались успехом. Ученые ИФХЭ РАН – В.Ф. Перетрухин, В.И. Дзюбенко, Н.Н. Крот, В.И. Спицын [7] – избрали оригинальный путь экспериментального доказательства существования  $\text{Cm(VI)}$ , основанный на использовании

$\beta^-$ -распада как окислительного процесса. Идея этого эксперимента заключалась в следующем: если получить соединение  $\text{Am(V)}$ , содержащего ионы  $\text{AmO}_2^+$  с  $\beta^-$ -радиоактивным изотопом америция, то в первый момент после  $\beta^-$ -распада дочерний кюрий будет существовать в виде горячего иона прежнего материнского состава, но с зарядом, возросшим на +1, т.е.  $\text{AmO}_2^+ \rightarrow \text{CmO}_2^{2+}$ .

В работах [63, 64] высказано предположение, что кюрий может существовать в виде  $\text{Cm(VI)}$  и  $\text{Cm(V)}$ , а в [65] был рассчитан потенциал  $\text{Cm(VI)}/\text{Cm(V)}$ , равный 1.5 В. Было показано, что  $\text{Cm(VI)}$  может быть более устойчив, чем  $\text{Am(VI)}$  и  $\text{Cm(V)}$ .

Учитывая оценку величины потенциала пары  $\text{Cm(VI)}/\text{Cm(V)}$  [63-65], ожидалось, что горячий ион  $\text{CmO}_2^{2+}$  будет иметь большую вероятность стабилизироваться в основном состоянии: процент накопления дочернего кюрия был оценен из схемы распада материнского изотопа америция, а также с учетом химических эффектов  $\beta^-$ -распада. Позже идея Перетрухина и др. [7] использовалась в работе [28] для успешного доказательства при получении  $\text{CfO}_2^+$ , что еще раз подчеркивает ее справедливость и оригинальность. Отметим, что в [66] сообщалось о получении соли пятивалентного кюрия  $\text{LiCmO}_3$ , что снова подтверждает результаты [7].

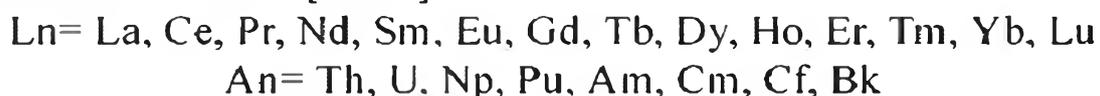
### *1.5. Низшие степени окисления актинидов и лантанидов в газовой фазе, растворах и твердом состоянии*

Идеи стабилизации актинидов  $\text{Np(VII)}$ ,  $\text{Pu(VII)}$ ,  $\text{Am(VII)}$ ,  $\text{Cm(VI)}$  и  $\text{Md(I)}$  родились и были реализованы в ИФХЭ РАН [2, 8-10]. Идея стабилизации  $\text{Ln(II)}$  и  $\text{An(II)}$  в растворе и конденсированном состоянии привлекала внимание многих радиохимиков в разных странах, начиная с 50-х гг. прошлого века. Пионером в области получения лантанидов в расплавах и конденсированном состоянии, несомненно, является Д. Корбетт, долгое время возглавлявший программный комитет по химическому материаловедению в США. Еще в 1962-1963 гг. при его участии ученым удалось синтезировать, как они сами отметили, «необычную группу металлических дийодидов, первых галогенидных соединений, показывающих сильную электронную делокализацию» [67, 68]. Высокопроводящие соединения  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$ ,  $\text{PrI}_2$ ,  $\text{GdI}_2$ ,  $\text{ThI}_2$ ,  $\text{ScI}_{2.16}$ ,  $\text{YI}_2$  были получены восстановлением расплавов  $\text{MI}_3$ . Формула этих соединений записывалась нетрадиционным способом –  $\text{Ln}^{3+}\text{I}_2^{2-}(\text{e}^-)$  или  $\text{Th}^{4+}\text{I}_2^{2-}(2\text{e}^-)$ , в которых  $\text{COк} = 3$  в лантанидах и  $\text{COк} = 4$  в  $\text{ThI}_2$ . Помеченные в скобках электроны отнесены к проводящим. Такие соединения были названы авторами «необычными» [67-69]. Накопленный в области галогенидов лантанидов материал был столь обширным, что в 1968 г. он был обобщен в монографии Брауна [70]. Несколько позже химия  $\text{Ln(II)}$  и  $\text{An(II)}$  стала изучаться в ИФХЭ РАН на основе метода сокристаллизации [8-10].

Термодинамической стабильности низших СОк трансберклиевых элементов – Cf, Es, Fm, Md, No – в растворах посвящена монография [26]: обзоры Р. Хайре (стр. 1025); К. Хьюлита (стр. 1071) и Р. Силва (стр. 1085). Сюда же можно отнести обзоры Г. Сиборга (стр. 1) и Л. Морсса (стр. 239) в [27]. В этих обобщающих монографиях высоко оценивается роль французской школы радиохимиков [71-73] – Ж. Буссьера, Р. Гийомона, Ф. Давида, К. Мюзикаса, истоки которой восходят к работам М. Кюри. Вместе с работами ученых других стран отдается дань исследованиям русских ученых: Л.Н. Ауэрмана, М.К. Чмутовой, И.А. Лебедева, Н.Б. Михеева, А.Н. Каменской, И.А. Румера, С.А. Кулюхина и др., которые внесли фундаментальный вклад в химию низших СОк лантанидов и актинидов. Эти работы широко цитируются в монографиях [26, 27].

### 1.5.1. Газообразные молекулы и ионы

Здесь мы кратко остановимся на достижениях в области химии газообразных Ln и An в низших степенях окисления, лишь для того, чтобы создать общую картину достижений в области химии нестабильных, короткоживущих, экстремальных СОк 1 и 2 и противопоставить их стабильным степеням окисления лантанидов и актинидов. В газовой фазе методом масс-спектрометрии зарегистрировано существование многих короткоживущих нестабильных молекул и катионов Ln<sup>I</sup>, Ln<sup>II</sup>, An<sup>I</sup>, An<sup>II</sup>: LnF, LnCl, LnO, LnF<sup>+</sup>, AnF<sup>+</sup> и др., оценены энергии диссоциации и на основе метода ИК-спектроскопии найдены межъядерные расстояния. Для всей серии Ln и многих актинидов в парах над твердыми соединениями или расплавленными оксидами при высоких температурах были получены газообразные монооксиды LnO и AnO [74-76]:



В [75, 76] подчеркивается, что информация о трансберклиевых монооксидах отсутствует не потому, что они не существуют, а потому, что такие эксперименты не проводились.

Были измерены энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  и энтальпии диссоциации  $D_0^\circ$  для всех перечисленных монооксидов лантанидов и свободные энергии и энтальпии образования монооксидов актинидов [74-76]. На сегодняшний день это единственный класс двухвалентных лантанидов, для которого от La до Lu включительно имеются термодинамические данные. Отметим недавнюю работу в этой области [77], в которой методом лазерной спектроскопии зарегистрировано существование даже нестабильных кластеров оксидов актинидов со смешанными низшими состояниями окисления для An = Np, Pu:



Все полученные соединения являются короткоживущими и не существуют в твердом состоянии или в растворе.

### 1.5.2. Низшие состояния окисления $M(I)$ в соединениях $d$ - и $f$ -элементов

В актинидной серии проблема существования низшей СОк +1 изучалась для трех элементов - Ac, Md и Lr [8, 78-81]. В основе любой экспериментальной работы в области экстремальных СОк лежат теоретические предпосылки, объясняющие их стабилизацию. Многочисленные примеры, показывающие сходство между элементами середины  $nd$ - и  $5f$ -серий, например, существование  $M(VI)$ ,  $M = Cr, Mo, W, U$ , подталкивали экспериментаторов [1, 2] к расширению этой аналогии – получению  $Np(VII)$  по аналогии с  $M(VII)$  ( $M = Mn, Tc, Re$ );  $Lr(I)$  и  $Md(I)$  по аналогии с  $M(I)$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ). Так, была выдвинута идея [39], что лоуренсий за счет релятивистской стабилизации  $7p_{1/2}$  электрона будет иметь конфигурацию основного состояния  $5f^{14}7s^27p_{1/2}$  и, следовательно, будет стабилен в необычном одновалентном состоянии  $Lr(I)$  с электронной конфигурацией  $5f^{14}7s^2$ , т.е. формально с конфигурацией nobелия No.

Идея существования  $Lr(I)$  за счет «релятивистского эффекта и орбитальной стабилизации» была очень популярной в 80-е годы. Однако все попытки идентифицировать одновалентный Lr не нашли своего экспериментального подтверждения. В водной среде использование даже таких сильных восстановителей, как  $Cr^{2+}$  и  $V^{2+}$ , не привело к восстановлению  $Lr(III)$ . Оказалось, что Lr подобен Lu, в растворе он стабилен как  $Lr(III)_{aq}$ . Его энтальпия сублимации ( $\Delta_s H^\circ(Lr) \approx 4$  эВ) близка к значениям  $\Delta_s H^\circ$  для Sc, Y, La, Gd, Lu, Ac и Cm (а не  $\approx 2$  эВ, как в случае  $\Delta_s H^\circ$  для In, Ga, Tl). Приведенные в литературе термодинамические свойства как для аква-ионов, так и для твердых галогенидов, оксидов, сульфидов близки к соответствующим значениям для соединений Cm [20, 27, 38].

Что касается  $f$ - и  $d$ -элементов, очевидно, что долгоживущие и стабильные состояния окисления  $M(I)$ ,  $Ln(I)$  и  $An(I)$  могли бы существовать у элементов, свободные атомы которых имеют один валентный  $s$ -электрон сверх наполовину или полностью заполненных оболочек  $d^5s$ ,  $d^{10}s$  или  $f^7s$ ,  $f^{14}s$ : тогда их однозарядные свободные ионы имели бы инертные стабильные электронные конфигурации: высокоспиновые  $d^5(^6S_{5/2})$ ,  $f^7(^8S_{7/2})$  и низкоспиновые  $d^{10}(^1S_0)$  и  $f^{14}(^1S_0)$ .

Это важное условие существования для  $M(I)$ . При таком условии один  $s$ -электрон участвует в образовании химической связи, а орбитальная стабилизация оставшихся валентных электронов препятствует их дальнейшему участию в образовании связей. Но проблема в том, что в сериях Ln и An нет свободных атомов с электронными конфигурациями  $f^7s$  или  $f^{14}s$  [82-84]. Что касается однозарядных ионов, формально стабилизации долгоживущих СОк:  $An(I)$  могли бы отвечать



Из перечисленных ионов только  $Cr^+$ ,  $Mo^+$  [ $d^5(^6S_{5/2})$ ],  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$  [ $d^{10}(^1S_0)$ ] соответствуют идее орбитальной стабилизации. Электронная конфигура-

ция  $W^+ - d^4s$  ( ${}^6D$ ).  $Sm^+$  и  $Pu^+$  имеют конфигурации основного состояния  $f^6s$ ,  $Tm^+ - f^{13}s$  [82]. Измеренные спектры ионов тяжелых актинидов заканчиваются на  $Es^+$ : все они –  $Bk^+$  ( $5f^97s^1$ ),  $Cf^+$  ( $5f^{10}7s^1$ ),  $Es^+$  ( $5f^{11}7s^1$ ) – имеют один  $7s$  электрон на валентном уровне [82]. Однако для всех атомов  $Ln$  и  $An$  и их ионов  $M^{z+}$ ,  $z = 1, 2, 3$ , теоретическая идентификация нижайших уровней сделана в широко цитируемых работах [83, 84]: все тяжелые ионы  $An$  от  $Bk^+$  до  $Md^+$  имеют основные электронные конфигурации с участием  $7s$ -электрона, включая  $Fm$  ( $f^{12}s$ ) и  $Md$  ( $f^{13}s$ ) [82], в которых наличие одного  $s$ -электрона препятствует образованию стабильных долгоживущих одновалентных состояний.

Но есть еще второе, более жесткое условие для реализации  $COk + 1$  в стабильных долгоживущих соединениях: электронные конфигурации  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$  должны стабилизироваться и в соединениях, а не только в однозарядных катионах. Но этого, как правило, и не происходит, поэтому  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Sm$ ,  $Pu$  и  $Tm$  ни в твердом состоянии, ни в растворах стабильных соединений, имеющих  $COk + 1$ , не образуют. Из перечисленных выше катионов в твердом состоянии существуют  $Cu(I)$ ,  $Ag(I)$  и  $Au(I)$ , а в водном растворе стабилен только  $Ag(I)$ . Атом серебра является исключением в серии  $d$ -элементов: он имеет самую стабильную  $d^{10}$ -оболочку (см. раздел 1.7.2). И даже  $Au(I)$  в водном растворе нестабилен вследствие реакции диспропорционирования  $3Au^I \leftrightarrow Au + Au^{III}$ .

Итак, из элементов  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Sm$ ,  $Pu$ ,  $Tm$ ,  $Md$  остается только атом  $Ag$ , который образует и в водных растворах, и в твердом состоянии стабильные соединения  $Ag(I)$ . И еще  $Md$  [8-10]. В серии работ Н.Б. Михеева с сотрудниками, обобщенных в обзоре [10], было показано, что для стабилизации  $Md(I)$  наиболее подходящими являются водно-этанольные растворы  $NaCl$  и  $KCl$ , содержащие нескольких тысяч атомов  $Md$  и потенциалопределяющие элементы ( $Eu^{2+}/Yb^{2+}$ ). На основе метода сокристаллизации с микроколичеством элемента было доказано существование  $Md(I)$ . Авторы [10] предположили, что  $Md(I)$  является как бы аналогом  $Cu(I)$  и  $Ag(I)$  и отметили, что «менделевий в состоянии окисления  $+1$  должен иметь электронную конфигурацию  $f^{14}d^0s^0$ ». Должен – с этим трудно не согласиться – только с такой конфигурацией  $Md(I)$  может существовать; имеет ли  $Md$  такую конфигурацию – это проблема спектральная.

В то же время Сиборг в [26], а также группа американских ученых – Хьюлит и др. – в работах [78, 79] тоже использовали метод сокристаллизации с целью изучения химии  $Md$  в низших степенях окисления. В своих исследованиях они пришли к выводу, что в [10, 80]  $Md$  не был (и не может быть) восстановлен до  $COk + 1$ , но что он восстанавливается до  $Md(II)$ .

Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов [78, 79] соответствует электронной конфигурации свободного атома  $Md$  ( $5f^{13}7s^2$ ), в которой электроны  $5f$  и  $6d$  не принимают участия в образовании химической связи, а  $Md$  стабилен как  $Md(II)$  с электронной конфигурацией

$5f^{13}(^2F_{7/2})$ , а не как  $Md(I)$  с конфигурацией  $5f^{13}7s^1$ . Экспериментальные результаты [10, 80] отвечают конфигурации атома  $Md(5f^{14}7s^1)$  и стабильности  $COk +1$ . Работы [10, 80] и [26, 78, 79] показывают, что интерпретация результатов метода сокристаллизации может быть неоднозначной: авторы, естественно, придерживаются своей интерпретации, а результаты своих оппонентов считают «неверными, неглубокими, односторонними» [10] или «ошибочными и сомнительными» [26, 78, 79].

С теоретических позиций мы не исключаем, что есть выход из этой сложной ситуации. Во-первых, следовало бы поставить вопрос о времени жизни малостабильной степени окисления  $Md(I)$ , как это делается в работах [13-18]. Во-вторых, следует учесть, что в химии низших состояний окисления  $Ag$ , с которой авторы [10] сравнивают  $Md$ , идентификация валентности тоже не столь уж и очевидна из-за реакций диспропорционирования, даже в кристаллических соединениях. Достаточно упомянуть, что в кристаллическом соединении  $AgO$  долгое время считалось, что серебро находится в  $COk II$ , но позже [81, 85] было доказано, что в кристалле образуется зарядово-упорядоченное состояние  $\dots Ag^I-Ag^{III}-Ag^I-Ag^{III}\dots$  с чередующимися  $COk I$  и  $III$  и средней степенью окисления  $II$ .

Применима ли идея реакций диспропорционирования к химии менделевия в растворах, например,  $2Md(I) \rightarrow Md(II) + Md$ , и можно ли изучать такие реакции для микроколичеств, - этот вопрос не ставился, а его решение - экспериментальное или теоретическое - могло бы примирить две противоречивые точки зрения, что было бы действительно естественным. Нам представляется, что важным шагом на пути решения этой проблемы является экспериментальное определение потенциалов  $E^\circ(Md^I/Md^{II})$ .

Таким образом, в условиях столь разных мнений [8-10] и [26, 78, 79] вопрос об окончательном существовании  $Md(I)$  нельзя считать решенным. Что касается других элементов в серии  $An$  в  $COk +1$ , существование  $Lr(I)$  отвергли экспериментаторы. Японскими исследователями высказывалась гипотеза, подтвержденная, как они утверждают, экспериментально [81], что  $Ac^{3+}$  в краун-эфире может быть восстановлен до  $Ac(I)$ . Наконец, авторы [10] не исключают возможности восстановить  $Fm$  до  $COk +1$ . Теоретически существование стабильных  $Ac(I)$  или  $Fm(I)$  трудно объяснить. Нобелевский лауреат Г. Сиборг [26] назвал существование  $An(I)$  в растворах вообще «маловероятным».

### *1.5.3. Стабильность лантанидов и актинидов в состоянии окисления $M(II)$*

Работы ИФХЭ РАН [8-10] были направлены на изучение фундаментальных свойств  $Ln$  и  $An$  в низших состояниях окисления в растворах и конденсированном состоянии на основе метода сокристаллизации. Мы начнем этот параграф, цитируя обзор [9], в котором Н.Б. Михеев демонстрирует феноменальные достижения в области химии  $Ln(II)$  и  $An(II)$ : «Кроме  $Sm$ ,

Eu, Yb к концу 80-х гг. прошлого века были получены в двухвалентном состоянии многие лантаниды и актиниды:

La, Ce, Pm, Gd, Tb, Er, Th, Pa, U, Np, Pu, Bk, Cf, Es, Fm

и определены стандартные потенциалы пар (Н. Б. Михеев и др.)». Среди других достижений в [9] отмечены работы Корбетта с сотрудниками [67-69] по получению Ln(II) (Ln = Pr, Nd, Dy, Ho, Tm) в 1959-1975 гг. В [9] Н.Б. Михеев и др. сформулировали теоретическую основу стабильности всех Ln и An: «Причину стабилизации низших состояний окисления этих элементов можно объяснить участием d-AO в химической связи».

### 1.5.3.1. Стандартные потенциалы $E^\circ(\text{An(III)/An(II)})$ и $E^\circ(\text{Ln(III)/Ln(II)})$

Стандартные потенциалы  $E^\circ(\text{An(III)/An(II)})$  и  $E^\circ(\text{Ln(III)/Ln(II)})$ , являющиеся основным критерием стабильности СОк II, измерялись, оценивались и изучались во многих работах [8-10, 26, 27, 86-99]. Возникли фундаментальные противоречия между результатами [8-10, 93, 94], с одной стороны, и [86-92] с другой. В [8-10, 93, 94] было показано, что результаты, полученные в рамках метода сокристаллизации, могут быть использованы в химии водных растворов для определения стандартных потенциалов пар  $E^\circ(\text{M(III)/M(II)})$ . Таким образом, из коэффициентов сокристаллизации были определены потенциалы пар III/II, которые являются мерой устойчивости двухвалентного состояния в водных растворах [8, 10, 93, 94]. Отмечается, что потенциал -3В достигается в присутствии наиболее сильного восстановителя – лития – и получить более отрицательный потенциал в конденсированной фазе нельзя [8-10]. Американские ученые [26, 27, 86-91] (табл. 1.2 и 1.3) приводят для 10 элементов:

Th, Pa, U, Np, Pu, Cm; La, Ce, Gd, Tb, Er

существенно более отрицательные значения потенциалов III/II, чем -3 В, откуда следует, что получить их соединения в конденсированном состоянии в СОк +2 нельзя. При изучении устойчивости  $\text{Ln}^{2+}_{\text{aq}}$  и  $\text{An}^{2+}_{\text{aq}}$  они использовали спектральные методы – измерение энергий переходов  $E(4f^i \rightarrow 4f^{i-1}6d)$  в примесных кристаллах, а также энергии с переносом заряда в галогенидных комплексах лантанидов,  $E_{\text{ct}}(\text{L} \rightarrow \text{Ln}^{3+})$  [86, 87]; импульсный радиолиз в водных растворах [51, 54, 88]; теоретические методы [86, 87]; метод фазовых диаграмм, электрохимический метод [92, 95].

В работе [8] было показано, что все стандартные потенциалы  $E^\circ(\text{An(III)/An(II)})$  и  $E^\circ(\text{An(III)/Ln(II)})$  (первые строки в табл. 1.2 и 1.3) оказались более положительными, чем -3В. Для дальних актинидов:

Cf, Es, Fm, Md, No,

потенциалы  $E^\circ(\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}})$ , приведенные в [8], совпадают с потенциалами, приведенными раньше в [86, 87], с точностью  $\pm 0.2$  В. Это прекрасное совпадение, если учесть, что авторы [8] дают  $E^\circ(\text{Pu(III)/Pu(II)}) = -2.59$  В, а позже в [9, 10] -2.79 В, т.е. как раз с разницей 0.2 В. Что касается других актинидов, разница между [8-10] и [86, 87] перекрывает все возможные эксперимен-

тальные погрешности. Для легких актинидов – Th, Pa, U, Np – эта разница составляет  $\approx 2$  В, для Cm – 1.6 В, для Pu – 0.9 В!

С одной стороны, учитывая пристальное внимание ученых к U, Np, Pu, имеющих важное значение в ядерной технологии, такой “крутой” поворот в редокс-химии этих элементов не мог быть оставлен без комментариев [26, 27, 97-99]. С другой стороны, так как в [8-10] для всех лантанидов и актинидов потенциалы  $E^\circ(\text{III/II})$  получены более положительные, чем -3 В, был сделан важнейший вывод, что все они могут быть стабильны в конденсированном состоянии в СОк 2. И в работах [8-10], и в [86, 87] для элементов (А)

**А** = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb; Am, Cf, Es, Fm, Md, No

потенциалы  $E^\circ(\text{III/II}) > -3$  В, т.е. стабильные соединения со СОк II в конденсированном состоянии для этих 12 элементов могли бы существовать.

Что касается других 11 элементов (**В**):

**В** = Th, Pa, U, Np, Pu, Cm; La, Ce, Gd, Tb, Er, Lu

на сегодняшний день возникла парадоксальная ситуация: согласно  $E^\circ(\text{III/II})$  [51, 54, 86-92] их двухвалентные соединения в конденсированном состоянии не должны существовать, а согласно потенциалам, приведенным в [8-10], их авторы заявляют, что они их получили на основе метода сокристаллизации.

Американские ученые аргументируют свою позицию следующим образом. При электрохимическом изучении ионов плутония в расплавленных солях Pu-PuCl<sub>3</sub> ионы Pu(II) не обнаружены [89]. Недавние электрохимические работы американских [90, 91] и японских ученых [92] по изучению стабильности An(II) в неводных растворителях, включающих расплавленные соли, не подтвердили существование Np(II), Pu(II) и Am(II).

В монографии [26] Л. Морсс отмечает: *«Если стандартные потенциалы урана  $E^\circ(\text{U(III)/U(II)}) = -2.54$  В и плутония  $E^\circ(\text{Pu(III)/Pu(II)}) = -2.59$  В, измеренные в [93, 94] при макроконцентрациях, были бы правильными, тогда изучение фазовых диаграмм и электрохимии в расплавленных солях должны были бы подтвердить существование ионов Pu(II) и U(II). Они их не подтвердили».*

Авторы [8-10] аргументируют свою позицию экспериментальными доказательствами существования An(II) и Ln(II), полученными методом сокристаллизации, и их стабильностью, обусловленной более положительными потенциалами, чем -3В, полученными опять же на основе метода сокристаллизации. В то же время есть и другая точка зрения [26, стр. 269]: *«модель сокристаллизации нельзя применять к водным растворам и потенциалы пар  $E^\circ(\text{M(III)/M(II)})$  из [93, 94] мы не цитируем».*

### 1.5.3.2. Роль 5d- и 6d-электронов в стабилизации Ln(II), An(II)

Мы не комментируем причины разногласий между экспериментальными результатами [26, 27, 86-92] и [8-10, 93, 94], а затронем лишь теоретиче-

ские аспекты проблемы, поскольку идея стабилизации  $\text{Ln(II)}$  и  $\text{An(II)}$  в конденсированном состоянии основана на двух принципах, второй из которых является квантово-химическим:

1. Более положительные значения потенциалов пар III/II, чем  $-3\text{В}$  [8-10].
2. Участие АО  $5d(\text{Ln})$  и  $6d(\text{An})$  в химических связях, которое приводит к стабилизации  $\text{Ln(II)}$ ,  $\text{An(II)}$  за счет расщепления  $d$ -уровней  $\Delta$  кристаллическим полем лигандов [8-10, 95]. По поводу второго принципа, касающегося величины  $\Delta$  и энергии стабилизации  $D$ , мы выскажем свое мнение. Теоретические значения потенциалов  $E^\circ(\text{An(III)/An(II)})$  приводятся в последних строках таблиц 1.2, 1.3 [97-99].

Свободные ионы  $\text{An}^{2+}$  можно подразделить на три группы:

1. ионы с электронной конфигурацией  $f^0$ : Am, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, и большой энергией возбуждения  $\Delta E_{fd}$  в конфигурацию  $f^{0+1}d$ ;
2. ионы с конфигурацией  $f^0$  и небольшими  $\Delta E_{fd} < 1.2$  эВ: Pa, Np, Pu;
3. ионы с квазивырожденными конфигурациями  $f^{0+1}d$  и  $f^0$ , когда  $\Delta E_{fd} \approx 0$ : Ac, Th, U, Cm, Lr.

Аква-ионы элементов, относящихся ко второй и третьей группам, имеют слабосвязанный  $d$ -электрон и легко переходят в трехвалентное состояние:  $\text{M}^{\text{II}}_{\text{aq}} = \text{M}^{\text{III}}_{\text{aq}} + e$ . Предполагается, что за счет  $\Delta$  - расщепления  $d$ -уровня полем лигандов аква-ионы  $\text{M}^{2+}_{\text{aq}}$  могли бы быть стабилизированы - такова идея [8-10], сформулированная в [95]. Величина этой стабилизации  $D$  для  $\text{M}^{2+}_{\text{aq}}$ , имеющих КЧ 6, равна  $D = 2/5\Delta$ . Уравнение для потенциала  $E^\circ(3/2)$  с учетом стабилизации электронной конфигурации в свободном ионе  $\Delta E_{fd}$  и в поле лигандов  $D$  запишется [97-99]:

$$E^\circ(3/2, f^0d) = E^\circ(3/2, f^{0+1}) + D \pm \Delta E_{fd}$$

Из экспериментальных данных по энергиям ( $d-d$ )-переходов [100] следует, что для  $\text{An}^{2+}$  максимальные значения  $\Delta(6d) \approx 2.7$  эВ, тогда как в [9, 96] используется  $\Delta(6d) \approx 6.3$  эВ! Тем самым увеличивается энергия стабилизации  $d$ -электрона кристаллическим полем  $D$  на  $1.4 \pm 0.3$  эВ. Например, вычисленный в [96] для Th потенциал  $E^\circ(\text{III/II}) = -2.8$  В более положительный по сравнению с оцененным в [97]  $E^\circ(\text{III/II}) = -4.3$  В. То же самое относится к Pa, U, Np, Pu, хотя потенциалы  $E^\circ(\text{III/II})$  для La, Ce, Gd, Tb, Er в [86, 87, 96-99] качественно совпадают в том плане, что они более отрицательны, чем  $-3$  В, т.е. их двухвалентные соединения нельзя получить в конденсированном состоянии.

Итак, чтобы стабилизировать СОк II для соединений II элементов из группы В, участия  $d$ -электронов в химических связях явно недостаточно. Возможно, существуют какие-то другие силы, которые могли бы быть ответственны за эффект стабилизации. Мы попытаемся выяснить их природу, опираясь на обширный экспериментальный материал в области спектроскопии [101-104].

Таблица 1.2.

Стандартные потенциалы пар  $-E^{\circ}(An(III)/An(II))$ , В

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
[8.91-92]		2.85	2.55	2.6	2.83	2.59÷ 2.79	2.28	2.78	2.52	1.63	1.45	1.18	0.15	-1.45
[85]	4.9	4.9	4.7	4.7	4.7	3.5	2.3	4.4	2.8	1.6	1.3	1.1	0	-1.3
[94]	3.3	2.8	2.6	2.9	2.9	2.9	2.4	3.3	2.8	1.6	1.3	1.1	0.2	-1.3
[95]	4.9	4.3	4.2	4.2	4.1	4.0		3.8						

Таблица 1.3.

Стандартные потенциалы пар  $-E^{\circ}(Ln(III)/Ln(II))$ , В

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
[92-93]	2.94	2.92	2.84	2.62	2.44	1.50	0.34	2.85	2.83	2.56	2.79	2.87	2.22	1.18
[85]	3.1	3.2	2.7	2.6	2.6	1.6	0.3	3.9	3.7	2.6	2.9	3.1	2.3	1.1
[84]	3.8	3.5	3.0	2.8	2.5	1.5	0.35	3.6	3.5	2.6	2.9	3.0	2.1	1.1
[94]	3.8	3.5	3.1	2.8	2.6	1.6	0.3	3.4	3.4	2.7	2.9	3.1	2.3	1.1
[95]	3.2	3.1						3.7	3.8					

## 1.5.3.3. Лантаниды и актиниды в конденсированном состоянии

Нестабильные СОк элементов в растворах, например, Am(II), становятся стабильными в твердом состоянии. Коллективные, кооперативные взаимодействия в кристаллах, включающие сильное кулоновское поле и электронно-колебательные взаимодействия - т.е. силы, которые существуют в кристаллах – могли бы стабилизировать элементы в экстремальных СОк. В кристаллах наблюдается высшая степень пространственного порядка. Ансамбль бесконечно большого числа атомов, молекул или ионов упаковывается в регулярные ряды и плоскости, что обуславливает кооперативное взаимодействие по всему объему и высокую энергию кристаллической решетки. В кристаллах можно заменить один атом на другой почти без всякого искажения решетки [95, 101-104]. Такие силы могли бы стабилизировать экстремальные степени окисления в гостевых матрицах или при сокристаллизации. Полагая, что если и можно стабилизировать СОк 2 для лантанидов и актинидов из группы **В** в конденсированном состоянии, то наилучшие условия для этого осуществляются в матрицах.

*Лантаниды и актиниды в гостевых матрицах.* В гостевых матрицах Ln и An могут стабилизироваться независимо от валентности катиона решетки и внедряемого катиона, например,  $U^{2+}$ ,  $U^{3+}$  и  $U^{4+}$  в решетке  $CaF_2$  [104]. Эти эксперименты показывают, что решетка “улавливает” локальные изменения, т. е. при замене иона  $Ca^{2+}$  на  $U^{3+}$  и  $U^{4+}$  последние, имея более высокую степень окисления, вызывают вокруг себя появление экранирующего

заряда, который стабилизирует внедренные катионы, тем самым изменяя кулоновское поле всей решетки. Эти эффекты широко изучались в физике твердого тела. Мощный толчок это направление получило благодаря развитию лазерной спектроскопии на основе  $\text{Ln}^{2+}$  [102], так что не случайно, что начиная с 60-х годов свойства  $\text{Ln(II)}$ , внедренных в гостевые матрицы, и их стабильность интенсивно изучаются [101-104]. Хотя в ранней литературе [101] и было заявлено, что почти все  $\text{Ln(II)}$



были получены путем  $\gamma$ -облучения кристалла  $\text{CaF}_2$ , содержащего ионы  $\text{Ln(III)}$  [101], и их СОк была идентифицирована спектральным методом, однако и тогда не было уверенности, что  $\text{La, Ce, Gd, Tb}$  из группы **B** были восстановлены до СОк 2. Кроме того, еще в ранней литературе прозвучали пессимистические нотки, что в решетках  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) лишь часть ионов  $\text{Ln(III)}$  восстанавливаются до  $\text{Ln(II)}$  и, будучи нестабильными, они вновь окисляются до  $\text{Ln(III)}$ . В результате вместе с полосами  $\text{Ln(II)}$  в спектрах наблюдаются и полосы ионов  $\text{Ln(III)}$ : переходы f-d-типа, а также полосы с переносом заряда  $\pi\text{f}$ - и  $\pi\text{d}$ -типа, так что идентификация СОк в матрицах не является надежной.

Широкое применение находят лазерные ионы  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$  и  $\text{Tm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{MF}_2$ . Энергетические переходы  $4\text{f}^n \rightarrow 4\text{f}^{n-1}5\text{d}$  в них дают интенсивные широкие полосы поглощения для оптической накачки. Эти экспериментальные результаты показывают, что во всех трех катионах 5d-электроны не участвуют в стабилизации СОк 2, а 5d-зоны лежат выше основного состояния  ${}^7\text{F}_0$  ( $\text{Sm}^{2+}$ ),  ${}^5\text{I}_8$  ( $\text{Dy}^{2+}$ ),  ${}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Tm}^{2+}$ ) [102] в противоречии с выводом [8-10, 95] об определяющей роли 5d-орбит в стабилизации  $\text{Ln(II)}$ .

Практическое применение  $\text{Ln}^{2+}:\text{MF}_2$  в качестве лазеров зависит от стабильности  $\text{Ln(II)}$  в гостевых матрицах. При тщательном изучении лазерных свойств  $\text{Ln(II)}$  в матрицах и “старения этих материалов” установлено [102], что *«только  $\text{Eu(II)}$  и  $\text{Yb(II)}$  остаются стабильными во многих материалах, в меньшей степени  $\text{Sm(II)}$  и  $\text{Tm(II)}$ »*, т.е. 4 элемента из группы **A**. Далее в [102] отмечается: *«Все остальные ионы  $\text{Ln(II)}$ , которые получают путем  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -облучения гостевых кристаллов, содержащих соответствующие ионы  $\text{Ln(III)}$ , или путем диффузии металлов, электролиза, фотохимических реакций, часто нестабильны по отношению к температурным и фотохимическим эффектам и окисляются до исходных ионов  $\text{Ln(III)}$ »*.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные подтверждают стабильность только



в матрице  $\text{CaF}_2$ , что неудивительно, т.к. этот вывод [102] находится в полном согласии с их стабильностью в водных растворах и потенциалами пар  $\text{E}^\circ(\text{Ln(III)}/\text{Ln(II)})$  для этих элементов [87]. Упомянутые нами выше силы кристаллической решетки стабилизируют



однако практическое применение Ln(II) в матрицах в качестве лазеров ставит проблему изучения их времени жизни  $\tau$ , поскольку поздние работы [102, 103] показали, что в матрицах они термодинамически нестабильны.

**Галогенидные соединения лантанидов и актинидов.** Оптимистические прогнозы ранних работ 60-х гг. прошлого века [95, 101] создавали уверенность, что если все Ln(II) могут быть стабилизированы в матрицах MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba), то в конденсированном состоянии можно получить все соединения LnX<sub>2</sub>, AnX<sub>2</sub>, X = Cl, Br, I, или монооксиды LnO, AnO для элементов обеих групп А и В. Действительно, еще Корбетт [69] зарегистрировал существование диодидов не только в расплаве, но и выделил твердые фазы многих восстановленных диодидов. Мы суммируем эти результаты из [69] в табл. 1.4, из которой следует, что твердые фазы LnI<sub>2</sub> (M = Tb, Ho, Er) и YI<sub>2</sub> в [69] не получены.

После 80-х гг. произошло резкое смещение в сторону синтеза кристаллических соединений лантанидов в низших степенях окисления и более достоверного уровня идентификации СОк в синтезируемых соединениях [105-109]. Так, в [106] включены обзорные работы ведущих специалистов в этой области: Морсса, Мейера, Корбетта, Шлейда и др. В них степень окисления лантанидов и актинидов идентифицируется на основе различных физико-химических методов: рентгеноструктурного анализа, нейтронной дифракции, мессбауэровской спектроскопии, фазового анализа, динамики изменения валентности под давлением, магнетохимии и др. Это привело к пересмотру выводов Корбетта о степени окисления для соединений Nd, Dy, Tm (в табл. 1.4 они отмечены вопросительным знаком).

Здесь мы рассматриваем только конденсированные соединения, СОк в которых доказана на основе современных физико-химических методов. Среди лантанидных соединений многие обладают проводимостью (металлической или полупроводниковой). Г. Мейер и Х. Мейер [109] предлагают для металлических галогенидов, например, LnI<sub>2</sub>, ввести два понятия: степень окисления СОк 2, а валентность V=3, поскольку два электрона участвуют в образовании связей, а один электрон делокализуется в зону про-

Таблица 1.4.

*Восстановленные системы металлических диодидов, состав I/M. СОк из [77] (-) твердая фаза не получена; \* - фазовые диаграммы не изучены; \*\* - оценки; ? - более поздние выводы из [105-113]*

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
I/M	2.15	-	2	2	2	1.95	2.0**	2.0*	2.0*	2	-	2?	-	-	2*	2*	-
СОк	3	-	3	3	3	2?	2**	2	2	3	-	2?	-	-	2?	2	-

водимости. Однако для этого класса соединений более привычно старое написание Корбетта  $\text{LnI}_2(e^-)$  [67], которое удерживается в литературе уже более 40 лет, т.к. оно показывает общее число электронов, которое использует атом для образования локализованных связей и зоны проводимости, т.е. СОк металла.

В ранней литературе [70] при изучении взаимодействия расплавленных тригалогенидов  $\text{LnX}_3$  с металлом  $\text{Ln}$  отмечалось существование многих  $\text{LnX}_2$ , однако синтезировать в кристаллическом состоянии  $\text{LnX}_2$  (без примеси  $\text{LnX}_3$ ), а затем установить, что  $\text{LnX}_2$  является диэлектриком и что  $\text{Ln}$  в  $\text{LnX}_2$  имеет СОк +2, удалось для немногих соединений. К соединениям  $\text{LnI}_2(e^-)$ , в которых СОк +3 для лантанидов  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Gd}$  [75-77], добавился  $\text{NdI}_2$  [107, 111], который в [69] был обозначен, как солеподобное соединение  $\text{Nd(II)I}_2$ . Позже в [111] было найдено три кристаллических модификации этого соединения: одна модификация изоструктурна  $\text{SrBr}_2$ , возможно, это солеподобное соединение. Две других изоструктурны с  $\text{TiCu}_2$  и  $\text{CaF}_2$ , обладают металлической и полупроводниковой проводимостью и имеют формулу  $\text{NdI}_2(e^-)$ . В [112] высказывалось предположение, не подкрепленное рентгеноструктурными исследованиями, что  $\text{TmI}_2$  – диэлектрик, т.е.  $\text{Tm}$  в  $\text{TmI}_2$  имеет СОк 2. Однако вопрос еще не решен. В [69]  $\text{DyI}_2$  был отнесен к солеподобному соединению  $\text{Dy(II)I}_2$ , но Морсс и Спенс [113] не получили  $\text{DyI}_2$ : массовый анализ показал в полученном образце 94.5%  $\text{DyI}_2$  и 4.7%  $\text{DyI}_3$ , т.е. это частично окисленный  $\text{DyI}_{2+x}$ . Учитывая ранние результаты [67-71], суммируя [105-113] – изучение структурных свойств (тип кристаллической решетки, ее размеры и расстояния  $R_{\text{Ln-I}}$ ) и проводимости, отметим, что соединения  $\text{LnI}_2$  ( $\text{La, Ce, Pr, Nd, Gd}$ ) имеют формулу  $\text{LnI}_2(e^-)$  и СОк лантанида 3, а не 2. Из дибромидов изучено соединение  $\text{LaBr}_2$  [114]. На основе измеренного расстояния  $R_{\text{La-Br}} = 3.07 \text{ \AA}$  в соединении  $\text{LaBr}_2$  оно было тоже отнесено к классу соединений  $\text{LnBr}_2(e^-)$ . Согласно [107, 108], соединение  $\text{PrCl}_2$  вероятнее всего обладает металлической проводимостью, так что  $\text{Pr}$  в этом соединении тоже не имеет СОк 2. Попытки получить  $\text{NdCl}_2$  (без примеси  $\text{NdCl}_3$ ) оказались безуспешными [107].

Синтезированы и исследованы многочисленные восстановленные соединения  $\text{LnX}_{2+x}$  и др.: в этих соединениях ионы  $\text{Ln(II)}$  и  $\text{Ln(III)}$  распределяются статистически, или могут быть упорядочены или имеют металлическую проводимость, или, наконец, имеют смешанную валентность с определенным временем жизни  $\tau_{\text{Ln(II)}}$ ,  $\tau_{\text{Ln(III)}}$ . В этих соединениях ионы  $\text{Ln(II)}$  частично окислены. Такие соединения здесь не рассматриваются. Отметим, однако, что даже при небольших значениях “x” в  $\text{MX}_{2+x}$  такие смешанно-валентные соединения становятся стабильными в конденсированном состоянии. Поэтому Корбетт [67-69] призывал к исключительной скрупулезности при идентификации СОк, используя совокупность методов.

Таким образом, при использовании современных методов идентификации СОк – рентгеноструктурного анализа, нейтронной диффракции,

магнетохимии, мессбауэровской спектроскопии, изучения проводимости, фазового анализа – твердо установлено существование стабильных дигалогенидных кристаллических соединений  $\text{LnX}_2$ , в которых лантаниды имеют СОк 2, а не  $2+x$ , только для лантанидов из группы С,



имеющих потенциалы пар  $E^\circ(\text{III/II})$  в интервале  $-0.3 \text{ В (Eu)} > E^\circ(\text{III/II}) > -2.3 \text{ В (Tm)}$ . Такой же вывод был сделан из изучения лантанидов в гостевых матрицах [102]. Для элементов с более низкими потенциалами  $E^\circ(\text{III/II}) = -2.6 \div -2.9 \text{ В}$ , полученные дигалогенидные соединения отнесены либо к классу  $\text{LnX}_2(e^-)$ , т.е. лантанидов со СОк 3, либо к классу частично окисленных лантанидов  $\text{LnX}_{2+x}$ , либо в твердом состоянии их так до сих пор не удалось синтезировать ( $\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Lu}$ ) [105-114].

Что касается актинидов, рентгеноструктурные исследования сделаны для некоторых галогенидов  $\text{Am}$  и  $\text{Cf}$  [115]. Установлено, что  $\text{AmBr}_2$  изоструктурен с  $\text{EuBr}_2$ ;  $\text{AmCl}_2$  имеет орторомбическую форму  $\text{PbCl}_2$ ;  $\text{CfBr}_2$  изоструктурен с тетрагональной формой  $\text{SrBr}_2$ , а  $\text{CfI}_2$  – либо с гексагональной формой  $\text{CdI}_2$ , либо с ромбоэдрической  $\text{CdCl}_2$ , тогда как  $\text{CfCl}_2$  имеет либо орторомбическую форму  $\text{PbCl}_2$ , либо тетрагональную –  $\text{SrBr}_2$ . Однако по аналогии с лантанидами существование смешанно-валентных галоидных соединений зарегистрировано даже для калифорния –  $\text{CfX}_{2.20-2.16}$ . Методом ЭПР установлено, что  $\text{Es}^{2+}$  стабилен в гостевых матрицах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [116].

**Монооксиды.** Как уже упоминалось выше, в газообразном состоянии существуют все монооксиды  $\text{LnO}$  при высоких температурах, но их конденсация не приводит к соединениям того же состава. Только  $\text{EuO}$  и  $\text{YbO}$  могут быть приготовлены как стабильные фазы при обычных давлениях, но они являются полупроводниками.  $\text{NdO}$  и  $\text{SmO}$  обладают металлической проводимостью [76]. Однако при экстремальных условиях ( $\text{Ln} + \text{Ln}_2\text{O}_3$  под высоким давлением) могут быть приготовлены монооксиды  $\text{LnO}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ), но тоже не с СОк 2. Так, изучение степени окисления церия показало, что СОк церия в  $\text{CeO}$  меняется от 3.0 до 3.26 в зависимости от давления [76].

Среди актинидов, в изолированной конденсированной фазе получен только монооксид  $\text{AmO}$ . Существование чистой фазы  $\text{ThO}$ ,  $\text{PaO}$ ,  $\text{UO}$ ,  $\text{NpO}$ ,  $\text{PuO}$ ,  $\text{CmO}$ ,  $\text{BkO}$ ,  $\text{CfO}$  не установлено и считается маловероятным, однако на поверхности металлов, т.е. в частично окисленном состоянии, их существование не исключается, хотя и не доказано [76].

Таким образом, упомянутые выше методы идентификации степеней окисления не подтверждают, что для всей серии  $\text{An}$  или  $\text{Ln}$  в конденсированном состоянии существуют дигалогениды (или монооксиды), в которых лантаниды и актиниды имеют СОк 2, т.е. не содержат электронов в зоне проводимости. Существование таких соединений установлено для четырех элементов в лантанидной и трех – в актинидной сериях:

$$D = \text{Sm, Eu, Tm, Yb; Am, Cf, Es} \quad (1.1)$$

К ним, несомненно, могли бы быть добавлены соединения Fm, Md, No, которые не изучались современными методами исследования. Что же касается остальных, рассмотренный экспериментальный материал [105-116] показывает, что синтезировать стабильные долгоживущие кристаллические соединения перечисленных элементов

$\text{Ln(II)} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Lu}$ ;  $\text{An(II)} = \text{Th, Pa, U, Np, Pu, Bk}$  со степенью окисления 2 (без примеси Ln(III) или An(III) и не имеющие проводящих электронов) бесперспективно.

В заключение отметим два принципиально разных подхода к “открытию” новых СОк: в работах [1-6, 26, 27, 105-115] необходимым условием для такого открытия считается синтез нового соединения, в котором экстремальная СОк доказана современными физико-химическими методами – структурными, спектральными, магнетохимическими, т.е. принцип простой – нет соединения, нет новой степени окисления.

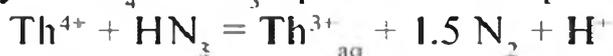
Мы показали, что в рамках такого подхода все ранние американские работы [67-70, 101] по изучению Ln(II) и An(II) были пересмотрены в более поздних американских же работах. Такой же критерий в [26, 27] был применен и к оценке выводов по открытию Ln(II) и An(II), сделанных в [8-10, 80, 93, 94].

Авторы [26, 27] считают, и, по-видимому, не без основания, что:

- один метод сокристаллизации нельзя рассматривать достаточным для утверждения, что перечисленные в 5.16 Ln(II) и An(II) [8-10, 80, 93, 94] открыты;
- метод сокристаллизации нельзя применять к водным растворам и определению потенциалов пар  $E^\circ (\text{M(III)}/\text{M(II)})$ ;
- метод сокристаллизации не позволяет получить индивидуальное твердое соединение, измерить спектры, магнетизм, проводимость, выполнить структурные исследования и идентифицировать новую СОк. Мы заканчиваем эту часть на оптимистической ноте, надеясь, что когда-нибудь, наконец, затянувшаяся дискуссия получит позитивное развитие.

### *1.6. По поводу существования Th(III) в водных растворах*

Английскими учеными в работе [117] заявлено, что в слабокислых растворах реакция между  $\text{ThCl}_4$  и  $\text{HN}_3$  приводит к образованию  $\text{Th}^{3+}_{\text{aq}}$ :



и высказано предположение, что при восстановлении  $\text{ThCl}_4$  образуется сложный комплекс Th(III), в координационной сфере которого находятся молекулы воды, ионы хлора и молекулы азиды. Были измерены оптические спектры, показывающие поглощение в области 460, 332, 190 и интенсивное поглощение ниже 185 нм, интерпретированные как переходы  $5f \rightarrow 6d$  и переходы с переносом заряда  $\pi \rightarrow 5f$  в комплексе Th(III).

Однако интенсивное поглощение ниже 185 нм должно быть отнесено к переносу заряда в комплексе Th(IV), поскольку в комплексах  $AnCl_6^{2-}$  ( $An = Th, U, Np, Pu$ ) интенсивное поглощение наблюдается в области 160 (Th), 200 (U), 250 (Np), 370 (Pu) нм, тогда как  $f \rightarrow d$  переходы в комплексах Th(III) должны лежать в области 1200-1600 нм, а не 460 нм [118]. В работе [118] показано, что с хорошей вероятностью стандартный потенциал тория меняется в интервале  $-3.4 > E^\circ(4/3) > -3.8$  В, что никак не отвечает стабильности  $Th(III)_{aq}$ .

### *1.7. Атомы и ионы p- и d-элементов в необычных и неустойчивых состояниях окисления*

При изучении экстремальных степеней окисления, например, Ln(II) и An(II), химики не ставили вопрос о времени их жизни, что позже не могло не привести к ревизии многих данных о стабильности Ln(II) = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb и An(II) = Th, Pa, U, Np, Pu, Cm. Другим важным направлением, которое успешно развивалось в ИФХЭ РАН в течение последних трех десятилетий, является изучение закономерностей изменения физико-химических свойств короткоживущих ионов металлов в необычных СОк. К их числу были отнесены ионы металлов, имеющие один валентный s-электрон на внешней атомной орбите и внутреннюю заполненную d-оболочку [13-18, 50].



В серии этих работ, в рамках которой приведены результаты их исследования на основе метода импульсного радиолиза с быстрой оптической регистрацией и методом матричного изолирования в замороженных водных растворах, строго оговаривается время жизни  $\tau_{MI}$  нестабильных СОк. Проанализирован характер зависимостей фундаментальных характеристик атомов и ионов металлов – электронной структуры различных комплексов, энергии полос с переносом заряда, и определены окислительно-восстановительные потенциалы. При такой широте охвата не встает вопрос – существуют или не существуют комплексы таких ионов в растворах – а скорее утверждается мнение, что на промежуточных стадиях реакций, протекающих с участием поливалентных металлов, такие ионы образуются и в той или иной степени управляют окислительно-восстановительными процессами.

#### *1.7.1. Электронные конфигурации $d^1s^1$ в сериях 3d-, 4d- и 5d-элементов: теоретические аспекты*

Свободные атомы d-элементов имеют электронные конфигурации  
 $nd^q$  (Pd);  
 $nd^q(n+1)s^2$  (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni; Zr, Tc, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir);  
 $nd^{q+1}(n+1)s^1$  (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au).

Принципиальный вопрос – какие атомы и ионы 3d, 4d, 5d-элементов, кроме перечисленных в (1.1), могли бы образовывать короткоживущие необычные степени окисления  $M(I)$ . Прежде всего, третья группа элементов с конфигурациями  $nd^{q+1}(n+1)s^1$  представляет интерес в области химии нестабильных экстремальных степеней окисления  $M(I)$ . При переходе от легких к тяжелым элементам  $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$  проявляются сильные оболочечные эффекты, т.к. экранирование валентных электронов увеличивается и они слабее связываются с ядром. Вместе с тем р.э. оказывают влияние на формирование электронных конфигураций и свойства аква-ионов  $M(I)$ . Проиллюстрируем важность этих эффектов на примере двух ионов с конфигурацией  $d^{10}s^1$  Cu и  $Hg^+$ , оптические характеристики которых согласно [119] включают первые, наиболее низколежащие электронные переходы  $d^{10}s^1(^2S)$  и  $d^9s^2(^2D_{5/2}$  и  $^2D_{3/2})$ . Расщепление  $\Delta_{2D}$  двух состояний  $^2D_{5/2}$  и  $^2D_{3/2}$  – это релятивистский спин-орбитальный эффект. Из спектральных данных [119] следует, что  $\Delta_{2D}(Cu) = 0.253$  эВ, но  $\Delta_{2D}(Hg^+) = 1.865$  эВ гораздо больше: это проявление р.э. в “чистом” виде.

Не всегда легко предсказать, какой из эффектов сильнее. Казалось бы, при переходе  $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$  из двух возможных электронных конфигураций –  $nd^q(n+1)s^2$  и  $nd^{q+1}(n+1)s$  – вследствие р.э. должна всегда реализовываться конфигурация  $nd^q(n+1)s^2$  со стабилизированной электронной парой  $s^2$ . Однако эксперимент этого не показывает (табл. 1.5). При переходе от 3d к 4d элементам р.э. усиливается, но у Nb, Mo, Ru, Rh, Ag на стабилизированной релятивистским эффектом 5s-АО только один электрон вместо двух. Видно, что орбитальный эффект, соответствующий электронной конфигурации  $4d^{10}$  атома Pd, по своему энергетическому влиянию превышает р.э. дестабилизации 4d-АО и стабилизации 5s-АО, которая заселена одним электроном. В подгруппах Mn и Cu именно сильные орбитальные эффекты наполовину  $d^5$ - и полностью  $d^{10}$ -заполненных оболочек формируют электронные конфигурации.

При переходе от 3d к 4d-серии р.э. стабилизации s-АО и дестабилизации d-АО проявляются в “чистом” виде, т.к. они не маскируются сильным лантанидным сжатием в серии 5d элементов.

Среди многих причин стабильность степени окисления  $M(I)$  зависит от потенциалов ионизации (ПИ), за которые ответственны ns-АО. Наиболее сильный р.э. проявляется именно для ns-АО, имеющих максимальную плотность на ядре. ПИ должны были бы возрастать в направлении  $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$ , однако они возрастают не для всех 4d-элементов и нерегулярно (табл. 1.5). А релятивистская стабилизация 6s-АО проявляется в значениях ПИ лишь во второй половине 5d-серии. Нерегулярное изменение ПИ вдоль серии обусловлено, по нашему мнению, триадным эффектом, аналогом которого является хорошо изученные тетрадные эффекты для Ln и An. Это орбитальный эффект, обусловленный чередованием квантовых чисел полного орбитального момента в зависимости от заселенности d-АО в элек-

*Электронные конфигурации атомов в d-сериях и потенциалы  
ионизации в эВ [119]*

<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
3d <sup>4</sup> s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s
6.56	6.83	6.74	6.75	7.43	7.86	7.86	7.66	7.72
<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
4d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	4d <sup>4</sup> s	4d <sup>5</sup> 5s	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	4d <sup>7</sup> 5s	4d <sup>8</sup> 5s	4d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup> 5s
6.50	6.95	6.77	7.13	7.28	7.37	7.70	8.32	7.57
<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>
5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>9</sup> s	5d <sup>10</sup> 6s
5.42	6.82	7.88	6.98	7.87	8.70	9.0	9.0	9.22

тронной конфигурации d<sup>9</sup>s<sup>2</sup>. Такой тип периодичности должен проявиться в стабильности M(I).

Эффект лантанидного сжатия и р.э. для 5d-элементов в какой-то степени компенсируются. Это отражается на их электронных конфигурациях и приводит к аналогии между электронной структурой соответствующих пар 3d/5d элементов. Разница в электронных конфигурациях между 3d/5d элементами, с одной стороны, и 4d – с другой, показывает, что имеются сильные оболочечные эффекты, формирующие структуру свободных атомов, которые приводят к вторичной периодичности в d-сериях. Мы рассмотрим этот вопрос более детально для элементов подгруппы меди.

### *1.7.2. О стабильности степени окисления M(I) в серии d-элементов*

Две электронные конфигурации, nd<sup>q</sup>(n+1)s<sup>2</sup> и nd<sup>q+1</sup>(n+1)s, являются определяющими для переходных d-элементов при стабилизации короткоживущих степеней окисления M(I). При рассмотрении устойчивости M(I), кроме влияния окружения в растворе или в твердом состоянии, следует принять во внимание два других фактора – электронную структуру основного и возбужденного состояний, как свободных атомов M, так и их ионов M<sup>+</sup>, которые должны оказывать влияние на стабильность M(I), и, по-видимому, на их время жизни τ<sub>M<sup>+</sup></sub>. Разница в энергиях перехода между электронными конфигурациями атомов зависит от знака ΔE(ds):

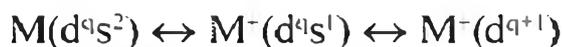
$$\Delta E(ds) = E\{d^q s^2\} - E\{d^{q+1} s\}$$

Если ΔE(ds) > 0, то основное состояние nd<sup>q</sup>(n+1)s<sup>2</sup>, а если ΔE(ds) < 0, то nd<sup>q+1</sup>(n+1)s. Чем более отрицательна величина ΔE(ds), тем стабильнее степень окисления M(I). Из экспериментальных спектральных данных для свободных атомов [119] мы оценили разницу ΔE(ds) в энергиях перехода между двумя основными конфигурациями, используя их центры тяжести (табл. 1.6). Прослеживаются несколько ярко выраженных эффектов и тен-

дений для характеристики степеней окисления M(I) с участием одного s-электрона в водных растворах. Очевидно, что для свободных атомов с конфигурацией  $nd^{q+1}(n+1)s^1$  Cr, Cu; Nb, Mo, Ru, Rh, Ag; Pt, Au, чем выше по энергии электронная конфигурация  $nd^q(n+1)s^2$ , тем стабильнее степень окисления M(I), а чем ниже – M(II). Таким образом, в соответствии с  $\Delta E(ds)$  тенденция в изменении стабильности степени окисления M(I) (а возможно, и  $\tau_{M(I)}$ ) записывается:



Однозарядные ионы  $M^+$  для перечисленных элементов имеют электронную конфигурацию  $nd^{q+1}$ , стабилизирующую степень окисления M(I). К этим элементам можно было бы добавить V, Co, Ni. Их атомы имеют конфигурации V ( $d^3s^2$ ), Co ( $d^7s^2$ ), Ni ( $d^8s^2$ ), а ионы  $V^+$  ( $d^4$ ),  $Co^+$  ( $d^8$ ),  $Ni^+$  ( $d^9$ ) согласно спектральным данным [119] перестраивают свою электронную конфигурацию, соответствующую более стабильной степени окисления M(I):



По этой причине к девяти вышеперечисленным элементам добавим V, Co, Ni,



Мы исходим из простой идеи: наличие одного неспаренного s-электрона приводит к высокой реакционной способности атома или иона, а стабильность степени окисления M(I) тем больше, чем больше разница в энергиях s- и d-АО.

Аномально высокая разница  $|\Delta E(ds)| = 3.97$  эВ для атома серебра приводит к аномально высокой стабилизации 4d-АО серебра. Что касается Au, то значение  $|\Delta E(ds)|$  примерно такое же, как для других элементов (Rh, Mo, Cu).

Таблица 1.6.

Спектральные данные, соответствующие разнице в энергиях перехода (эВ) для двух основных электронных конфигураций

$\Delta E(ds) = E\{nd^q(n+1)s^2\} - E\{nd^{q+1}(n+1)s\}$							
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$d^3s$ ( $^4F$ )	$d^4s$ ( $^6D$ )	$d^4s^2$ ( $^5D$ )	$d^6s$ ( $^6D$ )	$d^7s$ ( $^5F$ )	$d^8s$ ( $^4F$ )	$d^9s$ ( $^3D$ )	$d^9s^2$ ( $^2D$ )
0.833	0.258	-1.003	2.144	0.924	0.515	0.09	-1.409
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$d^3s$ ( $^4F$ )	$d^3s^2$ ( $^4F$ )	$d^4s^2$ ( $^5D$ )	$d^6s$ ( $^6D$ )	$d^6s$ ( $^3D$ )	$d^7s^2$ ( $^4F$ )	$d^9s^2$ ( $^2D$ )	$d^9s^2$ ( $^3D$ )
0.677	-0.263	-1.467	0.388	-1.038	-1.815	-2.427	-3.971
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
$d^3s$ ( $^4F$ )	$d^4s$ ( $^6D$ )	$d^5s$ ( $^7S$ )	$d^6s$ ( $^6D$ )	$d^7s$ ( $^5F$ )	$d^8s$ ( $^4F$ )	$d^8s^2$ ( $^3D$ )	$d^9s^2$ ( $^2D$ )
2.87	1.48	0.366	1.76	1.08	0.849	-0.102	-1.744

Из всех 24 переходных d-элементов всех трех серий от Ti до Cu, от Zr до Pd и от Hf до Pt только атом серебра имеет такую большую разницу энергий между двумя электронными конфигурациями  $d^{q+1}(n+1)s$  и  $nd^q(n+1)s^2$ , что отражается на свойствах соединений Ag(I).

В подгруппе меди первые ПИ меняются в последовательности:  $Cu > Ag < Au$ , а вторые -  $Cu (20.3) < Ag (22.0) > Au (20.1)$  (в эВ). Поскольку все однозарядные атомы имеют одну и ту же электронную конфигурацию  $d^{10}(1S)$ , то вторые потенциалы ионизации являются количественным критерием орбитального эффекта для  $d^{10}$ -оболочки. Мы полагаем, что нерегулярное изменение энергий диссоциации  $D_0$  многих газообразных молекул:  $MCl$ ,  $MBr$ ,  $MO$ ,  $MS$  и других с минимумом на соединениях серебра, связано в значительной степени с аномально высокой стабилизацией конфигурации  $d^{10}$ , которую трудно разрушить, чтобы заставить участвовать в образовании химических связей и тем самым увеличить  $D_0$  (ккал/моль):  $MCl$ : 89.7,  $74 \pm 2$ , 80.3;  $MO$ :  $63 \pm 10$ ,  $52.7 \pm 3.5$ ;  $59.7 \pm 3.5$ ;  $MS$ :  $66.9 \pm 3$ ,  $50.9 \pm 3.5$ ,  $59.1 \pm 3.0$ ,  $M = Cu, Ag, Au$  соответственно [120, 121].

### *1.7.3. Атомы и ионы в необычных состояниях окисления в растворах*

При использовании метода импульсного радиолиза восстановление и окисление ионов металлов в водных растворах осуществляются ионными и радикальными частицами, возникающими при взаимодействии молекул воды с ионизирующим излучением: образование гидратированного электрона ( $e_{aq}^-$ ) и атома водорода с высокими потенциалами восстановления (-2.7 и -2.3 В), а также гидроксильного радикала с высоким потенциалом восстановления (2.9 В) создают условия для существования широкого спектра необычных степеней окисления ионов металлов [15]:

$Cu^0, Cu^{III}, Zn^I, Ga^{II}, Ag^0, Ag^{II}, Cd^I, In^0, In^{II}, Sn^{III}, Au^0, Au^{II}, Hg^0, Hg^I, Tl^{II}, Tl^0, Pb^0, Pb^{III}, Pb^I, Bi^{II}, Mn^I, Co^I, Ni^I, Ir^{II}, Pd^I, Pd^{III}$ .

Видно, что экспериментальные данные расширяют круг предполагаемых необычных степеней окисления  $M(I)$  для элементов d-серий, приведенных в (1.2). В частности, добавлены  $Mn(I)$  и  $Pd(I)$ . Ионы элементов подгруппы марганца –  $Mn^+$ ,  $Tc^+$ ,  $Re^+$  – имеют электронную конфигурацию  $d^5s^1$  со стабильной наполовину заполненной оболочкой  $d^5$  и реакционным электроном  $s^1$ , который, несомненно, должен препятствовать образованию  $Mn(I)$ , почему мы его и не включили в (1.2). Возможна аналогия, может быть весьма слабая, между ионами  $Mn^+$ ,  $Tc^+$ ,  $Re^+$  и атомами  $Cu, Ag, Au$ , имеющими конфигурации  $d^5s^1, d^{10}s^1$ , так что ионы  $Mn^+, Tc^+, Re^+$  можно было бы и добавить к 12 элементам в (1.2), тем более, что соединения  $Mn(I)$  существуют -  $Mn(CO)_6Cl, K_3[Mn(CN)_6]$  и др. В этих соединениях нет реакционного  $s^1$ -электрона, конфигурация марганца в них  $d^6$ , а не  $d^5s^1$  [121, 122],

хотя согласно [119] энергия возбуждения  $Mn^+(d^5s^1) \rightarrow Mn^+(d^6) = 1.8$  эВ достаточно большая. Остается признать, что в  $Mn(I)_{aq}$  электронная конфигурация тоже  $d^6$  подобно упомянутым выше соединениям, хотя несколько настораживает, что в спектре  $Mn(II)(H_2O)_6$  [122] наблюдаются две узкие полосы поглощения  $E_{\lambda_{max}} = 400$  и  $\approx 333$  нм, а в спектре  $Mn(I)_{aq}$  приводится близкое значение  $E_{\lambda_{max}} \approx 300$  нм. Среди d-элементов Ag и Pd имеют самые стабильные d-оболочки, поэтому нами Pd не был включен в (1.2). С теоретических позиций объяснить существование  $Pt(I)_{aq}$  гораздо легче, чем  $Pd(I)_{aq}$ .

- К настоящему времени [13-15] методом импульсного радиолиза получены и исследованы [13-15, 50, 123-124] многие аква-комплексы металлов в необычных СОк, изучен состав многих комплексов этих элементов, определены константы скорости некоторых реакций.
- Установлено, что значения энергий оптических переходов в максимуме полос поглощения линейно возрастают с ростом заряда ионов.
- В подгруппах величины энергий возрастают с ростом заряда иона.
- Эти закономерности вначале были выявлены для металлов 5-го периода,  $Ag^0$ ,  $Cd^+$ ,  $In^{2+}$ ,  $Sn^{3+}$ , и затем распространены на металлы 4-го и 6-го периодов, что послужило основанием для прогноза ожидаемых энергий оптических переходов для тех атомов и ионов, которые еще не были получены к тому времени.
- Были предсказаны и позднее экспериментально определены положения полос поглощения для атомов меди и золота, иона  $Pb^{3+}$ . Уточнены спектральные характеристики для ионов  $Zn^+$  и  $Cd^+$ .
- Что касается ионов металлов, имеющих конфигурацию  $d^{10}s^2p^1$ , было выявлено, что в ряду  $Tl$ ,  $Pb^+$ ,  $Bi^{2+}$  полосы поглощения смещаются в УФ-область, а  $E_{\lambda_{max}}$  линейно возрастает с увеличением заряда иона.

#### *1.7.4. Малые кластеры атомов и ионов в необычных состояниях окисления и их свойства*

Одним из удивительных свойств металлов в необычных состояниях окисления оказалась их способность к образованию короткоживущих малых положительно заряженных и нейтральных кластеров в водных растворах [124-127]. Можно без преувеличения сказать, что работы Б. Г. Ершова были пионерскими при изучении стабильности, окислительно-восстановительных и спектральных свойств малых кластеров и наночастиц.

Наиболее подробно реакции образования таких частиц и их оптические свойства изучены для атомов и ионов серебра [15, 126-127]. Они приведены в таблице 1.7. Можно ожидать два типа оптических переходов в зависимости от структуры образующихся частиц. Прежде всего, если

Таблица 1.7.

Реакции образования малых кластеров и их оптические свойства [15].  
Электронные переходы для Ag и Ag<sup>+</sup>, оцененные здесь из спектральных  
данных [119].

Ag, 4d <sup>10</sup> 5s ( <sup>2</sup> S), E <sub>г, max</sub> , нм	Ag <sup>+</sup> , 4d <sup>10</sup> ( <sup>1</sup> S), E <sub>г, max</sub> , нм	Реакция	E <sub>г, max</sub> нм
4d <sup>10</sup> 5p ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) 338	4d <sup>9</sup> 5s ( <sup>3</sup> D <sub>3</sub> ) 255	1. Ag + Ag <sup>+</sup> → Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	310
332	4d <sup>9</sup> 5s ( <sup>3</sup> D <sub>2</sub> ) 245 → 247	2. Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Ag <sup>+</sup> → Ag <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	310, 265
4d <sup>10</sup> 5p ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) 328	4d <sup>9</sup> 5s ( <sup>3</sup> D <sub>1</sub> ) 228	3. Ag <sub>3</sub> <sup>2+</sup> + Ag <sub>3</sub> <sup>2+</sup> → Ag <sub>4</sub> <sup>2+</sup> + 2Ag <sup>+</sup>	265
4d <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> ) 331		4. Ag <sub>4</sub> <sup>2+</sup> → Ag <sub>x</sub> <sup>4+</sup> → Ag <sub>x</sub> <sup>2+</sup>	325, 290
312	Ag <sup>2+</sup> , 4d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)	5. Ag <sub>3</sub> <sup>0</sup>	340, 310
4d <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> ) 288	4d <sup>8</sup> 5s ( <sup>4</sup> F) 150	6. Ag <sub>3</sub> <sup>0</sup> + Ag <sub>3</sub> <sup>0</sup> → Ag <sub>6</sub> <sup>0</sup>	330, 280
4d <sup>10</sup> 6s ( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> ) 235		7. Ag <sub>13</sub> <sup>0</sup> (или Ag <sub>13</sub> <sup>-</sup> )	400, 370
4d <sup>10</sup> 6p ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) 208			
207			
4d <sup>10</sup> 6p ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) 206			

кластер имеет внешнюю координационную сольватную оболочку или образуются кластериты, например, кластер + полиэлектролит [15], нельзя исключить переходы типа переноса заряда. Основными, конечно, являются внутрикластерные переходы. В случае небольших частиц можно ожидать появление оптических полос поглощения между заполненными 4d- уровнями энергии и частично заполненными 5s. Можно предположить, что эти переходы должны быть близки к переходам в атомах и ионах серебра.

Основной электронный переход в атоме Ag соответствует возбуждению 4d электрона на 5s-АО: 4d<sup>10</sup>5s (<sup>2</sup>S) → 4d<sup>9</sup>5s<sup>2</sup> (<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>). Этим переходам соответствуют λ<sub>max</sub>(Ag) = 331 и 288 нм с центром тяжести 312 нм. Оптические переходы с λ<sub>max</sub> = 310 нм в реакциях 1, 5 и λ<sub>max</sub> = 340, 330, 280 нм в реакции 5, 6 неплохо согласуются с λ<sub>max</sub>(Ag).

В реакциях 2 и 3, в которых участвуют заряженные частицы, оптические переходы с λ<sub>max</sub> = 265 нм могли бы быть сопоставлены с λ<sub>max</sub>(Ag<sup>+</sup>) = 255 нм, соответствующим переходу 4d<sup>10</sup>(<sup>1</sup>S) → 4d<sup>9</sup>5s(<sup>3</sup>D<sub>3</sub>). В реакциях 4 и 6, 7 для больших кластеров появляются оптические характеристики, за которые, очевидно, ответственны коллективные электронные эффекты. Не только в малых кластерах серебра, но и в кластерах In, Tl, Hg, Pb обнаруживаются оптические переходы, значения λ<sub>max</sub> которых близки к соответствующим значениям в свободных атомах и ионах.

Электронное сродство  $Ag_n$  (в кДж/моль)

$Ag_n$	$Ag$	$Ag_2$	$Ag_3$	$Ag_4$	$Ag_5$	$Ag_6$	$Ag_7$	$Ag_8$	$Ag_9$	$Ag_{10}$
A	125.5	98.7	227.8	145.7	173.7	185.3	222.0	148.8	223.9	195.9

Термодинамические свойства малых кластеров являются их фундаментальными характеристиками. Потенциалы ионизации и электронное сродство могли бы характеризовать изменение их окислительно-восстановительных свойств. Методом фотоэлектронной спектроскопии [128] установлено, что электронное сродство  $A$  частиц  $Ag_n$ ,  $n = 2-10$ , не меняется линейно с увеличением  $n$  (табл. 1.8).

Разница между  $A$  для соседних кластеров  $Ag_n$  и  $Ag_{n-1}$  колеблется от 10 до 70 кДж/моль, а для некоторых кластеров, например,  $Ag_4$  и  $Ag_8$  или  $Ag_3$  и  $Ag_9$ , значения  $A$  близки. Возможно, что  $Ag_3$  и  $Ag_4$  служат строительными блоками для  $Ag_9$  и  $Ag_8$  и эти малые кластеры определяют электронное сродство больших. Удивительно, что малые кластерные трехъядерные частицы  $Cu_3$ ,  $Ag_3$ ,  $Au_3$  обладают максимальным сродством к электрону среди  $Cu_n$ ,  $Ag_n$ ,  $Au_n$ ,  $n = 1-6$ ; в этих кластерах для любого  $n$

$$A(Cu_n) < A(Ag_n) < A(Au_n)$$

Ожидается, что эти кластеры будут образовывать смешанные кластеры, например,  $Cs^+Au_n^-$  или с любым другим металлом, атомы которого обладают небольшим сродством к электрону (в кДж/моль):  $In$ ,  $Tl$ ,  $Co$ ,  $Pb$  [121, 128]

$$A_{Au} = 222 > A_{Ag} = 125 > A_{Co} = 64 > A_{In} = 39 \approx A_{Tl} = 36 \approx A_{Pb} = 35$$

Сродство к электрону для частиц  $In_n$  и  $Tl_n$  тоже меняется немонотонно, зигзагообразно с увеличением  $n$ , однако, разница в значениях  $A$  для соседних  $M_n$  и  $M_{n+1}$  ( $In_n$  и  $Tl_n$ ) не достигает столь больших величин, как для элементов подгруппы меди.

Используя известное расстояние  $R_{Ag-Ag} = 2.8894 \text{ \AA}$  в решетке г.ц.к., металлический радиус серебра  $R_{Ag} = 0.5 R_{Ag-Ag} = 1.4447 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $R_{Ag^+} = 1.26 \text{ \AA}$  [121], можно оценить расстояния  $R_{Ag-Ag}$  в кластерах. В рамках структурно-термодинамической теории [129, 130] с известными  $R_{Ag-Ag}$  были оценены энергии связей  $D^\circ(Ag-Ag)$  (табл. 1.9).

Расстояния в кластерах серебра и энергии связей  $D^\circ(Ag-Ag)$ 

$Ag_n$	$Ag_2$	$Ag_3^+, Ag_4^{2+}$	$Ag_5^{2+}$	$Ag_6^+, Ag_8^{2+}$	$Ag_{10}^+$
$R_{Ag-Ag}, \text{ \AA}$	2.889	2.705	2.613	2.797	2.8366
$D^\circ, \text{ кДж/моль}$	96.6	121.2	136.5	108.1	103.0

Расстояния  $R_{M-N}$  в малых частицах и энергии связей меняются немонотонно с увеличением  $n$ . Есть все основания полагать, что малые кластеры, включающие 2-10 атомов, возникают на промежуточных этапах различных химических процессов, связанных с окислением и восстановлением металлов. Они играют важную роль в катализе, электрохимии, в супрамолекулярной химии. Экспериментальные данные, которые обсуждались в этой части, получены с применением метода импульсного радиолиза. В результате установлена природа и роль кластеров в конкретном радиационно-химическом процессе восстановления ионов металлов в водных растворах. Теоретически проанализированы оптические свойства кластеров, их электронное сродство, в кластерах серебра рассчитаны межатомные расстояния и энергии связей. Эти исследования в области кластеров в определенной степени моделируют общий механизм химического восстановления ионов металлов и иллюстрируют последовательность и многообразие форм малых кластеров, предшествующих выделению фазы металла.

### *1.8. Эволюция науки о необычных степенях окисления металлов и необычных лигандах*

Выше был рассмотрен широкий спектр необычных СОк элементов d- и f-серий с обычными лигандами  $L = N, O, S, F, Cl, Br, I$ . В первые 5 лет нового века интерес ученых в области радиоактивных элементов явно сместился к супрамолекулярным ансамблям (СМА) актинидов со стабильными характерными СОк, но новыми необычными лигандами  $L$ . Можно думать, что в первой четверти нашего века внимание ученых, несомненно, будет привлечено к супрамолекулярной химии в целом [131], в том числе супрамолекулярной химии (СМХ) актинидов и лантанидов.

Дело в том, что истоки развития СМХ Ап заложены в технологических экстракционных процессах - PUREX, TRUEX, TRAMEX, TALSPEAK, CYANEX, TODGA, CHON (малонамиды), т.е. СМХ Ап начала развиваться с практических задач. Первые работы (PUREX) по разделению  $U(VI)$ ,  $Pu(IV)$ ,  $Np(VI)$ ,  $Th(IV)$ ,  $Am(III)$  (трибутилфосфатом = ТВР + керосин в азотнокислой среде) показали, что экстрагируемые системы в органической фазе, например,  $\{[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_n H_2O\}_m$ , образуются за счет координационных, слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей [132] в полном соответствии с определением СМХ [131]. При использовании кислых эфиров ортофосфорной кислоты (ГО)  $PO(OH)$ ,  $(GO)PO(OH)_2$  в растворах были предложены димерные и даже полимерные экстрагируемые системы, в которых ассемблирование осуществляется за счет водородных связей [132]. Эти системы тогда назывались мицеллами, ассоциатами, агрегатами (т.е. ансамблями). Даже столь

привычный сегодня механизм “self-assembling” назывался “self-salting” [133]. В природных водах обнаружены многочисленные гидролизные продукты Th(IV) [132] (но не Th(III) [118]):  $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ ;  $[\text{Th}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ ;  $[\text{Th}_4(\text{OH})_{12}]^{4+}$ ;  $[\text{Th}_6(\text{OH})_{14}]^{10+}$ ;  $[\text{Th}_6(\text{OH})_{15}]^{9+}$ , которые называются сегодня супрамолекулярными многоядерными ансамблями. Ученые признают, что PUREX для селективного разделения U и Pu на основе ТВР “далек от совершенства” [135]. Выдвинута идея [135, 136], что важным фундаментальным направлением для улучшения ситуации в этой области является использование макроциклических комплексов, способных координировать актиниды с высокой специфичностью. Важнейшая ближайшая задача – внедрить новые современные идеи - молекулярное распознавание, кооперативные эффекты, (π-π)-стэкинг, слабые межмолекулярные взаимодействия [131] – в СМХ An и СМХ Ln, учитывая накопленный в них практический опыт в области мицеллирования, ассоциации, агрегации (говоря на современном языке СМХ – ассемблирования). На этом пути, сочетая новые идеи с классическими результатами, можно надеяться стимулировать развитие супрамолекулярной химии актинидов в науке об окружающей среде и в новых технологических подходах к разделению An/Ln.

## 1.9. Выводы

Мы сделали попытку показать зарождение и развитие научного направления - необычные степени окисления элементов в ИФХЭ РАН с 1960 г. до наших дней. Развитие этого направления привело к блестящим открытиям, которые уже вписаны в историю нашего института и российской науки. Рассмотрена другая сторона химии актинидов – тенденция актинидов к образованию НС, СМА с традиционными степенями окисления металлов, но с необычными супрамолекулярными лигандами. Можно надеяться, что именно на этом пути будут достигнуты значительные успехи в развитии нанохимии и супрамолекулярной химии.

## Литература

1. Крот Н. Н., Гельман А. Д. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 124.
2. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В. П., Перетрухин В. Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977.
3. Пикаев А. К., Шилов В. П., Крот Н. Н., Гельман А. Д., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1969. С. 1199.
4. Пикаев А. К., Шилов В. П., Крот Н. Н., Гельман А. Д., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 387.

5. Пикаев А. К., Шилов В. П., Спицын В.И. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. М: Наука, 1983.
6. Пикаев А. К., Шилов В. П., Гоголев А. В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 845.
7. Перетрухин В.Ф., Ерин Е.А., Дзюбенко В.И., Копытов В.В., Полюхов В.Г., Васильев В.Я., Тимофеев Г.А., Рыков А.Г., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. С. 1359.
8. Михеев Н. Б., Ауэрман Л. Н., Румер И. А. и др. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1805.
9. Михеев Н. Б. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. С. 588.
10. Михеев Н. Б., Кулюхин С. А., Каменская А. Н. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 297.
11. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Облова А.А., Крючков С.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 637.
12. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций. М.: Наука, 1981.
13. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 2137.
14. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 103.
15. Ершов Б.Г. // Журнал неорг. химии. 2002. Т. 47. С. 644.
16. Ершов Б.Г., Сухов Н.Л., Ионова Г.В., Спицын В.И. // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31. С. 1363.
17. Ершов Б.Г., Сухов Н.Л., Киселева А.А., Ионова Г.В. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1996. С. 586.
18. Aleksandrov A.I., Ionova G.V., Ershov B.G. // Radiat. Phys. Chem. 1979. V. 13. P. 199.
19. Ионова Г.В., Спицын В.И. Эффективные заряды в соединениях актинидов. М.: Наука, 1989.
20. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
21. Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986.
22. Seaborg G. // Chem. Eng. News. 1945. V. 23. P. 2190.
23. Choppin G. // J. Alloys Compounds. 1995. V. 223. P. 174.
24. Юсов А.Б., Федосеев А.М., Спицын В.И., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т.289. С. 1441.
25. Федосеев А.М., Юсов А.Б. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. С. 916.
26. Chemistry of the Actinide Elements. 2<sup>nd</sup> Ed. / Ed. by Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R. London: Chapman & Hall, 1986.
27. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneider, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, Elsevier Science B. V. Amsterdam, 1994. V. 18.
28. Косяков В.Н., Ерин В.А., Витютнев В.М., Копылов В.В., Раков А.Г. // Радиохимия. 1982. Т. 24. С. 551.
29. Цивадзе А.Ю., Крот Н. Н. // Радиохимия. 1972. Т. 14. С. 629.

30. *Keller C.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Ed. by A. J. Freeman, K. Keller, Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V. 1985. P. 143.
31. *Ионова Г. В., Миронов В. С., Спицын В. И., Перишина В.Г.* // Радиохимия. 1981. Т. 23. С. 1.
32. *Пикаев А. К., Минаев А. А.* // Журн. неорг. хим. 2002. Т. 47. С. 617.
33. *Спицын В. И.* // Труды Менделеевского съезда. Ленинград. 1984.
34. *Spitsyn V.I., Vokhmin V.G., Ionova G.V.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 4. P. 57.
35. *Спицын В. И., Ионова Г. В.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1246.
36. *Ионова Г. В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66.
37. *Ионова Г. В., Герасимова Г.А.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1656.
38. *Ионова Г. В.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 461.
39. *Desclaux J. P.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1973. V. 12. P. 311.
40. *Spitsyn V. I.* // Proc. 2<sup>nd</sup> International Conference on the Electronic Structure of Actinides. Poland. Wroclaw. 1976. P. 25.
41. *Мерфодьева М. П., Крот Н. Н.* Соединения трансурановых элементов. М.: Наука, 1987.
42. Mossbauer Spectroscopy and its Applications / Ed. by G. M. Kalvius, J. Danon. Vienna: IAEA, 1972.
43. *Дементьев А.И., Кузнецов М. Л., Киселев Ю. М.* // Журн. неорг. хим., 1997. Т. 42. С. 1167.
44. *Киселев Ю.М., Третьяков Ю. Д.* // Успехи химии. 1999. Т.68. № 5. С.401.
45. *Domarov V. P., Vuceljanov G. V., Lobanov Yu.V.* // Proc. 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Switzerland. 2000. P. 193.
46. *Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 312.
47. *Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Старикова З.А., Полякова И.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49. С. 193
48. *Gogolev A.V., Fedosseev A.M., Moisy Ph.* // Radiochim. Acta. 2012. V. 100. P. 901.
49. *Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5274.
50. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г.* Импульсный радиолиз и его применение. М.: Атомная энергия, 1980.
51. *Sullivan J.C., Gordon S., Mulac W.A., Schmidt K.H., Cohen D., Sjoblom R.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. P. 599.
52. *Sullivan J.C., Gordon S., Cohen D., Mulac W.A., Schmidt K.H.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1684.
53. *Gordon S., Mulac W.A., Schmidt K.H., Sjoblom R.K., Sullivan J.C.* // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 294.

54. *Sullivan J.C., Morss L.R., Schmidt K.H., Mulac W.A., Gordon S.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2338.
55. *Ionova G.V., Kiseleva A.A.* // Radiochim. Acta. 1991. V. 55. P. 7.
56. *Musikas C., Couffin F., Marteau F.* // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1974. V. 71. P. 641.
57. *Ионова Г. В.* // Координационная химия. 2002. Т. 28. С. 254.
58. *Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso H.* // Transuranium Elements / Ed. by Katz J.J., Manning W.M. Natl. Nucl. En. Ser. Div. IV. V.14B. Part II. N. Y: McGraw-Hill, 1949. P. 1554.
59. *Perlman J., Street K.* The Actinide Elements. N. Y.: McGraw-Hill Co., 1954.
60. *Haissinsky M., Dran J.-C., Klein D. et al.* // J. Chim. Phys. 1968. V. 65. P. 11, P. 2119.
61. *Akatsu J.* // Radiochim. Acta. 1965. V. 4. P. 58.
62. *Bagnall K. W., Easey J. F.* // Radiochim. Acta. 1966. V. 5. P. 180.
63. *Крот Н. Н.* // Радиохимия. 1977. Т. 17. С. 677.
64. *David F., Samhoun K., Guillaumont R., Nugent L.* // Heavy Elements Properties. Ed. by W. Müller, H. Blank, Amsterdam: North-Holland Publ., 1976. P. 97.
65. *Спицын В. И., Ионова Г. В.* // Радиохимия. 1978. Т. 20. С. 328.
66. *Weigel F., Kohl R.* // Americium and Curium Chemistry and Technology / Ed. by N.M. Edelstein, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Boston: Reidel Pub.Co., 1985.
67. *Corbett J.D., Druding L.F., Burghard W.J., Lindahl C.B.* // Disc. Faraday Soc. 1962. V. 32. P. 79.
68. *Clark R. J., Corbett J.D.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 460.
69. *Corbett J. D.* // Rev. chim. minerale. 1973. V. 10. P. 239.
70. *Браун Д.* Галогениды лантаноидов и актиноидов. М. Атомиздат, 1972.
71. *David F., Bouissieres G.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1968. V. 4. P. 153.
72. *Musikas C., Myassoedov B.F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1969. V. 2. P. 21.
73. *David F., Samhoun K., Guillaumont R., Edelstein N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 69.
74. *Chandrasekhariah M. S., Gingerich K. A.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 12. Ed. by K.A. Gshneidner, L. Eyring. Amsterdam, 1989. P. 409.
75. *Weigel F.* // The Chemistry of the Actinide Elements, 2<sup>nd</sup> ed. / Ed. by J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss. London: Chapman & Hall, 1986. P. 162.
76. *Haire R.G., Eyring L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by Gschneidner K.A., Eyring L., Choppin G.R., Lander G.H., Amsterdam: Elsevier. Science 1994, V. 18. P. 414.
77. *Gibson J. K.* // Radiochimica Acta. 1999. V. 84. P. 135.

78. *Hulet E. K.* // *Radiochim. Acta.* 1983. V. 32. P. 7.
79. *Hulet E. K., Loughheed R. W., Baisden P. A. et al.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. V. 41. 1743.
80. *Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Каменская А.Н. и др.* // *ДАН СССР.* 1973. Т. 208. 1146.
81. *Yamana H., Mitsugashira T., Shiokawa Y. et al.* // *J. Radioanal. Chem.* 1983. V. 76. P. 19.
82. *Fred M. S., Blaise J.* // *Chemistry of the Actinide Elements, 2<sup>nd</sup> ed.* / Ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman & Hall, 1986. P. 1121.
83. *Brewer L.* // *J. Opt. Soc. America.* 1971. V. 61. P. 1666.
84. *Brewer L.* // *J. Opt. Soc. America.* 1971. V. 61. P. 1101.
85. *Ионова Г. В.* // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 54. С. 1112.
86. *Nugent L.J., Baybarz R.D., Burnett J.L.* // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 1177.
87. *Nugent L.J., Baybarz R.D., Burnett J.L., Ryan J.L.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. P. 1528.
88. *Sullivan J. C., Schmidt K. H., Morss L. R., Pippin C. G., Williams C. W.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 587.
89. *Johnson K. W. R., Leary J. A.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. V. 26. P. 103.
90. *Ackerman J. P., Settle J. L.* // *J. Alloys Compds.* 1991. V. 177. P. 129.
91. *Ackerman J. P., Settle J. L.* // *J. Alloys Compds.* 1993. V. 199. P. 77.
92. *Koyama T., Johnson T.R., Fischer D.F.* // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 189. P. 37.
93. *Mikheev N. B.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 94. P. 241.
94. *Мухеев Н.Б., Румер И.А., Казакевич М.З.* // *Радиохимия.* 1991. Т. 33. С. 9.
95. *Johnson K. E., Sandoe J. H.* // *J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 1694.
96. *Bratsch S. G., Lagowski J. J.* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 307.
97. *David F., Ionova G.V., Guillaumont R.* // *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1995. V. 199. P. 35.
98. *Guillaumont R., Ionova G.V., Krupa J.C., David F.* // *Radiochim. Acta.* 1996. V. 75. P. 97.
99. *Ionova G., Krupa J.C., Gerard I., Guillaumont R.* // *New J. Chem.* 1995. V. 19. P. 677.
100. *Jorgensen C.K.* // *Structure and Bonding* / Ed. by J.D. Dunitz. Berlin: Springer Verlag, 1966.
101. *McClure D. S., Kiss Z. J.* // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 3251.
102. *Weber M.* // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring. North-Holland Publ. Co. 1979. V. 4. P. 275
103. *Rubio J. O.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. V. 52. P. 101.
104. *Hargreaves W. A.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 5293.

105. *Haschke J. M.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: North-Holland Publ., 1979. V. 4. P. 89.
106. Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds / Ed. by G. Meyer, L.R. Morss. Kluwer. Dordrecht, 1991.
107. *Eick H.A.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 365.
108. *Meyer G.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991.V. 28. P. 473.
109. *Meyer G., Meyer H. J.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1157.
110. *Kasten A., Müller P.H., Schienle M.* // Solid State Comm., 1984. V.51. P. 919.
111. *Beck H.P., Schuster M.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. P. 301.
112. *Schilling G., Kunert C., Schleid T., Meyer G.* // Z. Anorg Allg. Chem. 1992. V. 618. P.7.
113. *Morss L. R., Spence T. G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 616. P. 162.
114. *Kramer K., Schleid T., Schulze S., Urland W., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 575. P. 61.
115. *Haire R.* // The Chemistry of the Actinide Elements, 2<sup>nd</sup> Ed. / Eds. J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman & Hall, 1986. P. 1025.
116. *Hulet E.K.* // The Chemistry of the Actinide Elements, 2<sup>nd</sup> Ed. / Eds. J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman & Hall, 1986. P. 1071.
117. *Klapotke T.M., Schulz A.* // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 989.
118. *Ionova G.V., Guillaumont R., Madic C.* // Polyhedron. 1997. V. 17. P. 1991.
119. *Moore C.* Atomic Energy Levels, Washington: National Bureau of Standards. Circ. № 467. 1952. V. 1-3.
120. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Ленинград: Химия, 1979.
121. Comprehensive Inorganic Chemistry / Ed. J.C. Bailar. N.Y.: Pergamon Press, 1973. V. 3. P. 1.
122. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 3.
123. *Ершов Б. Г.* // Изв. РАН, сер. Хим. 1999. С. 1.
124. *Ионова Г. В., Ершов Б. Г., Спицын В. И.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 1400.
125. *Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtik A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 4589.
126. *Ershov B.G., Janata E., Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1993.V. 97. P. 339.
127. *Janata E., Henglein A., Ershov B.G.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 10888.
128. *Ho J., Ervin K. M., Lineberger W. C.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 6987.
129. *Ионов С. П., Кузнецов Н. Т.* // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. С. 97.
130. *Ionova G.V., Guillaumont R., Ionov S.P. et al.* // J. Alloys Compds. 1998. V. 275-277. P. 785.

131. *Lehn J.-M.* Supramolecular chemistry: Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995.
132. *Peppard D. F., Mason G. W., Driscoll W. J., Slonen R.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 7. P. 276.
133. *Nash C.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gshneidner, L. Eyring. North-Holland. Amsterdam. 1991. V. 18. P. 197.
134. *Clark D. L., Hobart D. E., Neu M.P.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 25.
135. *Sessler J.L., Vivian A.E., Seidel A.K. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2001. P. 411.
136. *Цивадзе А.Ю., Понова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 237.

## ГЛАВА 2. ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ НАНОХИМИИ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Трудно выделить нанохимию лантанидов и актинидов в отдельную науку, не затрагивая кратко нанохимию d-элементов. Для этого имеется ряд причин.

- Первая обусловлена некоторой аналогией в свойствах актинидов, лантанидов и d-элементов, которая отмечалась ещё в ранней литературе классиками радиохимии (Захариазен, Сиборг и др.). В лантанидах 4f-электроны существенно локализованы, а d- и s-электроны вносят большой вклад в образование химических связей. В актинидах 5f-электроны в атомах Pa, U, Np, Pu и в меньшей степени Am существенно делокализованы подобно d-электронам в сериях d-элементов. Таким образом, наличие f-электронов сближает нанохимию лантанидов и актинидов, а относительно делокализованный характер 5f-электронов в атомах первой половины серии приводит к аналогии в свойствах актинидов и d-элементов.
- Трансактиниды – элементы 6d-серий. На сегодняшний день они синтезируются в масштабе десятков атомов – “atom-to-atom”, что соответствует идеологии нанохимии.
- В атомной энергетике в ядерных процессах при использовании ядерной энергии в мирных целях образуются разные НЧ, в том числе и смешанные НЧ  $A_n A_y$ , где A – атомы d- или p-элементов. Известно, что существует класс соединений  $A_n A_2$ , где  $A_n = U, Np, Pu, Am$ ,  $A = Mn, Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Re$  и т.д. Изучение физико-химических свойств (структурных, магнитных, полупроводниковых и др.) таких интерметаллидов – пройденный этап в науке, но изучение свойств смешанных интерметаллидных НЧ с атомами 5d и 6d-элементов – новое направление в нанохимии.
- В последующих главах мы рассмотрим смешанные НЧ  $A_n A_y$ , образованные актинидами и атомами d-элементов, а также p-элементов. Комплексное изучение электронной структуры и свойств атомов и их сравнение в сериях лантанидов, актинидов и 5d-, 6d-элементов способствует развитию и становлению новой науки – нанохимии радиоактивных элементов и трансактинидов.

### *2.1. Введение в нанохимию и супрамолекулярную химию*

#### *2.1.1. От лёгких к тяжёлым радиоактивным наносистемам*

Агрегаты между десятком и тысячами атомов или молекул рассматриваются как наночастицы (НЧ). Физические и химические свойства

НЧ являются промежуточными между свойствами атомов, молекул и металлов. Это принципиально новые агрегаты с новыми характерными свойствами, что привело к теоретическому моделированию, которое отражает разные аспекты электронной структуры и свойств металлических НЧ и наносистем (НС). Размерные эффекты в НЧ и НС являются доминирующими и специфическими свойствами в нанопизике и нанохимии.

Бурное развитие нанохимии началось с 80-х годов XX века, когда были разработаны методы получения металлических НЧ. Спустя четверть века были изучены свойства индивидуальных НЧ – электронная структура, реакционная способность, оптика, окислительно-восстановительные потенциалы, потенциалы ионизации, сродство к электрону различных наноструктурированных материалов. В России и за рубежом вышли многочисленные обзоры и монографии [1-24], которые посвящены свойствам наносистем и их применению в нанотехнологии. Пока ещё нет монографии по радиоактивным наночастицам, но имеются исследования металлов и атомов, например, [25], которые могут служить основой для изучения наносистем.

Квантовая химия и квантовая механика – теоретический базис, позволяющий прогнозировать модели разнообразных наномашин, микроэлектромеханических систем и наноприборов. Таким образом, свойства металлических НЧ зависят от электронного строения атомов и металлов, а НС – ещё и от физико-химических свойств соединений. В области теории разработано теоретическое оболочечное моделирование свойств наносистем в одноэлектронном приближении.

Электронная структура и свойства металлических НЧ актинидов (An) и лантанидов (Ln) не изучались, поэтому экспериментальная и теоретическая база в области изучения металлических НЧ в сериях s-, p-, d-элементов была проанализирована нами как исходная база для прогнозирования свойств и изучения НЧ An и Ln.

В монографиях [1-24] и многочисленных статьях, которые в них проанализированы, рассматриваются предложенные модели, в рамках которых изучались свойства НЧ для s-, p- и d-элементов, т.е. почти для всей Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Однако такое направление, как нанохимия радиоактивных f-элементов и лантанидов, только начинает формироваться, особенно для актинидных систем. Актинидные элементы имеют необычные возможности для образования наносистем вследствие участия в их химических связях 5f-, 6d-, 7p- и 7s-атомных орбиталей (АО) [25-31]. Очевидно, что для актинидных НС и НЧ, как, впрочем, и для наносистем s-, p- и d-элементов, нельзя использовать одноэлектронную модель, которая является лишь качественным приближением. Однако во многих теоретических моделях именно такое приближение и используется.

Изучение нанохимических свойств лантанидов и актинидов от Ce до Lu и от Th до Lr выполнено нами с учётом всех валентных электронов.

Эксперименты с трансактинидами  $TA_n = Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt$ , выполняются с микроколичеством вещества, начиная с нескольких атомов. Отметим, что и изученные на сегодняшний день НЧ в сериях s-, p-, d- элементов формируются, начиная с нескольких атомов и постепенно увеличивая их число до тысяч. Это в определённой степени сближает нанохимию этих элементов с химией трансактинидов, которую соответственно размерным эффектам можно назвать “нанохимией трансактинидов”. Вот почему, анализируя свойства наносистем и глядя в будущее, нами будут кратко затронуты и свойства трансактинидов. Можно надеяться, что появится возможность количественно сравнить свойства наночастиц  $TA_n$  в зависимости от атомного номера  $Z(TA_n)=104-110$ , а также по отношению к гомологам в группах и к актинидным псевдогомологам:

Rf-Hf-Zr/Th, Db-Ta-Nb/Pa, Sg-W-Mo/Sg, Bh-Re-Tc/Np, Hs-Os-Ru/Pu, Mt-Ir-Rh/Am, 110-Pt-Pd/Cm.

### 2.1.2. Супрамолекулярная химия

Между нанохимией (НХ) и супрамолекулярной химией (СМХ) есть как подобие, так и различие. СМХ изучает образование новых химических структур путем самоорганизации (СО) молекул, молекулярных агрегатов в супрамолекулярные ансамбли (СМА). *«Супрамолекулярная химия может быть определена как химия по ту сторону молекул (beyond the molecule). За молекулярной химией, основанной на ковалентных связях, лежит область СМХ, контролируемая межмолекулярными связями»* [32-33] – так определил нобелевский лауреат Ж.-М. Лен это новое направление в науке. В формулировке Лена подобие заключается в размерных эффектах, т.к. супрамолекулярные системы состоят из большого числа атомов. Но Лен определил связи в СМХ как слабые межмолекулярные.

В ранних работах [32-33] по СМА задачи СМХ определялись так, как их сформулировал Лен: СМХ изучает *«нековалентное взаимодействие двух или более субъединиц»* или *«спонтанное взаимодействие ансамблей с образованием структурированных, стабильных, нековалентно связанных агрегатов»*.

Таким образом, в формулировке Лена чётко обозначена идеология этого нового направления в СМХ: взаимодействия слабые, связи не ионные и не ковалентные, а скорее межмолекулярные.

### 2.1.3. Предмет изучения нанохимии и супрамолекулярной химии: подобие и разница между ними

Позже, по мере накопления экспериментального материала и в результате успехов в области синтеза супрамакроциклов (СМ) и СМА стали постепенно

вносятся изменения в определение СМХ, которое сближает НХ и СМХ [34-38]: «Хотя нековалентные взаимодействия играют основную роль в контроле вторичных и третичных структур макромолекул, для линейных супрамолекулярных полимеров желательно иметь сильные, высоконаправленные взаимодействия для того, чтобы создать материалы, связи в которых были бы альтернативны ковалентным связям». «СМХ базируется на трех принципах: фиксация (связывание), распознавание и координация». «Связи металл-лиганд M-L не могут быть однозначно определены как ковалентные или нековалентные». Наконец, в [39] образование металлсодержащих супрамакроциклов определено как «кооперативная и селективная самоорганизация строительных блоков (на основе принципа распознавания и за счет образования координационных связей) в большие агрегаты, свойства которых отличаются от свойств индивидуальных компонент». Видно, что единства взглядов на логический статус всех определений нет. Но, если обобщить механизмы образования супрамолекулярных ансамблей [32-39], то они включают все типы взаимодействий между структурными единицами: от слабых межмолекулярных (биологических) [32-35] до сильных координационных [36, 37, 39]. В [38] даже прозвучали некоторые сомнения по поводу возможности разграничения между химией полиметаллических комплексов и СМХ, которые с нашей точки зрения, вполне обоснованы: «Иногда трудно однозначно определить, являются ли рассматриваемые химические образования металлическими комплексами или полиядерным металлическим ансамблем» [38]. Суммируя работы [32-39], можно заключить, что на сегодняшний день никаких новых, ранее неизвестных сил, в супрамолекулярной химии не найдено.

Возможно, что СМХ и НХ будут развиваться параллельно. Учитывая, однако, точку зрения авторов [36-38] о кооперативных эффектах, а также не только о слабых межмолекулярных взаимодействиях в СМХ [32-33], но и «о полиядерных металлических ансамблях» [38] по аналогии с НХ, нельзя исключить, что эти два направления – СМХ и НХ – сольются в единую науку. Принимая во внимание разные точки зрения на предмет изучения СМХ [32-39] и НХ [40-45], мы кратко остановимся и на СМХ.

## *2.2. Атомные свойства f-элементов и их проявление в наносистемах*

Свойства наночастиц отражают свойства атомов и металлов – подчёркивается в многочисленных статьях и монографиях в области изучения НЧ, а свойства НС зависят также от физико-химических свойств их компонент. На современном этапе развития физической химии НЧ и НС появилась необходимость изучения закономерностей изменения как атомных свойств актинидов, лантанидов, d- и p- элементов, так и свойств металлов. В этой части мы попытались систематизировать обширный экспериментальный материал в области периодического изменения атомных свойств

вдоль лантанидной и актинидной серий. Основная задача этой главы – найти взаимосвязь между электронной структурой атомов и свойствами их НЧ и НС, а на этой основе разработать доступные методы прогнозирования их нанохимических свойств.

### *2.2.1. Постановка проблемы*

Специфические свойства наносистем и их характерная особенность – размер и число участвующих в их формировании атомов и электронов. Свойства наносистем, прежде всего, зависят от электронной структуры атомов и числа валентных электронов. Однако, нанохимия таких элементов, как, например, Cr, Mo, W, Nd, U отличается принципиально, хотя во внешней валентной оболочке они имеют по 6 электронов. Свойства этих валентных электронов в атомах определяют и свойства их НС.

С другой стороны, свойства металлических НЧ зависят не только от свойств атомов, но и от свойств металлов. Таким образом, в физико-химические свойства НС заложены закономерности, которые определяются, прежде всего, электронной структурой атомов, металлов и соединений. Эти общие закономерности, характерные как для d-, так и для f-элементов, и, следовательно, для нанохимии, рассматриваются в этой главе.

### *2.2.2. Подобие и разница в свойствах актинидов, лантанидов и d-элементов*

Современный этап развития нанотехнологии лантанидов и актинидов диктует необходимость детального анализа свойств их соединений и металлов [46-65] для того, чтобы перейти к свойствам их наносистем. Началом развития химии актинидов и предвестником нанохимии считается 1922 г., когда в своей Нобелевской лекции Бор предсказал существование серии 5f-элементов, хотя и не определил, с какого элемента она начинается. Позже Г. Сиборг предсказал, что 5f серия начинается с Ac, и определил её как «вторую редкоземельную серию» [46]. Таким образом, согласно “актинидной” гипотезе Г. Сиборга актиниды являются прямыми аналогами лантанидов.

Триумф “актинидной” гипотезы Г. Сиборга был и остаётся таким великим, что даже спустя 30 лет после получения Np(VII), Pu(VII), Am(VII), когда в ИФХЭ РАН были синтезированы их многочисленные стабильные соединения, в американской монографии [63], посвящённой Г. Сиборгу, упоминаются лишь  $AnO_5^{3-}$ ,  $An(VII) = Np, Pu, Am$ , как нестабильные системы, а их существование обозначено как  $(AnO_5^{3-}?)$ . Впрочем, в [63] отрицаются и открытые в ИФХЭ РАН низшие степени окисления актинидов.

Затем после Г. Сиборга были выдвинуты “торидная” концепция Захаризена [47] и “уранидная” – Гайсинского [48], которые подчеркивают сходство актинидов с d-элементами. В общих чертах все три концепции отра-

жают аналогию между лантанидами и актинидами в низких степенях окисления Ln(III), An(III), и между актинидами и переходными d-элементами в высших. И конечно, особый изначальный интерес классиков в области химии актинидов сосредоточен на Th и U, доступных в макроколичествах, что мотивирует и наш интерес к нанохимии этих элементов.

Хотя серии лантанидов и актинидов объединяет постепенное заполнение 4f- и 5f-оболочек с ростом атомного номера, что и предполагает их подобие, разница между ними весьма существенна. В отличие от лантанидов, имеющих стабильное состояние окисления Ln(III) вдоль серии, актиниды обладают широким спектром степеней окисления: от низких СОк – An(II) и An(III) – до высоких для Th(IV), Pa(V), U(VI), Np(VII). Тем не менее, уже в наши дни в 1995 г. свой обзор, посвященный сравнению химии растворов 4f и 5f элементов в трехвалентном состоянии [49], Г. Чоппин начинает с того, что концепция Г. Сиборга о "близком химическом подобии трехвалентных лантанидов и актинидов часто представляется как главный успех периодической системы", а заканчивает обзор выводом о "полном подобии" термодинамических свойств 4f и 5f элементов. Однако такие выводы не соответствуют действительности. Так, в работах [50-51] была проанализирована разница в термодинамических свойствах соединений Ln(III) и An(III), а также в окислительно-восстановительных свойствах. Эти свойства являются основой химии. Установлено, что с увеличением порядкового номера элемента Z в первой половине Ln-серии и во второй половине An-серии наблюдается стабилизация низших состояний окисления, но подобной закономерности во второй половине серии Ln не наблюдается. Скорее обнаруживается аналогия в свойствах первой половины Ln-серии La-Eu и второй половины актинидной серии – Cm-No. Такая закономерность в потенциалах  $E^\circ(3/2)$  противоречит традиционному подходу – аналогии в свойствах соответствующих элементов, заявленному в [49].

La-Ac, Th-Ce, Pr-Pa, Nd-U, Sm-Pu, Eu-Am,  
Gd-Cm, Tb-Bk, Dy-Cf, Ho-Es, Er-Fm, Tm-Md, Yb-No, Lu-Lr.

В наши дни, когда в области термодинамики накоплен большой экспериментальный материал для соединений Ln(III) и An(III), можно делать более широкие обобщения: отличается и характер изменения термодинамических свойств (стандартных свободных энергий  $\Delta_f G^\circ$  и энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ$ ) вдоль серий в координационных кристаллических соединениях, таких как фториды, хлориды, бромиды, иодиды, оксиды, сульфиды, халькогениды, пниктиды, а также аква-ионы, и их абсолютные значения в каждой паре La-Ac, Th-Ce ... Eu-Am ... Yb-No.

Из 30 элементов в сериях лантанидов и актинидов только одна пара Am и Eu, для которой термодинамические свойства близки, составляет исключение. Сюда можно было бы добавить и Cm, термодинамические свойства соединений которого близки к свойствам соединений Am и Eu.образова-

ние комплексов именно этих трех элементов изучал Г. Чоппин в работе [49]. Именно из этого исключения он сделал ошибочный вывод о полной аналогии между  $Ln(III)$  и  $An(III)$ . В связи с этим в [50-51] был сделан прямо противоположный вывод, что в изменении термодинамических свойств  $Ln(III)$  и  $An(III)$  различий больше, чем аналогии.

Сильно локализованный характер 4f-электронов по сравнению с 5f-электронами препятствует существованию высоких степеней окисления лантанидов –  $Ln(V)$  или  $Ln(VI)$ , так что главная разница между актинидами и лантанидами – существование высоких степеней окисления актинидов.

С другой стороны, более диффузный характер d-АО в элементах 4-5 периодов по сравнению с 5f-АО актинидов способствует существованию более широкого спектра высоких состояний окисления для них по сравнению с актинидами. После того, как в ИФХЭ РАН были сделаны уникальные открытия высоких степеней окисления  $Np(VII)$ ,  $Pu(VII)$  и  $Am(VII)$  [52-54] (Н.Н. Крот, А.Д. Гельман, М.П. Мефодьева, В.П. Шилов, В.Ф. Перетрухин, А.И. Москвин, Л.М. Зайцев, В.И. Спицын), равных которым за последние 50 лет в области химии актинидов не было, появилась возможность сравнивать не только химию Cr, Mo, W, U в высших состояниях окисления до эпохи “кротовских открытий”, но также химию Mn, Tc, Re и Np [54].

Естественно, немедленно был поставлен вопрос о восьмой группе: было известно, что Ru и Os существуют в состоянии окисления VIII. Однако в работах [55-57] было рассчитано высокое сродство тетраоксида железа к электрону и сделан вывод, что такое сродство препятствует синтезу  $Fe(VIII)$  в стабильном состоянии с большим временем жизни. Попытки получить  $Fe(VIII)$  в стабильном состоянии датируются первой половиной прошлого века и систематизированы в [55]. Позже оказалось, что сколько раз  $Fe(VIII)$  “открывалось”, столько же и “закрывалось”. Однако тетраоксид железа в нестабильном состоянии с небольшим временем жизни все же удалось зарегистрировать методом мёссбауэровской спектроскопии [58, 59] в специфических условиях (в неводном растворе), измерить его свойства и сопоставить их с теоретическими расчетами [60-62].

В целом, можно отметить, что попытки зафиксировать экстремально высокие степени окисления d- и f-элементов были и, по-видимому, будут продолжаться [63].

### *2.3. Актиниды и трансактиниды (TAn)*

Ряд аргументов побуждают нас проанализировать свойства TAn: Rf(Z=104), Db(Z=105), Sg(Z=106), Bh(Z=107), Hs(Z=108), Mt(Z=109) наряду с An, Ln и d-элементами, определить аналогию и разницу в нанохимии этих элементов.

### 2.3.1. Сопоставление свойств $An$ и $TAn$ и их размерные эффекты

- В литературе отмечается двойственный характер химических свойств  $An$  и  $TAn$ , имеющих в валентной оболочке одинаковое количество электронов.  $An$  и  $TAn$  проявляют аналогию как со свойствами элементов 4d и 5d серий, так и с легкими актинидами – Th, U, Np, Pu, поэтому при сопоставлении нанохимических свойств  $An$ ,  $Ln$  и 5d-элементов логично рассмотреть и  $TAn$ , т.е. 6d-серию.
- Экспериментаторы в области  $TAn$  оперируют с несколькими атомами, т.е. *фактически с нанохимическими системами*. Это важный аргумент нашего интереса к  $TAn$ . Химия  $TAn$  рассматривается как химия одиночных атомов (“one-atom-at-a-time”).
- Если в нанохимии размер наночастиц для элементов s-, p-, d-серий, лантанидов и лёгких актинидов можно изменять от десятков до тысяч атомов, то уже для Md, No, Lr и тем более для  $TAn$  возникают проблемы, поскольку речь идёт о десятках и меньшем количестве атомов. И в этом плане химия тяжёлых актинидов и трансактинидов сближается.
- Что касается аналогии и разницы в свойствах НС, наибольшее подобие наблюдается в свойствах элементов IV группы Zr/Hf/Rf/Th и постепенно уменьшается при переходе к Nb/Ta/Pa/Db, Mo/W/U/Sg, Tc/Re/Np/Bh и Ru/Os/Pu/Hs.

В связи с ожидаемым подобием и разницей в свойствах НС в зависимости от электронного строения их атомов нами рассмотрен вопрос о положении  $TAn$  в Периодической системе Д. И. Менделеева и проведено сопоставление свойств соединений 6d, 5f, 5d, 4d и 3d элементов. Наша основная задача - определить двойственный характер  $TAn$ , т.е. те свойства  $TAn$ , которые близки к свойствам  $An$  или к свойствам d-элементов. Разумеется, что ни о какой полной аналогии  $TAn$  и  $An$  не может быть и речи. Однако когда открывались актиниды, внимание было сфокусировано на их подобии с элементами d-серий и они были названы “торидами” [47] вследствие подобия их атомных радиусов.

### 2.3.2. Релятивистские эффекты в свойствах $TAn$ и $An$

Теоретическое [65-73] и экспериментальное изучение химических свойств тяжелых элементов [74] –  $An$  и  $TAn$  – поднимает вопрос об особенностях проявления релятивистских эффектов (р.э.) в этих свойствах. Одно из основных положений теории относительности состоит в том, что масса частицы зависит от её скорости:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

Поскольку борковский радиус содержит массу в знаменателе,

$$a_0 = h^2 / \pi m Z^2 e^2$$

релятивистский средний радиус меньше, чем нерелятивистский. Влияние р. э. на электронные оболочки атомов проявляется в трех аспектах.

1. Сжатие  $s$ - и  $p_{1/2}$  – оболочек и их энергетическая стабилизация; сжатие  $s$ - и  $p_{1/2}$  – оболочек примерно одинаково, а  $p_{3/2}$  – намного меньше.
2. Вторичный р.э. приводит к расширению  $f$  и  $d$  оболочек:  $s$  и  $p_{1/2}$  электроны экранируют ядерное притяжение более эффективно, поэтому  $f$  и  $d$  электроны притягиваются к ядру слабее, становятся более диффузными и энергетически дестабилизированными.
3. Р.э. приводит к спин-орбитальному расщеплению, которое увеличивается с увеличением  $Z$ .

Вместе с релятивистскими эффектами на  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  электроны влияют и нерелятивистские оболочечные эффекты. В связи с влиянием р.э. на физико-химические свойства тяжелых элементов целесообразно выделить три случая:

1. Р. э. полностью определяют свойство, закономерность в группе или периоде.
2. Р. э. усиливают свойство, закономерность, обусловленную оболочечными эффектами.
3. Р. э. действуют в сторону, противоположную оболочечным эффектам.

Для тяжелых элементов в группах  $3d$ - $4d$ - $5d$ - $6d$  атомы увеличиваются в размере и  $d$ -АО становятся более диффузными вследствие нерелятивистских оболочечных эффектов и их релятивистской дестабилизации, т.е. оба эффекта усиливают друг друга. В то же время  $4s$ -,  $5s$ -,  $6s$ -,  $7s$ -АО становятся более диффузными для тяжелых элементов, но р.э. действуют в противоположную сторону. Два эффекта – оболочечный и релятивистский – для тяжелых атомов в некоторой степени компенсируются. При переходе от  $3d$  к  $4d$  серии релятивистская стабилизация  $5s$  электронов по сравнению с  $4s$  должна проявиться в “чистом” виде, а при переходе от  $4d$  к  $5d$  серии на релятивистскую стабилизацию  $6s$  электронов относительно  $5s$  накладывается еще и эффект лантанидного сжатия, тоже стабилизирующий  $6s$  электроны.

Если предположить, что релятивистская стабилизация валентных  $s$ -электронов превалирует над дестабилизацией, следовало бы ожидать регулярного увеличения потенциалов ионизации (ПИ) в группах  $Ti/Zr/Hf \dots Cu/Ag/Au$ . Но потенциалы ионизации в группах меняются нерегулярно, что отражает сложную схему компенсационных эффектов. Так, при переходе от  $3d$  к  $4d$  серии вместо ожидаемого увеличения ПИ вследствие релятивистской стабилизации  $5s$  электронов по сравнению с  $4s$ , потенциалы ионизации для всех элементов, кроме  $Zr$  и  $Mo$ , уменьшаются. Даже в свойствах свободных атомов нельзя разделить влияние разных эффектов:

оболочечных, релятивистских, лантанидного сжатия и др. Разделить же их вклад в химические свойства соединений экспериментально невозможно, разве что только теоретически: в расчетах без учета и с учетом релятивистских эффектов. Но расчеты без учета релятивистских эффектов соответствуют гипотетическим системам, а не реально существующим атомам и молекулам. Критерием важности р.э. в свойствах молекул тяжелых элементов может быть только эксперимент, а не сравнение квантово-химических методик.

Актиниды ( $Z=89-103$ ) предшествуют TAn-серии ( $Z \geq 104$ ). Влияние релятивистских эффектов на свойства An и Ln и периодичность изменения физико-химических свойств TAn в сериях s-, p-, d-, f-, g-, h-элементов анализировались в работах [65-69]. Среди важных проявлений р.э. в серии An отмечено существование высоких степеней окисления U, Np, Pu, Am и металлическая валентность (IV-V) для легких актинидов, нехарактерная для серии Ln.

Вместе с тем отмечалось [65], что не следует переоценивать роль релятивистских эффектов. Можно привести многочисленные примеры, когда р.э. не проявляются в свойствах актинидов. Важно изучить влияние р.э. на свойства тяжелых An ( $Z=98-103$ ), предшествующих серии TAn с  $Z \geq 104$ .

Казалось бы, релятивистская дестабилизация 5f электронов с увеличением  $Z(\text{An})$  должна привести к стабилизации высоких степеней окисления не только для легких, но и для тяжелых актинидов. Экспериментально наблюдается противоположный эффект – стабилизация двухвалентного состояния к концу An-серии. Эффект актинидного сжатия оказывается намного сильнее релятивистской дестабилизации.

В работе [68] на основе литературных источников детально анализируется другой пример – закономерность изменения энтальпий сублимации лантанидов и актинидов  $\Delta_s H^\circ_{Ln}$  и  $\Delta_s H^\circ_{An}$  и их металлической валентности  $v$ . Из-за действия релятивистских эффектов следовало бы ожидать, что и для тяжелых An и Ln  $v_{An} > v_{Ln}$ ; однако установлено, что  $v_{Ln} > v_{An}$  в полном противоречии с прогнозами определяющего влияния р.э. на свойства тяжелых An от Cf до No.

Не подтвердилась и идея, что Lr будет аналогом элементов подгруппы Ga, а не Lu. По-видимому, р.э. в расчетах [70] оказались завышенными, поскольку эта идея не нашла своего экспериментального подтверждения. Отметим, что и химики отказались от идеи релятивистской стабилизации  $7p_{1/2}$  электрона. В цитированных в обзоре [62] источниках Lr рассматривается как аналог Lu: приводится значение  $\Delta_s H^\circ(\text{Lr}) \approx 4$  эВ, близкое к значениям для Sc, Y, La, Gd, Lu, Ac и Cm (а не  $\approx 2$  эВ, как в случае In, Ga, Tl). Все приводимые химиками оценки термодинамических свойств как для аква-ионов Lr(III), так и для твердых галогенидов, оксидов, сульфидов близки к соответствующим значениям для соединений Cm.

Высказывалась гипотеза [71], что наиболее важные химические аномалии во второй половине Периодической системы Д.И. Менделеева обусловлены релятивистскими эффектами. В качестве примера, который упоминается в многочисленных публикациях, приводится химическое различие между Ag и Au, якобы обусловленное "золотым релятивистским максимумом". Однако в такой интерпретации не учитывается специфика электронной структуры атома Ag [72]: из 27 элементов 3d, 4d, 5d серий от Sc до Au атом Ag имеет наиболее стабильные d-электроны: энергия возбуждения 4d-электрона из электронной конфигурации Ag ( $4d^{10}5s$ ) больше, чем для любого другого d-элемента. Именно локальный нерелятивистский оболочечный эффект для атома Ag в значительной степени обуславливает химическую разницу между Ag и Au, которую связывают [71] только с р. э. для Au. Отметим, что и в химии актинидов (U, Np, Pu, Am) разный вклад в образование связей 6d-АО с лигандами приводит к существенной разнице в химических свойствах их соединений [73]. В [72] отмечается, что при объяснении свойств TAn требуется взвешенный анализ роли релятивистских и нерелятивистских эффектов. Этот вывод можно применить и к актинидам.

В последние годы появились новые экспериментальные данные [74-83] в области экспериментальной химии резерфордия, дубния, сиборгия, бория и хассия, позволяющие делать некоторые обобщения и прогнозы. Однако к настоящему времени в химии TAn не измерено ни одного свойства, которое можно было бы однозначно интерпретировать как проявление релятивистских эффектов.

К числу свойств, в которых проявление спин-орбитальных р. э. можно подтвердить экспериментально, относятся спектральные и магнитные свойства соединений, зависящие от энергии спин-орбитального расщепления и тонкой структуры уровней энергии. Но это дело будущих исследований. А пока химия TAn в газовом состоянии, и в первую очередь, измерение летучести галогенидов, оксидов, и комплексообразование TAn в растворах являются основными направлениями.

Общая стратегия в изучении свойств TAn, основы которой заложены в ОИЯИ (Дубна) в лаборатории им. Флёрва и в классических работах И. Звара [83], заключается в том, что сравниваются свойства элементов по группам – Rf-Hf-Zr, Db-Ta-Nb, Sg-W-Mo, Bh-Re-Tc и Hs-Os-Ru в их высших состояниях окисления. Обобщая результаты [74-83], можно выделить три разных и противоречивых вывода, определяющих положение и место TAn по отношению к 4d - 5d - 5f элементам:

1. Хотя эксперименты показали, что TAn ( $Z=104-107$ ) проявляют аналогичность в свойствах с элементами 4d и 5d серий, но р.э. приводят к инверсии в тенденции этих свойств при переходе от 5d к 6d элементам, т.е. к последовательности 4d-6d-5d, так что химические свойства для TAn не могут более экстраполироваться из поведения легких гомо-

логов в группах. Для IV группы основой для этого вывода является квантово-химический расчет эффективных зарядов  $q$  в газообразных молекулах  $Zr^{-1.18}Cl_4$ ,  $Hf^{-1.04}Cl_4$  и  $Rf^{+1.07}Cl_4$ . Немонотонное изменение зарядов  $q(Zr) > q(Hf) < q(Rf)$  использовалось для объяснения процессов, происходящих в растворах (комплексобразование, гидролиз), а также в твердом состоянии (энтальпия сублимации).

2. Трансактиниды логически продолжают закономерности, характерные для d-элементов, т.е.  $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$  без всякой инверсии в свойствах.
3. В химических свойствах TAn проявляется аналогия со свойствами предшествующих элементов – актинидов (Rf-Th).

В этой главе анализируются термодинамические свойства соединений  $TAn^{IV}$  в газовой фазе, водных растворах и кристаллическом состоянии, проводится их сравнение со свойствами соединений 3d, 4d, 5d и 5f серий. Были выбраны хлоридные и бромидные соединения, как наиболее общий класс соединений, существующий как для  $An^{IV}$ , так и для переходных d-элементов  $M^{IV}$ .

При сравнении свойств TAn с их d-аналогами по группам, а также An (Rf, Zr, Hf, Th; Db-Nb, Ta, Pa и т. д.) свойства аналогов Zr-Hf-Th или Nb-Ta-Pa и т.д. изучаются как бы заново. Это понятно, т.к. преследуется цель - изучить свойства соединений в “одинаковых условиях”, т.е. с одинаковым числом валентных электронов в металлических атомах. Однако, “новые” экспериментальные результаты для 4d-5d-5f элементов не всегда совпадают с ранними, даже качественно [84]. Чтобы понять причины несоответствия, мы обращаемся к литературным источникам разного времени – прошлого (1960-1975 гг.) и нашего века.

### 2.3.3. Структурные свойства:

*ковалентные и ионные радиусы, межатомные расстояния*

В [85] отмечалось, что в соединениях  $A_2MX_6$ ,  $X = Cl, Br$ , например, в  $K_2PtCl_6$ , измеренное расстояние  $R_{Pt-Cl} = 2.34 \text{ \AA}$  отличается от суммы ионных радиусов  $Cl^-$  и  $Pt^{IV}$ :  $1.81 \text{ \AA} + 0.62 \text{ \AA} = 2.43 \text{ \AA}$ . Был сделан вывод, что большая ковалентность связей  $M-X$  не позволяет использовать ионные радиусы  $R_{ион}$  для оценки расстояний. Затем наряду с  $R_{ион}$  стали приводиться [86] и ковалентные радиусы  $R_{ков}$ .

Оказалось, что измеренные расстояния  $R_{M-X}$  в соединениях 4d и 5d элементов связаны с радиусами максимальной электронной плотности  $R_{max}(nd)$  для 4d и 5d АО в электронных конфигурациях основного состояния газообразных атомов линейным соотношением ( $n = 4, 5$ ):

$$R_{M-X} = a R_{max}(nd) + c$$

Таким образом, если известны  $R_{max}(nd)$  для 4d, 5d, 6d серий и расстояния  $R_{M-X}$  в соединениях 4d и 5d элементов, можно оценить соответствующие

расстояния в соединениях 6d элементов. В работе [87] релятивистским методом Дирака-Фока были рассчитаны  $R_{\max}(nd)$  для атомов 4d, 5d, 6d серий. В газообразных молекулах  $MCl_4$  были измерены  $R_{M-Cl}$  для  $M = Ti, V, Zr, Hf, Mo, W$ , а в твердых солях  $A_2MCl_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) для  $M = Ti, Zr, Mo, Tc, Pd, Hf, W, Re, Ir, Os, Pt$  [88-101]. С измеренными  $R_{M-X}$  в соединениях 4d и 5d элементов [88-101] и рассчитанными  $R_{\max}(nd)$  для атомов 4d, 5d, 6d серий [87], усредненными по степеням вырождения квантовых чисел  $j=1\pm\frac{1}{2}$ , соотношение (2.3) было использовано для оценки структурных параметров в соединениях TAn [62, 67]:  $R_{M-X}$ , а также  $R_{\text{ков}}$ , где  $R_{\text{ков}} = R_{M-X} - R_X$ , а ковалентные радиусы  $R_{Cl} = 0.99 \text{ \AA}$ ,  $R_{Br} = 1.14 \text{ \AA}$ . Структурные данные для TAn<sup>IV</sup> приведены в табл. 2.1.

Хотя согласно [85] использование  $R_{\text{ион}}$  для оценки расстояний в анионе  $PtCl_6^{2-}$  завышает расстояние на  $0.09 \text{ \AA}$ , тем не менее,  $R_{\text{ион}}$  для 3d, 4d, 5d элементов приводятся во всех кристаллохимических таблицах, поскольку для фиксированной степени окисления и координационного числа (КЧ) они определяют тенденцию в изменении структурных свойств вдоль серии и по группам. Так, ионный радиус  $Rf^{IV}$  начали рассчитывать 40 лет назад [102] и продолжают до сих пор. Для КЧ=6 были оценены значения  $R_{\text{ион}}(Rf^{IV}) = 0.75 \text{ \AA}$  [102, 104] и  $0.79 \text{ \AA}$  [103]. В работе [84] с использованием  $R_{\text{ион}}(M^{IV})$  для 4d и 5d элементов [105] и рассчитанных  $R_{\text{ков}}$  для элементов 4d, 5d и 6d серий, оценены  $R_{\text{ион}}(M^{IV})$  для TAn. Получено значение  $R_{\text{ион}}(Rf^{IV}) = 0.78 \text{ \AA}$  (табл. 2.1).

С другой стороны, соединения TAn<sup>IV</sup> ( $Z=104-110$ ) продолжают серию соединений An<sup>IV</sup>, которые были синтезированы для всех элементов от Th ( $Z=90$ ) до Es ( $Z=99$ ), и ионные радиусы которых  $R(An^{IV})_{\text{ион}}$  известны для КЧ= 6 и 8 [106]. Для КЧ = 6 ионные радиусы начинаются с  $R_{\text{ион}}(Th^{IV}) = 0.932 \text{ \AA}$  и уменьшаются до  $R_{\text{ион}}(Es^{IV}) = 0.812 \text{ \AA}$ , в соответствии со степенной зависимостью от  $Z$ , по которой был оценен  $R_{\text{ион}}(Rf^{IV}) = 0.75 \text{ \AA}$ . Были получены два близких значения: первое – из сопоставления с элементами 4d-5d серий -  $0.78 \text{ \AA}$ , второе с актинидами –  $0.75 \text{ \AA}$ . Первое отражает ковалентный характер связей, присущий соединениям d-элементов, а второе – более ионный, присущий актинидам. Это подчеркивает двойственный характер трансактинидов, которые проявляют аналогию с элементами 4d и 5d серий, но в некоторых свойствах и с актинидами. Для КЧ = 8 был рассчитан  $R_{\text{ион}}(Rf^{IV}) = 0.836 \text{ \AA}$ .

Не все кристаллические соединения  $MX_4$  в 4d-5d сериях изоструктурны [88-101], но во всех КЧ=6, а не 4: как правило, наблюдается искаженная октаэдрическая координация, а атомы X являются мостиковыми или концевыми. Так,  $R_{Zr-Cl}$  в  $ZrCl_4$  изменяются от  $2.307$  до  $2.655 \text{ \AA}$  [107]. В [62, 84] было принято КЧ=6 и в кристаллических тетрагалогенидах 6d серии. Усредненные  $R_{M-X}$  в  $(MX_4)_T$  для  $M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Os$ , зависят линейно от  $R_{\max}(nd)$ . С известными  $R_{\max}(6d)$  [87] это позволило оценить  $R_{M-X}$  в галогенидных соединениях TAn (табл. 2.1). Хотя в анионах  $MCl_6^{2-}$ , г и в  $MCl_4$ , т одинаковые КЧ=6, но в отличие от твердых соединений в анионах все связи концевые, что может приводить к небольшой разнице в расстояниях  $R_{M-Cl}$  в  $MCl_6^{2-}$ , г и  $MCl_4$ , т.

Таблица 2.1.

Радиусы  $R_{\text{ион}}(6d)$ , ковалентные и ионные радиусы  $TA_n^{IV}$  для  $KЧ=4$  и  $6$ , расстояния  $R_{M-X}$  в газообразных молекулах  $MX_4$ , анионах  $MX_6^{2-}$  и кристаллических соединениях  $MCl_4$ ; постоянные решетки  $a_0(A_2MCl_6)$ ,  $A = K, Rb, Cs$ . Все данные в  $\text{Å}$

	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110
$R_{\text{ион}}(6d)$ [88]	1.0417	0.976	0.924	0.881	0.846	0.814	0.786
$R_{\text{ков}} KЧ=4$ [88]	1.427	1.389	1.359	1.334	1.314	1.296	1.279
$R_{\text{ков}} KЧ=6$ [88]	1.551	1.514	1.486	1.462	1.442	1.424	1.409
$R_{\text{ион}} KЧ=6$	0.75 [103, 105] 0.79 [104]; 0.78 [88]	0.76 [88]	0.73 [88]	0.72 [88]	0.70 [88]	0.89 [88]	0.68 [88]
$R_{M-Cl}^*$ [88]	2.417	2.379	2.349	2.324	2.304	2.286	2.269
$R_{M-Cl}^{**}$ [88]	2.541	2.504	2.476	2.452	2.432	2.414	2.399
$R_{M-Cl}^{***}$ [88]	2.556	2.532	2.507	2.465	2.439	2.414	2.372
$R_{M-Br}^*$ [88]	2.567	2.529	2.499	2.474	2.454	2.436	2.419
$R_{M-Br}^{**}$ [88]	2.691	2.654	2.626	2.602	2.582	2.564	2.549
$a_0(K_2MCl_6)$	10.09	9.99	9.92	9.86	9.82	9.80	9.79
$a_0(Rb_2MCl_6)$	10.19	10.11	10.05	10.04	9.99	9.99	9.99
$a_0(Cs_2MCl_6)$	10.40	10.35	10.31	10.30	10.26	10.26	10.26

\*  $MX_4$ , г. \*\*  $MX_6^{2-}$ , г. \*\*\*  $MCl_4$ , г.

#### 2.3.4. Стандартные энтальпии образования газообразных и кристаллических тетрагалогенидов

В ряде публикаций были представлены термодинамические [26, 108-126] и структурные [88-101, 127-136] данные по тетрагалогенидам  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  и  $5f$  элементов в газовом и твердом состояниях. На основе этих работ оказалось возможным выделить общие параметры, которые можно использовать для расчета стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ(MX_4, г)$  во всех сериях, включая  $TA_n$  [127], на основе уравнения

$$\Delta_f H^\circ(MX_4, г) = \Delta_s H^\circ_M + 4\Delta_f H^\circ(X_r) - [A - (B \cdot R_{M-X}^{-1})] \quad (2.1)$$

где 1-й член – энтальпия сублимации  $M$ , 2-й – энтальпия образования газообразных атомов  $X$ , 3-й – энергия связи  $D(MX_4)$  в газообразных молекулах  $MX_4$ . Подобное приближение использовалось для расчета термодинамических свойств соединений  $An$  и  $Ln$ , аква-ионов, редокс-потенциалов в работах [26, 108-110, 115, 119, 121, 127].

Значения  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$  были измерены [93, 111-117] для  $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Os$ , что позволило определить коэффициенты  $A$  и  $B$  и рассчитать  $D(MX_4)$  и  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$  как для всех  $TA_n$ , так и для  $Rh, Ir, Pd, Pt$ . Были измерены значения  $\Delta_f H^\circ(AnCl_4, г)$  для  $An = Th, U, Pu$  [118, 121, 123-124], а для  $Am, Cm, Bk, Cf, Es$  оценены в этой работе. Были измерены

Термодинамические свойства трансактинидов (кДж·моль<sup>-1</sup>)

	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110
$\Delta_f H^\circ$	634	769	836	732	791	661	527
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$	-971	-707	-522	-489	-313	-381	-384
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{к})$	-1077	-848	-680	-620	-460	-493	-461
$\Delta_f H(\text{MCl}_4)$	106	141	158	131	147	112	77
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{aq})$	-1303	-1010	-808	-726	-568	-644	-662
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г})$	-1724	-1420	-1209	-1127	-955	-1025	-1038
$A(\text{Cl})_6$	-286	-246	-220	-171	-175	-177	-187
$A(\text{Cl})_4$	-180	-105	-62	-40	-28	-65	-110
$\Delta_f H_b(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г})$	-784	-795	-804	-812	-818	-824	-829
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-})_{\text{aq}}$	-1637	-1344	-1142	-1060	-902	-978	-996
$\Delta_f H^\circ(\text{MBr}_4, \text{г})$	-759	-548	-401	-359	-234	-289	-291
$\Delta_f H^\circ(\text{MBr}_4, \text{к})$	-879	-685	-544	-493	-358	-386	-359
$\Delta_f H(\text{MBr}_4)$	120	137	143	134	124	97	68
$A(\text{Br})_6$	235	126	59	27	-31	23	26
$\Delta_f H^\circ(\text{K}, \text{MCl}_4)$	-2036	-1767	-1580	-1507	-1354	-1417	-1428
$\Delta_f H^\circ(\text{Rb}_2, \text{MCl}_4)$	-2065	-1792	-1603	-1528	-1373	-1437	-1448
$\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2, \text{MCl}_4)$	-2085	-1820	-1636	-1565	-1414	-1476	-1487

значения  $\Delta_f H^\circ(\text{AnCl}_4, \text{г})$  для An = Th, Pa, U, Np, Pu [120, 123, 125-126], а для Am, Cm, Bk, Cf, Es оценены в [110]. Значения  $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$  для TAn приведены в табл. 2.2. На рис. 2.1 значения энтальпий образования газообразных тетрахлоридов сопоставляются для 4d, 5d, 6d и 5f серий.

Как видно из рис. 2.1, термодинамическая стабильность тетрахлоридов в TAn серии уменьшается с увеличением числа разрыхляющих электронов при переходе от  $\text{RfCl}_4$  к  $110\text{Cl}_4$ . Такая же тенденция наблюдается и для тетрахлоридов 4d и 5d элементов:  $\text{RuCl}_4$  и  $\text{OsCl}_4$  имеют максимальные, т.е. наиболее положительные значения энтальпий образования. Уменьшение стабильности вдоль серии TAn предсказана и для тетрабромидов. В IV-VIII группах термодинамическая стабильность газообразных тетрагалогенидов увеличивается при переходе к тяжелым элементам  $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$ .

Теоретические аспекты сопоставления 5f и 6d элементов имеют давнюю историю. Как отмечалось выше, ещё Захариазен выдвинул торидную теорию [47], в которой An металлы рассматривались как типичные 6d металлы. Эту теорию многие критиковали, но ее рациональное зерно – подобие некоторых химических свойств 5f и 6d элементов – остается, по-видимому, правильным и теперь [75, 81].

На рис. 2.2 сравниваются энергии связи  $D(\text{MCl}_4, \text{г})$  для газообразных тетрахлоридов d-элементов и актинидов. Отметим еще раз, что  $D(\text{MCl}_4, \text{г})$  для  $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}$ , а также для An = Th, U, Pu, получены

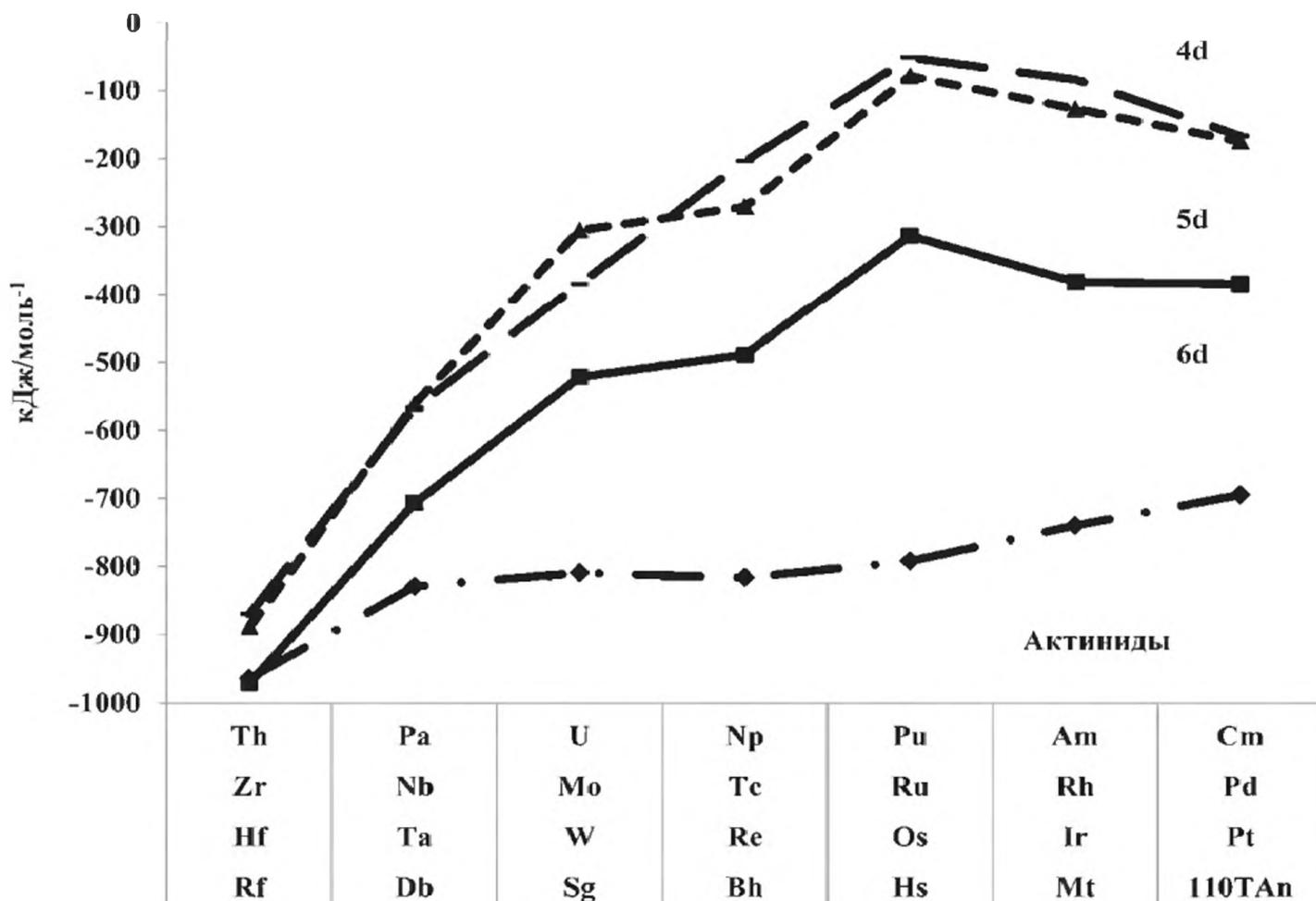


Рис. 2.1. Сопоставление  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$  актинидов (1) и элементов 6d- (2), 5d- (3) и 4d- (4) серий.

из уравнения 2.4, в котором все величины, кроме  $D$ , а именно,  $\Delta_f H^\circ(MX_4, г)$ ,  $\Delta_s H^\circ_M$  и  $4\Delta_f H^\circ(X_r)$  – экспериментальные. Для перечисленных соединений значения  $D$  могут рассматриваться как экспериментальные. Для тех соединений, для которых экспериментальные данные отсутствуют, т.е. для TAn и  $M=Rh, Ir, Pd, Pt$ , а также для  $An=Pa, Np, Am, Cm$ , энергии связей были рассчитаны в этой работе. Сопоставление рис. 2.1 и 2.2 показывает, что энергии связей  $D(AnCl_4, г)$  для первой половины серии An и  $D(MCl_4, г)$  для TAn отличаются незначительно, тогда как энтальпии образования для пар Pa-Db, U-Sg, Np-Bh, Pu-Hs, Am-Mt, кроме Rf-Th, различаются существенно: меньшие значения  $\Delta_s H^\circ_{An}$  по сравнению с  $\Delta_s H^\circ_M$  приводят к меньшей стабильности  $AnCl_4$  по сравнению с  $MCl_4$ .

В литературе широко обсуждается вопрос о монотонном  $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$  или немонотонном  $4d \rightarrow 6d \rightarrow 5d$  изменении свойств в группах и аналогии в свойствах 5f-6d элементов. Немонотонное изменение свойств объясняется р.э. Мы придерживаемся точки зрения, что химические свойства, в т.ч. термодинамические, зависят от сочетания многих свойств свободных атомов и их взаимодействий. Увеличение одних параметров и уменьшение других может привести к немонотонному изменению термодинамических

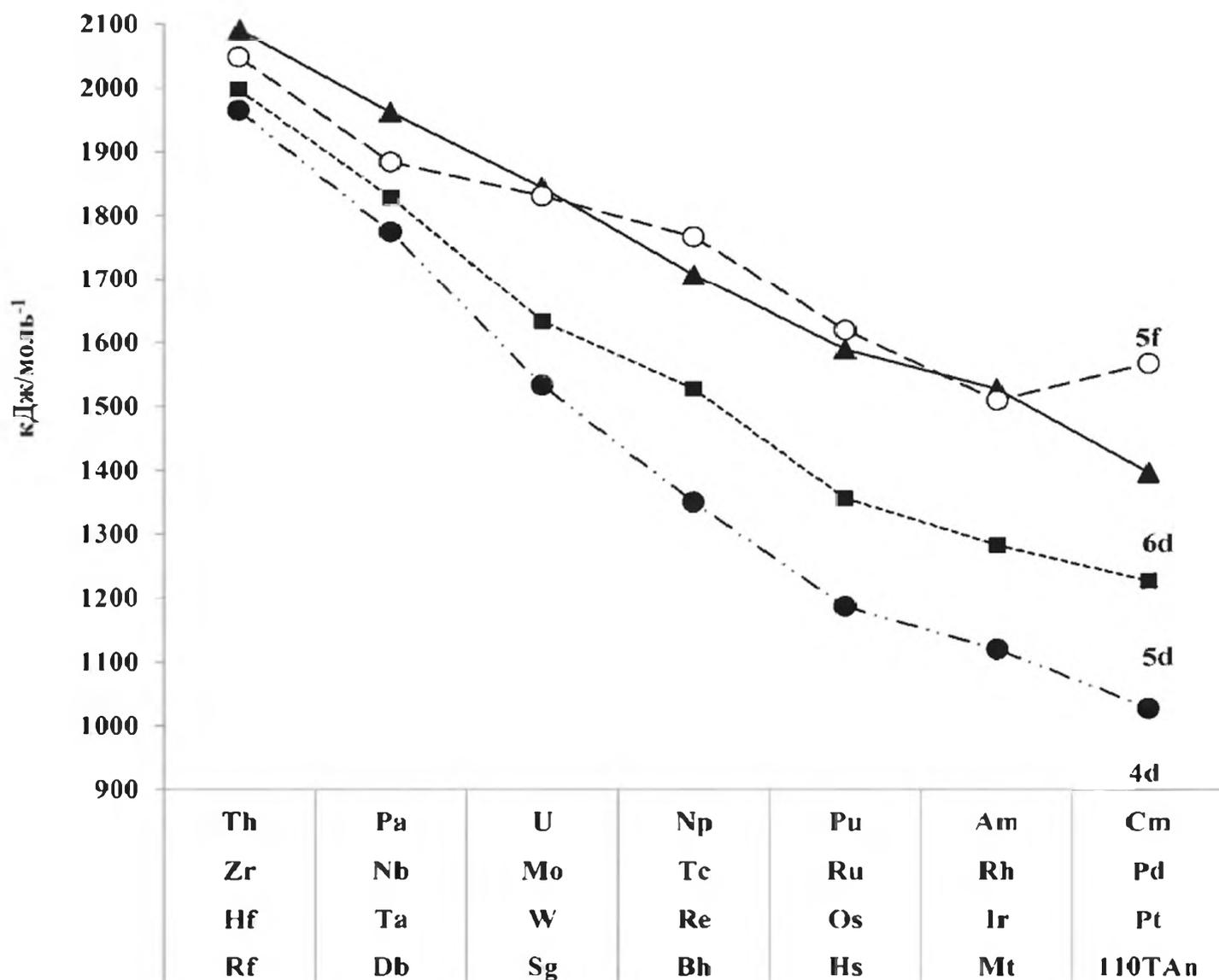


Рис. 2.2. Энергии связи  $D(MCl_4, g)$  актинидов (1) и элементов серий 6d (2), 5d (3) и 4d (4).

свойств в группах. В соответствии с этим сопоставим свойства  $MCl_4, g$  и  $AnCl_4, g$  в некоторых группах. Согласно уравнению 2.4, основные свойства, от которых зависит изменение стабильности в группах, —  $\Delta_s H_M^\circ$ ,  $R_{M-Cl}$  и  $D(MCl_4)$ .

На рис. 2.3 показана зависимость энергии связи  $D(M-Cl)$  от  $1/R(M-Cl)$  в IV, V, VI и VIII группах, включая актинидные псевдогомологи, а на рис. 2.4 — тенденция в изменении  $\Delta_s H_M^\circ$  и  $D(M-Cl)$  от  $Z$  в этих группах.

$TiCl_4, ZrCl_4, HfCl_4, ThCl_4, RfCl_4$ . В IV группе для всех тетрахлоридов, кроме  $RfCl_4$ , в газовой фазе с точностью  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  измерены межатомные расстояния и  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, g)$ :  $R_{Ti-Cl} = 2.23 \text{ \AA}$ ;  $R_{Zr-Cl} = 2.32 \text{ \AA}$ ,  $R_{Hf-Cl} = 2.33 \text{ \AA}$  [88],  $R_{Th-Cl} = 2.58 \text{ \AA}$ . Со значениями  $\Delta_f H^\circ(ThCl_4, g) = -964$  и  $\Delta_s H_{Th}^\circ = 597.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [122, 127] рассчитана энергия связей  $D(ThCl_4) = 2047 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Таким образом,  $D(MCl_4)$  равны 1720, 1965, 1997, 2047 и 2090  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для  $M = Ti, Zr, Hf, Th$  и  $Rf$  соответственно. Наблюдающееся экспериментально резкое увеличение  $R_{Th-Cl}$  по сравнению с  $R_{Hf-Cl}$  можно рассматривать как проявление

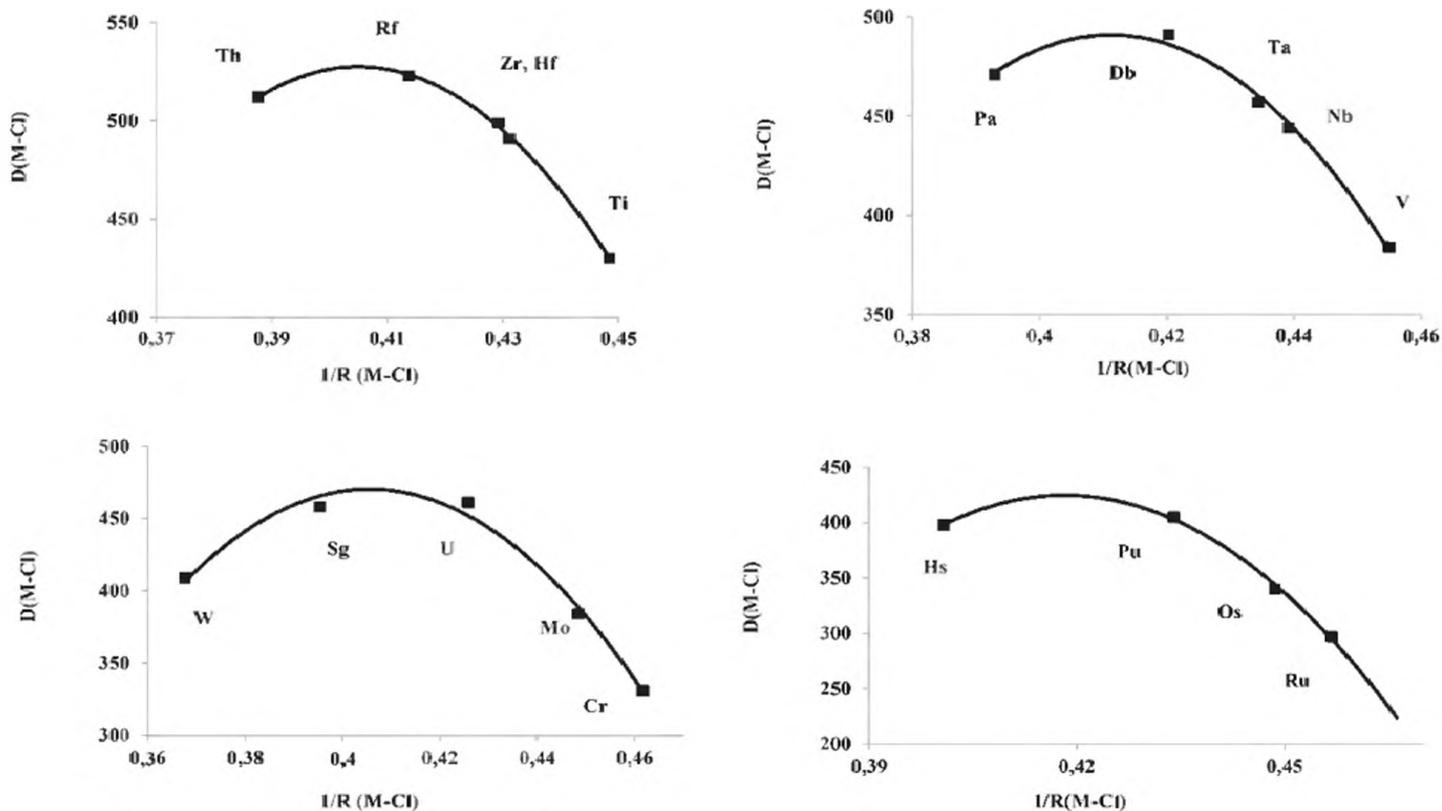


Рис. 2.3. Энергии связей  $D(M-Cl)$  в тетрахлоридах  $d$ -элементов в зависимости от  $1/R_{M-Cl}$  (э): а - IV группа, б - V группа, в - VI группа, д - VIII группа.

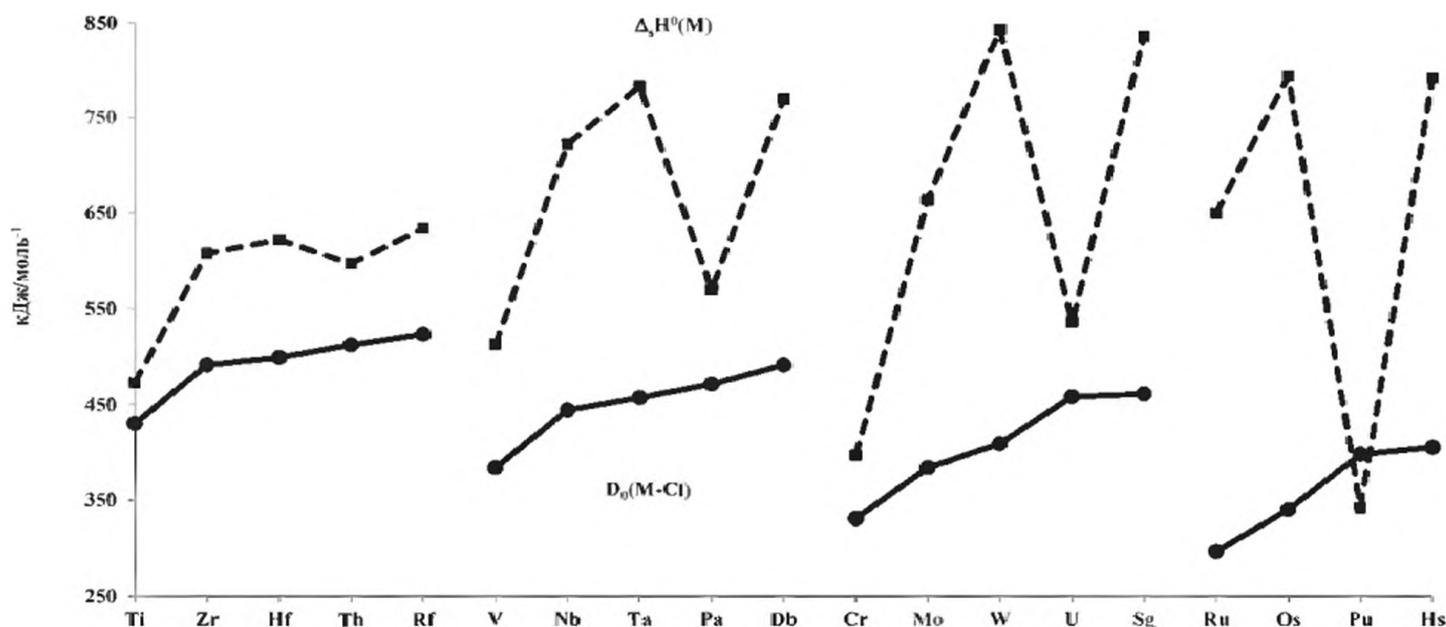


Рис. 2.4. Изменение  $\Delta_s H^0(M)$  (1) и  $D(M-Cl)$  (2) в тетрахлоридах элементов IV, V, VI, VIII групп, а также соответствующих актинидных псевдогомологов

ние релятивистских эффектов, дестабилизирующих  $6d$ -АО (Th) по сравнению с  $5d$ -АО (Hf). Но при этом  $D(ThCl_4)$  не уменьшается по сравнению с  $D(HfCl_4)$ , а увеличивается (рис. 2.3).

По значениям  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, \text{г})$  для  $M = \text{Zr/Hf/Th/Rf}$ , равным  $-870/-889/-964/-971$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно, IV группа делится на две пары Zr/Hf и Th/Rf с близкими  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, \text{г})$ . По термодинамическим свойствам  $\text{ThCl}_4$  “входит” в группу хлоридов d-элементов, что подчеркивает характер легких TAn – аналогию в свойствах с An и с d-гомологами. Все тенденции, обнаруженные в химических свойствах соединений IV группы, и аналогию Rf с Zr [78, 81] и с Th [80] относят к проявлению р.э. Стабильность рассматриваемых соединений, т.е.  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, \text{г})$ , зависит от  $\Delta_s H^\circ_M$ ,  $R_{M-Cl}$  и  $D(M-Cl)$ . Каждый из них следует своей тенденции в группе. Так,  $\Delta_s H^\circ_M$  увеличиваются от Th к Rf (в кДж·моль<sup>-1</sup>):

$$\Delta_s H^\circ_{\text{Th}} = 597 < \Delta_s H^\circ_{\text{Zr}} = 608 < \Delta_s H^\circ_{\text{Hf}} = 622 < \Delta_s H^\circ_{\text{Rf}} = 634 \quad (2.2)$$

$$5f < 4d < 5d < 6d$$

что, согласно уравнению (2.1), должно соответствовать наибольшей стабильности  $\text{ThCl}_4$ . Но  $R_{M-Cl}$  изменяются в другой последовательности:

$$R_{\text{Zr-Cl}} \leq R_{\text{Hf-Cl}} < R_{\text{Rf-Cl}} < R_{\text{Th-Cl}} \quad (2.3)$$

$$4d \leq 5d < 6d < 5f,$$

соответствующей наименьшей стабильности  $\text{ThCl}_4$ . Такая последовательность обусловлена геометрией рассматриваемых молекул. В газовой фазе  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  имеют тетраэдрическое строение, такая же координация принята и для  $\text{RfCl}_4$ , но метод электронной дифракции показал, что  $\text{ThCl}_4$  и  $\text{UCl}_4$  имеют искаженную симметрию  $C_{2v}$  [126]. В результате наложения эффектов, обозначенных неравенствами (2.2) и (2.3), имеем конечный результат,

$$D(\text{ZrCl}_4) < D(\text{HfCl}_4) < D(\text{ThCl}_4) < D(\text{RfCl}_4)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZrCl}_4, \text{г}) \geq \Delta_f H^\circ(\text{HfCl}_4, \text{г}) > \Delta_f H^\circ(\text{ThCl}_4, \text{г}) \geq \Delta_f H^\circ(\text{RfCl}_4, \text{г})$$

закрывающийся в близости термодинамических свойств в парах Zr/Hf и Th/Rf. Торий – второй элемент в актинидной серии, и его атомные свойства еще не подвержены актинидному сжатию, а резерфордий – первый элемент в TAn серии, в свойствах которого проявляются и актинидное сжатие и релятивистские эффекты. С увеличением Z роль р.э. увеличивается [71, 87]: релятивистская дестабилизация 6d-АО для Rf (Z=104) должна быть больше, чем для Th (Z=90). Это значит, что  $R_{\text{Rf-Cl}}$  в  $\text{RfCl}_4$  должно быть больше, чем  $R_{\text{Th-Cl}}$  в  $\text{ThCl}_4$ , или они должны быть, по крайней мере, сравнимы. Измеренное  $R_{\text{Th-Cl}} = 2.58 \text{ \AA}$  и рассчитанное  $R_{\text{Rf-Cl}} = 2.417 \text{ \AA}$  не оставляют сомнений в том, что эффект актинидного сжатия оказывается сильнее и релятивистской, и нерелятивистской структурно-оболочечной дестабилизации 6d-АО для Rf.

**V, Nb, Ta, Pa, Db.** В V группе  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, \text{г})$  уменьшаются для тяжелых элементов (в кДж·моль<sup>-1</sup>, неопределенность в расчётах  $\pm 15$  кДж·моль<sup>-1</sup>):

$$\text{VCl}_4(-535) > \text{NbCl}_4(-567) \approx \text{TaCl}_4(-561) > \text{DbCl}_4(-707) > \text{PaCl}_4(-809)$$

Однако, если термодинамическая стабильность  $\text{RfCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$  близка, то  $\text{DbCl}_4$  менее стабилен, чем  $\text{PaCl}_4$ , хотя  $R_{\text{Pa-Cl}} = 2.545 \text{ \AA} > R_{\text{Db-Cl}} = 2.379 \text{ \AA}$ . В то же время энергия связи  $D(MCl_4, \text{г})$  увеличивается с увеличением Z, т.е. от V к

Табл. 2.3. Последовательность изменения свойств V-VIII групп и их соединений

Группы	V (V/Nb/Ta/Db)/Pa	VI (Cr/Mo/W/Sg)/U	VII (Mn/Tc/Re/ Bh)/Np	VIII (Fe/Ru/Os/Hs)/ Pu
$\Delta_s H^\circ_M$	3d < 5f < 4d < 6d < 5d	3d < 5f < 4d < 6d ≤ 5d	3d < 5f < 4d < 6d < 5d	5f < 3d < 4d < 5d ≈ 6d
R(M-Cl)	3d < 4d < 5d < 6d < 5f	3d < 4d < 5d < 6d < 5f	3d < 4d < 5d < 6d < 5f	4d < 5d < 6d < 5f
D(MCl <sub>4</sub> , г)	3d < 4d < 5d < 5f < 6d	3d < 4d < 5d < 5f ≤ 6d	4d < 5d < 6d < 5f	4d < 5d < 6d < 5f
$\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$	3d > 5d ≈ 4d > 6d > 5f	5d > 4d > 3d > 6d > 5f	4d > 5d > 6d > 5f	4d > 5d > 6d > 5f

Db. Такая тенденция обусловлена большой разницей в значениях  $\Delta_s H^\circ_M$  для Pa и Db, которая равна  $\approx 200$  кДж·моль<sup>-1</sup>,

$$\Delta_s H^\circ_V (513) < \Delta_s H^\circ_{Pa} (570) < \Delta_s H^\circ_{Nb} (722) < \Delta_s H^\circ_{Db} (769) < \Delta_s H^\circ_{Ta} (782)$$

тогда как для Th и Rf такая разница лишь  $\approx 40$  кДж·моль<sup>-1</sup>. На рис. 2.4 ясно видна немонотонная тенденция в изменении  $\Delta_s H^\circ_M$  и  $\Delta_s H^\circ_{An}$  с увеличением Z, но почти монотонная – в изменении D(M-Cl). Подобный анализ изменения свойств, определяющих термодинамику газообразных тетрахлоридов, может быть сделан и для групп V-VIII, чтобы продемонстрировать в них положение TAn и An относительно 3d, 4d, 5d элементов (табл. 2.3).

Тенденция в изменении химических свойств по группам и их сравнение с An широко обсуждается в текущей литературе [72, 75-82]. Акцент делается на том, меняются эти свойства в зависимости от Z монотонно (т.е. 4d → 5d → 6d) или немонотонно (4d → 6d → 5d). Немонотонное изменение свойств объясняется немонотонным изменением эффективных зарядов в молекулах, которое, в свою очередь, интерпретируется как влияние релятивистских эффектов [77, 78, 82]. Было, однако, показано [72], что эффективные заряды не могут служить количественным критерием проявления релятивизма. Из рис. 2.3 и 2.4 и приведенных выше неравенств можно заключить, что термодинамические свойства представляют собой сложную комбинацию разных свойств. Компенсационные эффекты в  $\Delta_s H^\circ_M$  и D(MCl<sub>4</sub>, г) могут приводить к монотонной или немонотонной зависимостям в значениях  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$  в группах. По абсолютным значениям  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, г)$  ближе всего Zr/Hf/Th/Rf.

Для последующих аналогов Nb/Ta/Db/Pa, Mo/W/Sg/U, Tc/Re/Bh/Np разница TAn с An становится все больше по мере увеличения числа локализованных 5f-электронов в актинидах, а оснований для сравнения TAn с An становится меньше. Основные закономерности для тетрахлоридов в той или иной степени проявляются и для тетрабромидов.

В работах [110, 119] предложен метод расчета энтальпии образования кристаллических соединений  $\text{LnX}_3$ ,  $\text{AnX}_3$ ,  $\text{AnX}_4$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Была рассмотрена реакция образования кристаллических соединений из ионов. Этот подход использовался для реакции образования кристаллических соединений из газообразных атомов [62, 83, 127]. Энтальпия образования твердых соединений записывается

$$\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \tau) = \Delta_s H^\circ_M + 4\Delta_f H^\circ(X_f) - U(\text{MX}_4, \tau),$$

где  $U$  – энергия кристаллической решетки. Энергии кристаллических решеток могут быть оценены с использованием параметров решеток [26, 93, 108-110] или расстояний  $R_{\text{M-X}}$ . Так, с известными  $R_{\text{M-X}}$  и  $U(\text{MX}_4, \tau)$  или  $R_{\text{An-X}}$  и  $U(\text{AnX}_4, \tau)$ , которые вычисляются из экспериментальных значений [108-140] для  $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \tau)$  или  $H^\circ_f(\text{AnX}_4, \tau)$ , ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pt}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ), была установлена взаимосвязь между  $R_{\text{M-X}}$  и  $U(\text{MX}_4, \tau)$  или  $R_{\text{An-X}}$  и  $U(\text{AnX}_4, \tau)$ . Затем были рассчитаны  $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \tau)$  для всех твердых тетрагалогенидов актинидов. Таким образом, для соединений всех перечисленных элементов использовались энергии кристаллических решеток, вычисленные из экспериментальных термодинамических данных: для  $\text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{TAn}$  в [62, 83], для  $\text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}, \text{Es}$  в [110]. Значения  $H^\circ_f(\text{MX}_4, \tau)$  для  $\text{TAn}$  приведены в табл. 2.2.

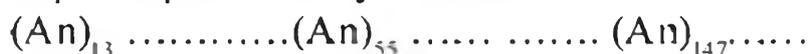
### 2.3.5. Размерные эффекты в нанохимии $\text{An}$ и субнанохимии $\text{TAn}$ : летучесть соединений трансактинидов

Анализируя экспериментальные результаты в области физической химии  $\text{TAn}$ , мы сталкиваемся с проблемой несоответствия результатов разных авторов. С одной стороны, это можно понять, т.к. предмет исследования сложный. Однако есть и другая причина – меньший размерный эффект по сравнению с широко изучаемыми  $\text{HC}$  и другая шкала измерений – на молекулярном уровне “one atom-at-a-time”. В этом случае при образовании малых систем, состоящих из нескольких атомов, изменение расстояний, конформации, геометрии, состава и т.д. могут служить причиной многих несоответствий в результатах разных авторов при интерпретации химических свойств. Иными словами, сравнивая известные экспериментальные данные для актинидов и  $\text{TAn}$ , мы вынуждены сравнивать результаты для макро- и микросистем. Немногочисленные экспериментальные результаты для  $\text{TAn}$  ближе к нанохимии, чем результаты для  $\text{An}$ .

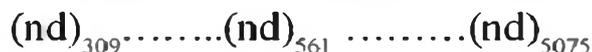
На рис. 2.5 качественно в рамках оболочечной модели сопоставляются относительные размеры  $\text{HC}$  в сериях  $d$ -элементов и лантанидов, актинидов и  $\text{TAn}$ . При добавлении одного атома в  $\text{TAn}$  соответственно принципу “one atom-at-a-time” образуются молекулы и малые кластеры



Для актинидов размеры их  $\text{HC}$  увеличиваются

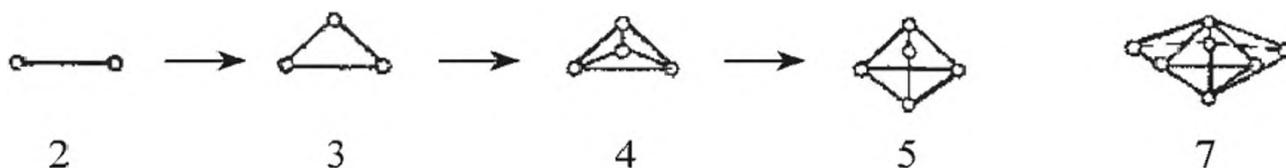


В сериях d-элементов они могут составлять сотни и тысячи атомов

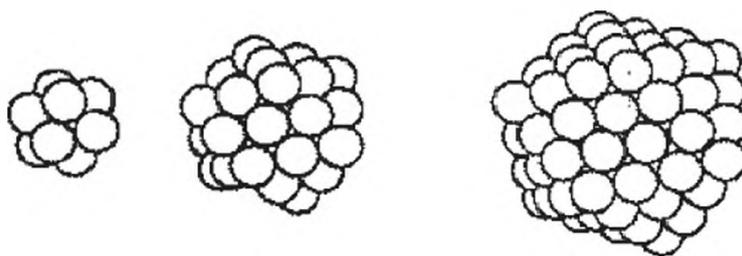


Из сопоставления размерных свойств TAn, An, nd-систем ожидается сложная динамика перехода от молекул и, возможно, малых кластеров в химии TAn к кластерам и НЧ в химии актинидов, затем к НЧ больших размеров для nd-элементов, что и обуславливает несоответствие результатов.

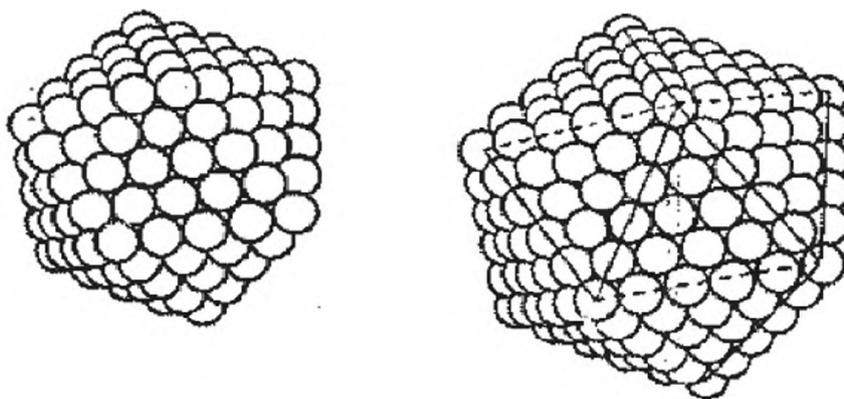
Одним из основных экспериментальных методов в химии TAn является изучение летучести их галогенидов и оксигалогенидов [74, 76, 77, 80, 137-155]. Под летучими соединениями металлов понимают соединения, способные испаряться и конденсироваться при умеренной (ниже 700-800 К) температуре. Имеются, однако, противоречия как в экспериментальных данных, так и в их теоретической интерпретации. Не случайно авторы монографии [137] считают, что “летучесть относится к таким свойствам соединений, которые нелегко предсказать даже качественно”. Они отмечают, что



Трансактинидные молекулы N = 2-7



Трансактинидные кластеры с N = 13, 55, 147



Наночастицы s-, p-, d- элементов с N = 309, 561

Рис. 2.5. Молекулы, малые и большие наночастицы: оболочечная икосаэдрическая модель

из двух экспериментальных методов изучения летучести - измерение энтальпии сублимации и температурной зависимости давления паров  $P=f(T)$ , первый дает только ориентировочную характеристику летучести, а второй - полную и объективную. Например, в [89, 146] для  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  приводятся одинаковые значения энтальпии сублимации  $\Delta_s H^\circ(ZrCl_4) = \Delta_s H^\circ(HfCl_4) = 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , но измерение  $P=f(T)$  в широком температурном интервале дает более высокую летучесть  $HfCl_4$  по сравнению с  $ZrCl_4$ . Трудности теоретического предсказания летучести заключаются в необходимости учитывать структуру вещества в твердом и газообразном состояниях.

Химические эксперименты с ТАп выполняются в шкале "one atom-at-a-time". Поскольку в экспериментах с ТАп изучаются отдельные молекулы и малые кластеры, нельзя измерить ни  $P = f(T)$ , ни  $\Delta_s H^\circ$ , поэтому используются методы изотермической газовой хроматографии и термохроматографии. Измеряемой в методе газовой хроматографии величиной является энтальпия адсорбции  $\Delta_s H_a^{\circ(T)}$  на хроматографической поверхности, обычно на кварце. Энтальпия сублимации хлоридов и оксихлоридов  $\Delta_s H^{\circ(298)}$  оценивается из линейной корреляции между этими величинами. Несомненно, это более низкий уровень достоверности, чем прямое измерение  $\Delta_s H^{\circ(298)}$ . На основе выводов [137], экспериментальные методы по степени достоверности при изучении летучести располагаются в последовательности:

$P=f(T) >$  прямое измерение  $\Delta_s H^\circ >$  корреляция  $\Delta_s H^\circ$  с  $\Delta_s H_a^{\circ(T)}$

Кроме того, как замечает автор [79], недостаток экспериментов с ТАп *"состоит в том, что химический состав исследуемых соединений нельзя идентифицировать, а возможная химическая форма постулируется на основе экспериментов с легкими гомологами"*. В таких экспериментах постулируется полная аналогия химических свойств 4d, 5d, 6d элементов по группам – один тип образующихся соединений с одним и тем же составом, хотя это не всегда так (а в некоторых группах, например в VI, VII, всегда не так [130]). Почти все галогенидные соединения рения летучи при комнатной или более высокой температуре и при одних и тех же условиях образуются соединения  $ReO_3Cl$  и  $ReOCl_4$  [130], которые даже химически трудно разделить.

Более сложная ситуация с идентификацией летучих соединений в VI группе [130]. Так,  $MoO_2Cl_4$  и  $MoOCl_4$  или  $WO_2Cl_4$  и  $WOCl_4$  образуются при одинаковых условиях;  $MoO_2Cl_2$  и  $MoOCl_4$  могут быть разделены химически только путем сублимации в вакууме при  $T=70-80^\circ\text{C}$ ;  $WO_2Cl_2$  диспропорционирует с получением  $WOCl_4$ , а в атмосфере кислорода  $WOCl_4$  присоединяет молекулу  $O_2$  и выделяет  $Cl_2$  снова с образованием  $WO_2Cl_2$ . Опубликована работа [147], в которой проведен термодинамический анализ всех возможных образующихся в газовой фазе соединений Mo и W.

Далее снова в предположении полной аналогии химических свойств 4d, 5d, 6d элементов по группам для всех гомологов постулируется один и тот же механизм адсорбции. Ясно, что адсорбция зависит от характера связи

отдельной молекулы или их ансамбля с поверхностью. Поверхностные реакции нельзя отнести к микроскопическим или макроскопическим - они принадлежат к широкой промежуточной области, в которой рассматриваются оба типа взаимодействия [148].

Поверхностная структура кварца - это арена, на которой разыгрываются различные химические процессы. Кварц не обладает сильными основными или кислотными свойствами: на его поверхности могут присутствовать протоны, гидроксильные группы, поляризованные силоксановые группы, адсорбированные молекулы хлора, кислорода и так далее. Физическая адсорбция происходит при минимально необходимой для этого энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия, равной  $\approx 20$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В экспериментах с ТАп и их гомологами измеряемые  $-\Delta_a H^{\alpha(T)}$  большие, от 50 до 250 кДж·моль<sup>-1</sup>. При таких теплотах адсорбции можно предположить разные механизмы адсорбции, включая и образование химических связей между адсорбируемыми молекулами и поверхностью кварца M-Cl, M-Si, M-OH, M-O- и т.д., независимо от того, одна или ансамбль газообразных молекул адсорбируется на поверхности. Еще одна трудность заключается в гетерогенности реальной поверхности кварца и возможном модифицировании этой поверхности некоторыми компонентами газа-носителя.

В теоретической химии используются четыре подхода в изучении летучести.

1. Первый основан на вычислении ковалентности, эффективных зарядов в газообразных молекулах или их дипольных моментов, в расчете которых используются те же самые заряды. Изменение эффективных зарядов интерпретируется как проявление р.э. В этом подходе механизм адсорбции (и тем самым структура твердого тела) никак не учитывается. Предполагается, что большая ковалентность в газообразных соединениях соответствует большой летучести их твердых соединений.

В работе [77] такая модель используется, в частности, для объяснения тенденции летучести хлоридов  $MCl_4$  ( $M = Rf, Hf, Zr$ ). Однако эксперимент показывает, что ковалентность в газообразных молекулах не может служить критерием летучести. Нет сомнений, что  $TiF_4$  более ионное соединение, чем  $TiI_4$ , но их летучесть одинакова [130]. Летучесть ковалентного соединения  $UCl_6$  значительно ниже, чем ионного  $UF_6$ . А ионные соединения, такие как  $UF_6$ ,  $NpF_6$ ,  $PuF_6$ , являются наиболее летучими среди простых и комплексных соединений актинидов [121]. В [78] приводятся результаты расчета газообразных диоксигалогенидов VI группы  $MO_2Cl_2$  ( $M = Mo, W, Sg$ ), выполненные в рамках релятивистского метода дискретного варьирования. Расчет показал, что  $SgO_2Cl_2$  - наиболее ковалентное соединение и должно обладать наивысшей летучестью в группе. Результат противоположный:  $SgO_2Cl_2$  обладает наименьшей летучестью [77]. Тогда авто-

ры предположили, что дипольные моменты газообразных молекул  $\mu(\text{MO}_2\text{Cl}_2)$  определяют летучесть. Однако экспериментальные данные показывают, что ни ковалентность в газообразных молекулах, ни их дипольные моменты не могут служить критерием летучести. Так,  $\mu(\text{AnF}_6)$  в серии газообразных молекул  $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$  не отличаются, но в твердом состоянии  $\text{NpF}_6$  имеет аномально высокое давление пара [121]. Экспериментальные данные показывают что, подход, основанный на расчетах ковалентности и эффективных зарядов [77] или дипольных моментов [78] в газообразных молекулах, для предсказания летучести является некорректным.

2. В [138] летучесть тетрахлоридов  $\text{RfCl}_4, \text{HfCl}_4, \text{ZrCl}_4$  оценивается на основе термодинамического цикла, включающего энергию когезии металла. В отличие от первой модели косвенно, но учитываются два состояния вещества.
3. В работах Б. Айхлера [139] высказана идея, что мерой энтальпии сублимации соединений может быть энтальпия образования газообразных атомов металлов, так что между этими величинами имеется корреляция.
4. В [83, 127] энтальпия сублимации оксидов и хлоридов рассчитывалась как разность стандартных энтальпий образования соединений в газовой фазе и твердом состоянии.

Экспериментальным признаком летучести соединений металлов в химии является возможность сублимации (перегонки) вещества [137], поэтому как одну из возможных характеристик летучести мы используем разность стандартных энтальпий образования соединения в твердом и газообразном состояниях.

В рамках развития идей, заложенных в работах [51, 75, 129, 139, 140] и заключающихся в том, что расчеты энтальпии сублимации соединений должны учитывать разницу в их структуре в двух фазовых состояниях (возможно через механизм адсорбции), приведем следующие примеры.

$\text{TiCl}_4$  – в газовом и кристаллическом состояниях является мономером с  $\text{КЧ}=4$ . Это обуславливает [89] небольшое значение  $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4) = 52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Соединения  $\text{ZrCl}_4, \text{HfCl}_4$  в газовой фазе, как и  $\text{TiCl}_4$ , имеют тетраэдрическое строение ( $\text{КЧ}=4$ ), но в твердом состоянии - это полимеры с октаэдрической координацией ( $\text{КЧ}=6$ ). Энтальпия сублимации увеличивается [89]:

$$\Delta_s H^\circ(\text{ZrCl}_4, \text{т}) \approx \Delta_s H^\circ(\text{HfCl}_4, \text{т}) \approx 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Увеличение  $\text{КЧ}$  в твердом состоянии по сравнению с газообразным на 2 обуславливает увеличение  $\Delta_s H^\circ(\text{ZrCl}_4)$  и  $\Delta_s H^\circ(\text{HfCl}_4)$  по сравнению с  $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4)$  примерно в 2 раза.

$\text{ThCl}_4$  – в газообразном состоянии имеет  $\text{КЧ}=4$ , а в твердом  $\text{КЧ}=8$  [121, 125]. Увеличение  $\text{КЧ}$  в твердом состоянии по сравнению с газообразным на 4 обуславливает увеличение  $\Delta_s H^\circ(\text{ThCl}_4) = 249 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  по срав-

нению с  $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4)$  примерно в 4 раза. Таким образом, КЧ при переходе от  $\text{TiCl}_4$  к  $\text{ThCl}_4$  в газообразных молекулах не меняются (КЧ=4), но структура кристаллических соединений усложняется и увеличивается  $\Delta_s H(\text{MCl}_4)$ . Если бы все кристаллические соединения были построены из мономерных молекул, как  $\text{TiCl}_4$ , они бы имели небольшую энтальпию сублимации  $\approx 50$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Очевидно, при адсорбции включается механизм, который воспроизводит изменения при переходе из твердого в газообразное состояние.

**RfCl<sub>4</sub>.** Ионные радиусы  $M^{IV} = \text{Ti, Zr, Hf, Th}$  в зависимости от  $R_{M^{IV}}(\text{КЧ})$  в твердом теле передают качественные изменения  $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$ :

$$R_{\text{Ti}^{IV}}(4)=0.60\text{\AA}; R_{\text{Zr}^{IV}}(6)=0.72\text{\AA}; R_{\text{Hf}^{IV}}(6)=0.73\text{\AA}; R_{\text{Th}^{IV}}(8)=1.048\text{\AA},$$

$$\text{и } \Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4) = 52 (\text{Ti}), 100 (\text{Zr}), 100 (\text{Hf}), 249 (\text{Th}) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

связаны зависимостью:

$$\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4) = (442 R_{M^{IV}} - 215) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

из которой при  $R_{\text{Rf}^{IV}}(6) = 0.75 \div 0.78 \text{\AA}$  получим  $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 117 \div 130 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что близко к значению  $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 109 \pm 10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Логично предположить, что при адсорбции  $\text{RfCl}_4$  расширяет свою координационную сферу и увеличивает КЧ до 6 подобно  $\text{ZrCl}_4, \text{HfCl}_4$ , а не до 8, как в случае  $\text{ThCl}_4$ . На основе изучения летучести появляется возможность моделировать структуру твердого тела соединений TAn. Те же самые аргументы можно привести для анализа летучести в соединениях VI – VII групп.

**VI группа:** 30 лет назад академик В.И. Спицын поставил перед одним из авторов задачу [65] – проанализировать химические свойства соединений Mo и W с тем, чтобы найти оптимальные условия для их разделения. Наши выводы сводились к тому, что для разделения Mo и W следует использовать их соединения в низших состояниях окисления, поскольку по мере увеличения степени окисления разница в химии Mo и W уменьшается, а подобие соединений  $\text{Mo}^{VI}$  и  $\text{W}^{VI}$  максимально. Позже делались попытки найти разницу в химии соединений  $\text{Mo}^{VI}, \text{W}^{VI}$  и  $\text{Sg}^{VI}$  в газообразном состоянии и в растворах. Естественно, что при изучении летучести соединений VI группы основная проблема - идентификация образующихся в газовой фазе соединений [130, 147].

В работе [147] в качестве критерия идентификации соединений W и Mo использовалась их термодинамическая стабильность. Был сделан вывод, что  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2, \text{WO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$ , имеют близкие термодинамические свойства (точка кипения). В работе [78] для определения стабильности соединений  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MOCl}_4$  к термическому разложению использовалась энергия спектрального перехода с переносом заряда  $\Delta E_{n\pi}$ .

В работах [26, 62, 65-67, 108-109], таким образом, оценивались редокс-потенциалы  $\text{Pu}(\text{VII-VI}), \text{Np}(\text{VII-VI})$  и другие на основе измеренных  $\Delta E_{n\pi}$  для комплексов в растворах. Но эти спектральные переходы никак не связаны со стабильностью соединений в газовой фазе, которая определяется стандартной энтальпией образования. На основе такого спектрального

подхода в [78] была отмечена большая стабильность  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  по сравнению с  $\text{MOCl}_3$  к термической диссоциации.

Однако можно привести тенденцию в изменении энтальпии образования газообразных молекул  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MOCl}_4$  из работы [147]:  $\text{WO}_2\text{Cl}_2 < \text{MoO}_2\text{Cl}_2 = \text{WOCl}_4 < \text{MoOCl}_4$ . Эта тенденция весьма примечательна, поскольку противоречит выводам, сделанным в работе [78].

В связи с данными [130, 147] нет уверенности в правильности предсказанной теоретически [78] тенденции в изменении летучести оксихлоридов Mo, W и Sg, как нет и доказательств, что измеренные в [77]  $\Delta_s H^\circ = 114 \pm 11$ ,  $124 \pm 10$  и  $127$  кДж·моль<sup>-1</sup> могут быть однозначно отнесены к соединениям  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$  соответственно.

В газовой фазе  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{MoOCl}_4$  имеют преимущественно мономерное строение, но в твердом состоянии – полимерную структуру с увеличением КЧ. Так,  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  легко присоединяет нейтральные кислородсодержащие молекулы с образованием  $\text{MO}_2\text{Cl}_2 \times 2\text{L}$ , причем  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \times 2\text{L}$  в кристаллическом состоянии имеет мономерное строение, но  $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \times 2\text{L}$  – полимерное [130]. В связи с этим возникает новая проблема - возможен разный механизм адсорбции для соединений Mo и (W, Sg). По-видимому, необходима более осторожная интерпретация химических свойств Sg в газовой фазе с учетом точности экспериментальных данных. Не исключено, что сделанные выводы [78] в химии Sg придется пересмотреть, поскольку нет доказательств, что в газовой фазе образуется только один тип соединений  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  (M = Mo, W, Sg).

*VII группа:*  $\text{MnO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{TcO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  – в газообразном состоянии три первых молекулы имеют КЧ=4, но в твердом состоянии появляются мостиковые связи, так что КЧ увеличивается. Это должно приводить к увеличению летучести  $\text{MnO}_3\text{Cl} < \text{TcO}_3\text{Cl} < \text{ReO}_3\text{Cl} < \text{BhO}_3\text{Cl}$  для соединений тяжелых элементов. Для трех последних соединений эта тенденция найдена экспериментально [78]. Экспериментальные результаты находятся в согласии с ранними данными, если учесть, что  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  сублимируется при  $-68$  °С, а  $\text{TcO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  соответственно при  $-20 \div 40$  °С,  $20 \div 80$  °С,  $80 \div 180$  °С [78].

*VIII группа:* Не всегда структура соединений меняется при переходе от газообразного к твердому состоянию: предсказано [127], что в твердом состоянии  $\text{HsO}_4$ , как  $\text{OsO}_4$ , должен иметь мономерную структуру.

Возвращаясь к  $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$  в IV группе, отметим, что в литературе приводятся значения  $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 90 \pm 15$  кДж·моль<sup>-1</sup> [140],  $109 \pm 10$  кДж·моль<sup>-1</sup> [77],  $122-138$  кДж·моль<sup>-1</sup> [143].

Все приведенные выше значения  $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4)$  можно объединить как  $110 \pm 30$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что находится в согласии со всеми работами [77, 140-143]. Но остается несогласие как относительно тенденции в изменении летучести тетрагалогенидов в IV группе, так и ее интерпретации.

Ранние результаты [89], основанные на измерении  $P=f(T)$ , показывают одну тенденцию в летучести, а в [77] - другую:

$\text{HfCl}_4 > \text{HfBr}_4 > \text{ZrCl}_4 > \text{ZrBr}_4$  [89];  $\text{ZrBr}_4 \geq \text{ZrCl}_4 > \text{HfCl}_4 > \text{HfBr}_4$  [77].

Можно привести и другие примеры несогласия между ранними и новыми работами. В [144] было установлено, что  $\text{NbBr}_5$  более летуч, чем  $\text{TaBr}_5$ . Однако 10 лет назад один из авторов настоящей книги в своем докладе в GSI (Германия) [145] показала, что результаты, полученные в работе [144], не согласуются с результатами, полученными в ранних работах [89], где на основе измерений  $P=f(T)$  было установлено, что все галогениды тантала:  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$  – более летучи, чем соответствующие галогениды  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbBr}_5$ .

Казалось бы, можно заключить, что измерения летучести, выполненные классическими методами с макроколичеством вещества, всегда отличаются от результатов, полученных с микроколичеством. Но иногда в виде исключения наблюдаются и совпадения результатов в ранней и новой литературе. В ранней литературе сообщается, что  $\text{TcO}_3\text{F}$  более летуч, чем  $\text{ReO}_3\text{F}$  [149]. В [70] определено, что  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  более летуч, чем  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ . В ранней литературе [89, 146] измерено, что  $\text{NbOCl}_3$  менее летуч, чем  $\text{NbCl}_5$ , в недавней работе [77] получен такой же результат.

По-видимому, причина несоответствия не только в эффекте измерения макроколичеств и микроколичеств вещества, как в нанохимии, т.е. в методике “one atom at a time”, когда термодинамическое равновесие ещё не установилось, но и в самих авторах.

В этих условиях химический состав исследуемых соединений идентифицировать в новых экспериментах трудно, а в ранних экспериментах химический состав газовой фазы тщательно анализировался и при измерении  $P=f(T)$  учитывалось присутствие всех образующихся соединений и продуктов разложения, например, для  $\text{NbOCl}_3$  присутствие в парах сопутствующего хлорида  $\text{NbCl}_5$  [89].

Механизм адсорбции принимается одним и тем же для всех гомологов в группе. Какие связи образуются между адсорбируемыми молекулами и поверхностью кварца и одинаков ли характер взаимодействия всех гомологов в группе с поверхностью – неизвестно. Трудно согласиться с выводом [77], что в летучести галогенидов и оксигалогенидов TAn, определенной через корреляцию с энтальпией адсорбции “релятивистские эффекты наиболее ярко выражены экспериментально”. Вывод основан на расчетах ковалентности в газообразных молекулах, которую нельзя связать с летучестью. Тот же автор заявляет, что вследствие влияния релятивистских эффектов “недавние эксперименты продемонстрировали, что химические свойства для тяжелых элементов нельзя более предсказывать на основе простых экстраполяций по группам”. В то же время для всех соединений 4d, 5d, 6d элементов в группах постулируется одинаковый химический состав и тот же самый механизм адсорбции. Выводы противоречат исходным постулатам.

Нельзя не признать, что химия TAn в газовом состоянии плодотворно развивается, особенно с учетом огромных экспериментальных сложностей. Из этих экспериментов можно заключить, что, по-видимому, элементы 6d

серии могут образовывать подобные соединения, что и легкие гомологи 4d, 5d серий. Но однозначно идентифицировать соединения не представляется возможным.

В работах [77, 78] ставятся иллюзорные задачи такого плана, которые нельзя в принципе решить на уровне экспериментальных ошибок и с перечисленными выше постулатами. Делаются выводы о влиянии релятивистских эффектов на энтальпию адсорбции, а какие молекулы образуются на поверхности - неизвестно.

### 2.3.6. Энтальпия сублимации тетрагалогенидов трансактинидов

Значения энтальпии сублимации  $\Delta_s H^\circ(MX_4)$ , X=Cl, Br, рассчитывались для всех тетрагалогенидов 4d, 5d, 6d-периодов, а также  $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$ , An=Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf и Es, как разность между стандартными энтальпиями образования соединений в газообразном и кристаллическом состояниях. Для соединений TAn они приводятся в табл. 2.2.

В расчетах фиксируется КЧ=4 в газообразном и КЧ=6 в кристаллическом состоянии для соединений 4d, 5d, 6d-периодов, а для  $AnCl_4$  экспериментальные значения КЧ известны [121]. Для твердых соединений TAn постулируется КЧ=6, как и в соединениях 4d и 5d серий. Все расчеты, следовательно, относятся к определенным структурам в газообразном и твердом состояниях. Из сравнения рассчитанных  $\Delta_s H^\circ(MX_4)$ , X=Cl, Br, с экспериментальными для соединений 4d и 5d серий неопределенность расчетов оценивается как  $\pm 15$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для V-VIII групп получены следующие результаты

$$\begin{aligned} \Delta_s H^\circ(ZrCl_4, 112) &\geq \Delta_s H^\circ(RfCl_4, 106) \geq \Delta_s H^\circ(HfCl_4, 102) \\ \Delta_s H^\circ(NbCl_4, 128) &< \Delta_s H^\circ(DbCl_4, 141) \leq \Delta_s H^\circ(TaCl_4, 144) \\ \Delta_s H^\circ(MoCl_4, 113) &< \Delta_s H^\circ(SgCl_4, 158) \leq \Delta_s H^\circ(WCl_4, 160) \\ \Delta_s H^\circ(TcCl_4, 112) &< \Delta_s H^\circ(BhCl_4, 131) < \Delta_s H^\circ(ReCl_4, 141) \\ \Delta_s H^\circ(RuCl_4, 109) &< \Delta_s H^\circ(OsCl_4, 147) = \Delta_s H^\circ(HsCl_4, 147) \\ \Delta_s H^\circ(RhCl_4, 83) &< \Delta_s H^\circ(MtCl_4, 112) \leq \Delta_s H^\circ(IrCl_4, 115). \end{aligned}$$

В группах наблюдаются разные тенденции в изменении  $\Delta_s H(MCl_4)$ :

$$5d < 6d < 4d; 4d < 6d \leq 5d; 4d < 6d < 5d.$$

Как отмечалось выше, в IV группе многие термодинамические свойства близки, как ни в одной другой группе. Это касается, в частности, значений энтальпий сублимации. Неопределенность в рассчитанных значениях  $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$  была оценена в  $\pm 20$  кДж·моль<sup>-1</sup> из сравнения с соответствующими экспериментальными значениями для An = Th, U, Pu [121, 130]. Сопоставляя энтальпии сублимации для тетрахлоридов d и 5f-элементов, следует подчеркнуть две разные тенденции. Летучесть соединений легких An уменьшается с увеличением Z, а d-элементов увеличивается.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
$\Delta_s H(AnCl_4)$	249	220	213	168	172	110	128	131	62

Для соединений легких An летучесть их тетрахлоридов существенно больше, чем тетрахлоридов d элементов (разница  $\cong 100$  кДж·моль<sup>-1</sup>). К середине An серии разница уменьшается, их летучести мало отличаются. Летучесть тетрахлоридов тяжелых d и f-элементов уменьшается с увеличением Z.

Тенденция в изменении летучести  $AnCl_4$  и тетрахлоридов d элементов  $MCl_4$  заслуживает внимания. В работе [139] Б. Айхлером высказана полезная идея о наличии корреляции между  $\Delta_s H_{M}^\circ$  и  $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$ . Мы проверили правомочность этой идеи для An. Действительно, в случае An сопоставление экспериментальных и расчетных данных по  $\Delta_s H_{An}^\circ$  и  $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$  вдоль серии An подтверждает наличие одной и той же тенденции. На основе корреляции между ними можно даже оценить  $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$  с точностью  $\pm 40$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для An это неплохая точность для предсказания тенденции, которая отражает уменьшение  $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$  с уменьшением  $\Delta_s H_{An}^\circ$ . В свою очередь резкое уменьшение  $\Delta_s H_{An}^\circ$  при переходе от легких к тяжелым актинидам обусловлено изменением металлической валентности  $v_{An}$ .

Для переходных 4d, 5d и 6d металлов зависимость  $\Delta_s H_{M}^\circ$  от  $Z(M)$  почти параболическая:  $\Delta_s H_{M}^\circ$  увеличиваются от начала к середине серии и затем уменьшаются к концу серии. Не исключено, что такой тип корреляции [137] можно использовать для первой (Rf-Bh) и второй половины серии (Bh-112) отдельно.

### 2.3.7. Стандартные энтальпии образования газообразных анионов $MCl_6^{2-}$ и сродство тетрахлоридов к ионам хлора

Знание энтальпии образования газообразных анионов  $MCl_6^{2-}$  позволяет оценить сродство газообразных и кристаллических тетрахлоридов к ионам хлора и тем самым сопоставить изменение этих важных параметров по группам 4d, 5d, 6d элементов. Кроме того, появляется возможность сопоставить термодинамические свойства гексахлоридов в водных растворах при помощи уравнений:

$$\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г) = \Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, аq) - \Delta_{hyd} H^\circ(MCl_6^{2-}, г) + C,$$

где константа  $C = -2H^\circ_f(H^+, г) - 2\Delta_{hyd} H^\circ(H^+, г)$ .

Наконец,  $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г)$  является основным параметром при расчете энтальпии образования твердых солей  $A_2MCl_6$ . Для реакции  $M_r + 4Cl_r + 2Cl_r^- = MCl_6^{2-}$  величины  $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г)$  можно предсказать на основе уравнения:

$$\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г) = \Delta_s H_M^\circ + 4\Delta_f H^\circ(Cl_r) + 2\Delta_f H^\circ(Cl_r^-) - [a - (b \cdot R_{M-Cl}^{-1})], \quad (2.4)$$

где последний член  $D(MCl_6^{2-}) = [a - (b \cdot R_{M-Cl}^{-1})]$  представляет собой энергию связей в анионе, коэффициенты a и b находятся из экспериментальных значений  $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г)$  для элементов 4d и 5d серий,  $R_{M-Cl}$  для КЧ=6 приведены в табл. 2.1. На основе уравнения (2.4) можно рассчитать  $D(MCl_6^{2-})$  для всех 4d, 5d и 6d элементов, а также значения  $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, г)$  для TAn. Такие расчеты для анионов 4d и 5d серий выполнены с неопределенностью  $\pm 15$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г})$ ,  $\Delta_f H(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq})$  и  $\Delta_h H(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г})$  приведены в таблице 2.2.

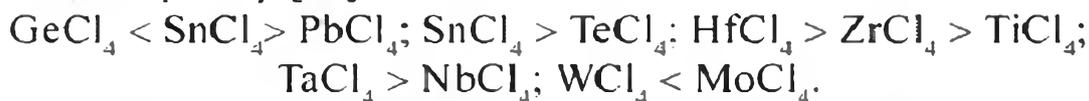
Установлено, что в серии TAn термодинамическая стабильность газообразных анионов  $\text{MCl}_6^{2-}$  и аква-ионов  $\text{MCl}_6^{2-}$  уменьшается с увеличением  $Z(\text{TAn})$ , тогда как по группам она увеличивается для более тяжелых элементов,  $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$ . Такая же тенденция в серии TAn наблюдается для  $\text{MBr}_6^{2-}$ .

Сродство  $A(\text{Cl}^-)_r$  соединений  $\text{MCl}_4$  в твердом или газообразном состоянии к двум ионам  $2\text{Cl}^-$  может быть рассчитано по уравнениям:

$$A(\text{Cl}^-)_r = \Delta H_f^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г}) - H_f^\circ(\text{MCl}_4, \text{г}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-)_r$$

$$A(\text{Cl}^-)_r = \Delta H_f^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{г}) - H_f^\circ(\text{MCl}_4, \text{г}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-)_r$$

Для тетрахлоридов  $r$  и  $d$  элементов экспериментально обнаружены и монотонные, и немонотонные тенденции изменения сродства к ионам хлора в группах, например [88]:



В [20] величины  $A(\text{Cl}^-)_r$  были рассчитаны для тетрахлоридов  $4d$ ,  $5d$ ,  $6d$  элементов. Ниже эти значения (в кДж·моль<sup>-1</sup>) сравниваются. К ним добавлены и соединения актинидов [152-153].

#### *IV группа.*



В [93] для  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$  были даны значения  $-76 \pm 30$  и  $-287$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Таким образом, в IV группе сродство к ионам хлора примерно одинаково для тяжелых элементов и уменьшается для легких.

#### *V группа.*



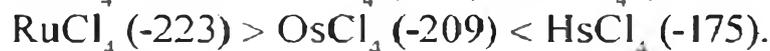
#### *VI группа.*

Отмечалась инверсия в значениях  $A(\text{Cl}^-)_r$  [30, 89] для  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{WCl}_4$ , так что приведенное в [93] значение  $A(\text{Cl}^-)_r = 270$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $\text{UCl}_4$  как бы довершает эту картину:



Для актинидов  $\text{NpCl}_4$  и  $\text{PuCl}_4$  значения  $A(\text{Cl}^-)_r \approx -270 \pm 20$  кДж·моль<sup>-1</sup> превышают значения  $A(\text{Cl}^-)_r$  в VII и VIII группах  $d$  элементов.

#### *VII и VIII группы.*



Таким образом,



В некоторых экспериментальных исследованиях по химии Rf, Db, Sg обнаружено немонотонное изменение свойств, например,  $4d > 6d > 5d$ . Было заявлено "предсказание инверсной тенденции в свойствах при переходе от 5d к 6d элементам" [79] как новый эффект в химии. Теоретически инверсия объяснена влиянием релятивизма для TAn, проявляющимся в изменении ковалентности. Экспериментальные данные, накопленные в химии 3d, 4d, 5d, 5f элементов, показывают любые тенденции, и инверсные в том числе: в рассматриваемом здесь свойстве - сродстве тетрагалогенидов к ионам хлора - наблюдаются любые тенденции.

В табл. 2.2 приведены значения сродства к ионам хлора  $A(\text{Cl}^-)$  для кристаллических тетрахлоридов в TAn серии: они менее отрицательны, чем соответствующие значения  $A(\text{Cl}^-)$ .

### 2.3.8. Трансактиниды в растворах

В серии ранних и новых работ [75, 78, 79, 81, 152-155] изучались нитратные, фторидные хлоридные комплексы в сериях d элементов, включая An. В новых работах к комплексам 4d, 5d, 5f элементов добавляются комплексы TAn. Как раньше поведение 4d, 5d элементов в водных растворах изучалось экстракционным методом в двухфазной системе, так и сейчас изучаются 4d, 5d и 6d элементы. Как 40-50 лет назад ТБФ (три-н-бутилфосфат) использовался в качестве экстрактанта для Zr и Hf из растворов минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), так и сейчас он используется для Zr, Hf, но с добавлением Rf, чтобы сравнить стабильность нейтральных комплексов -  $(\text{RfCl}_4)_{\text{aq}}$  с  $(\text{HfCl}_4)_{\text{aq}}$  и  $(\text{ZrCl}_4)_{\text{aq}}$ . Как раньше изучалась роль гидролиза в процессах комплексообразования и экстракции  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ , так и сейчас изучается для  $\text{Rf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ .

Однако выводы в области комплексообразования в ранних и новых работах не всегда совпадают. В новой литературе новые результаты объясняются влиянием р. э. и спецификой эксперимента (one-atom-at-a-time). По нашему мнению, есть и другие причины несогласия между новыми и старыми результатами, которые здесь и обсуждаются.

#### 2.3.8.1. Хлоридные анионные комплексы

Известно, что четвертичные аммониевые соли экстрагируют  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  в виде анионов. Еще в ранней литературе было установлено, что в кислой среде при низкой концентрации катионов процессы гидролиза и полимеризации в водной фазе подавляются [135]. Это как раз те условия (one-atom-at-a-time), при которых проводятся эксперименты с TAn и их гомологами по группам. Экстракционным методом в двухфазной системе при использовании четвертичных аммониевых солей в качестве экстрагентов было установлено, что Rf, Hf, Zr образуют анионные комплексы  $\text{MCl}_6^{2-}$  [152, 153],

которые более стабильны, чем комплексы  $AnCl_6^{3-}$ . В дальнейших исследованиях было показано, что  $RfCl_6^{2-}$  более стабилен, чем  $HfCl_6^{2-}$  и  $ZrCl_6^{2-}$  [155]. Согласно работе [83], стабильность анионов ( $MCl_6^{2-}$ , аq) в IV группе увеличивается для тяжелых элементов:  $\Delta_f H(MCl_6^{2-}, \text{aq})$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) = -1473 (Zr); -1577 (Hf); -1637 (Rf), что находится в соответствии с [152-154]. Установлено, что хотя анионы ( $MCl_6^{2-}$ , аq) в серии TAn более стабильны, чем соответствующие анионы в 4d и 5d сериях, однако не во всех группах наблюдается монотонное увеличение устойчивости при переходе от 4d к 6d элементам. Так, в VI группе прогнозируется немонотонное изменение термодинамической стабильности  $Sg > Mo > W$  для  $MCl_6^{2-}$ , г и  $MCl_6^{2-}$ , аq.

### 2.3.8.2. Хлоридные нейтральные комплексы

Как отмечают авторы [78, 82], в серии работ [75, 78, 79, 81, 156-164] по экстракции нейтральных хлоридных комплексов Rf из концентрированных растворов 8M÷12M HCl в ТБФ получены весьма противоречивые экспериментальные результаты. В [75] был сделан вывод, что в процессе экстракции Rf ведет себя не как аналог Zr, Hf, а скорее как аналог Th и Pu. В [82, 156] получены разные экстракционные тенденции  $Zr > Rf > Hf$  и  $Zr > Hf > Rf$  [164], соответствующие разной тенденции в стабильности нейтральных комплексов. В частности, в [82] тенденция в стабильности комплексов была определена как  $Zr > Rf > Hf$  и тенденция к гидролизу как  $Hf > Rf > Zr$ . Высказано предположение, что в экстракционном процессе имеет место конкуренция между процессом гидролиза и образованием внутрисферных комплексов  $M(OH)_x Cl_{4-x} + xHCl \leftrightarrow MCl_4 + xH_2O$  [78, 82] и что гидролизованные комплексы не экстрагируются в органическую фазу [78], т.к. в водной фазе “образуются сильные водородные связи между  $OH^-$  и  $H_2O$ ”.

В ранней литературе [159-161, 165-168] экспериментально установлено, что при определенных условиях и гидролизованные комплексы  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$  экстрагируются вместе с негидролизованными. В ранних работах [114, 117, 128-136] изучались процессы гидролиза, и, в частности, установлено, что гидролизованные формы  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$  существуют при большой концентрации в слабокислых растворах.

Авторы [78, 82] постулируют, что тенденция в изменении эффективных зарядов  $q(Zr, 1.18) > q(Rf, 1.07) > q(Hf, 1.04)$  в газообразных молекулах  $MCl_4$ ,  $M = Zr, Hf, Rf$ , определяет все процессы и в растворах, а именно, тенденцию к гидролизу -  $Hf > Rf > Zr$ ; к образованию комплексов  $(MCl_4)_{aq} - Zr > Rf > Hf$ ; экстракционную тенденцию  $Zr > Rf > Hf$ .

Однако было показано [72], что точность таких квантово-химических расчетов эффективных зарядов  $q$  равна  $\pm 1$ . Эта точность даже не качественная, поскольку она в 25-30 раз меньше, чем разница в зарядах  $q(Rf) - q(Hf) = 0.03$ . Эта разница в зарядах используется для объяснения процессов, происходящих в растворе! Подобные квантово-химические подходы не могут

служить основанием для объяснения экстракционной последовательности, тенденции к гидролизу, образованию комплексов, их стабильности и в целом - к химии TAn.

В ранней литературе установлено [130], что в растворах HCl в основном образуются  $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$ ,  $M = Zr, Hf$  - гидролизованные внешнесферные комплексы полимерного типа, которые стабилизируются образованием связей M-M и мостиковых связей M-OH-M. В противоречии с гипотезой [79], в систему сильных водородных связей включаются и катионы  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$ : структурные данные показывают, что в растворах атомы металла образуют тримерные и тетрамерные кластеры, которые вместе с мостиковыми связями M-OH-M тоже стабилизируют гидролизованные комплексы. Без этих стабилизирующих факторов в концентрированных растворах HCl мономерные внутрисферные гидролизованные комплексы термодинамически неустойчивы. В специфических условиях экспериментов с TAn (one-atom-at-a-time) образование гидролизованных форм кластерного типа  $[TAn_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$  исключается, а гидролизованные внешнесферные комплексы мономерного типа  $[TAn(OH)_2(H_2O)_4]Cl_2$  нестабильны. Именно для того, чтобы подавить процесс гидролиза и образования полимерной структуры, в ранних работах использовались микроколичества  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$ .

Поскольку эксперименты с TAn проводятся с отдельными атомами в концентрированных растворах HCl, можно заключить, что ранние работы [158-161, 164] по экстракции  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$  из концентрированных кислых растворов служат поддержкой для выдвигаемой здесь идеи, что в химии TAn, изучаемых в шкале one-atom-at-a-time, гидролиз не определяет последовательность экстракции. В работах [159-163] установлено, что при благоприятных условиях - концентрированные кислые растворы, но малая концентрация  $Zr^{IV}$  и  $Hf^{IV}$ , в органической фазе образуются простые аддукты  $(MCl_4)_{aq} \times 2ТБФ$ . Из этих работ можно заключить, что в растворах в основном образуются внутрисферные комплексы  $RfCl_4(H_2O)_m$ , а при экстракции две молекулы  $H_2O$  замещаются на 2ТБФ. Образование более стабильных комплексов  $RfCl_4$ , aq обуславливает экстракционную тенденцию  $Zr > Hf > Rf$ , установленную экспериментально [158] при экстракции из 8M HCl в ТБФ.

В особых условиях экспериментов с отдельными атомами можно было бы предположить существование гидратированных комплексов  $TAn^{IV}_{aq}$ , например,  $Rf^{IV}_{aq}$  аналогично  $Th^{IV}_{aq}$ , и оценить значения  $\Delta_f H^\circ(TAn^{IV}_{aq})$  и  $\Delta_f H^\circ(MCl_4, aq)$  для TAn серии (табл. 2.2). В IV группе стабильность  $M^{IV}_{aq}$  и  $MCl_4, aq$  почти монотонно увеличивается от Zr к Th:  $\Delta_f H^\circ(ZrCl_4, aq) = -1139 > \Delta_f H^\circ(HfCl_4, aq) = -1243 > -\Delta_f H^\circ(RfCl_4, aq) = -1303 > -\Delta_f H^\circ(ThCl_4, aq) = -1486$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Было бы интересно оценить константу гидролиза для слабых кислотных растворов. В [75] было установлено, что по способности к гидролизу  $Rf^{IV}$  близок к актинидам  $An^{IV}$ , а не к  $Hf^{IV}$  и  $Zr^{IV}$ . На основе экспериментальных данных было установлено, что первая константа гидролиза  $\log K_H$  для иона  $Rf^{IV}$  лежит между значениями для тория и плутония [75]:

$$\log K_H(\text{Pu}^{4+}) > \log K_H(\text{Rf}^{4+}) > \log K_H(\text{Th}^{4+}).$$

Можно отметить весьма приближенную качественную взаимосвязь между ионными радиусами  $R(\text{M}^{\text{IV}}, \text{КЧ}=6)$  и  $\log K_H(\text{M}^{\text{IV}})$ , заключающуюся в том, что уменьшающиеся значения  $\log K_H(\text{M}^{\text{IV}})$  соответствуют увеличивающимся  $R(\text{M}^{\text{IV}}, \text{Å})$ :

$$\log K_H(\text{M}^{\text{IV}}): -0.5(\text{Pu}^{\text{IV}}) \geq -0.7(\text{Ce}^{\text{IV}}) > -1.5(\text{U}^{\text{IV}}) > -3.2(\text{Th}^{\text{IV}})$$

$$R(\text{M}^{\text{IV}}): \text{Zr}(0.72) < \text{Hf}(0.73) < \text{Rf}(0.78) < \text{Pu}(0.859) < \text{Ce}(0.87) < \text{U}(0.889) < \text{Th}(0.932).$$

По значению радиусов Rf расположен между Zr, Hf и An. Эта тенденция отражает в процессе гидролиза качественную аналогию Rf с актинидами.

### 2.3.8.3. Нитратные комплексы

В [169] в рамках структурно-термодинамической модели была изучена стабильность нитратных комплексов трехвалентных лантанидов. Применение этой модели для изучения стабильности нитратных комплексов  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Rf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  в слабокислых растворах показало, что изменение свободной энергии  $\Delta G^\circ$  при образовании комплексов  $[\text{MNO}_3]_{\text{aq}}^{3+}$ ,  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]_{\text{aq}}^{2+}$  и  $[\text{M}(\text{NO}_3)_3]_{\text{aq}}^+$  уменьшается при переходе от Zr к Th ( $\Delta G^\circ$  в кДж·моль<sup>-1</sup>):

$$\Delta G^\circ\{[\text{MNO}_3]_{\text{aq}}^{3+}\}: \text{Zr}(1.4) > \text{Hf}(0.9) > \text{Rf}(-1.4) > \text{Pu}(-3.8) > \text{Ce}(-4.5) > \text{Th}(-6.9)$$

$$\Delta G^\circ\{[\text{M}(\text{NO}_3)_2]_{\text{aq}}^{2+}\}: \text{Zr}(+6.0) > \text{Hf}(+5.5) > \text{Rf}(+0.4) > \text{Pu}(-5.6) > \text{Ce}(-6.7) > \text{Th}(-8.7)$$

Эти результаты для  $\text{M}^{\text{IV}}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ) находятся в соответствии с ранними экспериментальными данными [170-178]. Способность к образованию катионных внешнесферных комплексов с анионами  $\text{NO}_3^-$  в слабых азотнокислых растворах у Rf больше, чем у Zr и Hf, но меньше, чем у f-элементов.

### 2.3.8.4. Фторидные комплексы

В рамках той же модели было показано, что свободная энергия  $\Delta G^\circ$  при образовании внутрисферных комплексов  $[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}$  изменяется незначительно при переходе от Zr к Th. Была оценена  $\Delta G^\circ\{[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}\}: \text{Zr}(-42.0) > \text{Hf}(-40.0) > \text{Rf}(-38.0) > \text{Th}(-36.0)$  (в кДж·моль<sup>-1</sup>). Согласно этим данным по стабильности  $[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}$  катионных комплексов, Rf примыкает к своим аналогам и располагается между Zr / Hf и Th, хотя разница между ними невелика. Эти теоретические результаты находятся в согласии с ранними экспериментальными данными [164, 171-184], полученными при изучении катионных фторидных комплексов Zr, Hf, Th для реакций, соответствующих образованию комплексов  $\{[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}[\text{H}^+]\}_{\text{aq}}$ , т.е. присоединению молекулы HF с последующим выделением протона ( $\Delta G^\circ_{\text{HF}}$ ), а также при прямом замещении молекулы воды ионом фтора  $[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}$  ( $\Delta G^\circ_{\text{F}}$ ). В зависимости от того, рассматривается фторидный лиганд как недиссоциированная кислота или как анион при образовании внутрисферных комплексов  $[\text{MF}]_{\text{aq}}^{3+}$ , в литературе приводятся значения  $\Delta G^\circ_{\text{HF}}$  и  $\Delta G^\circ_{\text{F}}$  для одного и того же M, отличающиеся на 5÷10 кДж·моль<sup>-1</sup>. В

работе [185] И.В. Тананаев показал, что при образовании комплекса  $[\text{ThF}]_{\text{aq}}^{3+}$  изменение свободной энергии равно  $-34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , тогда как Арланд [186] приводит значение  $-44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Можно заключить, что стабильность катионных комплексов  $[\text{ThF}]_{\text{aq}}^{3+}$ ,  $[\text{HfF}]_{\text{aq}}^{3+}$ ,  $[\text{ZrF}]_{\text{aq}}^{3+}$  существенно не отличается. Таким образом, из экспериментальных работ по стабильности актинидных комплексов  $(\text{AnF}^{3+})_{\text{aq}}$  и  $(\text{AnF}_2^{2+})_{\text{aq}}$  и расчетов можно сделать вывод, что Rf приближается к своим аналогам по группе Hf и Zr больше, чем к актинидам:

$$\log\beta_2(\text{RfF}_2^{2+})_{\text{aq}} = 7.7 \leq \log\beta_2(\text{HfF}_2^{2+})_{\text{aq}} = 7.8 < \log\beta_2(\text{PaF}_2^{2+})_{\text{aq}} = 8.3 < \log\beta_2(\text{UF}_2^{2+})_{\text{aq}} = 12.4.$$

В [75, 79, 81] при изучении сорбции Rf, Hf, Zr и Th в смешанных растворах  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  в катион- и анионообменных колонках был сделан другой вывод, что при образовании фторидных комплексов «поведение Rf отличается от Hf и Zr и скорее напоминает Th» в соответствии с уменьшающейся устойчивостью комплексов  $\text{Zr}^{\text{IV}} \approx \text{Hf}^{\text{IV}} > \text{Rf}^{\text{IV}} > \text{Th}^{\text{IV}}$ . Теоретически эта тенденция объяснена тем, что  $\text{F}^-$  - жесткий анион и лучше взаимодействует с катионами малых размеров ( $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ), а «поведение Rf есть прямое следствие р. э.» [81].

Авторы придерживаются точки зрения, что нельзя заявлять о проявлении релятивистских эффектов в комплексах, о которых ничего неизвестно - ни состав, ни хотя бы их тип - фторидные, нитратные комплексы или смешанные фторидно-нитратные, внутри- или внешнесферные и т.д. Тем самым фундаментальная идея о проявлении релятивизма в химических свойствах дискредитируется.

Мы снова обращаемся к ранним работам [158-163, 165-168, 181], на основе которых можно заключить, что в экспериментальных условиях гипотеза об образовании простых фторидных комплексов, по-видимому, слишком упрощена. Из этих работ известно, что особенностью химии  $\text{Hf}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$  при их экстракции из растворов двух неорганических кислот ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ), ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ), ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) является синергетический эффект. Это когда добавление одной кислоты к другой и изменение ее концентрации приводит к высоким коэффициентам разделения этих элементов за счет образования смешанных комплексов [158-164, 165-168, 173].

В ранних работах установлено существование комплексов  $\text{ZrF}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{HfF}_2(\text{ClO}_4)_2$ ;  $\text{ZrCl}_{4-x}(\text{NO}_3)_x$ ;  $\text{M}(\text{NO}_3)_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ ,  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{HfCl}_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ ;  $\text{ZrCl}_5\text{NO}_3^{2-}$  и т.д. Синергизм обусловлен образованием разных по составу комплексов  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ , на чем и основан процесс их разделения экстракционным методом из смеси двух неорганических кислот. Сравнение ранних результатов по комплексообразованию и экстракции для  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  с новыми для  $\text{Rf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  убеждает, что авторы [81] не приняли во внимание результаты ранних работ. Они исходили из предположения, что анионы  $\text{NO}_3^-$  не принимают участия в комплексообразовании, а для всех катионов  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  и  $\text{Rf}^{\text{IV}}$  образуется один и тот же тип фторидных комплексов. Образование одинаковых комплексов для всех четырех элементов сомнительно [131-137]. Согласно ранним работам в смешанных ком-

плексах, например,  $MF_x(NO_3)_{4-x}$  в зависимости от металла -  $Zr^{IV}$ ,  $Hf^{IV}$ ,  $Th^{IV}$  - меняется число "х", т.е. соотношение между  $F^-$  и  $NO_3^-$ .

В новой версии ранней работы [143], появившейся в [76, 80], участие  $NO_3^-$  при образовании комплексов не исключается, но основной вывод – подобие Rf и Th, но разница с Zr и Hf при образовании фторидных комплексов – не изменился.

Структура кристаллических нейтральных комплексов  $MF_4(H_2O)_3$ ,  $M = Hf, Zr$ , изучена методом рентгеноструктурного анализа [118-119]. Комплекс  $ZrF_4(H_2O)_3$  имеет димерную структуру, а  $HfF_4(H_2O)_3$  – полимерную, но в обоих комплексах КЧ=8 за счет мостиковых связей. В  $ZrF_4(H_2O)_3$  имеются 3 связи  $Zr-OH_2$  и 5 связей  $Zr-F$ , а в  $HfF_4(H_2O)_3$  – 6 связей  $Hf-F$  и две связи  $Hf-OH_2$  (одна молекула воды решеточная). Видно, что сродство Hf к F больше, чем Zr к F. Можно предположить, что эта тенденция будет усиливаться при переходе к Rf, что подтверждается значениями энтальпии образования кристаллических соединений  $\Delta_f H^\circ(MF_4, \tau)$ , уменьшающимися для более тяжелых элементов:  $\Delta_f H^\circ(ZrF_4, \tau) = -1912$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H^\circ(HfF_4, \tau) = -1930$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H^\circ(RfF_4, \tau) = -1997$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

В работах [187-188] было доказано существование анионной формы  $RfF_6^{2-}$ , что хорошо вписывается в химию 4d и 5d элементов. В то же время известно, что хотя в кислых водных растворах с отношением  $HF:Hf > 1$  комплексы  $HfF_6^{2-}$  представляют собой доминирующую форму, но при изменении этого соотношения могут существовать и другие анионные формы.

Поэтому наряду с получением  $RfF_6^{2-}$  можно вспомнить работу И.В. Тананаева [179], показавшего, что термическая стабильность щелочных металлических солей Zr и Hf изменяется в последовательности:  $MF_7^{3-} > MF_6^{2-} > MF_5^-$ . К этому можно было бы добавить еще и результаты работы [181], в которой показано, что  $HfF_5^-$  в растворе нестабилен. В совокупности эти факты не исключают возможности существования в растворе, кроме  $RfF_6^{2-}$ , еще и  $RfF_7^{3-}$ , но это лишь предположение.

### 2.3.9. Стандартные энтальпии образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(A_2MCl_6)$

В работах [85, 89, 92-94, 111-117] сообщаются стандартные энтальпии образования кристаллических соединений  $A_2MCl_6$  для многих элементов 4d и 5d серий, с катионами  $K^+$ ,  $Rb^+$   $Cs^+$ . Например, для солей  $K_2MCl_6$  значения  $\Delta_f H^\circ(K_2MCl_6)$  приводятся для всех металлов 5d серии от Hf до Pt и почти для всех в 4d серии. Для 3d, 4d и 5d элементов стандартные энтальпии образования газообразных ионов  $MCl_6^{2-}$  и кристаллических солей  $K_2MCl_6$  связаны линейным соотношением. С известными значениями энтальпий образования газообразных ионов  $MCl_6^{2-}$  для всех трех серий – 4d, 5d и 6d и экспериментальными значениями  $\Delta_f H^\circ(K_2MCl_6)$  для 4d, 5d серий можно рассчитать  $\Delta_f H^\circ(K_2MCl_6)$  для TAn. Точность таких расчетов  $\pm 15$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Экспериментальные значения  $\Delta H_f^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6)$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6)$  и  $\Delta H_f^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6)$  для 3d, 4d и 5d элементов связаны соотношениями, которые могут быть использованы для 6d элементов ( $\Delta H_f^\circ$  в кДж·моль<sup>-1</sup>)

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6) &= 1.014 \Delta H_f^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6) \\ \Delta H_f^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6) &= 0.983 \Delta H_f^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6) - 83\end{aligned}$$

Рассчитанные теплоты образования солей трансактинидов  $\Delta H_f^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6)$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6)$  и  $\Delta H_f^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6)$  приведены в табл. 2.2. Известно [93], что энергии кристаллических решеток  $U(\text{A}_2\text{MCl}_6)$  и постоянные решеток  $a_0(\text{A}_2\text{MCl}_6)$  связаны простым линейным соотношением. Это позволило с известными  $\Delta H_f^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6)$  рассчитать  $U(\text{A}_2\text{MCl}_6)$  и постоянные решеток  $a_0(\text{A}_2\text{MCl}_6)$  для калиевых, рубидиевых и цезиевых солей трансактинидов.

**Выводы.** Мы показали, что специфика физико-химических свойств TAn состоит, прежде всего, в нанохимическом характере “one atom-at-a-time”, который не учитывается в современных квантовохимических работах, что привело к многочисленным ошибочным предсказаниям [189-195]. Кроме того, TAn обладают двойственным характером - их свойства могут быть подобны как свойствам 4d- и 5d-элементов, так и лёгким актинидам. Однако аналогия между An и TAn уменьшается с увеличением  $Z(\text{An})$  или  $Z(\text{TAn})$ . Так, летучесть тетрагалогенидов легких актинидов уменьшается с увеличением порядкового номера актинида, а d элементов увеличивается. Показано, что термодинамическая стабильность галогенидных соединений  $\text{TAn}^{\text{IV}}$  в газообразном, кристаллическом состояниях, а также в водных растворах уменьшается с увеличением  $Z(\text{TAn})$ , но увеличивается в группах при переходе к тяжелым элементам. Проанализировано, почему ранние (1960-70 гг.) и новые (1990-2000 гг.) результаты в области летучести галогенидов и оксигалогенидов d-элементов, экстракции, гидролиза и комплексообразования в растворах не всегда совпадают. В значительной степени это связано с теоретической интерпретацией имеющихся экспериментальных данных в химии трансактинидов в рамках гипотезы, что релятивистские эффекты приводят к изменению химических свойств в группах. Показано, что роль релятивистских эффектов в химических свойствах трансактинидов в значительной степени компенсируется актинидным сжатием. На сегодняшний день не найдено ни одного свойства в химии трансактинидов, которое подтверждено экспериментально и которое можно однозначно отнести к проявлению релятивистских эффектов в химии этих элементов. Рассчитаны сродство TAn к хлоридным ионам; энтальпия сублимации  $\text{TAnCl}_4$  и  $\text{TAnBr}_4$ ; энтальпия образования анионов  $\text{TAnCl}_6^{2-}$  в газообразном состоянии и в водных растворах; энтальпия образования кристаллических солей  $\text{A}_2\text{MCl}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Рассмотрены особенности изменения термодинамических свойств при образовании нитратных, фторидных, хлоридных комплексов  $\text{TAn}^{\text{IV}}$  в растворах. Систематизированы структурные свойства  $\text{TAn}^{\text{IV}}$  - ионные и ковалентные радиусы для координационных чисел 4 и 6, межатомные расстояния и постоянные решеток в кристаллических солях  $\text{A}_2\text{MCl}_6$ ,  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M} = \text{Rf} \div 110$ .

## Литература

1. Цивадзе А. Ю., Ионова Г. В., Михалко В. К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. С. 1
2. Пул Ч., Оуэнс. Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии / Под ред. Ю.И. Головина. М: Техносфера, 2005.
3. Ionova G. V., Ionova I. S., Mikhalko V. K., Tsivadze A. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 2054.
4. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрористаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
5. Гусев А.И., Ремполь А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001
6. Gupta T. K. // Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics / Ed. by Gupta T.K. Great Britain: Wiley-VCH, 2003. P. 424.
7. Nano and Giga Challenges in Microelectronics / Ed. J. Greer. Amsterdam, Elsevier, 2003.
8. Bolzani V., Venturi M., Credi A. Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld. N.Y.: Wiley VCH, 2003.
9. Future Trends in Microelectronics: The Nano Millennium / Eds. S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky. John Wiley, 2002.
10. Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices. / Ed. by R. Waser. Wiley-VCH, 2004.
11. Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials. / Ed. by G. Decher, J.B. Schlenoff. Wiley-VCH, 2003.
12. Ajayan P. M., Schadler L.S., Braun P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinhan.Germany: Wiley-VCH, 2003.
13. Nanostructured Materials and Nanotechnology / Ed. by H. S. Nalwa. New York: Elsevier Science, 2001.
14. Chemistry of Nanomolecular Systems / Ed. by T. Nakamura. Berlin: Springer-Verlag, 2002.
15. Micromachines as Tools for Nanotechnology / Ed. H. Fujita. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
16. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
17. Handbook of Nanoscience Engineering and Technology / Ed. by W.A. Goddard. CRS Press, 2002.
18. Photonic Crystals. Physics, Fabrication and Applications. Series: Springer Series in Optical Sciences / Ed. Inoue K., Ohtaka K. V. 94. 2004.
19. Ларкин А. И., Юу Ф.Т.С. Когерентная фотоника. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.
20. Rotello V. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology (Nanostructured Science and Technology), N.Y.: Springer-Verlag, 2003.
21. Cheetham A. K., Grubstein P. S. H. // Nano Today. (Special Issue of Materials Today), 2003. P. 16.

22. *G.W. Bryant, G.S. Solomon. Optics of Quantum Dots and Wires. Artech House. 2004.*
23. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application / Ed. by Sumio Sakka. Springer, 2004. P.1980.*
24. *Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.*
25. *Actinides Chemistry and Physical Properties. Structure and Bonding / Ed. by Manes L. V. 59/60. Berlin: Springer –Verlag, 1985.*
26. *Ионова Г. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. Москва: Наука, 1990.*
27. *Ионова Г. В., Михалко В. К., Кострубов Ю.Н. , Цивадзе А. Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 3 С. 176.*
28. *Ионова Г. В., Михалко В. К., Кострубов Ю.Н. , Цивадзе А. Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 3 С. 277*
29. *Ionova G.V., Spitsyn V.I. // Journal de Physique. Colloque C4. 1979. V.40. P. 4*
30. *Ionova G.V., Rabbe C., Hill C., Madic C., Ionov S.P., Modolo G., Krupa J.C., Guillaumont R. // NRC5: 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Extended Abstract. Pontresina, Switzerland, 2000. V. 1. P. 104.*
31. *Ionova G.V., Spitsyn V.I. // 1st International Symposium on Rare Earths Spectroscopy. / Ed. by Jezowska-Trzebiatowska B. World Scientific Editor Co., 1985. P. 21.*
32. *Lehn J.-M., Rigault A., Siegel J., Harrowfield J. C. B., Chevrier B., Moras D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. V. 84. P. 2565.*
33. *Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995.*
34. *Tecilla P., Dixon R.P., Slobodkin G., Alavi D.S., Waldeck D.H., Hamilton A.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 9408.*
35. *Whitesides G.M., Mathias J. P., Seto C. T. // Science. 1991. V. 254. P. 1312.*
36. *Sherington D.C., Taskinen K. A. // Chem. Soc. Rev. 2001. V. 30. P. 83.*
37. *Цивадзе А. Ю. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 6.*
38. *Mamula O., von Zelewsky A. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 242. P. 87*
39. *Leininger S., Olenyuk B., Stang P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 853.*
40. *Fujita M. // Chem. Soc. Rev. 1998. Т. 27. С. 417.*
41. *Newkome G. R., He E., Moorefield C. N. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1689.*
42. *Bossmann A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1665.*
43. *Jorgensen T., Hansen T. K., Becher J. // Chem. Soc. Rev. 1994. V. 23. P. 41.*
44. *Blanco M.J., Jimenez M.C., Chambron J.C., Heitz V., Linke M., Sauvage J.P. // Chem. Soc. Rev. 1999. V. 28. P. 293.*

45. *Jones C. J.* // Chem. Soc. Rev. 1998.V. 27. P. 289.
46. *Seaborg G.T.* // Ann. Rev.Nucl. Sci. 1968. V. 18. P. 53.
47. *Zachariasen W. H.* // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 19.
48. *Haissinsky M.* Nuclear Chemistry and its Applications. Addison-Wesley: Reading, 1964.
49. *Choppin G.* // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 223. P. 174.
50. *Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Ионова Г.В.* // Радиохимия. 1976. Т. 18. С. 550.
51. *Ионова Г. В., Спицын В. И.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 335.
52. *Крот Н.Н., Гельман А. Д. Мефодьева М. П.* Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977.
53. *Крот Н. Н., Гельман А. Д.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 124.
54. *Гельман А.Д., Москвин А.И., Зайцев Л.М., Мефодьева М.П.* Комплексные соединения трансурановых элементов. М.: АН СССР, 1961.
55. *Ионова Г. В.* Дисс. канд. хим. наук. М: ИОНХ АН СССР, 1965.
56. *Ионова Г.В., Спицын В. И.* // Радиохимия. 1980. Т. 23. С. 473.
57. *Ionova G.* // Extended Abstract. NRC5, 5 Intern. Conf. Radiochemistry. Pontresina, Switzerland, 2000. V. 1. P. 213.
58. *Киселев Ю.М., Копелев Н. С., Спицын В. И., Мартыненко Л. Н.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 628.
59. *Киселев Ю. М., Третьяков Ю. Д.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 401.
60. *Спицын В.И., Ионова Г.В., Киселева А.А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 1407.
61. *Спицын В. И., Ионова Г. В., Киселева А. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 777.
62. *Ионова Г. В.* // Координационная химия. 2002. Т. 28. С. 254.
63. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 1.
64. *Haire R.G., Eyring L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander, Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1994, V. 18. P. 180; P. 413.
65. *Спицын В. И., Ионова Г. В.* // Успехи химии. 1984. Т. 43. С. 1249.
66. *Ионова Г. В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66.
67. *Ионова Г. В., Герасимова Г.А.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1656.
68. *Ionova G., Ionov S., Rabbe C. et al.* // New J. Chemistry. 2001. V. 25. P. 491.
69. *Ionova G., Ionov S., Rabbe C. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. V. 19. P. 391.
70. *Fricke B., Desclaux J. P.* // J. Physique. 1980. V. 41. P. 943.
71. *Pyykkö P., Desclaux J. P.* // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 276.
72. *Ionova G.V.* // Proc. 5th Intern. Conf. "Univercité d'ete 1999". MéJannes-le-Clape, 1999. P. 100.
73. *Jove J., Ionova G. V.* // J. Radioanalyt. Nucl. Chem., 1990. V. 143. P. 73.

74. *Zvara I.* // Proc. 5th Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 180.
75. *Gregorich K.E.* // Proc. 1st Intern. Conf. on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements. Seeheim: Germany. 1999. P. 10.
76. *Eichler B.* // Proc. 5th Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 203.
77. *Türler A.* // Proc. 5th Intern. Conf. on Nuclear Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 229.
78. *Kratz J. V.* // Heavy Elements and Related New Phenomena / Ed. by Greiner, W., Gupta, R. K. World Scientific: Singapoure. 1999. P. 129.
79. *Shädel M.* // Proc. 5th Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 188.
80. *Eichler R., Brüchle W., Dressler R., Düllmann Ch., Eichler B., Gägeller H. W., Gregorch K. E., Hoffmann D. C., Hübener S., Jost D. T., Kirbach U., Laue C. A., Lavanchy V. M., Nitsche H., Patin J., Piquet D., Schädel M., Strellis D., Taut S., Tobler L., Tsyganov Y., Türler A., Vahle A., Volk P., Yakushev A.* // Proc. 5 Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 191.
81. *Strub E., Kratz J. V., Kronenberg A., Nähler A., Rieth U., Thorle P., Zauner S., Brüchle W., Jäger E., Türler A., Schädel M., Li Zongwei, Kirbach U., Schumann D., Jost D. T., Asai M., Nagame Y., Sakama M., Tsukada K., Gägeller H. W., Glatz J.P., Shausten B., Scimpf E.* // Proc. 5th Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina, Switzerland. 2000. P. 225.
82. *Brüchle W., Eichler B., Gägeller W., Günter R., Jäger E., Jost D.T., Kratz J.V., Nagame Y., Paulus W., Pershina V., Schädel M., Schausten B., Shumann D., Seibert A., Törlle P., Türler A., Tsukada K., Zauner S.* // Proc. 1st Intern. Conf. on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements. Seeheim: Germany. 1999. P. 15.
83. *Zvara I.* // Radiochim. Acta. 1998. V. 81. P. 179.
84. *Понова Г. В.* // Журнал неорг. хим. 2002. Т. 47. С. 601.
85. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. Москва: Изд. МГУ, 1960.
86. *Shannon R. D., Vincent H.* // Structure and Bonding. V. 19. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag. 1974. P. 1.
87. *Declaux J. P.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1973. V. 12. P. 311.
88. *Краснов К. С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Ленинград: Химия, 1979.
89. *Canterford J. H., Colton R.* // Halides of the Second and Third Row Transition Metals. London: Wiley- Interscience, 1968. P. 302.
90. *Гуричев Г. В., Петров В. М., Гуричева Н.И., Уткин А. Н., Петрова В. Н.* // Ж. структ. химии. 1981. Т. 22. С. 65.
91. *Wyckoff R. W.* Crystal Structures. 2<sup>nd</sup> ed. V. 1. N.Y.: Wiley Interscience, 1965.
92. *Cotton F., Wilkinson G.* Advances Inorganic Chemistry. N. Y.: Wiley, 1988.
93. *Jenkins H.D.B., Pratt K. R.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1979. V. 22, P. 1

94. *Wells A. F.* // Structural Inorganic Chemistry. 3<sup>rd</sup> ed. Oxford: Clarendon Press, 1962. P. 71.
95. *Maniv S.* // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. P. 245.
96. *Kennedy C. D., Peacock R. D.* // J. Chem. Soc. 1963.V. 18. P. 3392.
97. *Berthold H. J., Jakobson G.* // Angew. Chem. 1964. V.76. P. 497.
98. *Cotton F. A., Johnson B. F. G.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 780.
99. *Grundy H. D., Brown I. D.* // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1151.
100. *Bell J. D., Hall D., Waters T. N.* // Acta Cryst. 1966. V.21. P. 440.
101. *Elder N.* // J. Chem. Soc. A1. 1967. 423.
102. *Fricke B., Waber J. T.* // Actinide Reviews. 1971. V.1. P. 433.
103. *Johnson E., Fricke B., Keller O. L., Nestor C. W., Tucker T. C.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 8041.
104. *Bilewicz A.* // Proceeding of the 1 International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements. Seeheim: Germany.1999. P. 87.
105. *Shannon R. D.* // Acta cryst. 1976. V. A32. P.751.
106. *Choppin G.R., Rizkalla E.N.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lantanide-Actinide Chemistry / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 529.
107. *Krebs B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1969. V. 8. P. 146.
108. *Ионова Г.В., Спицын В.И.* Эффективные заряды в соединениях актиноидов. Москва: Наука, 1989.
109. *Spitsyn V. I., Vokhmin V. G., Ionova G. V.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 4. P. 57.
110. *Bratch S.G., Lagowski J. J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. P. 307.
111. *Wagmann D. D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V.11. Suppl. 2. P. 394.
112. CODATA Thermodynamic Tables. Hemisphere Publ. Co. Springer Verlag. Berlin. 1987.
113. *Chase M. W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V.14. Suppl. 1. P.152.
114. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2<sup>nd</sup> Ed. Berlin: Springer –Verlag. 1991, V. 1-2.
115. *Ionova G., Madic C., Guillaumont R.* // Polyhedron. 1998. V. 17. P. 1991.
116. CODATA. Key Values for Thermodynamics. New York, London: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
117. *Глушко В.П., Медведев В. А.* Термические константы веществ. Ч. 5. Москва: Изд. Академии Наук, 1972.
118. *Fuger J., Parker V.B., Hubbard W.N., Oetting F.L.* The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds. Part 8. The Actinide Halides. International Atomic Energy Agency. Vienna. 1983.
119. *Ionova G., Madic C., Guillaumont R.* // Radiochim. Acta. 1997. V. 78. P. 83.
120. European Commission. Nuclear Science and Technology. High level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants. Final report C. Madic, M.J. Hudson, 1998.

121. *Brown D.* Halides of the Lanthanides and Actinides, London: Wiley-Interscience, 1968.
122. *Глушко В. П., Медведев В. А., Бергман Г. А. и др.* Термодинамические константы веществ. М.: Изд. Академии Наук, 1978.
123. *Oetting F. L., Rand M. H., Ackerman R. J.* // The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds / Ed. by V. Medvedev. International Atomic Energy Agency. Vienna. 1976. Part 1. P. 24.
124. *Morss L.* // The Chemistry of the Actinide Elements. 2<sup>nd</sup> ed. / Ed. by G. Seaborg. London: Chapman and Hall, 1971. V. 2. P. 1673.
125. *Ежов Ю. С., Акишин П.А., Рамбиди Н. Г.* // Журн. структ. химии. 1969. Т. 10. С. 763.
126. *Morss L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander. N.Y.: Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 239.
127. *Ионов С. П., Кузнецов Н. Т.* // Российский хим. журн. 2000. Т. 44. С. 5.
128. *Gross P., Hayman C.* // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 45.
129. *Щукарев С.А., Толмачева Т.А.* // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7. С. 345.
130. Comprehensive Inorg. Chemistry. V. 1-5. / Ed. by J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson. New York: Pergamon Press, 1973.
131. *Weidlen J., Muller V., Dexnicke K.* // Spectrochim. Acta. Part A. 1960. V. 15. P. 343.
132. *Wohrle H., von Schnering H.G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963. V. 2. P. 558.
133. *McCarley R. E., Torp B.A.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 540.
134. *Elder M., Penfold B.R.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1197.
135. *Anderson I.R., Sheldon J.C.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 2602.
136. *Bennett M. J., Cotton F. A.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1968. V. 4. P. 711.
137. *Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К.* Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. Москва: Энергоатомиздат, 1987.
138. *Zhuikov B., Glebov V., Nefedov V.* // Proc. 1<sup>st</sup> Intern. Conf. on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements. Seeheim: Germany. 1999. P. 56.
139. *Eichler B., Rossbach H.* // Radiochim. Acta. 1983. V. 33. P. 121.
140. *Zvara I., Belov V., Domanov V.P. et al.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. V. 7. P. 1109.
141. *Cox B.G., Schneider H.* Studies in Physical and Theoretical Chemistry 76. Amsterdam: Elsevier, 1992.
142. *Kadkhodayan B.* Ph. D. Thesis. University of California. Lawrence Berkeley Laboratory. LBL Report No. 33961, 1993.
143. *Eichler B., Turler A., Gaggeler H.W.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 9296.
144. *Gaggeler H. W., Jost D.T., Baltensperger U. et al.* // First Results from Gaschemistry Experiments with Hahnium. Report of Paul Scherrer Institut. Villigen. PSI-49. 1989.

145. *Pershina V., Fricke B., Ionova G.V., Schadel M.* Thermodynamic Volatility of Element 105 Halides. GSI Scientific Report 1991, GSI 92-1., March. 1992.
146. *Lavrentev V. I., Gerassimov Ya. I.* // Atomic Energy Review. Special Issue. 1968. P. 7.
147. *Morrison S. Roy.* The Chemical Physics of Surfaces. New York: Plenum Press, 1977.
148. *Zvara I., Yakushev F. B., Lebedev V. Ya., Timokhin S. N.* // Proc. 1st Intern. Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements. Seeheim: Germany. 1999. P. 1.
149. *Selig H., Malm J.G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 349.
150. *Ionova G., Krupa J.C., Gerard I., Guillaumont R.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 677.
151. *Silva R., Harris J., Eskola K., Ghiorso A.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. V. 6. P. 871.
152. *Hulet E. K., Loughheed R. W., Wild J. F., Landrum J. H., Nitschke J. M., Ghiorso A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 79.
153. *Hoffman D. C.* // Radiochim. Acta. 1993. V. 61. P. 123.
154. *Ионов С. П., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. С. 896.
155. *Ионов С. П., Ionova G. V., Madic C., Guillaumont R.* // Proc. Intern. Conf. «Future of Nuclear Systems». Yokohama. 1997. V. 2. P. 1424.
156. *Kacher C. D., Gregorich K. E., Lee D.M., Watanabe Y., Kadkhodayan B., Wierczinski B., Lane M. R., Sylwester E. R., Keeney D. A., Hendricks M., Hoffman D. C., Bilewicz A.* // Radiochim. Acta. 1996. V. 75. P. 135.
157. *Cattrall R.W., Slater S.J. E.* // Coord. Chem. Rev. 1967. V. 11. P. 131.
158. *Зайцев Л. М., Ключников В.М., Воронская Г.Н., Апраксин И. А.* // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. С. 2511.
159. *Ключников В.М., Зайцев Л. М., Апраксин И. А., Коровин С.С.* // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. С. 3030.
160. *Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Розен А. М.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2233.
161. *Navratil O., Smola J., Kolouch R.* // Coll. Czech. Chem. Comm. 1979. V. 44, P. 3656.
162. *Navratil O., Kolouch R.* // Hydrometallurgy. 1981. V. 7. P. 289.
163. *Ahrland S.* // The Chemistry of Actinide Elements. 2<sup>nd</sup> Ed. / Ed. by J.J. Katz, G. Seaborg, L. Morss et al. New York: Elsevier Science Publishing, 1986. P. 1480.
164. *Liet D. H., Sinegribova O.* // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 301.
165. *Резник А. М., Розен А. М., Коровин С.С., Апраксин И. А.* // Радиохимия. 1963. Т. 5. С. 49.
166. *Коровин С. С., Дедих К., Лебедева Е. Н., Резник А. М.* // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7. С. 2475.
167. *Соловкин А. С., Ягодин Г. А.* Экстракционная химия циркония и гафния. Ч. I. Итоги науки, сер. хим. Москва: Изд. ВИНТИ, 1969.

168. *Hall D., Rickard C. E. F., Waters T.N.* // *Nature*. 1965. V. 207. P. 405.
169. *Ionova G., Guillaumont R., Ionov S., Madic C.* // *International Conference Sciences for the Future Nuclear Fuel Cycles*. Atalanta. 2004. P. 87
170. *Соловкин Л.С., Цветкова З.Н., Иванцов А.И.* // *Журн. неорг. химии*. 1967. Т. 12. С. 626.
171. *Ермаков А. Н., Маров И.Н., Евтикова Г.А.* // *Журн. неорг. химии*. 1967. Т.12. С. 3372.
172. *Tedesco P.H., Rumi V., Quintana G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. V. 30. P. 987.
173. *Украинцев Е. В.* // *Радиохимия*. 1965. Т. 7. С. 641.
174. *Петров К. А.* // *Журн. неорг. химии*. 1960. Т. 5. С. 498.
175. *Тимошев В. Г.* // *Радиохимия*. 1960. Т.2. С. 419.
176. *Рыков А. Г., Яковлев Г.Н.* // *Радиохимия*. 1966. Т. 8. С. 26.
177. *Шилин И. В., Назаров В.К.* // *Радиохимия*. 1966. Т. 8. С. 514.
178. *Смелов В.С., Верещагин Ю. И.* // *Журн. неорг. химии*. 1964. Т. 9. С. 2775.
179. *Tananaev I.V.* // *Acta Chim. Sinica*. 1959. V. 25. P. 391.
180. *Varga L. P., Hume D. N.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 77.
181. *Deshpande R. G., Khopkar P.K., Rao C. L., Sharma H. D.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. P. 2171.
182. *Noren B.* // *Acta Chem. Scand.* 1967. V. 21. P. 2435.
183. *Noren B.* // *Acta Chem. Scand.* 1967. V. 21. P. 2449.
184. *Noren B.* // *Acta Chem. Scand.* 1969. V. 23. P. 931.
185. *Тананаев И. В., Гусеева Л. С.* // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы*. 1968. Т. 4. С. 207.
186. *Ahrland A., Brandt L.* // *Acta Chem. Scand.* 1966. V. 20. P. 328.
187. *Bilewicz A., Siekierski S., Kacher C. D., Gregorich K. E., Lee D.M., Kadkhodayan B., Kreek S. A., Stoyer N. J., Lane M. R., Sylwester E. R., Neu M. P., Mohar M. F., Hoffman D. C.* // *Radiochim. Acta*. 1996. V. 75. P. 121.
188. *Bruchertseifer H., Eichler B., Tstevez J., Zvara I.* // *Radiochim. Acta*. 1989. V. 47. P. 41.
189. *Szeglowski Z., Bruchertseifer H., Domanov V. P., Gleisberg B., Guseva L. J., Hussonnois M., Tikhomirova G. S., Zvara I., Oganessian Yu.Ts.* // *Radiochim. Acta*. 1990. V. 51. P. 71.
190. *Pfrepper G., Pfrepper R., Yakushev A. B., Timokhin S. N., Zvara I.* // *Radiochim. Acta*. 1997. V. 77. P. 201.
191. *Pfrepper G., Pfrepper R., Krauss D., Yakushev A. B., Timokhin S. N., Zvara I.* // *Radiochim. Acta*. 1998. V. 80. P. 7.
192. *Shadel M., Bruchle W., Jager E., Schimpf E., Kratz J.V., Scherer U. W., Zimmermann H. P.* // *Radiochim. Acta*. 1989. V.48. P. 171.
193. *Cherwinski K.R., Kacher C. D., Gregorich K. E., Hamilton T. M., Hannink N. J., Kadkhodayan B., Kreek S. A., Lee D.M., Nurmi M. J., Türler A., Seaborg G. T., Hoffman D. C.* // *Radiochim. Acta*. 1994. V.64. P. 29.

194. *Cherwinski K. R., Gregorich K. E., D. M. Lee, Y. Watanabe, B. Kadkhodayan, B. Wierczinski, M. R. Lane, E. R. Sylwester, D. A. Keeney, M. Hendricks, N. J. Stoyer, Y. Yang, M. Hsu, D. C. Hoffman // Radiochim. Acta. 1996. V. 75. P. 127.*
195. *Cherwinski K. R., Gregorich K. E., Hannink N. J., Kacher C. D., Kadkhodayan B., Kreek S. A., Lee D. M., Nurmia M. J., Türler A., Seaborg G. T., Hoffman D. C. // Radiochim. Acta. 1994. V. 64. P. 23.*

# ГЛАВА 3. ОЖИДАЕМЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СВОЙСТВАХ НАНОСИСТЕМ 4f И 5f ЭЛЕМЕНТОВ

## 3.1. Свойства наносистем 4f- и 5f-элементов

Развитие нанохимии и нанотехнологии f-элементов основывается на химии и закономерностях изменения свойств лантанидов и актинидов вдоль серий в характерном для них трёхвалентном состоянии и в высоких степенях окисления актинидов. Каждый класс как соединений, так и основанных на них НС характеризуется специфическими свойствами атомных валентных s-, p-, d-, f-оболочек, числом электронов в них, потенциалами ионизации, электронным сродством и др. Атомные свойства и электронная структура определяют и общие фундаментальные закономерности, характерные для НЧ. Здесь будут рассмотрены подобие и разница в уже изученных и пока неизвестных свойствах НС. Для полноты обсуждения мы кратко упоминаем и трансактиниды.

### 3.1.1. Сопоставление свойств s-, p-, d-, f-, g- и h-элементов

В ранней литературе были открыты два эффекта в сериях лантанидов и актинидов, так называемые тетрадный и “дабл-дабл” эффекты [1-2]. Они основаны на специфике электронной структуры атомов в сериях лантанидов и актинидов. Эти эффекты широко изучались методами квантовой химии [3-11].

Поскольку НЧ комплектуются из валентных электронов атомов, тетрадные и “дабл-дабл” закономерности будут проявляться и в свойствах их НЧ. Для каждого класса НЧ, т.е. s-, p-, d-, f-, g- и h-элементов, эти свойства специфичны.

С ростом атомного номера в лантанидной и актинидной сериях происходит постепенное заполнение f-оболочек, что и предполагает определённое подобие этих элементов. Известное сходство лантанидов и актинидов в трёхвалентном состоянии – давно установленный факт. В то же время актиниды существуют в высоких степенях окисления, в чём проявляется их сходство с d-элементами и основное отличие от лантанидов. В итоге получается, что актиниды, обладая качественно новым усложнением электронной структуры, имеют сходство с лантанидами и определённую аналогию с d-элементами.

Для элементов начала, середины и конца серий актинидов, лантанидов и d-элементов проявляется наличие общей, внутренней закономерности в

свойствах, из которой можно сделать качественный вывод, что лёгкие актиниды являются скорее аналогами 3d-, в меньшей степени 4d- и 5d-элементов, а не лантанидов.

Эта качественная картина даёт некоторую общую тенденцию: в лёгких элементах каждой серии наблюдается делокализованное поведение электронов:

La; Ac, Th, Pa; Sc, Ti, V, Cr

В то же время есть область, охватывающая элементы с промежуточными сбалансированными свойствами электронов:

Ce, Pr; U, Np, Pu; Cr, Mn, Fe.

В каждой серии происходит переход от делокализованного, связывающего к скорее локализованному, несвязывающему характеру электронов. Наконец, тяжёлые элементы:

Co, Ni, Cu; Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb;

Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No

характеризуются более локализованным состоянием электронов.

Таким образом, анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что ожидается определённая периодичность в изменении физико-химических свойств НС от порядкового номера элементов в d- и f-сериях. Такая закономерность имеет общий характер и распространяется и на сверхтяжёлые, ещё не полученные элементы.

### *3.1.2. Триадный, тетрадный и дабл-дабл эффекты в свойствах наносистем*

Сущность тетрадного и дабл-дабл эффектов состоит в том, что физико-химические свойства лантанидов и актинидов в фиксированном состоянии окисления [1-3] меняются периодически в зависимости от  $Z$  – порядкового номера элемента – или числа электронов  $q$  в фиксированной электронной конфигурации  $f^q$  в соответствии с периодическим изменением квантового числа полного орбитального момента  $L_q$ . В работах [3-8] было показано, что такого рода периодичность характерна не только для лантанидов и актинидов, но и для d-элементов и предположительно ещё не открытых g- и h-серий. В результате свойства в сериях p-, d-, f-, g-, h-элементов в зависимости от квантовых чисел  $L$  можно подразделить на диады, триады, тетрады, а для соединений ещё не открытых элементов на пентады и гексады.

В конечном итоге эти эффекты обусловлены четырехкратной факторизацией пространства состояний, соответствующих электронным конфигурациям  $p^q, d^q, f^q$ , для любой серии элементов [9-11]. В каждой серии должны наблюдаться дабл-дабл эффекты в изменении

$$L_q (d^0 - d^5 - d^{10}, f^0 - f^7 - f^{14})$$

Вследствие двойной симметрии  $L_q$  относительно  $q$  в d-сериях имеются четыре триады

$$d^0 - d^1 - d^2; d^3 - d^4 - d^5; d^5 - d^6 - d^7; d^8 - d^9 - d^{10}$$

в f-серии – четыре тетрады:

$$f^0 - f^1 - f^2 - f^3; f^4 - f^5 - f^6 - f^7; f^7 - f^8 - f^9 - f^{10}; f^{11} - f^{12} - f^{13} - f^{14}$$

Многие свойства d- и f-элементов меняются согласно триадному и тетрадному делению серий (ионные радиусы, теплоты гидратации, константы стабильности комплексов, стандартные энергии экстракции, температуры сверхпроводимости в сериях 3d-, 4d-, 5d-металлов и т.д.). Соответственно этим эффектам должны следовать и свойства НС.

Из рис. 3.1 видно, что в каждой серии есть дабл-дабл эффекты в изменении квантового числа L:  $d^0-d^5-d^{10}$ ,  $f^0-f^7-f^{14}$ . Так, например, применительно к нанохимии d-элементов можно ожидать проявление триадного и дабл-дабл эффектов в объёмных модулях наночастиц 3d-, 4d-, 5d-серий, а для f-серий – тетрадного и дабл-дабл эффектов:

$s^0$	$s^1$	$p^0$	$p^1$	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$f^0$	$f^1$	$f^2$	$f^3$
$s^1$	$s^2$	$p^2$	$p^3$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$f^4$	$f^5$	$f^6$	$f^7$
	$p^3$	$p^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$f^7$	$f^8$	$f^9$	$f^{10}$	
	$p^5$	$p^6$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$f^{11}$	$f^{12}$	$f^{13}$	$f^{14}$	

В последнее время появилось большое число работ в области нанохимии d-элементов, на порядки меньше для лантанидов и еще меньше – для актинидов. Следовательно, опираясь на общие закономерности в свойствах

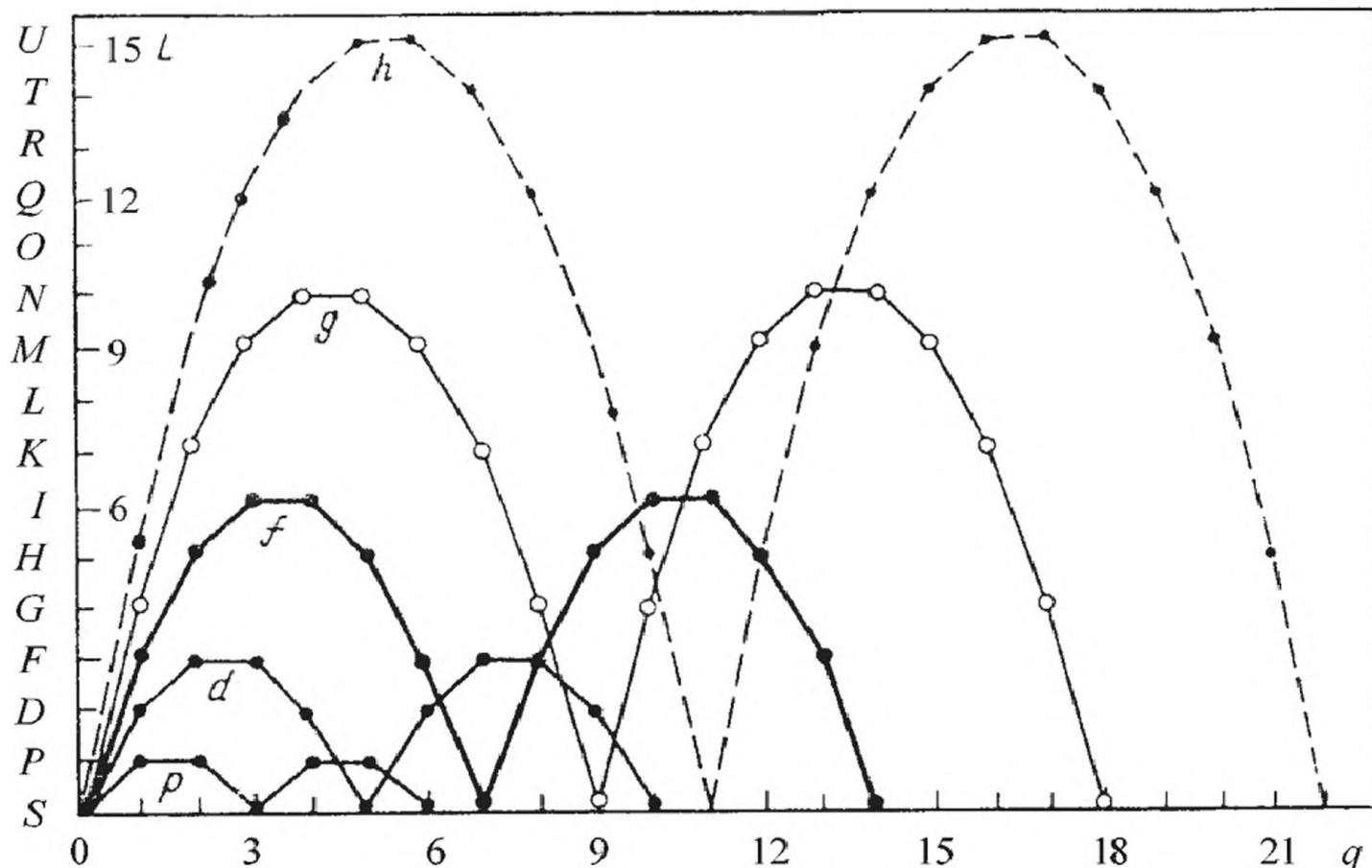


Рис. 3.1. Тенденции в изменении свойств в сериях p-, d-, f-, g-, h-элементов. Зависимость квантовых чисел L от числа электронов.

НЧ в сериях d-элементов и лантанидах, можно предсказать свойства актиноидных наносистем, что является нашей основной задачей.

Отметим также, что существование широкого класса интерметаллических систем лантанидов с элементами М 3d-, 4d-, 5d-серий предполагает развитие нанохимии смешанных систем Ln-M, которые уже нашли широкое практическое применение в нанотехнологии. Принимая во внимание, что некоторые актиниды имеют высокую металлическую валентность, их взаимодействие с элементами 3d-, 4d-, 5d-серий приведёт к образованию интерметаллических систем широкого класса и, следовательно, к наносистемам 3d-5f, 4d-5f, 5d-5f типа.

### 3.1.3. Систематика окислительно-восстановительных свойств и потенциалов ионизации

Периодичность изменения свойств, которые могут быть соотнесены с окислительно-восстановительными реакциями



зависит от квантовых чисел  $L_q$  и  $L_{q-1}$  в исходной и конечной электронных конфигурациях ионов. Для каждой половины серии тенденция в изменении таких свойств в случае процесса окисления определяется функцией  $\alpha_q(q)$

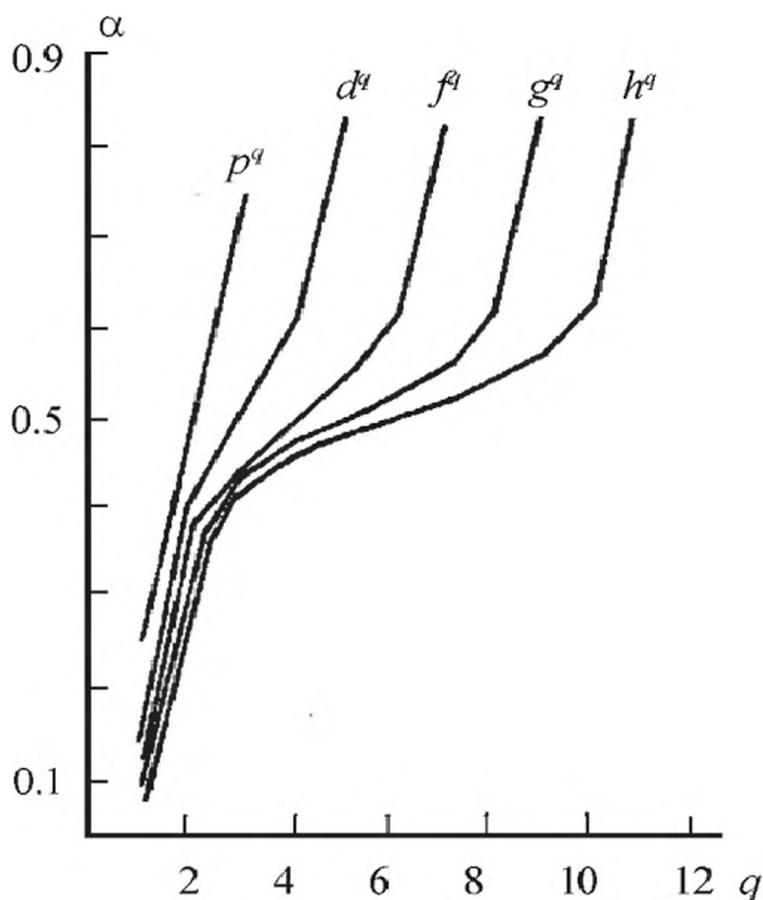


Рис. 3.2. Зависимость параметра  $\alpha$  от числа электронов для разных элементов

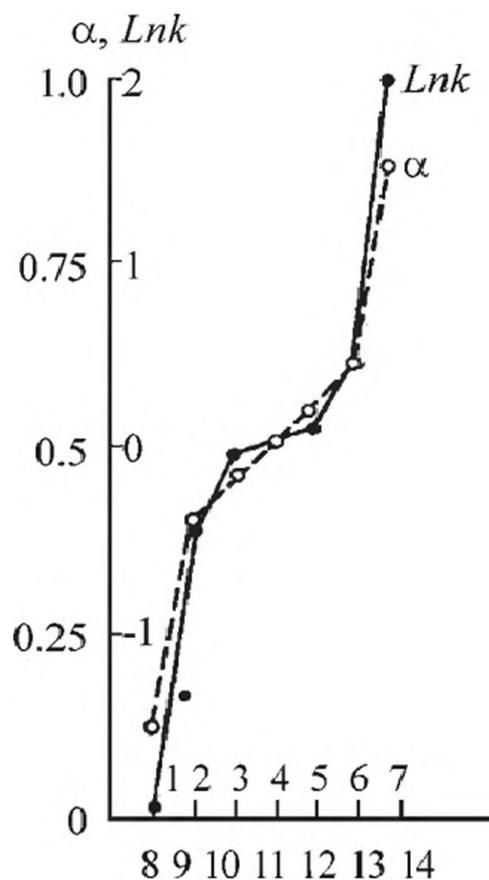


Рис. 3.3. Зависимость параметра  $\alpha$  и  $\ln K$  в серии f-элементов

$$\alpha_q(q) = (2 L_{q-1} + 1) [(2 L_{q-1} + 1) + (2 L_q + 1)]^{-1} \quad (3.1)$$

или функцией  $1 - \alpha_q(q)$  в случае процесса восстановления. Эти функции для p, d, f элементов отражают наличие внутренней периодичности в окислительно-восстановительных свойствах в каждой половине серии с увеличением Z или q (рис. 3.2-3.3).

Такая периодичность проявляется в наличии определенной тенденции в изменении свойств в каждой половине серии: резкое - замедленное - резкое. При переходе от одной половины серии к другой наблюдается экстремально резкое изменение этих свойств. Эта периодичность должна охватывать широкий спектр свойств НС вдоль Ln- и An-серий: потенциалы ионизации, электронное сродство, окислительно-восстановительные потенциалы. Для лантанидов и актинидов с учётом равенств

$$L_q = q(7-q)/2, \quad q \leq 7; \quad L_q = (14-q)(q-7)/2, \quad q > 7$$

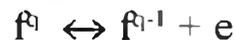
формула (3.1) может быть переписана в виде:

$$\alpha = (9q - q^2 - 7) (16q - 2q^2 - 6)^{-1} \quad q \leq 7$$

$$\alpha = (23q - q^2 - 119) (44q - 2q^2 - 216)$$

Отметим, что участок плато, соответствующий замедленному изменению свойств, отсутствует для p-элементов.

Аналогичные выводы получены нами для констант K ионизационного равновесия одноатомного газа, состоящего из f-ионов:



Для этой реакции закон действующих масс запишется

$$\frac{C_q}{C_{q-1} C} = P \times K(T)$$

где  $C_q$  и  $C_{q-1}$  концентрация ионов в конфигурациях  $f^q$  и  $f^{q-1}$ ,  $C$  – концентрация электронов,  $K(T)$  – константа равновесия,  $P$  – общее давление смеси,  $T$  – температура. Константа ионизационного равновесия вычисляется при условии, что все компоненты (ионы и атомы), участвующие в реакции, являются одноатомными и их теплоёмкости (включая свободные электроны) одинаковы ( $C_p = 3/2$ ). Если нормальное состояние атомов обладает тонкой структурой, можно предположить, что температура большая относительно интервалов этой структуры. Тогда искомая константа равновесия запишется

$$K(T) = \frac{(2L_{q-1} + 1) \cdot (2\pi m^{-1})^{3/2} / h^3 \cdot e^{I_q/kT}}{2(2L_q + 1) T^{3/2}}$$

где  $I_q$  – энергия ионизации. Константа равновесия для любой обратимой реакции связана с изменением свободной энергии между реагентами и продуктами реакции известным соотношением

$$F = -RT \ln K$$

Для ионов с конфигурацией  $f^q - Th^{3+} (f^1), Pa^{3+} (f^2) \dots Am^{3+} (f^6) \dots No (f^{14})$  – с увеличением числа электронов меняются величины  $L_q, L_{q-1}, I_q$ , определяя

периодичность изменения  $\ln K$  в зависимости от  $q$ . При  $I \approx I_q$  периодичность такого изменения определяется величиной

$$\ln K \approx 2 (L_{q-1} - L_q) (L_q + L_{q-1} + 1)^{-1}$$

Развитый здесь подход позволяет сформулировать закономерность изменения окислительно-восстановительных свойств актинидов и лантанидов вдоль серий, которым мы будем руководствоваться для НС:

*«Окислительно-восстановительные свойства соединений и их наносистем с ростом атомного номера вдоль серии меняются периодически в зависимости от разности квантовых чисел орбитальных моментов атомов и ионов в окисленной и восстановленной формах».*

На рис. 3.4-3.7 сравниваются тенденции в изменении измеренных окислительных потенциалов  $E^\circ(\text{II/III})$ ,  $E^\circ(\text{IV/V})$  для тяжёлых актинидов,  $E^\circ(\text{III/IV})$  для лёгких лантанидов в зависимости от порядкового номера элемента. Как видно из этих рисунков, в изменении потенциалов в зависимости от порядкового номера элемента как для лёгких, так и тяжёлых элементов в актинидной и лантанидной сериях наблюдается одна и та же тенденция в полном соответствии с параметрами  $\alpha$ , определёнными нами выше.

Известно, что наночастицы стабилизируются мягкими донорными лигандами (S, N и др.). В свою очередь их взаимодействие с атомами Ln и An

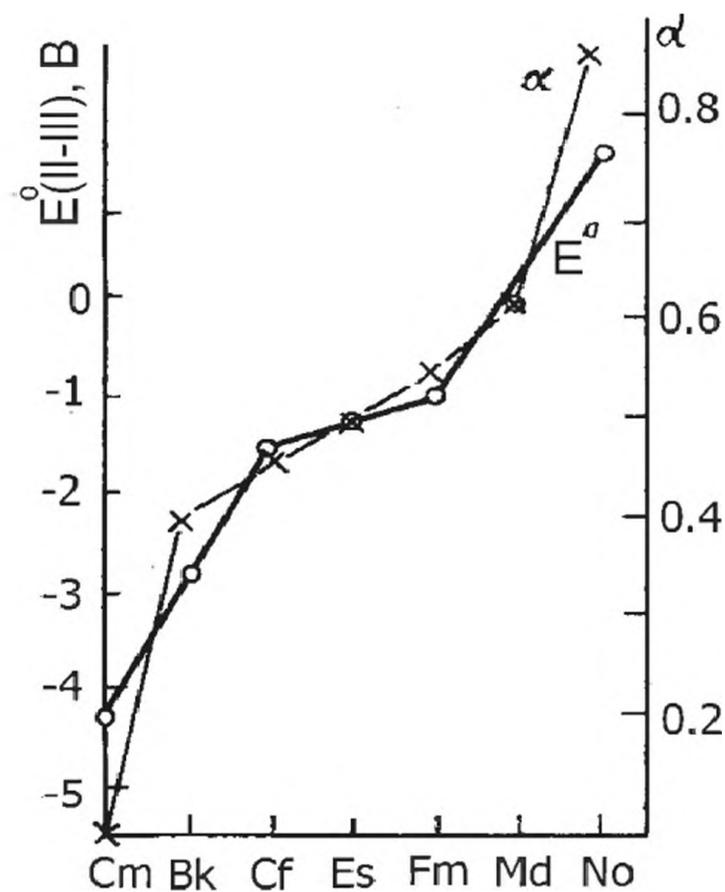


Рис. 3.4. Периодичность изменения окислительных потенциалов  $E^\circ(\text{II-III})$

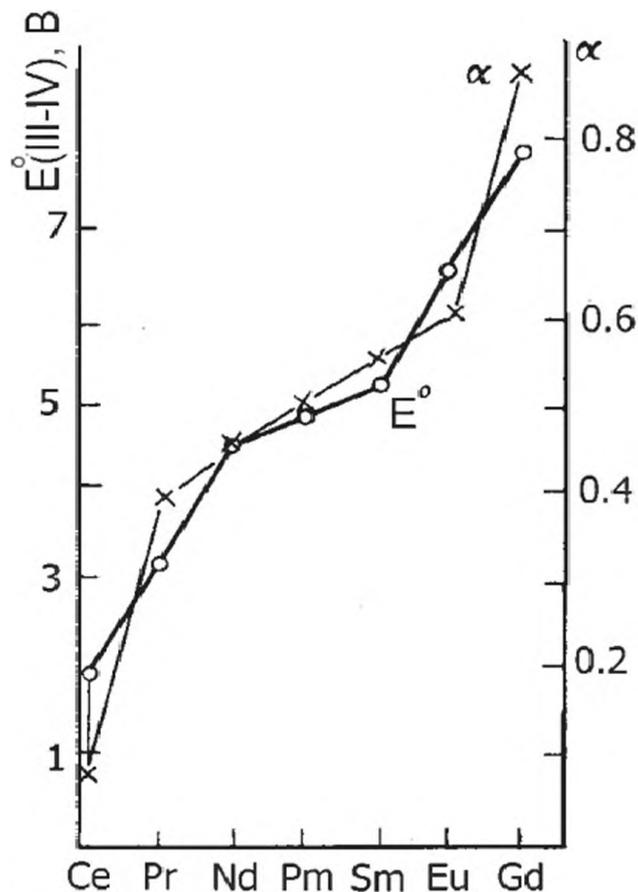


Рис. 3.5. Периодичность изменения окислительных потенциалов  $E^\circ(\text{III-IV})$ .

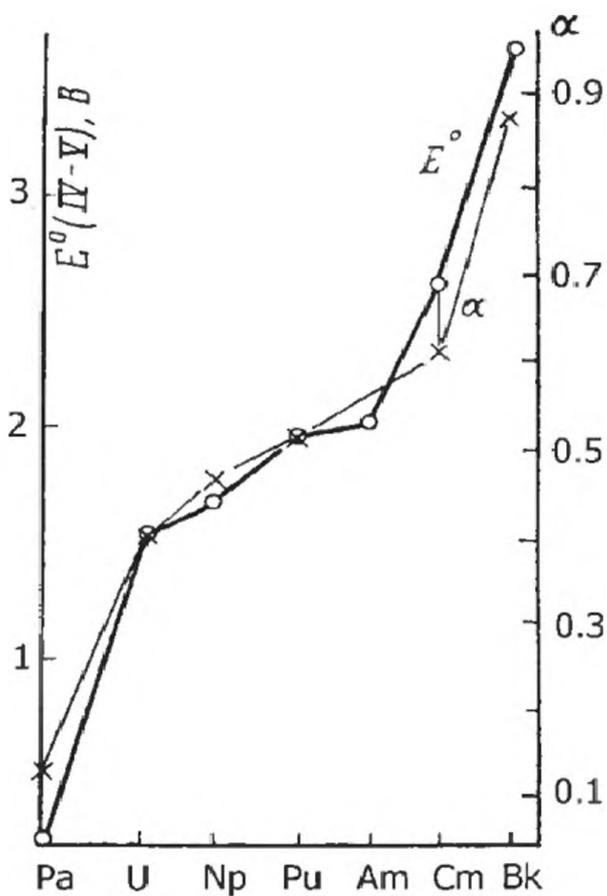


Рис. 3.6. Периодичность изменения окислительных потенциалов  $E^{\circ}(IV-V)$ .

внешних оболочек приведёт к переносу заряда, изменению электронной структуры и модификации окислительно-восстановительных свойств.

### 3.2. Сопоставление свойств лантанидов и актинидов

#### 3.2.1. Правило интервалов в свойствах лантанидов, актинидов и их наносистем

В классических работах Йоргенсена [12, 13] энергия ионизации f-электронов была выражена через параметры: Q как начало отсчёта; энергию стабилизации f-электронов от элемента к элементу; энергию спин-орбитального расщепления  $\zeta$ ; параметр D, представляющий собой комбинацию интегралов Слэтера-Кондона. Так, для ионов  $Ln^{3+}$  используемые параме-

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	E
■	□	□	□	■	■	■	■	□	□	□	■	■	□	I-II
■	■	□	□	□	■	■	■	■	□	□	□	■	■	II-III
□	■	■	□	□	□	■	■	■	■	□	□	□	■	III-IV
□	□	□	■	□	□	□	■	■	■	■	□	□	□	IV-V
□	□	□	□	■	□	□	□	■	■	■	■	□	□	V-VI
□	□	□	□	□	■	■	□	□	■	■	■	■	□	VI-VII
□	□	□	□	□	□	■	□	□	□	■	■	■	■	VII-VIII

Изменение окислительных свойств

■ Резкое    ■ Промежуточное    ■ Экстремально резкое    □ Участок плато

Рис. 3.7. Диаграмма изменения окислительных свойств актинидов.

тры:  $E-A \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $D \approx 6500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\zeta$  меняется в интервале от 650 до 1950  $\text{см}^{-1}$ . При относительном изменении потенциалов ионизации в f-сериях значения одноэлектронных энергий  $V$  исключаются.

Здесь используются формулы Йоргенсена [12, 13], чтобы найти соотношения между свойствами f-элементов – потенциалами ионизации, редокс-потенциалами и др., изучить периодичность изменения свойств и сформулировать правило интервалов в следующей форме:

$$\begin{aligned}
 q=1: I_1 &= Q + 2\zeta \\
 q=2: I_2 &= Q + (E - A) + (8/13)D + 9E^3 + \zeta \\
 q=3: I_3 &= Q + 2(E - A) + (16/13)D + 12E^3 + \frac{1}{2}\zeta \\
 q=4: I_4 &= Q + 3(E - A) + (24/13)D \\
 q=5: I_5 &= Q + 4(E - A) + (32/13)D - 12E^3 - \frac{1}{2}\zeta \\
 q=6: I_6 &= Q + 5(E - A) + (40/13)D - 9E^3 - \zeta \\
 q=7: I_7 &= Q + 6(E - A) + (48/13)D - 2E^3 - 2\zeta \\
 q=8: I_8 &= Q + 7(E - A) + (48/13)D + 3/2\zeta \\
 q=9: I_9 &= Q + 8(E - A) + (40/13)D + 9E^3 \\
 q=10: I_{10} &= Q + 9(E - A) + (32/13)D + 12E^3 + 1/2\zeta \\
 q=11: I_{11} &= Q + 10(E - A) + (24/13)D \\
 q=12: I_{12} &= Q + 11(E - A) + (16/13)D + 21E^3 - \frac{1}{2}\zeta
 \end{aligned}$$

Используя приведённые выше формулы, мы формулируем следующие относительные закономерности в изменении суммы потенциалов ионизации  $I_q$ , где  $q$  – число валентных электронов:

$$(I_1 + I_7) : I_4 = (I_2 + I_6) : I_4 = (I_3 + I_5) : I_{11} = (I_9 + I_{15}) : I_{11} = (I_{10} + I_{12}) : I_{11} = 2.0$$

Аналогично можно сформулировать простое правило интервалов в изменении окислительно-восстановительных свойств в зависимости от числа электронов  $q$  в серии f-элементов ( $c=0$ ,  $q \leq 7$ ;  $c=7$ ,  $q > 7$ ):

$$\begin{aligned}
 \frac{P_{1+c} + P_{7+c}}{P_{4+c}} &= \frac{P_{2+c} + P_{6+c}}{P_{4+c}} = \frac{P_{3+c} + P_{5+c}}{P_{4+c}} \\
 \frac{P_{1+c} + P_{7+c}}{P_{2+c} + P_{4+c}} &= \frac{P_{2+c} + P_{6+c}}{P_{3+c} + P_{5+c}}
 \end{aligned}$$

### 3.2.2. Закономерности в потенциалах ионизации лантанидов и актинидов соответственно правилу интервалов

Соединения лантанидов и актинидов имеют необычные свойства вследствие участия в образовании химических связей 4f, 5d, 6p, 6s и 5f, 6d, 7p, 7s атомных орбиталей. В определённой последовательности заполнения АО прослеживаются строгие закономерности, проявляющиеся в свойствах внутренних, остовных электронов. В результате соотношения между энергиями ионизации следуют этим закономерностям, как показано в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Изменение потенциалов ионизации лантанидов  $Ln^{2+}$ ,  $Ln^{3+}$  и  $Ln^{4+}$  в соответствующих электронных конфигурациях и ожидаемые закономерности в свойствах НС

Отношения между потенциалами ионизации	$Ln^{2+}$	$Ln^{3+}$	$Ln^{4+}$	$An^{2+}$	$An^{3+}$
$(f^1 + f^7): f^1$	1.99	1.97	1.98	2.065	1.95
$(f^2 + f^6): f^1$	1.97	1.99	1.99	2.09	2.00
$(f^3 + f^5): f^1$	1.98	2.02	1.99	2.035	2.00
$(f^8 + f^{14}): f^{11}$	2.00	1.99	1.99	2.045	1.99
$(f^9 + f^{13}): f^{11}$	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
$(f^{10} + f^{12}): f^{11}$	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
$(f^1 + f^7): (f^2 + f^6)$	1.01	1.02	1.00	0.99	0.97
$(f^2 + f^6): (f^3 + f^5)$	0.99	1.00	1.01	0.97	1.00
$(f^8 + f^{14}): (f^9 + f^{13})$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
$(f^9 + f^{13}): (f^{10} + f^{12})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Мы использовали значения атомных свойств актинидов и лантанидов – энергии ионизации, электронную структуру атомов и ионов, руководствуясь как экспериментальными данными, если таковые имеются, так и квантово-химическими расчётами [14-22]. Из табл. 3.1 видно, что сформулированное нами правило интервалов в энергиях ионизации выполняется с хорошей точностью.

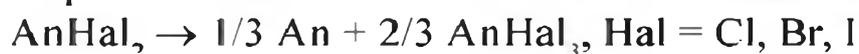
### 3.2.3. Ожидаемые тенденции в изменении термодинамических свойств наносистем

Для предсказания тенденции изменения термодинамических свойств НС изучены галогениды, оксиды и халькогениды лантанидов и актинидов [23-27].

На рис. 3.8 показана зависимость свободных энтальпий разложения  $H_p$  вдоль лантанидной серии соответственно реакции:



Наблюдается характерная зависимость  $H_p$  вдоль серии, которая определяется тенденцией изменения параметра  $\alpha$ , т.е. изменением орбитальных квантовых чисел L. На рис. 3.9 показана аналогичная зависимость для реакции



Основной величиной, определяющей характер изменения энтальпии разложения галогенидных соединений  $Ln(III)$  и  $An(III)$  от порядкового номера, является не сумма потенциалов ионизации, а разность сумм потенциалов ионизации, т.е. третий ионизационный потенциал. Это приводит к характерному изменению энтальпий разложения подобно изменению параметра  $\alpha$  вдоль серии.

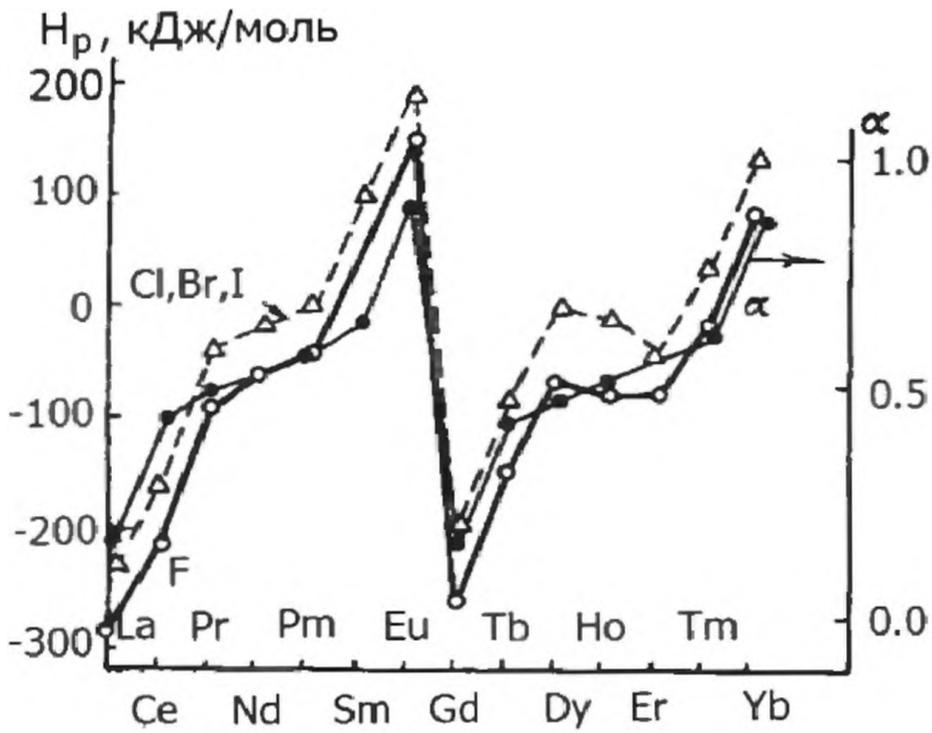


Рис. 3.8. Зависимость свободных энтальпий разложения  $H_p$  дигалогенидов лантанидов

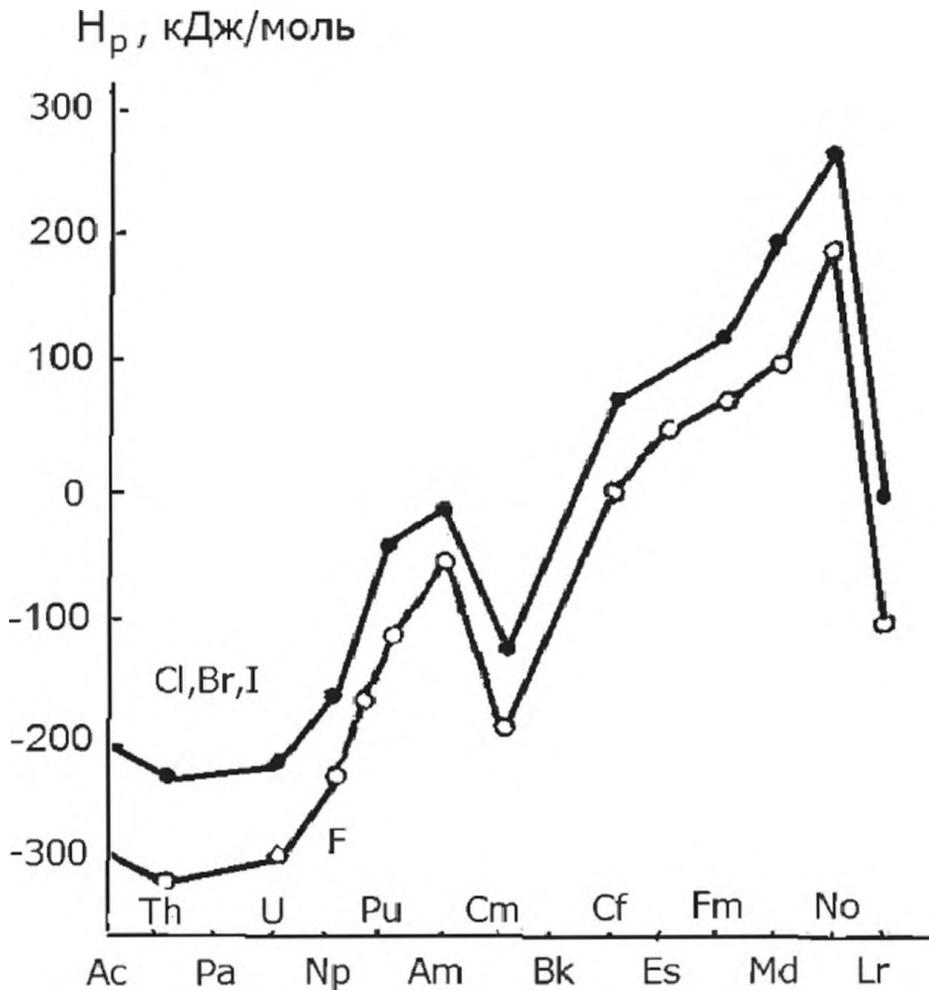


Рис. 3.9. Зависимость свободных энтальпий разложения  $H_p$  дигалогенидов актининов

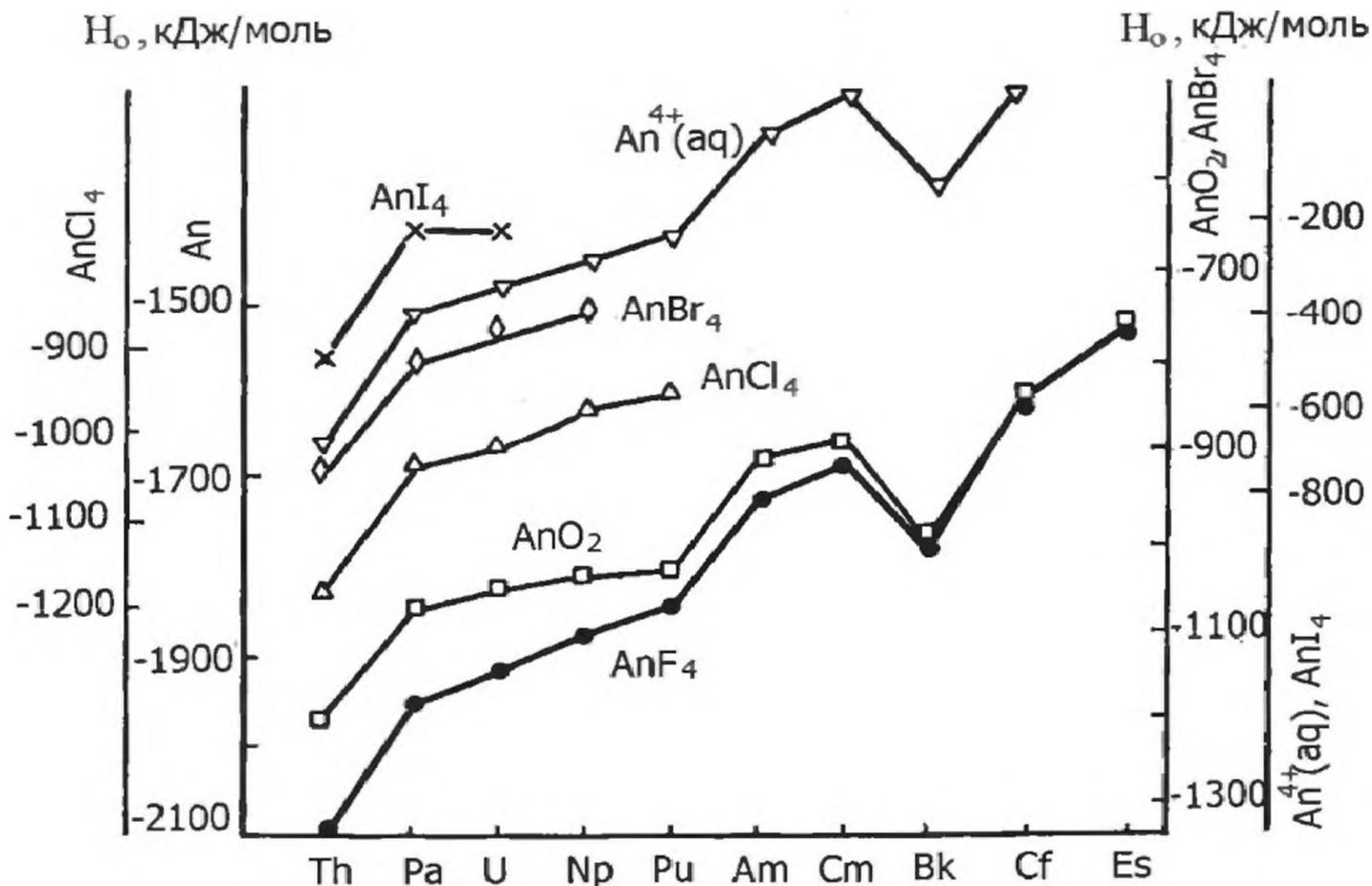


Рис. 3.10. Зависимость измеренных и рассчитанных энтальпий образования тетрагалогенидов актинидов.

Экспериментальные исследования термодинамических свойств галогенидных соединений  $Ln(IV)$  и  $An(IV)$  ограничиваются масс-спектральным анализом  $CeF_4$ ,  $TbF_4$ , тензиметрическими измерениями  $CeF_4$  и  $TbF_4$  в смеси  $HCl + H_3BO_3$  [26]. Экспериментальные величины  $H_o(LnF_4)$  имеют большой разброс. Термодинамические свойства  $AnF_4$  ( $An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am$ ) измерены в [23]. Однако даже для  $ThF_4$  измеренные в 14 разных работах стандартные энтальпии образования имеют разброс в значениях около 36 кДж/моль.

На рис. 3.10 приведена зависимость измеренных и рассчитанных энтальпий образования тетрагалогенидов актинидов в растворе от числа  $f$ -электронов. Для сравнения приводятся данные для  $AnO_2$  и  $An^{4+}_{aq}$  из [23]. Обращает внимание наличие ярко выраженного плато для  $Pa(f^1)$ ,  $U(f^2)$ ,  $Np(f^3)$ ,  $Pu(f^4)$  и резкое изменение при переходе от  $Th(f^0)$  к  $Pa(f^1)$  и от  $Pu(f^4)$  к  $Am(f^5)$ .

Из монооксидов лантанидов изучены  $EuO$  и примесный  $YbO$ ; в  $LaO$ ,  $CeO$ ,  $PrO$ ,  $NdO$ ,  $SmO$  два лантанидных электрона используются для образования химических связей, а третий – для формирования зоны проводимости. Известны и монооксиды  $Th$ ,  $U$ ,  $Np$ ,  $Pu$ ,  $Am$ , которые могут образовываться на поверхности металлов;  $PuO$  получают также восстановлением  $PuO_2$  при помощи  $C + Pu$ ;  $AmO$  получают путём взаимодействия  $Am$  с  $HgO$ . Стандартные энтальпии образования монооксидов лантанидов и актини-

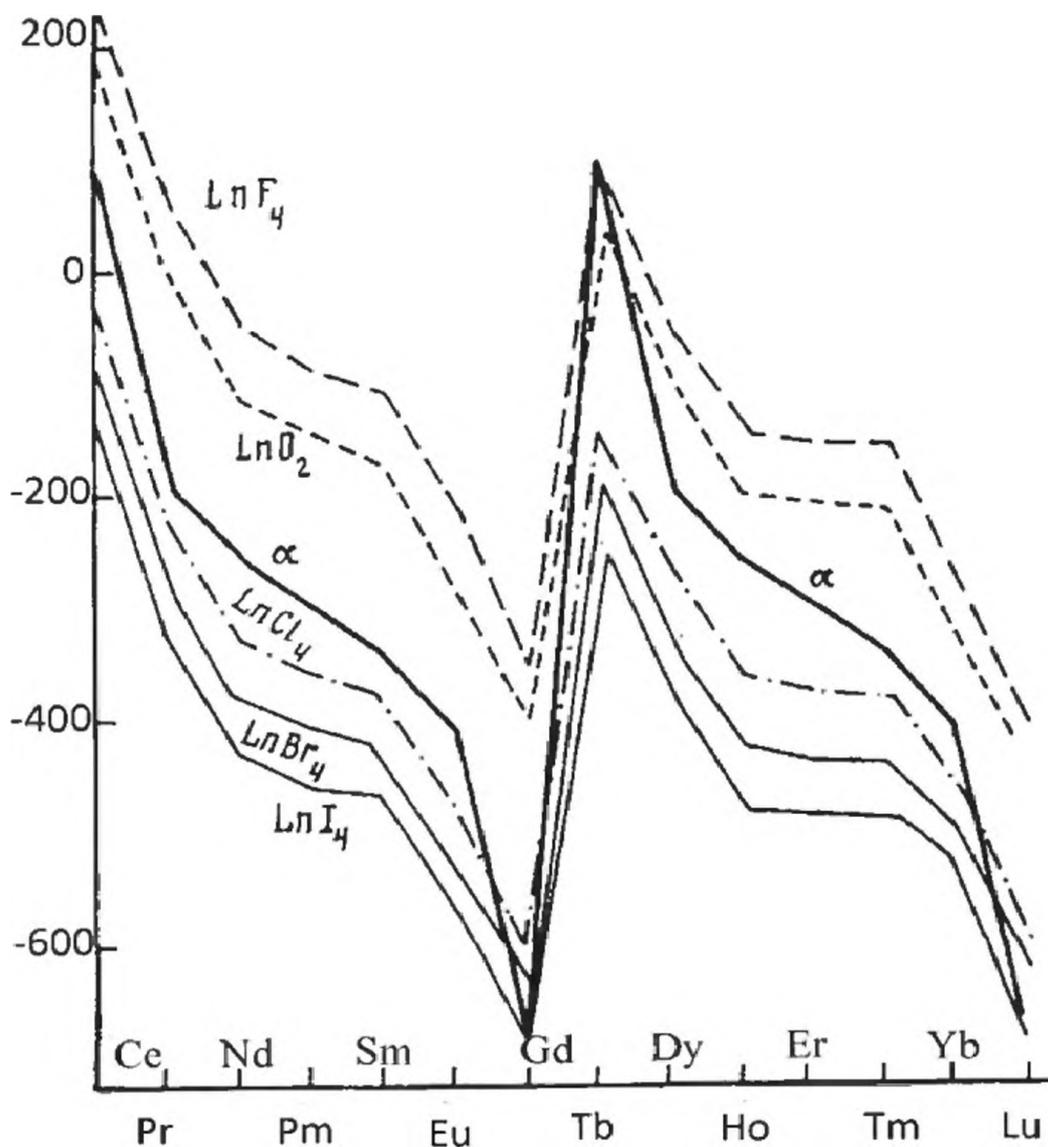


Рис. 3.11. Зависимость стандартных энтальпий разложения  $LnX_4 = X + LnX_3$

дов рассчитаны в [8]. На рис. 3.11 сопоставлены зависимости стандартных энтальпий разложения оксидов  $LnO_2 = \frac{1}{2}O_2 + LnO_{1.5}$  и галогенидов  $LnHal_4$ .

В свойствах актинидов проявляются релятивистские эффекты, что обуславливает разницу в тенденции изменения их свойств с лантанидами. Особый интерес представляют сульфиды, поскольку защитные оболочки для НЧ содержат, как правило, мягкие S-содержащие лиганды. Свойства сульфидов лантанидов и актинидов покажут степень модификации соответственно лантанидных и актинидных НЧ и изменение такой модификации вдоль обеих серий.

## Литература

1. *Fidelis I., Siekierski S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 185.
2. *Peppard D.F., Bloomquist C.A.A., Mason G.V. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2271.

3. *Spitsyn V. I., Vokhmin V. G., Ionova G. V.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 4. P. 57.
4. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* // Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
5. *Ионова Г.В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66
6. *Ionova G. V., Krupa J. C., Guillaumont R., Gerard I.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 678.
7. *Ionova G. V., Ionov S., Rabbe C. et al.* // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 491.
8. *Bratsch S. G., Lagowski J.J.* // J. Phys. Chem. 1986, V. 90. P. 307.
9. *Спицын В. И., Ионова Г. В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 399.
10. *Ionova G.V., Spitsyn V.I.* // Proc. of 1st Intern. Symp. on Rare Earth Spectroscopy. Wroslaw, Poland, 1984. Philadelphia: Word Sci. Publ., 1985. P. 21.
11. *Ионова Г.В., Спицын В.И.* // Электронная динамика и зарядово-упорядоченные кристаллы. Тез. докл. II Всесоюзного совещания. Черногловка. М.: ИФХ АН СССР, 1985. С. 45.
12. *Jorgensen C.K.* // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gshneidner, L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 111.
13. *Jorgensen C.K.* // Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 187.
14. *Carlson T.A., Nestor C.W., Wasserman N., McDowel J.D.* Comprehensive Calculations of Ionization Potentials and Binding Energies for Multiply-charged Ions. USA FC Rep. ORNL-4562, 1970.
15. *Lu C.C., Carlson T.A. Malik F.B. et al.* // Atomic Data. 1971. V. 3. P. 1.
16. *Fraga S., Karwowski J., Saxena K.M.S.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. N. Y.; L.: Acad. Press., 1972. V. 3. P. 269.
17. *Froese-Fisher C.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1973. V. 12. P. 87.
18. *Банд И. М., Тржасковская М. Б.* Таблицы собственных значений энергий атомов, плотностей в нуле и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов  $Z=64-94$ : Препринт ФТИ им. Ф. Ф. Иоффе АН СССР, 1974. 19. *Mann J.B.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. N. Y.; L.: Acad. Press., 1973. V. 12. P. 1.
20. *Desclaux J.P.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. N. Y.; L.: Acad. Press., 1973. V. 12. P. 311.
21. *Fraga S., Karwowski J.* Tables Hartree-Fock Atomic Data. Canada: The University of Alberta, 1974.
22. *Sinha S.P.* // Systematics and the Properties of the Lanthanides, N. Y.: Reidel Publ. Comp., 1983. P. 75.
23. *Morss L.R.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
24. *Fuger J., Parker V.B., Hubbard W.N., Oetting V.L.* // The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds. Pt. 8. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1983. P. 424.

25. *Hildenbranth D. L., Gurvich L. V., Yungman Y. S. // The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds. Pt. 13. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1985. P. 234.*
26. *Киселёв Ю. М. Энергия решётки и термодинамика оксидов и фторидов лантанидов. Рукопись деп. ВИНТИ. М., 1985. № 4416.*
27. *Bratsch S. G. Lagowski J. J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3310.*

## ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

**В** настоящее время существуют методы получения наноматериалов в виде порошков, пленок, трубок, фуллереноподобных структур и включений в различные матрицы. Один из способов классификации методов получения наноматериала основан на пути получения необходимой наноструктуры. Этот способ включает два пути: так называемые “bottom-up” и “top-down”. Первый – снизу вверх, подразумевает путь получения больших из меньших по размеру частиц, а второй – сверху вниз, наоборот, дробление больших частиц с целью получения более мелких. К первой группе обычно относят методы испарения (в электрической дуге или ЭВП, лазерное), магнетронного распыления, синтез в нанореакторах, гидротермальный синтез, золь-гель метод, осаждение из сверхкритических растворов. Второй путь может быть реализован методами сонохимии, в результате механического помола или удаления компонента из гетерогенной системы.

Все методы получения наноматериалов можно также разделить на химические (химические реакции), физические (физические процессы) и физико-химические (симбиоз физического процесса и химической реакции). В основе такого деления лежат способ получения и стабилизации наночастиц. Однако, на наш взгляд, такое деление очень условно. Например, методы испарения зачастую относят к физическим методам, несмотря на то, что образование кластеров в пучке из атомов, то есть образование химической связи, можно рассматривать как химическую реакцию.

Для того чтобы объяснить явления, связанные с размерными эффектами в химии наноструктур, необходимо подразделить частицы различного размера, начиная от нескольких атомов и заканчивая микрокристаллами, на группы по сумме некоторых характеристик. Таблица 4.1, например, предлагает такое подразделение металлических наночастиц на четыре основные большие группы [1]. Стоит отметить, однако, что строгой границы между группами по размеру и свойствам нет. Кроме того, свойства кластеров одного и того же размера в большой степени зависят от способа получения и экспериментальных условий. На Международном симпозиуме по малым частицам и неорганическим кластерам (ISSPIC-9) было предложено следующее разделение металлокластеров на группы: 1) кластеры в газовой фазе, 2) нанокластеры, 3) малые частицы, 4) нанопроволоки, 5) наноструктуры, 6) материалы на основе наночастиц и некоторые биоматериалы, включающие наночастицы [2]. На основе оптических свойств металлических наночастиц в [3] было дано следующее определение: наночастица – объект, состоящий из  $3 \cdot 10^7$  атомов одинакового или смешанного химического состава, плотно-

## Особенности металлических атомных агрегатов разного размера

Классификация	Молекулы	Микронаночастицы	Малые частицы	Микрокристаллы
Число атомов	$< 10^1$	$10^1 - 10^3$	$10^4 - 10^5$	$\leq 10^6$
Радиус (А)	$> 1$	$\sim 10$	$\sim 100$	$\leq 500$
$N_i/N_s$	$\sim 0$	$0.1 - 1$	$1 - 10$	$\leq 10$
Атомное строение	Атомы связаны валентными электронами и построены в соответствии с определенной пространственной структурой	Расположение атомов внутри и на поверхности отличается от твердого тела	Внутренние атомы расположены так же, как и в твердом теле, но поверхность имеет отличную структуру	Атомы имеют те же конфигурации, что и в твердом теле, но на поверхности наблюдается поляризация
Электронные свойства	Электронная связь, дискретные уровни энергии	Валентные электроны формируют оболочечную структуру для наночастиц, включающих магическое число атомов	Квантовый размерный эффект и макроскопический квантовый туннельный эффект	Поверхностное плазменное возбуждение, отсутствие локализации
Теоретическое описание	Согласно правилам квантовой механики и теории молекулярных орбиталей	Квантово-механическое описание и эффекты связи, модель желе	Статистическое описание распределения электронных уровней энергии с учетом поверхностных эффектов	Зонная теория твердого тела, мезоскопическая теория

$N_i$  - число внутренних атомов;  $N_s$  - число поверхностных атомов.

Рассмотрим некоторые из методов синтеза наноматериалов.

упакованный с произвольной внешней формой и структурой. Наночастицы подразделяются на малые наночастицы (3-20 атомов), наночастицы среднего размера (20-300 атомов) и большие наночастицы (300- $10^7$  атомов). В основе классификации лежит тот факт, что свойства наночастиц меняются скачкообразно при достижении некоторого порогового размера частиц. Этот размер для большинства известных материалов лежит в области от 1 до 100 нм. Все предложенные способы деления, таким образом, связывают некоторые физико-химические свойства с размером наночастицы и мало отличаются. В ходе синтеза наночастиц принято учитывать следующие факторы:

- 1) обеспечение химической однородности наноматериала;
- 2) обеспечение узкого распределения по размерам частиц;
- 3) учет того факта, что система, в которой образуются наночастицы – неравновесная, что обязывает предусматривать возможность агрегации и спонтанного роста частиц [4-11].

## *4.1. Получение нанодисперсных порошков*

### *4.1.1. Газофазный синтез и получение частиц конденсацией паров*

При синтезе в газовой фазе наночастицы металлов образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один или более химических элементов. В зоне конденсации происходит охлаждение. Размер зоны можно регулировать, изменяя давление инертного газа: с уменьшением давления зона конденсации увеличивается, а с ростом давления – уменьшается. Для получения малых частиц (размером 20-30 нм) давление инертного газа (обычно гелия) поддерживается на уровне 40-60 Па. Для получения наночастиц соединений металла в инертную газовую среду необходимо вводить реакционный газ. Разные по морфологии монокристаллические наночастицы соединения металла образуются в результате взаимодействия реакционного газа с тем или иным химическим элементом. Было показано, что форму частиц можно регулировать, изменяя состав газовой фазы. В работах [12-13] был получен CdS в форме призматических пластин, лент, иголок, усов, нитей, трубок за счет изменения температуры и отклонения соотношения Cd:S в газовой фазе от стехиометрического (1:1) в сторону увеличения содержания кадмия.

### *4.1.2. Левитационно-струйный метод*

Среди разработанных в нашей стране методов хочется выделить левитационно-струйный. В 1961 г. М.Я. Генном и А.В. Миллером предложен и реализован новый непрерывный левитационно-струйный метод получения ультрадисперсных порошков металлов [14]. В 1965 г. создан метод получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов [15]. Авторы описывают суть изобретения следующим образом: «Способ получения аэрозолей металлов путем испарения подвешенной и разогреваемой в поле высокой частоты металлической капли с последующим выносом аэрозолей и улавливания сухими их жидкими фильтрами без соприкосновения с атмосферой, отличающийся тем, что для осуществления непрерывности процесса получения аэрозолей и избежания загрязнения индуктора конденсатом, испарение металла проводят в замкнутом ламинарном потоке инертного газа при атмосферном или пониженном давлении. Если скорость струи не выходит за пределы ламинарности потока, то атомы и аэрозольные частицы в

основном двигаются в направлении струи и выносятся из области индуктора без попадания на стенки. Это позволяет непрерывно собирать или вводить аэрозоль металла в реакционную среду в процессе его образования. По мере расходования металла в каплю вводится добавка металла равномерной подачей подпитывающей проволоки, которая при соприкосновении с каплей оплавляется порциями». Технология позволяет получать частицы среднего размера в области 20–300 нм и относительно узкое распределение их по размерам, а также близкую к сферической форму частиц. Распределение получаемых методом Гена–Миллера частиц по размерам определяется, как и в любом конденсационном методе, давлением и составом газовой среды, в которой происходит испарение, и скоростью обдувающего левитирующую расплавленную каплю газового потока. Увеличение скорости потока уменьшает размеры частиц [16]. В табл. 4.2 приведен перечень синте-

*Таблица 4.2.*  
*Перечень металлов, оксидов металлов и интерметаллидов, полученных левитационно-струйным методом Гена–Миллера*

Соединение	Средний размер частиц, нм	Соединение	Средний размер частиц, нм
Металлы			
Ag	5...200	Al	5...300
Bi	120	Co	20...100
Cu	30...150	Fe	20...100
Gd	100	In	140
Mg	120	Mn	130
Ni	5...100	Zn	100
Sn	40...100	Ti	20
Оксиды			
CoO	50	Cu <sub>x</sub> O	70
NiO	50	SnO <sub>2</sub>	120
ZnO	130	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50...150	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	50
Интерметаллические соединения			
AgAl	200	NiAl	70...120
Ni <sub>3</sub> Al	50...90	-	-
Сплавы			
Fe-Al	200	Fe-Co	20...100
Fe-Ni	30...100	Fe-Cu	40...120
Fe-Gd	100	Ni-Al	70...120
Ni-Co	20...100	Ni-Cu	40...100
Ag-Al	200	Cu-Sn	100
Fe-Ni-Co	40	-	-

зированных в лаборатории М.Я. Гена ультрадисперсных порошков (УДП). Данные методы получения ультрадисперсных частиц позволили исследовать влияние размеров частиц на их электронные и фононные состояния и на релаксационные процессы [17-36]. Соизмеримость длины пробега электронов в частице с ее размером приводит к эффектам, проявляющимся в структуре [17, 19, 21, 23-25, 29], магнитных [22, 28-32, 35], электронных [20, 28, 36], сверхпроводящих, оптических [30], тепловых и других свойствах [18, 22, 23, 26, 29, 35].

Среди зарубежных работ можно упомянуть работы по получению ультрадисперсных порошков  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  [37-39] с использованием плазменного, лазерного и электронно-лучевого нагрева при испарении переходных металлов в аммиачном и азотном вакууме (130 Па). Достоинство конденсационных методов заключается в возможности получать частицы малых размеров, с диаметром от 5-10 нм при сравнительно узком распределении последних. Кроме того, использование в качестве реакционного газа атмосферы кислорода, азота и диоксида углерода позволяет получать соединения металл – оксиды, натриды, карбиды и т.д. Для формирования частиц нужного размера подбирается давление газа, в атмосфере которого происходит конденсация. Систематическое исследование зависимости размера частиц от давления было выполнено в работах [40-42] для кластеров металлов  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Se$ ,  $As$  и  $Au$  и найдено оптимальное давление – от 40 до 400 Па.

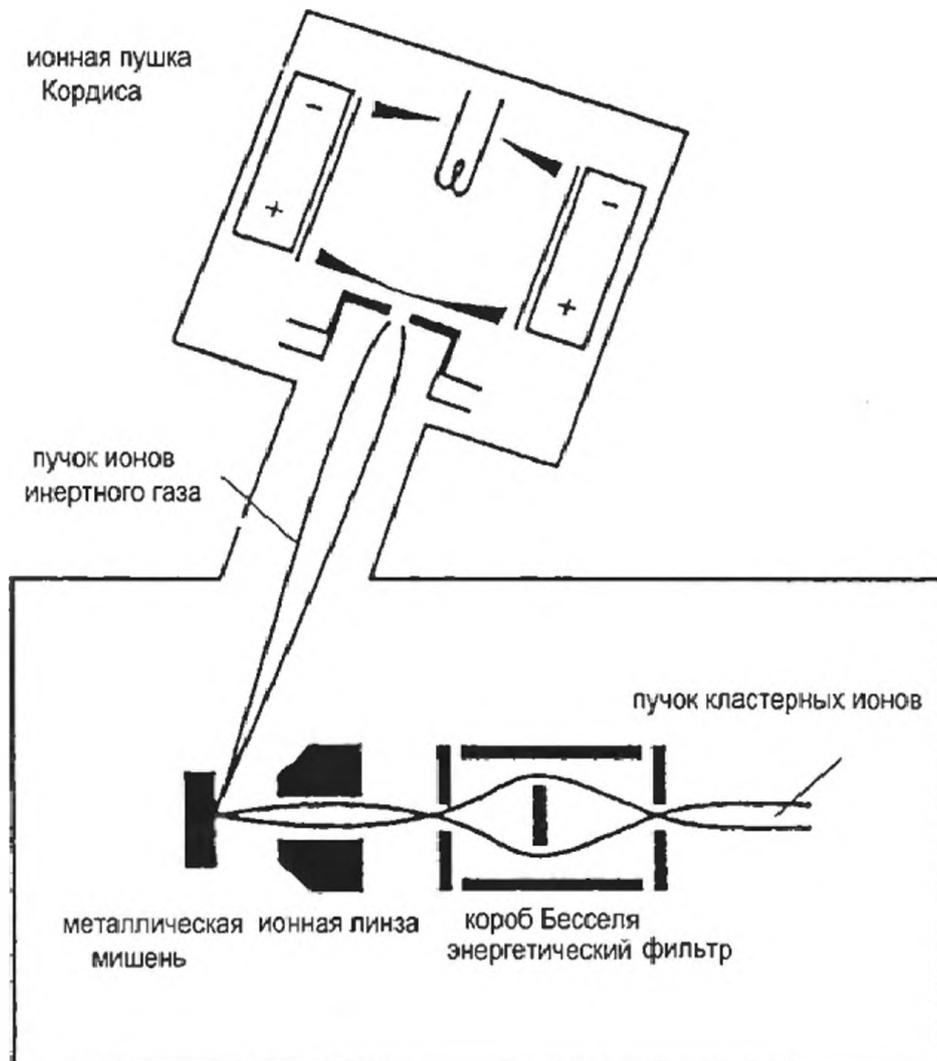
Отдельной задачей данной группы методов является последующий сбор и сортировка полученных частиц. Частицы находятся в газе в состоянии броуновского движения и под действием силы тяжести. Обычно полученные кластеры или ион-кластеры собирают на какой либо холодной поверхности, на фильтрах или подвергают дальнейшему анализу при помощи масс-спектрометрической или магнитоспектрометрической техники, которые будут описаны ниже. Кроме того, использование масс-спектрометра, позволяет получать монодисперсные частицы размером менее 2 нм. Масса наночастицы устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре. Таким способом получали НЧ сурьмы  $Sb_{650}$ , висмута  $Bi_{270}$  и свинца  $Pb_{400}$  [43]. Среди разработанных на западе методов распыления в газовой среде можно отметить метод с использованием «ионной пушки Кордуса» SIMS.

#### 4.1.3. SIMS

Когда высокоэнергетические частицы (ионизированные или нейтральные) ударяются о поверхность твердого тела, испускается много видов вторичных частиц - электроны, ионы, атомы и молекулы, включая наночастицы.

На рис. 4.1 приведена схема источника распыления, в котором пучки кластерных ионов образуются при бомбардировке поверхности металла

ионами инертных газов высокой энергии (Ar, Xe, Kr с энергией от 10 до 20 кэВ и током до 10 мА). Сфокусированный пучок ионов из ионной пушки Кордуса распыляет металл мишени. Кластерные ионы фокусируются и фильтруются по энергии, чтобы получить моноэнергетический пучок кластерных ионов [44]. Интенсивность кластерных ионов обычно уменьшается по экспоненте с увеличением размера кластера, и можно получить отобранные по массе пучки с сотнями атомов на кластер [45]. Выход распыленных наночастиц зависит от свойств бомбардирующих ионов, угла падения и от структуры и состава материала мишени. Например, кластеры  $\text{Cu}_n^+$ ,  $\text{Al}_n^+$  и  $\text{Ta}_n^+$  получаются соответственно из мишеней из меди, алюминия и тантала, а кластеры  $\text{Fe}_n\text{Cr}_m^-$  – из сплава Fe-Cr. При бомбардировке мишени Al ионами  $\text{Ar}^+$  при температуре 330 °С, кроме  $\text{Al}_n^+$  и  $\text{AlAr}_n^+$  получается много наночастиц  $\text{Ar}_n^+$ . Наиболее тяжелые кластерные ионы образуются, когда для бомбардировки поверхности используются ионы  $\text{Xe}^+$ . Много молекулярных кластеров получается при обработке поверхности



*Рис. 4.1. Источник с распылением. Ионы из ионной пушки фокусируются на мишени и вторичные частицы, включая кластерные ионы, распыляются; пучок моноэнергетических кластерных ионов может быть получен за счет фокусировки и фильтрации по энергии [44]*

металла отрицательными ионами кислорода. Конечно, в любом случае ионное распыление производит отрицательно заряженные кластеры наряду с нейтральными.

Для аморфных и непроводящих материалов мишени устройство распыления ионов было изменено [46]. Чтобы избежать высокого заряда поверхности, создающего проблемы с фокусировкой, первичный ионный пучок нейтрализуется. Это получило название «бомбардировки быстрыми атомами» (FAB) и достигается резонансным газовым обменом в камере, которая содержит тот же газ, что и ионный пучок. В методе FAB/SIMS для получения масс-спектров кластеров используется совместно бомбардировка быстрыми атомами (с энергиями от нескольких до десятков кэВ) и масс-спектрометрия вторичных ионов. При помощи этой техники были обнаружены изотопные эффекты при образовании наночастиц меди [47]. В процессе распыления начальная температура ионного кластера высока, и они охлаждаются за счет испарения. Поэтому большое число масс-спектров отражает термодинамическую стабильность, связанную с энергией связи кластера. Ионные источники распыления используются, прежде всего, для получения интенсивных непрерывных пучков небольших однократно ионизированных кластеров большинства металлов. Для малых размеров при оптимальных условиях для некоторых материалов интенсивность распыленных кластеров является адекватной (порядка 10 нА) в экспериментах по осаждению отобранных по массе кластеров; в [48, 49] разработан новый источник

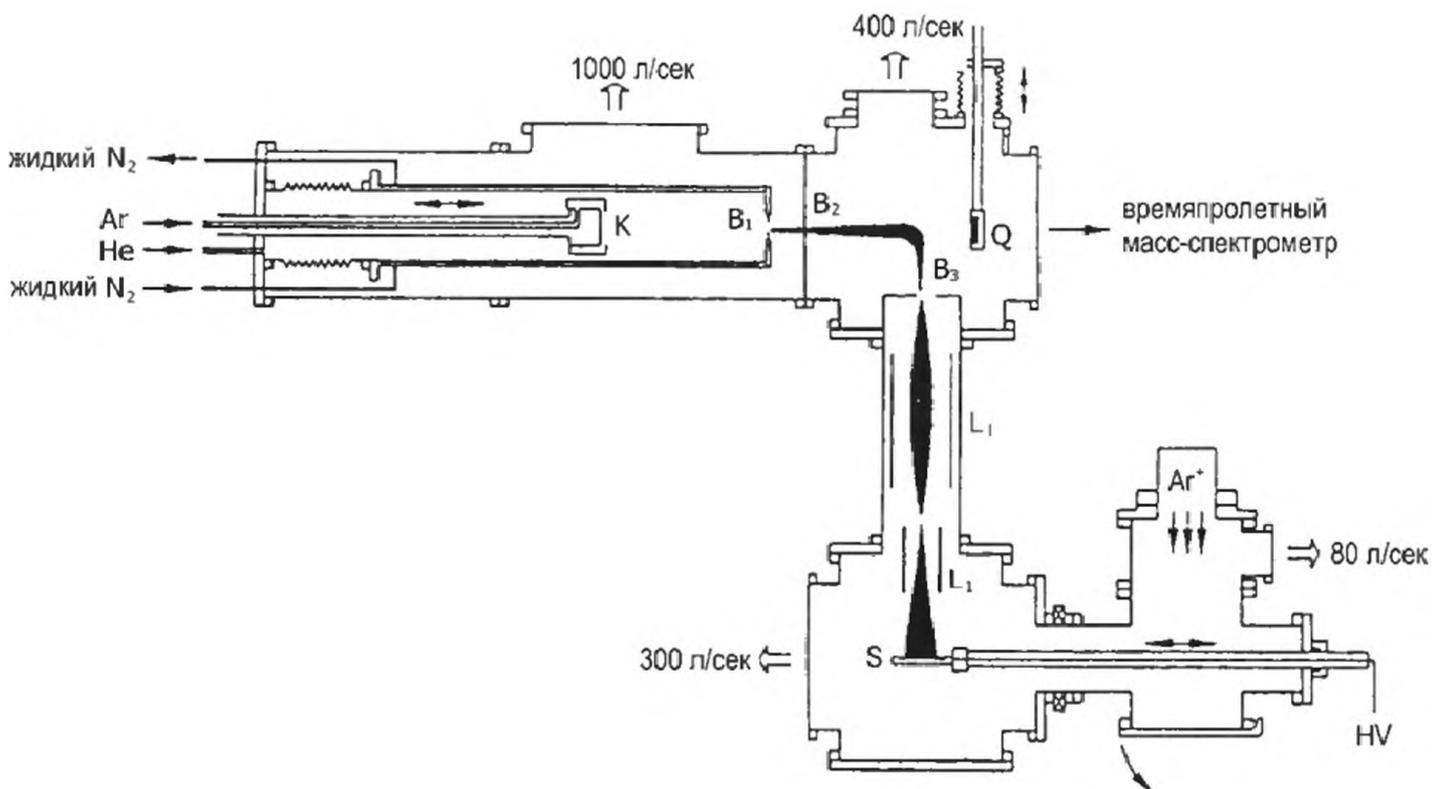


Рис. 4.2. Источник с распылением кластеров для кластерного пучка высокой интенсивности с энергией порядка кэВ [49]

распыления с высокой интенсивностью кластерных пучков с энергиями порядка кэВ, показанный на рис. 4.2.

Он состоит из пяти камер: источника кластеров с трубкой, охлаждаемой жидким азотом, и магнетроном для распыления, ионной оптики для разделения нейтральных и заряженных кластеров, камеры осаждения, шлюза для быстрой замены подложки и времяпролетного масс-спектрометра.

Среди комбинированных физических методов получения наночастиц, т.е. синтеза и последующей сортировки нанокластеров, широко применяются методы, включающие лазерное испарение.

#### *4.1.4. Лазерное испарение*

Лазерные источники испарения используются для получения наночастиц из любых материалов, особенно из тугоплавких металлов и даже керамики [50]. В этих источниках материал испаряется с помощью абляции фокусированным лазером, затем атомные пары охлаждаются и объединяются в кластеры либо за счет сверхзвукового расширения, либо из-за столкновений с молекулами инертного газа. В работе [51] авторы объединили источник с лазерной абляцией и сверхзвуковой пучок.

На рис. 4.3 дана иллюстрация принципа лазерного испарения и схема лазерного источника кластеров. Свет от импульсного лазера (например, Nd:YAG или эксимерного) фокусируется на материале стержня (диаметром 3-12 мм), который выдвигается по спирали во время лазерного облучения. Испаренный материал увлекается током холодного гелия из пульсирующего клапана. Кластеры образуются в трубке при высоком давлении, вызванном пульсирующим пучком He шириной 100-400 пм. Этот источник и времяпролетная (TOF) спектроскопия были использованы в [52] для изучения массового распределения кластерных ионов Ni в зависимости от интенсивности и частоты лазера; было получено соотношение между потенциалом ионизации и размером наночастиц Ni. Было также получено распределение масс наночастиц углерода и наблюдались пики для 60 и 70 атомов углерода [53]. Распределение размеров наночастиц зависит от условий в источнике и меняется от единиц до сотен атомов; при подходящих условиях размер наночастицы может достигать многих тысяч. Потребление материала очень мало (оценивается примерно в  $10^5$  атомов на лазерный импульс, т.е.  $10^{-3}$  моль в час, но зависит от материала). Однако достигаются высокие мгновенные интенсивности кластеров из-за пульсирующего пучка (с частотой порядка 10 Гц). Смолли улучшил комбинацию лазерного испарения и сверхзвуковой струи, создавая турбулентное движение и непрерывно охлаждая свежим холодным гелием из пульсирующего клапана (рис. 4.4). Поэтому установка значительно меньше; используется турбонасос производительностью всего 170 л/с [51].

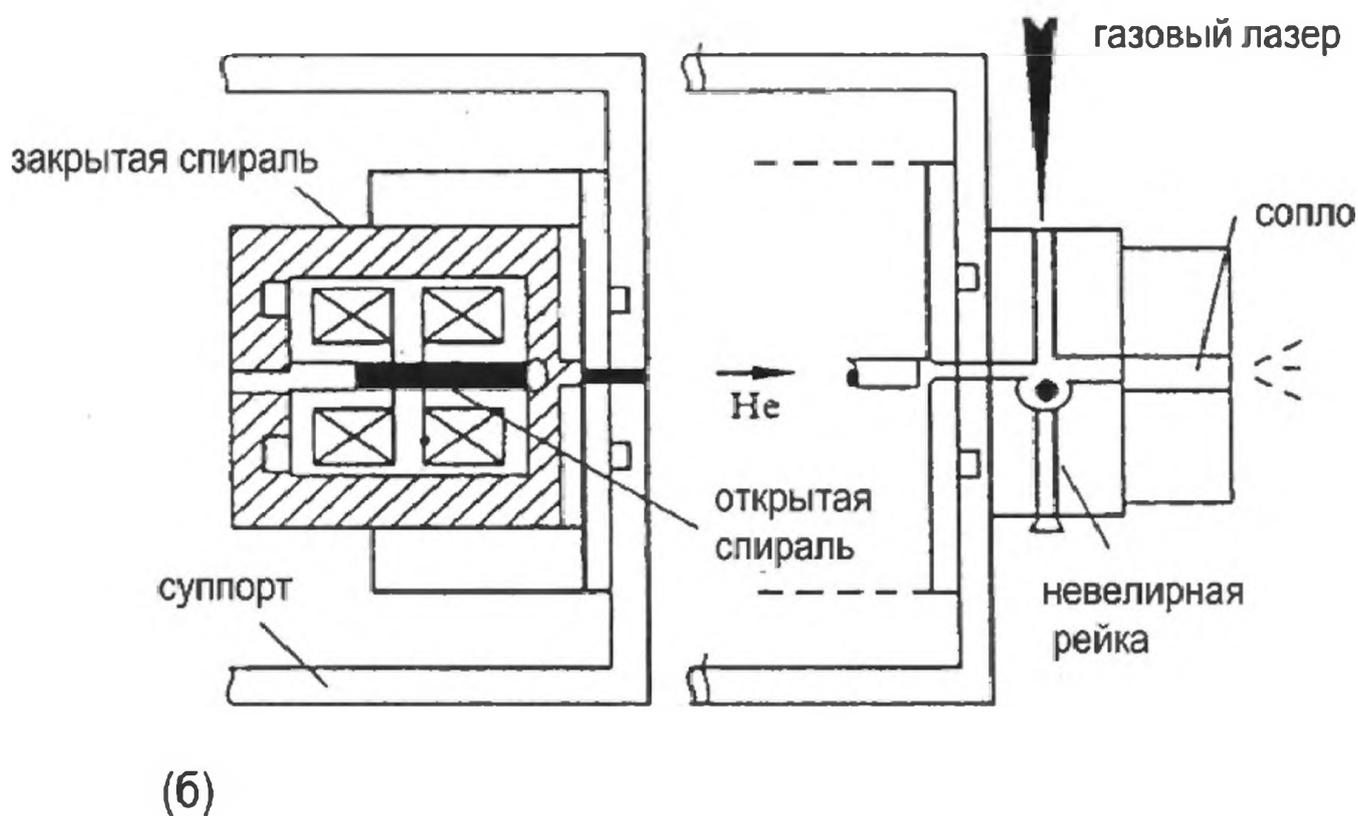
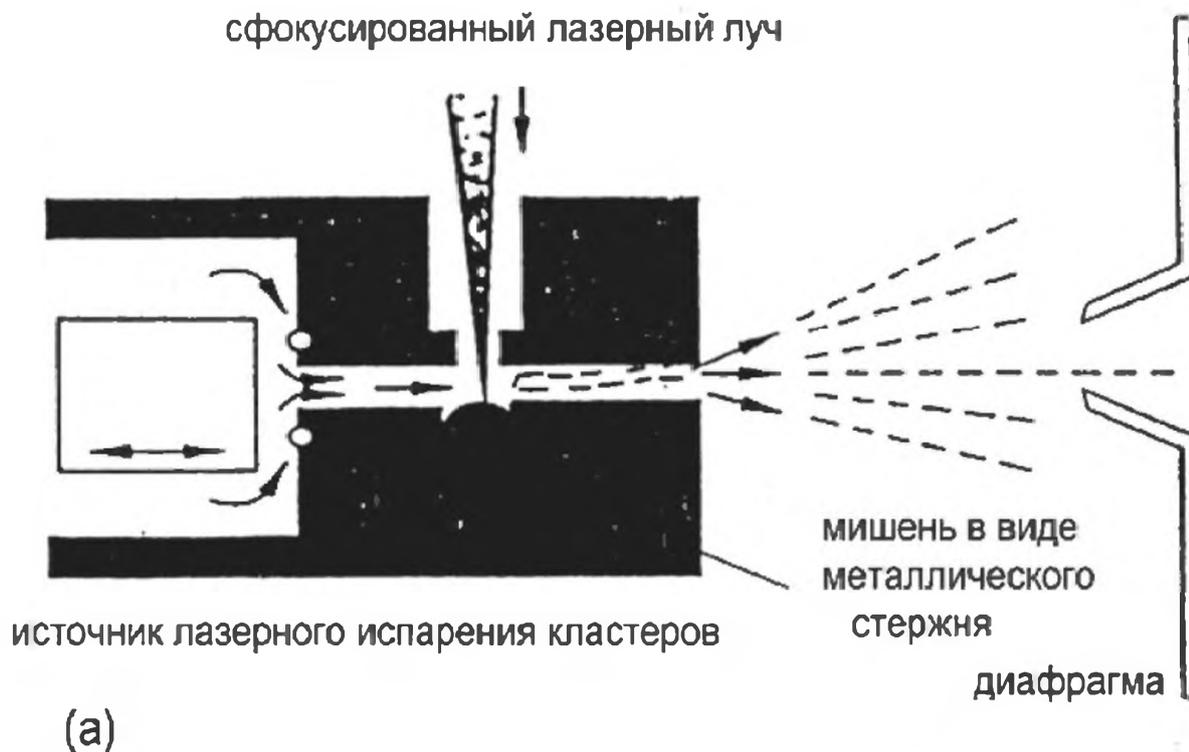
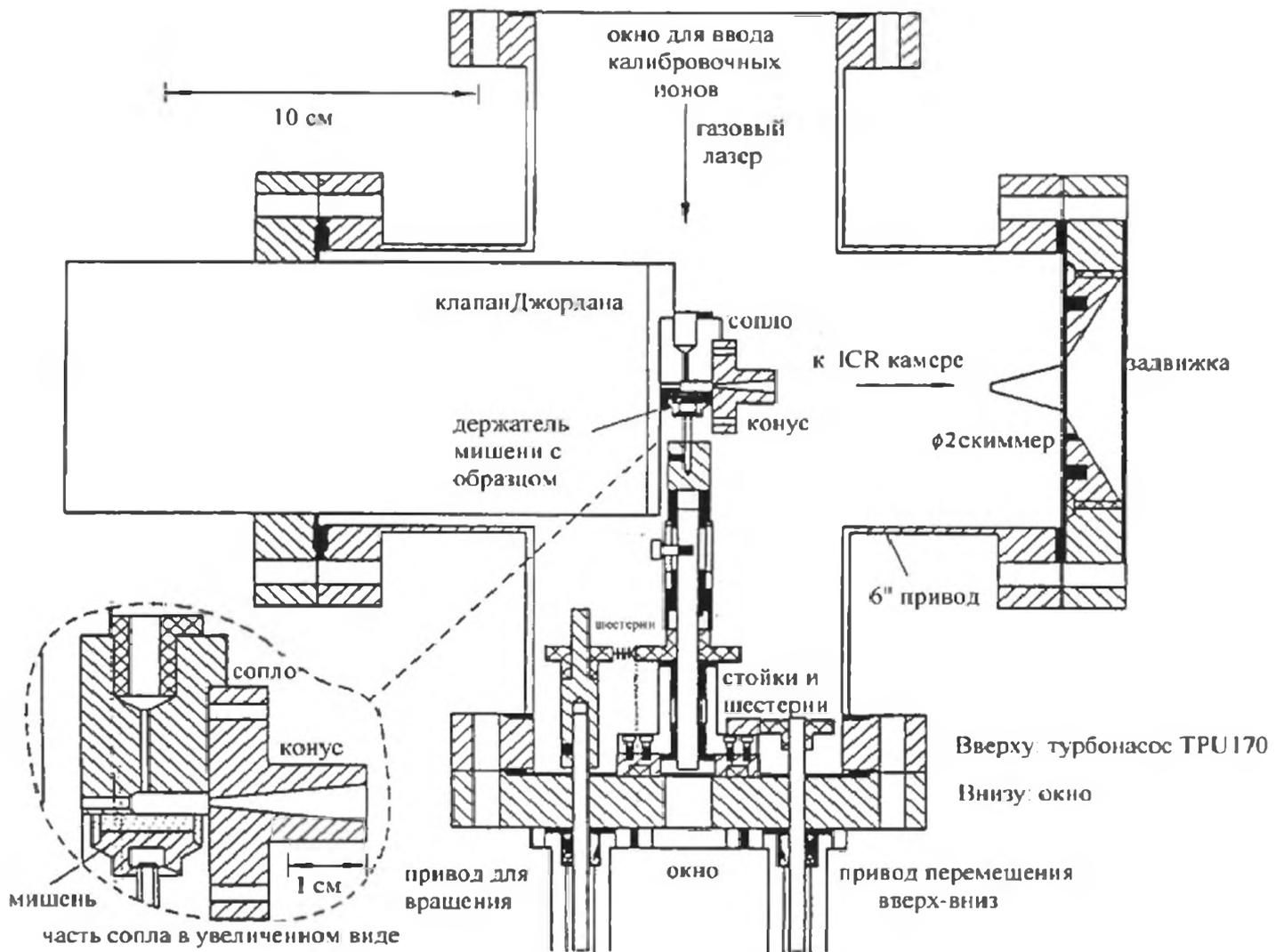


Рис. 4.3. Принцип источника с лазерной абляцией

#### 4.1.5. Сверхзвуковой пучок и конденсация газа

С тех пор, как Беккер [54] впервые ввел для производства наночастиц метод конденсации в сверхзвуковой струе, источники со сверхзвуковой струей стали использоваться для получения интенсивных кластерных пучков из материалов с низкой точкой кипения. Эти источники могут производить непрерывные пучки с размером наночастиц до тысяч атомов и узким распределением.



*Рис. 4.4. Комбинация лазерной абляции и импульсного источника со сверхзвуковым пучком [51]*

На рис. 4.5 показана схема источника со сверхзвуковым соплом, используемого для производства наночастиц металлов [55, 56]. В этом источнике металл испаряется в горячей печи, и пары металла смешиваются с инертным газом-носителем. Давление инертного газа составляет несколько атмосфер, тогда как давление паров металла находится в пределах 1-10 кПа. Парогазовая смесь выбрасывается в вакуум через сопло, производя сверхзвуковой молекулярный пучок. Затем он адиабатически расширяется и охлаждается. Охлажденные пары металла становятся пересыщенными, конденсируясь в виде наночастиц. Охлаждение продолжается, пока плотность инертного газа не снизится настолько, что его поток становится молекулярным, а не гидродинамическим. Основной размер наночастиц зависит от температуры печи, влияющей на скорость испарения, от давления газа-носителя, влияющего на скорость охлаждения металла, и от молекулярной массы газа-носителя, влияющей на поперечное сечение столкновений металл-газ-носитель и, следовательно, на процессы переноса энергии и массы. Экспериментальные результаты показывают, что чем ниже температура и выше давление, тем больше размер образующихся

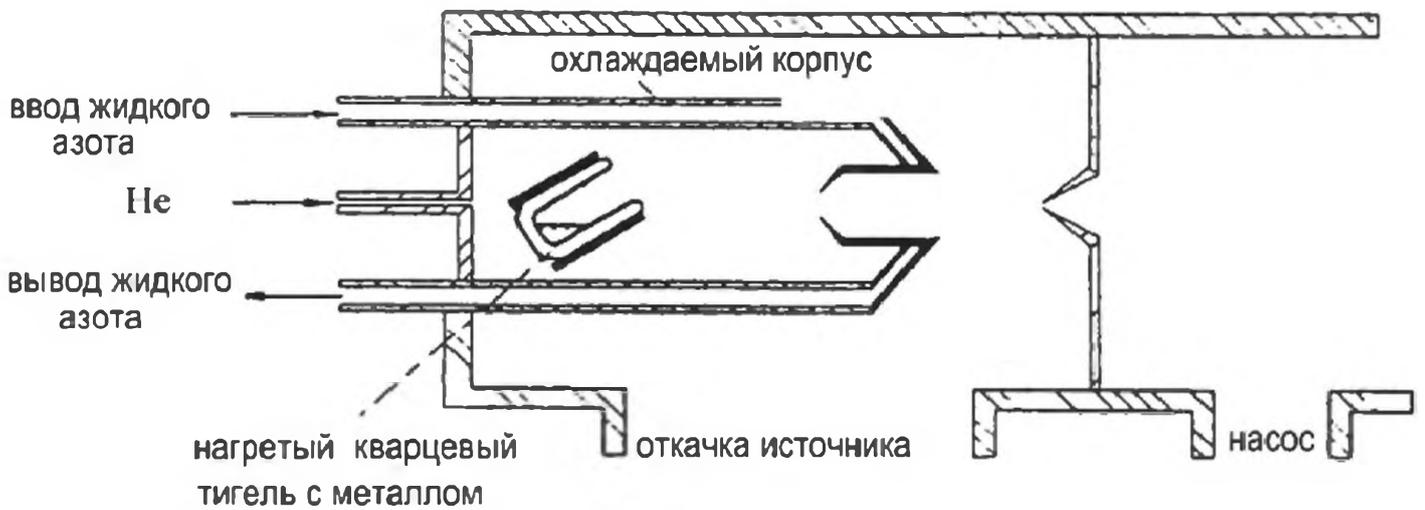


Рис. 4.5. Источник кластеров со сверхзвуковым соплом и конденсацией газа

ся наночастиц [57]. Обнаружено также, что чем массивнее атомы газа-носителя, тем больше образующиеся наночастицы из-за большего сечения столкновений [58]. Стоит отметить, что при расширении одного металла (без газа-носителя) также можно получить металлические наночастицы. Их размер в этом случае меньше, обычно около десяти атомов. Фактиче-

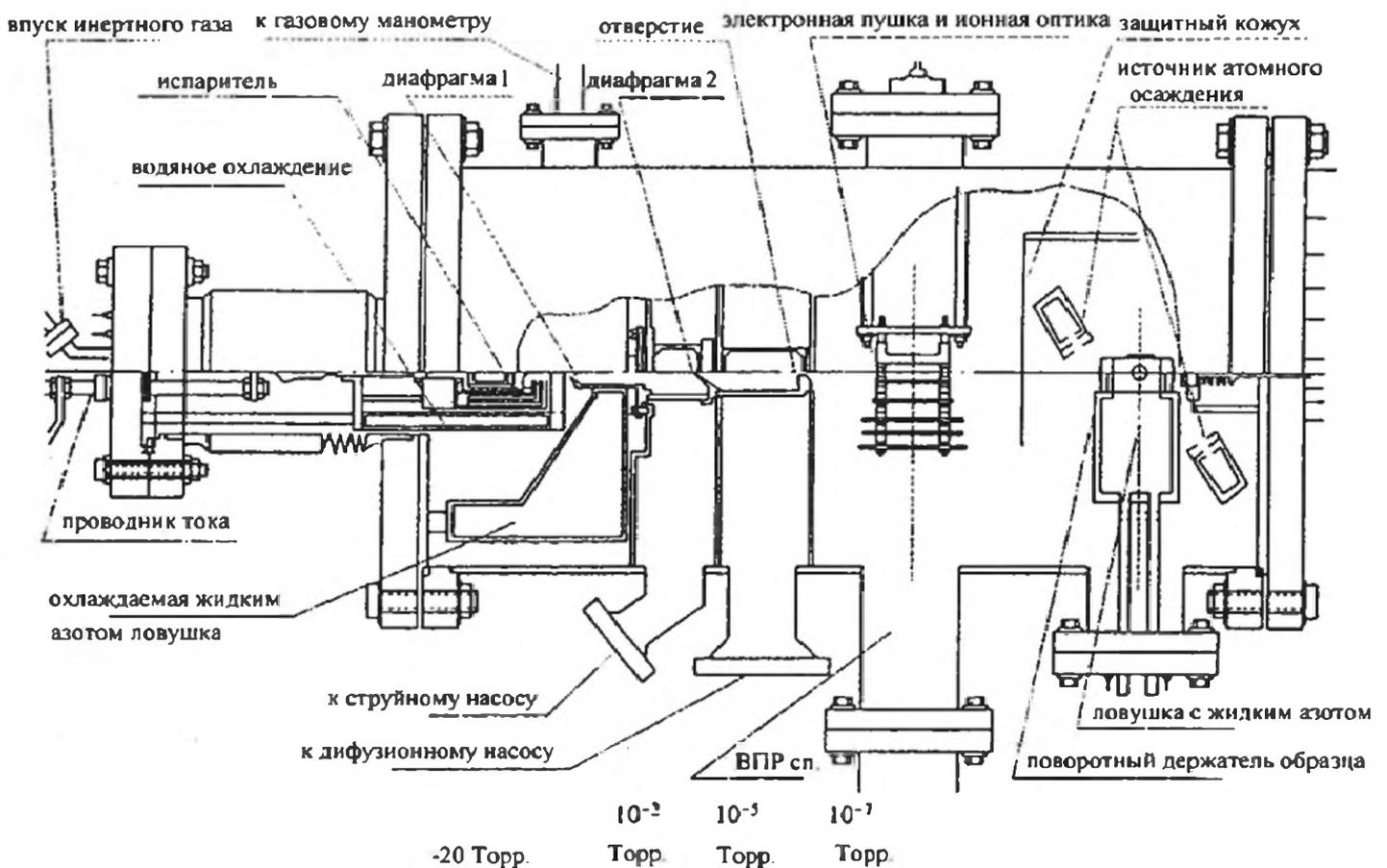
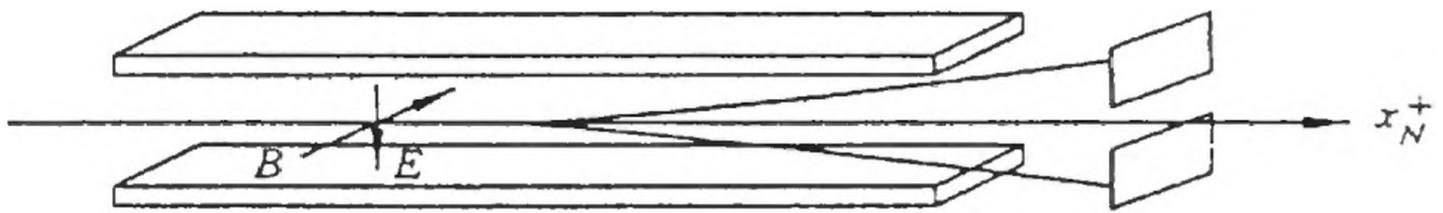


Рис. 4.6. Устройство с низкоэнергетическим кластерным пучком, сочетающее получение наночастиц, осаждение и времяпролетный масс-спектрометр



Фильтр Вина

Рис. 4.7. Разделение по массе в фильтре Вина.

ски это часто используется для получения кластеров инертных газов при высоком давлении [59].

В источнике с газовой агрегацией материал испаряется, и атомы или молекулы инжектируются в неподвижный или текущий газ. В потоке холодного инертного газа пар становится высокопересыщенным [60]. Синтез наночастиц протекает, прежде всего, путем последовательного присоединения одиночных атомов из-за низкой температуры инертного газа, и их размеры определяются главным образом статистикой столкновений.

На рис. 4.6 показана схема прибора с кластерным пучком низкой энергии, сочетающая получение наночастиц (испарение и сверхзвуковое расширение), их осаждение и времяпролетный масс-спектрометр [61].

Для массового анализа и отбора в комбинированных методах синтеза-анализа наночастиц были предложены различные типы масс-спектрометров [57, 62]. Масс-спектрометры подразделяются на две категории: устройства, работающие с зависящим и независимым от времени полем. Квадрупольные и времяпролетные спектрометры принадлежат к первой категории, а фильтры Вина и приборы с магнитными или электрическими секторами - ко второй.

**Фильтр Вина.** В фильтре Вина разделении по массе достигается за счет скрещенных электрического (E) и магнитного (B) полей, перпендикулярных к пучку заряженных наночастиц (рис. 4.7).

Результирующая сила, действующая на заряженный кластер с массой  $M$ , зарядом  $Q$  и скоростью  $v$ , исчезает, если  $E = Bv/c$ . Кластерные ионы ускоряются под действием напряжения  $V$  до энергии  $QV$ . Проходя через фильтр, кластеры с  $M/Q = 2V/(Ec/B^2)$  не отклоняются. Эти ионы отбираются с помощью коллиматоров. Преимущество фильтра Вина - в прямолинейной траектории ионов, а неудобство - в ограниченном разрешении по массе ( $\Delta M/M \sim 10^{-2}$ ). Для отбора по массе обычно используется квадрупольный масс-фильтр.

**Квадрупольный масс-фильтр.** Принцип действия квадрупольного масс-фильтра иллюстрируется на рис. 4.8. Кластерные ионы поступают в систему 4 цилиндрических стержней, которые одновременно подсоединены к источнику переменного и постоянного тока. К одной паре стержней приложен зависящий от времени потенциал  $U + V \cos(\Delta t)$ , а к другой  $-[U$



Рис. 4.8. Квадрупольный масс-спектрометр

+  $V \cos(\Delta t)$ ]. Поэтому вдоль стержней образуется потенциал гиперболической формы [63, 64]. Разрешение определяется тем, как близко находится квадруполь к пункту критической стабильности. Конечно, уменьшение напряжения снижает разрешение. Факторами, влияющими на разрешение, являются: (1) приложенное поле  $V$ ; (2) скорость ионов; (3) точность, с которой ионы вводятся в фильтр; (4) выравнивание стержней. Типичное разрешение составляет  $10^{-3}$ . При  $V = 0$  все ионы устойчивы и квадруполь становится широкополосной ионной ловушкой. Недостатками квадрупольного фильтра являются ограниченный диапазон масс ( $< 8000$  а.е.м.) и нелинейная дифференциация по массам, что усложняет интерпретацию интенсивностей наночастиц.

**Магнитные масс-спектрометры.** Магнитные масс-спектрометры обычно используются для анализа различных материалов с высоким разрешением (100000), но в ограниченном диапазоне масс. Рис. 4.9 показывает улучшенный дизайн прибора для анализа наночастиц [65, 66]. Наночастицы производятся в источнике и затем ионизируются, ускоряются и фокусируются на входной щели инструмента. Они входят в гомогенное магнитное поле (13 КГс) в секторе  $60^\circ$  с радиусом 0,8 м. Затем ионы фокусируются

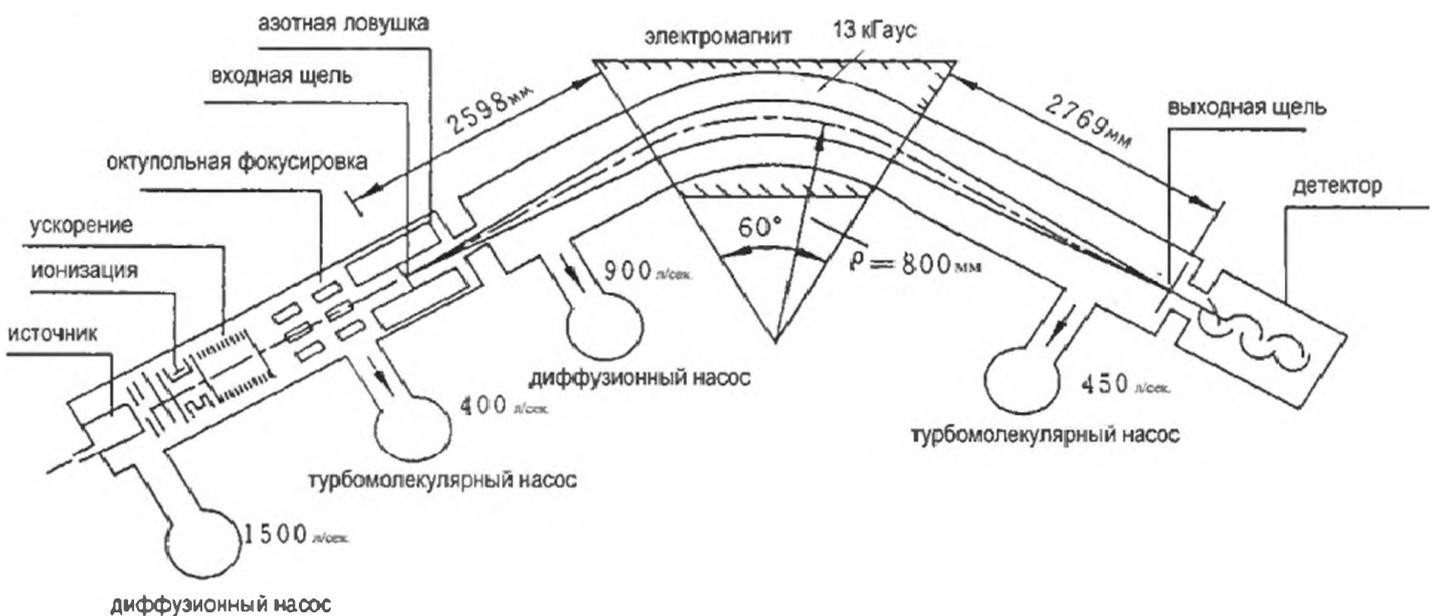


Рис. 4.9. Магнитный масс-спектрометр [65].

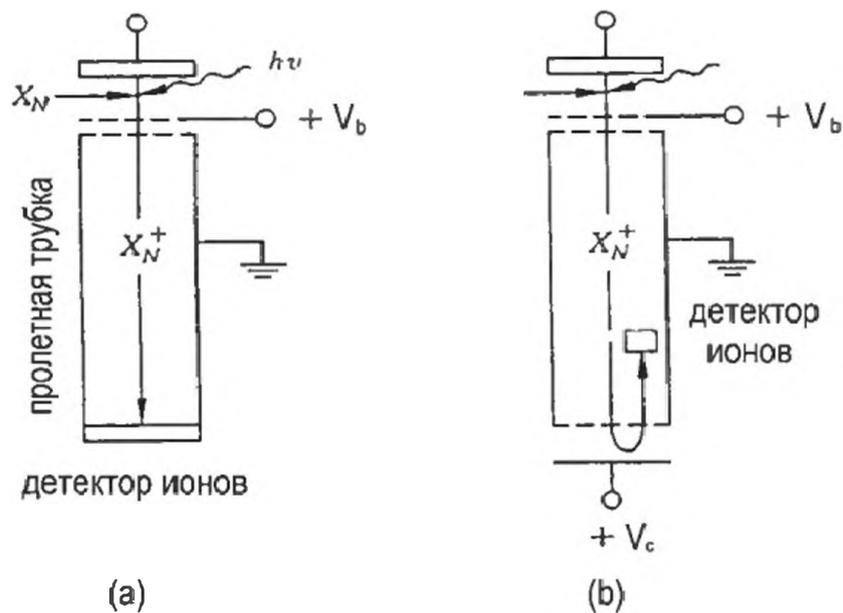


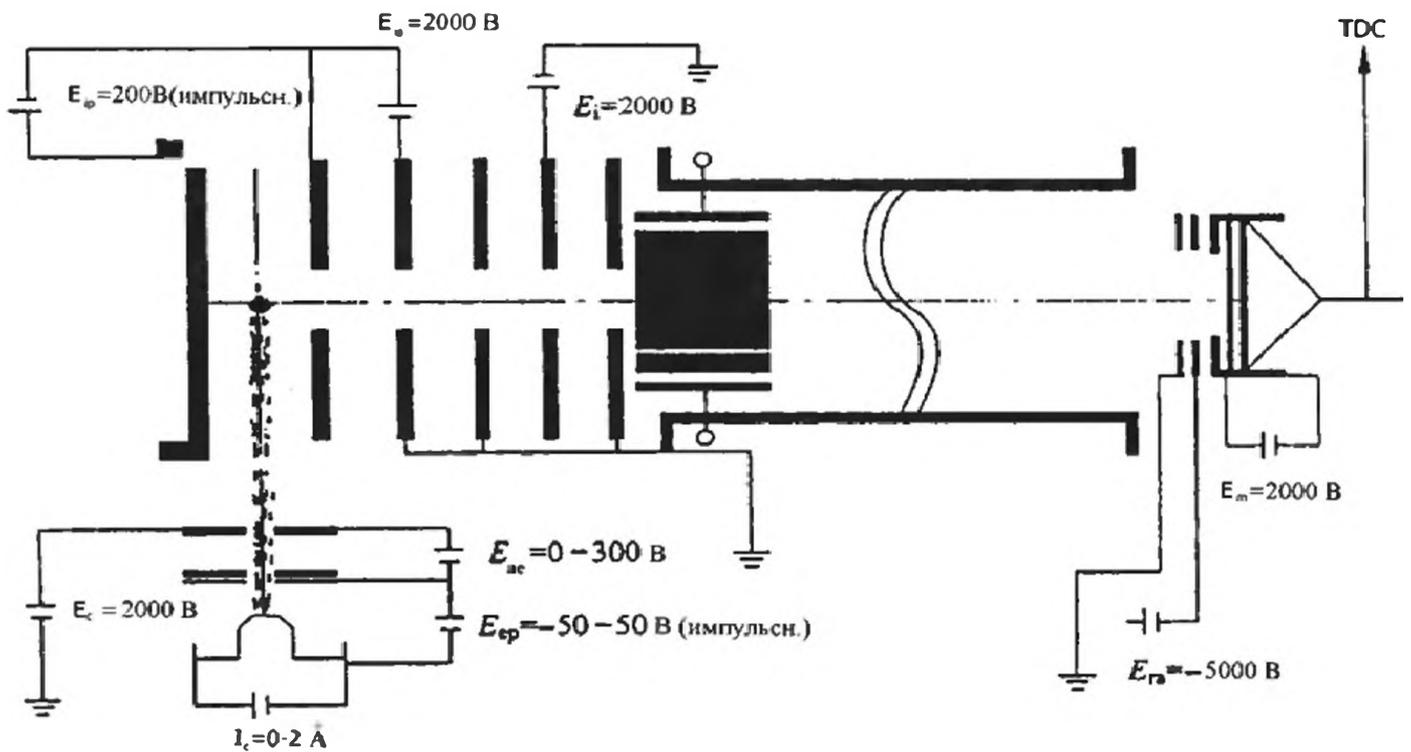
Рис. 4.10. Два типа времяпролетных масс-спектрометров, работающих в: (a) стандартной линейной конфигурации; (b) отражающей конфигурации.

на выходной щели и детектируются после прохождения свободного пути в 2,8 м. Фокусировка инструмента выполняется в горизонтальной и вертикальной плоскости с помощью статического фокусирующего октополя. Дисперсия электрического сектора по энергии может быть выбрана так, чтобы компенсировать распределение в магнитном секторе. Поэтому высокая разрешающая способность и хорошее подавление фона получаются из-за «двойной фокусировки», которая была разработана для различных экспериментов, исследующих реакции, диссоциацию и распад наночастиц [67]. Улучшенный масс-спектрометр использует электрическое и магнитное секторное поле [57]. Недостатки этого прибора – большое и дорогое оборудование, относительно плохое пропускание и небольшой диапазон масс наночастиц.

**Масс-спектрометры TOF.** Времяпролетные масс-спектрометры (TOF) широко использовались при исследованиях наночастиц из-за большого диапазона масс кластеров, компактности прибора и относительно низкой его цены. Времяпролетный масс-спектрометр состоит из ионной пушки, области дрейфа, свободной от полей, и детектора ионов (рис. 4.10).

Нейтральные наночастицы вначале ионизируются либо при помощи импульсного ультрафиолетового лазера, или электронным пучком. Последовательность однородных электрических полей ускоряет ионы, которые проходят через пролетную трубку (область дрейфа без поля) и, наконец, ударяются в детектор ионов (многоканальную пластину).

Рис. 4.11 дает детальную структуру линейной конфигурации спектрометра TOF [61]. Цифровой осциллограф записывает «время» прибытия ионов. Масса наночастиц (фактически отношение массы к заряду) определяется по измеренному времени полета. Массовое разрешение для линейной од-



электронная пушка ионная оптика пространство дрейфа(2000 мм) детектор

Рис. 4.11. Структура линейного времяпролетного масс-спектрометра

нократно фокусирующей установки мало из-за ограничений по начальным условиям (положению и скорости ионов), точности определения времени и стабильности источников энергии.

Разрешение времяпролетного масс-спектрометра резко повышается при использовании отражательной ячейки - рефлектрона (рис. 4.10 б), в которой в значительной степени компенсируется дисперсия либо начальных скоростей, либо начальных положений [68, 69].

Этот процесс может быть реализован в конфигурации, показанной на рис. 4.12, где тандемный TOF состоит из рефлектрона, соединенного с небольшим линейным TOF спектрометром [70]. Нейтральные наночастицы из источника проходят через сепаратор и ионизируются между пластинами  $P_0$  и  $P_1$ . Кластерные ионы ускоряются в электрическом поле  $P_0$ ,  $P_1$  и  $P_2$ . Ионы, стартующие ближе к пластине  $P_0$ , имеют более высокую кинетическую энергию и более длинную траекторию полета, чем те, которые стартуют рядом с  $P_1$ . «Быстрые» ионы настигают более «медленные» в первом фокусе  $P_3$ . Проходя мимо  $P_3$ , «быстрые» ионы опережают «медленные», но у них более длинный путь в ионном отражателе, поэтому при выходе из отражателя «медленные» ионы снова впереди «быстрых» и сравниваются в фокусе во второй раз. Отражение ионов происходит под наклоном, так что пучок ионов может быть направлен либо в МСР1, либо в маленький TOF в нижней части рисунка. Последняя часть предназначена для экспериментов по фотофрагментации. Очень высокая разрешающая способность была получена в [71].

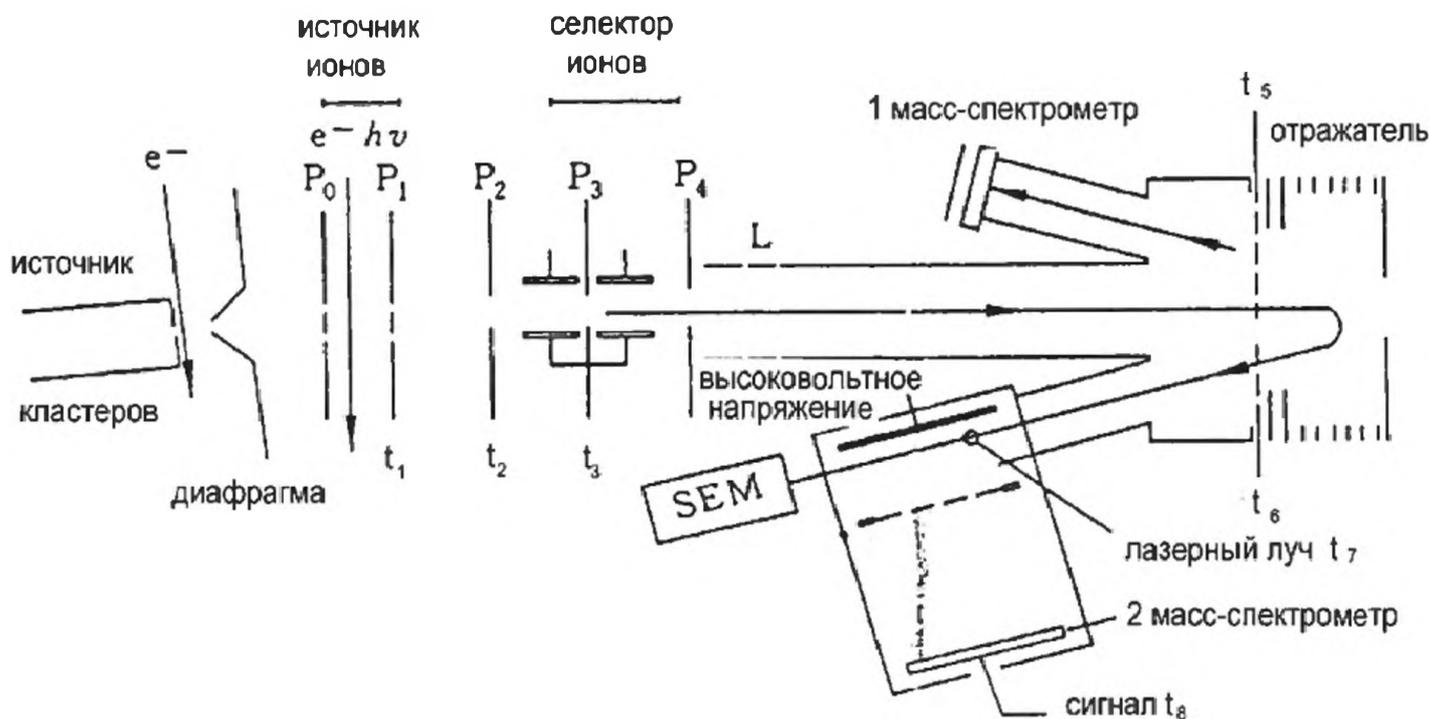


Рис. 4.12. Тандемный TOF масс-спектрометр, используемый для оптической спектроскопии кластерных ионов с отбором по массе [70]

Лазерный синтез некоторые источники относят к химическим методам синтеза ультрадисперсных порошков. Лазерным методом были получены, в частности,  $TiB_2$ ,  $Si_3N_4+SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  [72-76]. Нанокристаллические порошки оксидов  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  получают соответственно лазерным испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [77], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [78], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [79].

## 4.2. Плазмохимический синтез

Метод используется для получения высокодисперсных порошков карбидов, боридов, нитридов и оксидов. Низкотемпературную (4000-10000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Получаемые порошки состоят из монокристаллов размером от 10 до 100-200 нм; их характеристики зависят от технологии синтеза, типа реактора и используемого сырья. Для реализации этого метода необходимо протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. Главные недостатки метода – относительно широкое распределение частиц по размерам и большое содержание примесей в порошке. Однако, плазмохимический газофазный синтез с использованием лазерного излучения оказался эффективным для получения молекулярных кластеров, в частности, фуллеренов [80-82].

### *4.3. Механохимический синтез*

Механосинтез – это технология, при которой происходит механическое воздействие (измельчение) на вещество, которое приводит к образованию микрокристаллических блоков размером до 10 нм. При совместной механической обработке нескольких компонентов смеси происходят механохимические реакции, которые могут привести к синтезу новых соединений. Технология, следовательно, минимизирует использование растворителей на пути синтеза. Механический размол – это производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов – металлов, интерметаллидов, сплавов, композитов и керамики. Вопросами исследования механизма химических реакций в процессе синтеза занимается механохимия. Возможности механохимического синтеза различных соединений обсуждены в работах [83-85] достаточно подробно. В процессе дробления вещества создаются экстремально неравновесные условия, что расширяет возможности метода по сравнению с другими, включающими низкотемпературное перемешивание реагентов. Для получения нанокристаллических оксидов и нитридов дробление проводят в атмосфере кислорода, азота и т.п.

Наиболее распространенным оборудованием для осуществления механохимических процессов и механической активации порошков являются «мельницы» различного типа: так называемые планетарные и вибрационные. Например, в планетарной шаровой мельнице были получены наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  размером до 25 нм [86].

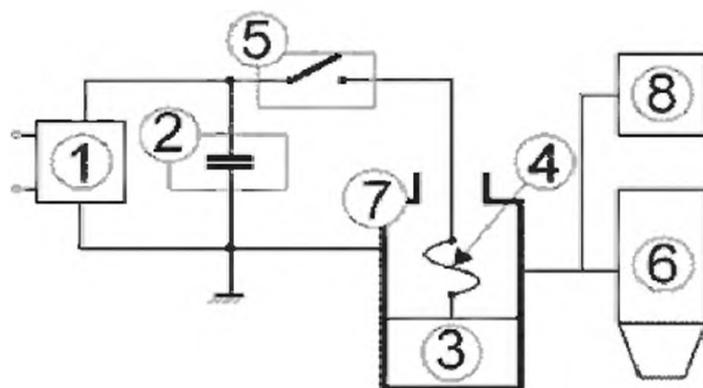
### *4.4. Детонационный синтез*

Данный метод включает в себя механическое воздействие и комбинирует размельчение исходных веществ и воздействие на них ударной волны. Энергию взрыва давно и широко используют для осуществления синтеза новых соединений. Путем ударно-волнового воздействия, в частности, из графита  $d$  были получены алмазные порошки, которые содержали одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм, состоящие из отдельных кристаллов размерами 1-4 и 10-160 нм [87]. Методом детонационного синтеза получены нанопорошки оксидов титана, магния, алюминия, циркония, цинка [88, 89].

### *4.5. Метод ЭВП (электровзрыва)*

В России разработан, запатентован и поставлен на промышленную основу способ получения нанопорошков металлов методом электрического взрыва проволок (ЭВП). На основе этого способа отработан технологический процесс получения нанопорошков с управляемыми свойствами,

разработанной в НИИ ВН. Работа установки происходит следующим образом (рис. 4.13): от высоковольтного источника питания 1 заряжается ёмкостной накопитель энергии 2. Механизм подачи проволоки 3 обеспечивает автоматическую установку взрываемого отрезка проволоки 4 между двумя электродами. Как только отрезок проволоки займет заданное положение, включается коммутатор 5, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе 6, пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Объем камеры 7 вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения 8.



*Рис. 4.13. Установка получения нанопорошков металлов методом ЭВП*

В качестве газовой атмосферы используются инертные газы, преимущественно аргон. В некоторых случаях предпочтительнее применение водорода, азота или смеси газов, например, аргон + кислород. Через отрезок металлической проволоки пропускается импульс тока, под действием которого проволока разрушается на мельчайшие частички и пар. Разлетаясь с большой скоростью, продукты разрушения быстро охлаждаются и образуется высокодисперсный порошок. В результате получают порошки металлов, сплавов, порошки химических соединений или порошки композиционных составов в зависимости от рода газа, окружающего разрушаемую проволоку. Дисперсность порошка и структура частиц определяются параметрами разрядного контура, материалом и размерами проволоки, характеристиками газовой среды, в которой производится взрыв.

Метод ЭВП разрабатывается также в Институте сильноточной электроники СО РАН. В настоящее время изготовлены и функционируют лабораторные установки производительностью 20 - 200 г/час в зависимости от требуемой дисперсности и материала порошка. Установки позволяют получать порошки чистых металлов и химических соединений на основе меди, алюминия, титана, платины, железа, вольфрама, индия, никеля, кобальта и других металлов, а также сплавов. Метод является экологически чистым, не требует больших энергозатрат и позволяет получать порошки чистых металлов, порошки химических и интерметаллических соединений с узким распределением частиц по размерам и со средним размером частиц ~ 4 - 50 нм. Распределение частиц порошков по размерам является логарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области 10-500 нм. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

## 4.6. Синтез наночастиц в наноразмерных реакторах

Эмульсии, мицеллы и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров используют для получения наночастиц металлов и их соединений. Использование различных стабилизирующих агентов, в роли которых выступают амфифильные соединения, позволяет в значительной степени регулировать структуру и размеры получаемых металлических наночастиц без внесения кардинальных изменений в методику получения.

Исходные вещества и растворитель для реакции осаждения выбирают так, чтобы побочные вещества можно было полностью отделять от осадка частиц при промывании и последующей термообработке. Способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов и прерывании реакции в определенный момент времени. После этого дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в твердое дисперсное за счет удаления жидкой фазы фильтрованием, центрифугированием, электрофорезом или сушкой. Размер и свойства образующихся наночастиц определяется набором исходных веществ, их концентрацией, растворителем, температурным режимом синтеза, pH раствора, временем синтеза [90].

Например, для получения наночастиц Au водный раствор золотохлороводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с избытком раствора в толуоле бромида тетраоктиламмония  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$ , который в органическом растворителе образует коллоидную частицу – «нанореактор». Внутренняя часть этой частицы гидрофильна, а наружная – гидрофобна (обращенная мицелла) (рис. 4.14).

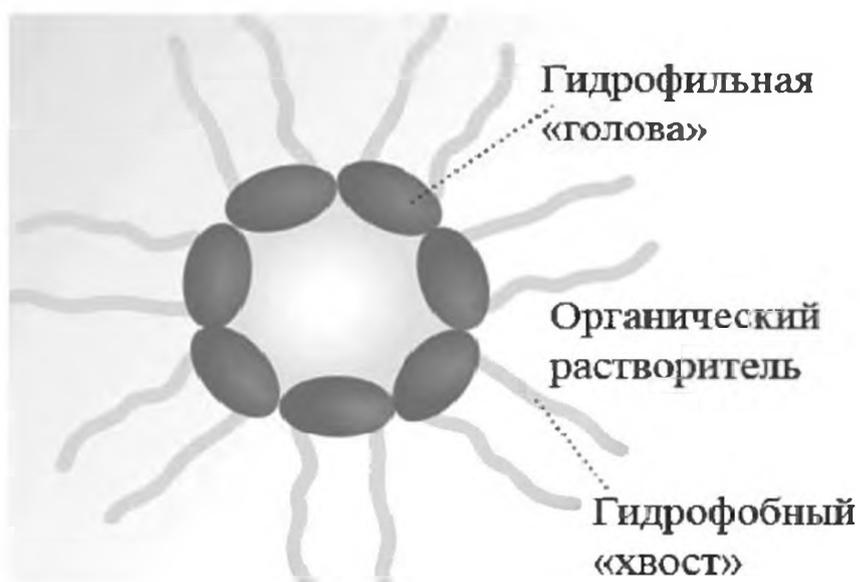


Рис. 4.14. Обращенная мицелла

Золотохлороводородная кислота растворяется во внутреннем объеме мицеллы и тем самым из водной фазы переходит в органическую. К смеси добавляют восстановитель – боргидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ . Внутри обращенной мицеллы  $\text{HAuCl}_4$  восстанавливается до золота. Затем атомы золота слипаются в наночастицы, покрытые слоем  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$ . Раз-

мер образующихся наночастиц – от 2 до 6 нм в зависимости от концентрации исходных растворов. При желании можно получить наночастицы в твердом виде, для этого достаточно испарить органический растворитель при небольшом нагревании [91].

Аналогичным способом получают наночастицы платины и палладия. Для получения мелкодисперсной платины обычно используют платинохлористоводородную кислоту  $H_2PtCl_6$ , а в качестве восстановителя – гидразин-гидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Стабилизирующим агентом может выступать, в зависимости от конкретных задач и условий, ионогенный или неионогенный ПАВ.

Наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия [92]. После удаления жидкой фазы получали частицы висмута размером до 7 нм. Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм [93]. К методам синтеза наночастиц в микрореакторах можно отнести их получение в пористых структурах – мезопорах [94, 95]. Например, наночастицы серебра и сульфида серебра были получены в полостях перфторированных иономерных мембран [96].

#### *4.7. Радиационно-химическое и фотохимическое восстановление ионов металлов в водных растворах как метод синтеза наночастиц*

Воздействие высоких энергий на химическую систему, а именно радиолит и фотолит, также используется для получения наночастиц металлов. Методы получения сходны по механизму – восстановление происходит за счет генерации активных частиц – радикалов и электронов, но отличаются по рабочим диапазонам энергии: для радиолита это энергии порядка 100 эВ, а для фотосинтеза – порядка 50-60 эВ.

При помощи метода импульсного радиолита были получены активные частицы металлов в необычных степенях окисления. При взаимодействии с гидратированным электроном  ${}_{aq}e^-$ , имеющим высокий восстановительный потенциал, по схеме:  $M^{n+} + {}_{aq}e^- \rightarrow M^{(n-1)+}$  образуются  $M^{(n-1)+}$  с высокой реакционной способностью. Образование таких активных атомов и ионов приводит к образованию малых наночастиц, которые затем слипаются в структуры большего размера. Методами стационарного и импульсного радиолита получено большое число наночастиц различных металлов [97].

Радиационным восстановлением растворов солей были получены наночастицы металлов со структурой ядро-оболочка, включающие два металла Au-Hg [98, 99]. К полученным радиационным восстановлением частицам

золота размером 46 нм добавляли  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  и изопропиловый спирт, что приводило к осаждению на частицах золота ионов ртути, после чего происходило восстановление ионов ртути свободными радикалами, образовавшимися при радиолизе.

Наночастицы, включающие три металла Pd-Au-Ag, получены в [100-101]. На полученные частицы Pd-Au удалось осадить слой серебра. Синтезированные частицы состояли из ядер палладия и двух оболочек – золота и серебра.

При  $\gamma$ -облучении деаэрированных растворов перхлоратов  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$  в присутствии формиата натрия и стабилизатора образуются сферические наночастицы (2-4 нм) этих металлов с узким распределением по размерам [102].

Фотохимическое восстановление в растворах применяют для синтеза частиц благородных металлов. Для получения таких частиц используют растворы их солей в воде, спирте и органических растворителях под воздействием света. В этих растворах образуются активные частицы, в том числе и сольватированный электрон, который взаимодействует с ионом металла и восстанавливает его до металла. Атомы металла агрегируют с образованием наночастиц. В [103] таким способом были получены кластеры  $\text{Ag}^{4+}$  и наночастицы серебра размером 2-3 нм. Фотовосстановление азотнокислого серебра в присутствии поликарбоновых кислот позволило разработать способы управления формой и размером частиц. Осуществлено получение сферических и стержнеобразных частиц серебра [104].

#### *4.8. Криохимический синтез*

Криохимический синтез – интенсивно развивающийся в последнее время метод получения наночастиц в процессе конденсации атомов металлов и металлических соединений при низких температурах в инертной матрице [105-106].

В отсутствие стабилизаторов активность атомов и малых кластеров металлов очень высока, что приводит к их агрегации в более крупные частицы с ничтожно малой энергией активации. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов периодической системы удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4-10 К) температурах методом матричной изоляции [107]. В методе применяются инертные газы при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используются аргон и ксенон. Пары атомов металлов конденсируют с большим избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 4-12 К. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. Физико-химические свойства таких атомов в основном исследуют различными спектральными методами.

#### *4.9. Химическое восстановление из коллоидных растворов*

Впервые коллоидный раствор золя золота (красного) с размером частиц 20 нм был получен еще в 1857 г. М. Фарадеем. Эти золи настолько устойчивы, что их до сих пор демонстрируют в Британском музее. Устойчивость золя объясняется в данном случае образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело–раствор и образованием электростатической составляющей расклинивающего давления, которое является основным фактором стабилизации данной системы. Для получения наночастиц из коллоидных растворов химическую реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени [108], после чего систему переводят из коллоидного в дисперсное состояние. Осаждение из водных коллоидных растворов применяют для получения халькогенидов (селенидов, сульфидов, теллуридов) металлов. Метод осаждения из коллоидных растворов для синтеза изолированных наночастиц является высокоселективным и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам.

#### *4.10. Пиролиз элементо- и металлоорганических соединений*

Исходными веществами пиролиза (термического разложения) для получения нанокристаллических порошков металлов и их соединений обычно служат сложные элементо- и металлоорганические соединения, такие как полимеры, гидроксиды, формиаты, оксалаты, нитраты, имиды, амиды, азиды, карбонилы металлов. При нагреве исходные вещества разлагаются с образованием синтезируемого продукта и выделением газообразных соединений.

Высокодисперсные металлические порошки синтезируют путем термического разложения солей металлов [109]. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при 470 - 530 К получают порошки металлов со средним размером частиц от 100 до 300 нм. Используют также методы, совмещающие пиролиз и конденсацию: разложение металлоорганических соединений происходит в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара, или же при сверхзвуковом истечении газов из камеры через сопло в вакуум [110]. Восстановление гидроксидов, хлоридов, нитратов и карбонатов металлов в токе водорода при температуре <500 К с получением нанокристаллических металлических порошков можно также рассматривать как вариант пиролиза. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам.

## Литература

1. Wang G.H. // J. Science Technology. 1994. V. 10. P. 9.
2. Buttet J., Chatelain A. Proc. 9th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters. (ISSPIC-9). Eur. Phys. Rev. 1999.
3. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
4. Drexler K.E. Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation. New York: Wiley, 1992.
5. Nanotechnology: Towards a Molecular Construction Kit / Ed. A. Wolde. Boston: New World Ventures, 1998.
6. Nanostructured Materials / Ed. J.Y.-R. Ying. New York: Academic Press, 2001.
7. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419.
8. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 731.
9. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 124.
10. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Москва: Логос, 2000.
11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Физматлит, 2005.
12. Булах Б.М., Шефталъ Н.Н. // Рост кристаллов. Т. 10. Москва: Наука, 1974. С. 115.
13. Булах Б.М. // Рост кристаллов. Т. 10. Москва: Наука, 1974. С. 98.
14. Ген М.Я., Миллер А.В. Способ получения аэрозолей металлов. Патент АН СССР №814432 БИ. 23.03.81. № 11. Приоритет 19.06.61.
15. Ген М.Я., Зискин М.С., Миллер А.В. Способ получения окисей металлов. Патент АН СССР № 967029 БИ. 30.08.1983, №32. Заявлено 20.11.65.
16. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И., Сторожев В.Б., Федорова Е.А. // Физико-химия ультрадисперсных систем. М: Наука. 1987. С. 151.
17. Ген М.Я., Еремина И.В., Петров Ю.И. // Журн. тех. физ. 1959. Т. 29. С. 1407.
18. Петров Ю.И., Бибилашвили Р.Ш. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 2614.
19. Ген М.Я., Виличенкова Е.А., Еремина И.В., Зискин М.С. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 1622.
20. Ген М.Я., Петин В.И. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 29.
21. Петров Ю.И. // Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 19. С. 219.
22. Петров Ю.И. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 2155.
23. Петров Ю.И. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 2160.
24. Ген М.Я., Еремина И.В., Федорова Е.А. // Физика металлов и металловедение. 1966. Т. 22. С. 721.
25. Петров Ю.И., Русин Б.А., Федоров Ю.И. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 504.

26. Петров Ю.И., Федоров Ю.И. // ДАН СССР. 1967. Т. 175. С. 1325.
27. Ген М.Я., Еремина И.В., Колтун В.А., Макаров Е.Ф., Повицкий В.А., Суздалев И.П. // Физика твердого тела. 1967. Т. 9. С. 3141.
28. Петров Ю.И., Федоров Ю.И. // Журн. тех. физ. 1967. Т. 37. С. 726.
29. Котельников В.А., Петров Ю.И. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. С. 1391.
30. Петров Ю.И. // Оптика и спектроскопия 1969. Т. 27. С. 665.
31. Ген М.Я., Штольц Е.В., Платэ И.В., Федорова Е.А. // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 30. С. 645.
32. Штольц Е.В., Ген М.Я., Мартемьянов А.Н., Платэ И.В., Федорова Е.А., Каунов Н.Г. // Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 32. С. 1220.
33. Петров А.Е., Петин В.И., Платэ И.В., Федорова Е.А., Ген М.Я. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. С. 1573.
34. Штольц Е.В., Ген М.Я., Мартемьянов А.Н., Платэ И.В., Федорова Е.А. // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 34. С. 982.
35. Петров Ю.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. С. 1.
36. Петров Ю.И., Манаевский М.А. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 3104.
37. Uyeda R. // Progr. Mater. Sci. 1991. V. 35. P.1.
38. Iwata S., Hayakawa K., Arizumi T. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 265; 1984. V. 66. P. 189.
39. Кравчик А.Е., Неупор В.С. // Порошковая металлургия. 1976. Т. 4. С. 14.
40. Kohlschütter V., Ehlers C. // Z. Elektrochem. 1912. V. 18. P. 373.
41. Harris L., Jeffries D., Siegel B.M. // J. Appl. Phys. 1948. V. 19. P. 791.
42. Ген М.Я., Зускин М.С., Петров Ю.И. // Докл. АН СССР. 1959. V. 127. P. 366.
43. Muhlbusch J., Recknagel E., Sattler K. // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 188.
44. Fayet P., Wolf J.P., Wöste L. // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 6792.
45. Katakuse I., Ichihara T., Fujita Y., Matsuo T., Sakurai T., Matsuda H. // Int. J. Mass Spectr. Ion Processes. 1985. V. 67. P. 229.
46. Devienne F.M., Combarieu R., Teissire C.M. // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 204.
47. Wang G.H., Dou L., Liu Z.G., Zhou T.N., Jiang Y.H., Yang J.H. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 9093.
48. Harbich W.A., Fredrigo S., Buttet J. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 195. P. 613.
49. Haberland H., Karrais M. Mull M., Thurner Y. // J. Vac. Sci. Technol. 1992. V. A10. P. 3266.
50. Bondybey V., English J.H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2165.
51. Maruyama S., Anderson L.R., Smalley R.E. // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. P. 3686.
52. Rohlfsing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4497.
53. Rohlfsing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 81. P. 3322.

54. *Becker E.W., Bier K. Henkes W.* // *Z. Phys.* 1956. V. 146. P. 333.
55. *de Heer W.A., Knight W.D., Chou M.Y., Cohen M.L.* // *Solid State Physics* / Eds. H. Ehtenreinch, D. Turnbull. New York: Academic. 1987. V. 40. P. 93.
56. *Hagena O.F.* // *Z. Phys.* 1991. V. D20. P. 425.
57. *Clusters of Atoms and Molecules I* / Ed. Haberland H. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
58. *Kappes M.M., Schar M., Rothlisberger U., Yeretizian C., Schumacher E.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 143. P. 251.
59. *Echt O.* // *Elemental and Molecular Clusters* / Eds. Benedek G., Martin T.P., Pacchioni G. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 263.
60. *Sattler K., Muhlbach J., Recknagel E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. P. 821.
61. *Han M., Wang G.H.* // *Cluster and Atomic Engineering* / Eds. G.H. Wang, Y. Li, J. Zhao. Tianjing: University Press, 1997. P. 188.
62. *de Heer W.A.* // *Rev. Mod. Phys.* 1993. V. 65. P. 611.
63. *Paul W., Rinhard H.P., von Zahn.* // *Z. Phys.* 1958. V. 152. P. 143.
64. *Scoles G.* // *Atomic and Molecular Beam Methods.* N.Y.: Oxford University Press, 1988. V. 1. P. 181.
65. *Wöste L.* // *Contribution of Clusters Physics to Materials Science and Technology* / Eds. J. Davenas, P.M. Rabette. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1986. P. 1.
66. *Rechsteiner R., Monol R., Woste L., Zellweger J.M., van den Bergh H.* // *Helv. Phys. Acta.* 1981. V. 54. P. 282.
67. *Mark T.D., Echt O.* *Clusters of Atoms and Molecules II.* Berlin: Springer-Verlag, 1994.
68. *Bergmann T., Martin T.P.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 347.
69. *Bergmann T., Martin T.P.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 2848.
70. *Haberland H., Kornmeier H., Ludewigy Ch., Risch A., Schmidt M.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1991. P. 2621.
71. *Martin T.P., Schaber H.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 347.
72. *Гусев А.И.* *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений.* Москва: Наука, 1991.
73. *Лебедев А.В., Молдавер В.А., Курлов А.С., Ремпель А.А.* // *Химия твердого тела и функциональные материалы. Тезисы докладов Всероссийской конференции.* Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. С. 237.
74. *Курлов А.С., Назарова С.З., Ремпель А.А.* // *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов* / Под ред. В.В. Устинова, Н.И. Носковой). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. Т. 1. С. 59; 321.
75. *Хаггерти Дж., Кеннон У.* // *Индукцируемые лазером химические процессы.* / Под ред. Дж. Стейнфелда. Москва: Мир, 1984. С. 183.
76. *Карлов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С.* // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. С. 223.
77. *Gimther B., Kampmann A.* // *Nanostruct. Mater.* 1992. Т. 1. С. 27.

78. *Hahn H., Averbach R.S. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 1113.*
79. *Skandan G., Hahn H., Parker J.C. // Scr. Metal. Mater. 1991. V. 25. P. 2389.*
80. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3322.*
81. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature (London). 1985. V. 318. P. 162.*
82. *Curl R.F., Smalley R.E. // Science. 1988. V. 241. P. 1017.*
83. *Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 1031.*
84. *Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 201.*
85. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 307.*
86. *Fecht H. J. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 33.*
87. *Trueeb L.F. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 503.*
88. *Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. С. 93.*
89. *Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. С. 111.*
90. *Иванова Е.Л., Конаков В.Г., Соловьева В.Н. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. С. 131.*
91. *Дыкман Л.А., Богатырев В.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 199.*
92. *Fang J., Stokes K.L., Wiemann J., Zhou W. // Mater. Lett. 2000. V. 42. P. 113.*
93. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8706.*
94. *Ozin G. // Adv. Mater. 1992. V. 4. P. 612.*
95. *Liu M., Yan X., Liu H., Yu W. // React. Funct. Polym. 2000. V. 44. P. 55.*
96. *Rollins H.W., Lin F., Johnson J., Ma J.-J., Liu J.-T., Tu M.-H., DesMarteau D.D., Sun Y.-P. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 8031.*
97. *Мельников М.Я. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М: Из-во МГУ, 2009.*
98. *Henglein A., Giersig M. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5056.*
99. *Henglein A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6683.*
100. *Hodak J.H., Henglein A., Hartland G.V. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 9954.*
101. *Hodak J.H., Henglein A., Hartland G.V. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 189.*
102. *Ершов Б.Г. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 20.*
103. *Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Сергеев В.Т. // Физикохимия ультра-дисперсных систем: Сб. науч. тр. V Всерос. конф. Екатеринбург, 2001. С.133.*
104. *Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // Высокомолекул. соед. Б. 2000. Т. 42. С. 1069.*
105. *Смирнов В.В., Тюрина Л.А. // Усп. хим. 1994. Т. 52. С. 1350.*
106. *Сергеев Г.Б. / Химическая физика на пороге XXI века (к столетию академика Н.Н. Семенова). М., 1996. С. 149.*

107. Криохимия I / Под ред. М. Московица, Г. Озина. М.: Мир, 1979.
108. Herron N., Wang Y., Eddy M.M., Stucky G.D., Cox D.E., Moller K., Bein T. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 530.
109. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. Москва: Энергоатомиздат, 1984.
110. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. Москва: Наука, 1986.

# ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ F-ЭЛЕМЕНТОВ

## 5.1. Введение

Физическая химия наносистем (НС) широка и разнообразна. Научное развитие НХ началось с середины XIX века с изучения коллоидных НЧ золота. Эта ранняя эпоха связана с именами Фарадея и Ми [1, 2]. Позже стали изучаться разнообразные НС: металлические и островные нанопленки (НП), НЧ, нанопроволоки (НПр), нанокомпозиты (НК), нанопластины (НПл), наностержни (НСт), гидрозоли, гели разных металлов и т.д. Развитие атомной энергетики способствовало развитию НХ радиоактивных элементов от Th до Cf, а также лантанидов от La до Lu. Основой такого развития является координационная химия актинидов и лантанидов и на её основе – синтез, структура и свойства НС; спектроскопия и нелинейная оптика НС; применение в медицине. Интенсивно развивается нанотехнология (НТ) на основе лантанидов и актинидов – проводники, сверхпроводники, магнитные материалы; создаётся новая наука о роли радиоактивных НЧ в окружающей среде – их подвижность, миграция, радиоактивное загрязнение окружающей среды и её последствия; использование радиоактивных элементов в медицине.

Особая роль отводится металлическим НЧ, обладающим уникальными электрохимическими, электронными, оптическими свойствами и высокой реакционной способностью. Электронная структура и свойства НЧ, зависящие от свойств атомов и объемных металлов, изучаются в соответствии с принципами теории хаоса, статистической физики, квантовой механики и квантовой химии. В обширной литературе в области металлических НЧ отмечается, что они обладают *промежуточными свойствами атом  $A \leftrightarrow$  металл  $M$*  [3-6]. Однако количественные соотношения между проявлением в НЧ металлических и атомных свойств нелегко оценить и они, как правило, не изучались.

Такая общая характеристика как “промежуточные свойства” НЧ является качественной, поскольку соотношение между атомными и металлическими свойствами НЧ зависит от электронной структуры атомов и металлов, а такие свойства специфичны для s, p, d, f-элементов. Принципиальным является сравнение свойств актинидных НЧ в сериях: Th-Pa...Md и Ce-Pr...Tm, т.е. при сравнении актинидов с лантанидами и с элементами d-серий, т.е. при сопоставлении атомов с одинаковым числом

валентных электронов (в.э.): 4 в.э.- Th-Ce-Zr-Hf; 8 в.э. - Pu-Sm-Os-Ru-Fe и т.д.

Развивались разные теоретические подходы в области изучения свойств НЧ, начиная от простейших биологической и одноэлектронной оболочечной моделей и постепенно переходя к многоэлектронной модели при моделировании НЧ, изучении их свойств, стабильности, реакционной способности. Здесь представлены такие модели, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки, хотя можно выделить и некоторые общие черты, но все они являются основой нанохимии. С этих моделей начиналась теория в области НЧ и они используются до сих пор.

Традиционный подход при изучении свойств НЧ – одноэлектронное приближение. Так, в НЧ золота, изученных в сотнях, если не тысячах статей начиная со времён Фарадея, как правило, в электронной конфигурации атома золота  $Au(5d^{10}6s^1)$  учитывается лишь  $6s$ -электрон. Однако золото, как медь и серебро, в соединениях проявляет и смешанную валентность (СВ), обусловленную  $d-s$  гибридизацией. Проявление СВ можно ожидать и в НЧ. Такие эффекты пока ещё не изучены в НХ.

Когда в многочисленных публикациях отмечается, что свойства НЧ зависят от свойств атомов и металлов, очевидно, что металлическая валентность является важнейшим свойством, которое проявляется в свойствах НЧ. В то же время металлическая валентность зависит от электронной структуры атомов *в основном и возбуждённом состояниях*. Наконец, электронная структура актинидов меняется вдоль серии столь существенно, что физики пришли к выводу о необходимости применения разных теоретических подходов для актинидов, разделив их на 3 группы:

- Th, Pa → • U, Np, Pu → • Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md.

В серии лантанидов металлические свойства церия рассматриваются по аналогии со свойствами Th, U, Np, Pu.

Таким образом, электронная структура атомов *в основном и возбуждённом состояниях* и их взаимодействие влияют на свойства металлов [7-12], а свойства атомов и металлов определяют объёмные свойства материалов, разницу в плазменных и структурных свойствах НЧ, их температуры плавления, сродство к электрону, потенциалы ионизации и др. Здесь мы рассматриваем количественные аспекты проявления атомных и металлических свойств в актинидных и лантанидных НЧ как относящихся к двум разным сериям, с одной стороны, но родственным по наличию  $4f$  и  $5f$ -электронов с другой, – характеризующихся и существенной разницей, и подобием. Кроме того, необходимо принимать во внимание и некоторую аналогию в свойствах  $5f$ - и  $d$ -элементов. Так, Ce и в определённой степени Th в литературе рассматриваются как аналоги  $d$ -элементов, а в формировании электронных конфигураций многих лантанидных и актинидных атомов принимают участие и валентные  $d$ -электроны.

## 5.2. Биологическая модель:

“От существующего к возникающему”

Наночастицы способны к спонтанной модификации подобно биологическим клеткам. Переход между разными состояниями сопровождается структурными изменениями и образованием новых состояний, что характерно для биологии и эмбриологии. Подобные переходы нобелевский лауреат Илья Пригожин назвал “от существующего к возникающему” [13]. В физике, статистической термодинамике, синергетике [14] взаимодействие разных частей в неупорядоченной системе может привести к самоорганизации и рассматривается как переход от хаоса к упорядоченному состоянию. В конце прошлого столетия и в настоящее время эти классические представления применяются в нанофизике, поскольку считается, что подобные переходы можно рассматривать как основу для образования НЧ.

## 5.3. Модель “желе”

В модели желе при переходе от малых кластеров к большим и дальнейшем увеличении числа атомов до сотен и тысяч – вся система рассматривается как большой атом со структурой шара, но предполагается, что *положительный заряд кластера равномерно распределяется по всему объёму, а не как в атоме - только в ядре.*

В атоме уровни энергии заполняются электронами как



В рамках модели желе уровни энергии располагаются в последовательности, которая отличается от атомной:



Кроме того, такому обозначению соответствует и число атомов в оболочке, что является количественным аргументом в пользу этой модели. С

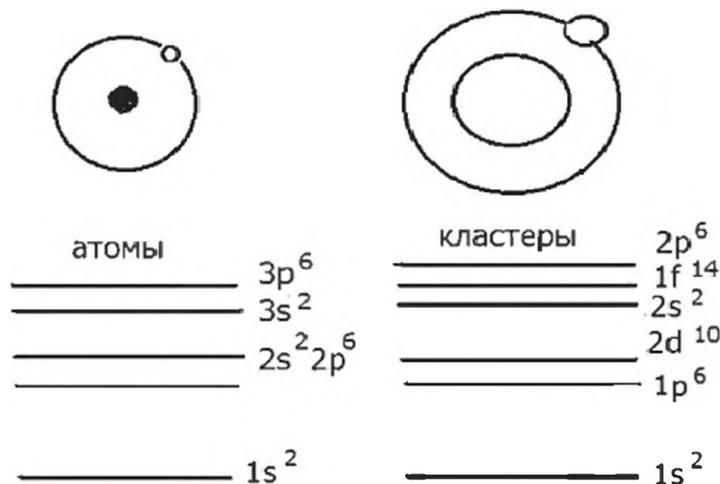


Рис. 5.1. Электронная структура атома водорода и кластерная “атомная” модель желе

другой стороны, поскольку рассматривается водородоподобная модель, то оболочка  $f^{14}$  содержит 14 атомов и 14 электронов. В атомах одна  $f$ -оболочка может заполниться 14 электронами как, например, в  $\text{Lu}^{3+}$  или  $\text{Lr}^{3+}$ , но в модели желе все 14 атомов заполняются тоже только 14 электронами, т.е. в рамках одноэлектронного приближения.

Таким образом, суть модели состоит в формальной аналогии с классификацией нуклонов в ядрах и электронов в атомах ( $s, p, d, f$ ), но главное - модель одноэлектронная и оболочечная. В рамках этой модели рассмотрены свойства НЧ Ne, Ar, Kr, Xe. В масс-спектрах  $\text{Xe}_n$  [15] обнаружено, что с увеличением размера кластера интенсивность уменьшается, но при соответствующем размере интенсивность возрастает

$$n = 13, 19, 25, 55, 71, 87, 147.$$

По нашему мнению, модель, несомненно, качественная. Так, наблюдается не просто внезапное уменьшение интенсивности пиков сразу после их увеличения при  $n=147$ , как отмечают авторы [15], но пики отсутствуют. Был сделан вывод, что кластеры с определённым числом атомов “ $n$ ”, названные магическими числами, более стабильны вследствие специфической структурной упаковки атомов. Иными словами, модель “работает”, пока работает одноэлектронное приближение, а электронная структура оболочек соответствует определённой симметрии.

#### 5.4. Кластерная структурная модель

Существует класс молекул, содержащих несколько атомов - от 4-атомной молекулы фосфора с тетраэдрической структурой, 8-атомной серы с кольцевой структурой до 75-атомной молекулы гема  $\text{Fe}_4\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}$ , которая является основой гемоглобина крови человека и участвует в переносе кислорода. Существование многоатомных молекул стимулировало развитие кластерной модели, начиная от двухатомной молекулы. Когда кластер достигает критического размера, решётчатая структура “замораживается” [16-18].

В более поздних моделях заложена идея структурированных НЧ, в которых сохраняется кристаллографическая плотноупакованная решётка.

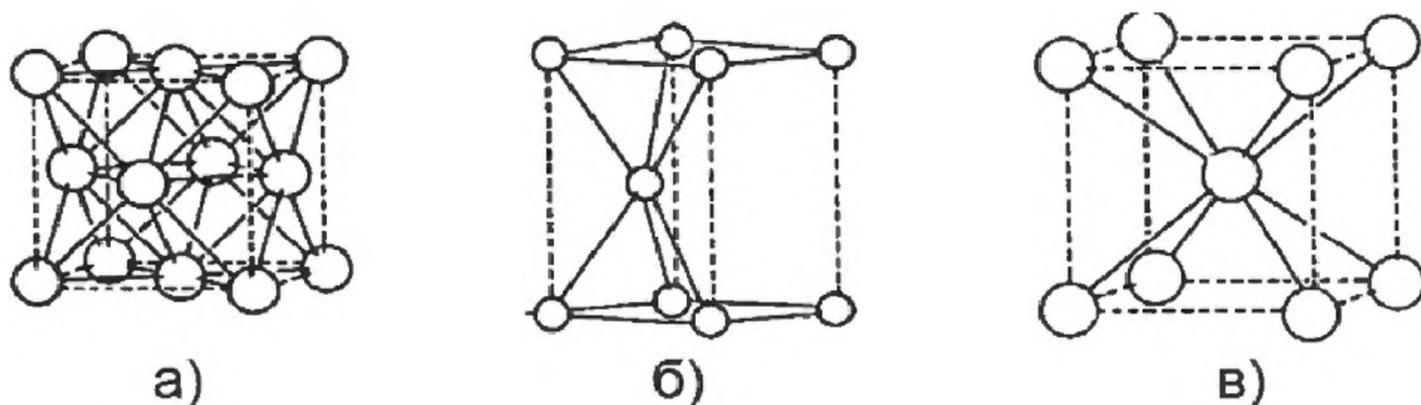


Рис. 5.2. Атомные упаковки НЧ: а) г.ц.к., б) г.п.у., в) о.ц.к.

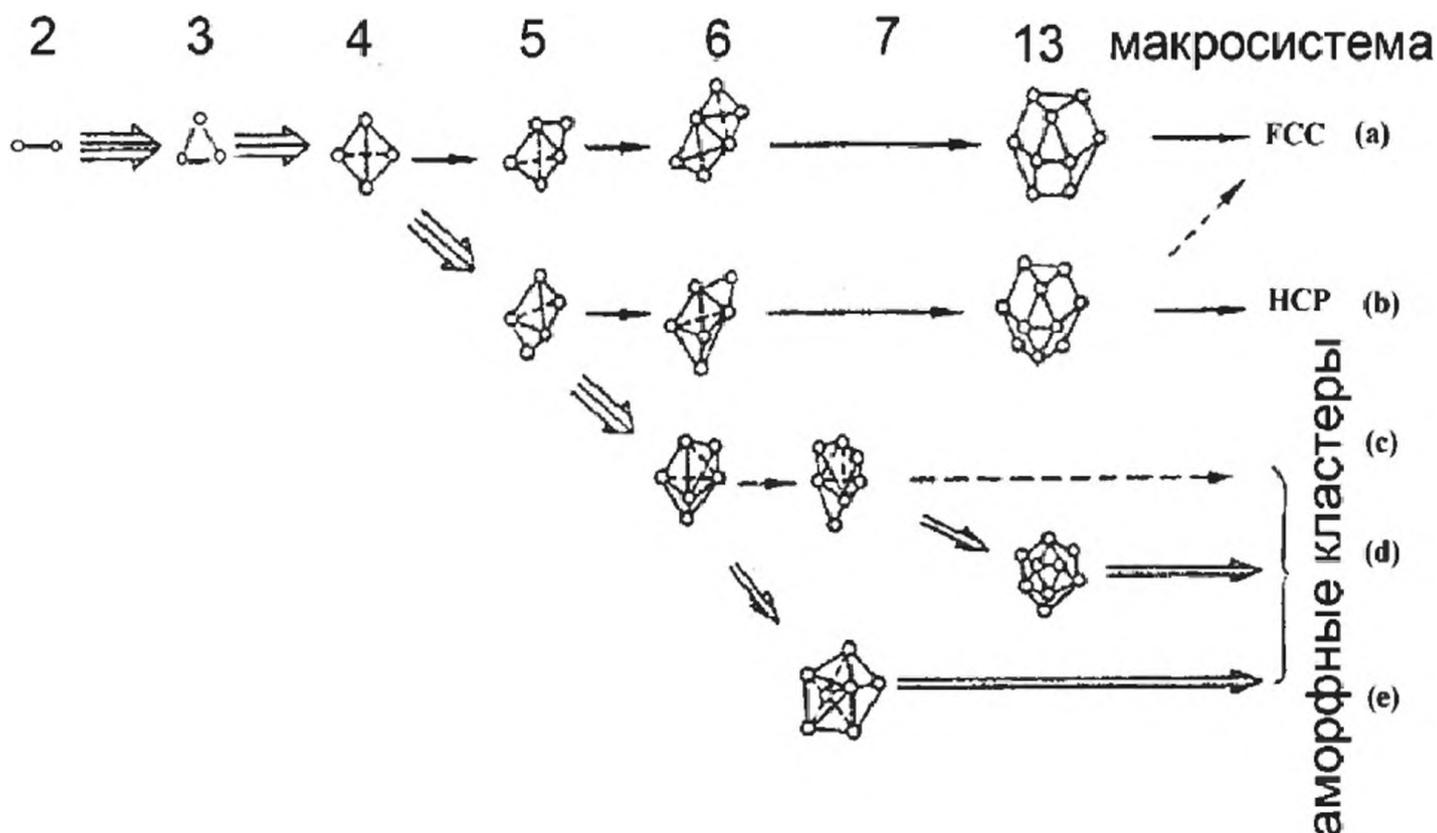


Рис. 5.3. Возможный переход атомы → кластеры → твёрдое тело

В частности, выделяется класс НЧ с гранецентрированной кубической (г.ц.к.), гексагональной плотноупакованной (г.п.у.) и объёмноцентрированной кубической (о.ц.к.) решётками. Благородные газы и многие металлы кристаллизуются в решётках г.ц.к. и г.п.у.:

Ne, Ar, Kr, Xe, Al, Co, Cu, Au, Pb, Pt, Rh, Y, Nd, Ru, Os, Re, Zn, Mg.

Некоторые металлы могут кристаллизоваться во всех трёх решётках, но решётки о.ц.к. относятся к классу менее плотноупакованных

Cr, Li, Sr: о.ц.к., г.п.у., г.ц.к.

На рис. 5.3 показана последовательность увеличения размера кластеров вплоть до твёрдого тела с образованием решёточной структуры г.ц.к. или г.п.у. [17].

Отметим характерные особенности моделирования свойств НЧ в кластерной структурной модели.

- Предполагается, что НЧ малого размера имеют определённую структуру кластеров, начиная от плоских треугольных, тетраэдрических и т.д. Так, для 5-атомных систем появляются две возможности роста. В первой – образование сдвоенных тетраэдров с общей плоскостью, во второй – когда два атома присоединяются в углах тетраэдра.
- Предполагается, что в этой модели два связанных тетраэдра, имеющие большее число химических связей, более стабильны и модифицируют поверхность за счёт образования поверхностных двойников.

## Структурные магические числа в НЧ

N (оболочки)	1	2	3	4	5	6	7
Диаметр d	1d	3d	5d	7d	9d	11d	13d
г.ц.к. (число атомов)	1	13	55	147	309	561	923
N (оболочки)	8	9	10	11	12	25	50
Диаметр d	15d	17d	19d	21d	23d	49d	99d
г.ц.к. (число атомов)	1415	2057	2869	3871	5083	5096	6060

- В целом, однако, прогнозирование свойств НЧ основывается на трёх решётках Браве – г.ц.к., г.п.у. и о.ц.к. В простой кубической решётке атомы занимают 8 вершин куба, в о.ц.к. добавляются атомы в центре куба, а в г.ц.к. - в центрах граней.
- Для систем с решёткой г.ц.к. в табл. 5.1 показаны диаметры d для НЧ определённого размера, число атомов оболочках, номер оболочек.

В этой модели предполагается структурирование атомов в НЧ, начиная с 8 атомов, расположенных в полном соответствии с макрокристаллом и фиксированной решёткой. Такая модель перспективна при изучении НЧ тяжёлых актинидов (Es, Fm, Md, No) и TAn.

- Предполагается, что когда вся поверхность состоит из структурного типа [111], поверхностная энергия понижается. Соответственно этой структурной модели такие кластеры не обладают дальним порядком, подобно металлам, а их стабильность обеспечивается за счёт большого числа связей. Энергии таких связей рассчитывались [15] в рамках модели Леннарда-Джонса. Было показано, что икосаэдрические бипирамидальные кластеры имеют низшую энергию. Это “сближает” по своей сути кластерную модель и икосаэдрическую, рассмотренную ниже и выделенную во многих работах в отдельную модель. С увеличением числа атомов стабильность таких кластеров, не имеющих дальнего порядка, ниже, чем кристалла с характерной компактной структурой, а также и металла. Одной из причин являются, по нашему мнению, структурные искажения вследствие проявления эффекта Яна-Теллера, приводящего к структурному искажению, соответственно неравенству длин связей и уменьшению энергий связей. Такие эффекты в теоретической НХ пока ещё не учитываются.

Таким образом, из этой модели следует, что в НЧ есть ядро с плотной упаковкой атомов как в металлах и менее компактной упаковкой при переходе к поверхностным слоям.

Когда структурный тип известен, классификация свойств НЧ более или менее определена. Другие проблемы - классификация свойств в зависи-

## Агрегация атомов разного размера [22]

Классификация	молекулы	микрочластеры	НЧ	микрористаллы
Число атомов	10	$10^2-10^3$	$10^4-10^5$	$10^6$
Радиус (нм)	$>1$	$\cong 10$	$\cong 100$	500
$N_{об} / N_{пов}$	$\cong 0$	0.1-1.0	1-10	10

мости от числа атомов в газообразных кластерах, нанокластерах (НКЛ), НПр, НС, ассемблированных кластерах и т.д., а также соответствующие им размерные, энергетические, оптические свойства. Эти НС требуют особого подхода [19, 20], т.к. их структура не определена. Так, было установлено, что начиная с 10 нм, кластеры могут образовывать монокристаллические зёрна [21].

Таким образом, в кластерной модели заложена идея – переход от атомов к твёрдому телу является постепенным и строго определённым:

атомы → молекулы → микрочластеры → НЧ → микрористаллы (табл.5.2)

В заключение отметим, что в [22] кластеры рассматриваются как малые кластеры, содержащие от 3 до 20 атомов, среднего размера от 20 до 300 атомов, большого размера от 300 до  $10^7$  атомов! По-видимому, всё-таки последние кластеры больше подходят под определение “твёрдого тела”.

### 5.5. Икосаэдрическая модель Маккея

Образование кластеров осуществляется в реакционной среде при охлаждении. Предполагается, что при постепенном охлаждении осуществляется некоторое упорядочение в системе разных частиц, которое рассматривается по аналогии с классическими частицами и соответственно с волнами де Бройля. Важным стимулятором при образовании кластеров является соответствующее расстояние между частицами, которое должно приближаться к длине волны де Бройля

$$\lambda = h/mv$$

где  $h$  - постоянная Планка,  $m$  – масса и  $v$ - скорость. Если кинетическая энергия частицы равна  $3k_B T/2$ , температура может характеризоваться некоторой температурой вырождения  $T_0$

$$T \leq h^2/3mk_B \alpha^2 \cong T_0$$

Предполагается, что межатомные расстояния  $\alpha$  равны  $3 \text{ \AA}$ , атомный вес  $\cong 1.6 \cdot 10^{-24} n$  ( $n$  - число ядер). В нормальном состоянии при  $T > T_0$  в кластере доминирует положение порядка, что характерно для большинства инертных газообразных кластеров. Для кластеров щелочных металлов температура вырождения приближается к  $10^4 \text{ K}$  вследствие очень малой массы

электрона в газе ( $m_e \approx 10^{-27}$  г). Появляются квантовые эффекты, доминируют волновые свойства. Два типа порядка (положение и момент импульса) прослеживаются в оболочечной икосаэдрической структуре кластеров и последовательности магических чисел.

В модели Маккея, использованной для НЧ [23-26], магические числа в металлических НЧ определяются по формуле,

$$n = 1 + \sum_{i=1}^n (10 i^2 + 2)$$

где  $i$  – номер оболочки, а  $n$  – число частиц. Оптимальные конфигурации инертных кластеров соответствуют магическим числам:

$$n = 13, 55, 147, 309, 561, 2053, 3865, 5075$$

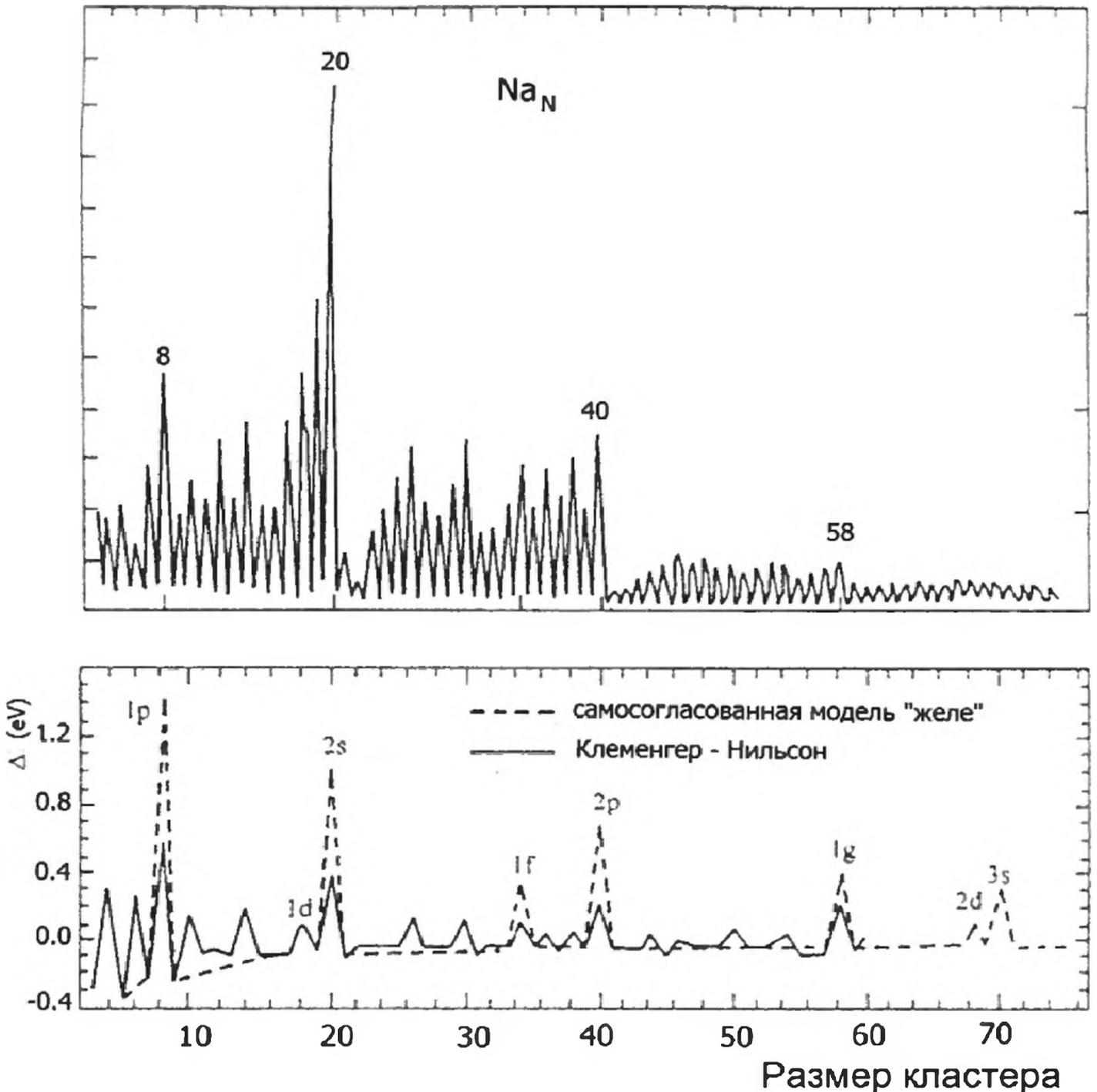


Рис. 5.4. Масс-спектры  $Na_n$  и их теоретическая интерпретация

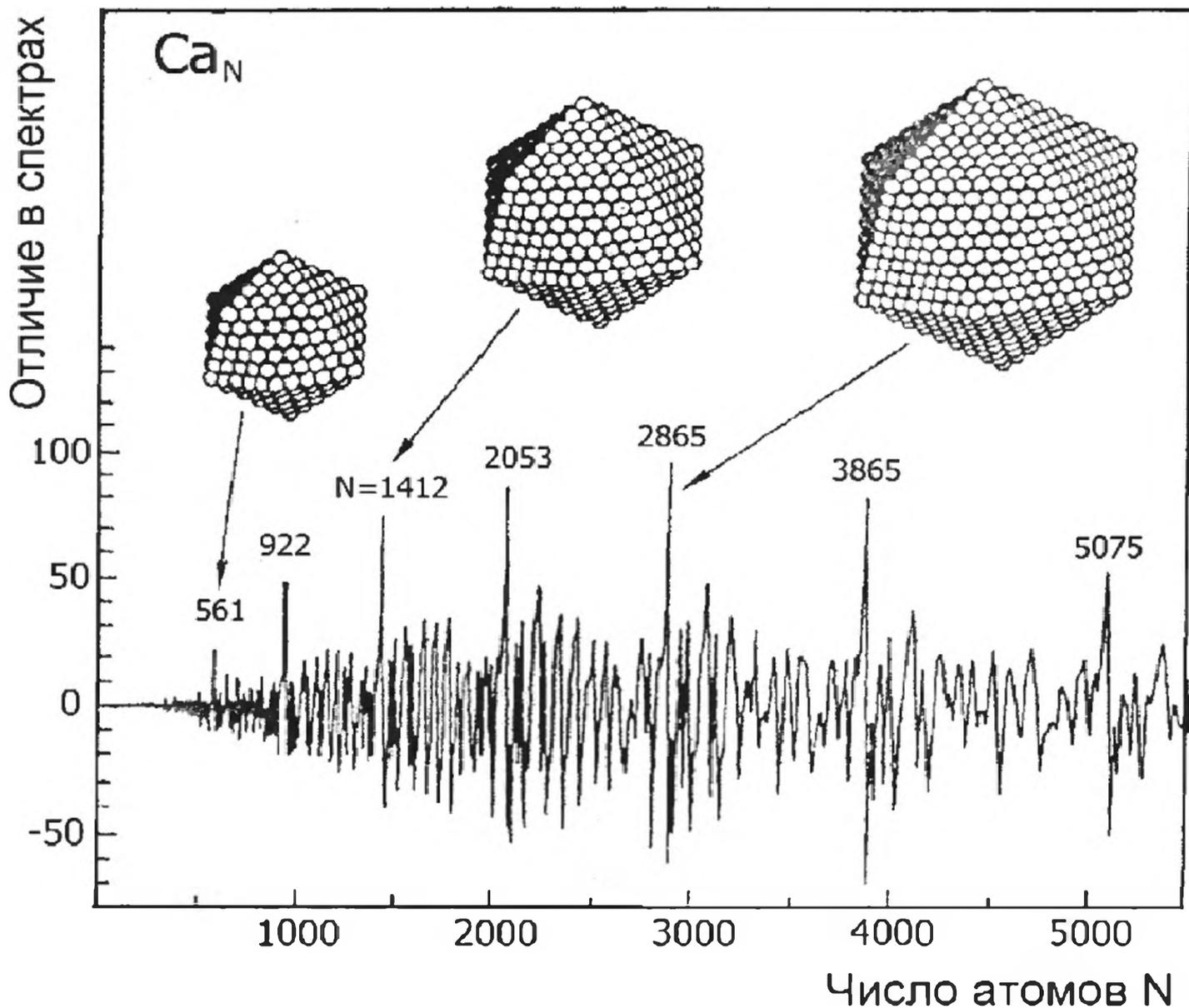


Рис. 5.5. Масс-спектры  $Ca_n$  и их теоретическая интерпретация

Обратимся к эксперименту. На рис. 5.4 приведены масс-спектры кластеров и НЧ натрия  $Na_n$ , измеренные методом сверхзвуковой волны струйного типа [23]. Более интенсивные пики

$$n = 8, 20, 40, 58, 71, 92$$

названы магическими числами [23]. Они рассматриваются в рамках оболочечной структуры валентных электронов Na, движение которых описывается сферическим потенциалом, а также в рамках метода самосогласованного поля и модели желе [24].

На рис. 5.4 показано, что энергетические свойства некоторых максимальных пиков, например, 2p, 1g, 2d, рассчитанные двумя разными методами, отличаются в 2-3 раза. Следовательно, и число атомов в максимумах пиков будет отличаться.

Модель является скорее качественной, а иногда, особенно для большого числа частиц, подгоняемой под определённое “магическое число” для

интерпретации свойств НЧ. Но также несомненно, что все перечисленные выше теоретические модели и эксперимент убеждают, что существуют наиболее стабильные кластеры и НЧ с определённым числом атомов, как и наименее стабильные. Это заставляет использовать ранние модели для небольшого числа атомов как ранний и прогрессивный этап в развитии НЧ.

На рис. 5.5 показаны масс-спектральные данные для НЧ ( $\text{Ca}_n$ ) [25]. Зафиксированы наночастицы с числом атомов:

$$N = 561 \quad 922 \quad 1412 \quad 2053 \quad 2865 \quad 3865 \quad 5075.$$

Автор [25] считает, что более интенсивные пики соответствуют комплекции икосаэдрических слоёв, а менее интенсивные – треугольных, хотя возможна и другая интерпретация.

### *5.6. Подводя итоги анализа рассмотренных моделей...*

Отметим возникающие проблемы.

- Прежде всего, свойства металлических НЧ  $A_n$  и  $L_n$  не изучались. Экспериментальная и теоретическая база в области изучения металлических НЧ в сериях s-, p-, d-элементов были рассмотрены нами с тем, чтобы иметь исходную основу для прогнозирования свойств НЧ 4f и 5f элементов.
- Изучение НЧ s-, p-, d-элементов показало, что основная проблема заключается в том, что квантование оболочек в НЧ, состоящих из большого числа атомов, выполняется на качественном уровне (табл. 5.3).
- Одной из причин качественного уровня является одноэлектронное приближение.

В табл. 5.3 суммируются ранние [26-31] экспериментальные и теоретические результаты заполнения оболочек атомами и магические числа. В рамках оболочечной модели в одноэлектронном приближении рассмотрены НЧ щелочных и благородных металлов.

Хотя у разных авторов разные магические числа и очевидны несоответствия в числе частиц в одних и тех же оболочках, наблюдается некоторый порядок в заполнении оболочек подобно тому, как заполняются молекулярные орбиты электронами в молекулах углеводородов, когда они рассчитываются в рамках простой модели, например, методом Хюккеля.

Следовательно, все эти магические числа передают качественную, но полезную картину увеличения числа атомов с увеличением размера НЧ. Можно предположить, что увеличение числа атомов в поверхностных слоях соответствует увеличению расстояний между ними, уменьшению энергии связей М-М, нарушению симметрии, искажениям и т.д. Наконец, надо

Магические числа в оболочках и наночастиц щелочных и благородных металлов [26-31]

	Эксперимент	Эксперимент	Эксперимент	Эксперимент	Теория	Теория
n	Ag	Au	Cs	Na		
0	2	2	2	2	2	2
1	8	8	8	8	8	8
2	20	20	18/20	20	20	18/20
3	34	34	34/40	40	40	34/40
4	58	58	58	58	58	58
5	92		92	92	92	92
6	138		138	138	138	138
7	198(2)		198(2)	196	198	186/196
8	263(5)		263(5)	260(4)	254/268	254
9	341(5)		341(5)	343(4)	338	338
10	443(5)		443(5)	440(2)	440	440
11	557(5)		557(5)	558(8)	562	556
12	700(15)		700(15)		694	676
13	840(5)		840(5)		832	832
14	1040(15)		1040(15)		1012	
Л-ра	[26]	[26]	[27, 28]	[29]	[30]	[31]

учитывать и роль защитной оболочки для НЧ, которая модифицирует поверхностные слои НЧ.

Число атомов на поверхности и в объёмных оболочках рассчитывается по формулам:

$$N_{об} = 1/3 [10 n^3 - 15 n^2 + 11 n - 3]$$

$$N_{пов} = 10 n^2 - 20 n + 12$$

В результате в масс-спектроскопических экспериментах даже в простейшем случае одновалентного натрия для  $Na_n$  (рис. 5.4) интерпретация спектров неоднозначна, т.к. пики по интенсивности отличаются незначительно. Например, пики для  $n = 30$  и  $40$  близки по интенсивности, поэтому уже для 3-й оболочки число частиц в оболочке меняется от 34 до 40 для всех НЧ (Na, Cs, Ag, Au), перечисленных в табл. 5.3. Более того, интенсивность пиков для НЧ от  $n = 40$  до 60, как видно на рис. 5.4, практически одинакова, но интерпретируется соответственно магическому числу с  $n = 58$ .

Для изучения свойств НЧ атомов, имеющих в валентных оболочках от 2 до 14 электронов (d-, f-элементы) более перспективно многоэлектронное приближение. Однако одноэлектронное приближение является полезным качественным подходом при интерпретации свойств НЧ. Такой подход по-

казывает, что существуют оболочки в НЧ, но чтобы определить, каковы размерные свойства оболочек и каким числом атомов они заполняются, необходимо разрабатывать дополнительные критерии, основанные на электронном строении атомов.

## Литература

1. *Faraday M.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1857. V. 147. P. 145
2. *Mie G.* // Ann. Phys. 1908. V. 25. P. 377
3. *Ionova G. V., Ionova I.S., Mikhalko V. K., Tsivadze A. Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 2064
4. *Ghosh S. K., Pal T.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4797.
5. *Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 2834.
6. *Magdassi S., Ben-Moshe M., Berenstein L., Zaban A.* // Chemistry of Materials. 2003. V. 15. P. 2208.
7. *Brooks M.S.S., Johansson B., Sriver H.L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. / Ed. by Freeman A. J., Lander G. H. North-Holland: Elsevier Sciences Publishers, 1984. V.1. P. 154
8. *Fournier J., Manes L.* // Structure and Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1985.V. 59/60. P. 1
9. *Ионова Г. В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66.
10. *Ionova G. V., Krupa J. C., Guillaumont R., Gerard I.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 678.
11. *Ionova G. V., Ionov S., Rabbe C. et al.* // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 491.
12. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Circular 467. US National Bureau of Standards, 1952.V.1-2.
13. *Пригожин И.* // От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М: Наука, 1985.
14. *Хакен Г.* // Синергетика. М.: Мир, 1980.
15. *Echt O. K., Rechnagel E.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 17. P. 1129.
16. *Wang G. H.* // Chemistry of Nanomolecular Systems / Ed. by Nakamura T. et al. Springer-Verlag. 2003.
17. *Wang G.H., Liu F.Q.* // Z. Phys. 1997. V. D40. P. 546.
18. *Friedel J.* // Annales de Physique (France). 1976. V. 1. P. 257.
19. *Buttet J., Chatelain A.* // Book of Abstracts. 9th Intern. Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters. 1998. Lausanne. Switzerland.
20. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
21. *Zhang H.Q., Han M., Wang Q., Wang G. H.* // Surface Rev. Lett. 1996. V. 3. P. 1195.
22. *Wang G. H.* // Journal of Science and Technology. 1994. V. 10. P. 9.
23. *Knight W.D., Clemenger K., de Heer W. A., Saunders W. A., Chou M. Y., Cohen M. L.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2141.

24. *Clemenger K.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 1359.
25. *Martin P.* // *Physics Report.* 1996. V. 173. P. 199.
26. *Katakuse I., Ichihara T., Fujita Y., Matsuo T., Sakurai T., Matsuda H.* // *J. Mass Spectrum Ion Process.* 1985. V. 67. P. 229.
27. *Bergmann T., Martin T. P., Shaber H.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 347.
28. *Gijhlich H., Lange T., Bergmann T., Martin T. P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 748.
29. *Bjornholm S.* // *Contemporary Phys.* 1990. V. 31. P. 309.
30. *Nishioka H., Hansen K., Mottelson B. R.* // *Phys. Rev.* 1990. V. B42. P. 9377.
31. *Brack M., Genzken O., Hansen K.* // *Z. Phys.* 1991. V. D19. P. 51.

# ГЛАВА 6.

## СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 6.1. Радиохимические свойства актинидов

Синтез актинидных металлов и наночастиц зависит от радиационной опасности, связанной с использованием изотопов с соответствующим временем полураспада. В табл. 6.1 приводятся изотопы актинидов, их период полураспада и доступность.

Как видно из табл. 6.1, за исключением U и Th, доступное количество актинидов для химических экспериментов ограничено. Элементы первой половины серии доступны в шкале граммы – килограммы, а Np, Pu, Am, Cm – для лабораторных исследований.

Учитывая ограниченную доступность актинидов, становится очевидным, что многие актиниды образуют наноразмерные системы, что важно для нанохимических исследований. Наконец, загрязнение окружающей среды радиоактивными наночастицами представляет важный раздел нанохимии актинидов.

Таблица 6.1.

Свойства основных изотопов актинидов

Ядра	Период полураспада (годы)	Доступность
$^{237}\text{Ac}$	$2.2 \times 10^1$	миллиграммы
$^{232}\text{Th}$	$1.4 \times 10^{10}$	тонны
$^{231}\text{Pa}$	$3.2 \times 10^4$	граммы
$^{235}\text{U}$	$7.1 \times 10^8$	тонны
$^{238}\text{U}$	$4.5 \times 10^9$	тонны
$^{237}\text{Np}$	$2.1 \times 10^6$	граммы - килограммы
$^{239}\text{Pu}$	$2.4 \times 10^4$	граммы - килограммы
$^{242}\text{Pu}$	$3.9 \times 10^5$	граммы
$^{241}\text{Am}$	$4.3 \times 10^2$	граммы - килограммы
$^{243}\text{Am}$	$7.4 \times 10^3$	граммы
$^{244}\text{Cm}$	$1.8 \times 10^1$	граммы
$^{248}\text{Cm}$	$3.6 \times 10^5$	миллиграммы
$^{249}\text{Bk}$	$0.9 \times 10$	миллиграммы
$^{249}\text{Cf}$	$3.5 \times 10^2$	миллиграммы
$^{252}\text{Cf}$	$2.6 \times 10$	миллиграммы - граммы
$^{253}\text{Es}$	$5.5 \times 10^{-2}$	микрограммы

## 6.2. Электронные конфигурации атомов и ионов актинидов

Анализ свойств НЧ лантанидов и актинидов должен начинаться с анализа электронной структуры атомов, подобия и разницы в атомных и металлических свойствах как актинидов, так и лантанидов. Такой подход позволяет сделать шаг вперёд и проанализировать разницу в размерных свойствах НЧ An и Ln. Здесь рассматриваются экспериментальные данные, а если они отсутствуют, то теоретические расчёты свойств атомов актинидов, которые могут быть использованы для прогнозирования свойств актинидных металлических НЧ. В изучении электронной структуры свободных атомов и ионов спектроскопии принадлежит важная роль [1-4]. Спектроскопия актинидов, их соединений и металлов активно развивалась, начиная с середины прошлого столетия.

Среди многих элементов Периодической системы Менделеева актиниды, особенно лёгкие актиниды, характеризуются необычной способностью к формированию большого числа электронных конфигураций, которые могут участвовать в образовании химических связей [1-5]. Для всех элементов с двумя или более валентными электронами, один электрон в несвязывающей паре  $7s^2$  возбуждается на  $7p$ - и  $6d$ -АО для образования химической связи.

Все нейтральные атомы от Ra до Lr имеют в основном состоянии несвязывающую электронную пару  $7s^2$ , которая вносит вклад в образование металлов, соединений и формирование НЧ. Энергии возбуждения  $\Delta E$  для нижайших уровней каждой электронной конфигурации определяют энергетическую стабильность НЧ. При увеличивающейся энергии  $\Delta E$  в свойства НЧ начинают вносить свой вклад и  $7p$ -АО.

При сравнении лантанидной и актинидной серий сопоставим участие  $4f$ - и  $5f$ -АО в формирование НЧ. В лантанидной серии  $4f$ -электроны более локализованы по сравнению с  $5f$ -электронами, и они не вносят существенный вклад в образование НЧ за исключением Ce и Pr. Для этих элементов использование  $4f$ -электронов при формировании НЧ осуществляется в условиях, когда расстояние между атомами небольшое и атомы существенно сжаты [3, 4].

Актинидные  $5f$ -АО более диффузны и их энергии выше энергии  $4f$ -АО лантанидов. При увеличении заряда ядра вдоль  $4f$ -серии АО сжимаются, а соответствующее понижение энергии приводит к изменению электронной конфигурации от  $4f^{n-3}5d6s^2$  для лантана и церия к  $4f^{n-2}6s^2$  для празеодима и далее к европию ( $n$  - число валентных электронов). В случае актинидов  $5f$ -электроны появляются у Pa с электронной конфигурацией  $5f^{n-3}6d7s^2$ , и такая конфигурация не изменяется к  $5f^{n-2}7s^2$  вплоть до Pu. Эту разницу Бреввер [5] рассматривает как фундаментальную в свойствах актинидов и интерпретирует как проявление существенной разницы между лантанидами и актинидами. Что касается энергий возбуждения [1-4], величины  $\Delta E$  для

лантанидов и актинидов с одинаковым числом внешних электронов  $n_e$  существенно отличаются.

### 6.3. От атомов и металлов к радиоактивным наночастицам

В физике твердого тела три свойства металлов рассматриваются как принципиально важные при формировании свойств НЧ [6, 7]: (а) энергия когезии  $E_k$ ; (б) равновесные атомные объемы  $V_{at}$ , зависящие от радиусов Вигнера-Зейтца  $R_{ws}$ ; (с) сжимаемость или ее обратная величина объёмный модуль  $V_m$ . А среди атомных свойств – энергии возбуждения атомов  $\Delta E$  вплоть до ионизационного предела. Очевидно, что сжимаемость в сочетании с атомным объёмом формируют свойства радиоактивных НЧ.

Одной из ранних теоретических моделей, характеризующих твёрдое тело, является модель “желе”. В рамках этой модели величины  $V_{at}$  соответствуют сфере Вигнера-Зейтца  $V_{ws}$  [7, 8]:

$$V_{at} = V_{ws} = (3/4) \pi R_{ws}^3$$

$$R_{ws}^3 = (9/4) \pi \lambda_F^3 v$$

где  $\lambda_F$  – длина волны Ферми свободных электронов,  $v$  – валентность атома, которая зависит от электронной конфигурации атома и числа электронов в валентной оболочке. Здесь будет проанализирована зависимость свойств

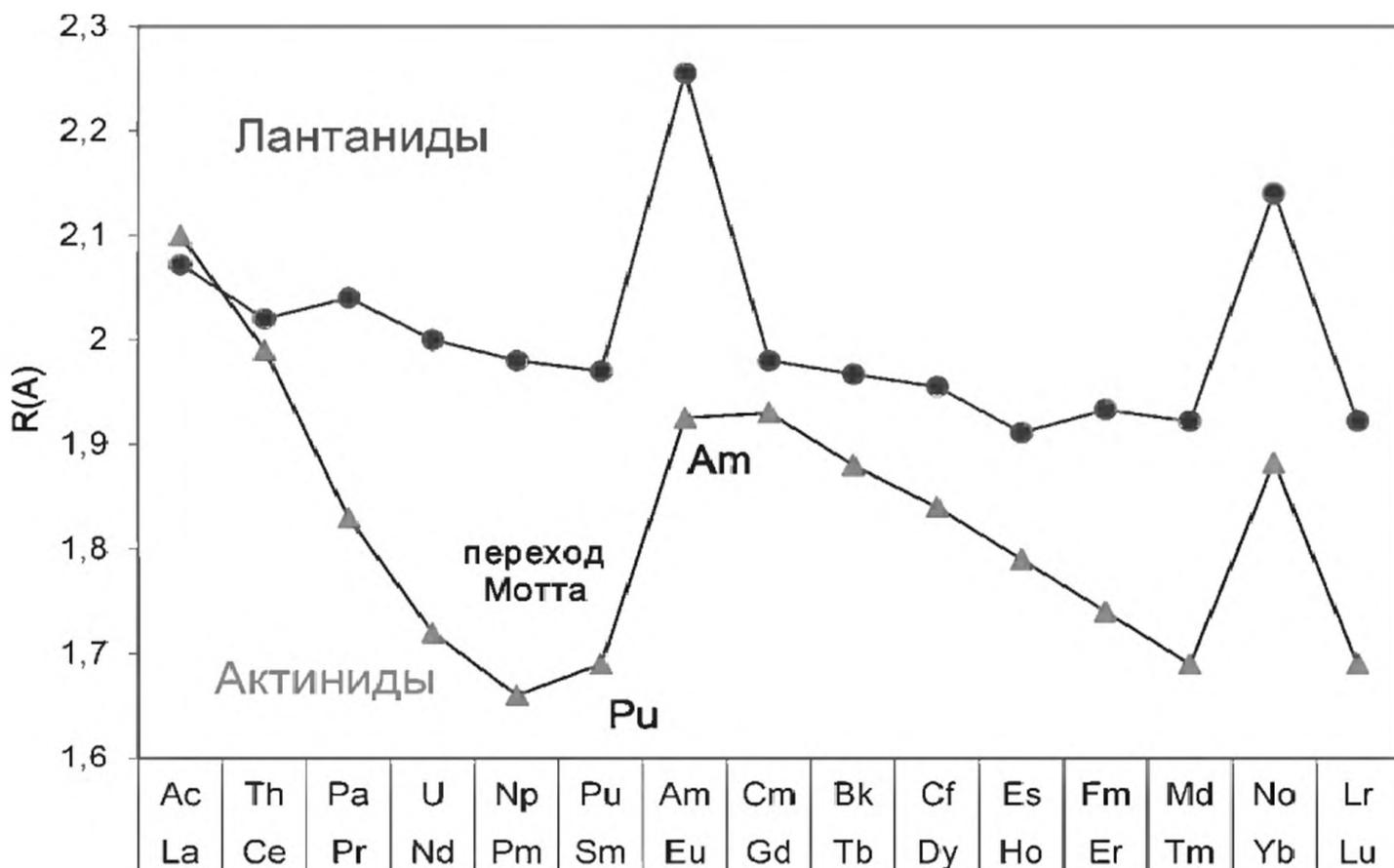


Рис. 6.1. Тенденция в изменении радиусов Вигнера-Зейтца в сериях лантанидов и актинидов

НЧ от  $E_k$ ,  $R_{\text{вс}}$ , объёмных модулей  $V_m$  (Ln) и  $V_m$  (An), а также атомных объёмов  $V_{\text{An}}$  и  $V_{\text{Ln}}$  [6-9]. Радиусы Вигнера-Зейтца для лантанидов и актинидов сопоставляются на рис. 6.1.

В случае актинидов величины  $E_k$  меняются линейно в зависимости от числа 5f-, 6d-, 7s-электронов  $n_e$  в последовательности

Th ( $n_e=4$ ) Pa (5) U (6) Np (7) Pu (8) Am (9) Cm (10) Bk (11) Cf (12)  
в электронных конфигурациях основного состояния

Th ( $f^0s^2$ ), Pa ( $f^0d^2s^2$ ), U ( $f^3ds^2$ ), Np ( $f^5s^2$ ), Pu ( $f^5ds^2$ ), Am ( $f^7s^2$ ), Cm ( $f^7ds^2$ ),  
Bk ( $f^9s^2$ ), Cf ( $f^9ds^2$ )

соответственно уравнению

$$E_k(\text{An}) = -12.925 n_e + 156.24, R^2 = 0.967.$$

Для лантанидов подобная тенденция наблюдается в зависимости от числа 4f-, 5d-, 6s-электронов  $n_e$  только в первой половине серии от La ( $n_e = 3$ ) до Eu ( $n_e = 9$ )

$$E_k(\text{Ln}) = -12.925 n_e + 156.24, R = 0.991$$

La ( $dsp$ ), Ce ( $f^0ds^2$ ), Pr ( $f^3s^2$ ), Nd ( $f^3ds^2$ ), Pm ( $f^5s^2$ ), Sm ( $f^6sp$ ), Eu ( $f^7s^2$ )

тогда как у актинидов подобная тенденция наблюдается вплоть до Cf ( $n_e=12$ ).

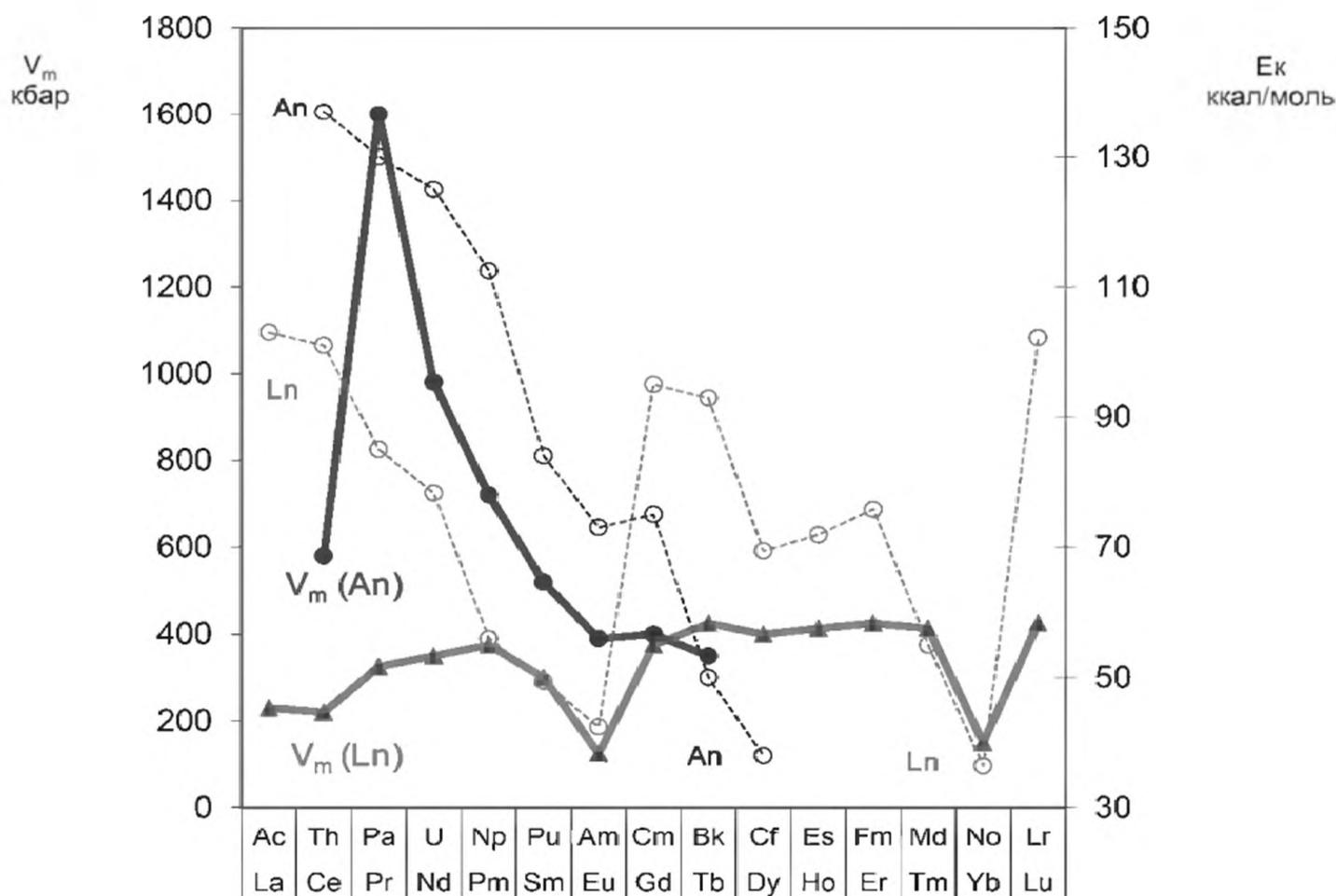


Рис. 6.2. Сопоставление атомных и металлических свойств в НЧ лантанидов и актинидов: атомные свойства – энергия когезии и металлические – объёмные модули  $V_m$

Во второй половине лантанидной серии изменение  $E_k(Ln)$  с увеличением порядкового номера нерегулярное:

$$Gd \cong Tb > Dy \cong Ho < Er > Tm > Yb < Lu$$

Объёмные модули, которые рассматриваются как свойства металлов, от Pa до Bk следуют степенной зависимости

$$V_m(An) = 33221 n_e^{-1.952}, R = 0.981.$$

Торий в определённой степени проявляет свойства элементов d-серий и поэтому не включается в корреляции. Энергия когезии – атомное свойство, а объёмные модули определяют металлические свойства.

Как видно из рис. 6.2, тенденции в изменении объёмных модулей лантанидов  $V_m(Ln)$  и актинидов  $V_m(An)$  вдоль серии, определяющие их металлические свойства, отличаются. Если исключить Eu и Yb – атомы с наполовину и полностью заполненными оболочками



т. е. с экстремально высокой и низкой спиновыми структурами, зависимость  $V_m(Ln)_n$  от  $n_e$  степенная с невысоким коэффициентом корреляции

$$V_m(Ln) = 157.89 n_e^{0.3743}, R = 0.90$$

Поскольку энергия когезии и атомные объёмы рассматриваются как атомные свойства [7], а объёмные модули – как свойства металлические, целесообразно сопоставить проявление этих свойств вдоль лантанидной и актинидной серий. На рис. 6.3 сопоставляются атомные объёмы и объём-

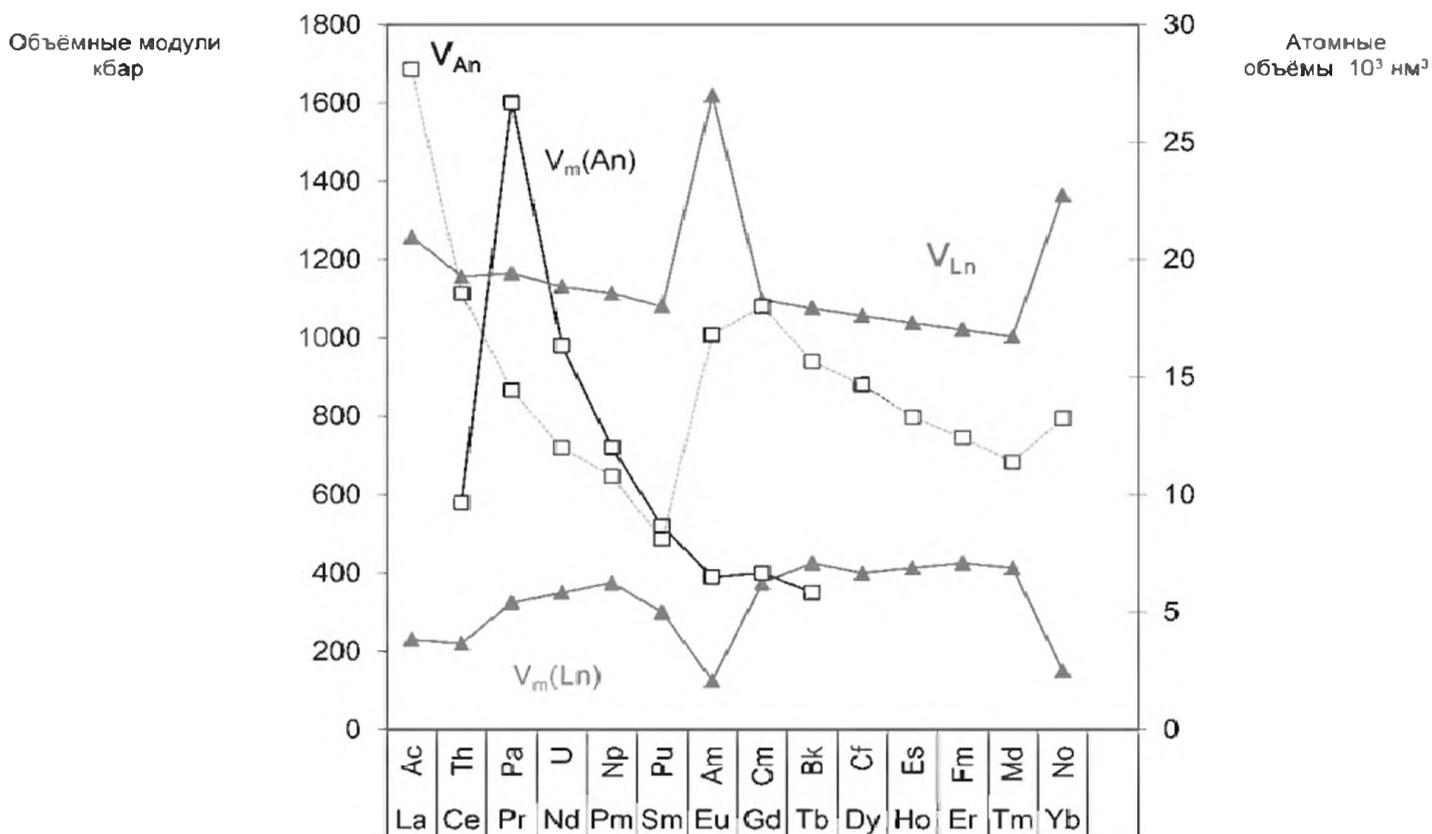


Рис. 6.3. Сопоставление атомных и металлических свойств в НЧ лантанидов и актинидов: атомные свойства – атомные объёмы и металлические – объёмные модули  $V_m$

ные модули. Близкая к линейной зависимость атомных объёмов лантанидов  $V_{Ln}$  вдоль серии, если исключить Eu ( $f^7s^2$ ), Yb ( $f^{14}s^2$ ) и Lu ( $f^{14}ds^2$ ), т.е. 3 элемента из 15, резко контрастирует со сложной зависимостью  $V_{An}$  вдоль актинидной серии. Тенденция в изменении объёмных модулей для них также отличается.

Таким образом, проявление атомных и металлических свойств в НЧ актинидов и лантанидов специфично. Зонное поведение 5f-электронов наблюдается вплоть до Pu, атомные объёмы уменьшаются к Pu, а затем увеличиваются к Am.

#### *6.4. Валентность актинидов и актинидное сжатие*

В противоположность лантанидам, актиниды в начале серии проявляют валентность  $v$  от 3 до 7 [10]. Во второй половине серии после Cm снова проявляется валентность  $v=3$ . Таким образом, актиниды во второй половине серии проявляют аналогию с лантанидами. Это позволило называть актиниды до Cm “лёгкими актинидами“, а после Cm – “тяжёлыми“ [7]. Более того, отмечалось подобие в проявлении валентности лёгких актинидов с элементами 3d-, 4d-, 5d-серий. Известно, что энергия когезии металлов зависит от числа электронов, заполняющих зону проводимости. Волновые функции таких проводящих электронов являются функциями Блоха и их амплитуды модулируются плоскими волнами. Отметим, что хотя такие волновые функции являются комбинацией электронных волновых функций изолированных атомов, это лишь некоторое подобие атомных орбиталей. Хотя электроны проводимости – внешние или валентные электроны атомов, но в металлах, в отличие от атомов и их соединений, рассмотрение электронов как  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , т.е. с соответствующими квантовыми числами, не имеет смысла. Это “свободные электроны“. В простейшем случае [7] металл может рассматриваться как слой ионов, объединённый вместе проводящими квазисвободными электронами. В этом случае металлическая валентность рассматривается как заряд ионного остова, когда остов лишается валентных электронов (остов оголён), или как вклад внешних электронов, когда каждый атом отдаёт внешние электроны в “море“ проводящих электронов [7].

Потеря валентных электронов напоминает реакции окисления при рассмотрении химических связей в соединениях. Следовательно, формально металлическая валентность может совпадать с одной из степеней окисления, вероятно, наиболее стабильной.

Как уже отмечалось выше, радиусы Вигнера-Зейтца являются фундаментальным свойством атомов и металлов. На рис. 6.1 показана принципиальная разница между валентными “возможностями“ лантанидов и актинидов. Радиусы  $R_{ws}$  для лантанидов и актинидов от Ac до Cf даны в [7], для Es, Fm, Md, No и Lr оценены в этой работе.

Один из основоположников теоретической химии актинидов Захариазен [11-12] представил квантово-химическое объяснение изменения  $R_{ws}$  вдоль актинидной серии. Идея основывается на подобии  $f$  и  $d$  элементов, с одной стороны, а с другой состоит в том, что в металлах существуют несвязывающие  $5f$ -электроны, подобно несвязывающим  $d$ -электронам в  $d$ -сериях. В этом плане сопоставление металлических свойств актинидов и элементов  $d$ -серий вполне закономерно. Используя эту идею, Захариазен предсказал существование неизвестных ещё тогда дальних актинидов. Металлы  $5f$ -серий были названы им “торидами”, что подразумевает, с одной стороны, некоторую аналогию Th с Hf, Zr и Ti, имеющими конфигурации  $d^2s^2$ , а с другой стороны – постепенное заполнение  $5f$ -оболочек электронами.

Его теория представляет металлические связи как типичные связи в  $6d$ -серии. Была высказана идея, что именно заполнение оболочек  $5f$ -электронами приводит к “актинидному сжатию”. Следующим шагом в развитии идеи об актинидном сжатии была его количественная оценка.

На основе теории Захариазена [11, 12] в [13] была изображена координатная сетка (рис. 6.4), в которой соответственно изменению металлических радиусов вдоль актинидной серии показана тенденция изменения актинид-

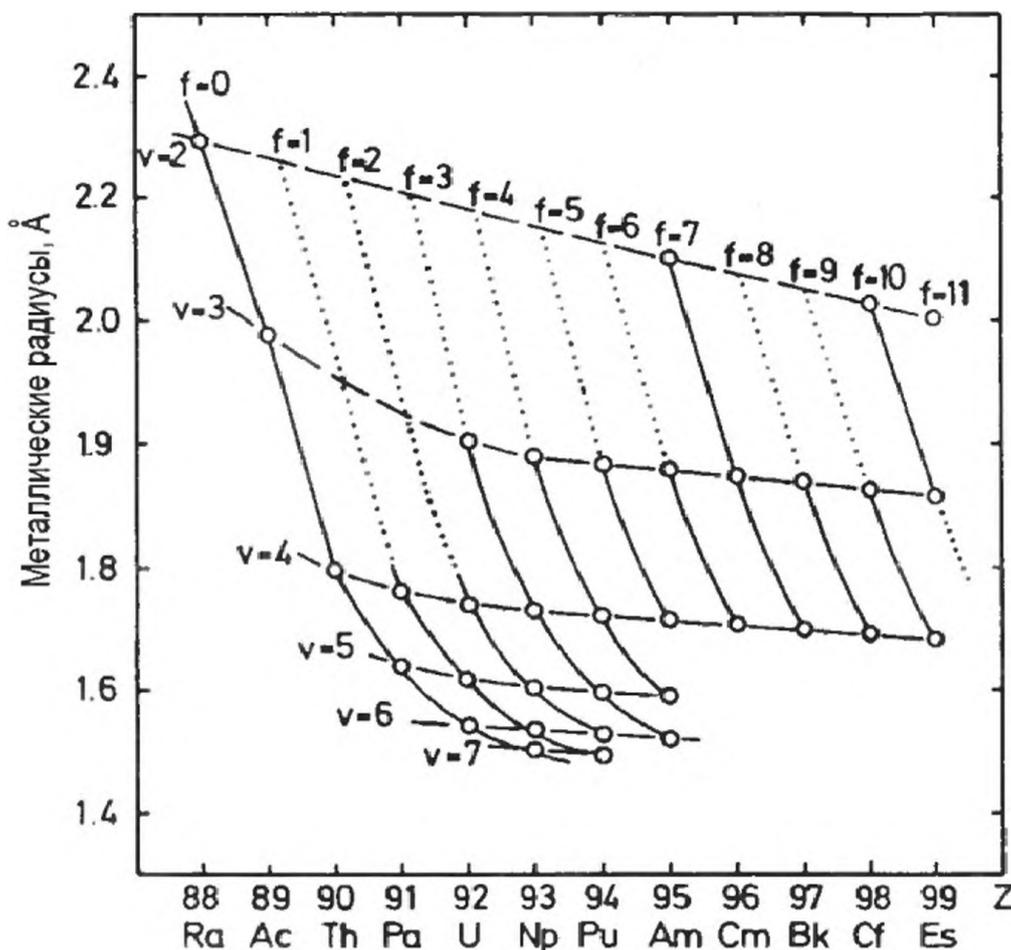


Рис. 6.4. Координатная сетка актинидов [11-13].

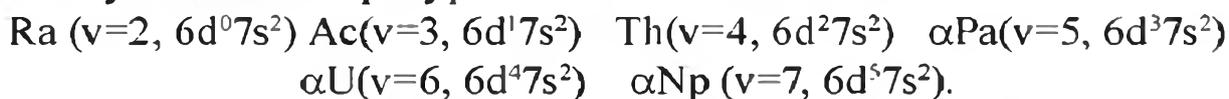
Зависимость валентности актинидов от металлических радиусов и числа  $5f$ -электронов.

	Пустые оболочки	Частично заполненные оболочки														Заполненные оболочки	
		Магнитные моменты															
4 f	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
5 f	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
3 d	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
4 d	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
5 d	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						

Связь

Рис. 6.5. Модифицированная Периодическая Таблица [15].  
Локализованное и делокализованное поведение валентных электронов  
в 3d-5d и 4f-5f сериях.

ного сжатия 5f-конфигурации при увеличении числа 5f-электронов на один, но при постоянной металлической валентности, т.е. без изменения числа s, p, d-электронов. Электронные конфигурации находятся в согласии с гипотезой “металлической серии актинидов”, которая подобна 6d-серии, т.е. с соответствующими конфигурациями и валентностью:



Хотя это скорее качественная картина, но она показывает относительную связь между металлическими радиусами и характерными валентностями в соединениях от  $v=2$  для Ra до  $v=7$  для Np, т.е. связь металлических и атомных свойств.

Как некоторое дальнейшее развитие идей Захариазена [11-12], Смит и Кметко [14] предложили новую Таблицу (“Nearly Periodic Table of Transition elements”), которая цитируется в литературе [15]. Суть этой новой Таблицы состоит в том, что актиниды занимают промежуточное положение между 4f- и 3d-сериями, как показано на рис. 6.5, но отличаются от лантанидов.

Эта идея – некоторое подобие f- и d-элементов – развивалась и раньше Захариазеном [11, 12] в несколько ином плане – подобии ранних актинидов с 3d-, 4d-, 5d-элементами, а не только с 3d. В пользу такой аргументации Захариазена можно отметить близость радиусов Вигнера-Зейтца актинидов к радиусам 4d- и 5d-элементов (рис. 6.6), но существенную разницу с 3d-элементами.

На рис. 6.5 показано соотношение между процессами локализации в лантанидах, актинидах и элементах 3d-, 4d-серий, а также тенденция в изменении валентности вдоль серий. Такая модификация Периодической таблицы Д.И. Менделеева не отражает свойств металлических НЧ в 5d-серии. В частности, заполненные оболочки  $d^{10}$  для Cu, Ag, Au подразумевают участие только валентных электронов 4s(Cu), 5s(Ag), 6s(Au) в формировании металлической связи, что находится в противоречии со свойствами их наночастиц, атомными спектрами и плазменными свойствами [16-29].

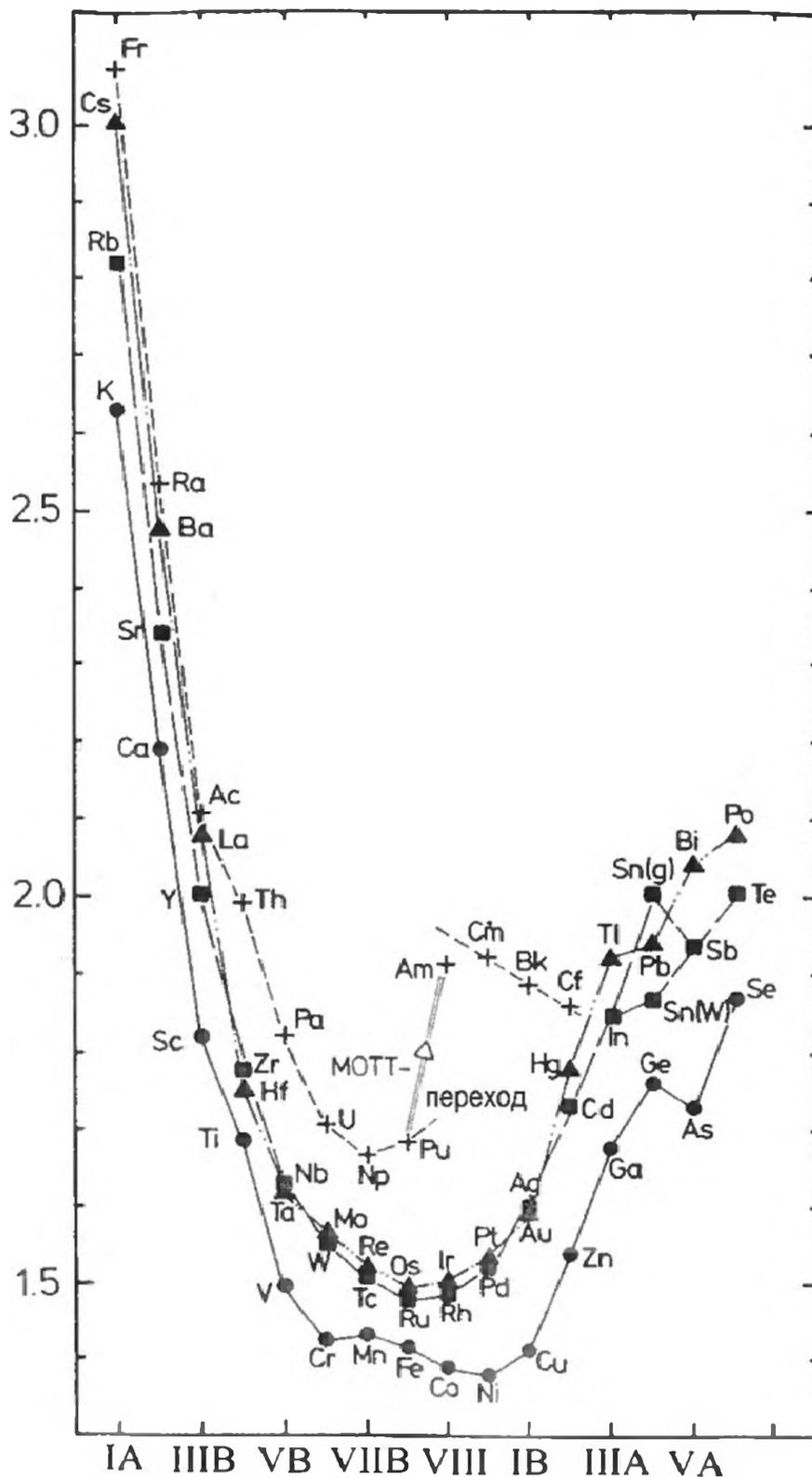


Рис. 6.6. Сопоставление радиусов Вигнера-Зейтца в s-, p-, d-, f-сериях.

Особое внимание привлекают наночастицы золота, с изучения которых [16, 17] начиналась новая наука – нанохимия. Затем свойства наночастиц Au сопоставлялись со свойствами НЧ Ag и Cu [27-29]. В рамках многоэлектронного приближения с учетом валентных 5d, 6s и 6p электронов изучено влияние электронной структуры атома Au в основном и возбужденном состояниях на энергию плазмонов  $E_{pl}$  в наночастицах [27]. Установлено, что релятивистские эффекты приводят к расщеплению  $E_{pl}$  в видимой и ультрафиолетовой области спектра, предсказаны величины расщепления. Формирование низкоэнергетических плазмонов  $E_{pl} = 1.14, 2.7, 6.4$  эВ обусловлено участием конфигураций  $5d^9 6s^2 ({}^2D_{5/2})$ ,  $5d^9 6s^2 ({}^2D_{3/2})$  и  $5d^9 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  атома Au в возбужденном состоянии. Объемные плазменные переходы  $E_{pl} = 25.4$  эВ отнесены к смешанной степени окисления ионов Au в ядре наночастиц.

Таким образом, было показано, что:

- свойства НЧ Au формируют не только валентные 6s-, но также 5d- и 6p-электроны [28], а свойства НЧ Ag и Cu соответственно 4d- и 5p- [28], 3d- и 4p-электроны [29];
- ядро металлических НЧ золота формируется за счёт смешанной степени окисления.

Поскольку свойства радиоактивных НЧ не изучались, установленные свойства НЧ некоторых переходных d-элементов могут служить основой для предсказания свойств лантанидов и актинидов.

На рис. 6.6 чётко прослеживается разница в величинах  $R_{ws}$  для атомов 3d, 4d и 5d серий относительно 5f, переход Мотта-Хаббарда из делокализованного состояния электронов в локализованное в зависимости от  $R_{ws}$ , разница в величинах  $R_{ws}$  для Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и соответствующих 4d и 5d-элементов и близкие значения радиусов Nb-Ta, Mo-W...Ag-Au. Все эти закономерности, которые можно назвать размерными, проявляются в свойствах НЧ.

### 6.5. Структурированные наночастицы актинидов

Обсуждаемые выше магические числа, называемые “структурными”, поскольку они получаются при минимизации объёма и максимизации плотности НЧ с формой, близкой к сферической и в плотноупакованной структуре, характерны для объёмных тел. Отмечается, что “они не имеют никакого отношения к электронной структуре атомов” [30]. Это чисто геометрическое рассмотрение максимально плотной упаковки шарообразных структур. Такая модель нашла применение для прогнозирования свойств НЧ многих металлов и газов, которые кристаллизуются в плотноупакованные решётки - гранецентрированные кубические (г.ц.к.) или гексагональные плотные упаковки (г.п.у.):

Ne, Ar, Kr, Xe; Al (г.ц.к.)

d-серия : Au, Ag, Cu, Ru, Rh, Pt, Co; (г.ц.к.)

Y, Mg, Nd, Zn, Ru, Os, Re. (г.п.у.)

Мы применили эту модель для актинидов, поскольку в актинидной серии из изученных 11 кристаллических структур от Ac до Es в решётке г.ц.к. кристаллизуются Ac, Pa, Am, Cm, Bk, Cf и Es, а в решётке г.п.у. – Cm. Только уран и плутоний не кристаллизуются в этих структурах, хотя для плутония в аллотропной модификации 4δ с координационным числом 12, ближайшим расстоянием  $R_{Pu-Pu} = 3.279 \text{ \AA}$  в области температур 592-724 К и давлении  $10^5 \text{ Па}$  обнаружена г.ц.к. фаза [31].

### *6.5.1. Фазовые переходы в актинидных металлах как индикаторы участия 5f электронов в металлической связи*

Актинидные металлы от Th до Es – Th [32, 33], Pa [34], Np [35], Pu [36], Am [37-39], Cm [40], Bk и Cf [41], Es [42] – изучались при давлении  $P$  в широком температурном интервале  $T$ , начиная от комнатной температуры (RT) [32-43]. Их свойства были проанализированы в [42]. Была изучена температурная зависимость фазовых переходов в актинидных металлах при стандартном давлении (рис. 6.8), а также при комнатной температуре в зависимости от давления (рис. 6.7). Стрелками показаны наивысшие или наинизшие  $P$  и  $T$ , при которых проводился эксперимент.

Лёгкие актиниды до Pu с уплотнёнными при комнатной температуре аллотропными формами остаются стабильными вплоть до высоких давлений: 68 ГПа – Th; 53 ГПа – Pa; 21 ГПа – Pu;  $\alpha$ -U стабилен вплоть до 50 ГПа. Существует широкий класс кристаллографических структур актинидов:

г.ц.к. - гранецентрированная кубическая (в западной литературе её называют также с.с.р., cubic close packed, т.е. кубической плотноупакованной); моноклинная; орторомбическая; тетрагональная; двойная гексагональная плотноупакованная; объёмноцентрированная плотноупакованная; гексагональная плотноупакованная; искажённая г.ц.к. Существование этих фаз зависит от определённого интервала температуры и давления. Следовательно, при образовании металлических НЧ в ядерной технологии, в реакторах, при переработке ядерного топлива, в окружающей среде и т.д. существуют как фазы с фиксированной структурой, так и большая вероятность образования бифазных и других разнообразных смешанных структур. Ниже рассматривается зависимость кристаллографических структур и структурных переходов от давления и температуры для разных аллотропных модификаций [32-43].

Ac 5f<sup>0</sup>: при комнатной температуре гранецентрированная кубическая.

Th 5f<sup>0</sup>: Th(I)  $T=50 \div 1673 \text{ К}$ ,  $P=10^5 \text{ Па}$ ,  $\leq 68 \text{ ГПа}$  (RT) – г.ц.к.; Th(II) -  $T > 1673 \text{ К}$  объёмноцентрированная кубическая.

Pa 5f<sup>1</sup>: Pa(I)  $T=50 \div 1450 \text{ К}$ ,  $P=10^5 \text{ Па}$ ,  $\leq 53 \text{ ГПа}$  (RT) – объёмно-центрированная тетрагональная; Pa(II)  $T > 1450 \text{ К}$  – о.ц.к.; Pa(III)  $T = RT$ , метастабильная.

U 5f<sup>2</sup>: установлено, что в интервале от 50 до 71 ГПа существуют разнообразные структуры с разной симметрией, пространственной группой, числом атомов в единичной ячейке и свойствами.

U(I) ( $\alpha$ )  $T=43\div 935$  К,  $P=10^5$  Па,  $P \leq 50$  ГПа (RT) - орторомбическая;

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ :  $T=4-43$  К,  $P=10^5$  Па подобная  $\alpha$ - U

U(II) ( $\beta$ )  $T=935\div 1045$  К,  $P=10^5$  Па;  $T=1020-1070$  К,  $P=2$  ГПа - тетрагональная

U(III) ( $\gamma$ )  $T=1045\div 1400$  К,  $P=10^5$  Па;  $T=1090\div 1420$  К,  $P=7.5$  ГПа – о.ц.к.

**Np  $5f^3$** : используя пьезометрическую технологию, нептуний был изучен при давлении до 3.5 ГПа и установлены те же кристаллографические структуры, что и для урана, но при других давлениях и температурах:

Np(I)( $\alpha$ )  $T=RT\div 533$  К,  $P=10^5$  Па;  $T=RT\div 680$  К,  $P=7.5$  ГПа - орторомбическая;

Np(II)( $\beta$ )  $T=533\div 810$  К;  $P=10^5$  Па;  $T=680\div 1020$  К;  $P=4$  ГПа - тетрагональная;

Np(III)( $\gamma$ )  $T=850\div 910$  К;  $P=10^5$  Па;  $T=920\div 970$  К;  $P=2$  ГПа; о.ц.к.

**Pu  $5f^5$** : Pu(I) ( $\alpha$ )  $T=77\div 395$  К;  $P=10^5$  Па;  $T=RT\div 673$  К,  $P=12$  ГПа моноклинная;  $<21$  ГПа (RT)

Pu(II) ( $\beta$ )  $T=395\div 479$  К;  $P=10^5$  Па;  $T=673\div 853$  К;  $P=12$  ГПа; моноклинная;

Pu(III) ( $\gamma$ )  $T=479\div 592$  К;  $P=10^5$  Па ;  $T=720\div 790$  К,  $P=2$  ГПа; орторомбическая гранецентрированная;

Pu(IV) ( $\delta$ )  $T=592\div 724$  К;  $P=10^5$  Па гранецентрированная кубическая;

Pu (V) ( $\delta$ )  $T=724\div 749$  К;  $P=10^5$  Па, объёмноцентрированная тетрагональная;

Pu(VI)( $\epsilon$ )  $T=749\div 913$  К;  $P=10^5$  Па;  $T=753\div 850$  К;  $P=1$  ГПа; о.ц.к.

**Am**: америций подвергается трём фазовым переходам под давлением 16 ГПа. Первая структура - г.ц.к., которая не обнаружена под давлением

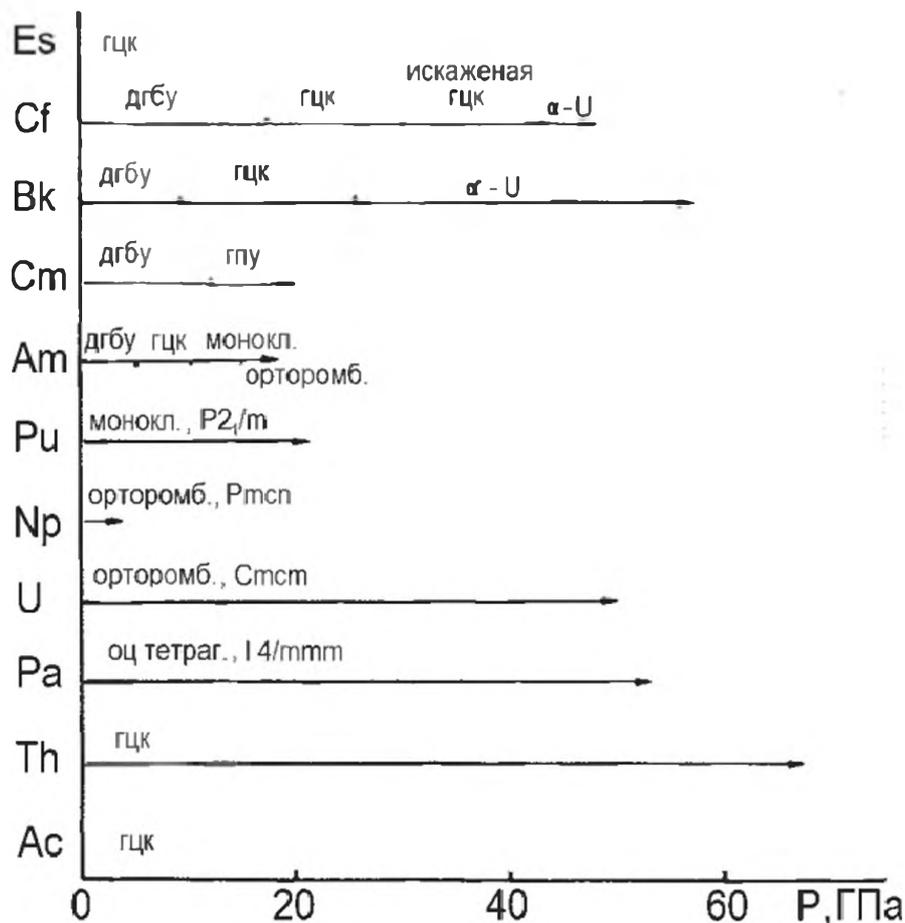


Рис. 6.7. Фазовые переходы в актинидных металлах в зависимости от давления

для более лёгких актинидов. Структурная последовательность фазовых переходов при изменении температуры и нормальном давлении напоминает лантанидные металлы. Однако наблюдаются и низкосимметричные структуры Am(III), Am(IV) выше 10 ГПа. Их появление объясняется участием 5f-электронов в образовании металлических связей под давлением. Разница между Am и U, Np, Pu состоит в том, что в более лёгких металлах 5f-электроны участвуют в образовании металлических связей уже при нормальном давлении, а в случае Am - под большим давлением до  $10^5$  Па.

Как уже отмечалось выше, например, в металлическом уране электронная конфигурация изменяется при высоких давлениях.

**Sm, Вк, Cf:** для Sm гранецентрированная кубическая фаза под давлением не была обнаружена, поэтому *Sm соответственно его структурным свойствам рассматривается как промежуточный элемент между лёгкими и тяжёлыми актинидами.*

Для Вк и Cf наблюдаются одинаковые двойные гексагональные плотноупакованные структуры, как и для Sm. Следует подчеркнуть, что такой переход от двойной г.п.у. к г.ц.к. характерен также для лантанидов. *Подтверждается “лантанидный характер” тяжёлых актинидов.*

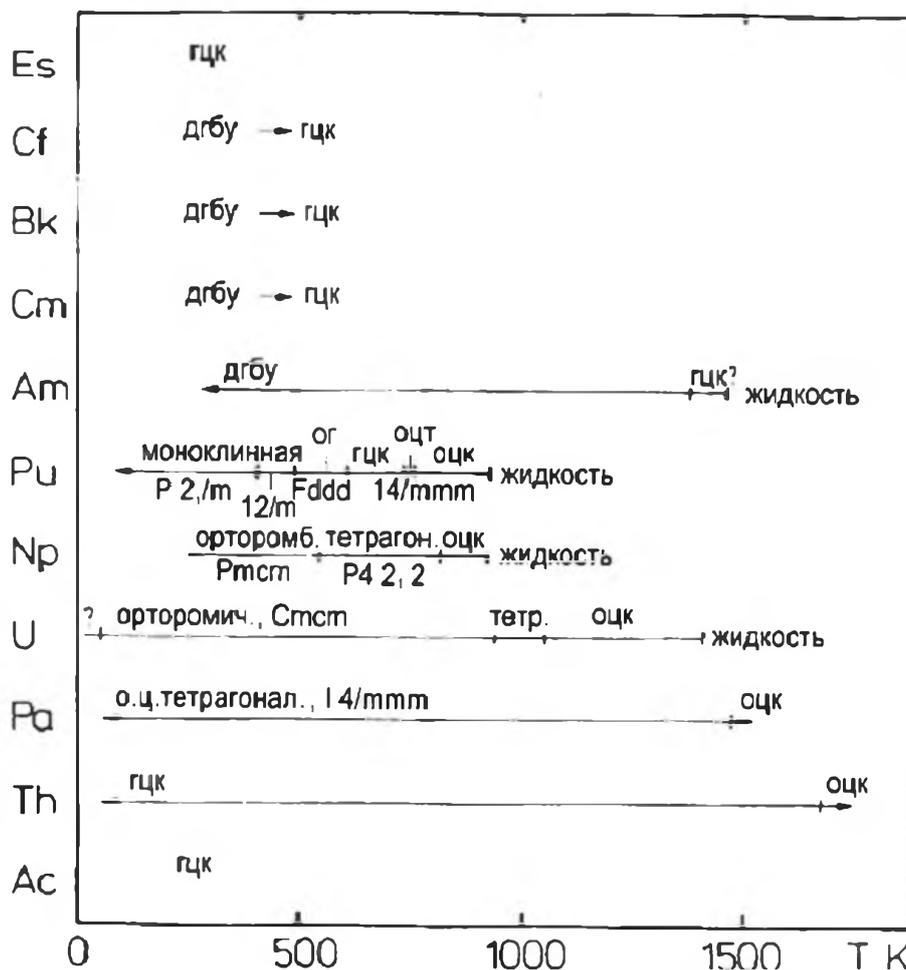


Рис.6.8. Фазовые переходы в актинидных металлах в зависимости от температуры

Как отмечалось выше, для Am, Cm, Bk и Cf и лантанидов характерна одна и та же структура – двойная гексагональная плотноупакованная. Но для Bk и Cf обнаружен ещё и второй переход к структурному типу  $\alpha$ -U. Несомненно, этот переход может быть интерпретирован как участие 5f-электронов в образовании связей. *Подтверждается и “актинидный характер” тяжёлых актинидов по аналогии с лёгкими.*

Давление, соответствующее структурным переходам, увеличивается монотонно от Am к Bk и Cf: 5, 7 и 17 ГПа для двойной гексагональной плотноупакованной структуры к г.ц.к.; 10, 25, 30 ГПа для перехода Am из г.ц.к. в низкосимметричную фазу Am(III). Однако второй переход в Cm оказывается при 12 ГПа, что не соответствует числу атомов в единичной ячейке.

### *6.5.2. Проявление металлических свойств в НЧ*

Актинидные металлы имеют разнообразные кристаллические структуры и пространственные группы, перечисленные ниже (табл. 6.2).

Как видно из табл. 6.2, свойства актинидных металлов: их структуры, аллотропные модификации и стабильность, пространственная группа, координационные числа, атомные объёмы, межатомные расстояния - зависят от температуры и давления. При комнатной температуре стабильны кристаллографические структуры, перечисленные ниже:

Ac – г.ц.к.,  $Z=4$ ,  $N=12$ ; Th - г.ц.к.,  $Z=4$ ,  $N=12$ ; Pa - г.ц.к.,  $Z=4$ ,  $N=12$ ;  
U - C.m.c.m,  $N=12$ ; Np - Pmcp,  $N=4$ , 7 или 9,  $Z=8$ ; Am -  $P6_3/mme$ ,  $Z=4$ ,  $N=6$ ;  
Cm - г.ц.к.,  $Z=4$ ,  $N=12$ ; Bk - г.ц.к.,  $Z=4$ ,  $N=12$ ; Cf -  $Z=4$ ,  $Z=12$ ; Es -  $N = ?$

При изменении температуры и давления происходят фазовые переходы, которые сопровождаются модификацией структур, образованием промежуточных фаз, изменением расстояний и, следовательно, атомных объёмов в НЧ. Эти свойства, в свою очередь, определяют размерные свойства радиоактивных наночастиц, а последние – стабильность НЧ, электронное сродство, электрохимические и плазменные свойства.

### *6.5.3. Атомные объёмы актинидных НЧ и их изменение вдоль серии*

Как видно из табл. 6.3, атомные объёмы актинидов зависят от аллотропных модификаций, наибольшее число которых зарегистрировано для U, Np, Pu и Am.

Поскольку при переходе из одной фазы в другую, т.е. при изменении температуры и давления, происходят структурные изменения, можно предположить, что существуют смешанные фазы с усреднёнными атомными объёмами. Размер НЧ зависит от структуры, свойства – от температуры, давления и условий приготовления. Металлические радиусы определяются как половина длины связей в первой координационной сфере металлической структуры.

Таблица 6.2.

Структурные свойства актинидных металлов [42, 43]: 1. I, II, III, IV, V, VI – аллотропные модификации; 2. структурные решетки: г.ц.к. – границентрированная кубическая; иск. г.ц.к. – искажённая г.ц.к.; о.ц.к., о.ц.т. – объёмноцентрированная кубическая и тетрагональная; тетр.- тетрагональная; ор.ром. – орторомбическая; мон. – моноклинная типа  $\alpha$ -U; г.п.у. – гексагональная плотноупакованная; м.д.о.ц. – моноклинная двойная объёмноцентрированная; г.ц.т. – границентрированная тетрагональная; д.г.п.у. – двойная гексагональная плотноупакованная; д.о.ц. – двойная объёмно-центрированная; 3. a, b, c – параметры решёток в нм; 4. N – число ближайших соседей; 5. R – расстояния M-M в г.ц.к. в нм

Ac	Th I, II	Pa I, II, III	U I $\alpha$ , II $\beta$ , III $\gamma$	Np I $\alpha$ , II $\beta$ , III $\gamma$
г.ц.к.	I-г.ц.к. II-о.ц.к.	I-о.ц.т. II-о.ц.к. III-г.ц.к.	I- $\alpha$ - ор. ром. II- $\beta$ -тетр. III- $\gamma$ -о.ц.к.	I- $\alpha$ -орт.ром. II- $\beta$ -тетр. III- $\gamma$ -о.ц.к.
a=0.531	I- a=0.50851 II- a=0.411	I- a=0.3945 c=0.324 II- a=0.381 III-a=0.50193	I $\alpha$ a=0.28538 b=1.0759 c=0.4956 II a=1.0759 c=0.6656 IIIa=0.3534	I $\alpha$ - a=0.4723 II $\beta$ - b=0.4897 c=0.6663 III $\gamma$ - a=0.352
N=12	12, 8, 6	8, 2, 8, 6, 12	2, 2, 4, 4, 6, 7, 8, 6	4, 7-9, 4, 10, 8, 6
R=0.3755	0.3596 0.3560 0.4110	0.3214: 0.3240 0.3300 0.3810 0.3549	0.2753 0.2854 0.3263 0.3343 0.282-0.353 0.3061 0.3534	0.260-0.264 0.300-0.353 0.324-0.356 0.305 0.352
Pu- I $\alpha$ , II $\beta$ , III $\gamma$ , IV $\delta$ V( $\delta^*$ ) VI( $\epsilon$ )	Am I, II, III, IV	Cm I, II, III, IV	Bk I, II, III	Cf I, II, III
I $\alpha$ - мон. II- $\beta$ мон. III- $\gamma$ орт.ром IV( $\delta$ ) г.ц.к. V( $\delta^*$ ) г.ц.т. VI( $\epsilon$ ) о.ц.к.	I д.г.б.у. II г.ц.к. III мон. $\alpha$ -U III мон. д.о.ц. IV- орт.ром. $\alpha$ -U	I- д.г.б.у. II- г.ц.к. III- г.п.у.	I- д.г.б.у. II- г.ц.к. III- орт.ром. $\alpha$ -U	I- д.г.б.у. II- г.ц.к. III- иск. г.ц.к. IV-орт.ром. $\alpha$ -U
I $\alpha$ -a=0.6183 b=44882; c=1.0963 $\beta$ =101.78° II- $\beta$ a=0.9284; b=1.0463; c=0.7859 $\beta$ =92.7138° III- $\gamma$ a =0.31587; b=0.57582; c=1.0162 IV- $\delta$ a=0.46371 V( $\delta^*$ ) a=0.33261; b=0.4463 VI( $\epsilon$ ) a=0.36343	I- a=0.34681 c=1.1241 II- a=0.4894 III- a=0.3101; b=0.6212 c=0.4625 III- a=0.30336; b=1.190; c=0.2833 IV- a= 0.306; b=0.5962; c=0.51558	I- a=0.3496 c=1.1331 II- 0.5039 III- a=0.5039	I- a=0.3416 c=1.1069 II- a=0.4997 III- 0.2317 0.5584 0.448	I- a=0.3391 c=1.1015 II- a=0.4940 IV- a=0.2313 b=0.5526 c=0.4472  Es г.ц.к. a=0.541 0.575
N=3-5; II-13; 4; 2; 12; 8; 6	N =6, 12, 2	N =6, 12	N =6, 12	

R=0.257-0.278; 3-5 0.259=0.362; 11-13 0.3026; 4 0.3159; 2 0.3288; 4 0.3279; 12 0.3242; 2 0.3326; 4 0.3147; 8 0.3634; 6	R=0.3468; 6 0.3451; 6 0.3461; 12 0.2830; 2 0.3030; 2 0.3210; 2	R=0.3496; 6 0.3479; 6 0.3563; 12	R=0.3416; 6 0.3398; 6 0.3533; 12	
---	---	--	--	--

В упрощенной модели металла, металлическая валентность атомов должна соответствовать компактной структуре - г.ц.к. или г.п.у. В модели сферической симметрии НЧ имеем:

$$V_{at} = 0.5236 d^3, d^3 = V_{at} / 0.5236$$

Атомные объёмы и соответствующие им диаметры даны в табл. 6.4. Используя эти данные, в рамках оболочечной модели в табл. 6.5 даны рассчитанные здесь диаметры НЧ соответственно числу атомов в каждой оболочке.

Таблица 6.3.

Измеренные или оценённые атомные объёмы для разных фаз

An	Ac [31]	Th [32.33]	Pa [34]	U [31]	Np [35]	Pu [36]	Am [37-39]
$R_{us}, \text{Å}$	2.100	1.99	1.83	1.72	1.66	1.69	1.925
$V_{at}, \text{Å}^3$ [44]	37.08 37.45	32.87 33.85	24.99 25.21 27.65 31.61	20.075 20.75 21.82 22.07	18.57 19.22 20.31 21.81	19.06 20.00 22.43 24.93 24.69 24.00	29.3 29.27 29.30 22.33 24.44 23.51
An	Cm [40]	Bk [41]	Cf [41]	Es (эта работа)	Fm (эта работа)	Md (эта работа)	No (эта работа)
$R_{us}, \text{Å}$	1.97	1.88	1.84	1.79	1.74	1.69	1.80
$V_{at}, \text{Å}^3$ [44]	29.32 29.98 31.99	27.1 27.96 31.19	25.40 27.40 30.13	23.4	21.49	19.69	23.72

Таблица 6.4.

Размерные свойства актинидных НЧ с г.ц.к. решёткой

	Ac	Th	Pa	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
$V_{at}, \text{Å}^3$	37.45	32.87	31.61	24.93	29.30	31.99	31.19	30.13	39.59
$d_{HM}$	0.4145	0.3973	0.3923	0.3624	0.2825	0.3174	0.3147	0.3860	0.4229

Таблица 6.5.

Диаметры  $d$  (в н.м) актинидных НЧ со структурой г.ц.к., номер оболочки  $n$ , число атомов в оболочках  $N$

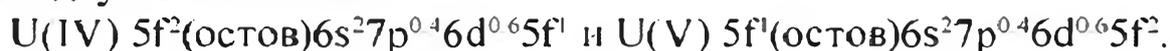
$n$	2	3	5	7	9	11	25	50	100
$N$	13	55	309	923	1415	3871	$4.09 \times 10^5$	$4.04 \times 10^5$	$3.28 \times 10^6$
$d$	$3d$	$5d$	$9d$	$13d$	$17d$	$21d$	$49d$	$99d$	$199d$
Ac	1.243	2.07	3.37	5.39	7.04	8.70	20.2	41.0	82.5
Th	1.192	1.99	3.56	5.16	6.75	8.34	19.5	39.3	79.1
Pa	1.177	1.96	3.55	5.10	6.67	8.24	19.2	38.8	78.1
Pu	1.087	1.81	3.26	4.71	6.17	7.61	17.8	35.9	72.1
Am	0.848	1.41	2.54	3.67	4.80	6.06	13.8	28.0	56.7
Cm	0.952	1.59	2.86	4.13	5.40	6.66	15.5	31.4	63.2
Bk	0.944	1.57	2.83	4.09	5.35	6.61	15.4	31.2	62.6
Cf	1.158	1.93	3.47	5.02	6.56	8.11	18.9	38.2	60.0
Es	1.188	2.11	3.81	5.50	7.19	8.88	20.7	41.9	84.2

Анализируя размерные эффекты в НЧ, можно заключить, что в одной и той же оболочке и с тем же числом атомов размер НЧ, т.е. их диаметр, может отличаться существенно – вплоть до 20 нм. Например, размер наночастиц уменьшается от Ac к Pu, затем вследствие перехода Мотта-Хаббарда резко уменьшается для Am, немонотонно изменяется от Cm к Cf и резко увеличивается к Es, вследствие изменения металлической валентности.

#### 6.5.4. Металлическая валентность и её проявление в НЧ

Хотя свойства металлических НЧ зависят от свойств атомов и металлов, не изучено ни количественное, ни качественное соотношение и проявление этих свойств в радиоактивных НЧ. В химии фундаментальным свойством является валентность атомов  $v$ . Так, в рамках ионной модели принимается, что все валентные электроны, например, 6 для урана  $U(5f^3 6d 7s^2)$ , участвуют в образовании связей, степень окисления урана –  $U^{6+}$ . В рамках ковалентной модели рассчитываются эффективные заряды на атоме U и заселённости АО -  $5f^x$ ,  $6d^y$ ,  $7s^z$ .

Оценка металлической валентности U, как и всех актинидов, по нашему мнению основывается на комбинации ковалентной и ионной моделей в химии. Так, в [45] в предположении, что валентность металлического урана U(IV) и U(V), рассчитана электронная конфигурация металлического урана в этих двух состояниях



Металлическая валентность актинидов изучалась с 50-х годов прошлого столетия в работах Захариазена, Фурнье, Йохансона, Бенедикта, Мане и др. [42-53]. Нельзя сказать, что в их работах выработалась единая точка

зрения на металлическую валентность как актинидов, так и других металлов. Однако суммирование результатов [6, 7, 11-14, 31, 41-50] приводит к определённым качественным заключениям, и они могут рассматриваться как базисные классические выводы для дальнейшего развития теории валентности в нанохимии радиоактивных элементов.

В табл. 6.6 приводятся результаты [31, 41-47, 50-53] и рассчитанная металлическая валентность актинидов  $\nu$ . В первых четырех колонках даны результаты Захариазена (Z) [42-43]; Фурнье (F) [45]; Йоханссона (J) [46, 47]; Бенедикта и Мане (VM) [7]; Ионовой и Николаева (Q) [51-53].

Захариазен рассматривал валентность металлических актинидов по аналогии с d-металлами и установленными в то время фазами актинидных металлов [42, 43]. Металлическая валентность была определена в зависимости как от фаз, так и их аллотропных модификаций:

Th - (IV); Pa - (IV), (V); U - (VI); Np - (VII); Pu - (VI), (V) - подобно соединениям Th, Pa, U, Np и Pu в высоких и высших валентных формах. В этом есть некоторое рациональное зерно, т.к. каждая фаза и их аллотропные модификации характеризуются фиксированным расстоянием An-An, определённым числом ближайших соседей от 2 до 12, определённым числом атомов в единичной ячейке, а также фиксированным температурным интервалом стабильности.

В последующих работах на основе квантовой химии была изучена электронная структура актинидных металлов - число локализованных 5f- и делокализованных 6d-, 7s-, 7p-электронов. Эти результаты [31, 41-47] приводятся в табл. 6.6. В этих работах металлическая валентность определяется как разница между полным числом валентных электронов и числом делокализованных (itinerant) 5f-, 6d-, 7s-, 7p-электронов, которые формируют зону проводимости [42-47].

Это классические работы, с них начиналась квантовая химия металлических актинидов. Проблема, однако, заключается в том, что трудно оценить число локализованных электронов или разделить электроны на локализованные и делокализованные. Поэтому просматривается некоторая разница в результатах разных авторов, в частности, в валентности некоторых актинидных металлов. В [45] металлическая валентность  $\nu=5$  установлена для Pa, U, Np, Pu, в [46, 47] только для U; в [31, 41] для Cf даётся  $\nu=2$ , но в [46, 47]  $\nu=2$  и 3. В [31] были подытожены предыдущие результаты [42-47] и сделаны выводы относительно металлической валентности актинидов:

$\nu=4$  (Th Pa U Np Pu);  $\nu=3$  (Ac Am Cm Bk);  $\nu=2$  (Cf Es).

В [51, 53] был создан пакет программ, реализующих линейный метод присоединенных плоских волн с учётом всех релятивистских эффектов для расчёта электронного строения металлических актинидов. Электростатический потенциал в некоторой точке  $r$  области междоузлий определялся как

$$\varphi_r = Q_{эфф} \times M,$$

Таблица 6.6.

Рассчитанные валентности  $V$  актинидных металлов:  $V_Z$  - Zachariassen;  $v_F$  - Fournier;  $v_J$  - Johansson;  $V_M$  - Manes-Benedict;  $\Phi_Z$  - фазы по Захариазену;  $5f_Z$ ,  $5f_F$  и  $5f_J$  - локализованные  $5f$ -электроны в работах Захариазена, Фурнье и Йохансона;  $3_F$ ,  $3_J$  - зонные электроны по Фурнье и Йохансону; эффективные заряды  $Q$  - Ионова, Николаев

An	$V_Z$	$\Phi_Z$	$5f_Z$	$5f_F$	$3_F$	$V_F$	$V_J$	$5f_J$	$3_J$	$V_M$	$Q$
Th	4	$\alpha$	0	$5f^0$	$s^{1.8}p^{0.2}d^{1.8}f^{0.2}$	4	4	$5f^0$	$(sd)^4$	4	$\approx 4$
		$\beta$	0								
Pa	4	$\alpha$	0	$5f^1$	$s^{1.9}p^{0.1}d^{1.4}f^{0.4}$	4	4	$5f^1$	$(sd)^4$	4	$\approx 4$
	5	$\beta$	0	$5f^0$	$s^{1.9}p^{0.1}d^{1.6}f^{1.4}$	5					$\approx 5$
U	6	$\alpha$	0	$5f^2$	$s^2p^{0.4}d^{0.6}f^1$	4	4	$5f^2$	$(sd)^4$	4	$\approx 5$
		$\beta$	0	$5f^1$	$s^2p^{0.4}d^{0.6}f^2$	5	5	$5f^1$	$(sd)^5$		
		$\gamma$	0								
Np	7	$\alpha$	0	$5f^3$	$s^2d^{0.3}f^{1.7}$	4	3	$5f^3$	$(sd)^3$	4	$\approx 5$
		$\beta$	0	$5f^2$	$s^2d^{0.3}f^{2.7}$	5					
		$\gamma$	0								
Pu	6.2	$\alpha$	1.8	$5f^4$	$s^2p^{0.2}d^{0.2}f^{1.6}$	4	3	$5f^5$	$(sd)^3$	4	$\approx 4$
	5.4	$\beta$	2.6	$5f^5$	$s^2p^{0.2}d^{0.2}f^{2.6}$	5					$\approx 5$
	5.2	$\gamma$	2.8								
	4.7	$\delta$	3.3								
	5.1	$\epsilon$	2.9								
Am	3.9	$\alpha$	5.1	$5f^6$	$s^{1.3}p^{0.1}d^{1.3}f^{0.3}$	3	3	$5f^6$	$(sd)^3$	3	$\approx 3$
	3.9	$\beta$	5.1								
Cm	3.8	$\alpha$	6.2	$5f^7$	$s^{1.3}p^{0.4}d^{1.2}f^{0.1}$	3	3	$5f^7$	$(sd)^3$	3	
	3.5	$\beta$	6.5								
Bk	4.0	$\alpha$	7.0	$5f^8$	$s^{1.5}p^{0.4}d^{0.9}f^{0.2}$	3	3	$5f^8$	$(sd)^3$	3	
	3.5	$\beta$	7.5								
Cf	2			$5f^{10}$	$s^{0.7}p^{0.7}d^{0.6}$	2	3	$5f^9$	$(sd)^3$	2	
							2	$5f^{10}$	$(sd)^2$		
Es	2			$5f^{11}$	$s^1p^{0.5}d^{0.5}$	2	2	$5f^{11}$	$(sd)^2$	2	

где  $M$  – структурная постоянная решётки,  $Q_{эфф}$  – эффективный заряд [51-53]:

$$Q_{эфф} = Z - \rho \int \rho(r) d^3 r - \rho \int d^3 r;$$

$Z$  – заряд ядра,  $\rho$  – средняя плотность в области междоузлий. Были рассчитаны эффективные заряды  $Q$  в металлах от Th до Am для двух типов решёток – г.ц.к. и о.ц.к., приближённые значения для которых показаны в последней колонке табл. 6.6.

Если принять, что число рассчитанных локализованных 5f-электронов [41-47] определяют как металлическую валентность  $\nu$ , так и эффективные заряды  $Q_{эфф}$  остова как в [51-53], суммирование результатов всех авторов в табл. 6.6 по значениям  $\nu$  и  $Q_{эфф}$  приводит к величинам в интервале от 3 до 5:

Pa → 4; 4; 4; 4; 5; 5; U → 4; 4; 4; 5; 5; 5; Np → 4; 4; 3; 5; 5; Pu → 4; 4; 4; 3; 5; 5.

Усреднённые значения Pa → 4.3; U → 4.5; Np → 4.2; Pu → 4.2 близки к данным [2, 45], и они соответствуют  $\nu$  и  $Q_{эфф}$ , равным  $\approx 4$ .

Из представленных теоретических расчётов можно сделать следующие выводы относительно проявления атомных и металлических свойств в НЧ:

### АТОМЫ

Атомные орбиты актинидов подразделяются на 5f-, 6d-, 7s-, 7p-АО соответственно их энергетическим свойствам



### МЕТАЛЛЫ

5f-электроны подразделяются на локализованные остовные и делокализованные валентные.

Высокоэнергетические 5f-АО формируют кристаллические решётки соответствующей симметрии, а валентные низкоэнергетические 5f-, 6d-, 7s-, 7p-АО зону проводимости



### РАДИОАКТИВНЫЕ НЧ



Формируются из объёмных атомов с большими энергиями связей, соответственно 5f-5f взаимодействию в металлах; поверхностные слои образуются за счёт 5f-, 6d-, 7s-, 7p-АО. Промежуточные переходные слои формируются за счёт взаимодействия между атомами и перекрывания 5f-6d, 5f-7s, 5f-7p.

Численное соотношение объёмных атомов с локализованными связями и *поверхностных атомов* определяется как

**561** → 309/252; **923** → 561/362; **1415** → 923/492; **2057** → 1415/642  
**2869** → 2057/812; **3871** → 2869/1002; **5083** → 3871/1212

В структурных моделях, рассмотренных выше, электронные свойства металлов и атомов не учитываются, и решается проблема – как упаковать атомы – “безымянные шары” – в оболочки. В реальных атомах существуют

атомные орбиты 5f, 6d, 7s, 7p с соответствующими радиусами и энергиями и перекрытием орбит между оболочками 5f-5f, 6d-6d, 7p-7p, 7s-7s, 5f-6d, 5f-7p, 5f-7s, 6d-7s, 6d-7p.

Из теоретических расчётов можно заключить, что хотя количественные оценки металлической валентности [41-47] и эффективных зарядов [51-53] отличаются, в них просматривается разделение валентных и остовных электронов атомов:

- число остовных 5f-электронов в [42-48] и оценённые эффективные заряды ядер [51-53] меняются в интервале: Th - 4; Pa - 4, 5; U - 4, 5; Np - 4, 5; Pu - 4, 5; Am - 3.
- локализованные глубоколежащие валентные электроны могут рассматриваться как остов с положительным зарядом ядра радиохимических НЧ, а делокализованные валентные электроны – как их оболочки.

При использовании приведённых выше результатов [7, 31, 42, 47] и из определения металлических НЧ как систем с промежуточными свойствами между металлом и атомом следует ряд нерешённых проблем: количественное соотношение между свойствами металлов и атомов и изменение этого соотношения вдоль актинидной серии.

## Литература

1. *Fred M., Blaise J.* // The Chemistry of the Actinide Elements / Ed. by Katz J. J. et al. N. Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 1
2. *Moore C. E.* Atomic Energy Levels. Nat. Bureau of Stan. Circular 467. 1958.
3. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1666.
4. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101.
5. *Brewer L.* // J. Less Common Metals, 1987. V. 133. P. 15
6. *Brooks M., Johansson B., Scriver H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Ed. by A.J. Freeman, G.H. Lander. Elsevier Sciences Publishers, 1984. P. 153.
7. *Fournier J., Manes L.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties / Ed. Manes L. New York: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 1.
8. *Brewer L.* // High Temp. Sci. 1984. V. 17, P. 1.
9. *Ionova G. V., Krupa J. C., Guillaumont R., Gerard I.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 678.
10. *Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Стлицын В.И.* Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977.
11. *Zachariasen W. H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 3487.
12. *Zachariasen W. H.* // The Metal Plutonium // Eds. A.S. Coffinberry, W.N. Miner. Chicago: University of Chicago Press, 1961. P. 19.

13. *Kmetko E. A., Hill H. H. // Plutonium 1970 and Other Actinides / Ed. by W. N. Miner. New York: Met. Sos. ALME, 1970. P. 233.*
14. *Smith J. L., Kmetko E. A. // J. Less-Common Metals. 1983. V. 90. P. 83.*
15. *Naegele J. R., Ghijsen J., Manes L. // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties / Ed. by Manes L. New York: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 197.*
16. *Zsigmondy R. // Justus Liebigs Annal Chem. 1898. V. 301. P. 29.*
17. *Mie G. // Ann. Phys. 1908. V. 25. P. 377.*
18. *Ionova G. V., Ionova I. S., Mikhalko V. K., Tsvivadze A. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 2054.*
19. *Pyykko P., Desclaux J. P. // Accounts Chem. Res. 1979. V. 12. P. 276.*
20. *Ионова Г.В., Михалко В.К., Герасимова Г.А., Кострубов Ю.Н., Сураева Н.И. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. С. 377.*
21. *Ионова И.С. // Журн. неорг. хим. 2004. Т. 49. С. 283.*
22. *Alivisatos A. // Science. 1996. V. 271. P. 933.*
23. *Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.*
24. *Liero J., Minni E., Suonin J. // J. Phys. F.: Met. Phys. 1983. V. 13. P. 215.*
25. *Miller M.A., Merrill G.N. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 6939.*
26. *Romaniello P., de Boeij P.L., Carbone F., van der Marel D. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 075115.*
27. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Ионова И.С., Герасимова Г.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 101*
28. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Ионова И.С., Герасимова Г.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 370*
29. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Ионова И.С., Герасимова Г.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 112.*
30. *Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М: Техносфера. 2005.*
31. *Manes L., Benedict U. // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties / Ed. by Manes L. Berlin, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 88.*
32. *Bellussi G., Benedict U., Holzappel W.B. // J. Less Common Metals. 1981. V. 78. P. 147.*
33. *Benjamin T.M. Zou T., Mao H. K. et al. // Carnegie Inst. Washington Yearbook. 1981. V.80. P. 280.*
34. *Benedict U., Peterson J. C. // J. Magn. Magn. Mat. 1982. V. 29. P. 287.*
35. *Stephens D. R. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1201.*
36. *Roof R. B. // Adv. X-Ray Analysis. 1981. V. 24. P. 231.*
37. *Akella J., Johnson Q., Shock R.N. // J. Geophys. Research. 1980. V. 85. P. 7056.*
38. *Roof R.B., Haire R.G., Schiferl D. et al. // Science. 1980. V. 207. P. 1353.*
39. *Roof R. B. // J. Appl. Cryst. 1981. V. 14. P. 447.*

40. *Akella J.* // Report on the Workshop «Actinides under pressure». Commission of the European Communities. Karlsruhe: Joint Research Centre, 1983. P. 5.
41. *Benedict U., Peterson J. R., Haire R. G. et al.* // J. Phys. F.: Met. Phys. 1984. V. 14. L43.
42. *Zachariasen W. H.* // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 19.
43. *Zachariasen W. H.* // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 660.
44. *Spirlet J. C., Vogt O.* // Handbook on Physics and Chemistry of the Actinides / Ed. by A. J. Freeman and G. H. Lander, N.Y.: Elsevier, 1984. V. 1. P. 79.
45. *Fournier J. M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 235.
46. *Johansson B., Rosengren A.* // Phys. Rev. 1975. V. B11. P. 1367.
47. *Johansson B.* // Phys. Rev. 1975. V. B11. P. 2740.
48. *Займан Дж.* Принципы теории твёрдого тела. М.: Мир, 1974.
49. *Koelling D. D., Wood J. H.* // J. Comput. Phys. 1986. V. 67. P. 253.
50. *Koelling D. D.* // Solid State Comm. 1985. V. 53. P. 1019.
51. *Nikolaev A.V., Ionova G.V.* // Physica Status Solidi (b). 1991. V. 167. P. 613.
52. *Николаев А.В., Ионова Г.В.* // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. С. 1809.
53. *Николаев А.В., Ионова Г.В.* // Радиохимия. 1991. Т. 33. С. 515.

# ГЛАВА 7. МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ОБОЛОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ АКТИНИДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

## 7.1. Введение

Из актиноидных элементов только два – торий и уран – находятся в природе, а другие элементы получают путём трансмутации. Плутоний производится в некоторых странах в реакторах тоннами для военных целей, а также в качестве ядерного топлива. Нептуний, протактиний и америций доступны в граммовых количествах, более тяжёлые актиноиды в миллиграммовых количествах и, наконец, высшие актиноиды получают в ускорителях виртуально – от атома к атому. Таким образом, в доступности большинства элементов, кроме тория и урана, заложены основы нанохимии актиноидов. Вследствие распространённости тория и урана и возможности синтеза наноструктур различных размеров, их свойства будут проанализированы более детально. В качестве справочных источников по химии актиноидов нами использовались монографии и обобщающие статьи [1-17]. Отмечается [10], что при изучении свойств наносистем представленные в литературе разные теоретические подходы характеризуют скорее относительное изменение свойств соответственно их размерности в рамках рассматриваемой модели.

Так, в гл. 5 было рассмотрено и сопоставлено теоретическое моделирование металлических НЧ в рамках разных моделей: биологической, кластерной структурной, модели желе, икосаэдрической модели Маккея. Поскольку свойства НЧ зависят от свойств атомов и металлов, конструирование НЧ и моделирование их свойств является сложной многопараметрической задачей. Например, в кластерной структурной модели конструирование сферических плотноупакованных НЧ основывается только на геометрическом факторе, но электронная структура атомов полностью игнорируется. Эта “геометрическая” модель широко используется для изучения и предсказания свойств НЧ.

Напротив, в модели желе заложены прямо противоположные принципы – геометрическая структура не учитывается вовсе, а НЧ рассматриваются как большие атомы, объёмы которых равны объёму НЧ. Уровни энергии этих атомов рассчитываются путём решения уравнения Шредингера для атома водорода, т.е. многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной.

В используемой здесь альтернативной спектральной оболочечной модели наночастицы рассматриваются как сферически симметричные системы, свойства которых определяются *электронной структурой атомов в основном и возбуждённом состояниях. Эта модель базируется на измеренных энергетических свойствах возбуждённых состояний и их электронных конфигурациях.* Энергии возбуждённых состояний атомов характеризуют свойства соединений и металлов. Такой подход дополняет уже апробированные и перечисленные выше модели, обобщение которых позволит рассматривать свойства НЧ с учётом как геометрических факторов, так и электронного строения атомов. В частности, в рамках такого подхода изучаются и структурированные НЧ с кристаллическими решётками г.ц.к. или о.ц.к.

## 7.2. Металлические НЧ и их размерные свойства

Металлические НЧ были известны в виде коллоидов и золей с середины 17-го столетия. Покрытые золотом коллоиды широко использовались в качестве пигментов в стеклянных эмалях. Позже была создана технология по изготовлению рубиново-красных стёкол. Во всех эмалях бриллиантовый

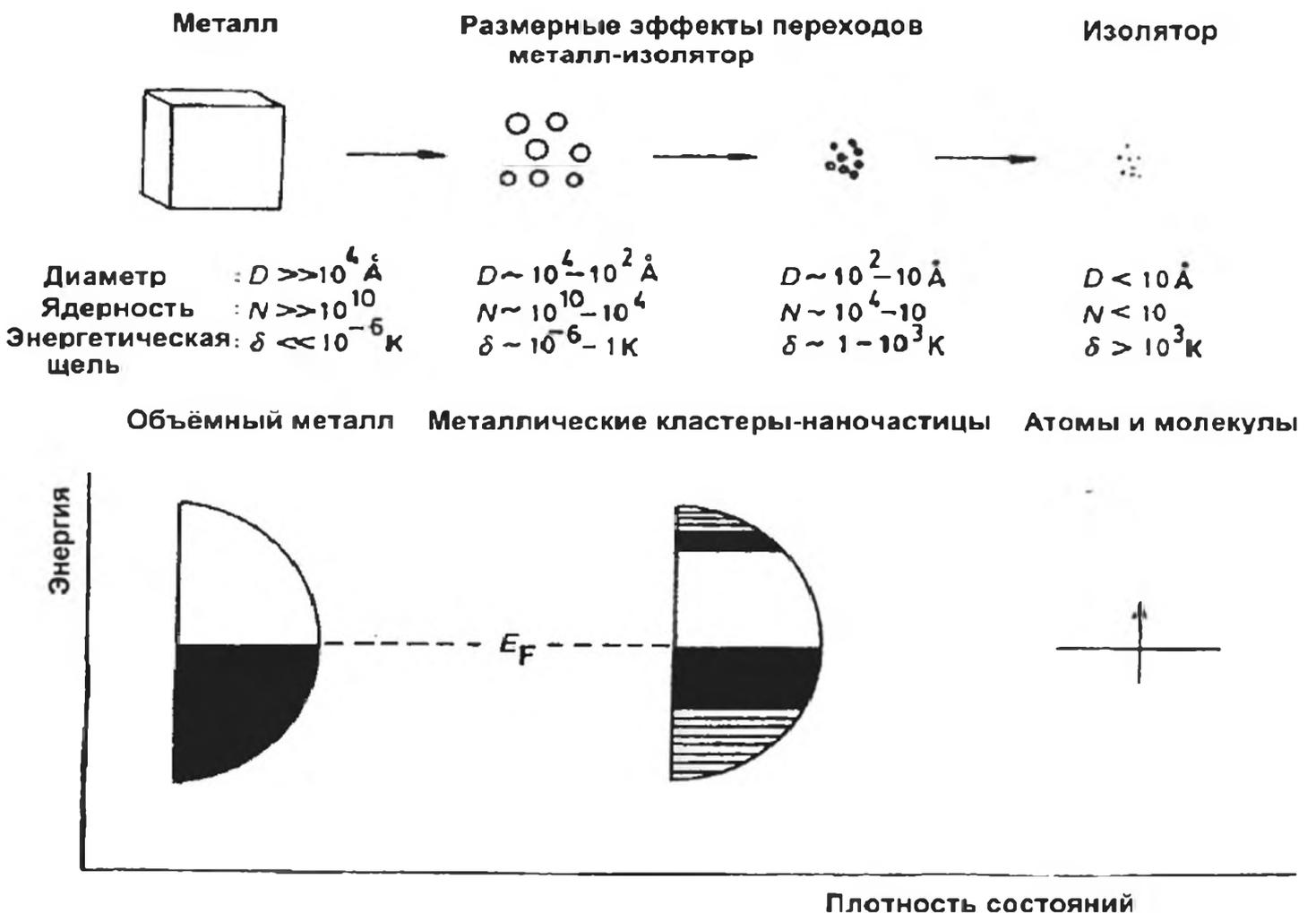


Рис. 7.1. Динамика изменения свойств при переходе от металла к атомам

цвет появлялся вследствие присутствия золотых НЧ. Следовательно, физические и химические методы приготовления НЧ известны с давних времён, но их свойства стали широко анализироваться и изучаться, начиная с конца прошлого столетия [10-15]. На рис. 7.1 из работы [10] приведена схематическая диаграмма, демонстрирующая последовательную фрагментацию разных металлических систем и их размерные свойства:

металл → металлический кластер → наночастица → молекула → атом

Сопоставление результатов разных авторов показывает, что размерные эффекты определены в широком интервале и скорее качественно, как видно из рис. 7.1. Так, НЧ с диаметром  $d \approx 10 \div 1$  нм могут содержать от  $N \approx 10$  000 до 10 атомов соответственно [10].

Следовательно, НЧ с минимальным числом 10 атомов имеют диаметр  $d \approx 1$  нм, а с максимальным числом 10000 атомов –  $d \approx 100$  нм. В то же время для НЧ серебра с  $d = 3$  нм даётся число атомов  $N \approx 1000$ .

Изучались также размерные эффекты и электронная зонная структура металлических НЧ около уровня Ферми методами ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии тормозного изохроматического излучения (BIS – Bremsstrahlung isochromat Spectroscopy) [18-20]. Так, было измерено размерное соответствие между числом атомов в НЧ серебра и ртути и их диаметром, при которых происходит переход от изолятора к металлу. В наночастицах ртути зонная щель закрывается при числе атомов  $N \approx 400$  [18-20]. Подобный переход в НЧ серебра осуществляется при диаметре  $d = 1-2$  нм и числе атомов  $N \approx 300 \pm 100$ . Таким образом, на 1 нм приходится число атомов  $N = 150 \pm 50$  [18-20].

Существенная разница и несоответствие в величинах число атомов → диаметры НЧ связаны с методом приготовления, с защитными оболочками для НЧ, содержащих атомы с большим электронным сродством (S, Si, O, C, полимеры и др.), которые взаимодействуют с поверхностными атомами в НЧ и модифицируют свойства поверхностных слоёв. При этом могут изменяться атомные объёмы и плотность упаковки поверхностных и объёмных атомов, их сжимаемость, а, следовательно, и структурные свойства. Не исключается, конечно, и другая причина – трудности измерения размерных эффектов, что обуславливает их относительное изменение для каждого метода приготовления НЧ. Поскольку микроскопическое описание НЧ является основой для предсказания их свойств, таких как температуры плавления, потенциалы ионизации, электронное сродство, магнетизм, плазмоны, электрохимия и др., важно определить количественный критерий соответствия свойство – размер.

В качестве количественного критерия, определяющего размерность актинидных НЧ, здесь используются спектроскопические данные [16, 17], которые позволяют оценивать как энергетические, так и размерные свойства оболочек в НЧ. Отметим физико-химические аспекты разработанной здесь теоретической модели для предсказания свойств радиохимических наносистем и НЧ:

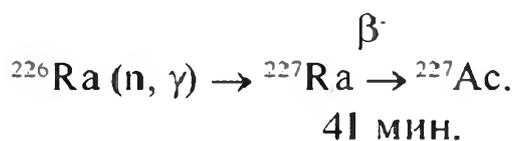
- учитывается электронное строение актинидных атомов, формирующих НЧ, т.е. общее число 5f, 7s, 6p, 6d-электронов
- определяется их относительное число, например, для атома урана в возбуждённом состоянии  $U(5f^26d7s^27p) \rightarrow 5f(2) + 6d(1) + 7s(2) + 7p(1)$
- разница в энергиях  $\Delta E$  возбуждённых состояний атомов может варьироваться в широком интервале: так, величины  $\Delta E$  для урана изменяются от  $\approx 24000 \text{ см}^{-1}$  в электронной конфигурации  $U(f^26d7s^27p)$  до  $7000 \text{ см}^{-1}$  в конфигурации  $U(5f^17s^2)$
- связывающие энергии электронных конфигураций определяются как разница между энергией возбуждения  $\Delta E$  для данной оболочки и максимальным значением энергии возбуждения  $\Delta E_{\text{макс}}$ , т.е. энергии оболочек определяются экспериментально
 
$$E_{\text{св}}(N) = \Delta E_{\text{макс}} - \Delta E(N)$$
- оболочечные размеры НЧ оцениваются соответственно атомной заселённости; например, оболочки состоят из 16 и 32 атомов в электронных конфигурациях  $U(5f^17s^2) \rightarrow 14+2 = 16$ ;  $U(5f^26d7s^27p) \rightarrow 14+10+2+6=32$ .

В рамках спектральной модели будут проанализированы свойства НЧ актинидов *Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md* и *No*.

### 7.3. Актиний

#### 7.3.1. Введение

Макроскопические исследования свойств актиния, в том числе нанохимических, возможны лишь с одним изотопом  $^{227}\text{Ac}$ , имеющим период полураспада 22 года, который подвергается  $\beta^-$ -распаду. Актиний-227 образуется при распаде  $^{235}\text{U}$ , но вследствие короткого времени жизни тонна настурана содержит лишь 0.15 мг актиния. Более того, из-за присутствия лантанидов возникают сложные проблемы их разделения с актинием. Можно получить  $^{227}\text{Ac}$  на основе  $\alpha$ -распада  $^{231}\text{Pa}$  с периодом полураспада 32.8 лет, но это тоже сложно из-за редкости протақтиния. Есть один способ получить актиний в миллиграммовых количествах - путём нейтронного облучения радия. Затем актиний отделяется от дочерних продуктов и Ra.



Возможно приготовление металлического актиния до 20 мг по реакции



Хотя рентгеноструктурный анализ показывает наличие примесей гидроксида актиния в металлических образцах, тем не менее, вследствие возможности получения микроколичеств актиния и его металла возможно

развитие нанохимии актиния. Никаких экспериментальных данных в этой области пока нет.

Здесь рассмотрены два подхода для предсказания свойств НЧ актиния. Первый основан на спектральной оболочечной модели, в которой не учитываются структурные свойства, но измерены энергии возбуждённых электронных конфигураций атомов. В рамках этой модели рассчитаны потенциалы ионизации металлических плотноупакованных НЧ актиния.

Вторая модель основана на экспериментальных структурных данных металлического актиния. Установлено [1-3], что металлический актиний при комнатной температуре имеет решётку г.ц.к. Измерен атомный объём  $V_{\text{ат}}(\text{Ac})=37.45 \times 10^3 \text{ нм}^3$  [3] и рассчитаны размерные свойства, в частности, диаметр  $d(\text{Ac}) = 0.3797 \text{ нм}$ . В таблице 7.1 даны измеренные энергии возбуждения  $\Delta E$  электронных конфигураций актиния [16, 17], их термы и рассчитанное число атомов в оболочках. В рамках структурной модели г.ц.к. рассчитана температура плавления НЧ актиния в широком интервале – для НЧ малого, промежуточного и большого размеров.

### 7.3.2. Потенциалы ионизации НЧ актиния

Сопоставление свойств атомов с электронной конфигурацией  $ds^2$  – Ac и Sc, Y, La – показывает как аналогию, так и существенную разницу между ними. В частности, энергии нижайших возбуждённых конфигураций отличаются:

**Sc**( $3d4s^2$ ) – энергия перехода в первое возбуждённое состояние  $3d4s^2 \rightarrow 3d^24s$  равна  $\Delta E=1.439 \text{ эВ}$ , потенциал ионизации  $I=6.56 \text{ эВ}$ .

**Y**( $4d5s^2$ ). Энергии двух нижайших возбуждённых состояний  $5s^25p$  и  $4d^25s$  равны 1.368 и 1.398 эВ. Соответственно, близкие энергии конфигураций обуславливают гибридизацию состояний  $4d-5s-5p$  в наносистемах. В спектрах не зарегистрированы конфигурации с участием f-АО. Потенциал ионизации иттрия  $I=6.5 \text{ эВ}$  почти совпадает с потенциалом скандия.

**La**( $5d6s^2$ ). Из атомов с конфигурацией  $ds^2$  лантан характеризуется наименьшей энергией первого возбуждённого состояния  $5d^26s$ , равной 0.331 эВ. Конфигурации с участием 4f-АО зарегистрированы с высокой энергией 1.872 эВ. Потенциал ионизации La  $I = 5.61 \text{ эВ}$  меньше, чем Sc и Y.

**Ac**. Потенциал ионизации актиния не измерен, но может быть оценён на основе результатов атомной спектроскопии [16-17]. В атомных спектрах актиния конфигурации с участием 5f-АО зарегистрированы с высокой энергией от 3 до 7 эВ и с большой неопределённостью.

Систематизированные в [16-17] спектральные свойства актиния измерены с неопределённостью от 3000 до 10000  $\text{см}^{-1}$ , это даёт существенную ошибку в потенциале ионизации  $I(\text{Ac})$ . По сравнению с атомными спектрами s-, p-, d-элементов, для некоторых из которых идентифицированы до 50-100 и более возбуждённых состояний, спектроскопия лантанидов и особен-

## Энергии электронных конфигураций актиния Ac [16-17]

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. 6d7s <sup>2</sup>	( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )	22	
2. 6d <sup>2</sup> 7s	( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> )	24	1.1456
3. 7s <sup>2</sup> 7p	( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	32	1.178 ± 1
4. 6d7s7p	( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> )	50	1.583
5. 6d <sup>3</sup>	( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> )	60	2.975±0.372
6. 5f7s <sup>2</sup>	( <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> )	76	3.719±0.372
7. 6d <sup>2</sup> 7p	( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> )	92	3.905
8. 5f6d7s	( <sup>4</sup> H <sub>5/2</sub> )	118	5.207±0.372
9. 5f7s7p	( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> )	140	5.331±0.372
10. 5f6d7p	( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	170	7.066±0.372
11. 5f 6d <sup>2</sup>	( <sup>4</sup> H <sub>7/2</sub> )	204	7.314±0.372
12. 5f <sup>2</sup> 7s	( <sup>4</sup> H <sub>7/2</sub> )	220	7.438±1.239
13. 5f7p <sup>2</sup>	( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> )	240	7.562±0.372

но актинидов беднее, число измеренных возбужденных состояний  $\approx 20$  и неопределённости измерения для некоторых элементов весьма существенны.

Оценённый здесь потенциал ионизации актиния  $I(\text{Ac})=6.94$  эВ. Энергии возбужденных состояний 5f6d<sup>2</sup>, 5f7s<sup>2</sup>, 5f<sup>2</sup>7p<sup>2</sup> с участием 5f-АО высокие и их

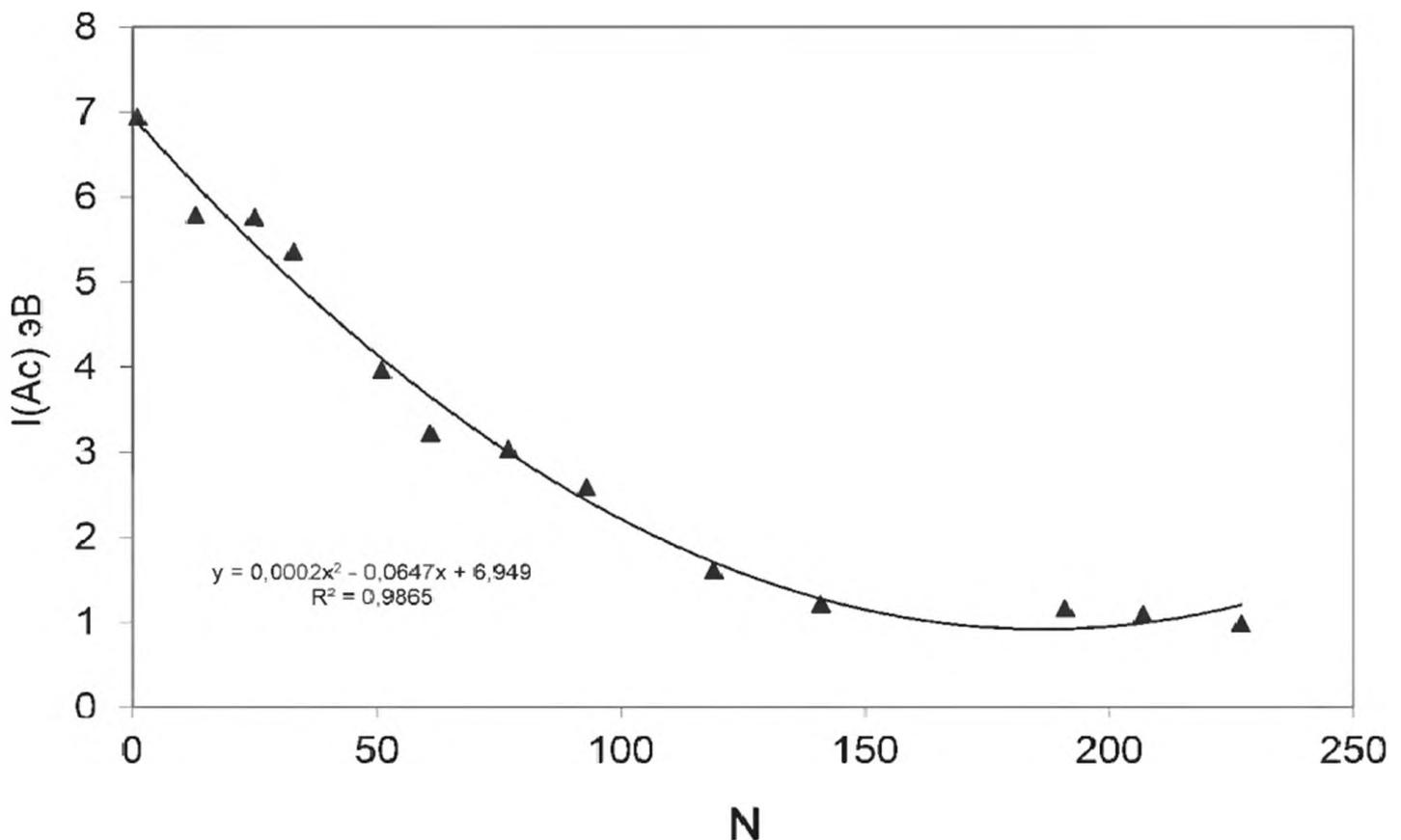


Рис. 7.2. Потенциалы ионизации атома, кластеров и малых НЧ актиния в рамках спектральной оболочечной модели

среднее значение  $7.74 \pm 0.66$  эВ. Таким образом, потенциал ионизации актиния лежит в интервале  $6.78 \div 7.34$  эВ. В своей ранней работе в области атомной спектроскопии [21] Ш. Мур оценила потенциал актиния  $6.86$  эВ, что близко к рассчитанному здесь значению  $6.94$  эВ. Потенциалы ионизации  $I(\text{НЧ})$  металлических НЧ актиния небольшого размера рассчитывались как разница между потенциалом ионизации атома и соответствующими энергиями возбуждения, т.е. связывающими энергиями  $E(\text{Ac})_{\text{св}}$ . На рис. 7.2 показана зависимость  $I(\text{НЧ})$  актиния от числа атомов  $N$ . Измеренные энергии возбуждения и связывающие энергии не следуют монотонному изменению, а скорее – ступенчатому, что видно как из табл. 7.2, так и на рис. 7.2. В результате некоторые свойства НЧ описываются приблизительно линейной зависимостью для определённых интервалов числа частиц  $N$ , но в целом полиномом. Такие тенденции в изменении потенциала ионизации  $I(\text{НЧ}) = E(\text{Ac})_{\text{св}}$  показаны на рис. 7.2.

### 7.3.3. Температура плавления НЧ актиния с гранецентрированной структурой

Температура плавления НЧ актиния рассчитывалась на основе измеренной температуры плавления металла  $T_{\text{пл}}(\text{Ac}_{\text{мет}}) = 1373 \pm 50$  К [2, 3] и структурных данных [3] – диаметра и числа атомов в оболочках. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  от диаметра НЧ с решёткой г.ц.к. является трёхступенчатой.

Тенденция изменения  $T_{\text{пл}}$  от диаметров НЧ чётко прослеживается на рис. 7.3. Соответствующие уравнения – линейная зависимость  $T_{\text{пл}}$  от диа-

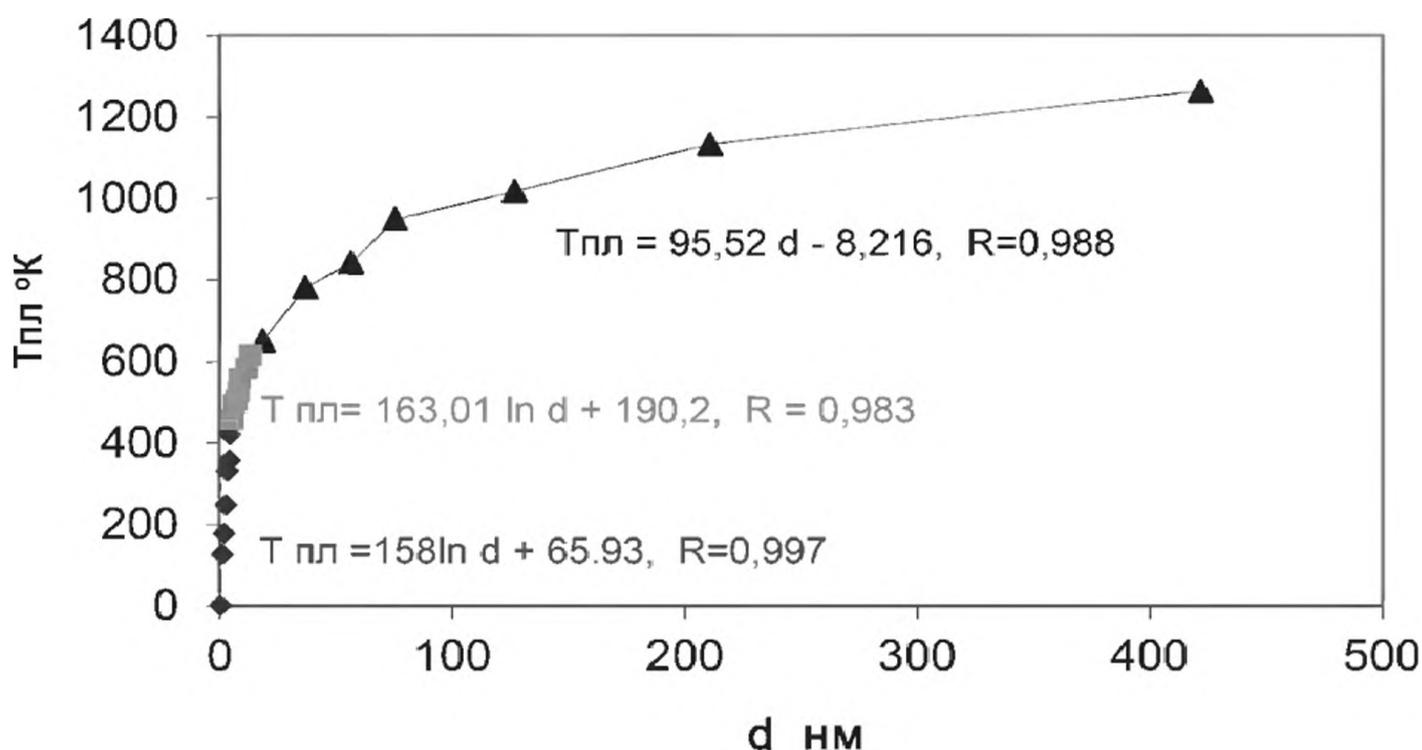


Рис.7.3. Зависимость температуры плавления НЧ актиния с решёткой г.ц.к.

Таблица 7.2.

Зависимость температуры плавления НЧ актиния от диаметра.  
Численные оценки трёх ступеней

d 1 ст.	1.1388	1.898	2.657	3.416	4.1756	4.9348			
$T_{пл}$	127	178	248	381	357	421			
d 2 ст.	5.694	6.452	7.211	7.97	8.73	11.0	11.76	12.53	13.286
$T_{пл}$	457	495	505	526	558	570	583	595	615
d 3 ст.	18.63	37.0	56.55	75.54	105	127	211	422	
$T_{пл}$	651	781	948	948	1018	1052	1133	1264	

метра НЧ и логарифмические для НЧ большого размера приведены на рис. 7.3, а численные значения  $d$  (нм) и  $T_{пл}$  (К) даны в табл. 7.2.

## 7.4. Торий

### 7.4.1. Введение

Торий был открыт Берцелиусом [22] в 1928 г. Наиболее стабильный изотоп тория  $^{232}\text{Th}$  –  $\alpha$ -излучатель с периодом полураспада  $1.4 \cdot 10^{10}$  лет. В год производится несколько тонн этого элемента, главным образом при получении редкоземельных элементов. Следовательно, учитывая магнитные, проводящие, сверхпроводящие свойства тория, редкоземельных элементов и их соединений, можно ожидать, что смешанные НЧ тория и редкоземельных элементов могут найти широкое применение. Торий – 35-й элемент в земной коре, который находится в количестве около 0,001-0,002%, что в 3 раза больше, чем урана. Хотя коммерческим источником тория являются монацитные пески, многие более редкие минералы содержат торий в больших концентрациях. Среди них торианит, содержащий до 90% оксида  $\text{ThO}_2$ , и торит с содержанием 62% тория. Разработано много методов получения металлического тория, среди которых взаимодействие  $\text{ThO}_2$  с Са при высокой температуре, восстановление  $\text{ThF}_4$  или восстановление при помощи Са и др.

**Физико-химические свойства металлического тория.** Температура плавления металлического тория самая высокая из актинидных металлов, что может быть обусловлено наличием двух 6d-электронов в конфигурации основного состояния. Следовательно, вклад 5f, 7s, 7p электронов в возбуждённые электронные конфигурации атомов и сформированных из них НЧ понижают температуру плавления.

Отметим наиболее важные свойства тория, которые могут проявиться в свойствах НЧ, при их синтезе, в радиохимической промышленности и в окружающей среде в качестве отходов и загрязнений. Температура плавления  $T_{пл} = 2023$  К; теплота плавления 19.2 кДж/моль; давление насыщенного

пара  $\log P_{\text{mm}} = 19.2-29.4/T$ ; теплота испарения  $575 \pm 2$  кДж/моль при 1857 К; точка кипения 5061 К; термоэлектропроводность  $65 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ; электрическое сопротивление при 295°К – 15.4 мкОм·см. Металлический торий напоминает мягкую сталь, его прочность, пластичность и твёрдость зависят от примесей. Коррозийные свойства тория невелики. Торий – сверхпроводящий металл с температурой перехода 1.3-1.4 К, наблюдалась слабая температурная зависимость магнитной восприимчивости металлического тория в интервале температур от 4 до 330 К; теплоёмкость и удельное сопротивление увеличиваются с температурой.

#### 7.4.2. Свойства металлических наночастиц тория

Торий – уникальный элемент. Электронная конфигурация основного состояния атома тория  $6d^27s^2$  аналогична конфигурациям атомов Ti, Zr, Hf и в этом плане Th должен напоминать свойства этих d-элементов. Но при возбуждении в электронные конфигурации тория подключаются 5f-АО, что обуславливает двойственную природу электронных свойств тория.

**Спектральная модель НЧ тория.** Энергии электронных конфигураций нейтрального атома тория изучались в [16-17, 23-30]. В первой колонке

Таблица 7.3.  
Энергии электронных конфигураций атома тория Th [16-17]

Оболочки, конфигурация	N	$\Delta E \text{ см}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$	$E(\text{Th})_{\text{св}}, \text{ эВ}$
1. $6d^27s^2$ ( $^3F_2$ )	12	0	0	7.439
2. $6d^37s$ ( $^5F_1$ )	24	5563	0.689	6.75
3. $5f6d7s^2$ ( $^3H_1$ )	50	7795	0.966	6.473
4. $5f7s^27p$ ( $^3F_2$ )	72	10873	1.348	6.091
5. $6d^27s7p$ ( $^5G_2$ )	90	14465	1.793	5.646
6. $5f6d^27s$ ( $^5H_3$ )	116	15619	1.936	5.503
7. $5f7s^27p$ ( $^3G_2$ )	138	18432	2.285	5.154
8. $6d7s7p^2$ ( $^5F_1$ )	156	$20000 \pm 10000$	$2.479 \pm 1.269$	4.960
9. $6d^37p$ ( $^5G_2$ )	172	21738	2.685	4.754
10. $5f6d7s7p$ ( $^5I_1$ )	204	22098	2.739	4.700
11. $5f7s7p^2$ ( $^5G_2$ )	226	$23000 \pm 6000$	$2.851 \pm 0.744$	4.588
12. $5f^27s^2$ ( $^3H_1$ )	242	$28000 \pm 3000$	$3.471 \pm 0.372$	3.968
13. $5f6d^3$ ( $^5I_1$ )	266	$31000 \pm 3000$	$3.843 \pm 0.372$	3.611
14. $5f6d^26p$ ( $^5K_2$ )	296	39000	4.835	2.604
15. $5f^26d7s$ ( $^5K_2$ )	322	$39000 \pm 3000$	$4.835 \pm 0.372$	2.604
16. $5f^27s7p$ ( $^5I_1$ )	344	$42000 \pm 3000$	$5.207 \pm 0.372$	2.232
17. $5f^26d7p$ ( $^5L_0$ )	374	$55000 \pm 3000$	$6.818 \pm 0.372$	0.621
18. $5f^26d^2$ ( $^5L_0$ )	398	$57000 \pm 4000$	$7.067 \pm 0.496$	0.231
19. $5f^27p^2$ ( $^5I_1$ )	418	$60000 \pm 5000$	$7.439 \pm 0.5777$	0

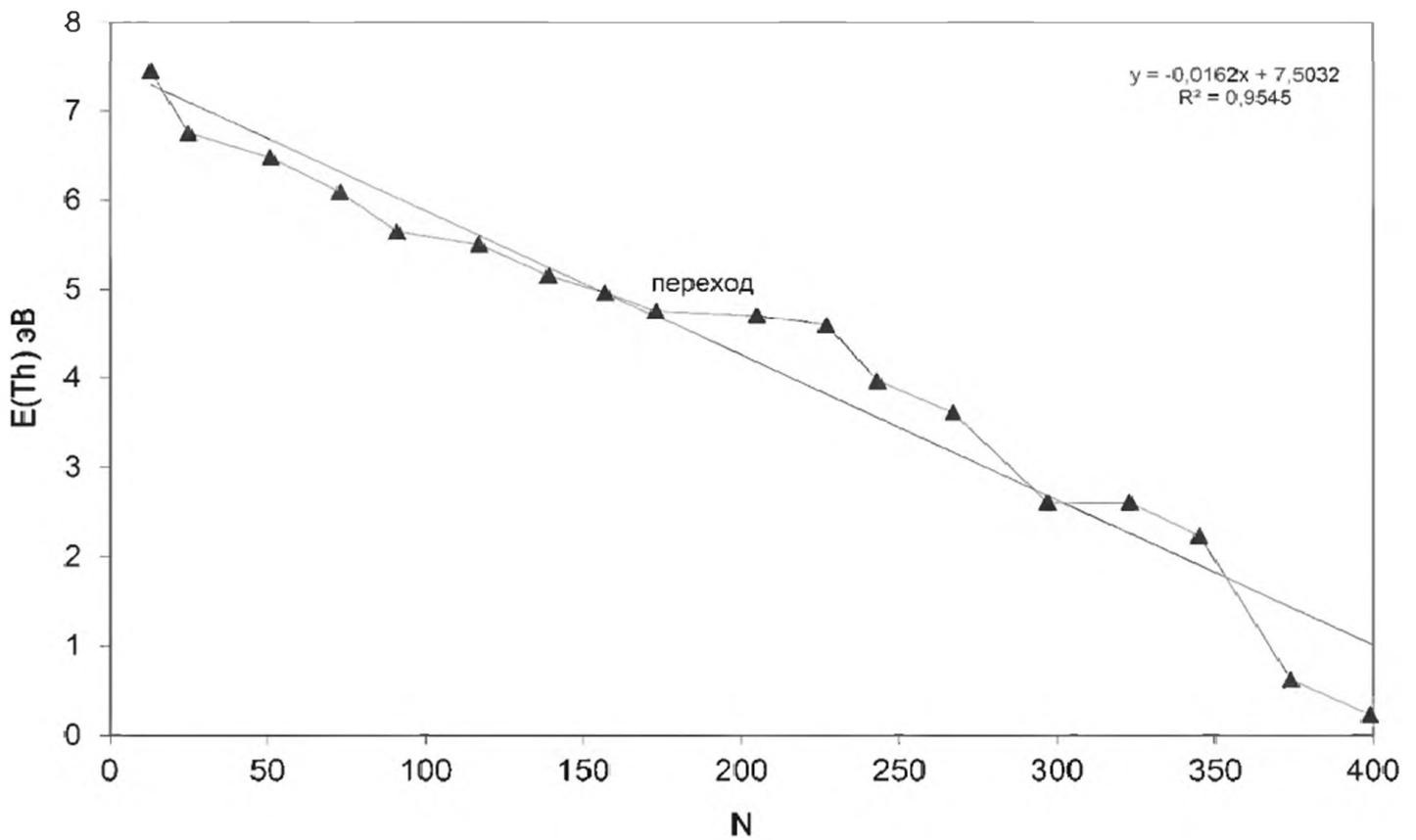


Рис. 7.4. Связывающие энергии  $E(\text{Th})$  в зависимости от числа атомов  $N$  в НЧ

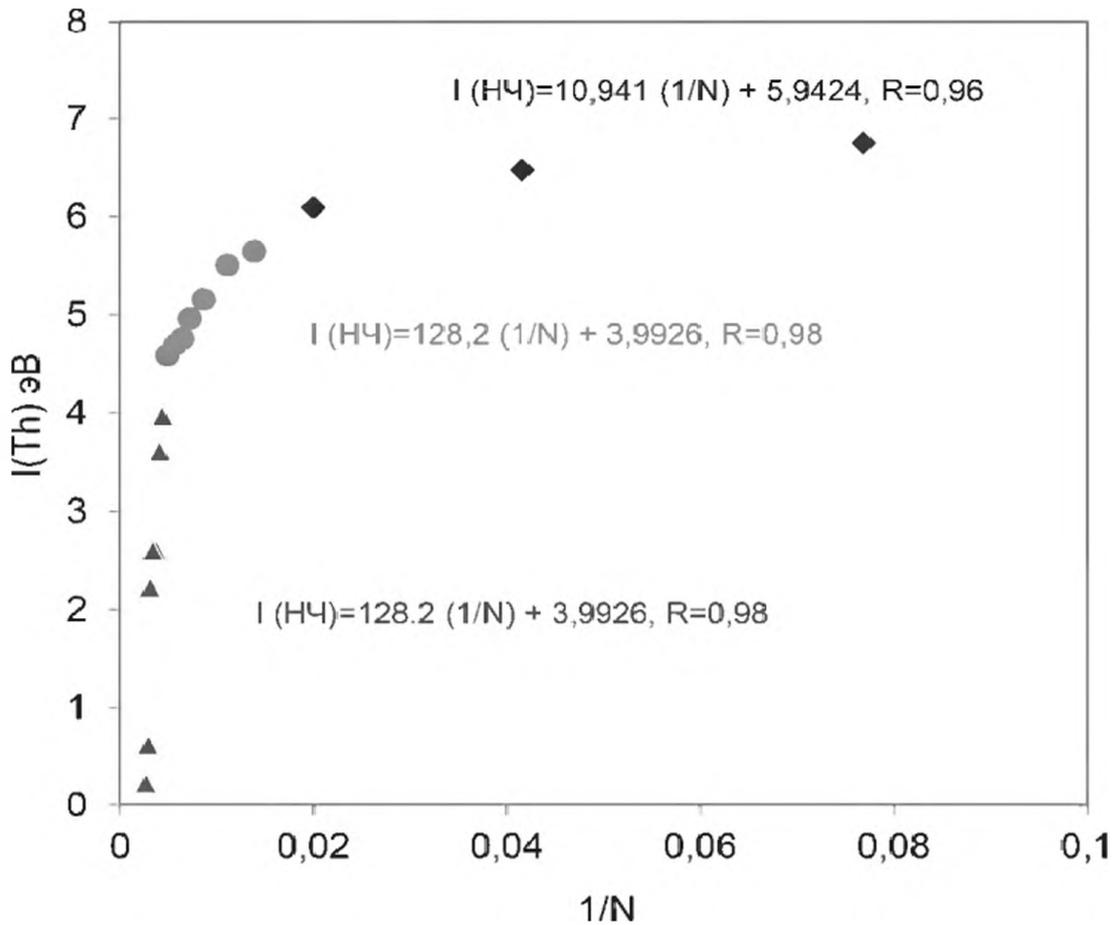


Рис. 7.5. Трёхступенчатое изменение потенциалов ионизации НЧ тория в зависимости от  $1/N$  для НЧ малых, средних и больших размеров.

табл. 7.3 приводятся систематизированные возбуждённые состояния атома тория вплоть до ионизационного предела и их идентифицированные электронные конфигурации. Во второй – соответствующее число атомов в оболочке, в 3 и 4 колонках – измеренные энергии возбуждения в  $\text{см}^{-1}$  и эВ, в 5-й – связывающие энергии в соответствующих оболочках. Связывающие энергии НЧ тория в зависимости от  $N$  приведены на рис. 7.4.

Зависимость  $E_{\text{св}}$  от  $N$  близка к линейной, её отличительной чертой является изменение, хотя и незначительное на первый взгляд, при переходе от  $N=150$  к  $N=200$ , отмеченное на рис. 7.4 как “переход”. Наблюдается линейная зависимость между  $E(\text{Th})_{\text{св}}$  и  $N$  во всём интервале изменения  $N$  вплоть до  $N=400$ . Тем не менее, можно выделить три разные тенденции в зависимости  $E_{\text{св}}$  от  $N$ . На рис. 7.4 показаны две линейные зависимости связывающих энергий  $E(\text{Th})_{\text{св}}$  для  $N < 200$  и  $N > 200$ . Хотя разница между коэффициентами корреляции  $R$  для малых и больших НЧ небольшая,

$$N < 200 \quad R=0.981, \quad N > 200 \quad R=0.982 \quad \text{и} \quad N = 13 \div 400 \quad R=0.977$$

она указывает на трёхступенчатый механизм изменения свойств НЧ от размера. Такой механизм в литературе был назван «three distinctive mechanism» и проанализирован в свойствах НЧ серебра [31].

**Потенциалы ионизации НЧ тория.** В рамках нашей модели связывающие энергии НЧ в возбуждённом состоянии определяют потенциалы ионизации  $I(\text{НЧ})$ . Однако, более чётко выражена характерная трёхступенчатая зависимость  $I(\text{НЧ}) = E(\text{Th})_{\text{св}}$  от обратного числа атомов  $1/N$  в НЧ, чем от  $N$ . Для наглядности на рис. 7.5 сопоставляются зависимости потенциалов ионизации  $I(\text{НЧ})$  от  $1/N$  для НЧ малого, переходного и большого размера.

Если энергии связи следуют приблизительно линейной зависимости от  $N$  (рис. 7.4), то в зависимости потенциалов ионизации от  $1/N$  для НЧ прослеживается трёхступенчатая модель. На рис. 7.5 показаны количественные соотношения в изменении потенциалов ионизации для всех трёх ступеней. Каждому интервалу изменения потенциалов ионизации соответствует определённый размерный интервал, выраженный через  $1/N$ .

**Электронное сродство НЧ тория.** Сродство к электрону является одним из важнейших свойств НЧ, т.к. определяет их стабильность. Стабилизация НЧ зависит от стабилизирующей оболочки, которая подбирается так, чтобы уменьшить высокое сродство. Экспериментальные данные по электронному сродству атомов актинидов  $A(\text{An})$  и тем более их НЧ отсутствуют. В работе [28] было рассчитано сродство к электрону НЧ переходных  $d$ -элементов –  $A(\text{Cu}_N)$ ,  $A(\text{Ag}_N)$ ,  $A(\text{Au}_N)$  и их потенциалы ионизации на основе измеренных значений энергий атомов в возбуждённых состояниях. Эта модель использовалась и для расчёта электронного сродства актинидов. В этой модели относительное изменение электронного сродства, т.е. тенденция вдоль актинидной серии, рассматривается как разница энергий двух электронных конфигураций атомов,

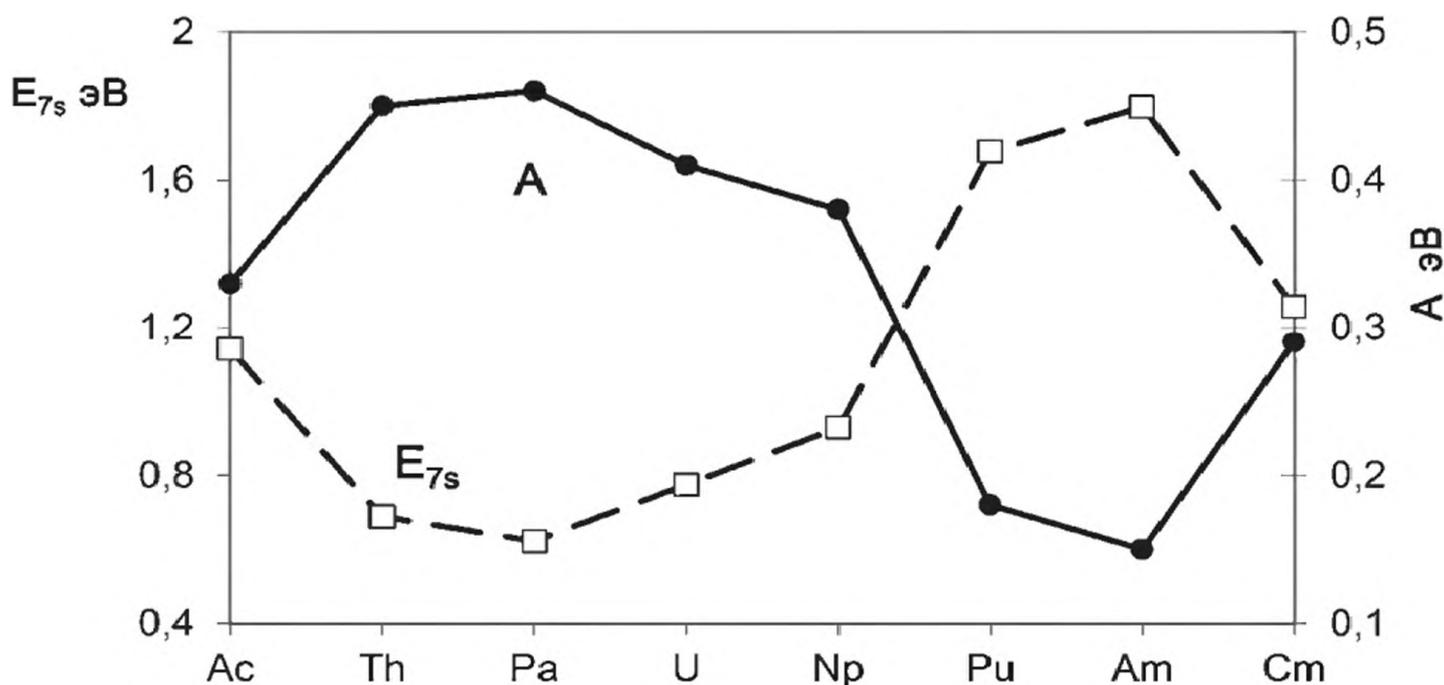


Рис. 7.6. Средство к электрону и энергии возбуждения атомов актинидов

**Ac:**  $6d7s^2 - 6d^27s$ ; **Th:**  $6d^27s^2 - 6d^37s$ ; **Pa:**  $5f^26d7s^2 - 5f^26d^27s$ ;  
**U:**  $5f^36d7s^2 - 5f^26d^27s$ ; **Np:**  $5f^46d7s^2 - 5f^46d^27s$ ; **Pu:**  $5f^67s^2 - 5f^66d7s$ ;  
**Am:**  $5f^77s^2 - 5f^66d7s$ ; **Cm:**  $5f^76d7s^2 - 5f^8ds$ ,

в которых внешние  $7s$ -АО, ответственные за электронное средство, заняты одним или двумя электронами. Разница в энергии этих конфигураций  $\Delta E_{7s}$  оценена на основе спектральных данных [16, 17]. Значения рассчитанного средства к электрону атомов актинидов  $A(An)$  и соответствующие величины  $\Delta E_{7s}$  показаны на рис. 7.6. Наблюдается антибатная зависимость между ними: чем больше энергия возбуждения, тем меньше электронное средство.

Средство к электрону атомов Cu, Ag и Au и, следовательно, их НЧ значительно больше, чем средство  $5f$ -элементов. На рис. 7.7 сопоставляются величины электронного средства атомов переходных  $d$ -элементов, лантанидов и рассчитанное в [29] средство актинидов. Поскольку НЧ, которые обладают высоким средством к электрону, стабилизируются оболочками, включающими атомы с высоким электронным средством - S, O и др., для сравнения приводятся величины  $A(S)$  и  $A(O)$ . Из сопоставления свойств атомов актинидов и  $d$ -элементов видно, что металлические оболочки, содержащие

Таблица 7.4.

Электронное средство наночастиц тория

N	1	3	5	10	15	20	25
$A$ эВ	0.45	1.02	1.19	1.70	1.93	1.98	2.13
N	30	40	100	250	300	400	500
$A$ эВ	2.22	2.36	2.83	3.30	3.41	3.56	3.67

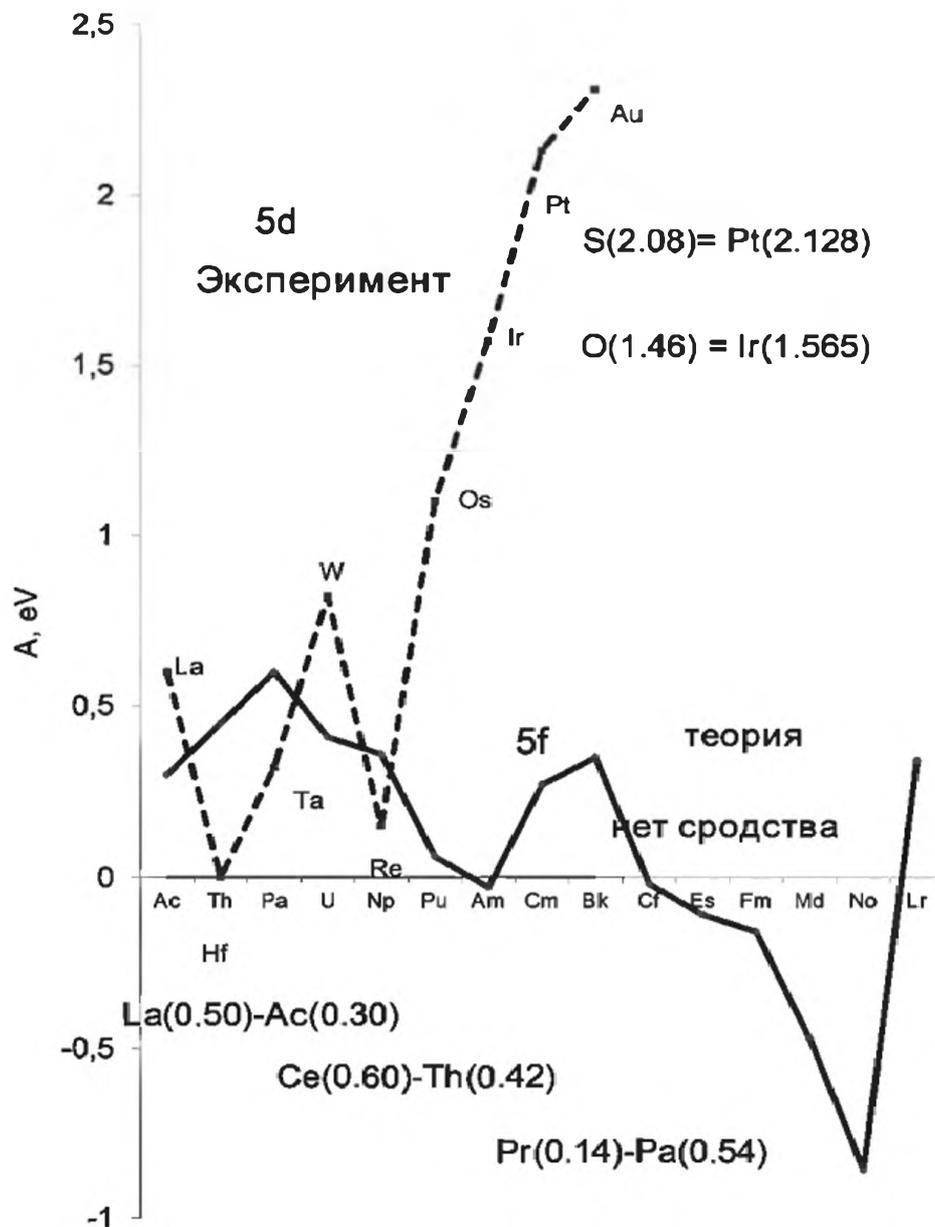


Рис. 7.7. Электронное сродство 5f и 5d атомов

атомы некоторых d-элементов с высоким электронным сродством, могут выполнять стабилизирующую роль в актинидных НЧ и биметаллических наносистемах. Электронное сродство НЧ тория приведено в табл. 7.4.

#### 7.4.3. Свойства структурированных наночастиц тория с г.ц.к. решёткой

**Размерные эффекты.** Металлический торий кристаллизуется в решётках г.ц.к. и о.ц.к.. В г.ц.к. решётке атомы расположены в вершинах и центрах граней. У каждого атома в плотноупакованной решётке 12 соседей, а сам атом находится в центре. Эти 13 атомов могут быть рассмотрены как НЧ минимального размера.

Состоящая из 13 атомов НЧ имеет форму 14-гранника, в котором 6 квадратных и 8 треугольных граней (рис. 7.8). При дальнейшем увеличении

Таблица 7.5. Размерные свойства НЧ металлического Th с г.ц.к. структурой

Номер оболочки	1	2	3	4	5	6
Диаметр d нм	0.3596	1.079	1.798	2.517	3.236	3.956
Число атомов	1	13	55	147	309	561
Число атомов на поверхности	1	12	42	92	162	252
Число атомов в объёме	0	1	13	55	147	309
Номер оболочки	7	8	9	10	11	12
Диаметр d нм	4.675	5.394	6.113	6.832	7.552	8.271
Число атомов	923	1415	2057	2869	3871	5083
Число атомов на поверхности	362	492	642	812	1002	1212
Число атомов в объёме	561	923	1415	2057	2869	3871

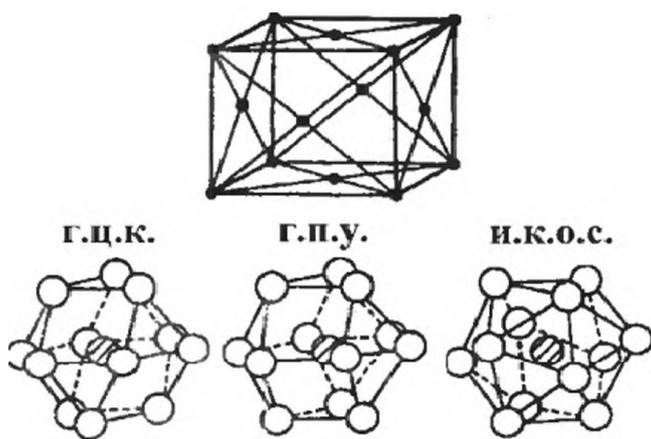


Рис. 7.8. Три возможные структуры 13-ти атомной наночастицы

числа частиц в слое  $n$  содержится  $N$  атомов, число которых определяется по формуле:

$$N = 1/3 (10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)$$

В табл. 7.5. приводятся размерные свойства НЧ тория со структурой г.ц.к., номер оболочки, число атомов в объёме и на поверхности.

#### 7.4.4. Температура плавления структурированных НЧ тория

Микроскопическое описание процессов плавления НЧ представляет большой научный и технологический интерес. В сущности, с изменения температуры плавления НЧ от размера зарождалась нанохимия. Зависимость температуры плавления НЧ от размера изучалась в рамках двух моделей, одна из которых использовала термодинамические представления, другая – колебания атомов. В этой работе используется спектральная оболочечная модель. Температура плавления НЧ тория рассчитывалась по предложенной здесь формуле, в которой использовались температура плавления металла  $T_{пл}(Th_{мет}) = 2023$  К [1], диаметр для г.ц.к. атома  $d = 0.3596$  нм был дан в [3], измеренные энергии возбуждения соответственно каждой оболочке приведены в табл. 7.3.

$$T_{пл}(НЧ) = T_{пл}(Th_{мет}) \frac{\Delta E_{shell}}{\Delta E_{max}}$$

Температура плавления НЧ тория определяется логарифмической зависимостью (табл. 7.6, рис. 7.9). Чётко выделяется трёхступенчатый механизм изменения температурной зависимости от размера НЧ.

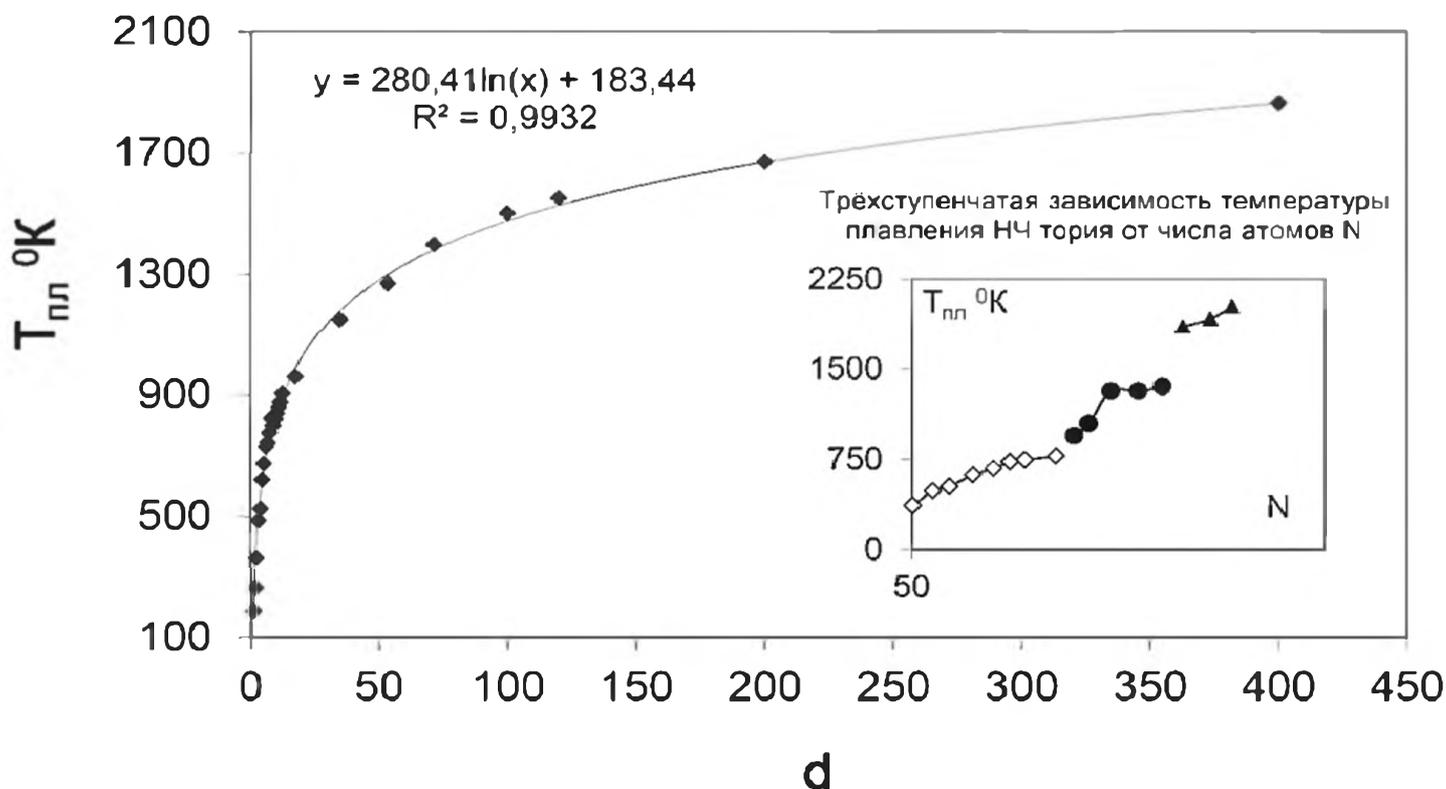


Рис. 7.9. Температура плавления НЧ тория с решёткой г.ц.к.

Таблица 7.6.  
Зависимость температуры плавления НЧ тория от диаметра

d нм	1.079	1.798	2.517	3.236	3.956	4.675	5.394	6.113	7.552
T <sub>пл</sub> К	187	263	366	487	526	621	674	730	755
d нм	8.271	8.990	9.71	10.42	11.15	11.87	12.59	15.1	17.62
T <sub>пл</sub> К	822	800	821	840	860	877	905	944	960
d нм	35.06	53.58	71.56	100	120	200	400	600	800
T <sub>пл</sub> К	1150	1270	1397	1500	1550	1339	1863		

#### 7.4.5. Выводы: подобие и разница в свойствах наночастиц Th и Ti, Zr, Hf

Согласно электронному строению атома, а также некоторым физико-химическим свойствам торий рассматривается и как аналог d-элементов Ti, Zr, Hf, и как элемент, обладающий свойствами актинидов. В связи с этим, поскольку выше были рассмотрены свойства НЧ тория, представляет интерес сопоставить свойства наночастиц Th и Ti, Zr, Hf. Выше было показано, что НЧ тория небольшого размера формируются при участии валентных 6d-, 7s-АО, а с увеличением размера в их формирование включаются 5f- и 7p-АО.

Наивысшая энергия возбуждения, соответственно электронному переходу в атоме  $6d^27s^2 \rightarrow 5f^27p^2$ , равна  $7.439 \pm 0.578$  эВ [16, 17].

Таким образом, только с увеличением числа атомов в НЧ тория 5f-АО участвуют в их формировании. Именно поэтому можно заключить, что в свойствах НЧ тория проявляется двойственная природа – как аналогов d-элементов Th → Ti, Zr, Hf, так и актинидов.

Сопоставление энергий возбуждения Th и Ti, Zr, Hf (табл.7.7) показывает некоторую аналогию с d-элементами, а именно:

- Электронные конфигурации основного состояния атомов Ti, Zr, Hf и Th одинаковы –  $nd^2(n+1)s^2$ , где  $n = 3, 4, 5$  и  $6$ , соответственно.
- В атомных спектрах для всех четырёх атомов наблюдаются одинаковые возбуждённые состояния.
- Некоторые электронные переходы имеют близкую энергию, как, например, переходы  $nd^2(n+1)s^2 \rightarrow nd^3(n+1)s$  для Th, Ti и Zr.

Однако наблюдается и существенная разница между Th и Ti, Zr, Hf:

- При переходе от Ti к Hf происходит стабилизация d-АО: в спектрах Ti и Zr обнаруживаются 3d- и 4d-электронные состояния, а в спектрах Hf они не зарегистрированы [16, 17].
- Электронные конфигурации примерно в 75% возбуждённых состояний атома Th включают 5f-АО. В основном это высокоэнергетические состояния. Согласно табл. 7.3 и 7.7 можно сделать вывод, что в формировании НЧ тория малых размеров принимают участие 6d-, 7s-, 7p- АО. Они составляют ядро больших НЧ, тогда как внешние оболочки НЧ формируются и при участии 5f-АО.
- Из анализа электронной структуры и связывающих энергий можно заключить, что моделирование НЧ тория осуществляется при участии 6d, 7s, 7p-АО, т.е. dsp-, ds-, dp-гибридизации, как и для Ti, Zr, Hf, а также гибридизации 5f-АО с 6d-, 7s-, 7p-АО.
- Электронное сродство атомов Th (0.45), Zr (0.43), Ti (0.08) (в эВ) и измеренные энергии возбуждения  $d^2s^2 \rightarrow d^3s$  в атомах равны: Th (0.67), Zr (0.677), Ti (0.83). Они следуют линейной зависимости. Электронное сродство НЧ тория, титана и циркония и гафния следуют тенденции:

$$\text{Th} \approx \text{Zr}, \text{Th} > \text{Ti}, \text{Th} > \text{Hf}.$$

- Потенциалы ионизации НЧ тория, титана, циркония и гафния следуют тенденции:  $\text{Th} \approx \text{Hf}, \text{Th} > \text{Ti} \approx \text{Zr}$ .

Таблица 7.7.

Сопоставление энергий возбуждения Th с Ti, Zr и Hf

Th → 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> F <sub>2</sub> )	Ti → 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> F <sub>2</sub> )	Zr → 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> F <sub>2</sub> )	Hf → 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> F <sub>2</sub> )
6d <sup>3</sup> 7s ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 0.689	3d <sup>3</sup> 4s ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 0.812	4d <sup>3</sup> 5s ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 0.604	5d <sup>3</sup> 6s ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 1.747
6d <sup>2</sup> 7s7p ( <sup>5</sup> G <sub>3</sub> ) → 1.793	3d <sup>2</sup> 4s4p ( <sup>5</sup> G <sub>3</sub> ) → 1.968	4d <sup>2</sup> 5s5p <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 2.081	5d <sup>2</sup> 6s6p ( <sup>5</sup> G <sub>3</sub> ) → 2.33
6d7s7p <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> F <sub>1</sub> ) → 2.479	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) → 3.567	4d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) → 2.687	

## Литература

1. Comprehensive Inorganic Chemistry. V. 5. / Eds. J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson. New York: Pergamon Press, 1973
2. The Chemistry of the Actinide Elements, 2<sup>nd</sup> ed. / Eds. J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman & Hall, 1986.
3. Actinides Chemistry and Physical Properties. Structure and Bonding. / Ed. Manes L.V. 59/60. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer –Verlag, 1985.
4. *Jorgensen C. K.* Modern Aspects of Ligand Field Theory, Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1971.
5. Advances in Inorganic Chemistry. Science and Technology Chemistry Series. / Ed. Spitsyn V.I. Moscow: MIR Publishers, 1983.
6. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Eds. Freeman A.J., Lander G.H., North-Holland, 1984. V. 1.
7. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
8. *Ионова Г.В., Спицын В.И.* // Эффективные заряды в соединениях актинидов. М.: Наука, 1989.
9. *Ионова Г.В., Перишина В.Г., Спицын В.И.* Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986.
10. *Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J., Edwards P.P.* // Chem. Soc. Rev. 2000. V. 29. P. 27.
11. *de Heer W. A.* // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 611.
12. Clusters and Colloids. From Theory to Applications. / Ed. G. Schmid. Weinheim: VCH, 1994.
13. Nanoparticles and Nanostructured Films. / Ed. J. H. Fendler. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
14. *Rao C.N.R.* Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials. New York: John Wiley, 1994.
15. Large Clusters of Atoms and Molecules. / Ed. Martin T. P. Dordrecht: Kluwer Acad, 1996.
16. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101.
17. *Brewer L.* // Science. 1968. V. 161. P. 115.
18. *Aiyer H.N., Vijayakrishnan V., Subbanna G.N., Rao C.N.R.* // Surf. Sci. 1994. V. 313. P. 392.
19. *Vijayakrishnan V., Chainani A., Sarma D.D., Rao C.N.J.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 8679.
20. *Busani R., Folkers M., Cheshnovsky O.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 3836.
21. *Moore C.E.* Atomic energy levels. N.Y.: Nat. Bur. Stand, 1958.
22. *Berzelius J.J.* // Ann. Physik. 1928. V. 16. P. 385.
23. *Cunningham B.B., Wallman J.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 271.

24. *Camus P.* // J. Phys. 1966. V. 27. P. 717.
25. *Fred M.* // Adv. Chem. Ser. 1967. V. 71. P. 180.
26. *Nir S.* // J. Opt. Soc. Amer. 1970. V. 60. P. 354.
27. *Nugent L. J., Vander K. L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1112.
28. *Ionova. G.V., Ionova I.S., Mikhalko V.K., Tsivadze A.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 2054.
29. Современные проблемы физической химии наноматериалов. Сб. науч. тр. ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Граница, 2008. С. 12.
30. *Ионова Г.В., Михалко В.К., Герасимова Г.А., Сураева Н.И.* // Ж. неорг. хим. 2003. Т. 48. № 12. С. 2043.
31. *Zhao S.J., Wang S.Q., Cheng D.Y., Ye H.Q.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 12857

# ГЛАВА 8. СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ Pa, U, Np и Pu

## 8.1. Введение

В предыдущей главе проанализированы свойства металлических наночастиц Ac и Th – первых двух элементов актиноидной серии, которые проявляют преимущественно свойства d-, но в определённой степени и f-элементов. Сиборг [1] впервые качественно проанализировал тенденцию в изменении связывающих энергий 6d- и 5f-электронов от Fr до Fm (рис. 8.1) и отметил, что вклад 6d- и 5f-электронов в металлическую связь изменяется между Ac и U, начиная с Pa. Затем эта идея разрабатывалась в работах [2-3].

Согласно гипотезе Сиборга, торий проявляет свойства 6d-элементов в большей степени, чем 5f; Pa проявляет свойства 6d- и 5f-элементов в равной степени; 5f-свойства U преобладают над 6d-свойствами, но истинно “актиноидный” 5f-характер, отмечает Сиборг, проявляется, начиная с Np, а закрепляется на Pu. Таким образом, согласно его гипотезе [1], плутоний – первый “истинно актиноидный элемент”. Естественно, возникает вопрос, какова роль 6d- и 5f-электронов и их количественные соотношения в свойствах наносистем радиоактивных элементов.

При захоронении ядерных отходов, загрязнении ими окружающей среды, в реакторах, при переработке ядерного топлива и изменении температуры вследствие ядерных реакций однофазные радиоактивные НС могут превращаться в двухфазные, что приводит к сложным структурным модификациям, обусловленным атомными взаимодействиями. Наконец, спец-

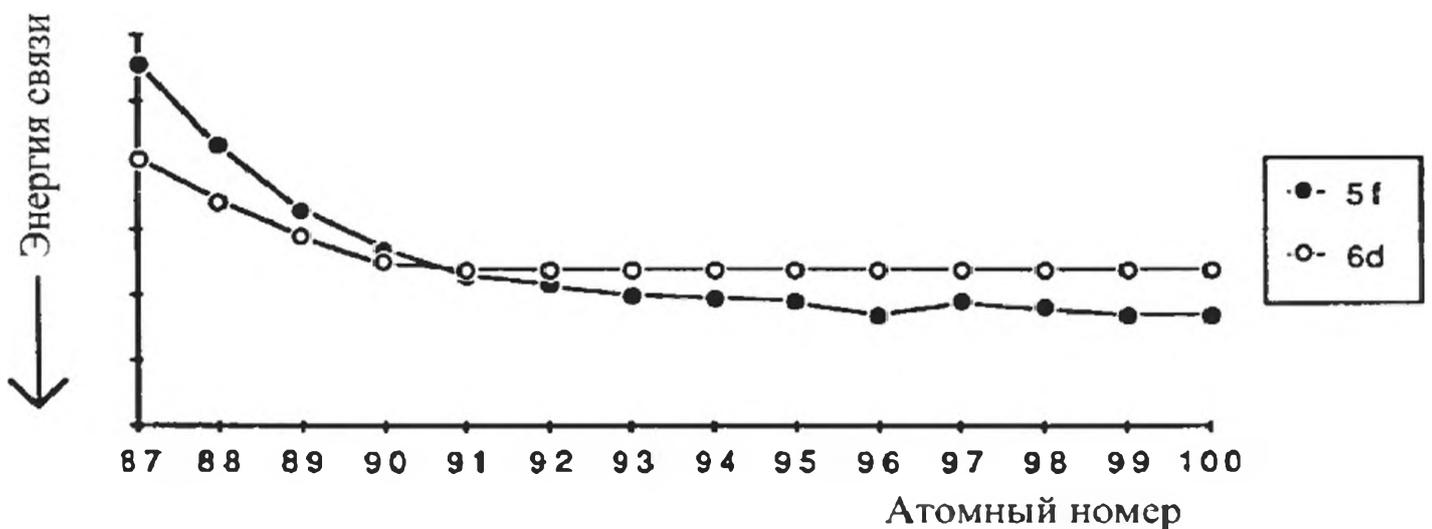


Рис. 8.1. Качественное представление связывающей энергии в тяжёлых элементах по Сиборгу [1]

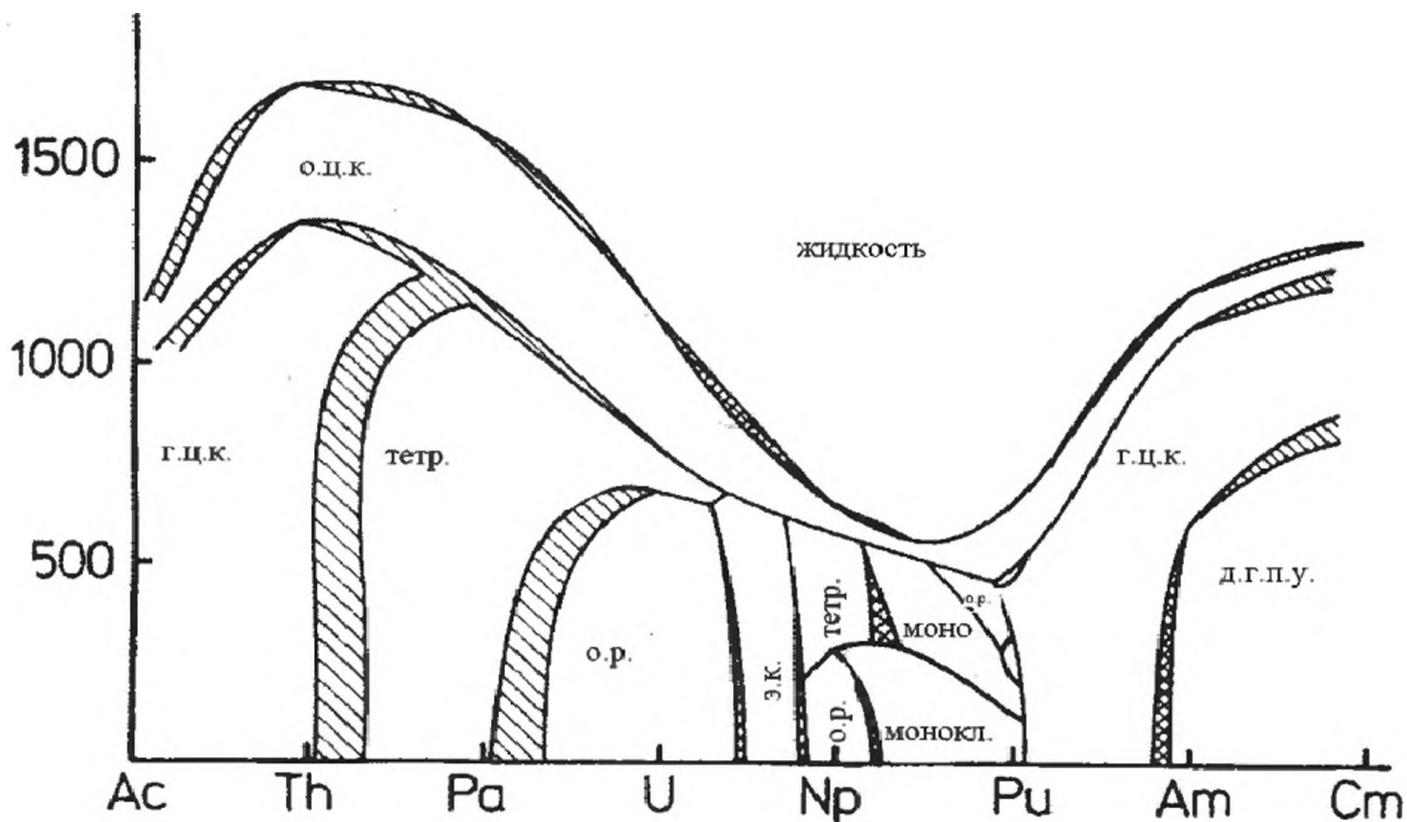


Рис. 8.2. Взаимосвязанные бинарные фазовые диаграммы [3].

и физической особенностью актинидов являются ядерные реакции. Такие взаимодействия изучались в бифазах U-Np, Np-Pu, Pu-Am, Th-U, U-Pu [3].

В диаграмме Смита и Кметко (рис. 8.2) [3], хотя она и считается в некоторой степени качественной и упрощенной, как отмечено в [2], показаны близкие по своей структуре бинарные фазы актинидов U-Np, U-Pu, а также Np-Pu. Видно, что для этих элементов при изменении температуры и давления возможно "перекрывание, смешивание, взаимодействие" фаз. Таким образом, изучение бинарных фаз в НЧ(Pa-U), НЧ(Pa-Np), НЧ(Pa-Pu), НЧ(U-Np), НЧ(U-Pu), НЧ(Np-Pu) – принципиально важное направление как для охраны окружающей среды, так и для новой зарождающейся науки – нанохимии радиоактивных элементов и их поведения в окружающей среде.

Рассматриваются две фазовые области [///] и [\\]; о.ц.к. – кубическая объёмноцентрированная; г.ц.к. – кубическая гранецентрированная; тетр. – тетрагональная; о.р. – орторомбическая; э.к. – экзотическая кубическая; моно – моноклинная; д.г.п.у. – двойная гексагональная плотноупакованная.

Свойства радиоактивных металлических наносистем – НЧ, плёнок, проволок и других – новая наука. Разнообразные наносистемы s-, p-, d-элементов изучены в достаточной степени. Они могут служить основой при изучении структурных и физико-химических свойств радиоактивных элементов. Прежде всего, по аналогии с уже изученными наносистемами s-, p-, d-элементов, нанохимия радиоактивных элементов должна основываться

на свойствах как атомов, так и металлов, изучении зависимости свойств НЧ – потенциалов ионизации, электронного сродства, температуры плавления и других – от размерных эффектов.

Поскольку электронные конфигурации атомов актинидов включают 5f, 6d, 7s, 7p-электроны, некоторые актиниды – Pa, U, Np, Pu – в определённой степени проявляют свойства как d-, так и f-элементов. В этой главе рассматриваются металлические наночастицы Pa, U, Np, Pu. НС этих элементов приобретают новые свойства по сравнению с НС Ac и Th. Как было показано в гл. 6, число 5f-электронов в атомах принципиально меняет атомные, металлические свойства и, прежде всего, валентность их соединений с разными лигандами, а также валентность металлов, объёмные модули, металлические радиусы, магнитные свойства и т.д.

Изучение свойств их НС, пока ещё не затронутое, обещает сформировать новое направление в науке – “нанохимия радиоактивных элементов”. С другой стороны, практическую значимость U и Pu в ядерной энергетике и военной промышленности трудно переоценить. Таким образом, имеются объективные причины рассмотреть детально электронное строение и свойства НС (Pa, U, Np, Pu) и прежде всего – U и Pu.

## *8.2. Общая характеристика Pa, U, Np, Pu, изотопы, металлы*

Поскольку свойства металлических НЧ зависят от свойств металлов, здесь даётся краткое описание методов получения металлов, доступность актинидов Pa, U, Np, Pu в природе, изотопы и их стабильность.

**Протактиний** [4, 5]. Протактиний имеет один изотоп  $^{213}\text{Pa}$  с периодом полураспада  $t_{1/2} = 3.3 \times 10^4$  лет. Он образуется при распаде  $^{235}\text{U}$  и встречается в природных условиях в таком же количестве, как радий. При радиоактивном равновесии в тонне урана содержится 340 мг протактиния. Протактиний хорошо экстрагируется из природной урановой руды и в концентрированном виде его получают при переработке урана.

Разработано несколько методов получения металлического протактиния: бомбардировка оксида протактиния электронами в высоком вакууме; разложение пентагалогенидов протактиния на вольфрамовом волокне. Металлический протактиний получают также из тетрафторида в танталовом тигле при использовании паров бария в качестве восстановителя при 1300 °С. Металлический протактиний накручивается вокруг вольфрамовой проволоки. Используются и тигли из фторида бария, что приводит к увеличению температуры до 1600 °С, отсутствию примесей и высокой чистоте металла.

**Уран** [6-14]. U – один из элементов, обнаруживающихся в природе в извлекаемых количествах. Все его изотопы являются  $\alpha$ -излучателями, они встречаются в природе в следующих пропорциях:

$^{238}\text{U}$  – 99.28% с периодом полураспада  $4.5 \times 10^9$  лет;

$^{235}\text{U}$  – 0.71% , период полураспада  $7.00 \times 10^8$  лет;

$^{234}\text{U}$  – 0.005% , период полураспада  $2.35 \times 10^5$  лет.

В природе уран находится в степени окисления U(IV), но в природных водах окисляется до U(VI) в форме растворимых соединений. Известно около 150 минералов, содержащих уран. Добыча урана превышает 100 000 тонн в год.

Основные изотопы урана –  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ . Они разделяются либо путём газообразной диффузии, либо в центрифугах. Для производства металла используется  $\text{UF}_4$ , а для обогатительных заводов используют  $\text{UF}_6$ , который получают из  $\text{UO}_2$  [5].

Производство металлического урана основано на использовании галогенидов и оксидов. Важно отметить, что в основе такого производства лежит образование НЧ [8, 10, 14]. В этом термохимическом и, можно сказать, нанохимическом методе, важную роль играет теплота реакции, которая управляет образованием НЧ. При определённой теплоте реакции металл и шлак плавятся, и расплав удерживается достаточно долго. В данных условиях металлические наночастицы, взаимодействуя между собой, увеличиваются в размерах, вплоть до образования слитков. При более низкой теплоте реакции сосуществуют металлические НЧ разного размера.

**Нептуний** [15-18]. Существует лишь один изотоп  $^{237}\text{Np}$ , который легко получается и достаточно стабилен. Его период полураспада  $2.14 \times 10^6$  лет. Np образуется при нейтронном облучения урана



Нептуний экстрагируется из облучённого топлива как сопутствующий элемент при восстановлении урана, а также при разделении больших количеств урана и плутония. Затем экстракционный и ионный процессы используются при разделении Np и U, Pu [16-18].

Металлический Np в основном получают из трифторида или тетрафторида. Не исключается возможность получения металлического нептуния при использовании таких восстановителей, как Zn и Mg [4, 5].

**Плутоний** [19-24]. Плутоний обнаруживается в природе в микроскопических количествах вследствие короткого времени жизни его изотопов. Остаётся лишь первичный изотоп  $^{244}\text{Pu}$  [19], хотя некоторое количество

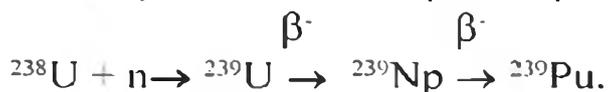
Таблица 8.1.

Получение металлического урана [8, 10, 14]

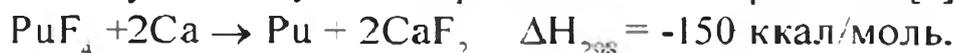
Соединение	$\text{UCl}_4$	$\text{UF}_4$	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{UF}_4$	$\text{UF}_4$	$\text{UO}_2$	$\text{UO}_2$
Восстановитель	Na	Ca	Ca	Na	Mg	Ca	Mg
$\Delta H_{\text{р.к}}$ (ккал/моль)	-141	-134	-123	-98	-82	-47	-35
Плавление шлака T, °C	800	1420	2600	980	1260	2600	2500

$^{239}\text{Pu}$  всегда получается при облучении нейтронами урановой руды. Например, в настуране содержится всего лишь один атом  $^{239}\text{Pu}$  на  $3 \times 10^{11}$  атомов урана.

Существует ряд изотопов плутония:  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Pu}$ ,  $^{244}\text{Pu}$ . Из них легче всего получается  $^{239}\text{Pu}$  в реакторах из  $^{238}\text{U}$ :



Универсальный метод получения металлического плутония – восстановление тетрафторида при помощи кальция по аналогии с методами получения урана и нептуния. Изучена термодинамика процесса [4]:



### 8.3. Спектральная оболочечная модель: вклад 5f и 6d электронов в металлическую связь НЧ от Ac до Am

Энергии электронных конфигураций нейтральных атомов Pa, U, Np и Pu приведены в табл. 8.2-8.5. Они были измерены спектральным методом в [25-31]. На основе этих данных можно проанализировать вклады 5f, 6d, 7s, 7p-электронов в стабилизацию электронных конфигураций на основе

Таблица 8.2.  
Оболочечная структура НЧ (Pa) и энергии электронных конфигураций

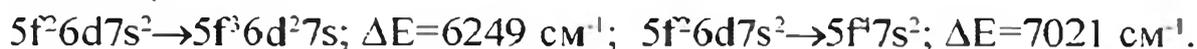
Конфигурации, термы	N	$\Delta E \text{ см}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$
1. $5f^2 6d 7s^2$ ( $^4K_{11/2}$ )	26	0	0
2. $5f 6d^2 7s^2$ ( $^4H_{7/2}$ )	52	1978	0.2452
3. $5f 6d^2 7s^2$ ( $^6L_{11/2}$ )	78	7000	0.868
4. $5f 6d^3 7s$ ( $^6I_{7/2}$ )	104	7000	0.868
5. $5f^3 7s^2$ ( $^4I_{9/2}$ )	120	11445	1.419
6. $5f^2 7s^2 7p$ ( $^4I_{9/2}$ )	142	13019	1.614
7. $5f 6d 7s^2 7p$ ( $^4I_{9/2}$ )	174	14000	1.736
8. $5f^2 6d^3$ ( $^6L_{11/2}$ )	198	14393	1.784
9. $5f^2 6d^2 7s 7p$ ( $^6K_{9/2}$ )	230	16000	1.983
10. $5f^2 6d^3$ ( $^6L_{11/2}$ )	254	22000±3000	2.727±0.372
11. $5f^2 6d^3$ ( $^6D_{13/2}$ )	278	22000±4000	2.727±0.496
12. $5f 6d^3 7s$ ( $^6K_{9/2}$ )	304	22000±1000	2.727±0.124
13. $5f^3 6d 7s^2$ ( $^6L_{11/2}$ )	330	22500	2.789
14. $5f^3 6d 7p$ ( $^6G_{3/2}$ )	360	24000±5000	2.975±0.62
15. $5f^3 7s 7p$ ( $^6K_{9/2}$ )	382	25600	3.173
16. $5f^2 6d^2 7p$ ( $^6M_{13/2}$ )	412	30500	3.781
17. $5f^3 6d 7p$ ( $^6M_{13/2}$ )	442	37500	4.649
18. $5f^3 6d^2$ ( $^6M_{13/2}$ )	466	39000±2000	4.835±0.248
19. $5f^3 7p^2$ ( $^6K_{9/2}$ )	486	445000±1000	5.516±0.124

их энергий возбуждения  $\Delta E$ . Кроме того, спектральные результаты можно сравнить с качественными выводами Сиборга, сопоставившего вклады 5f- и 6d-электронов в связывающую энергию актинидов (рис. 8.1).

**Pa:**  $5f^2 6d 7s^2 \rightarrow 5f 6d^2 7s^2$ ; энергия возбуждения  $\Delta E = 1978 \text{ см}^{-1}$  с участием двух 6d<sup>2</sup> электронов невелика; в основном и первом возбуждённом состояниях связывающие энергии близки и протактиний должен проявлять смешанные свойства как 6d-, так и 5f-элемента. Резонансный потенциал протактиния  $I_r$  – разница между потенциалом ионизации атома и энергией первого возбуждённого состояния – равен 5.65 эВ:

$$I_r = I(\text{Pa}) - \Delta E = 5.89 - 0.2452 = 5.65 \text{ эВ}$$

**U:** Хотя энергии возбуждённых состояний урана с участием 5f и 6d-электронов близки, вклад 5f-электронов в основном и возбуждённом состояниях больше, чем 6d:



Из табл. 8.3 видно, что это первый актинидный элемент с превалирующим 5f-характером в связях. Резонансный потенциал урана меньше, чем протактиния:

$$I_r(\text{U}) = 6.05 - 0.775 = 5.275 \text{ эВ}$$

Таблица 8.3.

Оболочечная структура НЧ (U) и энергии электронных конфигураций.

Конфигурация, термы	N	$\Delta E \text{ см}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$
1. $5f^2 6d 7s^2$ ( $^3L_4$ )	26	0	
2. $5f^2 6d^2 7s$ ( $^7M_6$ )	52	6249	0.775
3. $5f^2 7s^2$ ( $^5I_1$ )	68	7021	0.870
4. $5f^2 6d^2 7s^2$ ( $^5L_6$ )	94	11503	1.426
5. $5f^2 7s^2 7p$ ( $^6K_6$ )	116	13463	1.669
6. $5f^2 6d 7s 7p$ ( $^7M_6$ )	148	14644	1.815
7. $5f^2 6d^3 7s$ ( $^7L_4$ )	174	$15500 \pm 1000$	$1.921 \pm 0.124$
8. $5f^2 6d 7s$ ( $^7L_3$ )	200	$18000 \pm 1000$	$2.231 \pm 0.124$
9. $5f^2 6d^3$ ( $^7M_6$ )	224	$21000 \pm 4000$	$2.603 \pm 0.496$
10. $5f^2 7s 6p$ ( $^7K_4$ )	246	21600	2.67
11. $5f 6d^4 7s$ ( $^7H_4$ )	272	$22000 \pm 5000$	$2.727 \pm 0.62$
12. $5f^2 6d 7s^2 7p$ ( $^5L_6$ )	304	$24000 \pm 1000$	$2.975 \pm 0.124$
13. $5f^2 6d^2 7s 7p$ ( $^7M_6$ )	336	$25000 \pm 1000$	$3.099 \pm 0.124$
14. $5f^2 7s$ ( $^7S_3$ )	352	$24572 \pm 1000$	3.046
15. $5f^2 6d^2 7p$ ( $^7N_7$ )	382	$25387 \pm 1000$	3.147
16. $5f^2 6d 7p$ ( $^7M_6$ )	412	$26210 \pm 1000$	3.249
17. $5f^2 6d^3 7p$ ( $^7M_6$ )	442	$26823 \pm 1000$	3.325
18. $5f^2 6d^2$ ( $^7M_6$ )	466	$27347 \pm 1000$	3.39
19. $5f^2 6p^2$ ( $^7K_4$ )	486	$27750 \pm 1000$	3.44

## Оболочечная структура НЧ (Np) и энергии электронных конфигураций

Конфигурация	N	$\Delta E$ см <sup>-1</sup>	$\Delta E$ эВ
1. 5f <sup>4</sup> 6d7s <sup>2</sup> ( <sup>6</sup> L <sub>11,2</sub> )	26	0	
2. 5f <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> K <sub>5</sub> )	42	1000±1000	0.153±0.153
3. 5f <sup>4</sup> 6d7s ( <sup>8</sup> M <sub>11,2</sub> )	68	75000	0.9297
4. 5f <sup>4</sup> 6d <sup>2</sup> 7p ( <sup>5</sup> K <sub>7,2</sub> )	98	12500±2000	1.495±0.2479
5. 5f <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> 7p ( <sup>5</sup> K <sub>7,2</sub> )	120	12500	1.495
6. 5f <sup>4</sup> 6d7s7p ( <sup>8</sup> M <sub>11,2</sub> )	152	14600	1.8098
7. 5f <sup>5</sup> 7s7p ( <sup>8</sup> I <sub>3,2</sub> )	174	16000±1000	1.983±0.124
8. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>6</sup> M <sub>13,2</sub> )	200	19500±2000	2.417±0.2479
9. 5f <sup>4</sup> 6d <sup>3</sup> ( <sup>8</sup> M <sub>11,2</sub> )	224	20000±4000	2.479±0.4958
10. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>3</sup> 7s ( <sup>8</sup> M <sub>11,2</sub> )	250	24500±2000	3.037±0.2479
11. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>4</sup> 7s ( <sup>7</sup> H <sub>2</sub> )	276	25500±2000	3.161±0.2479
12. 5f <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> L <sub>9,2</sub> )	300	27000±4000	3.347±0.4958
13. 5f <sup>4</sup> 6d <sup>2</sup> 7p ( <sup>8</sup> N <sub>13,2</sub> )	330	30000±1000	3.719±0.124
14. 5f <sup>5</sup> 6d7s <sup>2</sup> 7p ( <sup>6</sup> M <sub>13,2</sub> )	362	31000±2000	3.843±0.2479
15. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>2</sup> 7s7p ( <sup>8</sup> N <sub>13,2</sub> )	394	33500±1000	4.153±0.124
16. 5f <sup>4</sup> 6d7p ( <sup>7</sup> M <sub>6</sub> )	426	35000±3000	4.339±0.3719
17. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>4</sup> 7s ( <sup>7</sup> M <sub>6</sub> )	452	36000±2000	4.463±0.2479
18. 5f <sup>5</sup> 6d <sup>3</sup> 7p <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> N <sub>13,2</sub> )	482	41000±3000	5.082±0.3719
19. 5f <sup>6</sup> 6d <sup>3</sup> 7s7p ( <sup>8</sup> M <sub>11,2</sub> )	514	44000±6000	5.454±0.7438

**Np:** нептуний – уникальный элемент; электронная конфигурация основного состояния включает 5f, 6d и 7s-электроны, но нижайшее возбуждённое состояние – только 5f и 7s: 5f<sup>4</sup>6d7s<sup>2</sup>→5f<sup>5</sup>7s<sup>2</sup>. Энергия возбуждения  $\Delta E=0.153\pm 0.153$  эВ отвечает вырождению между состояниями 5f<sup>4</sup>6d7s<sup>2</sup> и 5f<sup>5</sup>7s<sup>2</sup>. Резонансный потенциал нептуния больше, чем Pa и U:

$$I_r(\text{Np}) = 6.19 \pm 0.153 \text{ эВ} = 6.037 \div 6.343 \text{ эВ}$$

**Pu:** плутоний – первый элемент, в электронной конфигурации основного состояния которого нет 6d-электрона, он появляется только в первом возбуждённом состоянии 5f<sup>6</sup>6d7s<sup>2</sup> с энергией  $\Delta E=0.783$  эВ. Резонансный потенциал плутония  $I_r(\text{Pu})=6.06-0.783=5.817$  эВ. Таким образом, резонансные потенциалы Pa, U, Np и Pu альтернируют:

$$I_r(\text{Pa}) > I_r(\text{U}) < I_r(\text{Np}) > I_r(\text{Pu}).$$

Для сравнения четырех рассмотренных атомов Pa, U, Np и Pu с Am отметим, на чём базируется классификация – на актинидном 5f-характере или гибридном 5f6d. Из атомных спектров видно, что в америции актинидный 5f-характер закрепляется большой энергией возбуждения  $\Delta E(5f^7 7s^2 \rightarrow 5f^6 6d 7s^2) = 17000$  см<sup>-1</sup>, соответствующей стабилизации 6d-АО, но дестабилизации 5f-АО.

## Оболочечная структура НЧ (Pu) и энергии электронных конфигураций Pu

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$
1. $5f^6 7s^2$	( $^7F_4$ )	16		
2. $5f^5 6d 7s^2$	( $^7K_4$ )	42	6314	0.783
3. $5f^6 6d 7s^2$	( $^9H_1$ )	68	13528	1.643
4. $5f^5 6d^2 7s$	( $^9L_4$ )	94	14912	1.849
5. $5f^6 6d 7s^2 7p$	( $^9G_0$ )	126	15499	1.921
6. $5f^5 7s^2 7p$	( $^7H_1$ )	148	17776	2.204
7. $5f^5 6d 7s 7p$	( $^9L_4$ )	180	20828	2.582
8. $5f^6 6d 7p$	( $^9I_1$ )	210	23896	2.962
9. $5f^5 6d^3$	( $^9L_4$ )	234	$27000 \pm 5000$	$3.474 \pm 0.6198$
10. $5f^5 7s 7p^2$	( $^9I_1$ )	256	$30000 \pm 5000$	$3.719 \pm 0.6198$
11. $5f^6 6d^2$	( $^9I_1$ )	280	$31000 \pm 5000$	$3.843 \pm 0.6198$
12. $5f^6 6p^2$	( $^9G_0$ )	300	$36000 \pm 2000$	$4.462 \pm 0.2479$
13. $5f^4 6d^2 7s^2$	( $^7M_6$ )	326	36051	4.469
14. $5f^5 6d^2 7p$	( $^7M_6$ )	356	$38000 \pm 2000$	$4.711 \pm 0.2479$
15. $5f^6 6d^3 7s$	( $^9M_5$ )	382	$42500 \pm 1000$	$5.269 \pm 0.124$
16. $5f^5 6d 7s^2 7p$	( $^7M_6$ )	408	$47000 \pm 2000$	$5.286 \pm 0.2479$
17. $5f^4 6d^2 7s^2 7p$	( $^9N_6$ )	440	$47500 \pm 2000$	$5.888 \pm 0.2479$
18. $5f^4 6d^3 7p$	( $^9N_6$ )	470	$48000 \pm 2000$	$5.950 \pm 0.2479$

## 8.4. Сопоставление электронной структуры и свойств оболочек Pa, U, Np, Pu

Сиборг [1] отмечает, что актиниды являются уникальными элементами в Периодической системе Д.И. Менделеева, что проявляется уже в электронной структуре их атомов. Эта уникальность заключается, прежде всего, в наличии 5f-электронов и незаполненных 5f-оболочек. Если 4f-электроны лантанидов существенно локализованы, электроны 5f в актинидах менее локализованы и их энергии близки к энергиям 6d- и 7s-электронов.

Как показано в предыдущем параграфе, сильная конкуренция между вкладом в химическую связь 5f- и 6d-электронов должна определять электронную структуру Pa, U, Np, Pu и, соответственно, свойства их соединений, металлов, НЧ и НС. Структурные свойства низших актинидов – Pa, U, Np и Pu – называют “идиосинкратическими” [32], то есть обладающими “повышенной чувствительностью” к модификации структурных свойств. В наибольшей степени это относится к Pu.

Например, щелочные металлы, в атомах которых один валентный электрон, имеют структуры с высокой симметрией, тогда как актинидные металлы, как это показано в предыдущей главе, характеризуются сложными

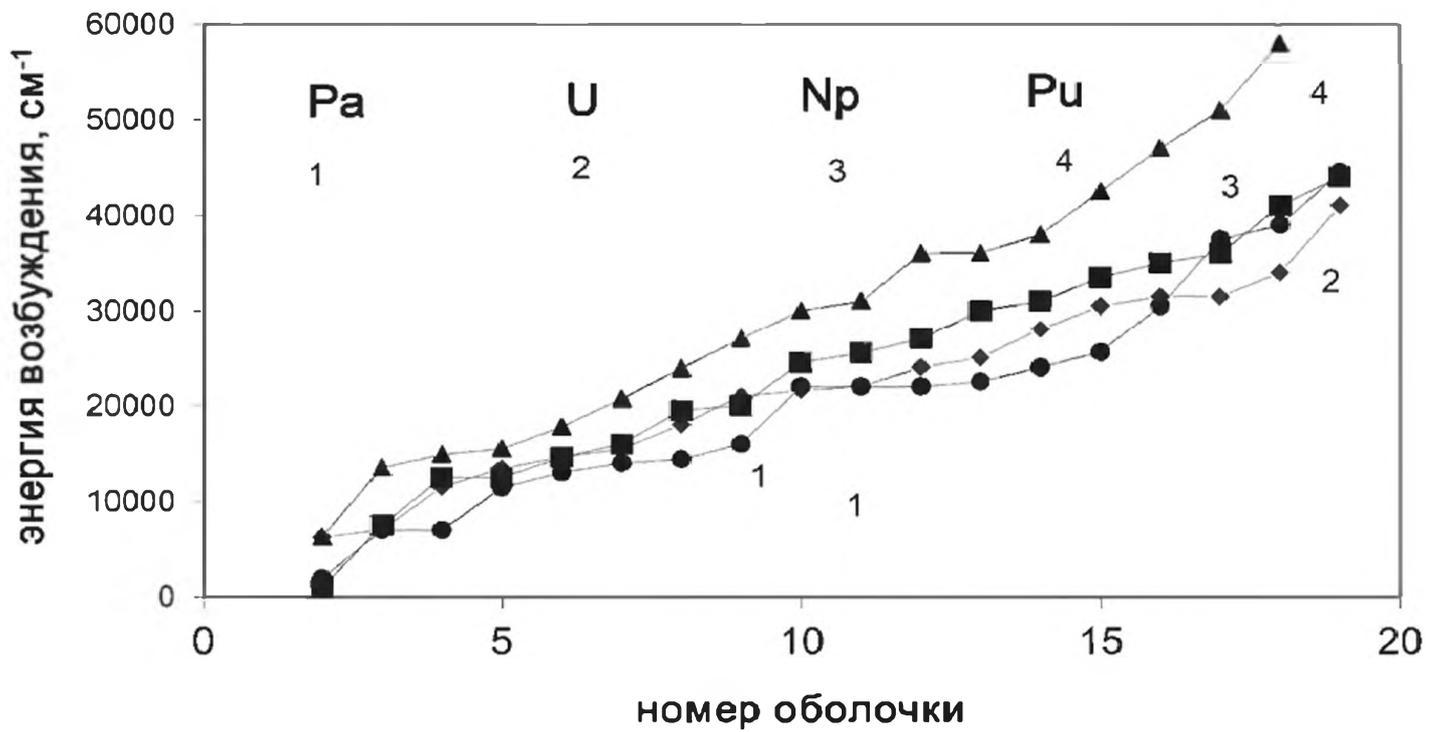


Рис. 8.3. Моделирование оболочечной структуры наночастиц Pa, U, Np, Pu в рамках спектральной модели

структурами. Эта сложность определяется участием в формировании валентных электронных конфигураций f, d, s и p-электронов; в сериях d элементов – d, s и p; p-элементов – p и s; s-элементов – только s. В результате формирования актинидных металлов и их НС с разными по своим свойствам атомами, в зависимости от температуры и давления их структурные свойства модифицируются, что приводит к полиморфизму. Такая “идио-

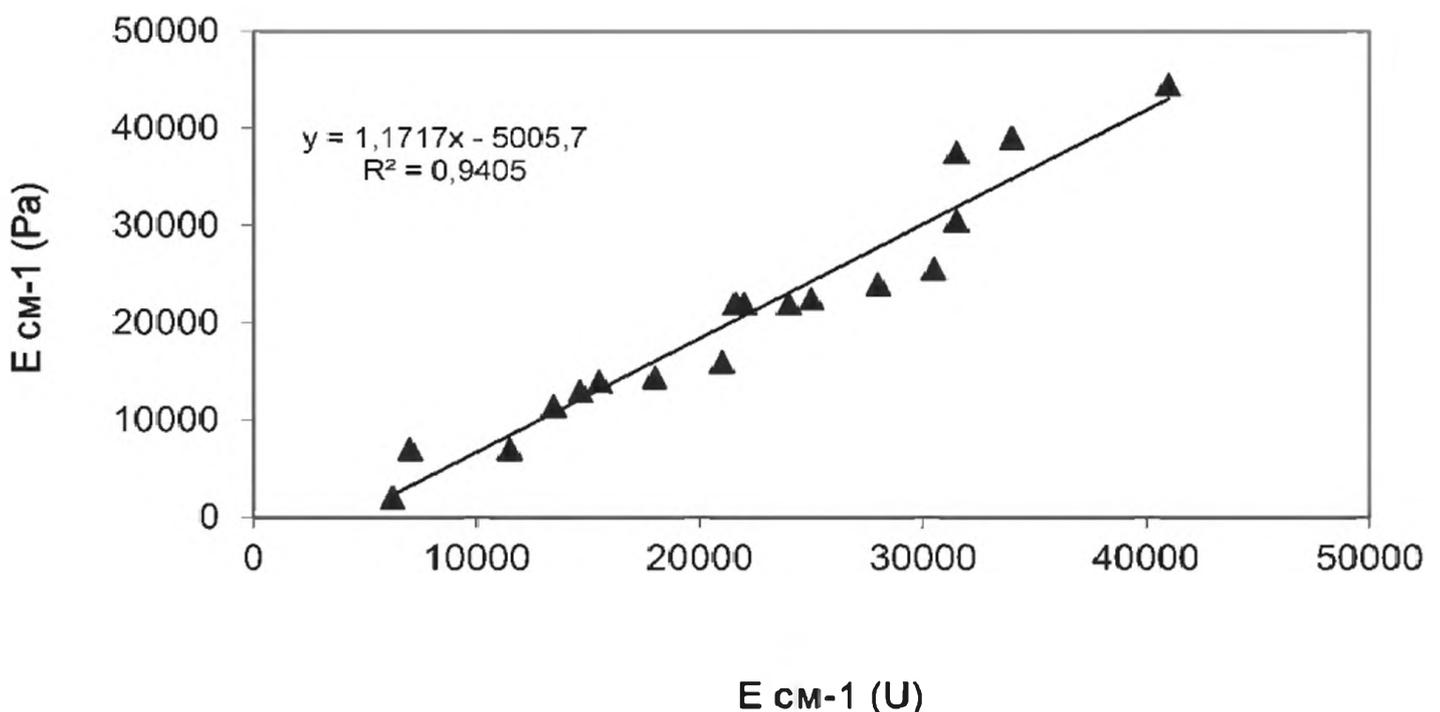


Рис. 8.4. Корреляция оболочечных энергий наночастиц Pa и U

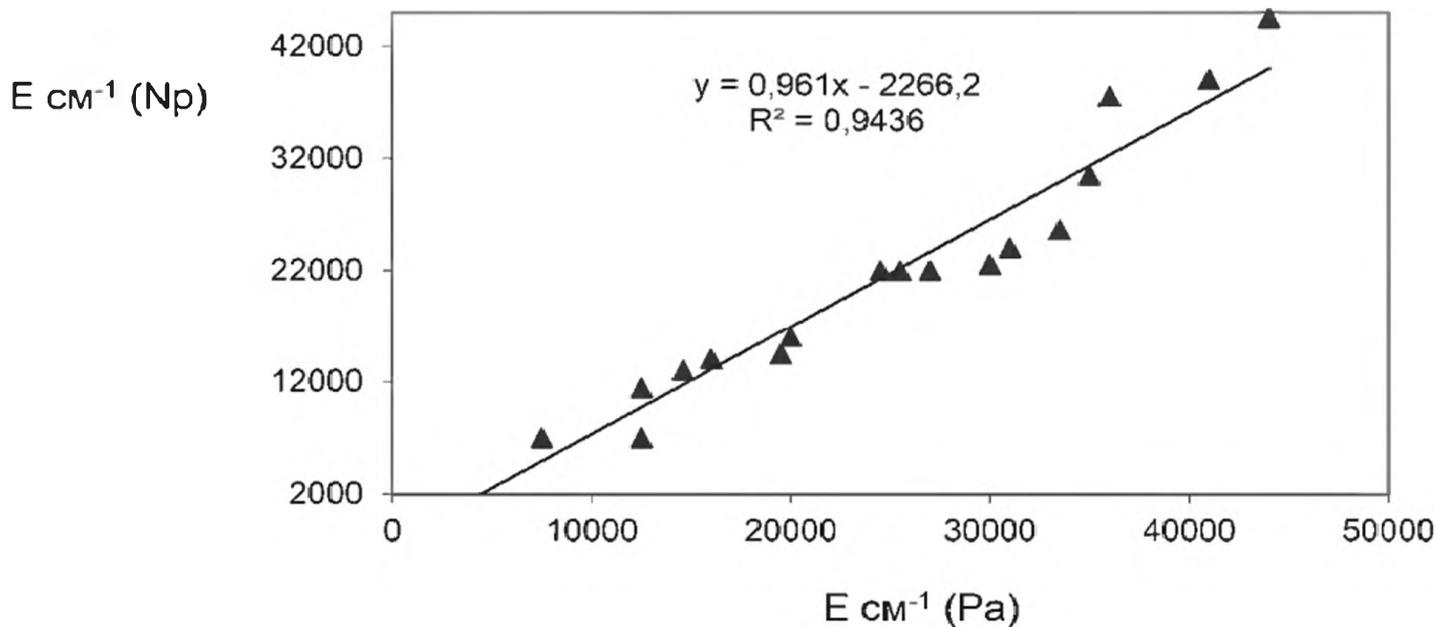


Рис. 8.5. Корреляция оболочечных энергий наночастиц Pa и Np

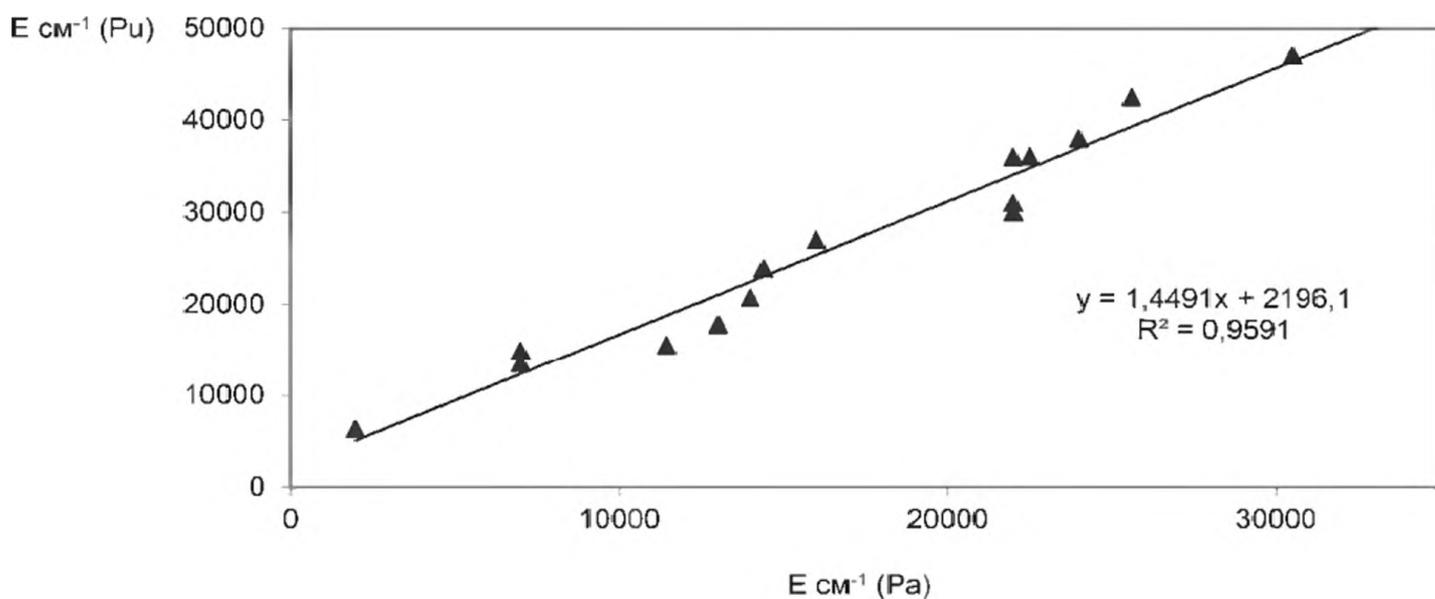


Рис. 8.6. Корреляция оболочечных энергий наночастиц Pa и Pu

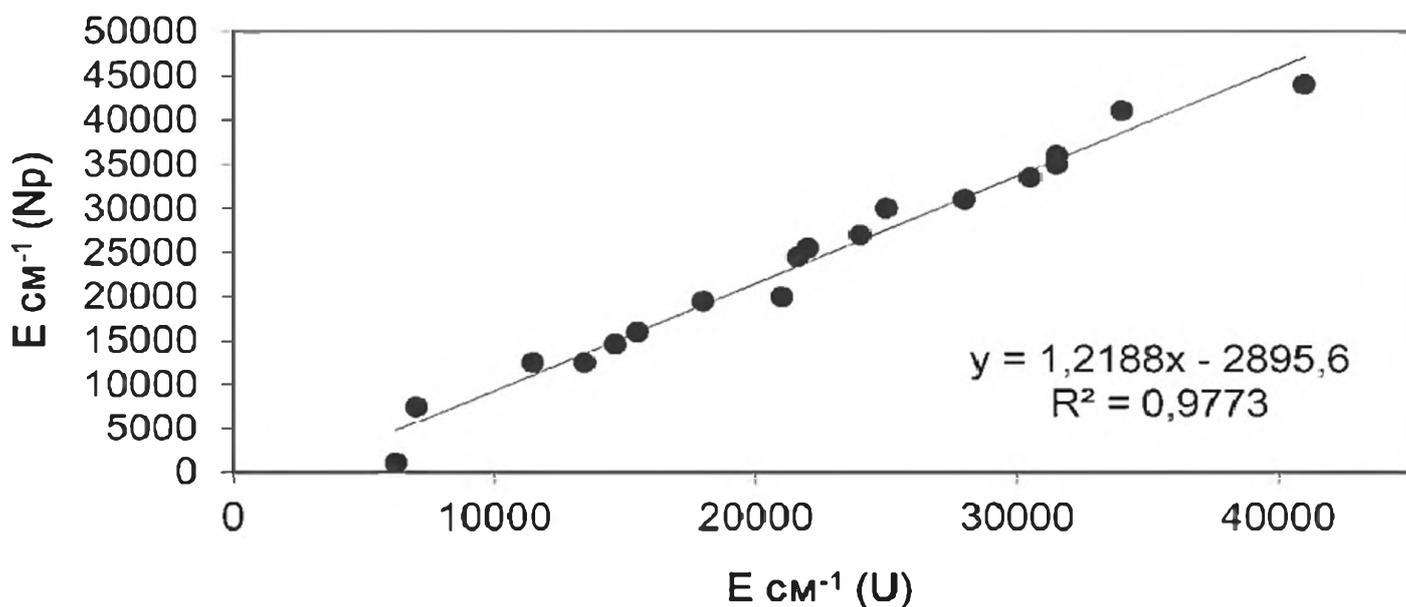


Рис. 8.7. Корреляция оболочечных энергий наночастиц U и Np

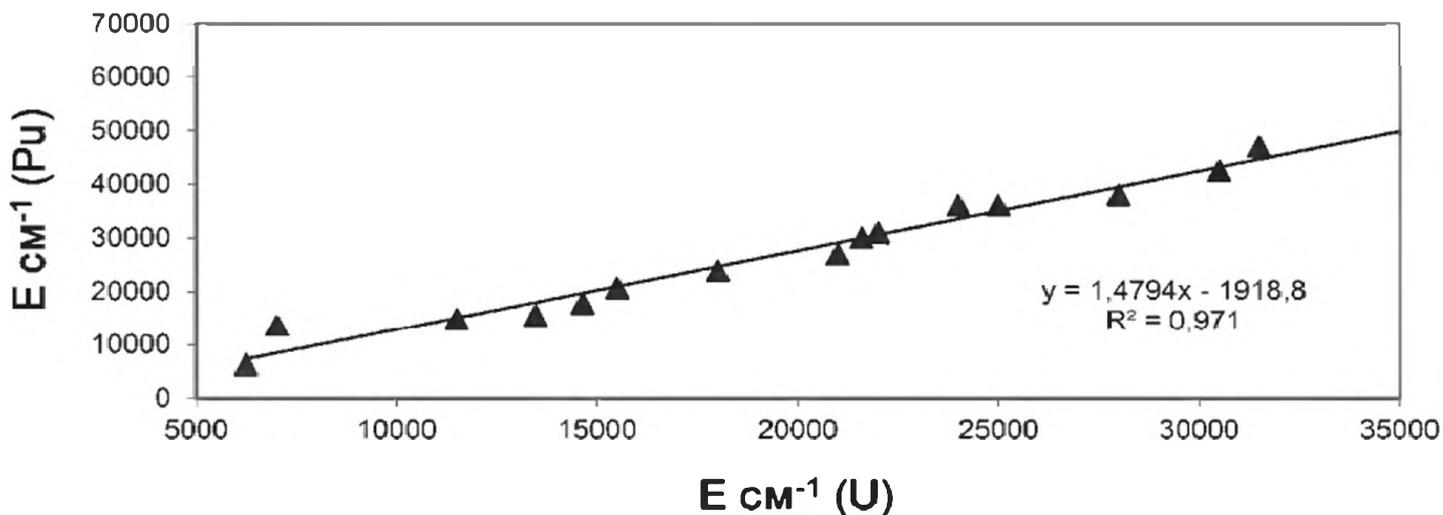


Рис. 8.8. Корреляция оболочечных энергий наночастиц U и Pu

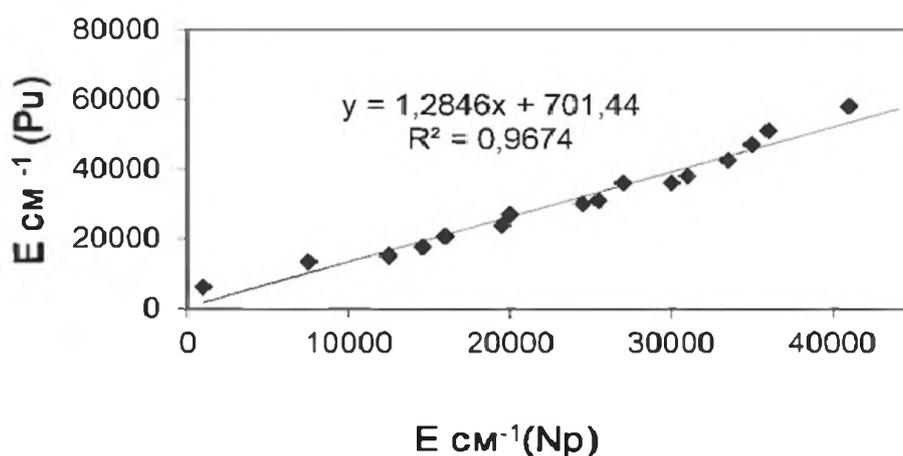


Рис. 8.9. Корреляция оболочечных энергий наночастиц Np и Pu

«синкразия» проявляется и в оболочечных структурах, которые формируются в рамках спектральной оболочечной модели (рис. 8.3).

На этом рисунке чётко прослеживается разница между оболочечной структурой Pa, U, Np, с одной стороны, и Pu – с другой. Отсутствие 6d-электронов в электронной конфигурации основного состояния атома Pu – основная причина этой разницы.

Поскольку разработанная здесь теоретическая модель основана на экспериментальных спектральных данных, характеризующих свойства оболочек (табл. 8.2-8.5), здесь сопоставлено изменение измеренных величин  $\Delta E$  в Pa, U, Np, Pu в зависимости от номера оболочек. При увеличении номера оболочек величины  $\Delta E$  увеличиваются и, соответственно, увеличивается разница между энергией  $\Delta E$  внешних валентных оболочек. Из рис. 8.3 видно, что моделирование свойств НЧ Pa, U, Np и Pu приведёт к незначительной разнице некоторых свойств – потенциалов ионизации, электронного сродства и др. – в зависимости от размера НЧ.

На рис. 8.4-8.9 сопоставлены оболочечные энергии в НЧ Pa-U; Pa-Np; Pa-Pu; U-Np; U-Pu; Np-Pu. Измеренные энергии оболочек для перечис-

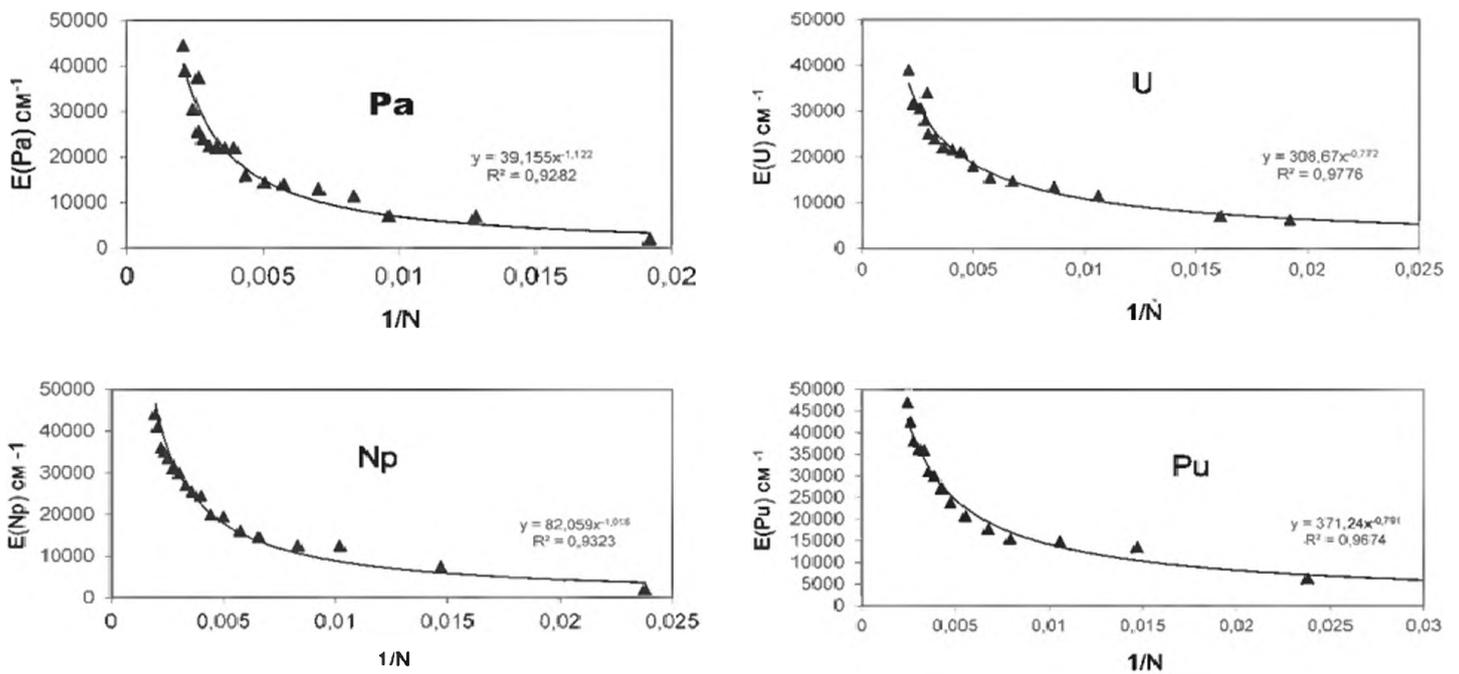


Рис. 8.10. Зависимость энергий оболочек наночастиц Pa, U, Np, Pu от  $1/N$

ленных выше пар от Pa-U до Np-Pu следуют линейной зависимости, однако корреляционные коэффициенты для пар, содержащих протактиний – Pa и U; Pa и Np; Pa и Pu – ниже (рис. 8.4-8.6), чем для других пар (рис. 8.7-8.9).

Согласно Сиборгу [1], протактиний проявляет смешанные свойства как  $6d$ , так и актинидных  $5f$ -элементов, а затем “актинидные свойства“ постепенно усиливаются от U к Np и закрепляются на Pu, электронная конфигурация которого в основном состоянии  $5f^6 7s^2$  не содержит  $6d$ -электронов в отличие от Pa, U и Np.

На рис. 8.10 показано, что зависимость энергий оболочек от обратного числа атомов  $1/N$  в них для Pa и Np отличается от подобной зависимости для U и Pu. Энергии оболочек определяются электронной структурой и числом  $5f$ ,  $6d$ ,  $7s$ ,  $7p$  электронов. От этих свойств, а также от числа электронов – нечётного (Pa и Np) или чётного (U, Pu) в электронной конфигурации основного состояния атомов, зависят энергии возбуждения. Хотя тенденция изменения энергий  $E$  оболочек в НЧ Pa, U, Np, Pu одинакова, но корреляционные коэффициенты в зависимости  $E$  от  $1/N$  для  $E(\text{Pa})$ ,  $E(\text{Np})$  ниже, чем для  $E(\text{U})$  и  $E(\text{Pu})$ . Это одна из причин для объяснения подобия и разницы в свойствах НС Pa, U, Np, Pu.

Можно качественно подытожить выводы из приведённых на рис. 8.1-8.10 зависимостей, что конкуренция  $5f$ - и  $6d$ -электронов должна влиять на нанохимические свойства актинидов следующим образом:

→ усиление  $5f$ , ослабление  $6d$

Pa U Np Pu

Следует учесть и конкуренцию между электронами  $6d$ - $7s$ - $7p$ , но в литературе она не рассматривается, по-видимому, как более слабый эффект.

## 8.5. Ступенчатое изменение свойств НЧ и их размерные особенности

В течение последних двух десятилетий нанохимия элементов s-, p- и d-серий интенсивно разрабатывалась как новое научное направление [33-46] в разных аспектах – от изучения электронного строения и свойств НС до их практического применения. Особое внимание было уделено сферическим НЧ и, в частности, зависимости потенциалов ионизации НЧ, их электронного сродства, температур плавления от размерных эффектов. В качестве размера НЧ принималось как число атомов  $N$  в НЧ, так и обратные величины  $1/N$ , а также диаметры оболочек  $d$  и их обратные величины  $1/d$ . Подобные исследования в НХ радиоактивных элементов не проводились, и такая наука как НХ радиоактивных элементов пока ещё не сформировалась.

Радиоактивные НЧ имеют свою специфику, а их размеры, по-видимому, можно ограничить диапазоном от сотни до тысячи атомов, тогда как в случае p- и d-элементов изучаются НЧ больших размеров. В литературе качественно размеры НЧ в зависимости от  $N$  подразделяют на три группы:

- кластеры и НЧ до сотни атомов, ансамбли кластеров с  $N < 100$ ;
- НЧ средних размеров  $N \approx 100 \div 1000$ ;
- НЧ больших размеров  $N > 1000$ .

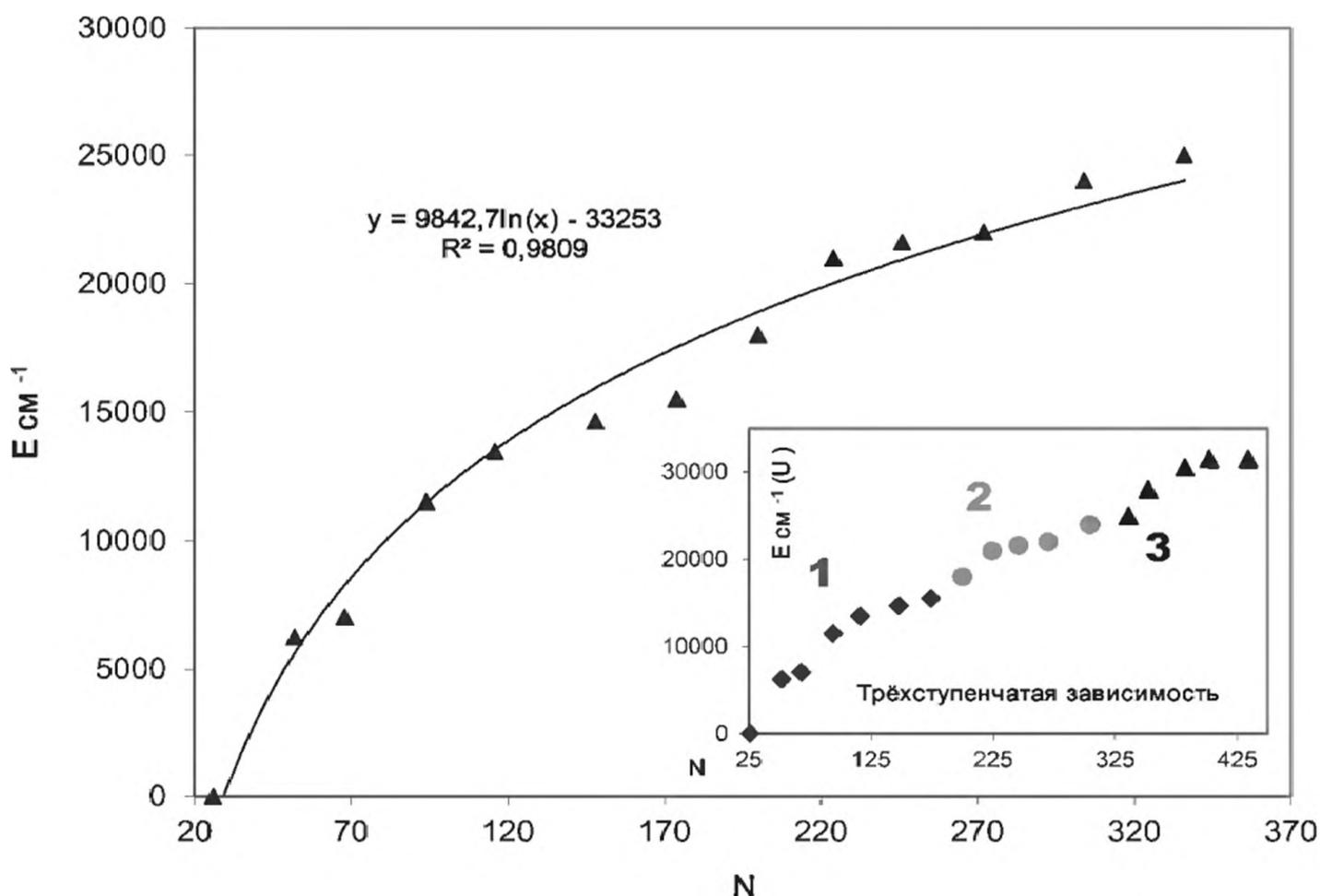


Рис. 8.11. Зависимость энергий возбужденных состояний атома урана от числа атомов в наноболочках.

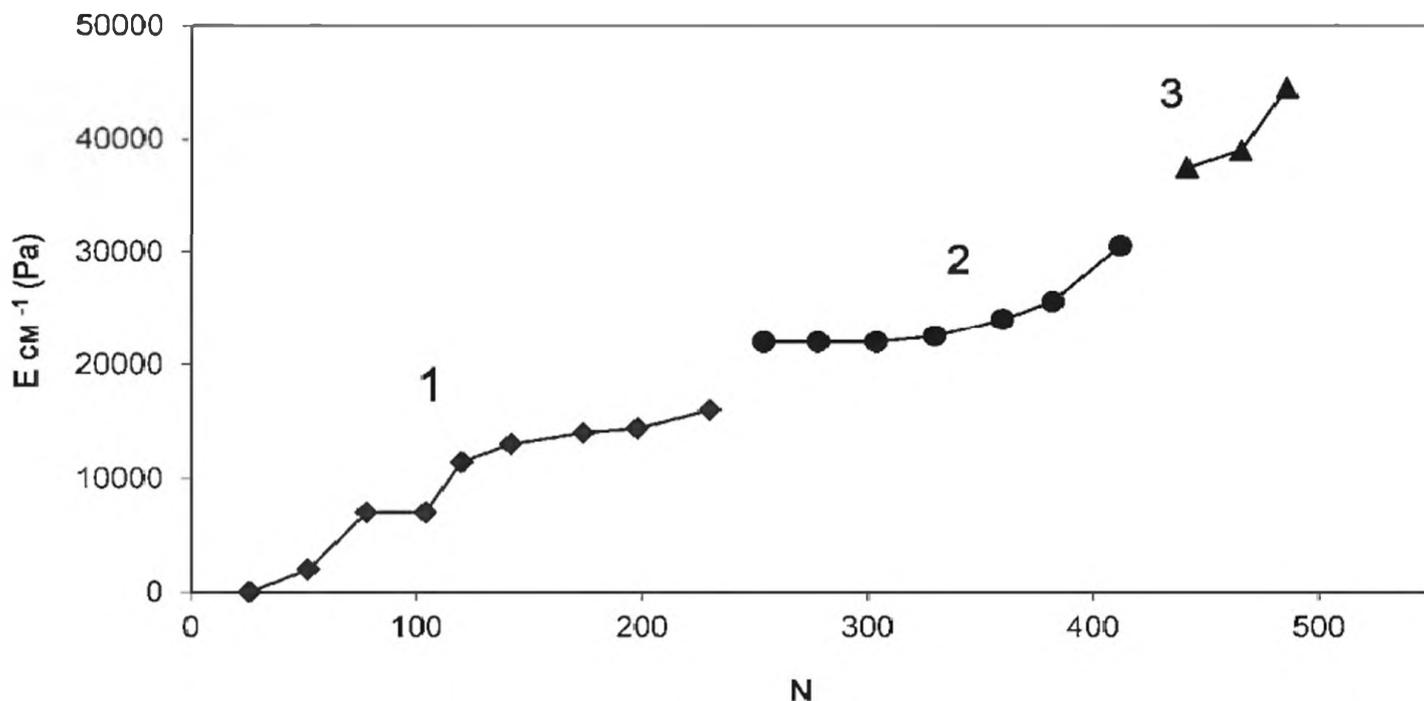


Рис. 8.12. Ступенчатая зависимость свойств НЧ(Pa) от числа атомов  $N$  в наноболочках.

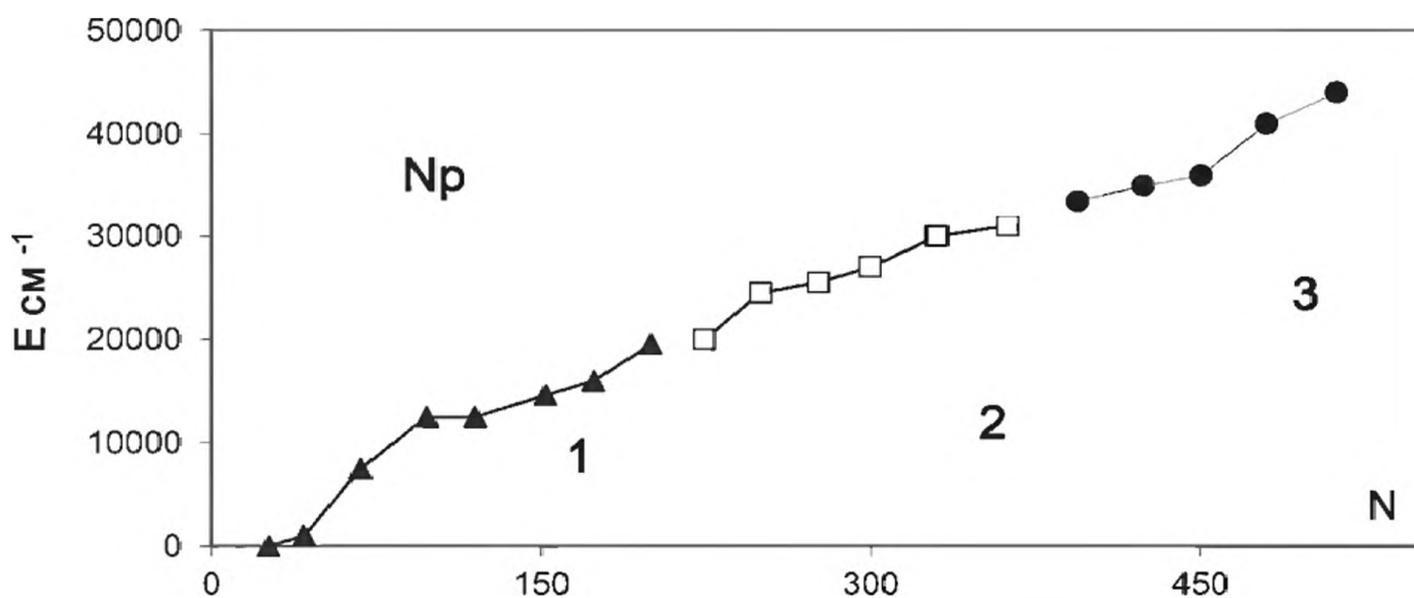


Рис. 8.13. Ступенчатая зависимость свойств НЧ(Np) от числа атомов  $N$  в наноболочках.

Каждая из них характеризуется специфическими свойствами, в частности размер, зависящий от электронной структуры атомов, обуславливает ступенчатое изменение свойств НЧ. В случае НЧ радиоактивных элементов к подобному ступенчатому изменению добавляется и конкуренция заполнения  $5f$  и  $6d$ -оболочек электронами, что отмечал ещё Сиборг [1]. В электронных конфигурациях  $5f$ -элементов оболочки НЧ формируются при участии конфигураций (рис. 8.11-8.14):

протактиний-  $5f^1, 5f^2, 5f^3; 6d^1, 6d^2, 6d^3; 7s^1, 7s^2; 7p^1, 7p^2;$   
 уран-  $5f^1, 5f^2, 5f^3, 5f^4, 5f^5; 6d^1, 6d^2, 6d^3, 6d^4;$

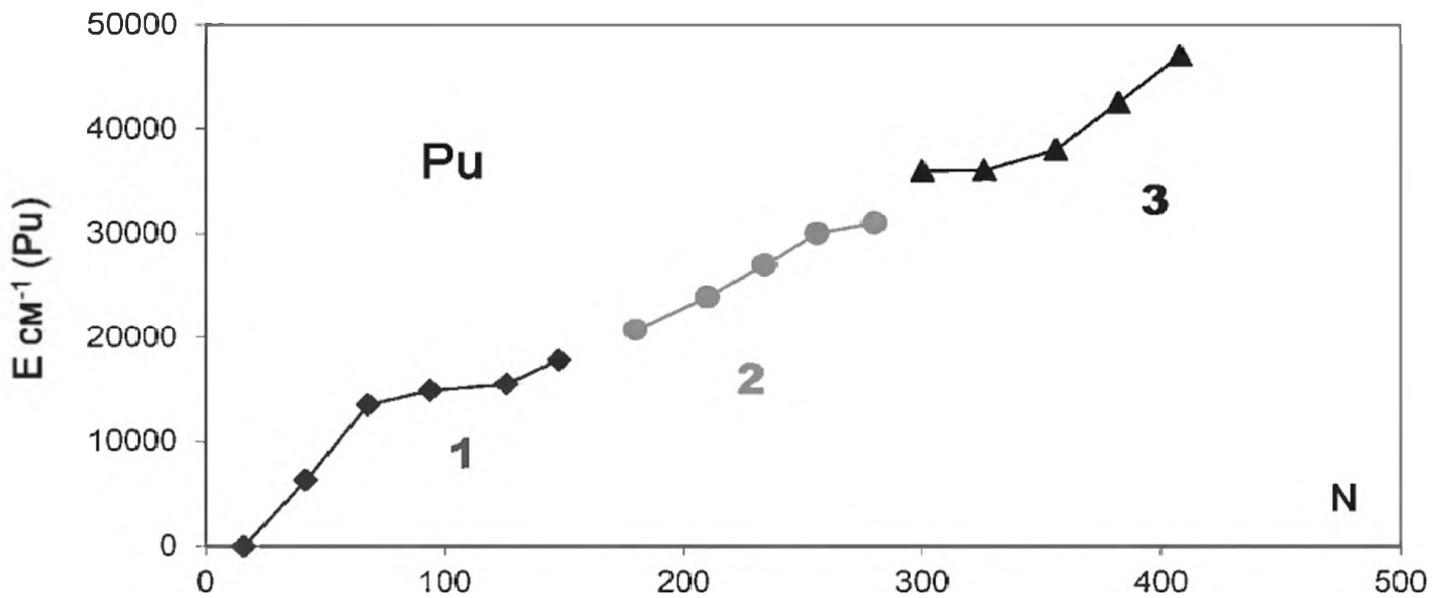


Рис. 8.14. Ступенчатая зависимость свойств НЧ(Pu) от числа атомов  $N$  в оболочках.

нептуний-  $5f^2, 5f^3, 5f^4, 5f^5; 6d^1, 6d^2, 6d^3; 7s^1, 7s^2; 7p^1, 7p^2;$   
 плутоний -  $5f^4, 5f^5, 5f^6; 6d^1, 6d^2, 6d^3; 7s^1, 7s^2; 7p^1, 7p^2.$

Меняется и соотношение валентных электронов в оболочках, что способствует появлению сложных ступенчатых переходов при сохранении общей логарифмической зависимости энергий оболочек от числа атомов в них, как это показано на примере урана (рис. 8.11). Каждый атом имеет свою характерную специфику. Так в случае Pa (рис. 8.12) в первой оболочке один  $5f^1$ -электрон, во второй –  $5f^1, 5f^2, 5f^3$ , в третьей – преимущественно  $5f^3$ . Соответственно меняется и число  $6d$ -,  $7s$ -,  $7p$ -электронов. Тенденция в изменении электронной структуры Pa отличается от такой для Np и Pu (рис. 8.13, 8.14). В то же время оболочечные структуры Np и Pu подобны.

### 8.6. Потенциалы ионизации НЧ протактиния, урана, нептуния и плутония

Потенциалы ионизации атомов актинидов от Pa до Pu отличаются незначительно: Pa – 5.89; U – 6.05; Np – 6.19; Pu – 6.06 (в эВ) [47-50], как и их резонансные потенциалы Pa – 5.65; U – 5.28; Np – 6.03; Pu – 5.82.

Потенциал ионизации  $I_n$  оболочки  $n$  рассчитан по формуле

$$I_n = I_{ат} - \Delta E(N)$$

где  $I_{ат}$  – потенциал ионизации атома,  $\Delta E(N)$  – энергия возбуждения. В основе расчёта заложены только экспериментальные результаты. В рамках представленной здесь оболочечной модели величины  $I_n$  приведены в табл. 8.6. Дополнительно на рис. 8.15 представлена зависимость  $I_n$  от номера оболочки  $n$ . Хотя разница между потенциалами атомов невелика, а неопределённости в измеренных энергиях возбуждения для некоторых оболочек

Потенциалы ионизации наноболочек  $n(\text{Pa})$ ,  $n(\text{U})$ ,  $n(\text{Np})$ ,  $n(\text{Pu})$ 

Оболочки n	Pa эВ	U эВ	Np эВ	Pu эВ
1.	5.89	6.05	6.19	6.06
2.	5.645	5.275	6.037±0.153	5.277
3.	5.022	5.180	5.260	4.417
4.	5.022	4.261	4.695±0.2479	4.212
5.	4.471	4.381	4.695	4.139
6.	4.276	4.235	4.380	3.855
7.	4.154	4.129±0.124	4.207±0.124	3.478
8.	4.106	3.819±0.124	3.773±0.2479	3.638
9.	3.907	3.447±0.496	3.711±0.4958	2.586±0.6198
10.	3.717±0.372	3.372	3.153±0.2479	2.341±0.6198
11.	3.717±±0.496	3.323±0.62	3.029±0.2479	2.217±0.6198
12.	3.717±±0.124	3.075±0.124	2.843±0.4958	2.138±0.2479
13.	3.101	3.951±0.124	2.471±0.124	1.356
14.	2.915±0.62	3.004±0.124	2.347±0.2479	1.889±0.2479
15.	2.717	2.903±0.124	2.037±0.124	1.331±0.124
16.	2.109	2.811±0.124	1.851±0.3719	0.774±0.2479
17.	1.241	2.725±0.124	1.727±0.2479	0.172±0.2479
18.	0.754±0.248	2.66±0.124	1.108±0.3719	0.11±0.2479
19.	0.374±0.124	2.61±0.124	0.736±0.7438	

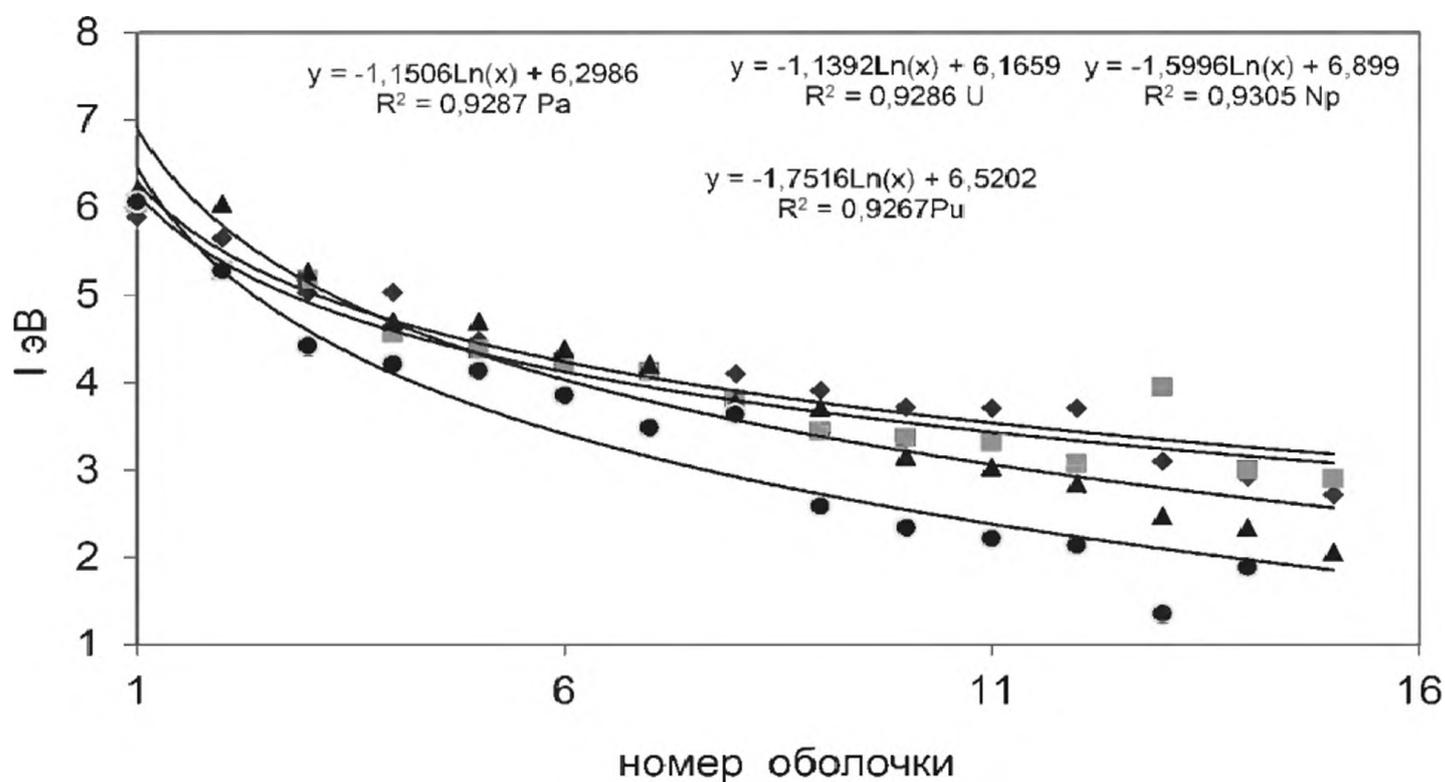


Рис. 8.15. Потенциалы ионизации НЧ(Pa), НЧ(U), НЧ(Np) и НЧ(Pu) в зависимости от номера оболочки.

значительны [25-31], тем не менее, видно, что величины  $I_n(\text{Pa})$ ,  $I_n(\text{U})$ ,  $I_n(\text{Np})$  близки и больше соответствующих величин  $I_n(\text{Pu})$ .

Плутоний – первый “истинно  $5f^6$ ” элемент – это основное свойство, которое отличает его от свойств Pa, U, Np. В целом, однако, потенциалы ионизации НЧ этих 4 элементов отличаются мало. При загрязнении окружающей среды, в ядерных реакторах и т.д. весьма вероятно образование смешанных НЧ.

### 8.7. Электронное сродство НЧ протактиния, урана, нептуния и плутония

В предыдущей главе электронное сродство атомов актинидов оценено как разница энергий  $\Delta E_{7s}$  для двух электронных конфигураций, в которых последняя, низкоэнергетическая атомная орбита  $7s$  акцептирует электрон:  $7s^1 + e \rightarrow 7s^2$  (табл. 8.7). Вследствие меньших затрат энергии на формирование оболочек НЧ, включающих  $7s^1$ - и  $7s^2$ -АО, такие оболочки должны иметь большее электронное сродство. В рамках спектральной модели зависимость свойств НЧ, и в том числе сродства к электрону, в большей степени зависит от энергии, затраченной на формирование оболочек. Как показано ранее, наблюдается ступенчатое изменение свойств НЧ в зависимости от энергии, затраченной на возбуждение оболочек, в результате чего и тенденция изменения сродства к электрону в зависимости от размера оболочек для НЧ может измениться. На рис. 8.16 сопоставляется зависимость электронного сродства НЧ тория, плутония и урана.

Хотя электронное сродство атомов тория, урана и плутония меняется в последовательности  $A(\text{Th})=0.45 \approx A(\text{U})=0.41 > A(\text{Pu})=0.18$  эВ, в НЧ из-за разной электронной структуры и энергии оболочек с увеличением размера, их электронное сродство следует тенденции:

$$A(\text{Pu}) > A(\text{Th}) > A(\text{U}).$$

Таблица 8.7.

Энергии возбуждения атомов актинидов с участием  $7s$ -АО

атом	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^{y+1} 7s^1$	$\Delta E = E(f^x d^y s^2) - E(f^x d^{y+1} s^1)$ эВ
Ac	$ds^2$	$d^2s$	1.14
Th	$d^2s^2$	$d^3s$	0.689
Pa	$f d^2 s^2$	$f d^3 s$	0.622
U	$f^3 d s^2$	$f^3 d^2 s$	0.77
Np	$f^4 d s^2$	$f^4 d^2 s$	0.929
Pu	$f^6 s^2$	$f^5 d^2 s$	1.667
Am	$f^7 s^2$	$f^7 d^2 s$	1.80
Cm	$f^7 d s^2$	$f^7 d^2 s$	1.257

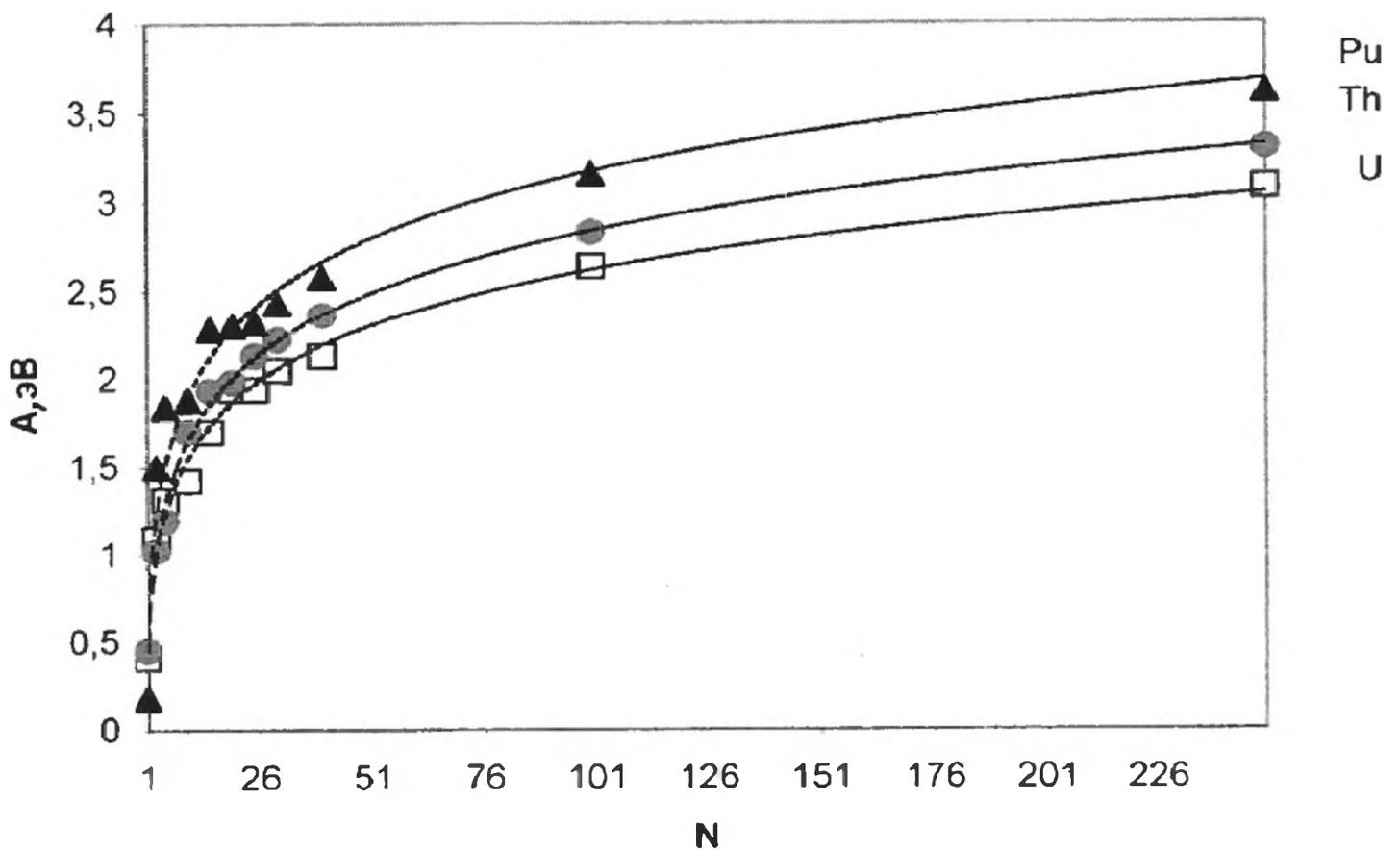


Рис. 8.16. Электронное сродство  $\text{HЧ}(\text{Th})$ ,  $\text{HЧ}(\text{U})$ ,  $\text{HЧ}(\text{Np})$ .

### 8.8. Температуры плавления наносистем актинидных металлов: сферические наночастицы, плёнки и нанопроволоки

Температуры плавления актинидных металлов зависят от электронной структуры и свойств атомов. В свою очередь свойства актинидных металлов зависят:

- от взаимодействия между атомными орбитами f-f, f-d, f-s и f-p и соответственно d-s, d-p перекрывания между соседними атомами актинида;
- от степени гибридизации 5f-электронов с 7s- и 6d-электронами соседних атомов;
- в результате таких взаимодействий поведение 5f-электронов может быть локализованным, т.е. как в атомах, или итинерантным (itinerant), т.е. с электронами, “блуждающими и перемещающимися” между  $5f \leftrightarrow 6d \leftrightarrow 7s \leftrightarrow 7p$  АО.

Температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  Pa, U, Np и Pu следуют закономерности

$$T_{\text{пл}}(\text{Pa}) > T_{\text{пл}}(\text{U}) > T_{\text{пл}}(\text{Np}) = T_{\text{пл}}(\text{Pu})$$

Между температурами плавления этих металлов и перечисленными в табл. 8.8 свойствами количественных закономерностей не обнаруживается, поскольку  $T_{\text{пл}}(\text{Np})$  и  $T_{\text{пл}}(\text{Pu})$  одинаковы. Можно отметить, скорее как исклю-

## Металлические свойства Pa, U, Np и Pu

	Pa	U	Np	Pu
Точка плавления (К)	1840±10	1405	913	912.5
Теплота плавления (кДж/моль)		12.13	5.19	2.89
Давление пара (log P мм)	5.1×10 <sup>-5</sup> атм	-23.3/Т +8,583	-20,6/Т +7.98	17.587/Т +7.895
Теплота испарения (кДж/моль)		422	394	334
Энтропия испарения (при 1800 К)		0.108	0.098	0.094
Точка кипения (К)		4200	4000	3460
Теплота сублимации (кДж/моль)	527	527-540	439	351
Удельное сопротивление (мкОм см, 295 К)	19.1	30.8	122	150
Модуль упругости (ГПа)		248.2		204
Атомные объёмы V <sub>ат</sub> (10 <sup>3</sup> нм <sup>3</sup> )	33	25.1	21.3	19.6

чение, корреляцию между атомными объёмами V<sub>ат</sub> и T<sub>пл</sub> (рис. 8.17), а также количественную зависимость между T<sub>пл</sub> и удельным электрическим сопротивлением R<sub>s</sub>:

$$T_{\text{пл}} = 4718 R_s^{-0.3359}, \quad R^2 = 0.976$$

Температуры плавления НЧ Pa, U, Np и Pu были рассчитаны с использованием только экспериментальных данных – измеренных температур плавления [4] и спектров (табл. 8.2-8.5) как, например, для наночастиц урана (U<sub>НЧ</sub>):

$$T_{\text{пл}}(U_{\text{НЧ}}) = T_{\text{пл}}(U_{\text{мет}}) \frac{\Delta E_{\text{shell}}}{\Delta E_{\text{max}}}$$

На рис. 8.18 и 8.19 сопоставлены зависимости T<sub>пл</sub>(Pa<sub>НЧ</sub>) и T<sub>пл</sub>(U<sub>НЧ</sub>), а также T<sub>пл</sub>(Np<sub>НЧ</sub>) и T<sub>пл</sub>(Pu<sub>НЧ</sub>). В первой паре (рис. 8.18) температуры плавления металлов отличаются значительно и зависимость температур плавления их НЧ описывается двумя характерными параллельными кривыми в соответствии с логарифмической зависимостью.

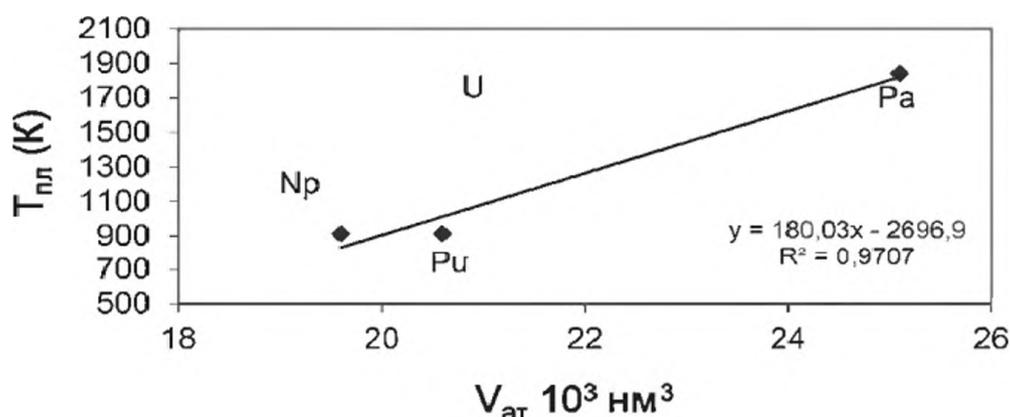


Рис. 8.17. Зависимость T<sub>пл</sub> металлов Pa, U, Np, Pu от атомных объемов.

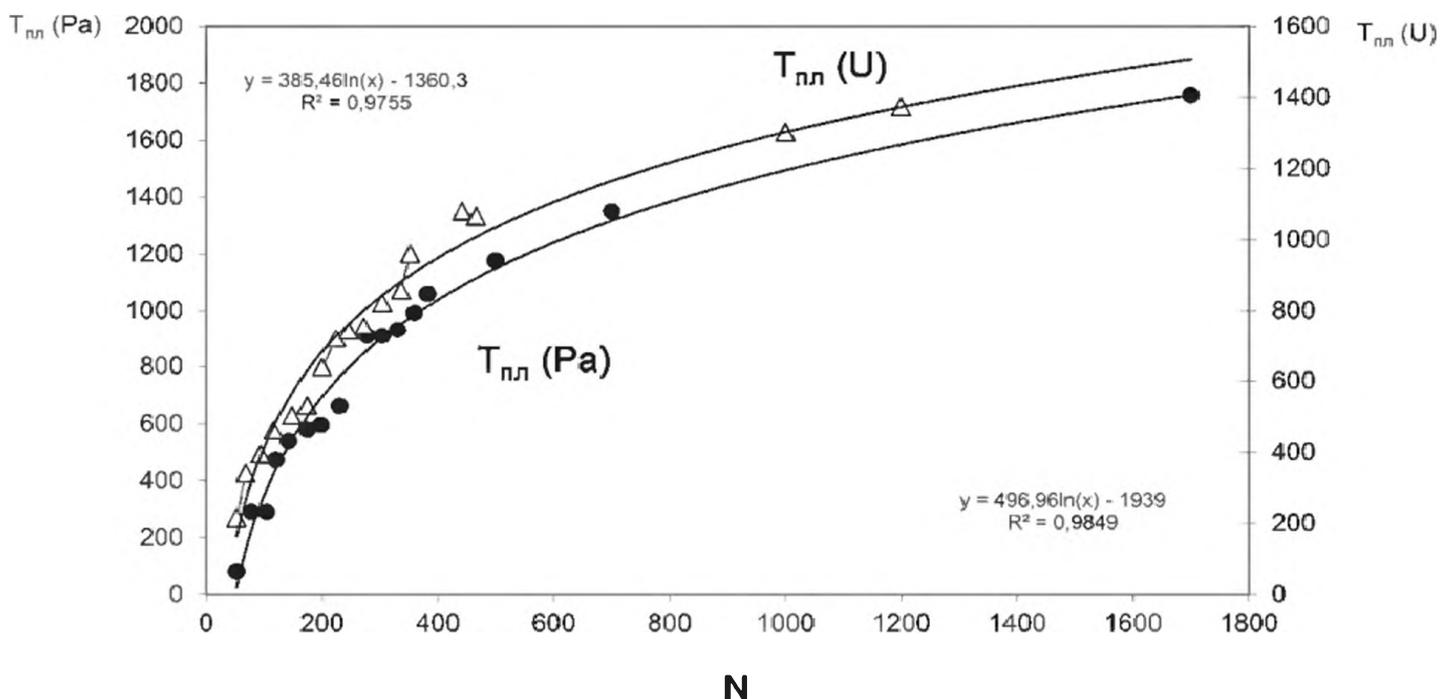


Рис. 8.18. Зависимость температуры плавления НЧ Pa и U от числа атомов

Температуры плавления металлов нептуния и плутония одинаковы, что находит объяснение в рамках спектральной модели. Так, энергии оболочек  $E(Np)$  и  $E(Pu)$  с числом атомов  $N$  до 250 близки, а при увеличении размера при  $N > 250$  происходит инверсия, что приводит к инверсии в температурах плавления вплоть до  $N \approx 500$ , а затем их выравниванию при  $N > 500$  (рис. 8.19).

Из сопоставления зависимости  $T_{пл}(Np_{НЧ})$  и  $T_{пл}(Pu_{НЧ})$  от размера НЧ следуют две особенности НЧ нептуния и плутония:

- при загрязнении окружающей среды радиоактивными элементами можно ожидать образование смешанных НЧ ( $NpPu$ );
- как это было установлено для НЧ переходных d-элементов, их смешанные НЧ(AB) состоят из ядра A, укомплектованного атомами A, а поверхностные оболочки - атомами B;

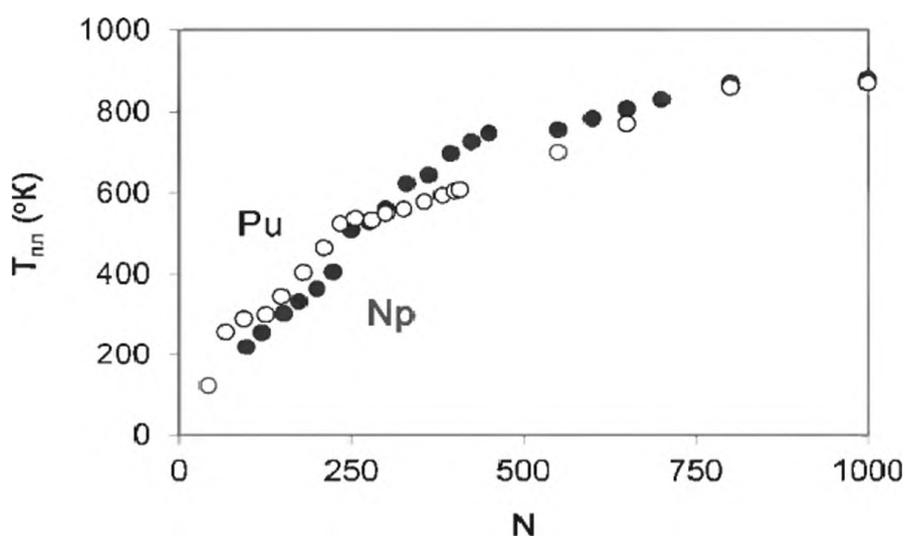


Рис. 8.19. Зависимость температуры плавления НЧ Np и Pu от размера

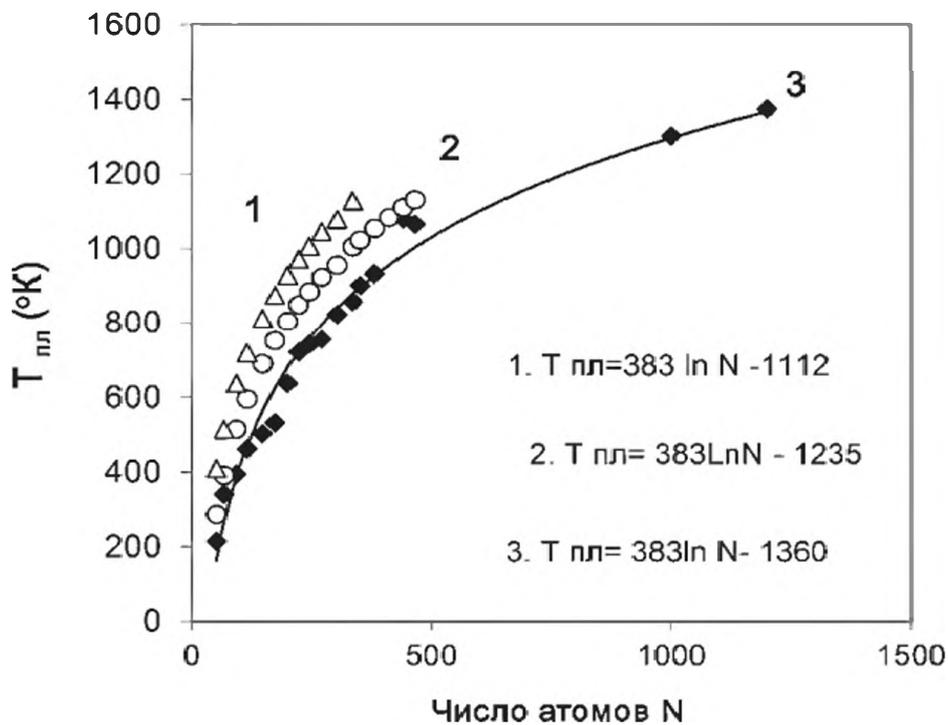


Рис. 8.20. Температура плавления урановых наносистем в зависимости от  $N$ : 1 - плёнка; 2 - цилиндрическая нанопроволока; 3 - сферические НЧ.

- в смешанных НЧ ( $\text{NpPu}$ ), по-видимому, более вероятным является неупорядоченное комплектование, хотя при некоторых размерах нельзя исключить образование смешанных наночастиц –  $\text{НЧ}(\text{Pu Np})$  или  $\text{НЧ}(\text{Np Pu})$ .

В нанохимии р-элементов [51] была сопоставлена зависимость температуры плавления таких НС, как сферические НЧ, плёнки и цилиндрические нанопроволоки, от числа атомов. Здесь была изучена подобная зависимость для НС урана (рис. 8.20).

### 8.9. Ожидаемые физические свойства наносистем $\text{Pa}$ , $\text{U}$ , $\text{Np}$ , $\text{Pu}$

Радиоактивные элементы обладают уникальными физическими свойствами [4, 5, 52-55], которые пока ещё мало изучены, но должны проявиться в свойствах их НС. Выше было рассмотрено ступенчатое изменение свойств металлических НЧ, обусловленное электронным строением оболочек, рассмотренных в рамках спектральной модели. Ступенчатое изменение свойств обнаружено и экспериментально при растворении водорода в металлическом уране [56-58]. Эти уникальные эксперименты показали, что растворимость водорода изменяется незначительно или не изменяется вовсе (рис. 8.21) с повышением температуры для разных фаз металлического урана ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ). Однако при фазовых переходах растворимость резко повышается.

**Электрическое сопротивление.** В гл. 5 была проанализирована зависимость свойств НЧ от свойств атомов и металлов, здесь рассмотрено

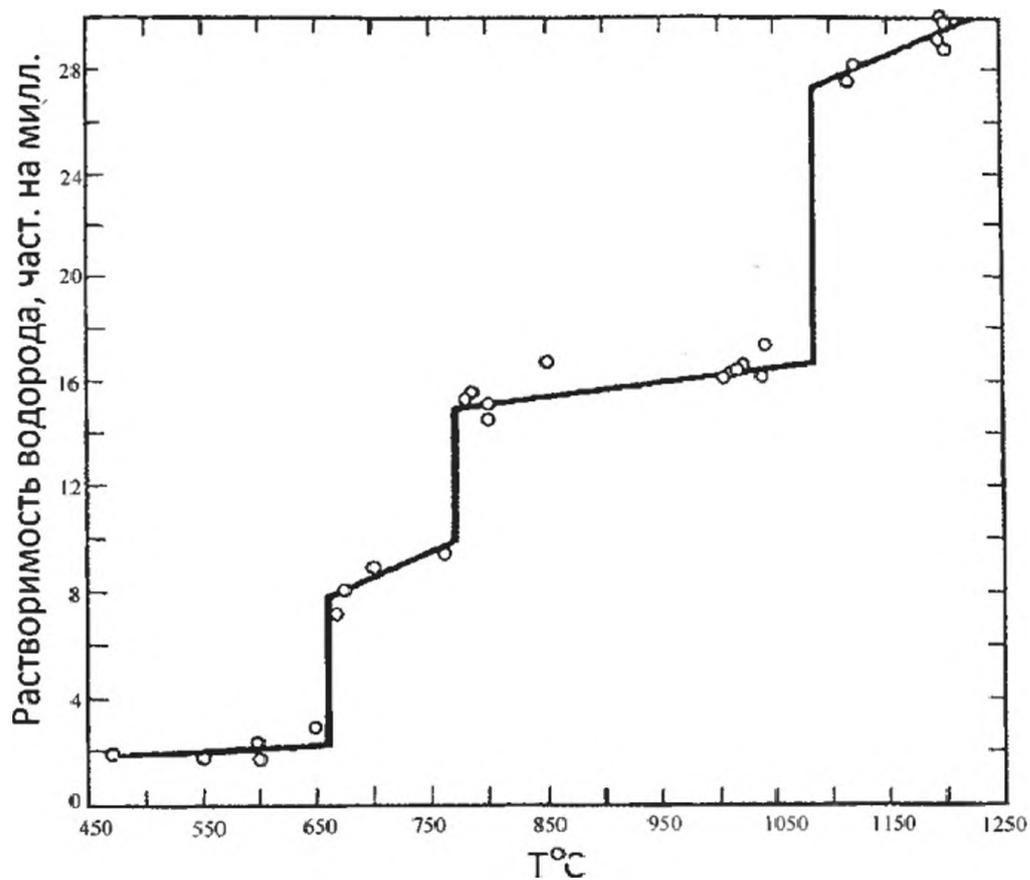


Рис. 8.21. Ступенчатое изменение растворимости водорода в металлическом уране [56-58]

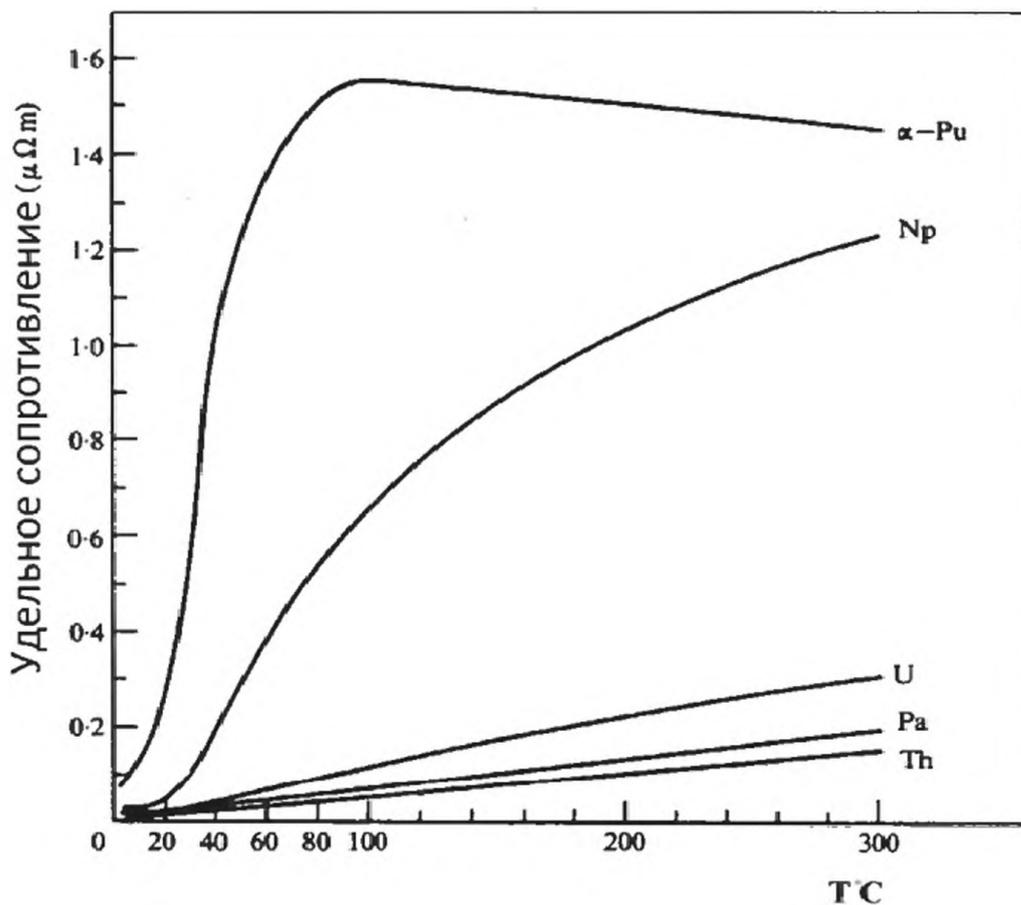


Рис. 8.22. Электрическое сопротивление актинидных металлов [52-55] и НЧ большого размера.

ожидаемое проявление металлических свойств в свойствах НЧ. Ниже сопоставлены ожидаемые качественные тенденции в изменении свойств НС от протактиния до плутония. В [52-55] было измерено электрическое сопротивление ( $Res$ ) металлов Pa, U, Np, Pu; в [4,5] была представлена температурная зависимость  $Res$  от 20 до 300 К для перечисленных металлов (рис. 8.22).

Нет никаких экспериментальных данных по сопротивлению металлических НЧ. Выше было показано, что температуры плавления  $T_{пл}$  небольших металлических НЧ увеличиваются с увеличением размера, затем следует резкое увеличение температуры плавления, а для НЧ большого размера происходит плавное незначительное увеличение  $T_{пл}$  соответственно переходу в металлическое состояние. Как было показано выше, это общая тенденция изменения свойств НЧ в зависимости от размера, а не только  $T_{пл}$ . Можно предположить, что тенденция изменения сопротивления от температуры металлов и НЧ большого размера подобна, и выделить три тенденции в изменении сопротивления от N.

Отметим, что 5f-электроны рассматриваются как локализованные или, точнее сказать, более локализованные по сравнению с проводящими 6d- и 7s-электронами. Здесь рассмотрена зависимость сопротивления  $Res$  от отношения числа 5f-электронов к числу 6d и 7s-электронов  $\{5f/6d+7s\}$  в электронной конфигурации основного состояния.

	Pa $5f^2 6d 7s^2$		U $5f^3 6d 7s^2$		Np $5f^4 6d 7s^2$		Pu $5f^6 7s^2$
$\{5f/6d+7s\}$	0.666	<	1.0	<	1.33	<	3.0
$Res$	0.07	<	0.1	<	0.65	<	1.5

Чем больше 5f-электронов в конфигурациях атомов и соответственно в оболочках, согласно спектральной оболочечной модели, тем больше сопротивление, а чем больше 6d и 7s электронов, тем больше проводимость. Мы находим, что измеренное сопротивление наносистем Pa, U, Np, Pu [52-54, 59] зависит линейно от отношения  $\{5f/6d+7s\}$  согласно уравнению:

$$Res = 0.63\{5f/6d+7s\} - 0.3653, R=0.98.$$

**Теплопроводность.** В [54] была измерена зависимость теплопроводности металлов от температуры (рис. 8.23). При 100 К теплопроводность металлов равна: Pu  $\approx 3$ ; Np  $\approx 8$ ; U  $\approx 30$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Можно допустить, что для НЧ большого размера такая тенденция сохранится. Отметим, что теплопроводность Th, U и Pu уменьшается с увеличением температуры от 10 до 100 К, а Np – увеличивается. По-видимому, такой неожиданный эффект обусловлен, в частности, нечётным числом электронов в электронной конфигурации атома нептуния и чётным – для Th, Pu и U.

**Магнитные свойства.** Магнитное поведение актинидных НЧ, как и металлов, сложное по сравнению с лантанидами и металлами 3d-серии. Сложное – вследствие формирования металлических свойств 5f-, 6d-, 7s-, 7p-электронами с разной степенью взаимодействия между ними, а также

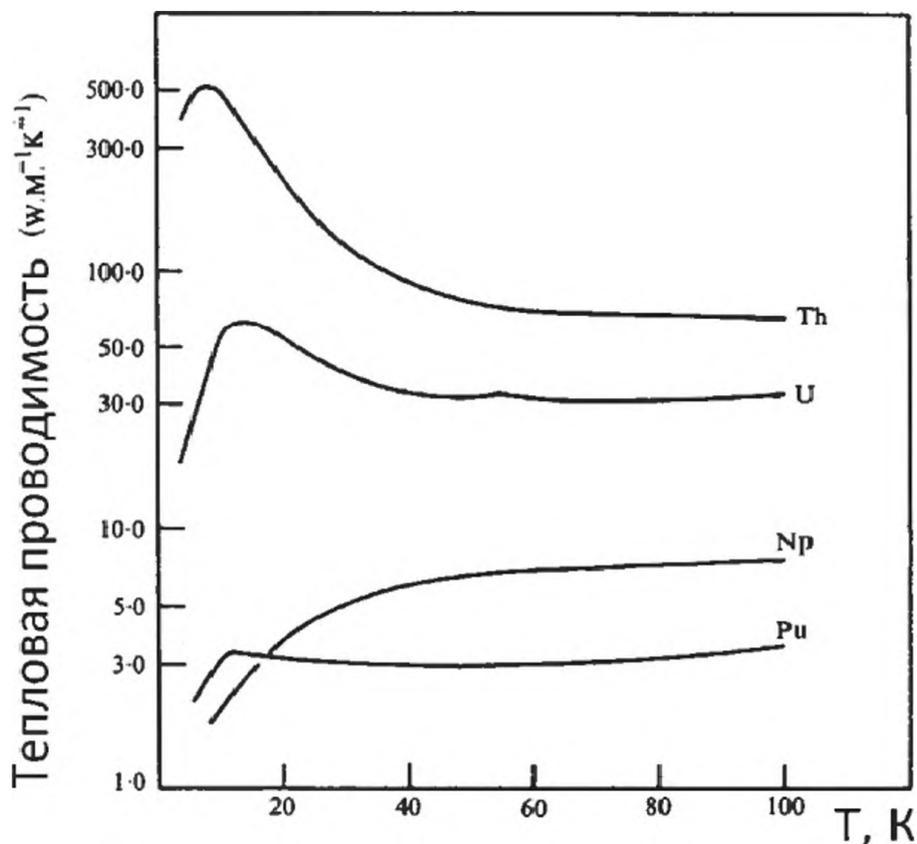


Рис. 8.23. Теплопроводность металлов и НЧ большого размера [54]

влиянием релятивистских эффектов. В случае переходных металлов основное состояние может быть описано квантовым числом  $S$ , для лантанидов спин-орбитальное взаимодействие описывается в рамках модели Рассела-Саундерса  $J=L+S$ , где квантовое число  $J$  рассматривается как “хорошее” квантовое число. Кроме того, если  $4f$ -электроны локализованы, то  $5f$ -электроны образуют гибридные состояния  $5f-6d$ ,  $5f-7s$ , причём  $S$ ,  $L$  и  $J$  не являются “хорошими квантовыми числами”. Такие квантовые эффекты

Таблица 8.9. Зависимость молярной восприимчивости  $\chi$  (эме/моль) [4]

	Конфигурация свободных атомов, структура металлов	К	$\chi$ , эме/моль
$\alpha$ -Pa	$5f6d^27s$ тетрагональная	300	$270 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -U	$5f6d^37s^2$ орторомбическая	300	$387 \times 10^{-6}$
$\beta$ -U	тетрагональная	975	$480 \times 10^{-6}$
$\gamma$ -U	объемно-центрированная кубическая	1100	$490 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -Np	$5f^46d7s^2$ орторомбическая	300	$557 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -Pu	$5f^67s^2$ моноклинная	300	$514 \times 10^{-6}$
$\beta$ -Pu	объемно центрированная моноклинная	410	$603 \times 10^{-6}$
$\gamma$ -Pu	гранецентрированная орторомбическая	500	$573 \times 10^{-6}$
$\delta$ -Pu	гранецентрированная кубическая	600	$562 \times 10^{-6}$
$\delta$ -Pu	объемно-центрированная тетрагональная	720	$560 \times 10^{-6}$
$\epsilon$ -Pu	объемно-центрированная кубическая	750	$577 \times 10^{-6}$

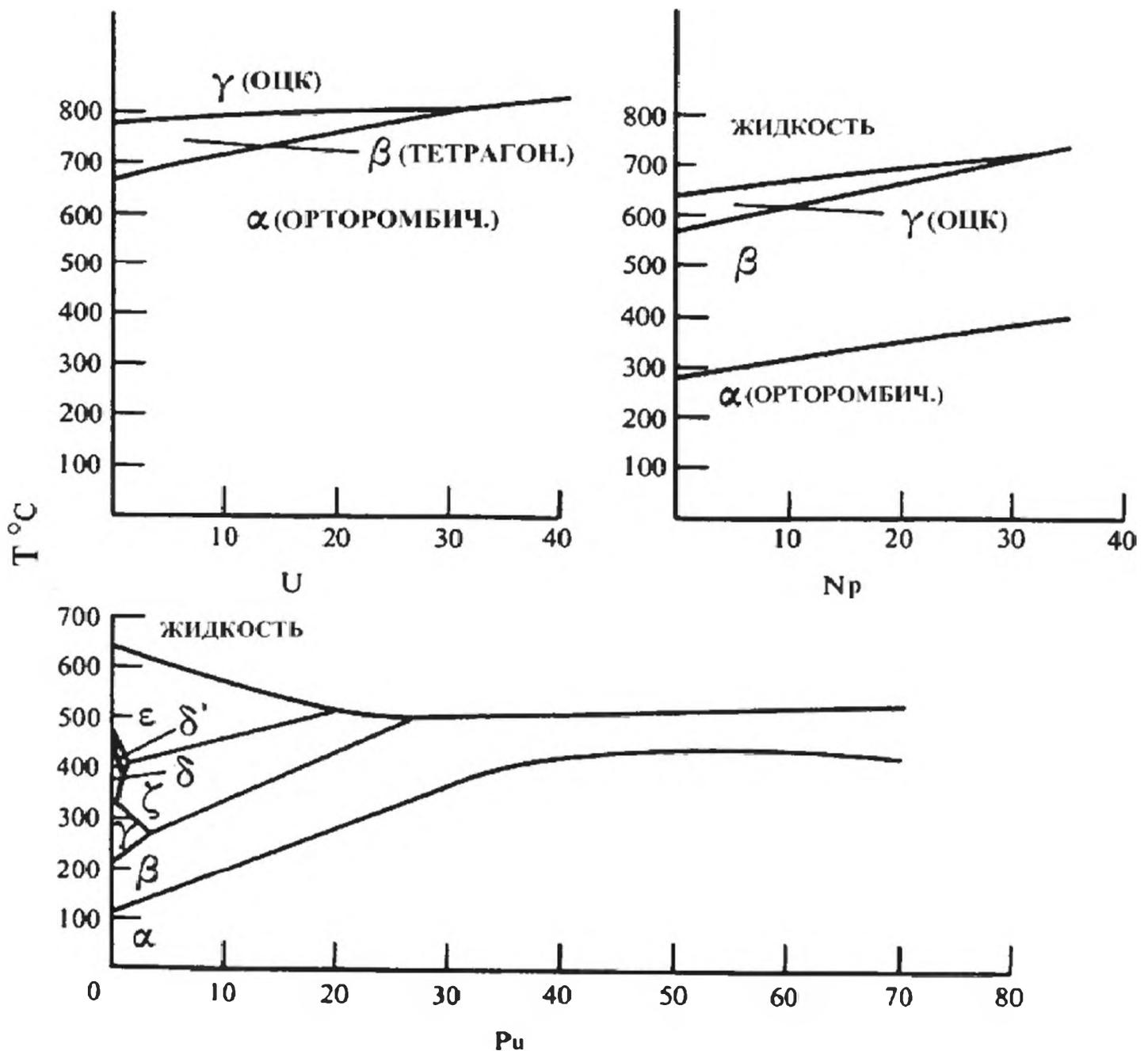


Рис. 8.24. Фазовые диаграммы температура-давление в актинидных металлах

проявляются в магнитных свойствах актинидов. Если торий рассматривается как атом с преимущественно  $6d$ -характером, то Pa, U, Np, Pu – как атомы в гибридном  $5f-6d$  состоянии. Такое состояние определяет магнитную восприимчивость кристаллических структур перечисленных элементов и, следовательно, должно отражаться в свойствах НС.

**Фазовые диаграммы.** Свойства НС зависят от температуры и давления. Принимая во внимание практическое применение урана и плутония, ещё в ранней литературе были изучены фазовые диаграммы температура – давление (рис. 8.24) [56].

При изменении температуры и давления ожидается появление объёмных неоднородностей, изменение сопротивления и других свойств как для макросистем, так и для НС, и прежде всего для НЧ большого размера.

**U.** Для урана от 10 вплоть до 75 кбар никаких изменений в сопротивлении не обнаружено. Фазовые переходы  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\gamma$  и прямой фазовый переход  $\alpha$ - $\gamma$  изучены вплоть до 45 кбар. Равновесие тройной точки  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  было обнаружено при 31.5 кбар и температуре выше 803 °С.

**Np.** Фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  в нептунии появляется при давлении 12 кбар и наблюдается вплоть до 35 кбар при температуре 752 °С, что подтверждает повышение температуры  $\alpha$ - $\beta$  перехода и существование тройной точки.

Тройная точка, соответственно, "*тетрагональная фаза – объёмноцентрированная кубическая – жидкость*" определена при  $T = 517$  °С и давлении 32 кбар. Сжимаемость  $\alpha$ -фазы равна 0.00136 кбар<sup>-1</sup>.

**Pu.** Фазовая диаграмма плутония установлена вплоть до 75 кбар. Наиболее интересная особенность – максимум  $\alpha$ - $\beta$  фазы при 53 кбар. Выше этого давления наблюдается отрицательный наклон, что объясняется более высокой плотностью  $\beta$ -фазы относительно  $\alpha$ -фазы. Установлено, что появляется новая фаза –  $\zeta$  вместо  $\gamma$ -фазы, а также фазы  $\delta$  и  $\delta'$ . Фаза  $\zeta$  появляется в тройной точке с  $\gamma$  и  $\delta$  при  $T=330$  °С и низком давлении 0.6 кбар.

Фаза  $\delta$  исчезает в тройной точке с  $\delta'$  и  $\zeta$  при давлении  $\approx 1$  кбар и температуре 385 °С, а фаза  $\delta'$  в тройной точке с  $\epsilon$  и  $\zeta$  при 1.7 кбар и 410 °С; три фазы  $\gamma$ ,  $\zeta$ ,  $\beta$  появляются в тройной точке при 270 °С; фаза  $\epsilon$  в тройной точке с  $\zeta$  и жидкостью при 518 °С и 19.5 кбар. Наклон кривой плавления отрицательный вплоть до тройной точки  $\beta$ - $\zeta$ -жидкость при  $\approx 500$  °С и 27 кбар соответственно с увеличением плотности при плавлении.

В заключение этой части отметим множество других свойств радиоактивных металлов [57], которые также могут проявиться в их НЧ и представляют интерес в нанохимии.

**Термические свойства.** Это – теплоёмкость и теплота возгонки.

**Термоэлектронная эмиссия.** Испускание электронов, которые накапливаются около поверхности НЧ и создают электрическое поле, препятствующее их дальнейшему рассеянию.

**Самодиффузия.** Выше отмечалось, что многие свойства наносистем протактиния, урана, нептуния, плутония близки, а температуры плавления металлов Np и Pu одинаковы. При взаимодействии двух металлических НЧ атомы одного металла могут проникать в другой. Впервые эффект диффузии был открыт Фарадеем в металлах и мы полагаем, что его идея применима в нанохимии.

**Энергия мигрирующего атома.** Движение атома в кристаллической наносистеме становится возможным при взаимодействии соседних атомов путём изменения числа и способа их размещения. Коэффициенты самодиффузии в металлах (Cu, Ag, Au, Zn, Pb) изучены в зависимости от температуры [57].

**Электрические свойства наночастиц Np-Pu.** Температуры плавления металлических нептуния и плутония одинаковы – 915 К. Есть и другой пример близких температур плавления меди и золота – 1356 и 1337 К.

Н.С. Курнаков [58] изучил их сплавы и показал, что эти металлы полностью смешиваются как в жидком, так и в твёрдом состоянии. Была изучена изотерма удельного сопротивления Au-Cu, которая определяется соотношением атомов Au-Cu и, соответственно, образованием  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{AuCu}$ , а также реакциями диссоциации:  $\text{AuCu}_3 \leftrightarrow \text{AuCu} + \text{Cu}_2$ ;  $\text{AuCu} \leftrightarrow \text{Au} + \text{Cu}$ ;  $\text{Cu}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}$ . Аналогом системы Au-Cu является  $\eta$ -Np-Pu с решёточными параметрами 10.86, 10.67, 10.43 Å и температурами плавления 508 °C для перитектического сплава и 288 °C для эвтектоидного сплава.

## Литература

1. *Seaborg G. T.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 18. Lanthanides / Actinides / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander. Elsevier Science. 1994. P. 1.
2. *Benedict U.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties. 59/60. / Ed. Manes L., Berlin. New York. Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
3. *Smith J. L., Kmetko E. A.* // J. Less-Common Metals. 1983. V. 90. P. 83.
4. *Lee J. A., Marples J. A.* // Comprehensive Inorganic Chemistry / Eds. J.C. Bailar. H.C. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. Oxford: Pergamon Press, 1973. V. 5. P. 5.
5. *Marples J. A.* Physico-Chimie du Protactinium. CNRS. Orsay, Paris, 1965.
6. *Merritt R. C.* The Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado School of Mines Research Institute. Boulder: Johnson Publishing Company, 1971. P. 576.
7. *Bellamy R. G., Hill N. A.* The Extraction and Metallurgy of Uranium, Thorium and Beryllium, Oxford: Pergamon Press, 1963.
8. *Wilinson W. D.* Uranium Metallurgy. N.Y.: Interscience, 1962.
9. *Patton F. S., Googin J. M., Griffith W. L.* Enriched Uranium Processing. Oxford: Pergamon Press, 1963.
10. *Gittus J. H.* Uranium. London: Butterworths, 1963.
11. *Smith S. E., K. H. Garrett* // The Chemical Engineer. 1972. N. 268. P. 440.
12. *Seaborg G. T.* // Nucl. Appl. Technol. 1970. V. 9. P. 830.
13. *Boorman C.* Separation of Isotopes. 1961.
14. *Huet H., Albert P.* // Nouveau Traite de Chimie Minerale / Ed. P. Pascal, Paris: Masson et Cie, 1960. V. 15. P. 180.
15. *Schulz W. W., Benedict G. E.* Np-237: Production and Recovery. U.S.A. Report TID, 25955, 1972.
16. *Baybarz R. D.* // Atomic Energy Rev. 1970. V. 8. P. 327.
17. B. B. Blumenthal, R. Noland, in Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 1, p. 62, H.M. Finniston, J.P. Hove (Eds), Pergamon Press, Oxford, 1956.
18. *Lacombe P., Oxley M.* // Nouveau Traite de Chimie Minerale / Ed. Pascal P. Paris: Masson et Cie, 1967. V. 15. P. 49.

19. Plutonium Handbook. / Ed. O.J. Wick. Div. Tech., Inf., U.S. Atomic Energy Commission, 1967. V.2
20. Hoffman D.C., Lawrence F.O., Mewherter J.L., Rourke F.M. // Nature. 1971. V. 234. P. 132.
21. Clauton E.D., Bierman S.R. // Actinides Reviews, 1971. V. 1. P. 415.
22. Cleveland J.M. The Chemistry of Plutonium. N. Y.: Gordon and Breach, 1970.
23. Jenkins I. L. // Actinides Reviews. 1969. V. 1. P. 183.
24. Yahata T., Muomura, K. Ouchi // J. Nucl. Sci. Tech. 1971. V. 8. P. 682.
25. Brewer L. // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101.
26. Brewer L. // Science. 1968. V. 151. P. 116.
27. Giasshetti A. // J. Opt. Soc. Amer. 1966. V. 56. P. 653.
28. Radziemski L. J., D W. Steinhaus, Rd. Cowan // J. Opt. Soc. Amer. 1970.V. 60. P. 1566 .
29. Nugent L. J., Sluis K. L. Vander // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1112.
30. Fred M., Blaise J., Gutmacher R.G. // J. Opt. Soc. Amer. 1966. V. 56. P. 1416.
31. Коростылёва Л. А., Струганов А. Р. // Опт. спектр. 1966. Т. 20. С. 545.
32. L. Manes, U. Benedict // Actinides Chemistry and Physical Properties. Structure and Bonding. / Ed. L. Manes. Berlin: Springer-Verlag, 1985. V.59/60. P. 75.
33. Zhao S. J., Wang S. Q., Cheng D. Y., Ye H. Q. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 12857.
34. Lu H. M., Ding D. N., Cao Z. H., Tang S. C., Meng X. K. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12914.
35. Gu L., Cheleu S., Bayley H. // Science. 2001. V. 291. P. 636.
36. Zhu X., Wang Z. G. // Int. Nanotechnol. V. 3. P. 492. P. 296.
37. Velardez G.F., Alavi S., Thompson D.L. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P.9151
38. Agrawal P.M., Raff L.M., Komanduri R. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 125206
39. Sun C. Q. // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 1.
40. Lu H. M., Wen Z., Jiang Q. // Colloids Surf. A. 2006. V. 278. P. 160.
41. H. Jiang, K.-S. Moon, F. Hua, C.P. Wong // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4482.
42. Baletto F., Rapallo A., Rossi G., Ferrando R. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 235421.
43. Fang T., Hsiao L. Y., Duh J. G. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. J105.
44. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Стуцын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актининов. М.: Наука, 1990.
45. Mott D., Galkowski J., Wang L.Y., Luo J., Zhong C.J. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 5740.
46. Nanotechnology in Catalysis / Eds. B. Zhou, S. Hermans, G.A. Somorjai. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2004.

47. Systematics and Properties of the Lanthanides / Ed. S.P. Sinha. N.Y.: Sci. Affairs Division, 1983. P. 71
48. *Bratsch S. G., Lagowski J. J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 307.
49. *Bratsch S. G., Lagowski J. J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3310.
50. *Moore C. E.* Atomic Energy Levels. V. III. Circular of the National Bureau of Standards 467. U.S., Washington: Government Printing Office DC, 1958.
51. *Кузнецов Н. Т., Ионоу С. П., Ионоуа Г. В.* // Журн. неорг. химии . 2011. Т. 56. С. 1173.
52. *Peterson D.T., Page D.F., Ramp R.B., Finnimory D.K.* // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 701.
53. *Brodsky M.B., Griffin N. J., Odie M. D.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 895.
54. *Hill H. H., Elliot R O.* // Physics Letters A. 1971. V. 35. P. 73.
55. *Loree T. R., Pinnick H. T.* // J. Nucl. Mater. 1971. V. 38. P. 143.
56. *Hall R. O. A., Lee J. A.* // Plutonium 1970 and other Actinides. / Ed. W.N. Miner. New York: AIME, 1970. V. 1, P. 35.
57. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. Т. 2. М: ИИЛ, 1962.
58. *Курнаков Н. С., Ранке Я.* // Собрание избранных работ Курнакова Н.С. 1939. Т. 2. С. 319.
59. Electric Resistivity of Metals / Ed. G. T. Meaden. London: Heywood, 1965.

# ГЛАВА 9. СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ AM ДО LR

## 9.1. Введение

Физическая химия наносистем s-, p- и d-элементов активно развивается в последние десятилетия, но к нанохимии лантанидов и особенно актинидов нет столь пристального внимания. Однако развитие ядерной энергетики призывает к созданию новой науки – нанохимии актинидов, а также лантанидов, поскольку они являются основными продуктами деления в ядерных реакторах. Кроме того, с каждым годом увеличивается использование лантанидов в промышленности.

В предыдущей главе рассмотрены нанохимические свойства первой половины актинидной серии, и прежде всего, урана и плутония, которые имеют важное практическое применение – смешанные оксиды (U, Pu)O<sub>2</sub> используются в качестве ядерного топлива в реакторах. В этой главе рассматривается трансплутониевая ветвь актинидной серии: нанохимические свойства америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия, нобелия и лоуренсия. Малая доступность этих элементов ограничивает их изучение и применение. Однако именно их получение в малых количествах, а транскалифорниевых – вплоть до сотен, тысяч атомов, соответствует нанохимическим размерным критериям, что способствует формированию нового раздела радиохимии – нанохимии радиоактивных элементов.

Этой главой мы заканчиваем анализ свойств дальних актинидных наносистем, разделив их на две группы Am, Cm, Bk, Cf, Es и Fm, Md, No, Lr. Такое разделение обусловлено спецификой формирования свойств в нанохимии – и прежде всего их зависимостью от свойств атомов и металлов. В первой группе получены все металлические состояния, во второй – ни одного. В первой группе измерены все температуры плавления металлов, во второй – они даже не рассчитаны. Следовательно, в первой группе на их основе можно предсказывать свойства металлических НЧ и НС, сформированных атомами Am, Cm, Bk, Cf и Es.

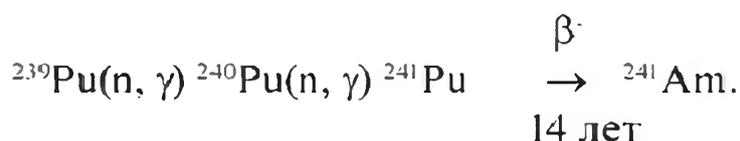
Что касается дальних актинидов – Fm, Md, No, Lr – их свойства, в частности, температуры плавления металлов  $T_{\text{пл}}$ , предполагается нами рассчитать, а уже на их основе прогнозировать свойства НС, хотя и с ограниченным количеством формирующих эти НС атомов. Однако можно предположить, что исследование нанохимических свойств дальних актинидов перспективно. Приведём лишь один пример. Сперва в США получили несколько атомов Es, затем микроколичество, а позже, с 1962 по 1976 г., американским

учёным удалось получить в тысячу раз больше атомов Es [1]. Можно с уверенностью надеяться, что изучение нанохимических свойств дальних актинидов будет полезно как для будущих экспериментальных исследований, так и особенно для прогнозирования свойств трансактинидных элементов. Основой для их изучения является химия дальних актинидов.

Здесь будут подробно рассмотрены методы и количество получаемых изотопов – миллиграммы, граммы, килограммы – для того, чтобы оценить, достаточное ли количество атомов синтезируется для нанохимических экспериментальных исследований, а также теоретического прогнозирования. Отметим, что в нанохимии d-элементов зависимость свойств НЧ: потенциалов ионизации, сродства к электрону, температур плавления и т.д. от числа атомов N обычно изучается в интервале от  $N \approx 20$  до  $500 \div 1000$  атомов. Поскольку свойства НЧ зависят от свойств атомов и металлов, для всех рассматриваемых актинидов отмечается, получено ли металлическое состояние.

## 9.2. Изотопы Am, Cm, Bk, Cf и Es

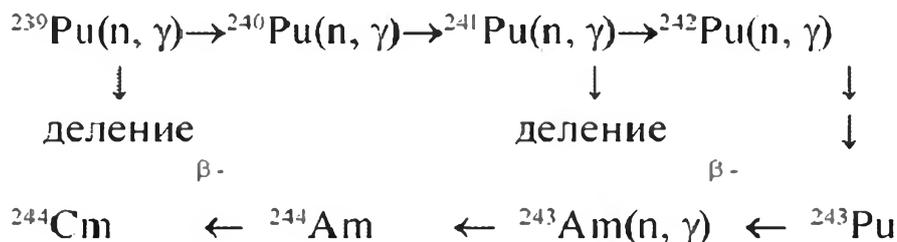
**Америций** был открыт Сиборгом и др. [1] в 1944-1945 гг. при ядерном распаде плутония



После второй мировой войны публикации по америцию появились в России и Германии в 1970 г., как отмечалось в [1]. Эта реакция для получения изотопа  ${}^{241}\text{Am}$  используется до сих пор. Атом америция имеет 15 изотопов, из которых наиболее важными изотопами с соответствующими периодами полураспада являются два –  ${}^{243}\text{Am}$  ( $t_{1/2} = 7380$  лет) и  ${}^{241}\text{Am}$  ( $t_{1/2} = 433$  года). Они были приготовлены в количестве *килограммов*, как чистые изотопы. Третий изотоп  ${}^{242}\text{Am}$  ( $t_{1/2} = 141$  г) получается в небольшом количестве – несколько процентов относительно  ${}^{241}\text{Am}$ . Америций используется для получения моноэнергетической  $\alpha$ - и  $\gamma$ -радиации, а изотоп  ${}^{241}\text{Am}$  – для замера толщины и плотности в радиографических измерениях. Изотоп  ${}^{241}\text{Am}$  – наилучший изотоп среди всех существующих радиоактивных изотопов и используется также как низкоэнергетический гамма-источник. Многие нейтронные источники используют  ${}^{241}\text{Am}$ , чтобы получать альфа частицы посредством ( $\alpha, n$ )-реакции на бериллии. Это основное применение  ${}^{241}\text{Am}$ . Что касается изотопа  ${}^{243}\text{Am}$ , он используется в качестве источника для получения  ${}^{244}\text{Cm}$ ,  ${}^{249}\text{Bk}$ ,  ${}^{252}\text{Cf}$ . Ещё в 70-х годах в США получали в реакторах до 9 кг смеси ( ${}^{243}\text{Am} + {}^{244}\text{Cm}$ ) [2, 3].

**Кюрий** – последний элемент в актинидной серии, доступный в мультigramмовой шкале [4, 5]. Хотя у кюрия много изотопов от  ${}^{242}\text{Cm}$  до  ${}^{251}\text{Cm}$ , но лишь три из них,  ${}^{242}\text{Cm}$ ,  ${}^{244}\text{Cm}$  и  ${}^{248}\text{Cm}$ , доступны в необходимых количествах для проведения химических экспериментов. Из этих изотопов  ${}^{248}\text{Cm}$  является предпочтительным. Отмечалось, что около 1 кг кюрия можно получить в совокупности

многих изотопов [1]. Наибольшее количество изотопа  $^{244}\text{Cm}$  – в килограммовой шкале – получали с использованием изотопов  $^{239}\text{Pu}$  или ( $^{242}\text{Pu} + ^{243}\text{Am}$ ) [4-6].



Отметим, что в ИФХЭ РАН выполнены уникальные эксперименты в области химии кюрия – синтез новых степеней окисления [7], изучение электронного строения и свойств соединений [8, 9], измерение редокс-потенциалов [10].

**Берклий.** Известные изотопы берклия:  $^{240}\text{Bk}$ ,  $^{242}\text{Bk}$ ,  $^{243}\text{Bk}$ ,  $^{244}\text{Bk}$ ,  $^{245}\text{Bk}$ ,  $^{246}\text{Bk}$ ,  $^{247}\text{Bk}$ ,  $^{248}\text{Bk}$ ,  $^{249}\text{Bk}$ ,  $^{250}\text{Bk}$ ,  $^{251}\text{Bk}$ . Однако только  $^{249}\text{Bk}$  доступен в объёмных количествах для химических исследований. Этот изотоп получают в результате длительного нейтронного облучения Pu, Am или Cm [11, 12].

Первый объёмный образец ( $>1$  мкг) получен восстановлением  $\text{BkF}_3$  металлическим литием при 1300 К, затем тем же способом было получено 0.5 мг берклия [13-14]. Синтезирован и металлический берклий в виде тонкой фольги при восстановлении  $\text{BkF}_3$  металлическими торием или лантаном. Так удалось получить *граммы* берклия [11, 12]. Был вычислен кристаллический радиус двухвалентного  $\text{Bk}^{2+}$  (0.114 нм), изоэлектронного с  $\text{Cf}^{3+}$  [15].

**Калифорний** [16-21]. В природе калифорний не обнаружен. Впервые изотоп  $^{244}\text{Cf}$  получили Гиорсо и Сиборг [16], затем были получены изотопы от  $^{239}\text{Cf}$  до  $^{256}\text{Cf}$ . Период их полураспада лежит в широком интервале от 39 секунд ( $^{239}\text{Cf}$ ) до  $6.9 \times 10^{10}$  лет ( $^{249}\text{Cf}$ ).

Получен и металлический калифорний [16-19]. Были использованы два способа его приготовления: первый – восстановление  $\text{CfF}_3$  металлическим литием при высоких температурах; во втором используется либо торий, либо лантан, чтобы конденсировать металлический калифорний.

Для изучения свойств калифорния используют  $^{249}\text{Cf}$ . Этот изотоп имеет три времени полураспада:  $3.2 \times 10^4$  лет, 351 год и  $6.9 \times 10^{10}$  лет. Исследования осуществляются с изотопом со временем распада 351 год. Чтобы получить  $^{249}\text{Cf}$ , необходимо химическим способом разделить Bk и Cf, получаемые в реакторе. Затем  $^{249}\text{Bk}$  переходит в  $^{249}\text{Cf}$ .

В 80-х годах прошлого столетия *около 60 мг* изотопа  $^{249}\text{Cf}$  ежегодно получали из  $^{249}\text{Bk}$  в HFIR-ORNL [20]. В [21] отмечается, что ещё лишь в России синтезируют  $^{249}\text{Cf}$ , но меньше, чем в США. Что касается металлического калифорния, его получили из  $^{249}\text{Cf}$  в количестве 2-20 мг.

**Эйнштейний.** Как отмечает Хьюлет [21], эйнштейний открыли совершенно неожиданно, скорее случайно, вместе с фермием при тестировании термоядерной бомбы в 1952 г. Большое количество нейтронов было зафиксировано в процессе распада  $^{235}\text{U}$ . Последовательное поглощение за корот-

кое время нескольких нейтронов изотопом  $^{238}\text{U}$  привел к получению изотопов урана, обогащённых нейтронами. При быстром  $\beta$ -распаде массивных урановых ядер получены изотопы Np, Pu, Am, Bk, Cf, Es и Fm.

Был открыт ряд изотопов эйнштейния от  $^{243}\text{Es}$  до  $^{256}\text{Es}$ , с периодом полураспада от 21 сек ( $^{243}\text{Es}$ ) до  $6.3 \times 10^5$  лет для  $^{253}\text{Es}$ . Однако в достаточных для химических экспериментов количествах образуются лишь два изотопа –  $^{253}\text{Es}$  и  $^{254}\text{Es}$ , причём было получено 2 мг  $^{253}\text{Es}$ . В [21] отмечается, что получение эйнштейния год от года увеличивалось – с 2 мг в 1952 г. до  $10^3$  мг в 70-е

Таблица 9.1.

Оболочечная структура НЧ Am и энергии электронных конфигураций

Конфигурация	N	$\Delta E \text{ см}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$
1. $5f^7 7s^2$ ( $^8S_{7/2}$ )	16	0	
2. $5f^7 6d 7s$ ( $^{10}D_{5/2}$ )	42	14500	1.797
3. $5f^7 7s 7p$ ( $^{10}P_{3/2}$ )	64	15608	1.935
4. $5f^6 6d 7s^2$ ( $^8H_{3/2}$ )	90	$17000 \pm 1000$	$2.107 \pm 0.124$
5. $5f^6 6d^2 7s$ ( $^{10}I_{3/2}$ )	116	$26000 \pm 1000$	$3.223 \pm 0.124$
6. $5f^6 7s^2 7p$ ( $^8G_{1/2}$ )	138	$27000 \pm 1000$	$3.345 \pm 0.124$
7. $5f^6 6d 7p$ ( $^{10}F_{3/2}$ )	168	$28000 \pm 3000$	$3.471 \pm 0.372$
8. $5f^6 6d 7s 7p$ ( $^{10}I_{3/2}$ )	200	$32000 \pm 1000$	$3.691 \pm 0.124$
9. $5f^6 6d^2$ ( $^9L_4$ )	224	$36000 \pm 6000$	$4.463 \pm 0.744$
10. $5f^7 6p^2$ ( $^{10}P_{3/2}$ )	244	$37000 \pm 3000$	$4.587 \pm 0.372$
11. $5f^6 6d^3$ ( $^{10}I_{3/2}$ )	264	$40000 \pm 6000$	$4.598 \pm 0.744$
12. $5f^6 6d^2 6p$ ( $^{10}K_{3/2}$ )	294	$51000 \pm 3000$	$6.322 \pm 0.372$
13. $5f^5 6d^2 7s^2$ ( $^8L_6$ )	320	$56000 \pm 5000$	$6.941 \pm 0.619$

Таблица 9.2.

Оболочечная структура НЧ Cm и энергии электронных конфигураций

Конфигурация	N	$\Delta E \text{ см}^{-1}$	$\Delta E \text{ эВ}$
1. $5f^7 6d 7s^2$ ( $^9D_3$ )	26		
2. $5f^8 7s^2$ ( $^7F_6$ )	42	1214	0.14
3. $5f^7 7s^2 7p$ ( $^9P_3$ )	64	9263	1.148
4. $5f^7 6d^2 7s$ ( $^{11}F_3$ )	90	10154	1.259
5. $5f^7 6d 7s 7p$ ( $^{11}F_3$ )	122	15252	1.891
6. $5f^8 7s 7p$ ( $^9F_6$ )	144	17700	2.194
7. $5f^8 6d 7s$ ( $^9H_9$ )	170	18000	2.231
8. $5f^7 6d^3$ ( $^{11}F_3$ )	194	$25000 \pm 6000$	$3.099 \pm 0.743$
9. $5f^8 6d 7p$ ( $^9H_8$ )	224	$32000 \pm 4000$	$3.967 \pm 0.496$
10. $5f^7 6d^2 7p$ ( $^{11}G_1$ )	254	$36000 \pm 4000$	$4.463 \pm 0.496$
11. $5f^8 6p^2$ ( $^9F_6$ )	274	$39000 \pm 3000$	$4.834 \pm 0.372$
12. $5f^8 6d^2$ ( $^9F_6$ )	298	$41000 \pm 7000$	$5.082 \pm 0.868$

Таблица 9.3.

## Оболочечная структура НЧ Вк и энергии электронных конфигураций

Конфигурация	N	$\Delta E$ см <sup>-1</sup>	$\Delta E$ эВ
1. 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	16		
2. 5f <sup>8</sup> 6d7s <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> G <sub>11/2</sub> )	42	7400	0.917
3. 5f <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> 7p ( <sup>8</sup> F <sub>11/2</sub> )	64	14700	1.822
4. 5f <sup>9</sup> 7s7p ( <sup>8</sup> H <sub>15/2</sub> )	84	17200	2.132
5. 5f <sup>9</sup> 6d7s ( <sup>8</sup> I <sub>17/2</sub> )	110	19000	2.355
6. 5f <sup>8</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>10</sup> G <sub>15/2</sub> )	136	20000	2.479
7. 5f <sup>8</sup> 6d7s7p ( <sup>10</sup> H <sub>17/2</sub> )	168	23000	2.851
8. 5f <sup>9</sup> 6d7p <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> K <sub>19/2</sub> )	198	34000±5000	4.215±0.62
9. 5f <sup>8</sup> 6d <sup>3</sup> ( <sup>10</sup> H <sub>17/2</sub> )	222	35000±7000	4.339±0.868
10. 5f <sup>9</sup> 7p <sup>2</sup> (H <sub>15/2</sub> )	242	39000±3000	4.835±0.372
11. 5f <sup>9</sup> 6d <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> K <sub>19/2</sub> )	266	45000±8000	5.578±0.992
12. 5f <sup>8</sup> 6d <sup>2</sup> 7p ( <sup>10</sup> I <sub>17/2</sub> )	296	46000±5000	5.702±0.62

Таблица 9.4.

## Оболочечная структура НЧ Cf и энергии электронных конфигураций

Конфигурация	N	$\Delta E$ см <sup>-1</sup>	$\Delta E$ эВ
1. 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	16		
2. 5f <sup>9</sup> 6d7s <sup>2</sup> ( <sup>7</sup> H <sub>8</sub> )	42	17000	2.107
3. 5f <sup>10</sup> 7s7p ( <sup>7</sup> I <sub>9</sub> )	64	18000	2.231
4. 5f <sup>10</sup> 6d7s ( <sup>7</sup> K <sub>9</sub> )	90	21000	2.603
5. 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> 7p ( <sup>7</sup> H <sub>7</sub> )	112	22000	2.727
6. 5f <sup>9</sup> 6d <sup>2</sup> 7s ( <sup>9</sup> K <sub>10</sub> )	138	31500	3.605
7. 5f <sup>9</sup> 6d7s7p ( <sup>9</sup> K <sub>10</sub> )	170	33000	4.091
8. 5f <sup>10</sup> 6d7p ( <sup>7</sup> L <sub>10</sub> )	183	37000±6000	4.586±0.743
9. 5f <sup>10</sup> 7p <sup>2</sup> ( <sup>7</sup> I <sub>8</sub> )	203	40000±4000	4.958±0.496
10. 5f <sup>10</sup> 6d <sup>2</sup> ( <sup>7</sup> L <sub>10</sub> )	227	50000±9000	6.198±1.116
11. 5f <sup>9</sup> 6d <sup>3</sup> ( <sup>9</sup> K <sub>10</sub> )	251	51000±8000	6.322±0.992
12. 5f <sup>9</sup> 6d <sup>2</sup> 7p ( <sup>9</sup> L <sub>11</sub> )	281	58000±5000	7.189±0.62

годы. Эйнштейний – последний актинид, полученный в металлическом состоянии [22]. Его решётка гранцентрированная кубическая с параметром  $a_0 = 0.575 \pm 0.001$  нм; температура плавления равна  $850 \pm 50$  или  $860$  °С [21, 22].

### 9.3. Моделирование оболочечной структуры НЧ (Am, Cm, Bk, Cf, Es)

Как и для актинидов от Ac до Pu, оболочечная структура НЧ Am, Cm, Bk Cf и Es моделировалась здесь на основе измеренных спектральных

## Оболочечная структура НЧ Es и энергии электронных конфигураций

Конфигурация		N	$\Delta E$ см <sup>-1</sup>	$\Delta E$ эВ
1. 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	16		
2. 5f <sup>10</sup> 6d7s <sup>2</sup>	( <sup>6</sup> I <sub>17/2</sub> )	42	19200±2000	2.38±0.24
3. 5f <sup>11</sup> 7s7p	( <sup>6</sup> I <sub>15/2</sub> )	64	19000	2.355
4. 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	( <sup>6</sup> I <sub>15/2</sub> )	86	22000±2000	2.727±0.24
5. 5f <sup>11</sup> 6d7s	( <sup>6</sup> K <sub>13/2</sub> )	112	23000	2.851
6. 5f <sup>10</sup> 6d7s7p	( <sup>8</sup> L <sub>21/2</sub> )	144	36000±2000	4.463±0.24
7. 5f <sup>10</sup> 6d <sup>2</sup> 7s	( <sup>8</sup> L <sub>21/2</sub> )	170	36000±2000	4.463±0.24
8. 5f <sup>11</sup> 6d7p	( <sup>6</sup> K <sub>11/2</sub> )	200	40000±7000	4.614±0.868
9. 5f <sup>11</sup> 7p <sup>2</sup>	( <sup>5</sup> L <sub>15/2</sub> )	220	41000±4000	4.72±0.461
10. 5f <sup>11</sup> 6d <sup>2</sup>	( <sup>6</sup> K <sub>11/2</sub> )	244	44000	5.454
11. 5f <sup>10</sup> 6d <sup>3</sup>	( <sup>8</sup> L <sub>21/2</sub> )	248	49000	6.074
12. 5f <sup>10</sup> 6d <sup>2</sup> 7p	( <sup>8</sup> M <sub>23/2</sub> )	278	51000	6.32

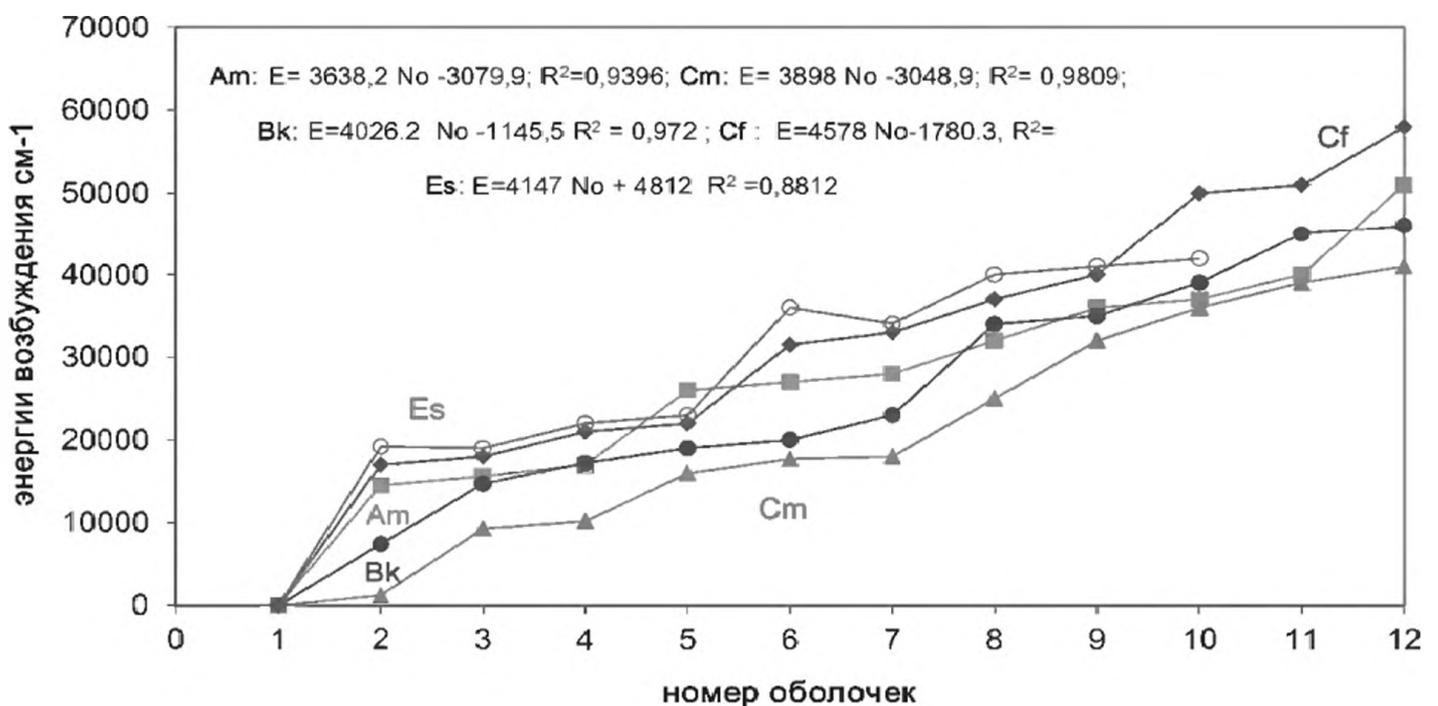


Рис. 9.1. Оболочечная структура наночастиц Am, Cm, Bk, Cf, Es

свойств атомов в основном и возбуждённом состояниях [23]. В табл. 9.1-9.5 приведены энергии, число атомов и электронная структура оболочек.

На рис. 9.1 сопоставлены энергии оболочечных структур наночастиц америция, кюрия, берклия, калифорния и эйнштейния. Зависимость энергий оболочек от их номера N линейная. С увеличением N измеренные энергии возбуждения увеличиваются. Отклонения от строго линейной зависимости обусловлены рядом причин. Прежде всего, оболочки формируются разными АО – 5f, 6d, 7s, 7p – и отличаются заселённостями, энергиями, орбитальными радиусами. С увеличением N неопределённость измерения увеличивается.

#### 9.4. Квантово-химическая интерпретация электронной структуры атомов, металлов и НЧ

Оболочечная модель НЧ, которая здесь развивается, основана на свойствах возбуждённых состояний атомов, измеренных вплоть до ионизационного предела. Первый, ближайший к основному, возбуждённый уровень называется резонансным. Энергия резонансного уровня называется резонансным потенциалом  $E_r$  [24].

В табл. 9.6 приводятся измеренные резонансные потенциалы и рассчитанные потенциалы ионизации атомов. Резонансные потенциалы актинидов невелики, поэтому атомы от Am до Lr должны легко возбуждаться. Из рассматриваемых в этой главе дальних актинидов это относится, прежде всего, к Am, Cm, Bk и Lr и в меньшей степени к Cf, Es, Fm, Md и No. Согласно критериям, приведённым в [24], все они должны возбуждаться даже в низкотемпературных источниках (дуга, искра и т.д.).

Величины резонансных потенциалов Am, Cm, Bk и Lr меньше, чем Cf, Es, Fm, Md и No; их потенциалы ионизации также меньше, хотя и незначительно. Электронная структура атомов определяет как свойства металлов и металлическую валентность, так и величину энергетической щели, которая зависит от резонансных потенциалов. В целом весь этот взаимосвязанный комплекс свойств атомов в основном и возбуждённом состояниях и металлических свойств определяет и свойства НЧ.

В главе 6 подробно проанализированы квантово-химические исследования металлической валентности в актинидах и показано, что единого мнения в этой области не выработано. Однако качественные выводы о тенденции изменения металлической валентности вдоль актинидной серии установлены, и они являются основой для нанохимии радиоактивных элементов. Металлическая валентность зависит от орбитальных радиусов, их энергии, участия  $6p$ -,  $6d$ -,  $5f$ -,  $7s$ -,  $7p$ -электронов в образовании металлической связи, числа локализованных и зонных электронов. Следовательно, металлическая валентность – многофункциональное свойство.

В квантово-химических расчётах трудно учесть все перечисленные параметры, чтобы определить степень локализации или делокализации  $6p$ -,  $6d$ -,  $5f$ -,  $7s$ -,  $7p$ -электронов. Решение этой задачи зависит, прежде всего, от метода расчёта. Так, например, в работе Декло [25] рассчитаны радиусы  $r$  орбиталей и их энергии в релятивистском приближении. Расчет выполнен

Таблица 9.6.

Атомные и резонансные потенциалы актинидов

	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
$E_r$ , эВ	1.797	0.14	0.917	2.107	2.38	2.417	2.479	2.603	1.008
$I$ , эВ	5.99	6.02	6.23	6.30	6.42	6.50	6.25	6.65	5.8

с учётом валентных 5f, 6d и 7s и внутренних бр-АО, однако валентные 7p-АО не учитывались. С другой стороны, отметим, что в возбуждённых состояниях методом атомной спектроскопии [23] зарегистрировано участие 7p-АО в формировании валентных электронных конфигураций и показано, что они вносят существенный вклад в образование металлической связи. Таким образом, в [23] учитывались валентные 7p-АО, но не учитывались внутренние бр-АО, а в [25] учитывались бр-АО, но не валентные 7p-АО.

Результаты расчёта [25] – атомные радиусы в соответствующих электронных конфигурациях и собственные значения валентных АО – использовались в [26] и приведены на рис. 9.2 и 9.3.

В этих расчётах установлено, что атомные радиусы  $r(5f)$  и  $r(6p)$  от тория до плутония близки, но разница между ними увеличивается от Am к Lr (рис. 9.2). Радиусы  $r(6d)$  и  $r(7s)$  больше, чем  $r(5f)$  и  $r(6p)$ , и мало изменяются вдоль актинидной серии. Что касается энергий атомных орбит (рис. 9.3), собственные значения  $E(6p)$  максимальны, а  $E(6d)$  минимальны; энергии 6d- и 7s-электронов почти одинаковы и изменяются вдоль серии незначительно. Для сравнения отметим, что измеренные энергии электронных конфигураций  $5f^x 6d^y 7s^z 7p^q$  атомов актинидов в возбуждённых состояниях соответствуют энергетической последовательности  $E(5f) > E(6d) > E(7s) > E(7p)$  [23].

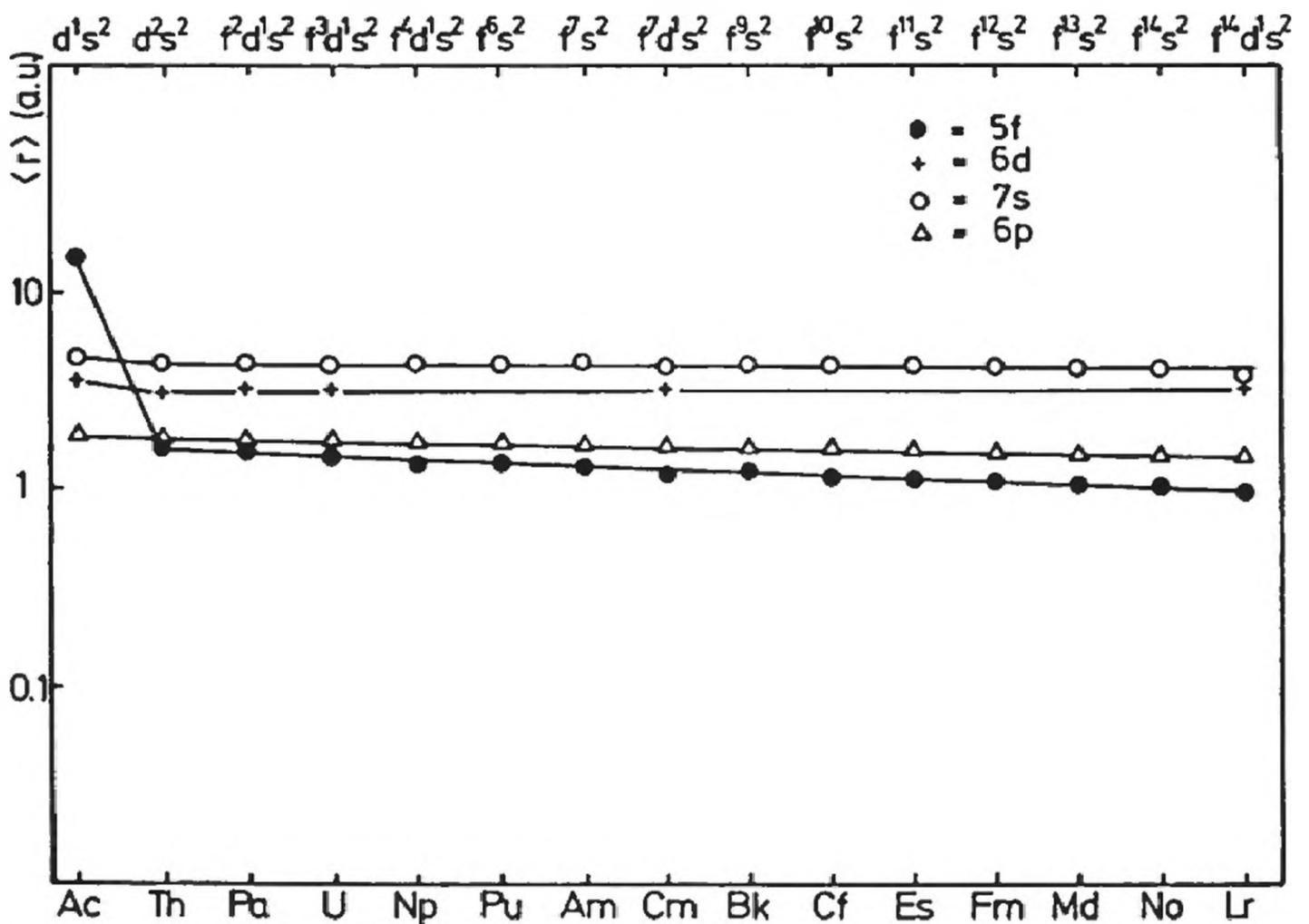


Рис. 9.2. Рассчитанные атомные радиусы актинидных атомов [25, 26]

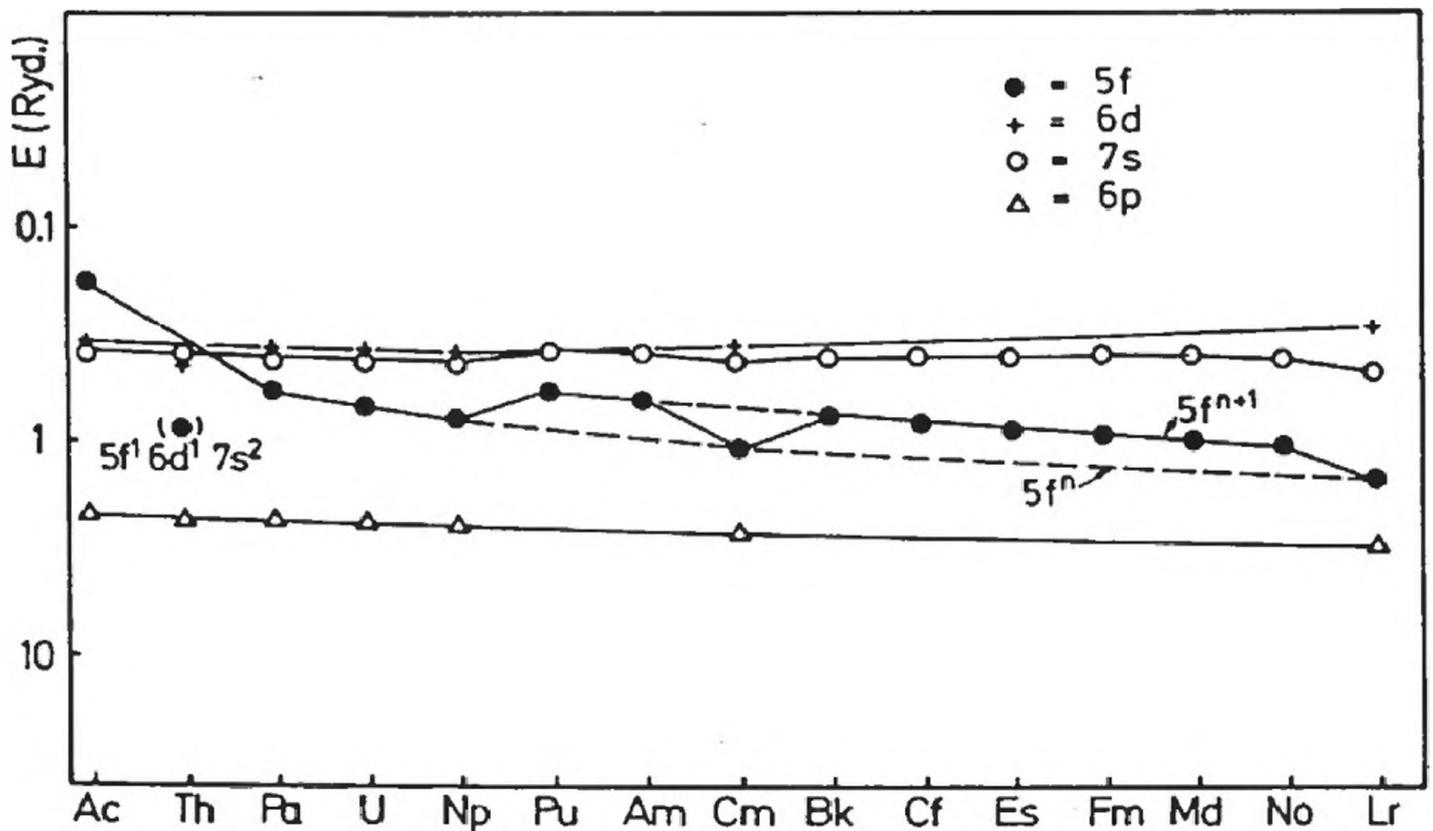
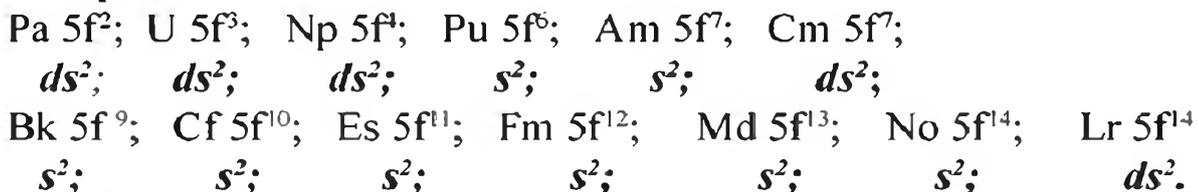


Рис. 9.3. Собственные значения АО 5f, 6d, 7s, 6d в электронных конфигурациях, приведённых на рис. 9.2

Возвращаясь к рис. 9.1, где показано отклонение от строго линейной зависимости энергий оболочек от их номера, и сопоставляя рис. 9.1, 9.2 и 9.3, можно заключить, что такое отклонение обусловлено изменением числа 5f и 6d-электронов в их оболочечной структуре.

Таким образом, атомные радиусы  $r(5f)$  [26] монотонно уменьшаются от Am к Es, но их собственные значения меняются нерегулярно. Нерегулярное изменение числа 5f электронов, как и наличие в электронной конфигурации 6d-электронов, оказывают существенное влияние на энергию 5f-электронов:



Как видно из приведённых электронных конфигураций, 6d-электроны появляются нерегулярно вдоль серии.

Из проведённого анализа можно ожидать, что конфигурации атомов (рис. 9.3) определяют валентность в металлических наносистемах актинилов, в основном, именно из-за конкуренции между участием в металлической связи конфигураций  $5f^n 7s^2$  и  $5f^{n-1} 6d 7s^2$ . Конечно, нельзя исключить и влияние 7p-АО, но оно меньше, чем "конкуренция" между 6d и 5f электронами.

В связи с этим предположением в [27] были рассчитаны радиусы максимальной электронной плотности в рамках метода Дирака-Слейтера с по-

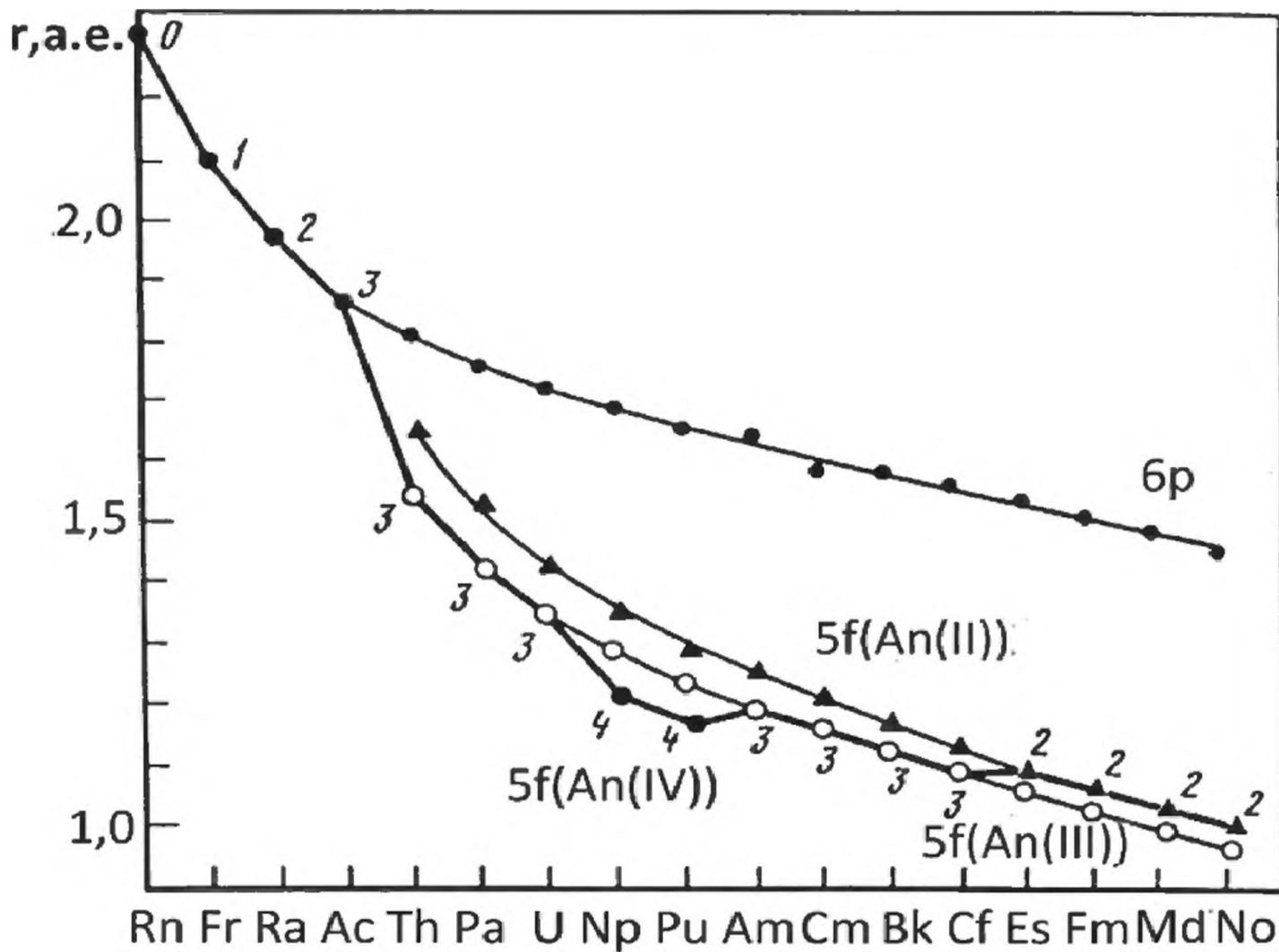


Рис. 9.4. Ожидаемая тенденция зависимости металлической валентности в НЧ актинидов от орбитальных радиусов в конфигурациях  $5f^n 7s^2$  и  $5f^{n-1} 6d 7s^2$

правкой Леттера для двух электронных конфигураций атомов актинидов –  $5f^n 7s^2$  и  $5f^{n-1} 6d 7s^2$ , а также рассчитаны металлические валентности  $V_{мет}$ . Было получено, что  $V_{мет}$  изменяются от 1 до 4, причем максимальные валентности осуществляются в середине серии. Однако нельзя исключить образование и смешанно-валентных “переходных” состояний 3-4 и 4-5, обусловленных гибридизацией двух состояний  $\{5f^n 7s^2 + 5f^{n-1} 6d 7s^2\}$ ,  $\{5f^n 7s^2 + 5f^{n-2} 6d^2 7s^2\}$ ,  $\{5f^{n+1} 7s^1 + 5f^{n-2} 6d^2 7s^2\}$  и др. Хотя в этом расчёте не учитываются электроны  $7p$ , которые следовало бы учесть, тем не менее расчёт позволяет оценить качественно основной эффект в актинидной серии – влияние конкуренции  $6d \leftrightarrow 5f$  электронов на валентность актинидных металлов и, следовательно, на свойства актинидных наносистем (рис. 9.4).

### 9.5. Температуры плавления актинидных металлов от Th до Es

В предыдущих главах рассмотрена тенденция изменения температур плавления актинидных металлов  $T_{пл}(An)$  от актиния до плутония. Здесь

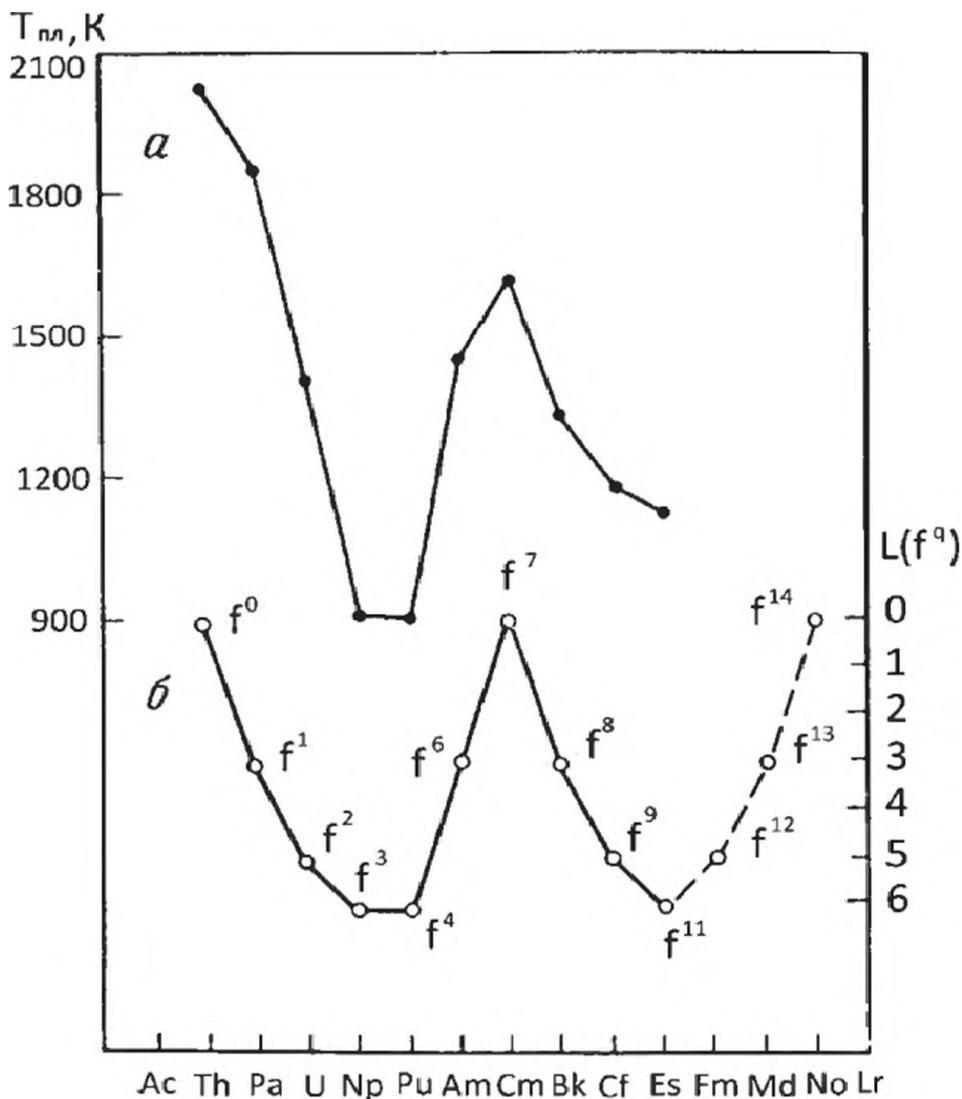


Рис. 9.5. Зависимость температуры плавления актинидных металлов  $T_{пл}(An)$  (а) и орбитальных квантовых чисел  $L(f^n)$  нормальных термов атомов актинидов (б) от числа  $5f$ -электронов

анализируется зависимость температуры плавления металлов для всей актинидной серии от актиния до нобелия. Изменение температур плавления актинидных металлов отражает их сложную электронную структуру. При переходе от металлического тория к металлическому эйнштейнию они меняются от 2023 до 1113 К. Даже для соседних металлов – протактиния, урана, нептуния и плутония, которые, как показано в предыдущей главе, имеют делокализованные  $5f$ -электроны,  $T_{пл}$  изменяются от 1840 до 913 К. На рис. 9.5 даётся квантово-химическая интерпретация тенденции изменения  $T_{пл}(An)$  вдоль серии в зависимости от числа  $5f$ -электронов.

При высоких температурах, близких к точке плавления, кристаллическая структура тяжёлых металлов от Am до Es – г.ц.к., а лёгких актинидов от Th до Np – о.ц.к. В зависимости от порядкового номера элемента  $T_{пл}(An)$  уменьшается от Th к Np и Pu, увеличивается при переходе от Pu к Am и Cm, а затем монотонно уменьшается от Cm к Es. Наблюдается качественная корреляция между  $T_{пл}(An)$  и орбитальным квантовым числом  $L$  нормальных термов ионов актинидов, соответствующих конфигурации  $5f^n$ :

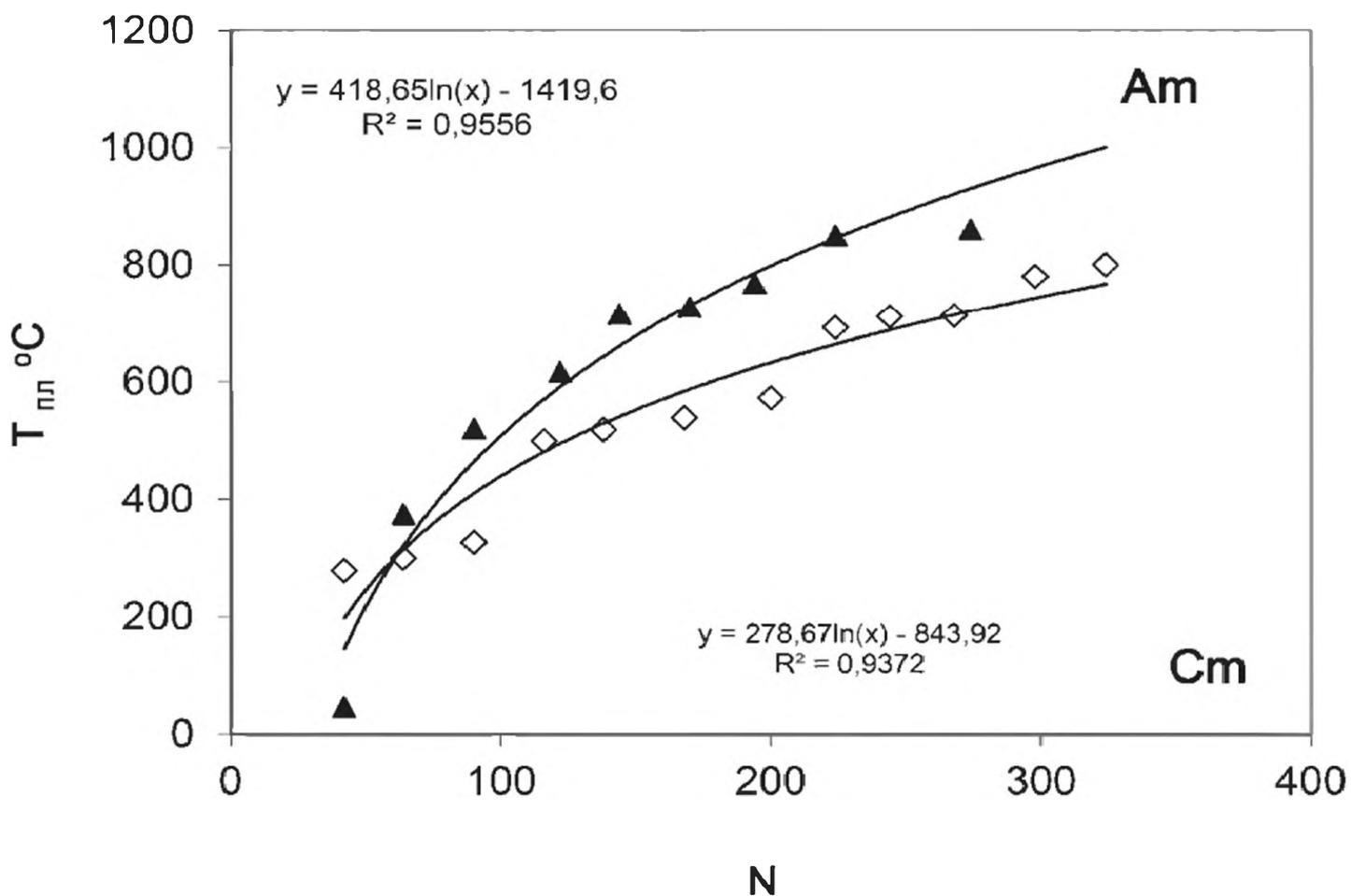


Рис. 9.6. Температуры плавления НЧ америция и кюрия в зависимости от числа атомов в оболочках

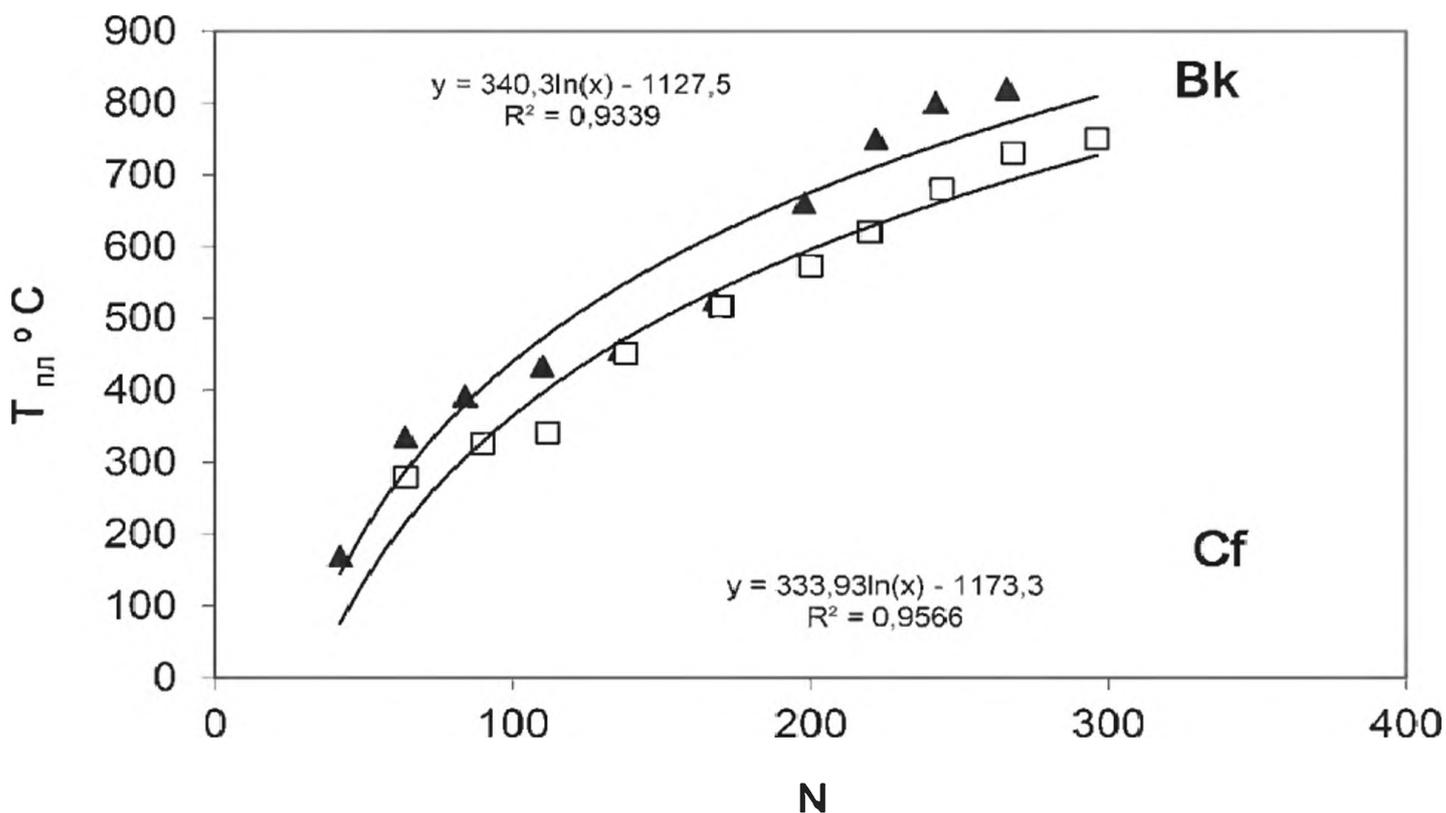


Рис. 9.7. Температуры плавления НЧ берклия и калифорния в зависимости от числа атомов в оболочках

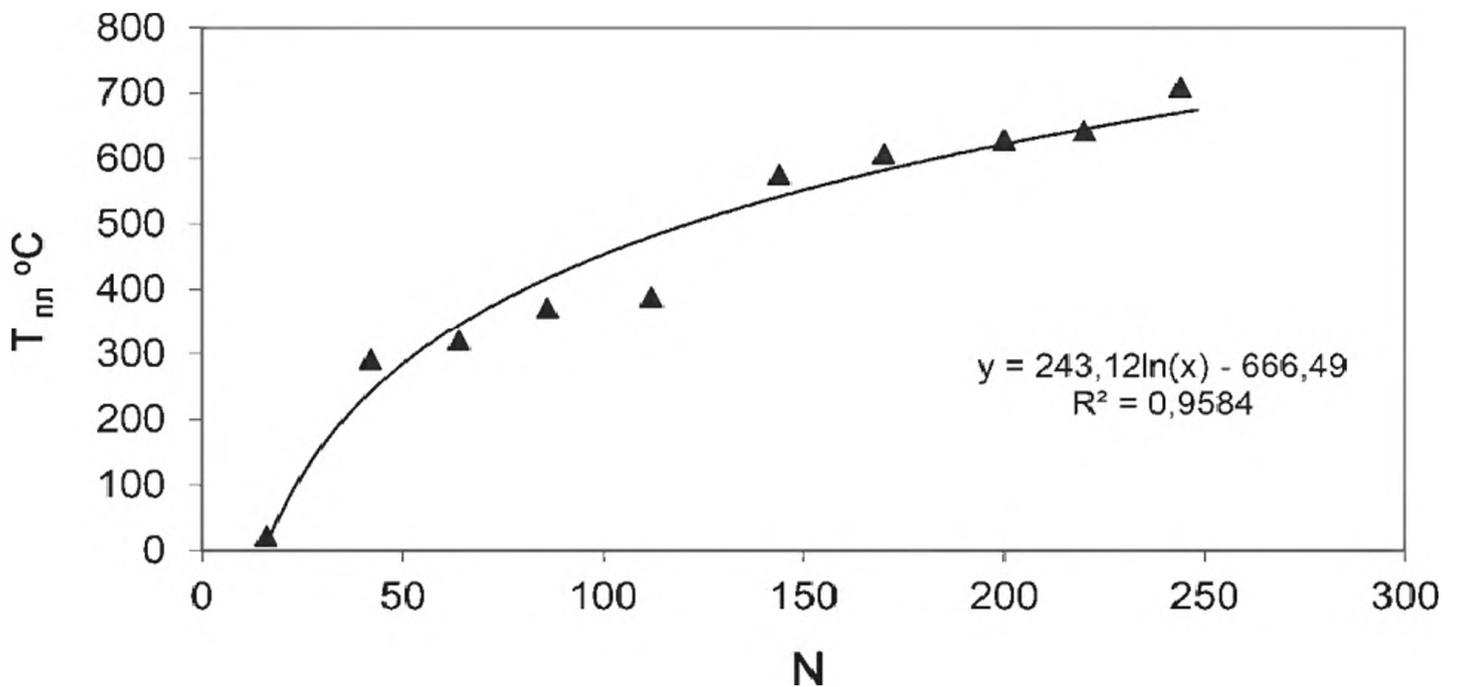


Рис. 9.8. Температуры плавления НЧ эйнштейния в зависимости от числа атомов в оболочках

Th(5f<sup>0</sup>)→Pa(5f<sup>1</sup>)→U(5f<sup>2</sup>)→Np(5f<sup>3</sup>)→Pu(5f<sup>4</sup>)→Am(5f<sup>6</sup>)→Cm(5f<sup>7</sup>)→Bk(5f<sup>8</sup>)→Es(5f<sup>11</sup>)

Эти электронные конфигурации соответствуют четырёхвалентному состоянию лёгких актинидных металлов от тория до плутония, трёхвалентным актинидам от берклия до америция и двухвалентным дальним актинидам от эйнштейния до нобелия. Рассчитанные нами температуры плавления НЧ от америция до эйнштейния приведены на рис. 9.6-9.8.

В заключение этой части отметим, что температуры плавления металлов Am, Cm, Bk, Cf в структуре г.ц.к. меняются симбатно (рис. 9.9). Следовательно, ожидается, что температуры плавления структурированных в гранецентрированной кубической решётке НЧ америция, кюрия, берклия

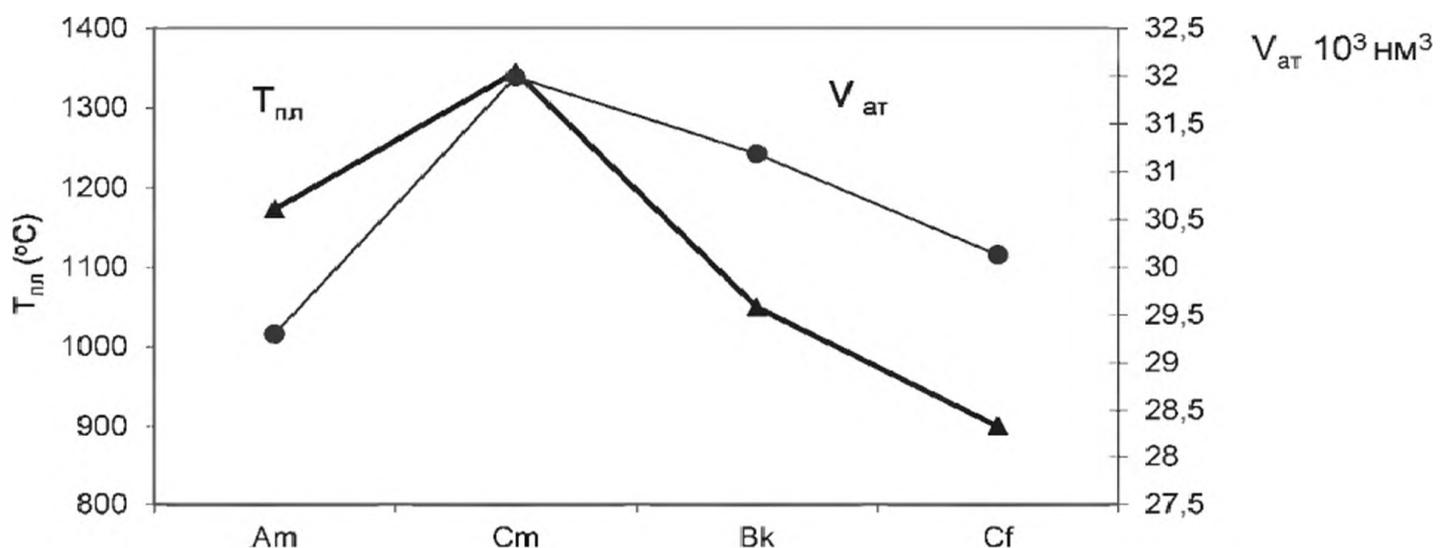


Рис.9.9. Симбатное изменение  $T_{пл}$  металлов Am, Cm, Bk, Cf и их атомных объёмов в гранецентрированной кубической решётке

и калифорния должны зависеть от атомных объёмов, т.е. для НЧ одного размера ожидается тенденция:

$$T_{\text{пл}}(\text{НЧ}_{\text{Am}}) < T_{\text{пл}}(\text{НЧ}_{\text{Cm}}) > T_{\text{пл}}(\text{НЧ}_{\text{Bk}}) > T_{\text{пл}}(\text{НЧ}_{\text{Cf}}).$$

### 9.6. Сопоставление атомных и металлических свойств Am, Cm, Bk, Cf, Es

Сравнительное изучение и предсказание нанохимических свойств актинидов начинается с анализа и сопоставления электронной структуры и свойств атомов, которые отражают свойства НС. Характерной особенностью рассматриваемых здесь атомов – Am, Cm, Bk, Cf, Es, как и их металлов, является немонотонное изменение их свойств в зависимости от порядкового номера. Свойства альтернируют, меняются как регулярно, так и нерегулярно:

- рассчитанные атомные потенциалы ионизации (эВ) увеличиваются, хотя и немонотонно, от Am к Es [28-29]:

$$\text{Am} (5.99) \leq \text{Cm}(6.02) < \text{Bk}(6.23) < \text{Cf}(6.3) < \text{Es}(6.42)$$

- температуры плавления металлов Am-Cm-Bk альтернируют (в °С):

$$\text{Am} (1173) < \text{Cm}(1345) > \text{Bk}(1050) > \text{Cf}(900) > \text{Es} (850 \pm 50)$$

- энтальпии сублимации Am-Cm-Bk альтернируют (в кДж/моль):

$$\text{Am} (284) < \text{Cm} (387) > \text{Bk} (310) > \text{Cf} (196) > \text{Es} (140)$$

- энергии первых возбуждённых состояний Am-Cm-Bk альтернируют:

$$\text{Am} (1.797) > \text{Cm} (0.140) < \text{Bk} (0.917) < \text{Cf} (2.107) < \text{Es} (2.38)$$

- атомные объёмы (нм) в решётке г.ц.к. меняются нерегулярно от Am к Es, но для Am-Cm-Bk опять же альтернируют :

$$\text{Am} (0.293) < \text{Cm} (0.3199) > \text{Bk} (0.3119) > \text{Cf} (0.3034) < \text{Es}(0.3959)$$

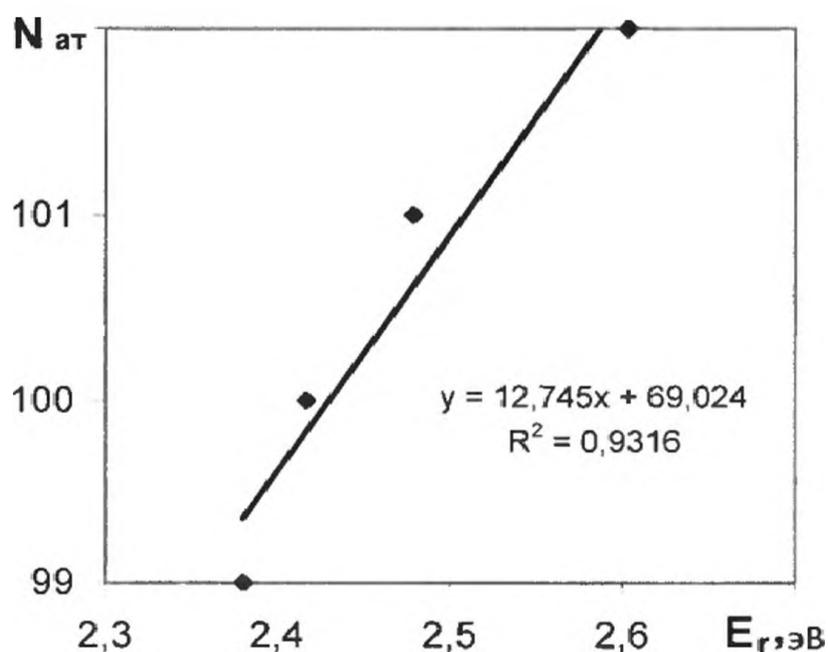
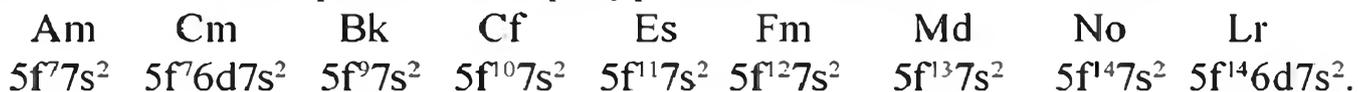


Рис. 9.10. Линейная зависимость резонансных потенциалов Es, Fm, Md, No от порядкового номера атома

Атомные свойства актинидов от Am до Lr меняются нерегулярно, прежде всего, их электронные конфигурации в основном состоянии:



В основном состоянии только у атомов Cm и Lr имеется 6d-электрон. От калифорния до nobelia происходит заполнение 5f-оболочек с конфигурацией  $5f^q 7s^2$ ,  $q=10-14$ , без участия 6d-электронов. Можно было бы ожидать линейную зависимость резонансных потенциалов от калифорния до nobelia. Однако такая зависимость наблюдается только от эйнштейния до nobelia (рис. 9.10), а не от калифорния.

Подведём итог анализа электронных свойств дальних актинидов:

- В основном состоянии от Am до Bk электронные конфигурации основного состояния альтернируют.
- Cf является связующим атомом между Am, Cm, Bk и дальними актинидами.
- Нерегулярное изменение свойств Am, Cm, Bk обусловлено тем, что в электронных конфигурациях Am и Bk нет 6d электрона, а у Cm – есть.
- В результате разница в энергиях основного и первого возбуждённого состояний, а также их электронные конфигурации, определяют многие свойства, как атомов, так и металлов Am, Cm, Bk.
- Из сопоставления конфигураций с участием и без участия 6d-электронов в перечисленных атомах и разницы энергий этих состояний  $\Delta E$  видно, что монотонной зависимости в свойствах не должно быть, её и не наблюдается:

	Am		Cm		Bk		Cf
	$5f^7 7s^2$		$5f^7 6d 7s^2$		$5f^9 7s^2$		$5f^{10} 7s^2$
	↓		↑		↓		↓
	$5f^7 6d 7s$		$5f^8 7s^2$		$5f^8 6d 7s^2$		$5f^9 6d 7s^2$
$\Delta E$ , эВ:	1.797	>	0.14	<	0.917	<	2.107

- Таким образом, наличие или отсутствие 6d-электрона в электронной конфигурации основного состояния атомов определяет тенденцию изменения свойств.

### 9.7. Потенциалы ионизации актинидных наночастиц от Am до Cf

Потенциалы ионизации  $I_n$  оболочечных наноструктур дальних актинидов рассчитаны по формуле

$$I_n = I_{ат} - \Delta E(N)$$

где  $n$  - номер оболочки,  $I_{ат}$  - потенциал ионизации атома,  $\Delta E(N)$  - измеренная энергия возбуждения для заданного числа атомов с фиксированной электронной конфигурацией. Атомные потенциалы от америция до калифорния уве-

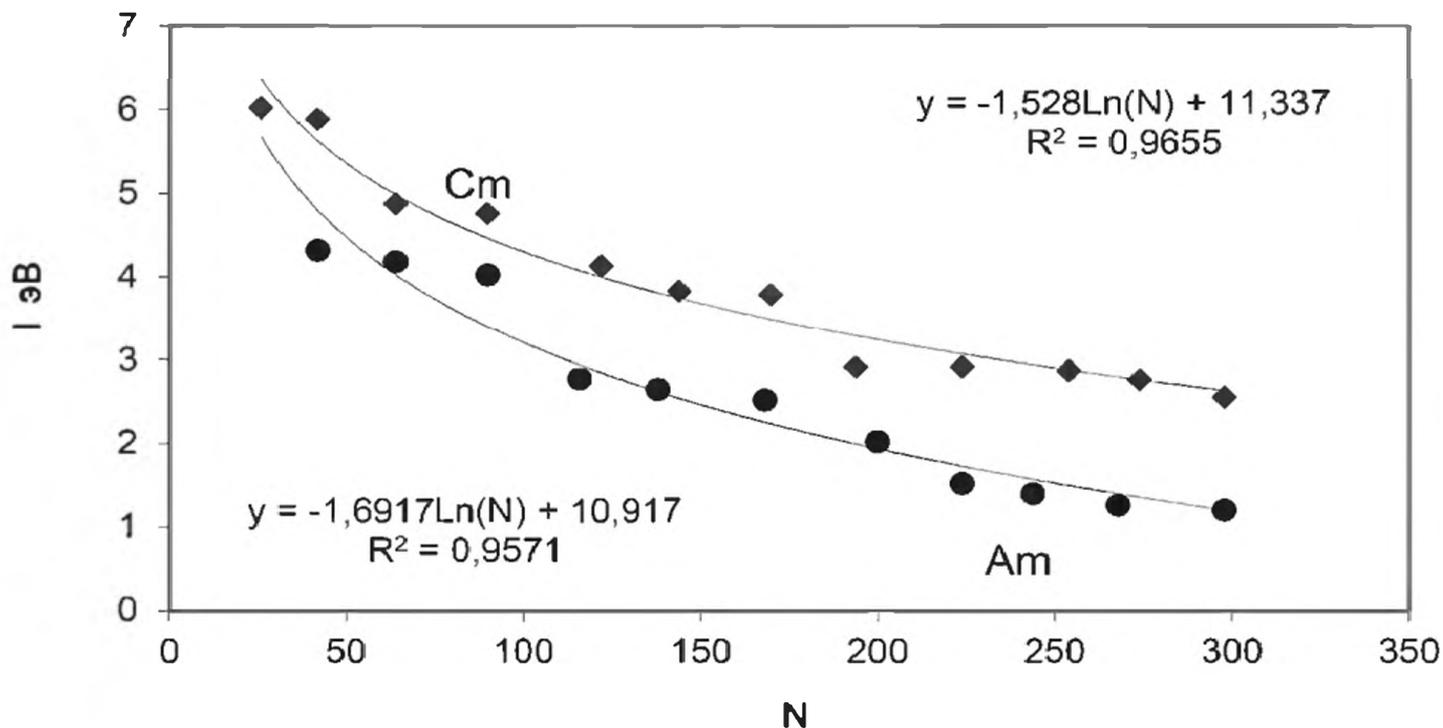


Рис. 9.11. Потенциалы ионизации наночастиц америция и кюрия в зависимости от числа атомов в оболочках

личиваются. Результаты различных расчётов атомных потенциалов незначительно отличаются, но тенденция их увеличения от америция к калифорнию остаётся. Здесь приводятся результаты расчёта атомных потенциалов  $I$  [28, 29]:

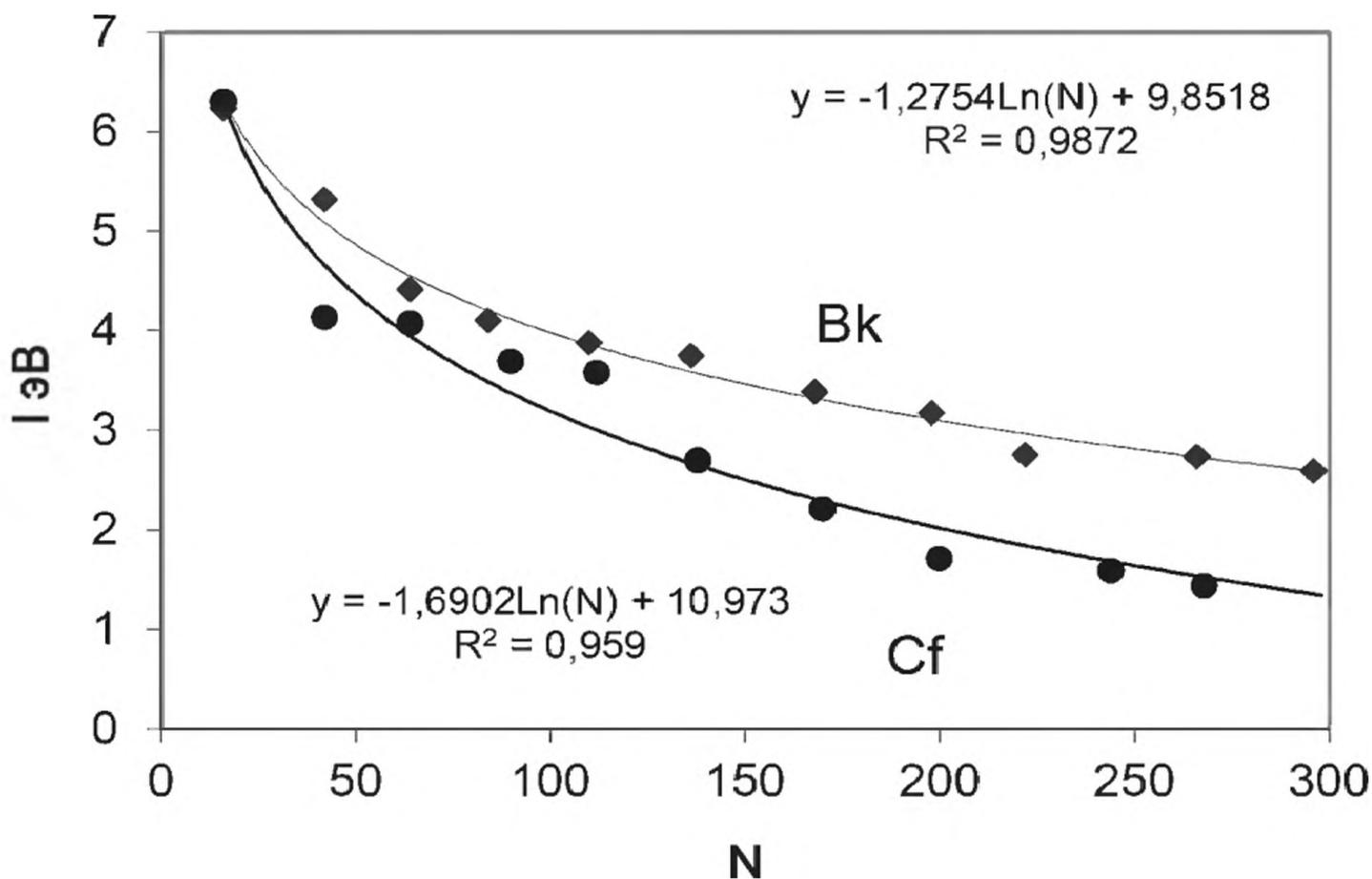


Рис. 9.12. Потенциалы ионизации наночастиц берклия и калифорния в зависимости от числа атомов в оболочках

$$\text{Am}(5.99) \leq \text{Cm}(6.02) < \text{Bk}(6.23) < \text{Cf}(6.3)$$

Эти потенциалы использовались для расчёта потенциалов ионизации наночастиц америция, кюрия, берклия и калифорния (рис. 9.11, 9.12).

### 9.8. Моделирование оболочечной структуры дальних актинидов: Fm, Md, No и Lr

Свойства дальних актинидов – Fm, Md, No и Lr, их изотопы, получение и очистка, атомные валентности и химия растворов рассмотрены в [30]. Эти данные лежат в основе прогнозирования нанохимических свойств дальних актинидов. Кроме общей информации о свойствах Fm, Md, No и Lr, валентности в соединениях и металлической валентности, основная проблема, на которой акцентируется здесь внимание: достаточное ли количество атомов этих элементов получается для того, чтобы могли сформироваться их НЧ или любые другие НС.

**Фермий** – сотый элемент в Периодической Таблице Д.И. Менделеева, его атомная масса изменяется от 242 до 259. Время полураспада изотопов фермия находится в интервале от 0.8 мкс для  $^{242}\text{Fm}$  до 100 дней для  $^{257}\text{Fm}$ . Этот изотоп производится в наибольших количествах. Годовое производство фермия в реакторах –  $10^9$  атомов. При термоядерном взрыве в 1969 г. был получен в  $10^8$  раз более высокий выход, но доля  $^{257}\text{Fm}$  – лишь одна десятимиллионная от общего числа атомов, т.е. в 10 кг вещества обнаруживалось только  $10^{10}$  атомов  $^{257}\text{Fm}$ . Хотя  $^{257}\text{Fm}$  производится в больших количествах, в химических экспериментах используется  $^{255}\text{Fm}$  с периодом полураспада 20 часов. В работах [31, 32] установлено, что металлический фермий двухвалентный.

**Менделевий** был получен в 1955 г. [33] бомбардировкой  $10^9$  атомов  $^{253}\text{Es}$ ; за 3 часа было получено 2 атома Md. Установлено существование многих изотопов  $^{247}\text{Md}$  –  $^{259}\text{Md}$  с периодом полураспада от нескольких секунд до 55 дней ( $^{258}\text{Md}$ ) [34]. При использовании изотопа  $^{253}\text{Es}$  в микрограммовом количестве в 70-е годы удалось получить изотоп  $^{256}\text{Md}$  в количестве  $10^6$  атомов за час. О получении металлического менделевия нет сведений.

**Нобелий** получен международной группой учёных в 1957 г. в Нобелевском Институте в Стокгольме [35]. Период полураспада изотопов No изменяется от 0.25 мкс для  $^{250}\text{No}$  до 1 часа для  $^{259}\text{No}$ . Сообщалось, что можно получить 1200 атомов  $^{255}\text{No}$  за 10 мин облучения при использовании 350 мг мишени  $^{249}\text{Cf}$ .

**Лоуренсий** получен в лаборатории Беркли [36]. Его изотопы короткоживущие от 1.3 сек для  $^{253}\text{Lr}$  до 3 мин для  $^{260}\text{Lr}$ . Изотоп  $^{256}\text{Lr}$  с наибольшим выходом получают при использовании мишени  $^{249}\text{Cf}$ . Сообщалось, что удалось получить 10 атомов лоуренсия за 3 мин. при бомбардировке 250 мг мишени.

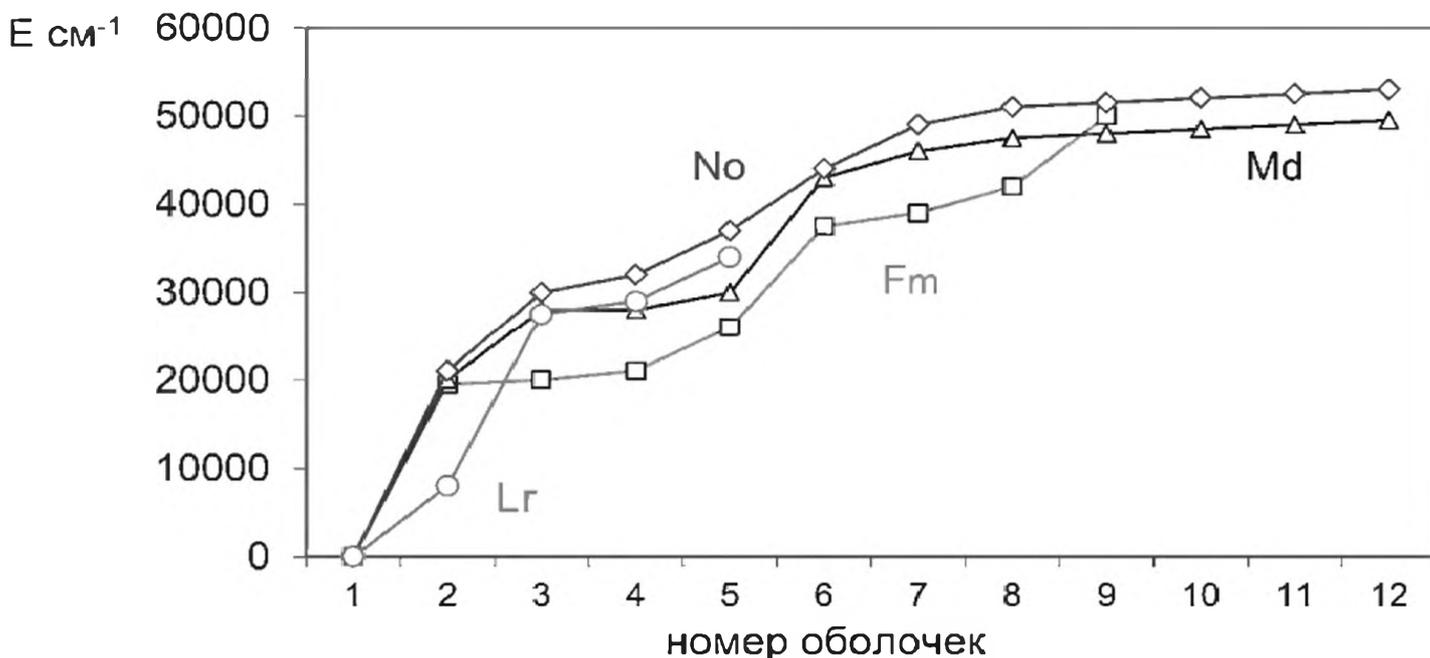


Рис. 9.13. Моделирование оболочечной структуры наночастиц дальних актинидов – фермия, менделевия, нобелия и лоуренсия.

### 9.9. Температуры плавления дальних актинидов

Чтобы завершить рассмотрение всей актинидной серии вплоть до лоуренсия, отметим, что электронные конфигурации дальних актинидов от эйнштейния до лоуренсия не содержат 6d-электронов, но в первом возбуждённом состоянии Es и Lr имеют конфигурации с участием 6d-электрона. Энергии возбуждения от Es до No увеличиваются [12].

Es	Fm	Md	No	Lr
$5f^{11}7s^2$	$5f^{12}7s^2$	$5f^{13}7s^2$	$5f^{14}7s^2$	$5f^{14}7s^2 7p$
$5f^{10}6d7s^2$	$5f^{12}7s7p$	$5f^{13}7s7p$	$5f^{14}7s7p$	$5f^{14}6d7s^2$

$$\Delta E \text{ эВ: } 2.36 \pm 0.25 \leq 2.42 \pm 0.25 \leq 2.45 \pm 0.25 < 2.60 \pm 0.25 > 0.99 \pm 0.25$$

Температура плавления металлического эйнштейния измерена. На основе этого можно оценить температуру плавления металлических фермия, менделевия и нобелия, используя измеренные величины нижайших электронных переходов в атомных спектрах  $\Delta E(A_n)$ , где  $A_n = \text{Fm, Md, No,}$ :

$$T_{\text{пл}}(A_n) = T_{\text{пл}}(\text{Es}) \frac{\Delta E_{\text{shell}}}{\Delta E_{\text{max}}}$$

В результате получим

$$\begin{aligned} T_{\text{пл}}(\text{Fm}) &= 860 \times \{2.42 : 2.36\} = 882 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_{\text{пл}}(\text{Md}) &= 860 \times \{2.45 : 2.36\} = 893 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_{\text{пл}}(\text{No}) &= 860 \times \{2.60 : 2.36\} = 945 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Что касается лоуренсия, температура плавления его металла должна быть больше, чем  $T_{\text{пл}}(\text{Fm, Md, No})$ , если ориентироваться на высокие температуры плавления Sc 1538 °C, Y 1552 °C, металлическая валентность которых  $V=3$ , как и лоуренсия.

В рамках спектральной модели нами рассчитаны температуры плавления НЧ фермия, менделевия и нобелия (рис. 9.14).

### 9.10. Наночастицы, структурированные в г.ц.к. решётке

Моделирование оболочечной структуры металлических НЧ Al, Ag, Au, Cu, Fe, Kг в г.ц.к. решётке было рассмотрено Пулом и Оуэнсом [38]. Здесь эта модель применена для Am, Cm, Bk и Cf. В табл. 9.7 сопоставлены свойства НЧ америция, кюрия, берклия и калифорния в г.ц.к. решётке.

Таблица 9.7.

Число атомов для НЧ Am, Cm, Bk, Cf на поверхности и в объёме, номер оболочки, диаметр

Номер оболочки	1	2	3	4	5	6
Диаметры d(Am), нм	0.293	0.879	1.465	2.021	2.637	2.93
Диаметры d(Cm), нм	0.3199	0.9597	1.5995	2.2393	2.8791	3.199
Диаметры d(Bk), нм	0.3199	0.9357	1.5595	2.1833	2.8071	3.119
Диаметры d(Cf), нм	0.3013	0.939	1.5065	2.109	2.817	3.013
Диаметры	1d	3d	5d	7d	9d	11d
Число атомов N	1	13	55	147	309	561
Число атомов на поверхности	1	12	42	92	162	252

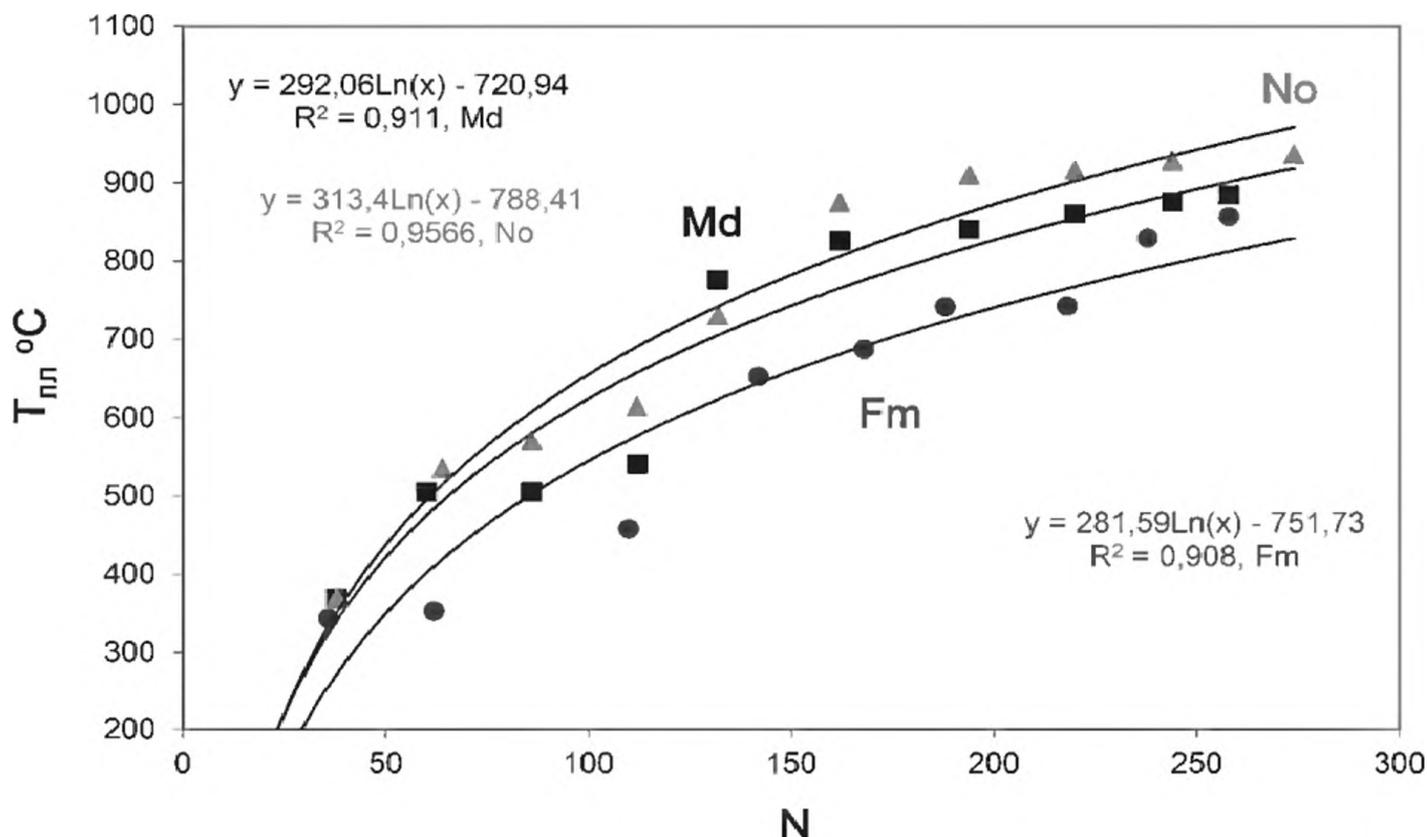


Рис. 9.14. Зависимость температуры плавления НЧ Fm, Md и No от числа атомов

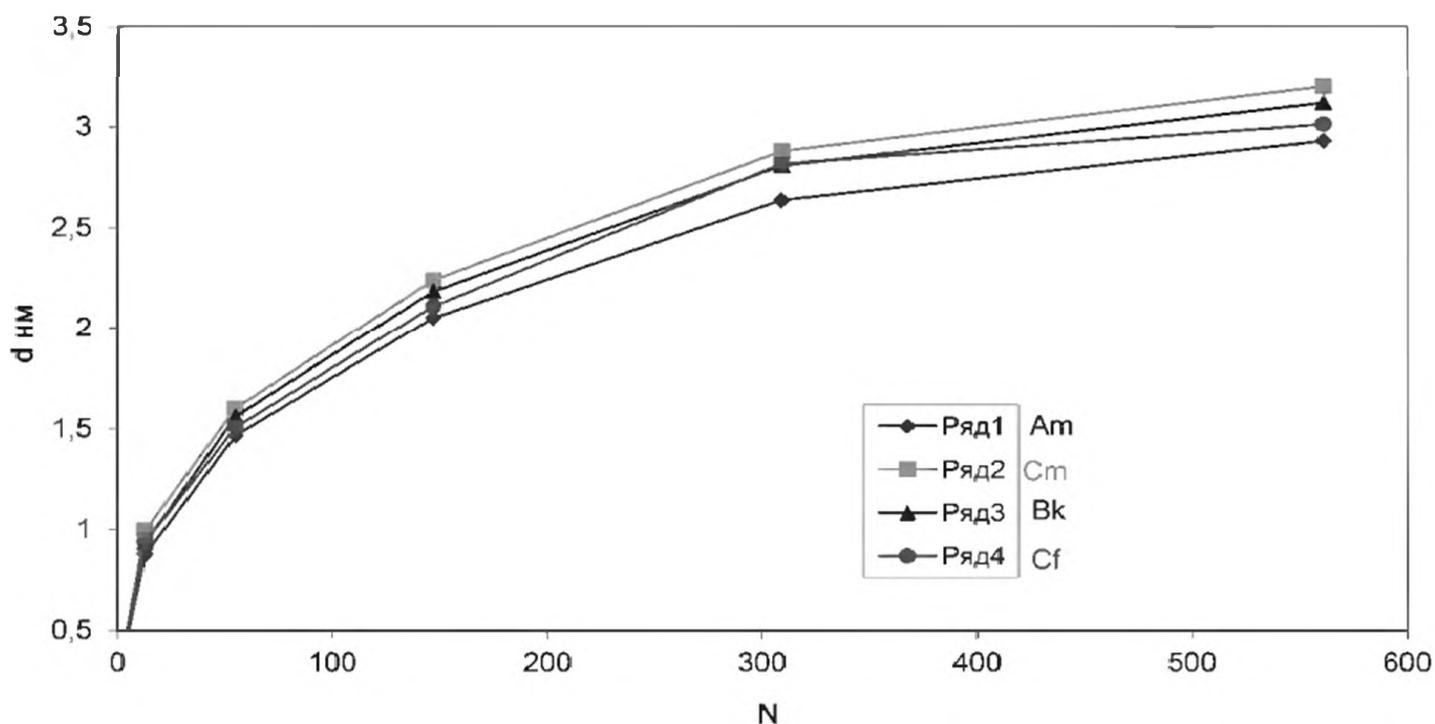


Рис. 9.15. Зависимость диаметра НЧ Am, Cm, Bk и Cf от числа атомов

Отметим, что в г.ц.к. решётке атомные диаметры  $d(\text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}) \approx 0.3$  нм близки к  $d(\text{Au}) = 0.288$  нм или  $d(\text{Al}) = 0.286$  нм. Известно, что гранецентрированные кубические наночастицы d-серии высокореакционны. Это относится и к актинидным НЧ, к тому же ещё и радиоактивным. В табл. 9.7 приведены ожидаемые свойства НЧ Am, Cm, Bk, Cf, а на рис. 9.15 показана зависимость диаметров НЧ от числа атомов N. Видно, что диаметры структурированных НЧ для небольшого числа атомов  $N < 200$  близки и возможно образование бифазных систем, например, НЧ (Am-Cm), НЧ (Cm-Bk), НЧ (Bk-Cf) и др.

### Литература

1. The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Eds. Katz J., Seaborg G., Morss L. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2.
2. Schulz W. W., Penneman R. // The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Eds. Katz J., Seaborg G., Morss L. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 887.
3. Baybarz R.D. // At. Energy Rev. 1970. V. 8. P. 327.
4. Seaborg G.T. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 30. P. 539.
5. Stevenson J. N., Peterson J.R. // Microchem. J. 1975. V. 20. P. 213.
6. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Suppl. Work. 8<sup>th</sup> ed. Transuranium. Part A1, II. Part A2, II. Part C. Weinheim: Verlag Vhemie, 1972-1974.
7. Перетрухин В.Ф., Ёрин Е.А., Дзюбенко В.И. и др. // Доклады Академии Наук СССР. 1978. Т. 242. С. 1359.

8. *Ионова Г.В., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 590.
9. *Спицын В.И., Ионова Г.В.* // Радиохимия. 1978. Т. 20. С. 328.
10. *Mikheev N. B.* // Radiochim. Acta. 1983. V. 32. P. 69.
11. *Hobart D.E., Peterson J.R.* // The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Eds. Katz J., Seaborg G., Morss L. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 989.
12. *Transplutonium Elements-Production and Recovery* / Eds. Navratil J.D., Shulz W.W. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, 1981.
13. *Peterson J.R., Faney J.A., Baybarz R.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 3475.
14. *Fuger J., Peterson J.R., Stevenson J.N., Noe M., Haire R.G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1725.
15. *Ionova G.V., Spitsyn V.I., Mikheev N.B.* // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on the Electronic Structure of the Actinides. Wrocław. Poland. September 1976 / Eds. Mulak J. et al. Wrocław: Ossolineum, 1977. P. 39.
16. *Thompson S.G., Street K., Ghiorso A., Seaborg G.T.* // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 298.
17. *Haire R.G., Baybarz R.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 36. P. 1295.
18. *Haire R.G., Asprey L.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. P. 73
19. *Noe M., Peterson J. R.* // Transplutonium Elements / Eds. Müller W., Lindner R. Amsterdam: North-Holland, 1976. P. 69.
20. *Bigelow J.E., Corbett B.L., King L.J.* // Transplutonium Elements: Production and Recovery / Eds. Navratil J. D., Schulz W.W. 1981, P. 3.
21. *Hulet E.K.* // The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Eds. Katz J., Seaborg G., Morss L. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 1071.
22. *Haire R.G., Baybarz R.D.* // J. Phys. Colloq. 1979. V. 40. (C4). P. 101.
23. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101.
24. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Издательство физико-математической литературы, 1963.
25. *Desclaux J.P., Freeman A. J.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Eds. Freeman A.J., Lander G.H. Amsterdam: North-Holland, 1984.
26. *Fournier J., Manes L.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties. Berlin: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 1.
27. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
28. *Bratsch S.G., Lagowski J.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 307.
29. *Bratsch S.G., Lagowski J.J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3310.
30. *Silva R.J.* // The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Eds. Katz J., Seaborg G., Morss L. N.Y.: Chapman and Hall, 1986. V. 2. P. 1085.
31. *David F., Samhoun K., Guillaumont R., Edelstein N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 69.

32. *Zvara I., Belov V.P., Domanov V.P., Zhuikov B.L., Huebener S., Shalaevskii M.R.* Joint Inst. Nucl. Res. Rep. JINR P6-10334, Dubna. 1976.
33. *Ghiorso A., Harvey B.G., Choppin G.R., Thompson S.G., Seaborg G.T.* // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. P. 1518.
34. *Hulet E.K., Loughheed R.W., Brady J.D., Stone R.E., Coops M.S.* // *Science.* 1967. V. 158. P. 486.
35. *Fields P.R., Friedman A.M., Milsted J. et al.* // *Phys. Rev.* 1957. V. 107. P. 1460.
36. *Dittner P.F., Bemis C. E., Hensley D.C., Silva R.J., Goodman C.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 26. P. 1037.
37. *Ghiorso A., Sikkeland T., Larsh A.E., Latimer R.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1961. V. 6. P. 473.
38. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. / Под ред. Ю.И. Головина. М: Техносфера, 2005.

## ГЛАВА 10. ЭЛЕКТРОННОЕ СРОДСТВО АКТИНИДНЫХ И ЛАНТАНИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Металлические НЧ нестабильны вследствие высокого электронного сродства их внешних слоёв. Стабилизация НЧ осуществляется за счёт атомов или молекул – так называемой “защитной оболочки”, которая “перетягивает” электронную плотность от внешних слоёв НЧ, уменьшая их высокое сродство  $A_{An}$  и  $A_{Ln}$  и тем самым стабилизируя. Несомненно, в определённой степени эта модификация отражается и на близлежащих слоях, постепенно ослабляясь при переходе к ядру НЧ. В этой главе анализируется электронное сродство лантанидных и актинидных НЧ. Однако не для всех атомов лантанидов и актинидов измерено сродство к электрону. Здесь представлена теоретическая модель для расчёта электронного сродства атомов актинидов и лантанидов.

Поскольку основное и возбуждённые состояния атомов лантанидов и актинидов формируются при участии  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -орбиталей, в сродстве к электрону их атомов, соединений и НЧ в той или иной степени отражается не только вклад  $4f$ - и  $5f$ -АО, но также  $d$ ,  $s$  и  $p$ -АО. Тем самым ожидается не только разница, но и некоторая аналогия в величинах электронного сродства атомов  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -элементов  $A_f$ ,  $A_d$ ,  $A_p$ ,  $A_s$ , их НЧ и соединений.

### 10.1. Металлические малые кластеры и наночастицы $An_N$ и $Ln_N$

В недавней монографии [1] отмечалось, что средняя энергия металлических кластеров и НЧ определяются “не столько химической природой атомов, сколько размерным эффектом”. Электронная структура и свойства малых кластеров и НЧ традиционно рассматриваются по аналогии со свойствами молекул – таких, как сродство к электрону, геометрия, потенциалы ионизации, реакционная способность. При этом учитываются уникальные особенности, присущие НЧ, и прежде всего – влияние размерного эффекта на перечисленные свойства и изменение реакционной способности НЧ с увеличением их размера.

В физике твердого тела установлена строгая взаимосвязь между электронной структурой атомов и металлов, однако, промежуточный этап – взаимосвязь между свойствами

атомы  $\rightarrow$  НЧ  $\rightarrow$  металл,

когда начинают проявляться объёмные свойства НЧ, строго не установлена и является одной из важных проблем. Что касается размера, отметим,

что к металлическим относят наночастицы с радиусом  $< 1000 \text{ \AA}$ . В кластере с радиусом  $10 \text{ \AA}$  содержится около 25 атомов [1-4]. Следовательно, по определению металлические НЧ должны содержать около 2500 атомов ( $M_{2500}$ ). С другой стороны, геометрическая структура решетки металла воспроизводится, начиная от  $\approx 80 \text{ нм}$ , т.е. для больших агрегатов  $M_{2000-2500}$ . Поскольку в таком определении нет четкой границы, авторы [1] предлагают агрегаты с размерами от 1 до 100 нм (или содержащие от 25 до 2500 атомов) называть НЧ. Такого определения мы и будем придерживаться.

Здесь сконцентрировано внимание на теоретическом моделировании электронного сродства НЧ  $A_{An}$  и  $A_{Ln}$ , включая большие значения  $N=2000-2500$ . Как отмечалось выше, исследования последних лет показали, что электронное сродство кластеров и НЧ является одним из важнейших свойств, определяющих их реакционную способность при взаимодействии с разными соединениями и лигандами. Такие лиганд-стабилизированные системы уже нашли практическое применение в нанотехнологии.

Электронное сродство НЧ относится к свойствам поверхности. Известно, что в случае многокомпонентных твердых тел состав поверхностных слоев не всегда совпадает с объемным.

## *10.2. Электронное сродство малых кластеров и наночастиц $An_N$ и $Ln_N$ в свете электронной структуры атомов s-, d- и f-элементов*

В соответствии с известным положением, что нанотехнология базируется на принципе построения материалов “снизу-вверх” из атомов и молекул и их самоорганизации [5], здесь моделируются свойства малых кластеров и наночастиц  $An_N$  и  $Ln_N$  на основе электронной структуры атомов s-, d- и f-элементов [6-7]. В сущности, для радиоактивных элементов это не только идеология, но необходимость. Насколько нам известно, не опубликовано ни одной работы в области металлических НЧ актинидов. Термодинамическим методом измерено сродство к электрону  $A_{Ln}$  [9] и  $A_{Ce}$  [10]. Ни электронное сродство актинидов  $A_{An}$ , ни стандартная энтальпия образования их отрицательно заряженных ионов  $\Delta_f H(An_r^-)$  не измерялись. Поэтому первый этап этого исследования – теоретическое моделирование электронного сродства атомов радиоактивных элементов  $A_{Th}$ ,  $A_{Pa}$ ,  $A_{U}$ ,  $A_{Np}$ ,  $A_{Pu}$ ,  $A_{Cm}$ , имеющих особое значение в ядерной технологии, а также их лантанидных аналогов  $A_{Ln}$ .

**Используемая модель.** В основе нашей теоретической модели заложены экспериментальные исследования электронного сродства атомов s-, p- и d-серий, которое было измерено методами фотоотрыва электрона, поверхностной ионизации, лазерной фотоэлектронной спектроскопии, термодинамическим и плазменными методами [8-12]. При расчете сродства актинидов  $A_{An}$  следует принимать во внимание двойственный характер элементов

этой серии: физико-химические свойства легких актинидов напоминают свойства элементов *nd*-серий, а свойства тяжелых ближе к свойствам лантанидов [13-14]. Следовательно, специфика актинидов требует изучения тенденции в изменении электронного сродства как атомов *d*-серий  $A_d$ , так и лантанидов  $A_{Ln}$ .

Здесь используется спектральная модель для расчета электронного сродства. Результаты атомной спектроскопии для *d*- и *f*-элементов [15, 16], которые определяют основное состояние атомов и их первые возбужденные состояния, позволяют в качестве «индикаторов связи в анионах» использовать разницу энергий электронных конфигураций основного и первых возбужденных состояний нейтральных атомов. В зависимости от электронной структуры атомов *s*-, *p*- и *d*-элементов для каждой серии необходимо определить закономерности в изменении электронного сродства атомов, используя экспериментальные значения [8-12]. Такой подход позволяет оценить вклад *f*-, *d*-, *s*-, *p*-АО в термодинамику образования однозарядных анионов и предсказать электронное сродство  $A_{An}$  и  $A_{Ln}$ . Отметим, что в ранней литературе [11, 17] приводились измеренные значения  $A_d$  с большой неопределенностью  $0.2 \div 0.5$  эВ. Здесь использовались экспериментальные значения  $A_d$  из [8], которые позднее цитировались в [12] и точность измерений которых для атомов выше.

**Атомы щелочных металлов.** Энергии сродства к электрону  $A_s$  для атомов щелочных металлов с внешними валентными *s*-электронами были измерены термодинамическим методом [8]:

$$A_s(\text{Na}) = 0.548; A_s(\text{K}) = 0.501; A_s(\text{Rb}) = 0.486; A_s(\text{Cs}) = 0.472; A_s(\text{Fr}) = 0.480 \text{ эВ.}$$

В атомах щелочных металлов за сродство к электрону ответственны дырочные  $ns^1$ -АО. Можно предположить, что их энергии или потенциалы ионизации нейтральных атомов  $I(ns^1)$  определяют сродство  $A_s$ . Действительно, измеренные значения  $A_s$  и  $I(ns^1)$  связаны линейной зависимостью  $A_s = a I(ns^1) + b$ , из которой с точностью  $\pm 0.01$  эВ можно вычислить  $A_s$  по известным  $I(ns^1)$ .

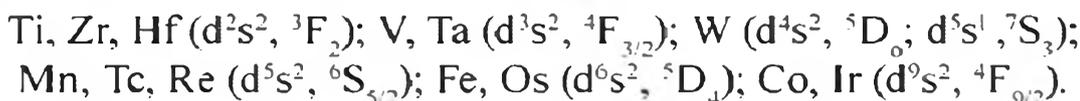
**Атомы *d* элементов с электронной конфигурацией  $d^q s^1$ .** Кроме атомов щелочных металлов, в Периодической системе элементов девять атомов имеют дырочную  $ns^1$ -АО в электронных конфигурациях основного состояния [15]. Можно предположить, что при образовании ионов  $M^+$  АО  $ns^1$  является акцепторной:  $d^q s^1 + e = d^q s^2$  для следующих элементов [15]: Cr ( $3d^5 4s^1$ ,  ${}^7S_3$ ); Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ,  ${}^2S_{1/2}$ ); Nb ( $4d^4 5s^1$ ,  ${}^6D_{1/2}$ ); Mo ( $4d^5 5s^1$ ,  ${}^7S_3$ ); Ru ( $4d^7 5s^1$ ,  ${}^5F_5$ ); Rh ( $4d^8 5s$ ,  ${}^{14}F_{9/2}$ ); Ag ( $4d^{10} 5s^1$ ,  ${}^2S_{1/2}$ ); Pt ( $5d^9 6s^1$ ,  ${}^3D_3$ ); Au ( $5d^{10} 6s^1$ ,  ${}^2S_{1/2}$ ). Подтверждением этой гипотезы является тот факт, что измеренные электронное сродство и потенциал ионизации  $A_d(d^q s^1)/I(d^q s^1)$  в эВ [8, 15]:

$$\text{Cr}(0.66/6.75); \text{Cu}(1.23/7.72); \text{Nb}(0.89/6.88); \text{Mo}(0.75/7.13); \text{Ru}(1.05/7.57); \\ \text{Rh}(1.14/7.46); \text{Ag}(1.30/7.57); \text{Pt}(2.13/9.00) \text{ и } \text{Au}(2.31/9.22)$$

связаны линейным соотношением подобно атомам щелочных металлов:

$$A_d(d^q s^1) = 0.6578 I(d^q s^1) - 3.7915 \text{ (коэффициент корреляции } R=0.984).$$

*Атомы d-элементов с электронными конфигурациями  $d^q s^2$ .* Ко второй группе можно отнести атомы с конфигурацией основного состояния  $d^q s^2$ , заполненной  $s^2$ -АО и частично заполненной  $d^q$ -АО:



Наконец, в третью группу входит атом палладия Pd с заполненной  $d^{10}$ -оболочкой и пустой  $s$ -АО. Атом вольфрама W в основном состоянии имеет квазивыврожденное электронное состояние. Можно предположить, что в этой группе отрицательные ионы образуются за счет связывания электрона на  $d$ -АО:  $d^q s^2 + e = d^{q+1} s^2$ . Энергия возбуждения  $\Delta E(d^q s^2 \rightarrow d^{q+1} s^1)$  для нейтральных атомов служит количественным критерием акцепторной способности  $nd$ -АО. При оценке  $\Delta E$  использовались экспериментальные спектральные данные для атомов  $nd$ -элементов [16], а на их основе рассчитывались центры тяжести мультиплетов  $L_J$ . Были оценены следующие величины энергий переноса электрона  $\Delta E(d^q s^2 \rightarrow d^{q+1} s^1)$  для атомов 3d- и 4d-серий (в эВ):

$$\text{Ti}(d^2 s^2 \rightarrow d^3 s^1) = 0.898; \text{ V}(d^3 s^2 \rightarrow d^4 s^1) = 0.502; \text{ Fe}(d^6 s^2 \rightarrow d^7 s^1) = 0.856; \\ \text{Co}(d^7 s^2 \rightarrow d^8 s^1) = 0.515; \text{ Ni}(d^8 s^2 \rightarrow d^9 s^1) = 0.09; \\ \text{Zr}(d^2 s^2 \rightarrow d^3 s^1) = 0.677; \text{ Tc}(d^5 s^2 \rightarrow d^6 s^1) = 0.530$$

Эти энергии с хорошей точностью определяют величины  $A_d$  согласно уравнению

$$A_d = -1.2868\Delta E + 1.2568, R=0.992.$$

Для 5d-атомов величины  $\Delta E(d^q s^2 \rightarrow d^{q+1} s^1) = 1.902$ , Hf( $d^3 s^1$ ); 1.76, Re( $d^6 s^1$ ); 1.08, Os( $d^7 s^1$ ); 0.849, Ir( $d^8 s^1$ ) связаны уравнением:

$$A_d = -1.4576\Delta E + 2.7346, R=0.984$$

Таким образом, энергии возбуждения  $\Delta E(d^q s^2 \rightarrow d^{q+1} s^1)$  могут служить количественным индикатором для расчета сродства к электрону атомов всех трех  $d$ -серий. Этот подход – использование спектральных свойств атомов – является основой для расчета электронного сродства  $A_{An}$  и  $A_{Ln}$ .

### 10.3. Электронное сродство лантанидов и актинидов

Для лантанидов экспериментальные данные по стабильности отрицательных ионов носят качественный характер. Масс-спектральным методом [18] идентифицированы почти все ионы  $Ln^-$ , за исключением  $Pm^-$ ,  $Ho^-$  и  $Er^-$ . Установлено, что выход  $La^-$  и  $Ce^-$  значительно превосходит выход других ионов  $Ln^-$ . Измеренные термодинамическим методом значения  $A_{La} = 0.47 \pm 0.02$  [9] и  $A_{Ce} = 0.7 \pm 0.01$  эВ [10] согласуются с этим выводом. В [19] были условно приняты величины электронного сродства (в эВ):

$$A = 0.5 \text{ (La, Ce, Gd, Tb, Lu); } A = -0.3 \text{ (Nd, Pm, Eu, Dy, Ho, Er, Yb); } A_{Pr} = 0; \\ A_{Sm} = A_{Tm} = 0.3.$$

Для уточнения этих величин воспользуемся результатами атомной спектроскопии [15, 16]. Ниже выделены атомы с конфигурациями  $f^q d s^2$ :

Sc ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=0$ ), Y ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=0$ ), La ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=0$ ), Ce ( ${}^1G_4$ ,  $q=1$ ), Gd ( ${}^9D_{3/2}$ ,  $q=7$ ), Lu ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=14$ ), Ac ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=0$ ), Cm ( ${}^9D_{3/2}$ ,  $q=7$ ), Lr ( ${}^2D_{3/2}$ ,  $q=14$ ) и оценена энергия перехода  $\Delta E(f^i ds^2 \rightarrow f^i d^2 s^1)$  атомов Sc, Y, La, Ac, Lu, Lr ( ${}^4F_{3/2}$ ); Ce ( ${}^6H_3$ ) и Gd, Cm ( ${}^1F_{3/2}$ ) в состоянии с дырочной атомной орбитой  $ns^1$ , определяющей энергию электронного сродства.

На основе измеренных значений электронного сродства Sc, Y, La, Ce и энергий возбуждения  $\Delta E(f^i ds^2 \rightarrow f^i d^2 s^1)$  были рассчитаны величины сродства к электрону  $A_{Gd}$ ,  $A_{Lu}$ ,  $A_{Ac}$ ,  $A_{Cm}$  и  $A_{Lr}$  с неопределенностью  $\pm 0.04$  эВ (табл. 10.1). Неопределенность наших расчетов  $A_{Ln}$  и  $A_{An}$  определяется неопределенностью в измерении  $\Delta E$ .

Два атома в серии Ln, La и Ce, имеют низкие значения  $\Delta E(f^i ds^2 \rightarrow f^i d^2 s)$  и соответственно высокое сродство к электрону. В рамках релятивистского метода связанное состояние Lr было определено как  $7s^2 7p^2 ({}^3P_0)$ , а основное состояние как  $7s^2 7p_{1/2} ({}^3P_{1/2})$  [20]. Дальнейшие исследования [21] не подтвердили эти результаты. Было показано, что Lr, как и Lu, имеет конфигурацию основного состояния  $f^14 ds^2$ , а отрицательно заряженные ионы – конфигурацию  $f^14 d^2 s^2$ .

Элементы IV группы – Ti, Zr, Hf, как и их аналог Th, имеют в основном состоянии одинаковую конфигурацию  $d^2 s^2 ({}^3F_2)$  и одинаковое низшее возбужденное состояние  $d^3 s^1 ({}^5F_1)$ . Для всех четырех атомов можно предположить один и тот же механизм образования аниона  $d^2 s^2 + e = d^3 s^2$  и тем самым определить электронное сродство для атома Th. Значения  $\Delta E(d^2 s^2 \rightarrow d^3 s^1)$  для нейтральных атомов служат «индикаторами связи в анионах» Ti, Zr, Hf, Th. Энергии возбуждения из [15, 16] находятся в полном соответствии с измеренным сродством:

$$\Delta E(d^2 s^2 \rightarrow d^3 s^1) = \text{Ti (0.833); Zr (0.68); Th (0.67); Hf (2.03) эВ}$$

$$A_M [8] (*\text{эта работа}) = \text{Ti (0.08); Zr (0.427); Th (0.45*); Hf (-2.69) эВ}$$

Большая величина  $\Delta E$  для Hf соответствует отрицательному значению  $A_{Hf}$ , уменьшение  $\Delta E$  для Ti приводит к положительному, хотя и небольшому значению  $A_{Ti}$ . Дальнейшее уменьшение  $\Delta E$  для Zr проявляется в увеличении сродства  $A_{Zr}$ . Величины  $\Delta E$  для Zr и Th в пределах неопределенности равны [15, 16], что приводит к близким значениям  $A_{Zr}$  и  $A_{Th}$ . Два атома, Mn и Hf, в серии d-элементов имеют нестабильное состояние отрицательных ионов Mn<sup>-</sup> и Hf<sup>-</sup>.

Таблица 10.1.

Энергии возбуждения  $\Delta E(f^i ds^2 \rightarrow f^i d^2 s)$  и электронное сродство атомов в эВ, экспериментальные величины обозначены \*

	Sc	Y	La	Ce	Gd	Lu	Ac	Cm	Lr
$\Delta E$	1.444	1.370	0.330	0.294	0.790	$\leq 2.00$	1.14	1.258	$\leq 2.0$
A	0.189*	0.307*	0.47*	0.70*	0.44	$\approx 0$	0.33	0.29	$\approx 0$

По аналогии с тем, как были разделены атомы d-серий в зависимости от типа акцепторной АО, разделим и атомы актинидов. В отличие от d-серий, у актинидов нет атомов с дырочной  $7s^1$ -АО. Атомы легких актинидов (Ac, Th, Pa, U, Np) в основном состоянии имеют электронные конфигурации  $5f^q6d7s^2$ : Pa( $q=2$ ,  ${}^4K_{11/2}$ ); U( $q=3$ ,  ${}^5L_6$ ); Np ( $q=4$ ,  ${}^6L_{11/2}$ ).

В атомах Ac, Th, Pa, U, Np, Cm, Lr низшие возбужденные состояния соответствуют переносу электрона с  $7s$ - на  $6d$ -АО, как и в атомах d-элементов:  $d^{q+1}s^1$ . Энергии возбуждения  $\Delta E(5f^q6d^17s^2 \rightarrow 5f^q d^{q+1} s^1)$  в эВ равны:

0.245, Pa( $5f^26d^27s^1$ ,  ${}^6L_{11/2}$ ); 0.775, U( $5f^36d^27s^1$ ,  ${}^7M_6$ ); 0.929, Np( $5f^46d^27s^1$ ,  ${}^8M_{13/2}$ ).

Исключение составляет Pu, конфигурация которого  $f^6s^2$  ( ${}^7F_0$ ), а энергия возбуждения  $\Delta E(5f^67s^2 \rightarrow 5f^66d7s)$  равна 1.677 эВ. С этими значениями  $\Delta E$  было рассчитано сродство актинидов  $A_{An}$  (эВ):

$$A_{Pa} = 0.56; A_U = 0.41; A_{Np} = 0.38; A_{Pu} = 0.18 \text{ и } A_{Am} = 0.10 \text{ эВ.}$$

Для дальних актинидов энергии возбуждения в [16] были оценены, а не измерены. Ранее установлена [4] аналогия в свойствах легких актинидных металлов с соответствующими металлами d-серий, а тяжелых актинидных металлов с лантанидными, что показывает двойственную природу актинидов. Такая двойственная природа тем или иным способом будет проявляться и в свойствах актинидных НЧ, при изучении которых мы будем придерживаться гипотезы, что эти свойства зависят как от химической природы атомов, так и размера НЧ.

#### 10.4. Сродство малых кластеров и наночастиц $An_N$ и $Ln_N$ к электрону

До сих пор в литературе наибольшее внимание уделялось таким НЧ, как  $Al_N$ ,  $Cu_N$ ,  $Ag_N$ ,  $Au_N$ , кристаллизующимся в гранецентрированной кубической решетке, атомы которых имеют один неспаренный электрон сверх заполненной оболочки –  $3p$  (Al),  $4s$  (Cu),  $5s$  (Ag) и  $6s$  (Au), т.е. к НЧ, которые можно рассматривать как водородоподобные системы [1-4]. Такой тип решетки имеют и металлические структуры Rh, Pt, Co, к которым не приковано столь пристальное внимание.

Было показано, что неспаренные электроны в НЧ  $Al_N$ ,  $Cu_N$ ,  $Ag_N$ ,  $Au_N$  формируют электронную структуру, реакционную способность и геометрию. Теоретическое моделирование таких НЧ основывается на модели желе [1-3], в которой НЧ рассматривается как большой атом, а уровни энергии определяются на основе решения уравнения Шредингера для атома водорода.

Шмид [22] в стабилизированных фосфином частицах  $Au_N$  нашел квантованный характер плотной упаковки атомов Au в соответствии с магическими числами  $10N^2+2$ , начиная с кластера  $Au_{13}$ . Следующий слой содержит 42 атома, т.е. полное число атомов 55, затем 147, 309, 561, 923, 1415 и 2057 ( $N=3-8$ ). Синтез фосфин-стабилизированного кластера  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  с 55

атомами золота явился триумфом выдвинутой “оболочечной идеи”, заключающейся в том, что стабильность  $Au_{55}$  больше, чем  $Au_{54}$  или  $Au_{56}$ , т. е.  $Au_{54} < Au_{55} > Au_{56}$ .

Основываясь на экспериментальных данных ФЭС [23], мы нашли, что такой “оболочечный” эффект проявляется в значениях  $A(Al_N)$  для  $Al_{13}$ , в меньшей степени для  $Al_{55}$  и не проявляется для  $Al_{147}$ :

$$A, \text{ эВ } \begin{matrix} Al_{12} & Al_{13} & Al_{14} \\ 2.75 & \mathbf{3.62} & 2.60 \end{matrix}; \begin{matrix} Al_{54} & Al_{55} & Al_{56} \\ 2.93 & \mathbf{3.41} & 3.20 \end{matrix}; \begin{matrix} Al_{146} & Al_{147} & Al_{148} \\ 3.61 & \mathbf{3.61} & 3.61 \end{matrix}$$

Что касается кластеров и НЧ элементов d-серий, у которых валентные уровни s и d перемешаны, оболочечный эффект не проявляется в значениях  $A(M)$  независимо от типа кристаллической решетки металлов. Измеренные величины  $A(M_N)$ ,  $N = 12, 13, 14$ , для  $M = Ti$  [24],  $V$  [25],  $Cr$  [26],  $Fe$  [27],  $Co$  [28] и  $Ni$  [29] следуют монотонному увеличению:  $A(M_{12}) < A(M_{13}) < A(M_{14})$ .

Вследствие сильного перемешивания 5f-, 6d- и 7s-АО оболочечные эффекты не должны проявляться и в свойствах актинидных металлических нанокластеров и НЧ. Еще Юм-Розери отмечал, что свойства кристаллических структур зависят от числа валентных электронов [30]. Мы проверили, правомочна ли эта идея для предсказания электронного сродства НЧ.

Оказалось, что  $A(M_N)$  для  $M=Ti, Cr, Fe, Co$  при  $N > 20$  можно аппроксимировать уравнением

$$A(M_N) = [(\sqrt{2}/3) \ln N + a \times x],$$

где константа  $a = 0.1134$ ,  $x$  – число валентных электронов:  $x = 4$  (Ti),  $6$  (Cr),  $8$  (Fe),  $9$  (Co). Первый член определяет размерный эффект, а второй – константа, значение которой близко к электронному сродству атома  $A_M$ .

Таблица 10.2.

Электронное сродство наночастиц  $A(Th_N)$ ,  $A(U_N)$ ,  $A(Pu_N)$  в эВ

N	1	3	5	7	10	15	20
$U_N$	0.41	1.09	1.31	1.47	1.42	1.70	1.94
N	25	30	35	40	100	250	2500
$U_N$	1.94	2.05	2.12	2.13	2.64	3.08	4.20
N	1	3	5	7	10	15	20
$Th_N$	0.45	1.02	1.19	1.19	1.7	1.93	1.98
N	25	30	35	40	100	250	2500
$Th_N$	2.13	2.22	2.26	2.36	2.83	3.30	4.49
N	1	3	5	7	10	15	20
$Pu_N$	0.18	1.50	1.84	1.42	1.88	2.28	2.04
N	25	30	35	40	100	250	2500
$Pu_N$	2.32	2.43	2.51	2.58	3.06	3.54	4.75

## Электронное сродство кластеров урана

$U_N$	N=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A эВ	0.41	0.24	1.09	1.02	1.31	1.71	1.47	1.33	1.52	1.47	1.53	1.54
$U_N$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A эВ	1.54	1.70	1.70	1.87	1.84	1.87	1.87	1.94	1.94	1.95	1.96	1.94

Методом ФЭС величины  $A(M_N)$  определяются с высокой точностью для атомов и малых кластеров, а для НЧ характерная неопределенность составляет  $\pm 0.08$  эВ [12]. С учетом этой неопределенности измеренные значения  $A(M_N)$  для разных  $M$  мало отличаются. Например [24-27],

$$A(M_{20}) = 1.95 \text{ (Ti)}, 1.97 \text{ (V)}, 2.2 \text{ (Cr)}, 2.11 \text{ (Fe)}.$$

Здесь рассчитано электронное сродство актинидных наночастиц  $An_N$ ,  $An = \text{Th, U, Pu}$ , основываясь

- на значениях сродства к электрону атомов актинидов и
- на тенденции в изменении сродства их аналогов Th/Ti, U/Cr и Pu/Fe.

Рассчитанные данные приведены в табл. 10.2.

Размерный эффект четко проявляется в электронном сродстве НЧ: с увеличением размера сродство увеличивается. Для  $U_N$  наблюдается монотонное увеличение  $A(An_N)$  при  $N > 25$ , т.е. для НЧ размера  $\approx 1$  нм (табл. 10.3). Однако для малых кластеров наблюдается нерегулярное изменение электронного сродства. Такой переход не резкий, а постепенный. В кластерах электроны не обобщаются как в металлах, поэтому число спаренных и неспаренных электронов изменяется. В целом в НЧ с уменьшением размера проявляются свойства: металлов  $\rightarrow$  НЧ среднего размера  $\rightarrow$  НЧ малого размера  $\rightarrow$  кластеров.

Взаимодействие кластеров с большим и меньшим сродством может приводить к их укрупнению за счет донорно-акцепторного взаимодействия, которое обусловлено переносом электронной плотности от кластера с меньшим к кластеру с большим сродством, например,



Насколько нам известно, такой механизм агрегирования НЧ в литературе не обсуждался.

### 10.5. Акцепторная защита наночастиц: электронное сродство атомов, молекул и радикалов

Экспериментальные данные по электронному сродству ограничены (табл. 10.4 – табл. 10.6). Здесь приводятся данные по сродству к электрону атомов, молекул и радикалов [31], которые могли бы использоваться в качестве защиты от большого электронного сродства внешних оболочек НЧ.

Таблица 10.4.

Электронное сродство  $A$  атомарных ионов

Ионы	$A$ , кДж/моль	$A$ , эВ	$A$ , ккал/моль
$\text{Br}^-$	324	3.363	77.4
$\text{C}^-$	108	1.12	25.8
$\text{Cl}^-$	348	3.613	83.2
$\text{F}^-$	333	3.448	79.6
$\text{H}^-$	77	0.800	18.4
$\text{I}^-$	296	3.063	7.08
$\text{O}^-$	142	1.466	33.8
$\text{S}^-$	200	2.07	47.7

Таблица 10.5.

Электронное сродство  $A$  молекулярных ионов

Ионы	$A$ , кДж/моль	$A$ , эВ	$A$ , ккал/моль
$\text{BF}_3^-$	255	2.65	61.0
$p$ -бензохинон	129	1.34	30.9
хлоранин	231	2.40	55.3
фторанил	218	2.27	52.2
$\text{NO}_2^-$	377	3.91	90.0
$\text{O}_3^-$	43	0.45	10.1
$\text{SF}_6^-$	138	1.43	33.0
Тетрацианоэтилен	278	2.88	66.4
$\text{WF}_6^-$	264	2.74	63.0
$\text{UF}_6^-$	280	2.91	67.0

Таблица 10.6.

Электронное сродство  $A$  радикалов

Ионы	$A$ , кДж/моль	$A$ , эВ	$A$ , ккал/моль
$\text{CH}_3^-$	104	1.08	24.8
$\text{C}_2\text{H}_5^-$	86	0.89	20.5
$\text{C}_6\text{H}_5^-$	210	2.20	49.6
$\text{CF}_3^-$	179	1.85	42.7
$\text{CCl}_3^-$	117	1.22	28.0
$\text{SiF}_3^-$	323	3.35	77.2
$\text{NH}_2^-$	108	1.12	25.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^-$	149	1.55	35.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-$	114	1.19	23.3
$\text{PH}_2^-$	154	1.60	36.8
$\text{OH}^-$	176	1.83	42.1

Ионы	А. кДж/моль	А. эВ	А. ккал/моль
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	36	0.38	8.7
CF <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	131	1.35	31.2
SH <sup>-</sup>	211	2.19	50.4
CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	127	1.32	30.4
CN <sup>-</sup>	305	3.17	7.30
SCN <sup>-</sup>	209	2.17	49.9
SeCN <sup>-</sup>	255	2.64	60.9

## Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
2. Braunstein P., Oro L. A., Raithby P. R. Metal Clusters in Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. V. 1-3.
3. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Volume: Materials Systems and Applications / Eds. Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang. N.Y.: Kluwer Academic Press, 2002.
4. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актининов. М.: Наука, 1990.
5. Алфимов М.В. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 13.
6. Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 237.
7. Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н. // В кн.: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 73.
8. Lineberger W.C. // J. Phys. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 731.
9. Covington A.M., Calabrese D., Thompson J.S., Kvale T.J. // J. Phys. B. 1998. V. 31. P. L855.
10. Berkovits D., Ghelberg S., Heber O., Paul M. // Nucl. Instr. Methods. Phys. Res. Sect. B. 1997. V. 123. P. 515.
11. Ефимов А.И. Справочник неорганических соединений. Ленинград, Химия, 1983.
12. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F., Nandi S., Ellison G.B. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231.
13. Ionova G., Mikhalko V., Kostubov Yu. // Intern. Conf. Nancy. France, 2003, Abstract P. 13.
14. Ионова Г.В., Михалко В.К., Герасимова Г.А., Сураева Н.И. // Журн. неорг. хим. 2003. Т. 48. С. 1885.
15. Moore C. Atomic energy levels, National Bureau Standards (US), Circ. No. 467, Washington, 1952. V. 1-3.
16. Brewer L. // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101, P. 1666.

17. *Massey H.* Negative Ions. 3<sup>rd</sup> ed. London: Cambridge University Press, 1976.
18. *Garwan M.A., Zhao X.L., Nadeau M.J., Litherland A.E., Kilius R.L.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1992. V. 37. P. 1148.
19. *Bratsch S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 98. P. 113.
20. *Eliav E., Kaldor U.* // *Phys. Rev. A.* 1994. V. 52. P. 291.
21. *Ionova G.* // NRC5: Pros. 5th Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Ponteresina, Switzerland, 2000. Ext. Abstracts. P. 98
22. *Schmid D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 3081.
23. *Li X., Wu H., Wang X.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 1909.
24. *Wu H., Wang X., Desai S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 76. P. 212.
25. *Wang L., Wang X., Wu H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 6556.
26. *Wang L., Wu H., Cheng H.* // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 12884.
27. *Wang L., Cheng H.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 9480.
28. *Wang L., Wu H.* Advances in metals and semiconductor clusters. Greenwich: JAI Press, 1998. V. 4.
29. *Wang L., Wu H.* // *Z. phys. Chem.* 1998. V. 203. P. 45.
30. *Hume-Rothery W.* // *Acta Met.* 1965. V. 13. P. 1039.
31. *Brooks M.S.S., Johansson B., Scriver H.L.* // Handbook on the physics and chemistry of the actinides / Eds. A.J. Freeman, G.H. Lander, North-Holland, 1984. V. 1. P. 154.

# ГЛАВА 11. ЛАНТАНИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА В РАМКАХ ОБОЛОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ

## 11.1. Введение

Лантаниды широко распространены в природе. Электронная структура атомов лантанидов в сочетании с чётным или нечётным числом валентных электронов определяют относительное распространение лантанидов в окружающей среде. Здесь приводится распространённость лантанидов в

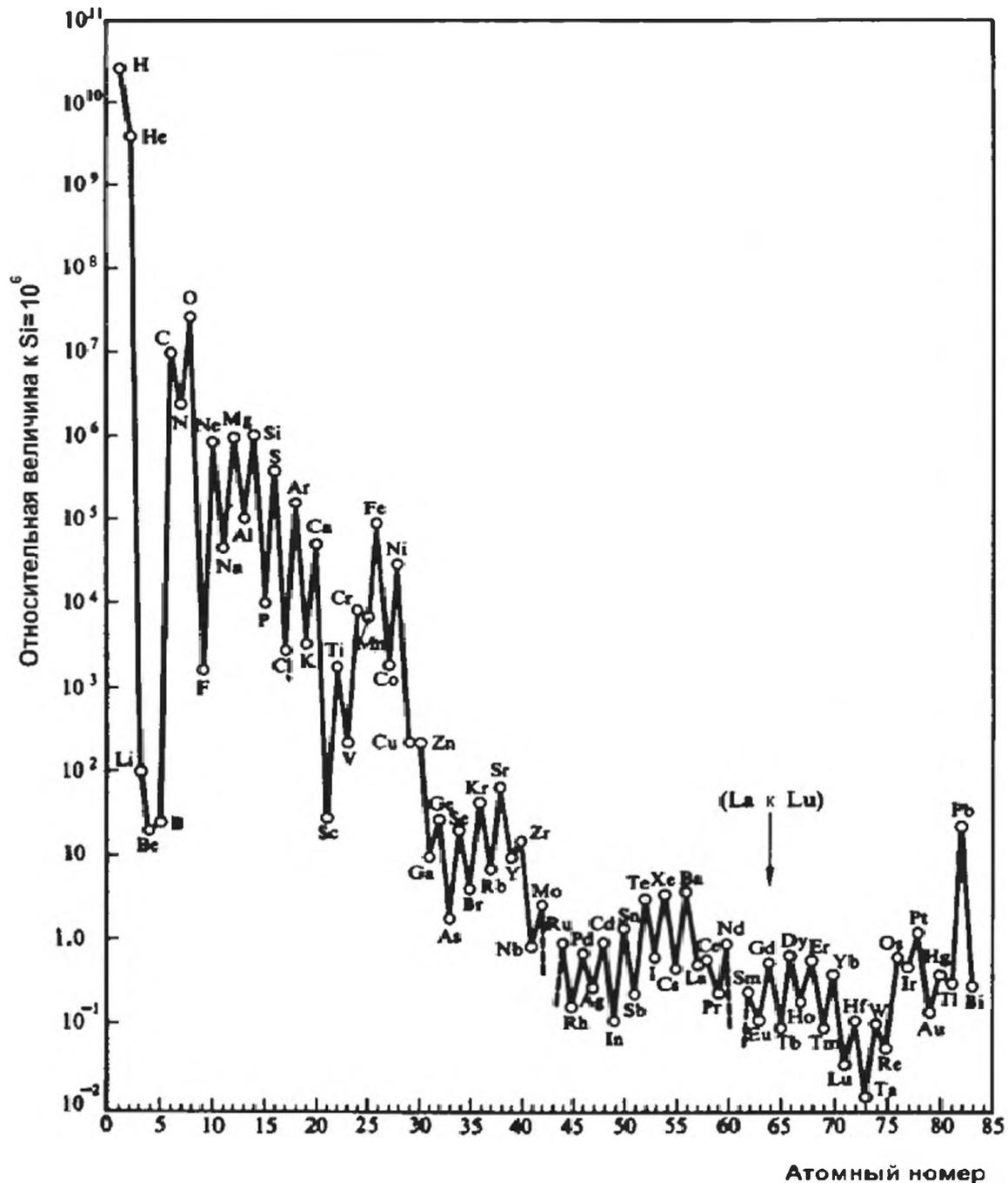


Рис. 11.1. Оценённая распространённость лантанидов в космосе [1]

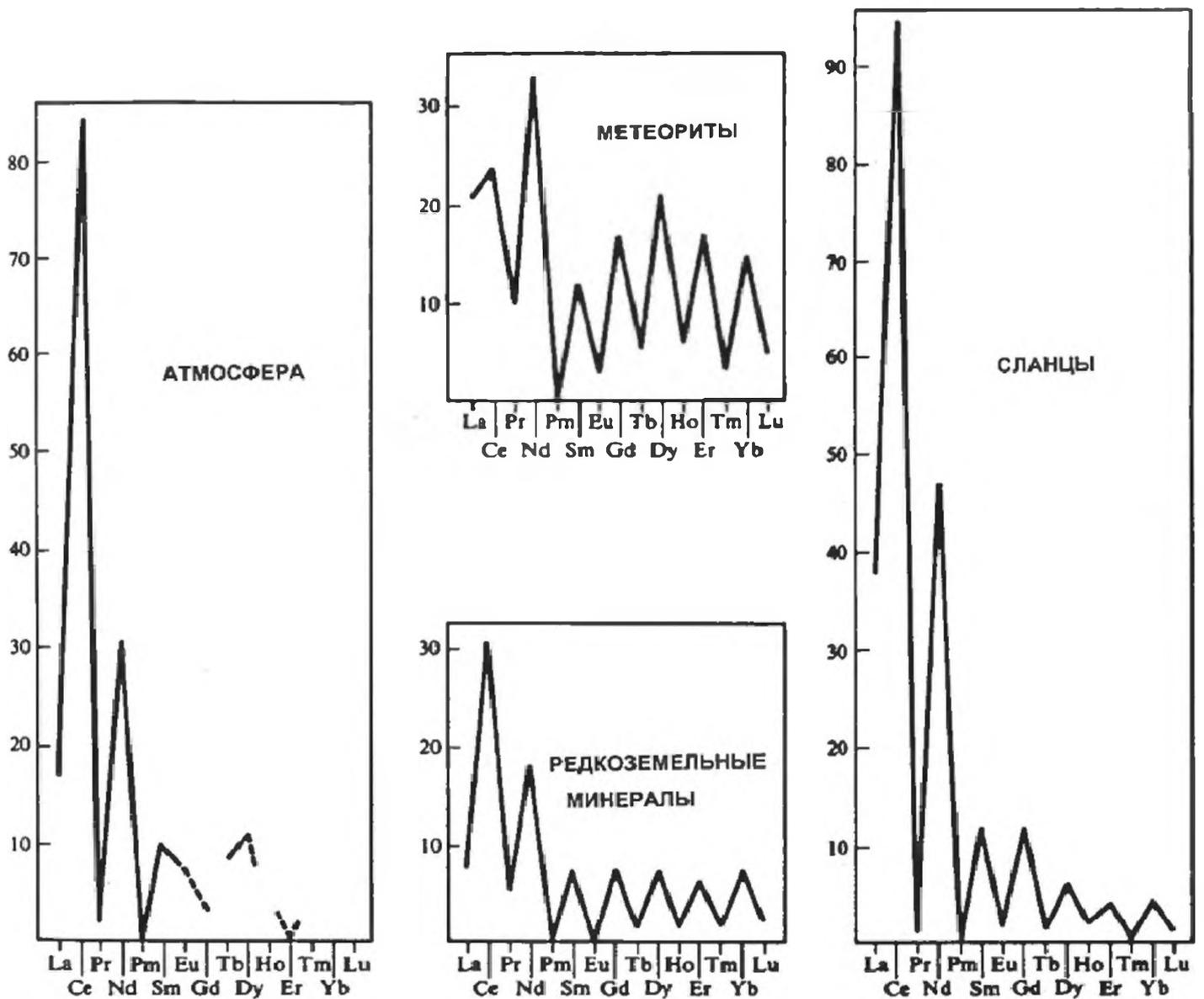


Рис. 11.2. Относительная распространенность лантанидов в метеоритах, минералах и сланцах

космосе и земной коре [1] относительно кремния  $Si = 1 \times 10^6$ , используемого в качестве эталона (рис. 11.1-11.2).

Относительное атомное содержание лантанидов [1]:

**La 2 < Ce 2.06 > Pr 0.4 < Nd 1.44 > Sm > 0.664 < Eu 0.187 < Gd 0.684 > Tb 0.0956 < Dy 0.556 > Ho 0.118 < Er 0.316 > Tm 0.0318 < Yb 0.220 > Lu 0.050**

Природа сама в соответствии с квантовохимическими законами определяет стабильность лантанидных систем и их реакционную способность в зависимости от электронной структуры атомов и соответственно чётного или нечётного числа электронов. В свою очередь электронная структура атомов и металлов определяет свойства НЧ.

В [1] сделан фундаментальный анализ электронной структуры и свойств лантанидов на основе экспериментально установленных электронных конфигураций в атомах и ионах  $Ln^+$ ,  $Ln^{2+}$ ,  $Ln^{3+}$  (табл. 11.1). Сделан вывод, что в металлическом состоянии за исключением La, Ce, Gd, Lu, которые трёхвалентны, все остальные лантаниды Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm,

## Электронные конфигурации лантанидов

Ln	Ln	Ln <sup>+</sup>	Ln <sup>2+</sup>	Ln <sup>3+</sup>
La	5d6s <sup>2</sup>	5d <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup>	4f <sup>0</sup>
Ce	4f5d6s <sup>2</sup>	4f5d	4f <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup> 6s	4f <sup>3</sup>	4f <sup>2</sup>
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup> 6s	4f <sup>4</sup>	4f <sup>3</sup>
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup> 6s	4f <sup>5</sup>	4f <sup>4</sup>
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s	4f <sup>6</sup>	4f <sup>5</sup>
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s	4f <sup>7</sup>	4f <sup>6</sup>
Gd	4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 5d6s	4f <sup>7</sup> 5d	4f <sup>7</sup>
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup> 6s	4f <sup>9</sup>	4f <sup>8</sup>
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup> 6s	4f <sup>10</sup>	4f <sup>9</sup>
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup> 6s	4f <sup>11</sup>	4f <sup>10</sup>
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup> 6s	4f <sup>12</sup>	4f <sup>11</sup>
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup> 6s	4f <sup>13</sup>	4f <sup>12</sup>
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s	4f <sup>14</sup>	4f <sup>13</sup>
Lu	4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup>

Yb - двухвалентные. Однако нельзя исключить образование смешанной металлической валентности в некоторых лантанидах. В частности, церий в металлическом состоянии проявляет смешанную валентность Ce(III-IV) [2, 3].

## 11.2. Потенциалы ионизации лантанидных НЧ

В этой главе рассчитаны потенциалы ионизации и температуры плавления лантанидных НЧ в зависимости от числа атомов в НЧ. Хотя атомные потенциалы ионизации лантанидов  $I(\text{Ln})$  отличаются незначительно [4-6] и можно было бы ожидать, что и потенциалы ионизации лантанидных НЧ -  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$  - тоже близки, однако они не следуют такой закономерности. В этой работе установлено три типа зависимости потенциалов ионизации  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$  от числа атомов для соседних элементов:

La-Ce, Pr-Nd, Pm-Sm, Eu-Gd, Tb-Dy, Ho-Er, Tm-Yb, а также Yb-Lu, La-Lu:

1. существенная разница между  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$ ;
2. незначительная разница в  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$ ;
3. почти полная аналогия между  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$ .

Здесь анализируются закономерности изменения  $I\{\text{Ln}(\text{нч})\}$  в лантанидной серии в зависимости от участия в образовании химических связей валентных 4f, 5d, 6s и 6p-АО. В основе такого анализа заложены классические работы по изучению физико-химических свойств актинидов в сопоставлении с лантанидами [6-10].

## Лантан и церий

Низлежащие конфигурации лантана формируются при участии 5d, 6s и 6p-АО. Валентные 4f-электроны появляются во внешних оболочках.

Таблица 11.2.

Энергии электронных конфигураций La

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. 5d6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	12	0
2. 5d <sup>2</sup> 6s	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	24	0.331
3. 5d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	34	1.541
4. 5d6s6p	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	52	1.644
5. 6s <sup>2</sup> 6p	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	60	1.872
6. 5d <sup>2</sup> 6p	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	76	1.887
7. 4f5d6s	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	102	2.225
8. 4f5d6p	<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	132	2.879
9. 4f6s6p	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	154	3.446
10. 4f5d6p	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	184	4.661
11. 4f5d <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	208	4.711
12. 4f6p <sup>2</sup>	( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> )	228	4.827

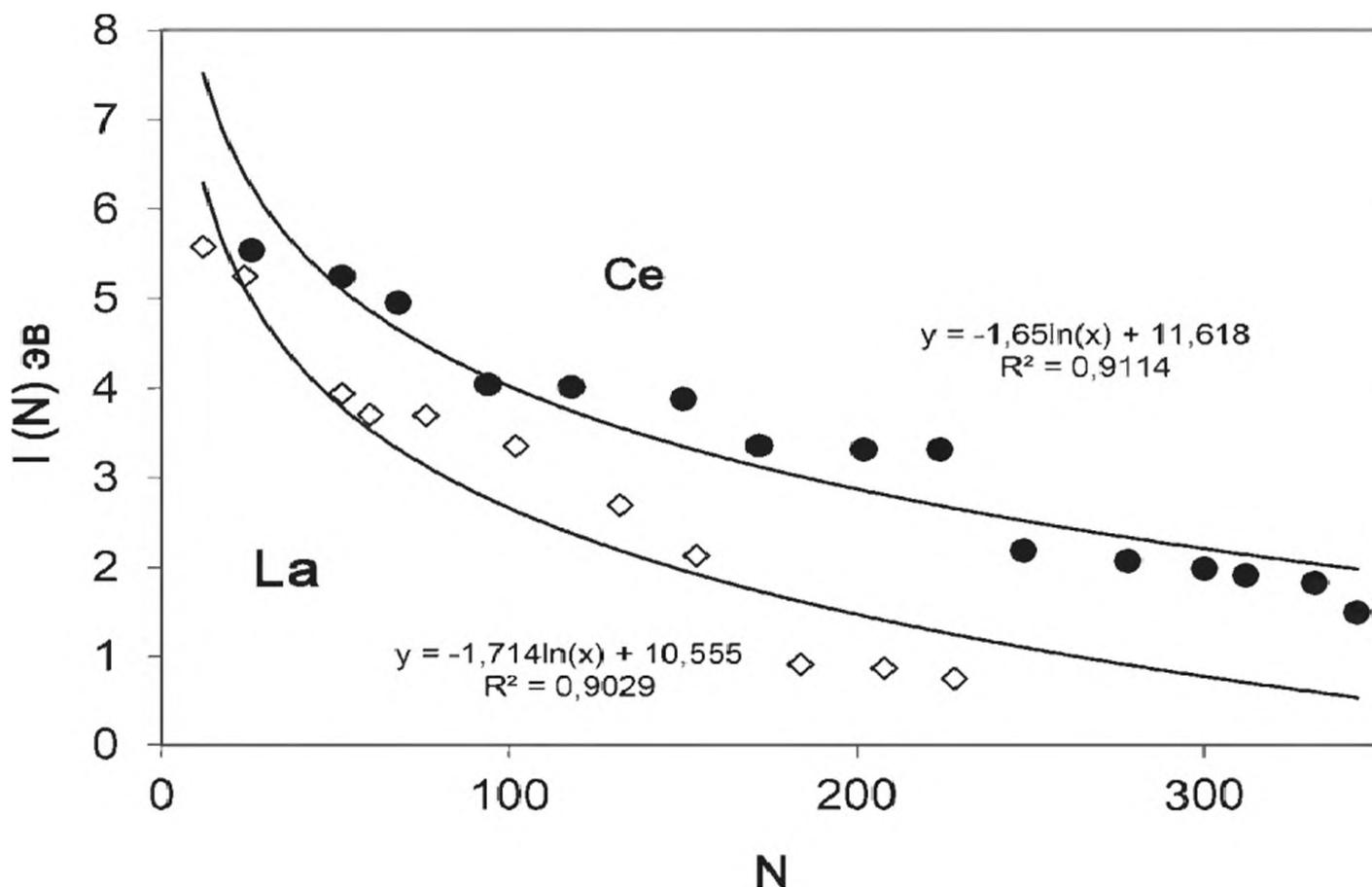


Рис. 11.3. Потенциалы ионизации НЧ (La) и НЧ (Ce)

## Энергии электронных конфигураций Ce

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. 4f5d6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	26	0
2. 4f5d <sup>2</sup> 6s	<sup>5</sup> H <sub>3</sub>	52	0.294
3. 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>1</sub>	68	0.590
4. 4f <sup>2</sup> 5d6s	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	94	1.502
5. 4f5d <sup>3</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	118	1.531
6. 4f5d6s6p	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	150	1.661
7. 4f6s <sup>2</sup> 6p	<sup>3</sup> G <sub>3</sub>	172	2.182
8. 4f5d <sup>2</sup> 6p	<sup>5</sup> K <sub>5</sub>	202	2.219
9. 4f <sup>2</sup> 6s6p	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	224	2.219
10. 4f <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> L <sub>6</sub>	248	3.347
11. 4f <sup>2</sup> 5d6p	<sup>5</sup> L <sub>6</sub>	278	3.471
12. 4f6s6p <sup>2</sup>	<sup>5</sup> G <sub>2</sub>	300	3.559
13. 4d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	312	3.629
14. 4f <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	332	3.719
15. 5d <sup>3</sup> 6s	<sup>5</sup> F <sub>1</sub>	332	4.049

Таким образом, в НЧ лантана можно выделить высокоэнергетическое ядро, состоящее из гибридных 5d<sup>x</sup>6p<sup>y</sup>6s<sup>z</sup>-АО, и низкоэнергетические оболочки с участием 4f-АО - 4f<sup>x</sup>5d<sup>x</sup>6s<sup>x</sup>, 4f<sup>x</sup>6s<sup>x</sup>6p<sup>x</sup> и другие (табл. 11.2, рис. 11.3).

Оболочечная структура церия и его наносистем – прямая противоположность лантану. Все его оболочки включают 4f-АО, а 5d, 6s и 6p-АО имеют низкую энергию относительно 4f-АО (табл. 11.3, рис. 11.3). Конфигурация основного состояния атома церия 4f5d6s<sup>2</sup> обуславливает специфические свойства соединений церия и прежде всего - смешанную валентность 3-4 вследствие (4f-5d)-гибридизации, которая должна проявляться и в наносистемах.

### Празеодим и неодим

Наблюдается удивительная аналогия [5] в оболочечных электронных структурах празеодима и неодима. Их электронные конфигурации в оболочках от 1-й до 7-й одинаковы и отличаются лишь на один 4f-электрон.

Как видно из табл. 11.4 и 11.5, у атомов Pr и Nd одинаковые термы

$$\begin{array}{cccc} \text{I} & \text{K} & \text{L} & \text{M} \\ \text{L} = & 6 & 7 & 8 & 9 \end{array}$$

с соответствующими квантовыми числами L. Разница между ними заключается в мультиплетности и квантовых числах J, что обусловлено разницей в один валентный электрон. Следовательно, можно ожидать проявление

Таблица 11.4.

## Энергии электронных конфигураций Pr

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^3 6s^2$	$^4I_{9/2}$	16	0
2. $4f^2 5d 6s^2$	$^4K_{11/2}$	42	$0.496 \pm 0.124$
3. $4f^2 5d^2 6s$	$^6L_{11/2}$	68	$0.868 \pm 0.248$
4. $4f^3 5d 6s$	$^6L_{11/2}$	94	0.992
5. $4f^3 6s 6p$	$^6K_{9/2}$	116	1.661
6. $4f^2 5d^3$	$^6L_{11/2}$	140	$1.983 \pm 0.248$
7. $4f^2 5d 6s 6p$	$^6L_{11/2}$	172	$2.231 \pm 0.124$
8. $4f^2 5d^2 6p$	$^4I_{9/2}$	202	$2.603 \pm 0.248$
9. $4f^3 5d^2$	$^6M_{13/2}$	226	2.727
10. $4f^2 5d^2 6p$	$^6M_{13/2}$	256	$2.789 \pm 0.124$
11. $4f^3 5d 6p$	$^6M_{13/2}$	286	2.888

Таблица 11.5.

## Энергии электронных конфигураций Nd

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^4 6s^2$	$^4I_{5/4}$	16	0
2. $4f^3 5d 6s^2$	$^4K_{11/2}$	42	0.838
3. $4f^4 5d 6s$	$^7L_5$	68	1.051
4. $4f^3 5d 6s^2$	$^7M_6$	94	1.091
5. $4f^4 6s 6p$	$^7K_4$	116	1.695
6. $4f^3 5d^3$	$^7M_6$	140	$2.355 \pm 0.124$
7. $4f^3 5d 6s 6p$	$^7M_6$	172	2.513
8. $4f^4 5d^2$	$^7M_6$	196	2.713
9. $4f^3 5d^2$	$^7M_6$	220	2.920
10. $4f^2 5d^2 6p$	$^6M_{13/2}$	250	2.999
11. $4f^3 6s^2 6p$	$^5K_4$	272	3.081

этой разницы в магнитных свойствах НЧ, электронной проводимости и т.д., но не в оболочечных энергиях.

## Прометий и самарий

Из сопоставления оболочек Pm и Sm следует, что лантанидный 4f-характер самария выражен больше, чем прометия. Оболочки прометия формируются при участии конфигураций  $4f^4$  и  $4f^5$ , а самария -  $4f^5$ ,  $4f^6$ , и  $4f^7$ , тогда как 6s-, 6p-АО участвуют в формировании оболочек и Pm, и Sm.

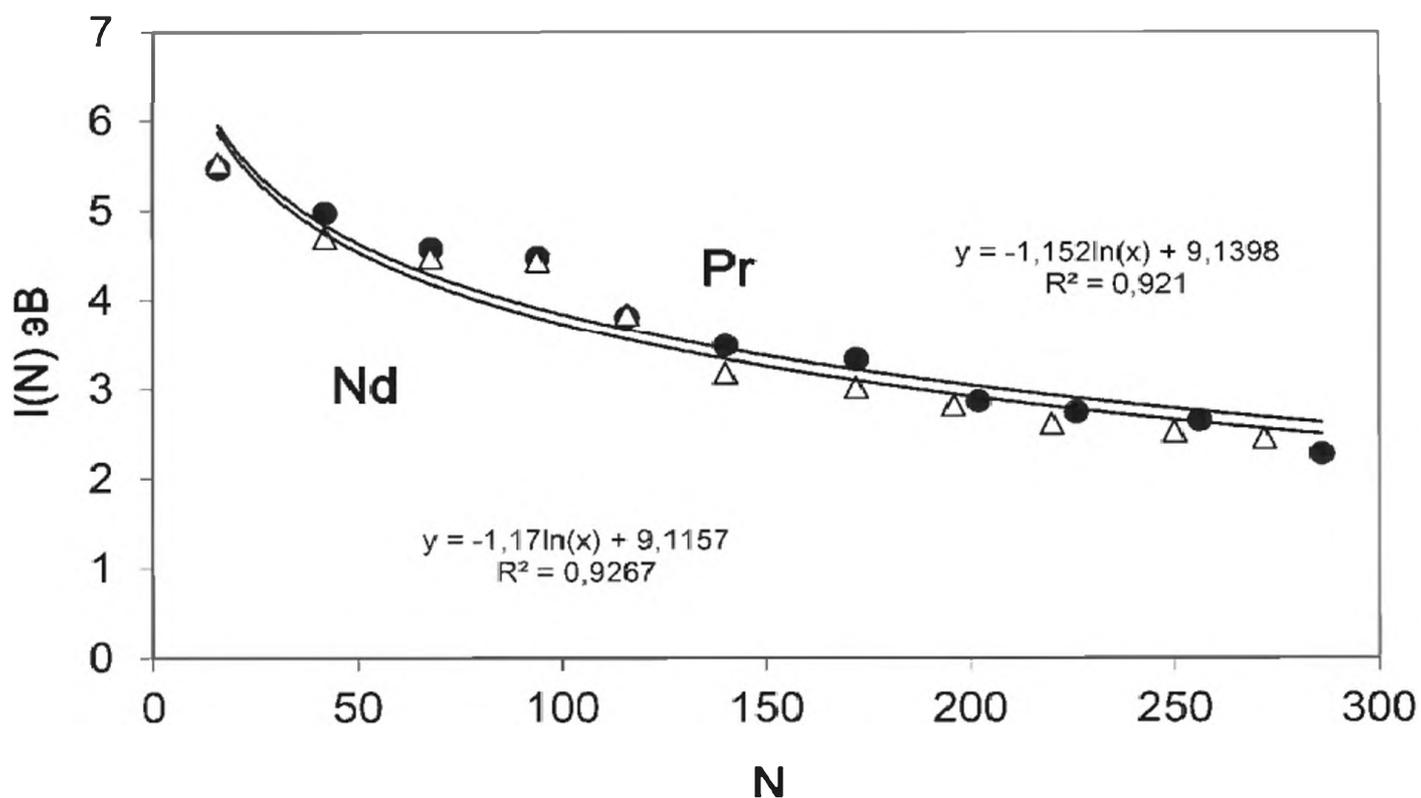


Рис 11.4. Потенциалы ионизации НЧ (Pr) и НЧ (Nd)

Таблица 11.6.

Энергии электронных конфигураций Рт

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^5 6s^2$	${}^6H_{5/2}$	16	0
2. $4f^4 5d 6s^2$	${}^6L_{11/2}$	42	$0.992 \pm 0.124$
3. $4f^5 5d 6s$	${}^8K_{7/2}$	68	1.19
4. $4f^4 5d^2 6s$	${}^8M_{11/2}$	94	$1.339 \pm 0.124$
5. $4f^6 6s 6p$	${}^8I_{5/2}$	116	1.711
6. $4f^4 5d^3$	${}^8M_{11/2}$	140	$2.479 \pm 0.124$
7. $4f^5 5d 6s 6p$	${}^8L_{9/2}$	172	$2.665 \pm 0.248$
8. $4f^4 6s^2 6p$	${}^8M_{11/2}$	194	$2.678 \pm 0.124$
9. $4f^5 5d 6p$	${}^8L_{9/2}$	224	2.975
10. $4f^4 6s^2 6p$	${}^8K_{9/2}$	246	$3.223 \pm 0.124$
11. $4f^4 5d^2 6p$	${}^8N_{13/2}$	276	$3.471 \pm 0.124$
12. $4f^5 6p^2$	${}^8I_{5/2}$	296	$4.215 \pm 0.124$

## Энергии электронных конфигураций Sm

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^6 6s^2$	${}^7F_0$	16	0
2. $4f^6 5d 6s$	${}^9H_1$	42	1.339
3. $4f^6 6s 6p$	${}^6G_0$	64	1.710
4. $4f^5 5d 6s^2$	${}^7K_4$	90	1.921
5. $4f^5 5d^2 6s^2$	${}^9L_4$	116	2.392
6. $4f^6 5d 6p$	${}^9I_2$	146	2.832
7. $4f^7 6s$	${}^9S_4$	162	$3.099 \pm 0.372$
8. $4f^6 5d^2$	${}^9I_2$	186	$3.223 \pm 0.248$
9. $4f^5 5d^3$	${}^9L_4$	210	$3.471 \pm 0.124$
10. $4f^5 5d 6s 6p$	${}^9L_4$	242	3.62
11. $4f^5 6s^2 6p$	${}^7I_3$	264	4.091
12. $4f^7 5d$	${}^9D_2$	288	$4.09 \pm 0.409$
13. $4f^6 6p^2$	${}^9G_0$	308	$4.338 \pm 0.124$
14. $4f^5 6d^2 6p$	${}^9M_5$	338	$4.587 \pm 0.124$

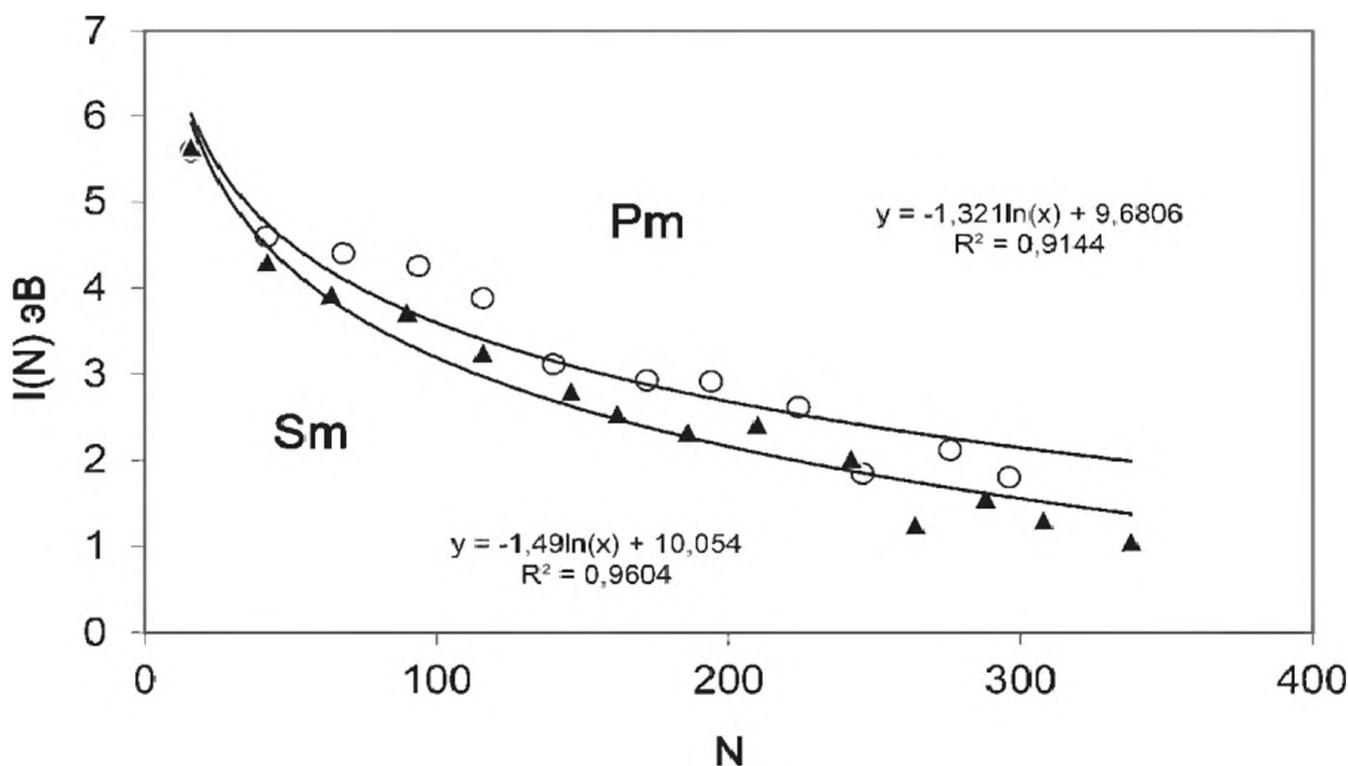


Рис.11.5. Потенциалы ионизации НЧ (Sm) и НЧ (Pm)

## Европий и гадолиний

Наблюдается существенная разница в потенциалах ионизации НЧ Eu и Gd, обусловленная, в основном, отсутствием в конфигурации  $4f^7 6s^2$  основ-

Таблица 11.8.

Энергии электронных конфигураций  $E_n$ 

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^7 6s^2$	$^8S_{7/2}$	16	0
2. $4f^7 5d 6s$	$^{10}D_{5/2}$	42	1.602
3. $4f^7 6s 6p$	$^{10}P_{7/2}$	64	1.744
4. $4f^6 5d 6s^2$	$^8H_{3/2}$	90	3.111
5. $4f^7 5d 6p$	$^{10}F_{3/2}$	120	3.535
6. $4f^6 5d^2 6s$	$^{10}I_{3/2}$	146	3.719
7. $4f^7 5d^2$	$^{10}F_{3/2}$	170	$3.781 \pm 0.124$
8. $4f^6 5d^3$	$^{10}F_{3/2}$	194	$4.463 \pm 0.124$
9. $4f^6 5d 6s 6p$	$^{10}I_{3/2}$	226	4.835
10. $4f^6 6s^2 6p$	$^8G_{1/2}$	240	4.835
11. $4f^6 5d^3$	$^{10}I_{3/2}$	264	$5.33 \pm 0.124$

Таблица 11.9.

Энергии электронных конфигураций  $Gd$ 

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^7 5d 6s^2$	$^9D_2$	26	0
2. $4f^7 5d^2 6s$	$^{11}F_2$	52	0.791
3. $4f^7 6s^2$	$^7F_6$	68	1.357
4. $4f^7 6s^2 6p$	$^9P_3$	90	1.665
5. $4f^8 5d 6s$	$^{11}F_2$	116	1.74
6. $4f^7 5d^3$	$^{11}F_2$	140	2.781
7. $4f^8 5d 6s$	$^9G_7$	166	3.00
8. $4f^7 5d^2 6p$	$^{11}G_1$	196	3.108
9. $4f^8 6s 6p$	$^9D_6$	210	3.181
10. $4f^7 6s 6p^2$	$^{11}P_4$	240	4.408
11. $4f^6 5d^2 6s^2$		266	4.958
12. $4f^8 6d 6p$	$^9H_3$	296	5.082
13. $4f^8 6d^2$	$^9H_8$	320	5.702
14. $4f^8 6p^2$	$^9F_6$	340	5.95

ного состояния атома европия  $5d$ -электрона, но наличием  $5d$ -электрона в электронной конфигурации атома гадолиния.

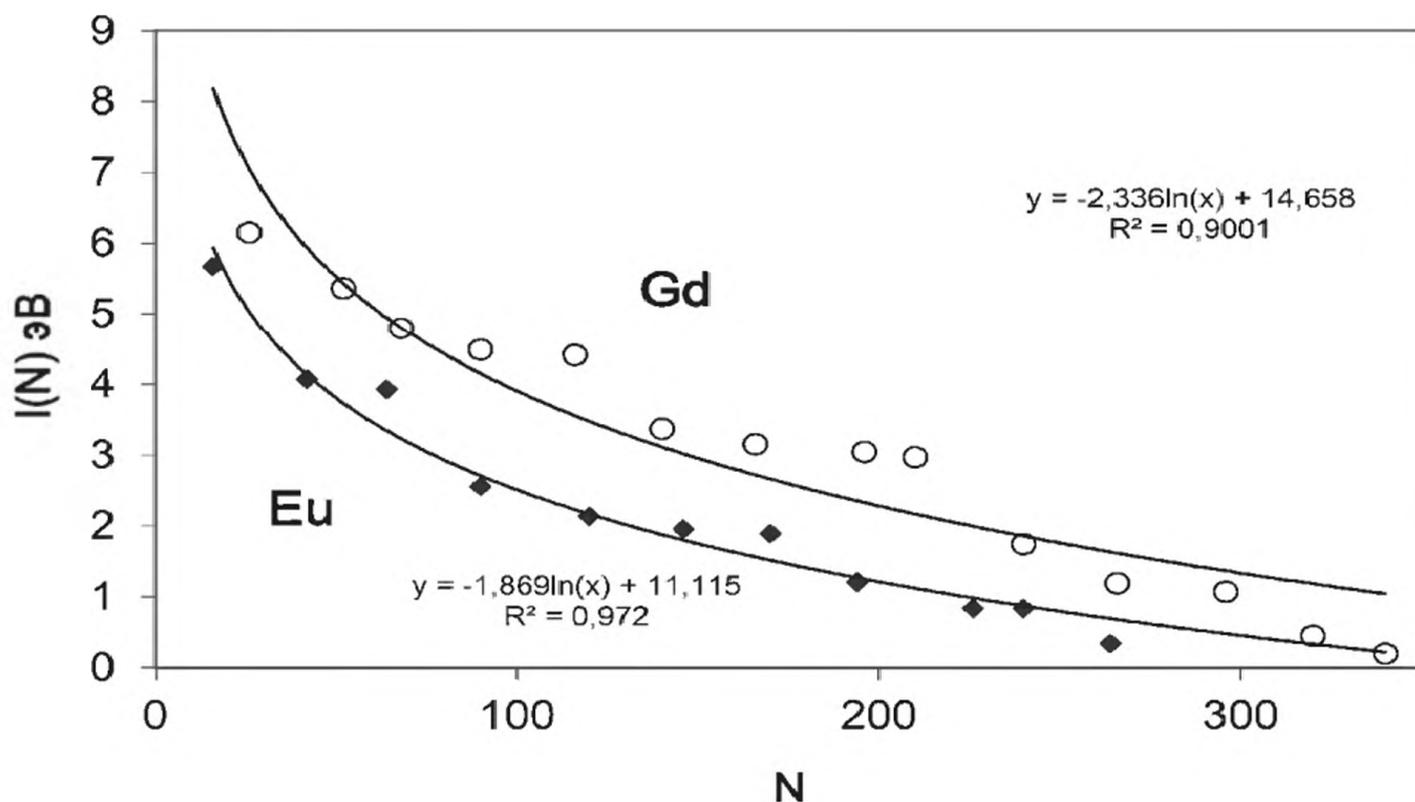


Рис. 11.6. Потенциалы ионизации НЧ (Eu) и НЧ (Gd)

### Тербий и диспрозий

Близкие атомные потенциалы ионизации Tb (5.86 эВ) и Dy (5.94 эВ) и их энергии возбуждённых состояний приводят к небольшой разнице в потенциалах ионизации наночастиц соответствующего размера.

Таблица 11.10.

### Энергии электронных конфигураций Tb

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^9 6s^2$	$^6H_{15/2}$	16	0
2. $4f^8 5d 6s^2$	$^8G_{15/2}$	42	0.035
3. $4f^8 5d^2 6s$	$^{10}G_{15/2}$	68	1.015
4. $4f^8 6s^2 6p$	$^8F_{11/2}$	98	1.688
5. $4f^9 6s 6p$	$^8H_{15/2}$	120	1.810
6. $4f^8 5d 6s 6p$	$^{10}H_{17/2}$	152	2.909
7. $4f^9 5d 6s$	$^8I_{17/2}$	178	3.187
8. $4f^8 6d^3$	$^{10}H_{17/2}$	202	$3.347 \pm 0.124$
9. $4f^8 6d^2 6p$	$^{10}I_{19/2}$	232	$3.384 \pm 0.124$
10. $4f^9 6d 6p$	$^8K_{19/2}$	262	$3.969 \pm 0.124$
11. $4f^8 6s 6p^2$	$^{10}F_{11/2}$	284	$4.388 \pm 0.124$
12. $4f^9 6d^2$	$^{10}F_{11/2}$	308	$4.711 \pm 0.372$
13. $4f^9 6p^2$	$H_{15/2}$	328	$4.711 \pm 0.124$

## Энергии электронных конфигураций Dy

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^{10}6s^2$		16	0
2. $4f^95d6s^2$	$^7H_8$	42	0.937
3. $4f^{10}6s6p$	$^7I_9$	64	1.799
4. $4f^95d^26s$	$^7K_{10}$	90	2.120
5. $4f^{10}5d6s$	$^7K_9$	116	2.439
6. $4f^96s^26p$	$^7H_7$	138	2.639
7. $4f^95d6s6p$	$^9K_{10}$	170	2.777
8. $4f^{11}5d6p$	$^7L_{10}$	200	4.215
9. $4f^95d^26p$	$^9L_{11}$	230	4.587
10. $4f^{10}6p^2$	$^7I_8$	250	4.835
11. $4f^{10}5d^2$	$^7L_{10}$	274	4.835
12. $4f^95d^3$	$^9K_{10}$	298	4.958
13. $4f^96s6p^2$	$^9H_7$	320	5.206

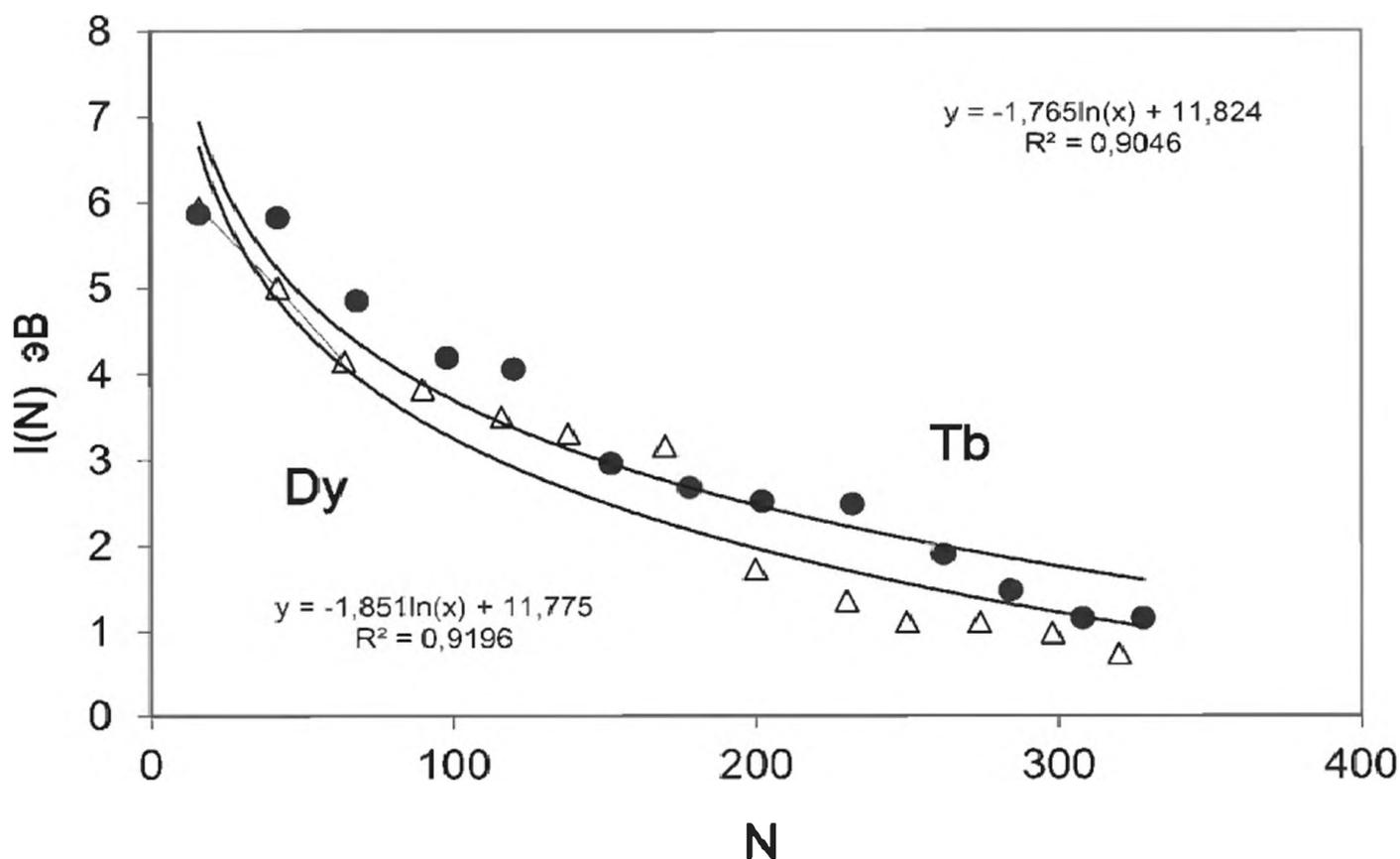


Рис. 11.7. Потенциалы ионизации ИЧ (Tb) и ИЧ (Dy).

## Гольмий и эрбий

Ожидается удивительное подобие потенциалов ионизации НЧ Но и Er, обусловленное, в основном, участием одинаковых электронных конфигураций в возбуждённых состояниях -  $5d6s^2$ ,  $6s6p$ ,  $5d6s$ ,  $5d^26s$ ,  $5d6s6p$ ,  $5d6p$ ,  $5d^26p$ ,  $6p^2$ ,  $5d^2$ ,  $6s6p^2$ ,  $5d^3$ .

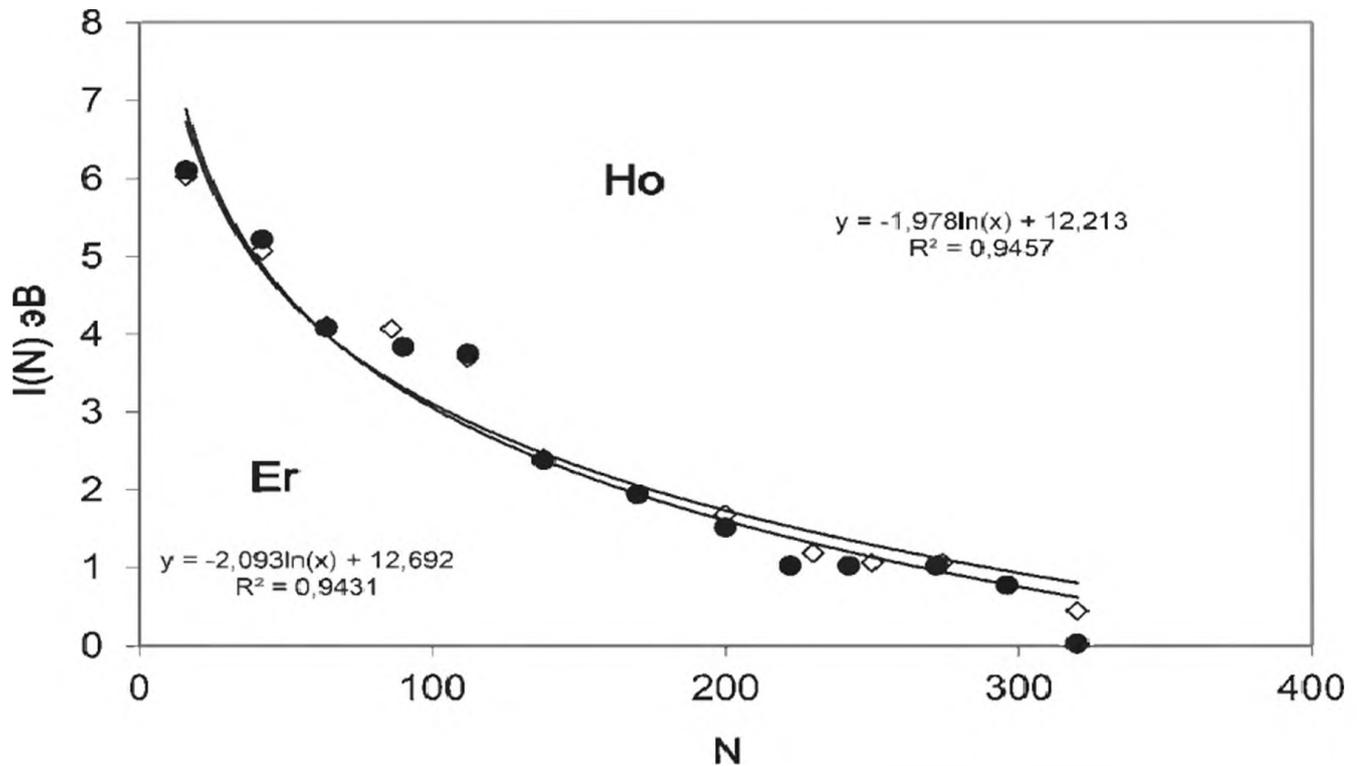


Рис. 11.8. Потенциалы ионизации НЧ (Но) и НЧ (Er)

Таблица 11.12.

### Энергии электронных конфигураций Но

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^{11}6s^2$	$^4I_{15/2}$	16	0
2. $4f^{10}5d6s^2$	$^6I_{17/2}$	42	0.955
3. $4f^{11}6s6p$	$^6I_{15/2}$	64	1.909
4. $4f^{11}5d6s$	$^6K_{17/2}$	90	2.182
5. $4f^{10}6s^26p$	$^6I_{13/2}$	112	2.331
6. $4f^{10}5d^26s$	$^8L_{21/2}$	138	3.616
7. $4f^{10}5d6s6p$	$^8L_{21/2}$	170	4.077
8. $4f^{11}5d6p$	$^6I_{19/2}$	200	$4.339 \pm 0.248$
9. $4f^{10}5d^26p$	$^8M_{23/2}$	230	$4.835 \pm 0.372$
10. $4f^{11}6p^2$	$^6I_{15/2}$	250	4.958
11. $4f^{11}5d^2$	$^6L_{19/2}$	274	$4.958 \pm 0.62$
12. $4f^{11}6s6p^2$	$^8I_{15/2}$	296	$5.206 \pm 0.248$
13. $4f^{10}5d^3$	$^8L_{21/2}$	320	$5.578 \pm 0.372$

Таблица 11.13.

## Энергии электронных конфигураций Er

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^{12}6s^2$	$^3H_6$	16	0
2. $4f^{11}5d6s^2$	$^5I_6$	42	0.889
3. $4f^{12}6s6p$	$^3H_6$	64	2.023
4. $4f^{11}6s^26p$	$^5I_7$	86	2.041
5. $4f^{12}5d6s$	$^5I_5$	112	2.355
6. $4f^{11}5d^26s$	$^7L_{10}$	138	3.720
7. $4f^{11}5d6s6p$	$^7L_{10}$	170	4.156
8. $4f^25d6p$	$^5I_4$	200	4.587
9. $4f^{11}6s6p^2$	$^5H_6$	222	5.082
10. $4f^{12}6p^2$	$^7I_7$	242	5.082
11. $4f^{11}5d^26p$	$^7M_{11}$	272	5.082
12. $4f^{12}5d^2$	$^5I_4$	296	5.33
13. $4f^{11}5d^3$	$^7L_{10}$	320	6.074

## Тулий и иттербий

Существенная разница между потенциалами ионизации наночастиц тулия и иттербия обусловлена их разными атомными электронными структурами - заполненной электронной оболочкой  $4f^{14}$  атома Yb и дырочной  $4f^{13}$  - атома Tm.

Таблица 11.14.

## Энергии электронных конфигураций Tm

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^{13}6s^2$	$^2F_{7/2}$	16	0
2. $4f^{13}6s6p$	$^4I_{9/2}$	38	1.626
3. $4f^{12}6s6p$	$^4F_{7/2}$	60	2.075
4. $4f^{13}5d6s$	$^4G_{5/2}$	86	2.529
5. $4f^{12}6s^26p$	$^4H_{11/2}$	108	2.785
6. $4f^{12}5d^26s$	$^6K_{9/2}$	134	3.421
7. $4f^{12}5d6s6p$	$^6K_{9/2}$	166	3.633 2
8. $4f^{14}6s$	$^2S_{1/2}$	182	3.72
9. $4f^{13}5d6p$	$^4F_{3/2}$	212	4.75
10. $4f^{13}6p^2$	$^4F_{7/2}$	232	5.187
11. $4f^{12}6s6p^2$	$^6H_{11/2}$	254	5.826
12. $4f^{12}5d^26p$	$^6L_{19/2}$	284	6.074
13. $4f^{13}5d^2$	$^4G_{5/2}$	308	6.074

## Энергии электронных конфигураций Yb

Конфигурация	Термы	N	$\Delta E$ эВ
1. $4f^{14}6s^2$	$^1S_0$	16	0
2. $4f^{14}6s6p$	$^3P_0$	38	2.139
3. $4f^{13}5d6s^2$	$^3F_2$	64	2.874
4. $4f^{14}5d6s$	$^3D_1$	90	3.036
5. $4f^{13}6s^26p$	$^3F_3$	112	3.975
6. $4f^{13}5d6s6p$	$^5G_2$	144	4.959
7. $4f^{13}5d^26s$	$^5H_6$	170	4.959
8. $4f^{14}6p^2$	$^3P_0$	190	5.330
9. $4f^{14}5d6p$	$^3F_2$	220	5.330
10. $4f^{14}5d^2$	$^3F_2$	244	6.198

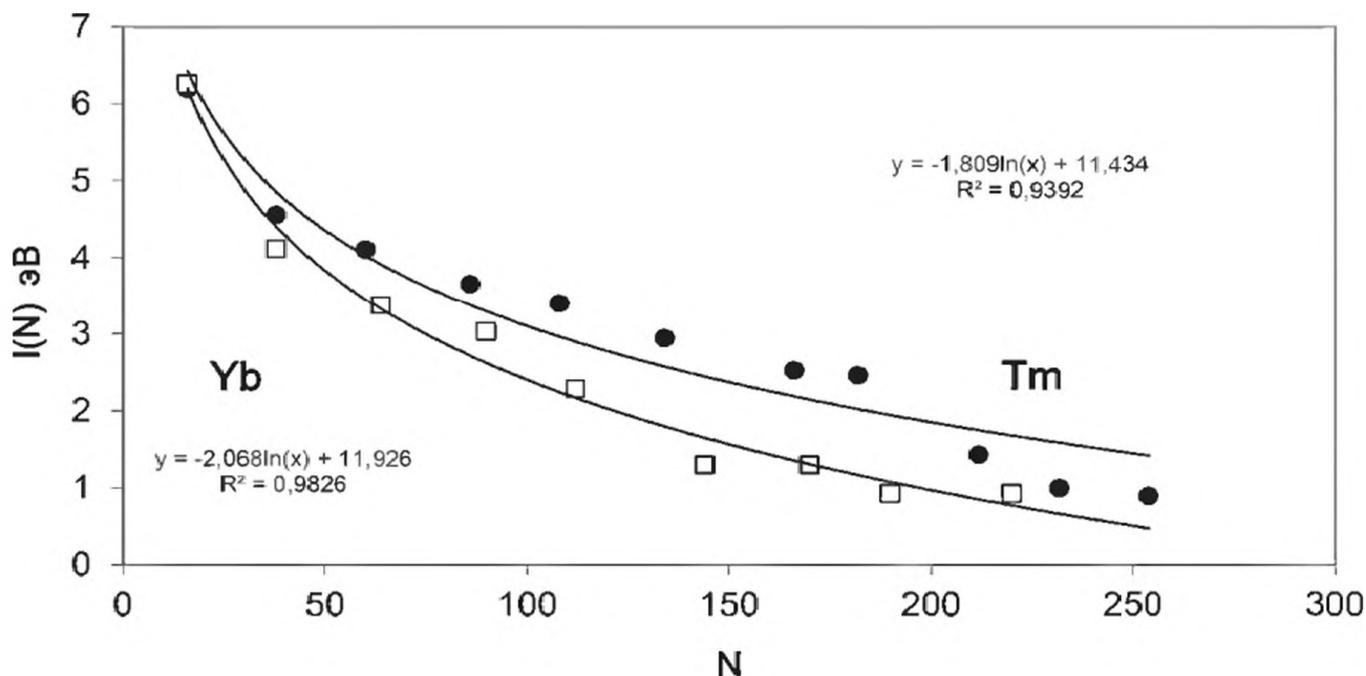


Рис. 11.9. Потенциалы ионизации НЧ (Тм) и НЧ (Yb)

Выше были сопоставлены величины  $I\{Ln(nч)\}$  соседних элементов, отличающихся одним электроном. В литературе конкуренция между  $4f$ - и  $5d$ -электронами в лантанидах, а также  $5f$ - и  $6d$ -электронами в актинидах обсуждалась авторами многочисленных работ, начиная с Сиборга. Существенная разница вследствие конкуренции  $4f$ - и  $5d$ -электронов проявляется и в  $I\{Ln(nч)\}$ . На рис. 11.11 и 11.12 сопоставлены  $I\{La(nч)\}$  и  $I\{Lu(nч)\}$ , а также  $I\{Lu(nч)\}$  и  $I\{Yb(nч)\}$ . Атомы La и Lu имеют одинаковую конфигурацию валентных электронов  $5d6s^2$ , что приводит к близким потенциалам ионизации атомов (La - 5.577, Lu - 5.423 эВ). Однако наличие заполненной оболочки  $4f^{14}$  в Lu обуславливает существенную разницу между наночастицами

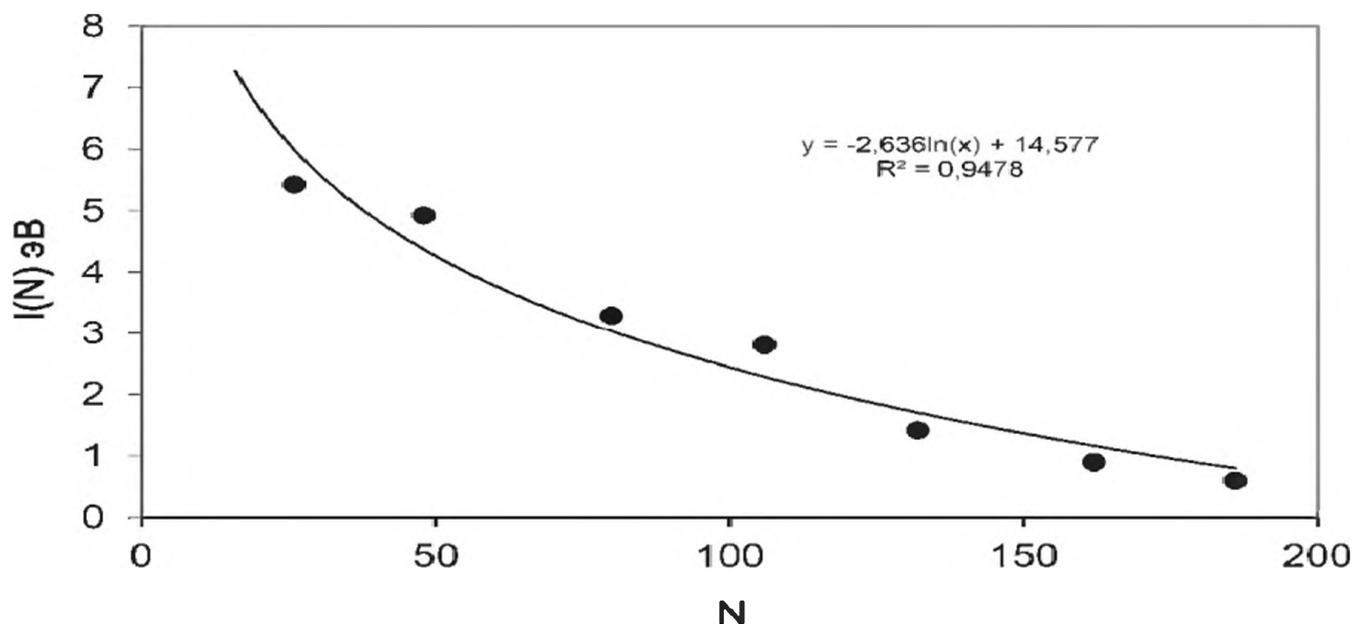


Рис. 11.10. Потенциалы ионизации НЧ (Lu)

Таблица 11.16.

Энергии электронных конфигураций Lu

Конфигурация	Термы	N	ΔE эВ
1. 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	26	0
2. 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	48	0.513
3. 4f <sup>14</sup> 5d6s6p	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	80	2.138
4. 4f <sup>14</sup> 5d6s	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	106	2.337
5. 4f <sup>14</sup> 6s6p <sup>2</sup>	<sup>4</sup> P <sub>1/2</sub>	132	4.009
6. 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6p	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	162	5.082
7. 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	186	7.560

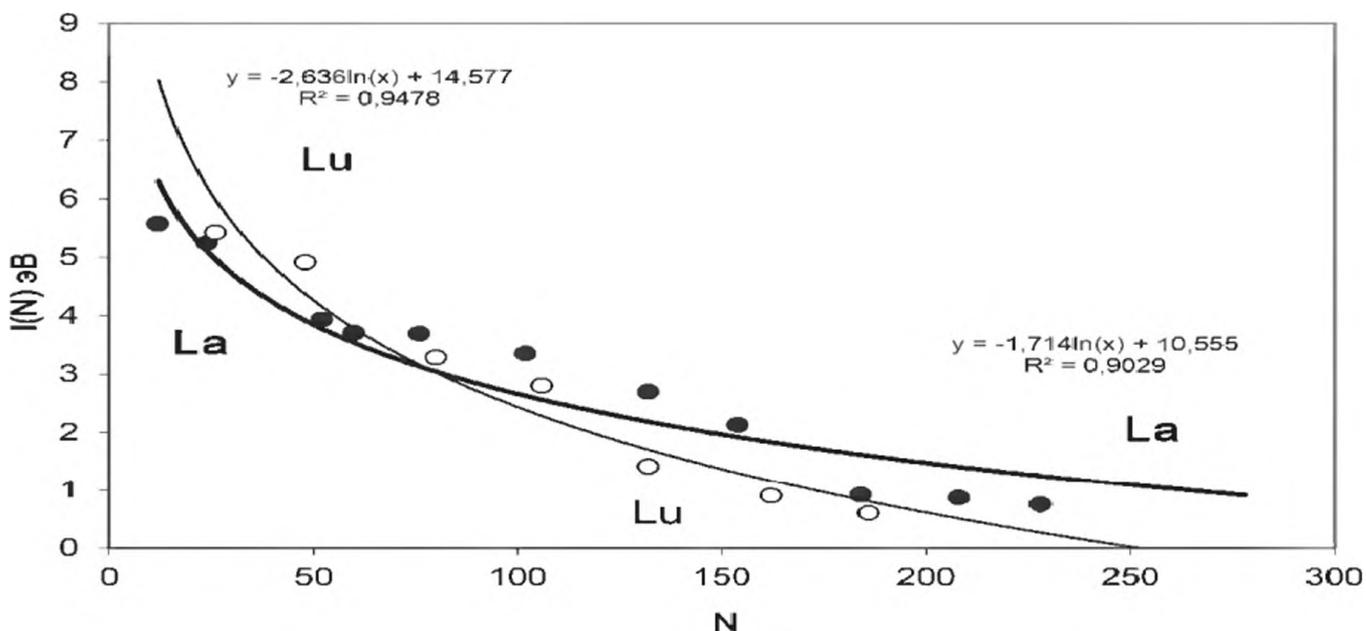


Рис. 11.11. Сопоставление потенциалов ионизации  $I\{La(nч)\}$  и  $I\{Lu(nч)\}$

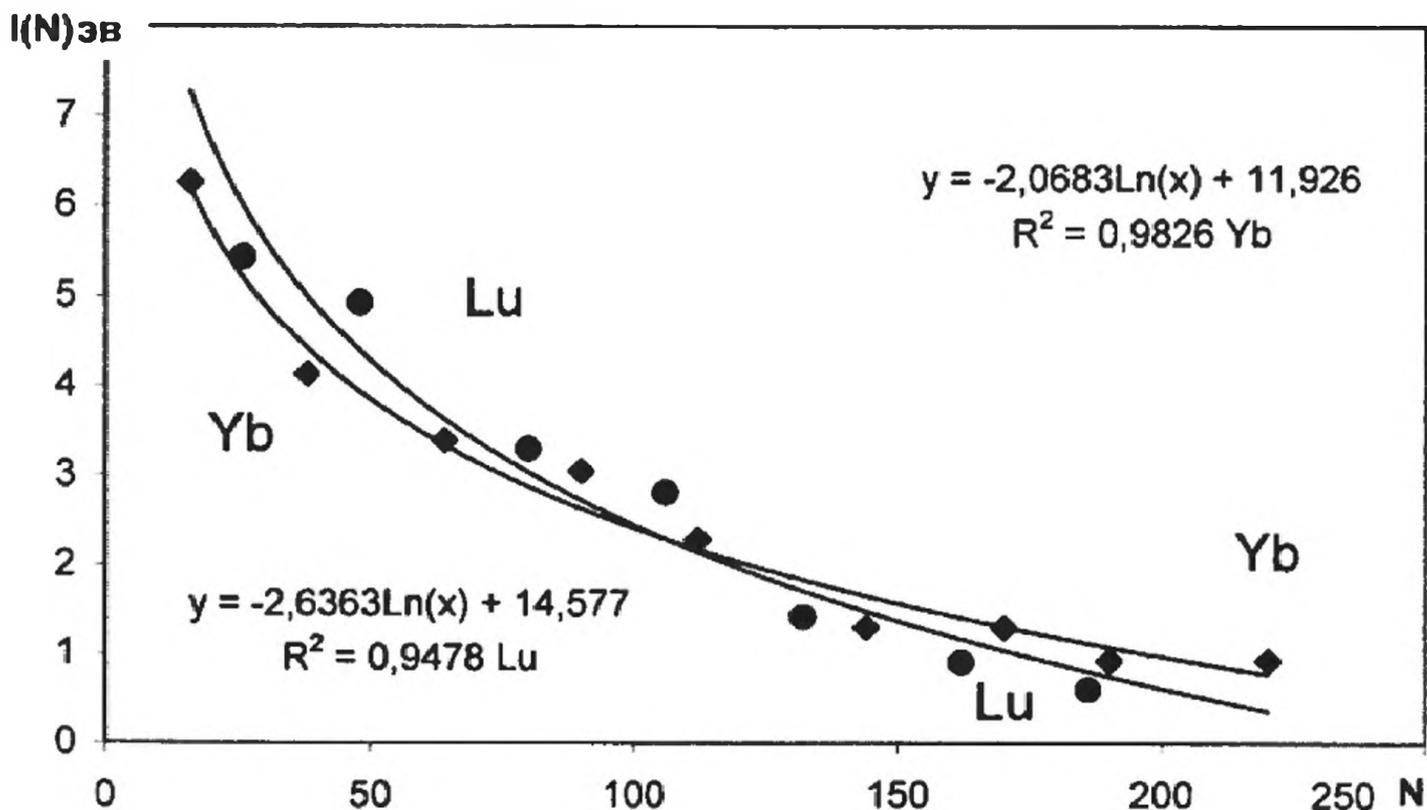


Рис.11.12. Сопоставление потенциалов ионизации  $I\{Lu(nч)\}$  и  $I\{Yb(nч)\}$

и приводит к инверсии в зависимостях потенциалов ионизации от  $N$  при значении  $N \approx 75$ .

С другой стороны, атомные потенциалы Yb и Lu отличаются существенно. В результате, конкуренция между заполненной 4f-оболочкой в Yb и 5d-оболочкой в Lu также проявляется в инверсии  $I\{Lu(nч)\}$  и  $I\{Yb(nч)\}$  при значениях  $N \approx 120$  (рис. 11.12).

### 11.3. Температуры плавления лантанидных наночастиц

**Синтез лантанидных металлов** [11-15]. Наличие или отсутствие 5d-электронов в электронных конфигурациях атомов и ионов лантанидов является основным критерием, который определяет свойства как лантанидных соединений и металлов, так и их наносистем. Лантанидные металлы получают либо металлотермическим восстановлением, либо электролитическим восстановлением расплавов. При металлотермическом восстановлении ангидридным фторидам лантанидов отдаётся предпочтение относительно хлоридов вследствие их стабильности, лёгкости приготовления в реакциях с участием сплавов кальция, лития, а также в совокупности литий + магний. Фториды получают в реакциях оксидов с HF при 700 °C, а также с использованием либо  $NH_4F \times HF$  при 300 °C, либо  $LnF_3 \times xH_2O$ . Затем осуществляется дегидратация в вакууме в потоке газообразного HF и в контакте с LiF при 1000 °C. При использовании кальция как восстановителя при высокой температуре 1450 °C синтезируются металлы с высокими температурами плавления - Ho, Er, Tm, Lu.

**Сопоставление точек плавления наночастиц лантанидов и актинидов.** Валентность лантанидных и актинидных металлов для каждой серии анализировалась в многочисленных работах, которые систематизированы и рассмотрены нами в гл. 7-9. Здесь сопоставляются тенденции в изменении температуры плавления  $T_{пл}$  ( $A_n$ ) и  $T_{пл}$  ( $L_n$ ) вдоль серий, которые не изучались ранее применительно к сравнительной нанохимии лантанидов и актинидов. Такие тенденции характерны, в частности, для НЧ лантанидов и актинидов, почему мы и заостряем внимание на таком сопоставлении.

Отметим, прежде всего, что изменение температур плавления  $T_{пл}$  лантанидных и актинидных металлов вдоль серий существенно отличается: температуры плавления лёгких лантанидов значительно меньше, чем тяжёлых за исключением Yb. Однако в актинидной серии нет определённой закономерности в изменении  $T_{пл}$ . Высокие  $T_{пл}$  ( $A_n$ ) ( $^{\circ}C$ ) наблюдаются для Th (1750), Pa (1567), Cm (1345); близкие для Am (1132) и Bk (1050); Cf (900) и No (945); Es (850), Fm (882) и Md (893); одинаковые  $T_{пл}$  имеют Np и Pu (640).

Трудно, а скорее невозможно, найти и использовать одно уникальное свойство, которое объясняло бы такую существенную разницу в температурах плавления актинидных металлов вдоль серии, как отмечалось во многих источниках, в частности, в [10, 16-18]. Следовательно, и в актинидных наносистемах должна отражаться совокупность разных свойств, характерных для атомов актинидов и их металлов.

Мы делаем попытку сопоставить тенденции в изменении  $T_{пл}$  ( $A_n$ ) и  $T_{пл}$  ( $L_n$ ) в зависимости от суммарного числа валентных  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -электронов  $n$ . Температуры плавления зависят от металлической валентности лантани-

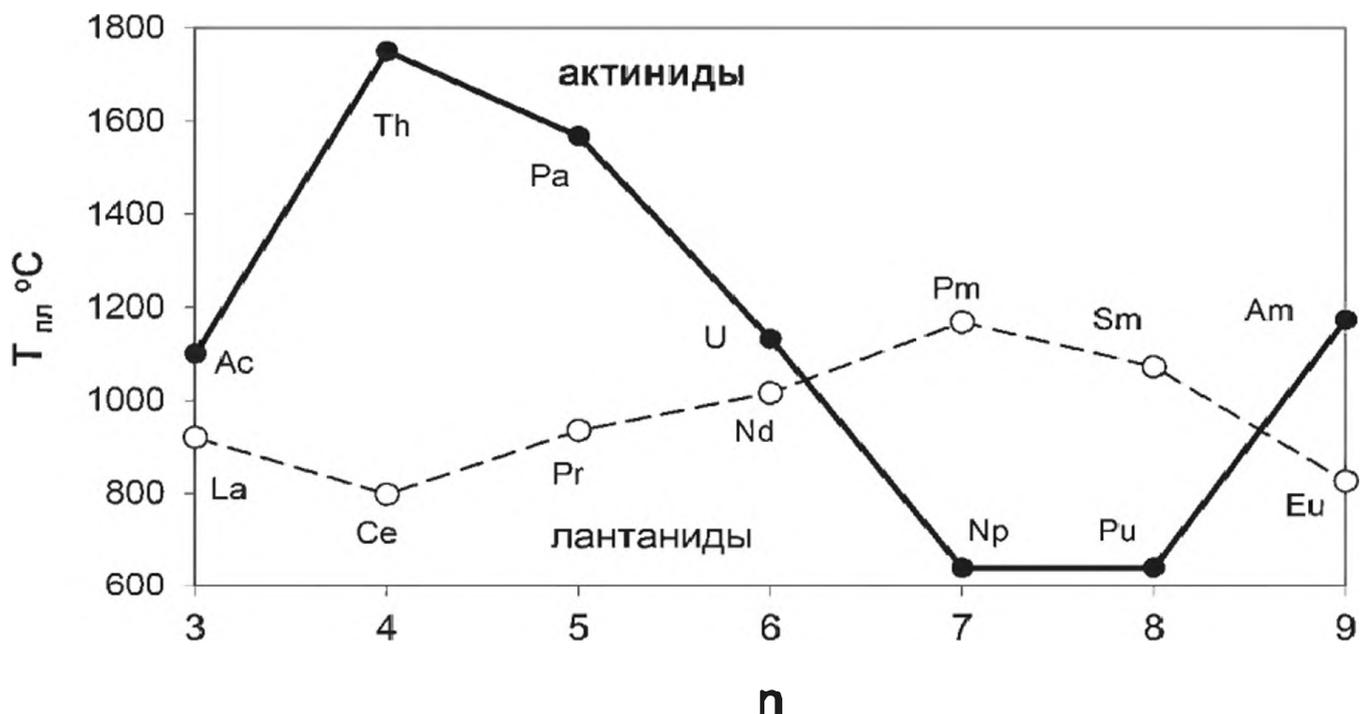


Рис. 11.13. Противоположные тенденции в изменении  $T_{пл}$  металлов Ac-La... Am-Eu в зависимости от суммарного числа  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -электронов  $n$

дов и актинидов, которая, в свою очередь, ассоциируется с формированием электронной конфигураций  $4f^q5d^26s$  для лантанидов и  $5f^q6d^27s$  для актинидов, т.е. конфигураций, включающих  $5d^2$  и  $6d^2$  электроны.

Здесь рассмотрена зависимость температур плавления в первой половине серий лантанидных и актинидных металлов от числа внешних  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$  электронов  $n=3$  - La, Ac,  $n=4$  - Ce, Th и т.д. При таком рассмотрении наблюдаются противоположные тенденции в изменении температур плавления лантанидных и актинидных пар Ac-La, Th-Ce, Pa-Pr, U-Nd, Pm-Np, Sm-Pu, Am-Eu (рис. 11.13). Такие удивительные тенденции можно было бы связать с разными энергетическими затратами для соответствующих лантанидов и актинидов.

Аналогичным способом, т.е. не классифицируя электроны как  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ , а суммируя их общее число  $n$ , мы установили:

- наличие линейной зависимости  $T_{пл}$  от  $n$  с высоким коэффициентом корреляции для лантанидных металлов от гадолиния до лютеция;
- во второй половине актинидной серии от Cm до No подобной зависимости не наблюдается, а зависимость  $T_{пл}$  от  $n$  сложная.

Такую зависимость можно смоделировать полиномиальным уравнением, как показано на рис. 11.14 и в табл. 11.16 для всех актинидов от Cm до No, а возможно, и для Lr. Она может быть также подразделена соответственно возможному изменению валентности тяжёлых актинидов при переходе от Cm, Bk, Cf к Fm, Md, No, которая обсуждалась в гл. 6.

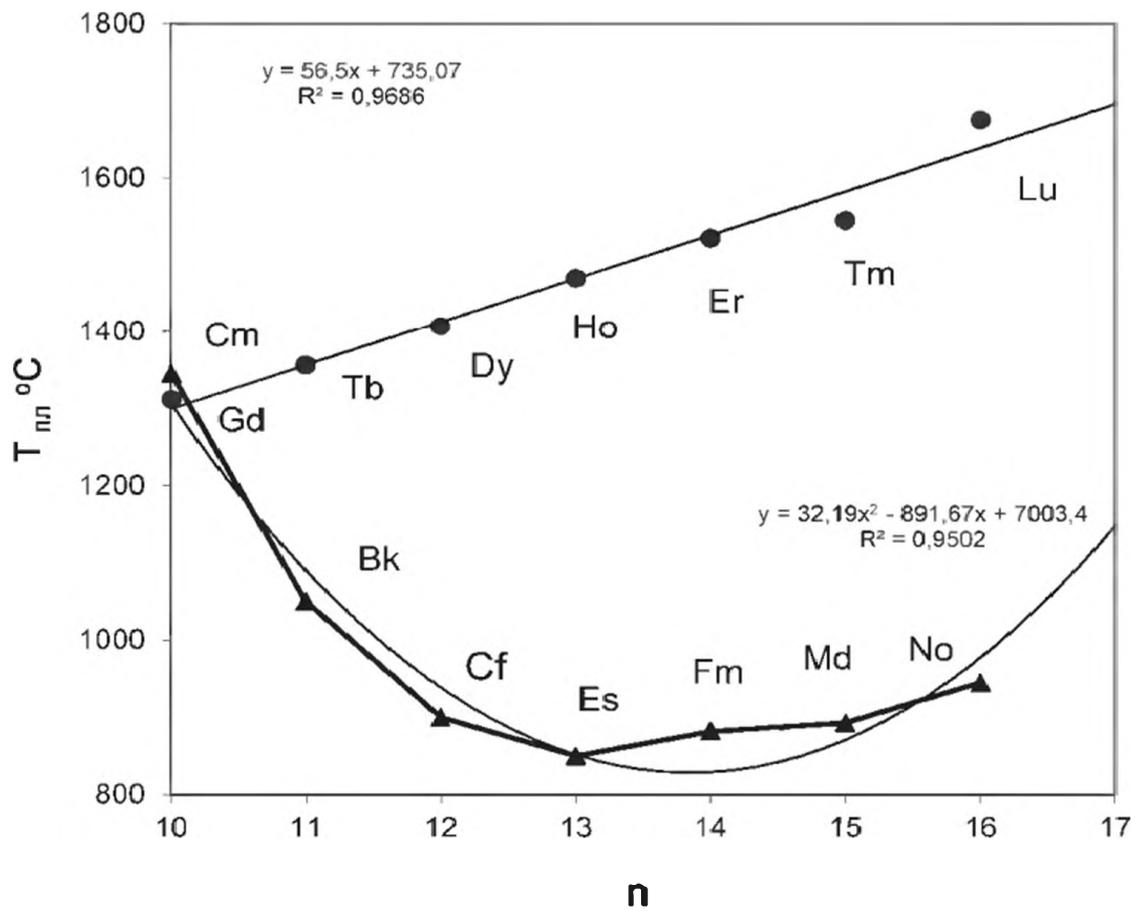
- Мы делаем простой количественный вывод, что температуры плавления тяжёлых лантанидов зависят линейно от числа  $(4f+5d+6s+6p)$ -электронов.
- В случае актинидов качественный вывод состоит в том, что тенденция изменения  $T_{пл}$  соответствует её уменьшению при переходе от трёхвалентных кюрия и берклия к калифорнию, который лежит на границе металлической валентности между Cf(II) и Cf(III), далее к двухвалентным Es, Fm, Md и No. Эти выводы подтверждают результаты главы 6 (рис. 11.14).

Принято считать, что металлические валентности лантанидов и актинидов зависят от энергетических затрат  $\Delta E = E(4f^q5d6s^2) \rightarrow E(4f^q5d^26s)$  на перенос одного  $6s$ -электрона на  $5d$ -АО. В рамках оболочечной модели мы находим, что температуры плавления лантанидных металлов от Gd до Lu и измеренные величины  $\Delta E$  связаны линейной зависимостью (рис. 11.15).

Таблица 11.16.

*Моделирование температур плавления тяжёлых актинидов*

$T_{пл}$ , °C	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Эксперим.	1345	1050	900	850	882	893	945	-
Полином	1305	1090	939	850	829	870	976	1147
Уравнение	1321	1098	876	848	878	907	937	967



JKL 44-50 cl 10 f3 plot 35

Рис. 11.14. Тенденции в изменении  $T_{пл}$  металлов (Gd-Tm, Lu) и (Cm-No) в зависимости от числа  $n$  валентных  $f$ ,  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -электронов

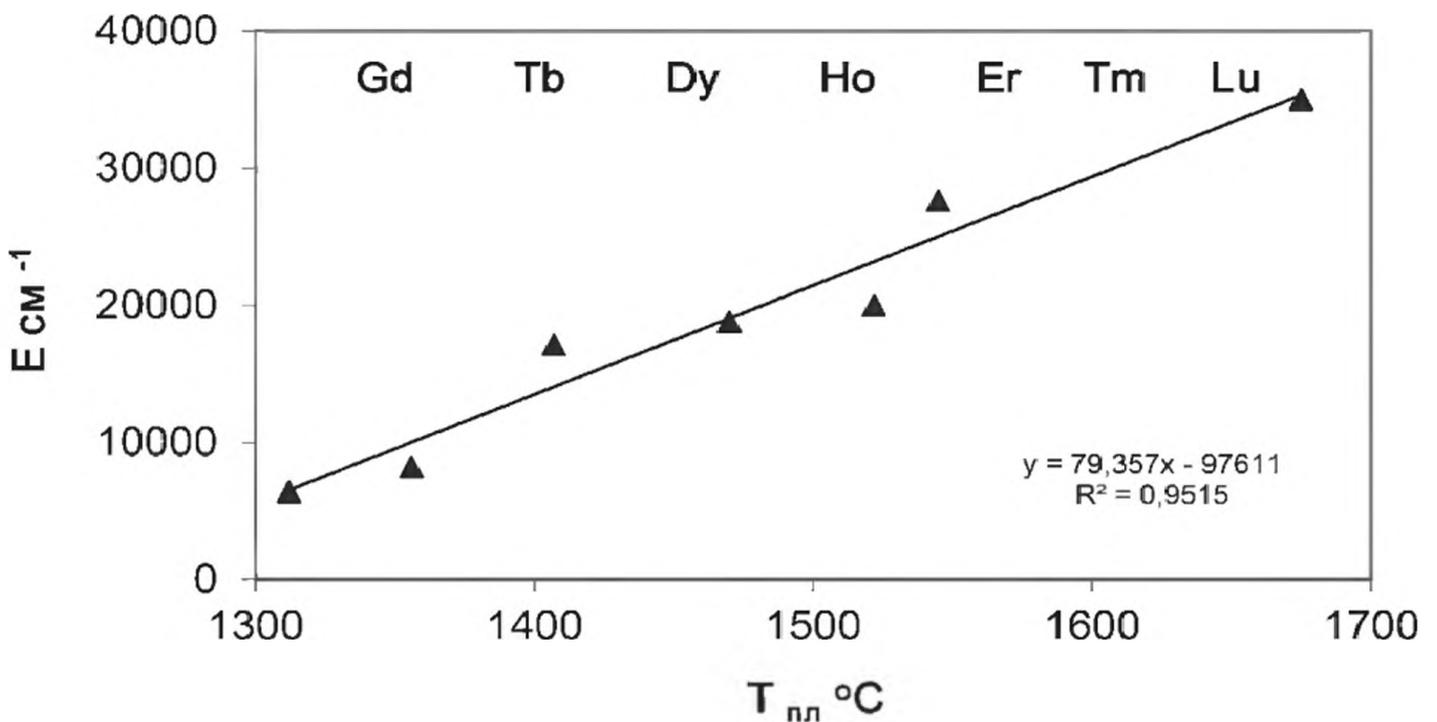


Рис. 11.15. Линейная зависимость между  $T_{пл}$  (Lu) и энергией возбуждения атомов  $E(4f^0 5d 6s^2) \rightarrow E(4f^0 5d^2 6s)$

## Температуры плавления лантанидных наночастиц

Температуры плавления лантанидных НЧ от La до Lu рассчитаны здесь с использованием только экспериментальных данных – измеренных температур плавления и спектральных данных:

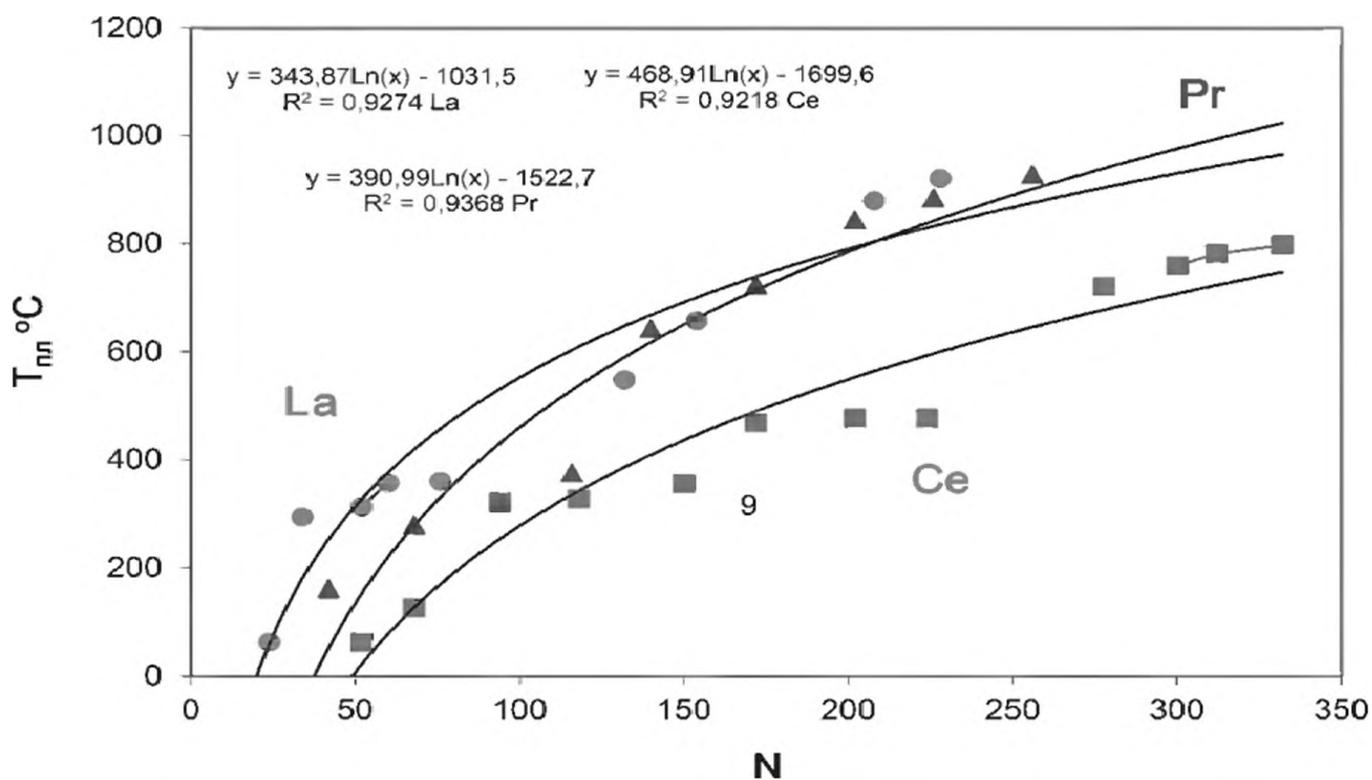


Рис. 11.16. Температуры плавления наночастиц La, Ce, Pr в зависимости от числа атомов  $N$

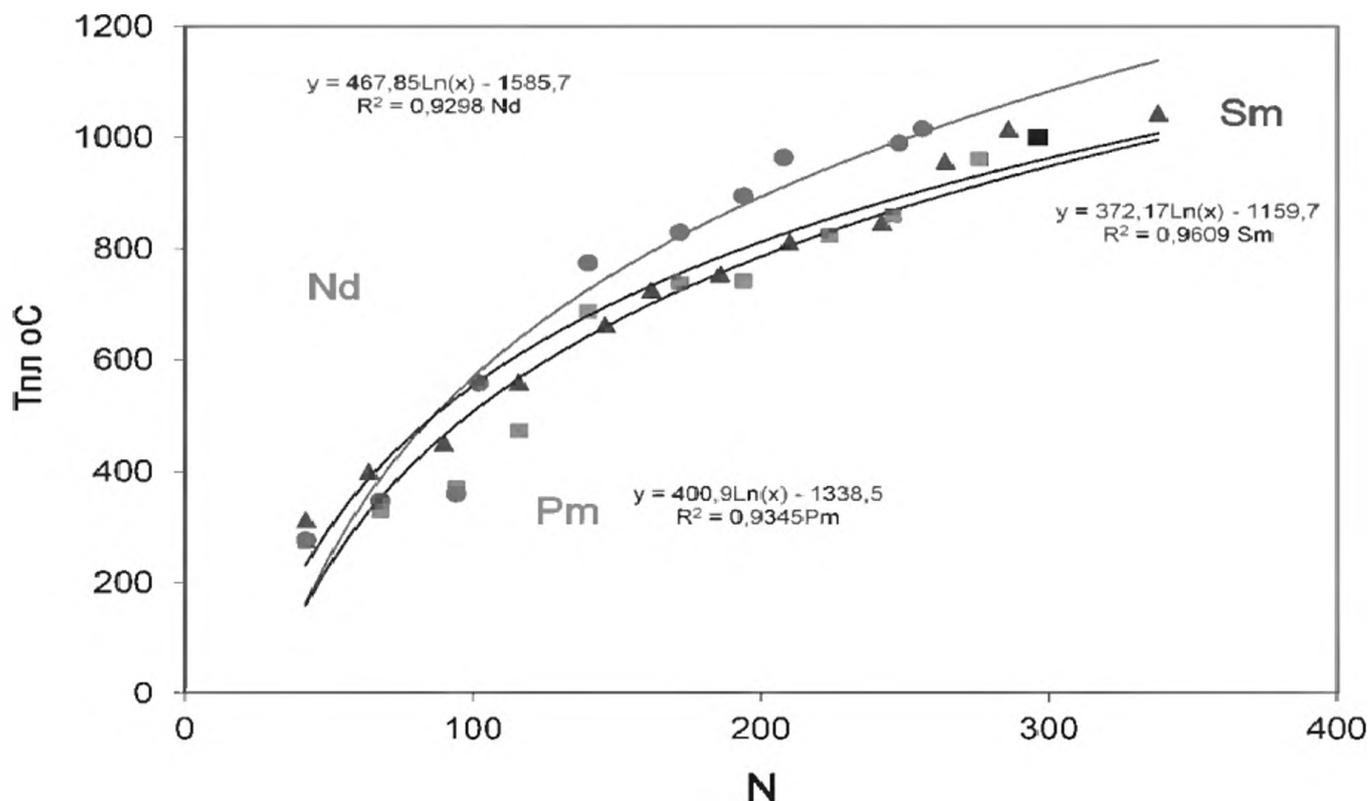


Рис. 11.17. Температура плавления наночастиц Nd, Pm, Sm в зависимости от числа атомов  $N$

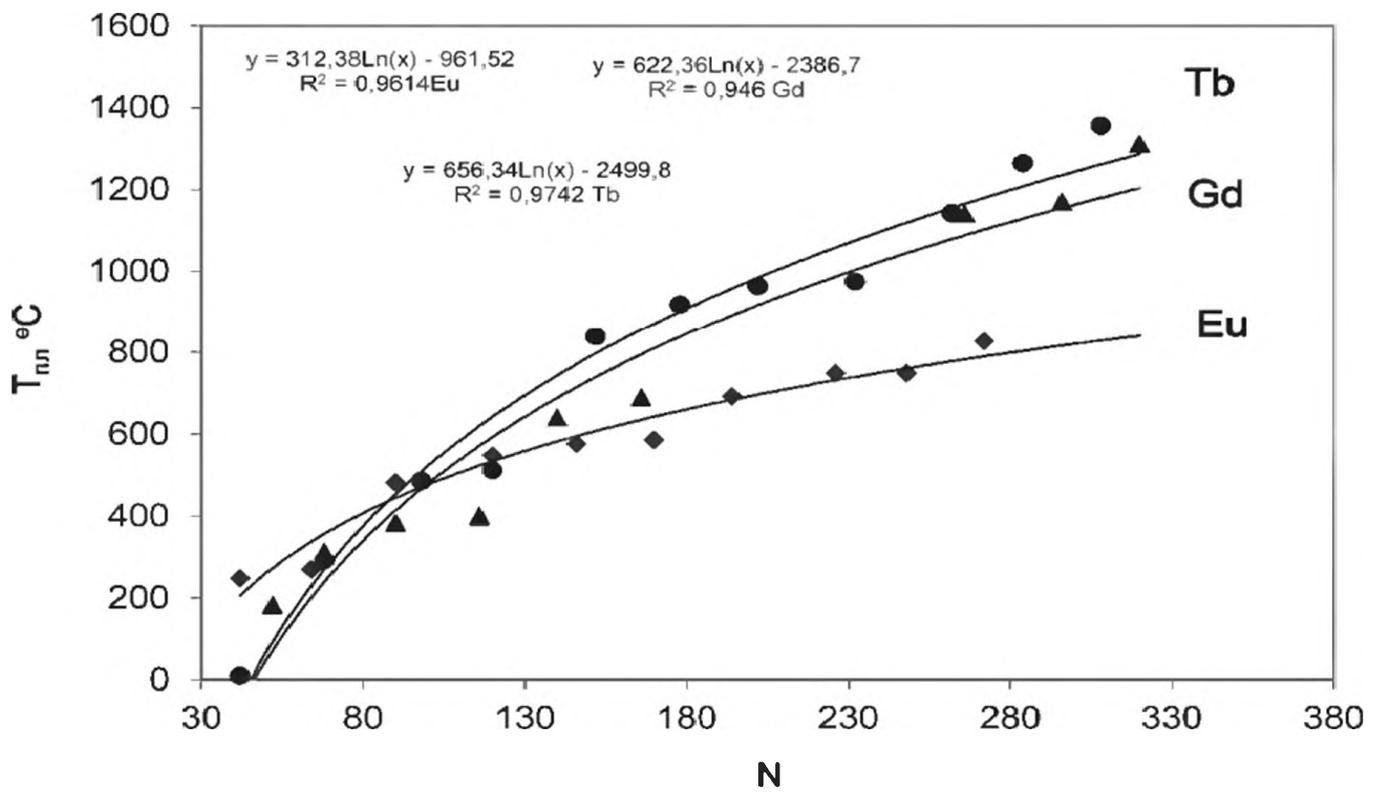


Рис. 11.18. Температуры плавления наночастиц Eu, Gd, Tb, Dy в зависимости от числа атомов  $N$

$$T_{\text{пл}}(\text{Ln}_{\text{НЧ}}) = T_{\text{пл}}(\text{Ln}_{\text{мет}}) \frac{\Delta E_{\text{shell}}}{\Delta E_{\text{max}}}$$

Рассчитанные температуры плавления в зависимости от числа атомов в НЧ приведены на рис. 11.16-11.20. На каждом рисунке сопоставляются  $T_{\text{пл}}$  для трёх лантанидов соответственно изменению порядкового номера ато-

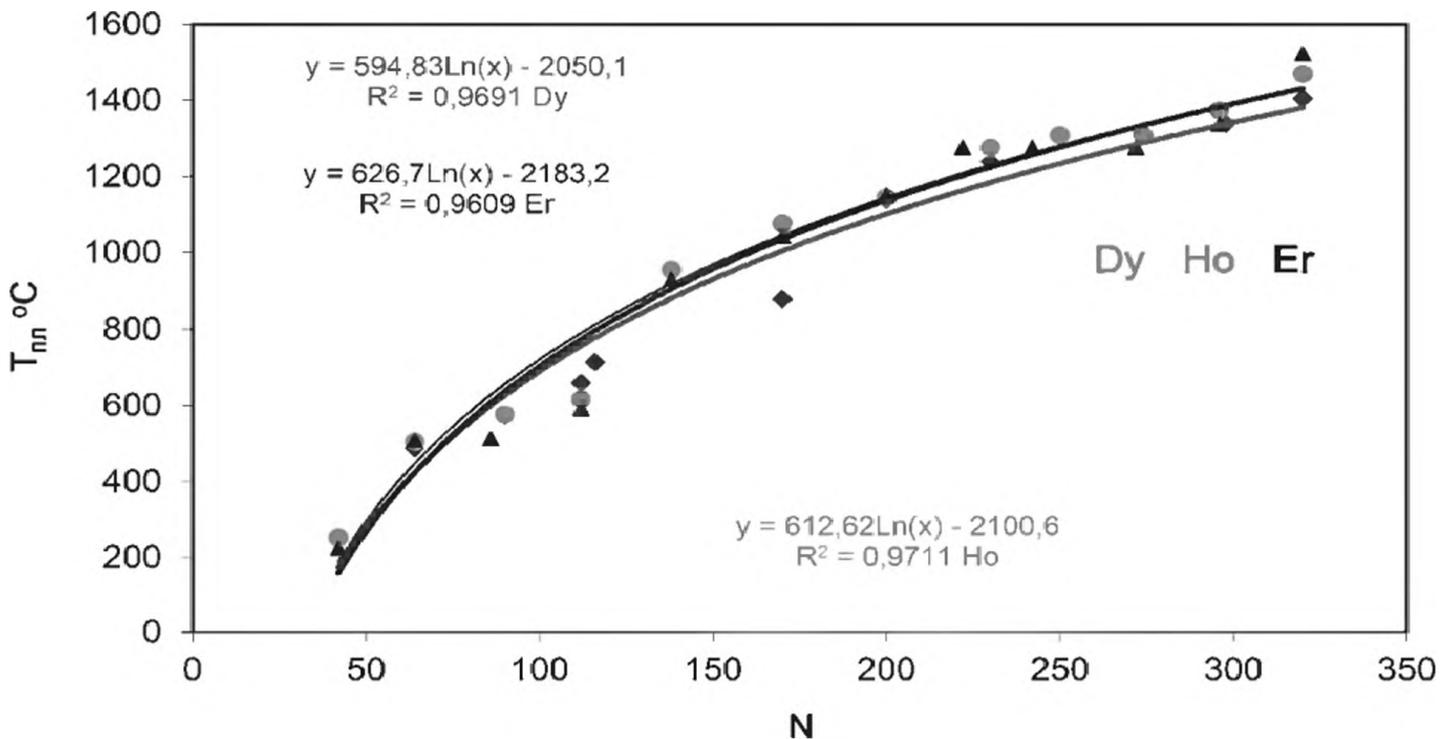


Рис. 11.19. Температуры плавления наночастиц Dy, Ho, Er в зависимости от числа атомов  $N$

ма, т.е. при последовательном увеличении числа валентных электронов La-Ce-Pr, Nd-Pm-Sm, Eu-Gd-Tb, Dy-Ho-Er, Yb-Tm-Lu. Такое сопоставление позволяет проследить динамику изменения свойств НЧ при последовательном увеличении числа электронов в атомах.

Из приведённых графиков можно выделить три свойства лантанидов, которые определяют разницу в температурах плавления их НЧ

- Конкуренция между 4f- и 5d-электронами



- Температура плавления металлов и их металлическая валентность  

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	3-4	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	3

 ассоциируются с участием 5d<sup>2</sup>-электронов в образовании металлической связи.

- Энергетические затраты ΔE (в эВ) на образование возбуждённых состояний 5d<sup>2</sup> не следуют определённой зависимости вдоль лантанидной серии:

$$\text{La}(0.331) > \text{Ce}(0.294) < \text{Pr}(0.868) < \text{Nd}(2.713) < \text{Pm}(1.339) < \text{Sm}(2.379) > \\ \text{Eu}(3.719) > \text{Gd}(0.791) < \text{Tb}(1.015) < \text{Dy}(2.012) < \text{Ho}(3.616) < \text{Er}(3.72) > \\ \text{Tm}(3.42) < \text{Yb}(4.96) > \text{Lu}(2.336)$$

Отметим атомы с наименьшими энергетическими затратами на формирование электронных конфигураций с участием 5d<sup>2</sup>-электронов:

$$\text{Ce} < \text{La} < \text{Gd} < \text{Tb} < \text{Dy} < \text{Lu}.$$

Небольшие затраты энергии способствуют повышению металлической валентности или образованию смешанной валентности.

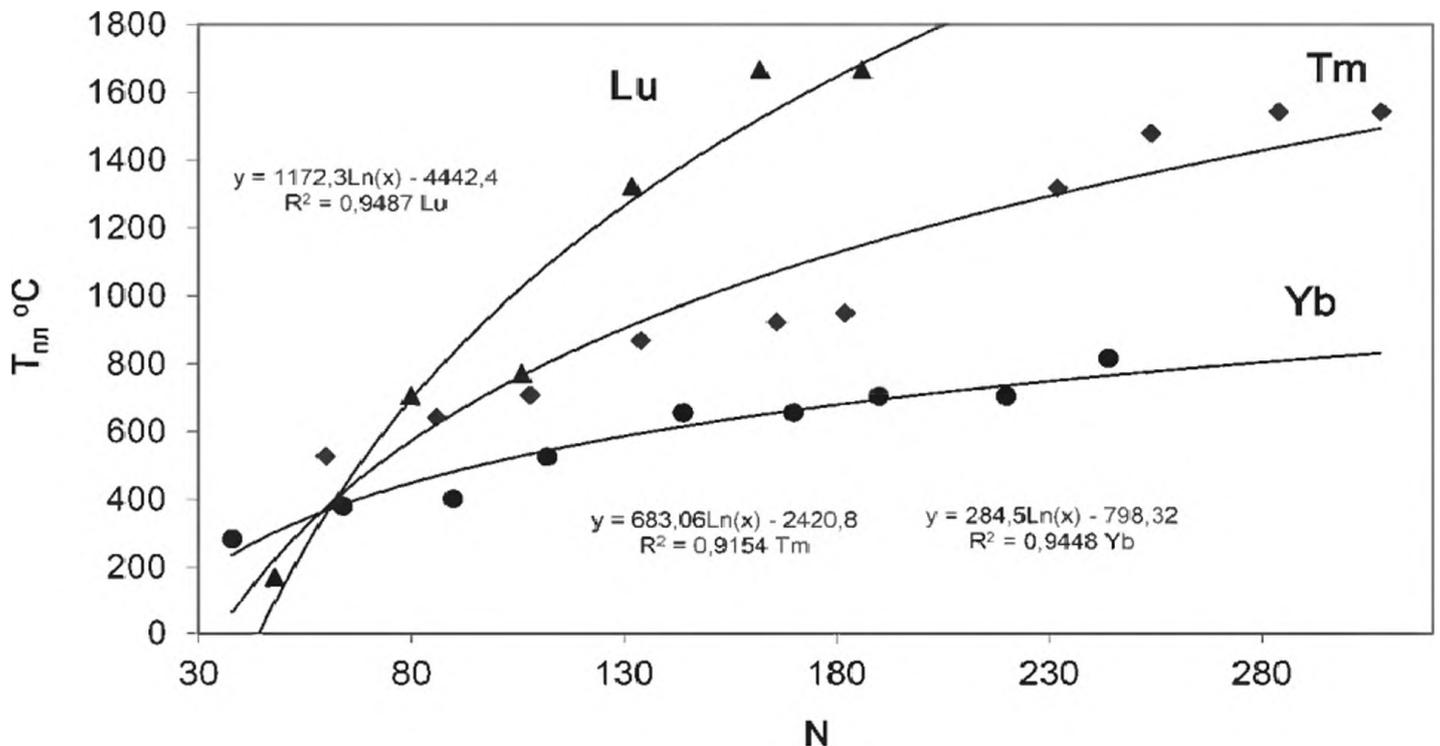


Рис. 11.20. Температуры плавления наночастиц Tm, Yb, Lu в зависимости от числа атомов N

- Наконец, нельзя исключить участие электронных конфигураций  $5d^3$  в формировании лантанидных металлов, хотя в литературе металлические свойства лантанидов ассоциируются только с конфигурацией  $5d^2$  в атомах. Однако в спектрах атомов конфигурации  $5d^3$  зарегистрированы ниже ионизационного предела почти для всех элементов:

La ( $5d^3$ ) Ce ( $4f^15d^3$ ) Pr ( $4f^25d^3$ ) Nd ( $4f^35d^3$ ) Pm ( $4f^45d^3$ ) Sm ( $4f^55d^3$ )  
Eu( $4f^65d^3$ ) Gd( $4f^75d^3$ ) Tb( $4f^85d^3$ ) Dy( $4f^95d^3$ ) Ho ( $4f^{10}5d^3$ ) Er ( $4f^{12}5d^3$ ).

Затраты энергии  $\Delta E$  на участие конфигураций  $5d^3$  несомненно больше, чем  $5d^2$ , как видно из их энергий в таблицах. Эти затраты частично компенсируются участием трёх  $5d$ -электронов в образовании металлической связи.

## Литература

1. *Moeller T.* // Comprehensive Inorganic Chemistry / Eds. J.C. Bailar, H.I. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. Oxford: Pergamon Press, 1973. V. 4. P. 1.
2. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
3. *Spitsyn V.I., Vokhmin V.G., Ionova G.V.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 4. P. 57.
4. Systematics and the properties of the lanthanides / Ed. S.P. Sinha. N.Y.: NATO Sci. Affairs Division, 1983. P. 71.
5. *Bratsch S.G., Lagowski J.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 37.
6. *Seaborg G.T.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides and Actinides / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander. Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 1.
7. *Manes L., Benedict U.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties. New York: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 77.
8. *Muller W., Spirlet J. C.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties. New York: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 58.
9. *Fournier J., Manes L.* // Structure and Bonding. Actinides Chemistry and Physical Properties. New York: Springer-Verlag, 1985. V. 59/60. P. 1; P. 88.
10. *Brooks M.S.S., Johansson B., Skriver H.L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides / Eds. A.J. Freeman, J.H. Lander. Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1984. V. 1. P. 153.
11. *Daane A.H.* // The Rare Earths / Eds. F.H. Spedding, A.H. Daane. N.Y.: John Wiley, 1961. Ch. 8
12. *Morrice E., Knickerbocker R.G.* // The Rare Earths / Eds. F.H. Spedding, A.H. Daane. N. Y.: John Wiley, 1961. Ch 10.
13. *Kleber E.V., Love B.* The Technology of Scandium. Yttrium and the Rare Earth Metals. N. Y.: Masmillian, 1963.

14. *Henrie T.A.* // *J. Metals*. 1964. V. 16. P. 978.
15. *Daane A.H.* // *Progress in the Science and the Technology of Rare Earth Metals* / Ed. L. Eyring. N.Y.: Pergamon Press, 1966. V. 2. P. 23.
16. *Imoto S.* // American Chemical Society meeting (USA, Segot): Proc. of Rep. N.Y.: Amer. Chem. Soc., 1986. P. 1.
17. *Johansson M.S.S.B., Munck P.* // 9<sup>eme</sup> Journees des actinides. Karlsruhe: Proc. of Rep. Munchen, 1979. P. 1.
18. *Hume-Rothery W.* // *Acta met.* 1965. V. 13. P. 1039.

## ГЛАВА 12. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В этой главе представлена теоретическая модель Ионова-Кузнецова для расчета энергии связей металл-лиганд. Эта модель использовалась авторами этой монографии для расчета энергии связи лантанидов и актинидов с разными лигандами – O, N, S, H<sub>2</sub> и др. Эта теория нашла своё практическое применение в технологии экстракции и разделения радиоактивных элементов, разработанной в Маркуле при участии ученых Франции, Англии и России [1-3]: Ш. Мадика (Маркуль, Франция), Р. Гийомона (Орсэ, Франция); М.Дж. Хадсона, М.Дж.Б. Дрю (Ридинг, Великобритания); С.П. Ионова (ИОНХ РАН), Г.В. Ионовой (ИФХЭ РАН).

Современное состояние теоретической неорганической химии и её составной части – теории валентности является результатом тесной взаимосвязи фундаментального структурного и теоретических исследований с позиций квантовой механики. После 70-ти лет интенсивного развития квантовой вычислительной химии стало очевидно, что чрезвычайно трудно прийти к теории многих химических явлений, исходя только из постулатных основополагающих уравнений квантовой механики. В последнее десятилетие наблюдается смещение фокуса интересов теоретической неорганической химии от выработки концепции построения схем молекулярных орбиталей [4-8] и граничных орбиталей [9] в сторону энергетических аспектов. На ведущее место стали выдвигаться проблемы энергетики химических реакций, оценки величины окислительно-восстановительных потенциалов, потенциалов ионизации и др.

Энергетические аспекты являются ключевыми и традиционными в теоретической химии [10]. Проблема вычисления энергетических характеристик встала ещё более остро в современной химии сложных и многокомпонентных молекулярных систем: двумерных и трехмерных кластеров, нанотрубок, супрамолекул, краун-эфиров, микрокристаллитов и поверхностных наноструктур и т.д. [11]. Более того, согласно [12] для каждого элемента периодической системы Д.И. Менделеева могут быть получены соединения с остовами в виде цепей, циклов, каркасов, полиэдров, образованных атомами элемента.

Отметим, что вопросы энергетики сложных молекулярных систем, в частности кластерных соединений, остаются дискуссионными [13]. Под множеством наблюдаемых явлений можно уловить общий пласт идей, моделей, гипотез и математических рассуждений, которые принадлежат к единой теории валентности, рассматривающих данную проблему в рамках

традиционных концептуальных представлений о локализации-делокализации электронной плотности по химическим связям и атомам [14]. Получили развитие проблемы динамики атомов в молекулах [15] и энергетики химических связей в соединениях с переменной валентностью [16]. Возросли экспериментальные возможности изучения геометрии молекул, как в твердом состоянии, так и в сложных растворах (EXAFS и др.) [17]. Архитектура молекул, кластеров и других систем и их геометрические параметры однозначно определяют энергетику вещества, именно поэтому современной ключевой задачей является количественное изучение взаимосвязи геометрических данных и энергии взаимодействия между атомами в рамках химических способов классификации с выделением связей по принципу их химического подобия [18, 19]. Опыт показывает, что только при наличии подобия могут быть предсказаны свойства большого количества соединений.

Следует указать, что когда мы говорим о теоретической неорганической химии, то следует отчетливо сознавать необходимость введения многих и часто грубых допущений из-за исключительной сложности неорганических систем, которые могут включать элементы с атомным номером  $Z > 100$ . Тем не менее, теоретическая неорганическая химия считает своей задачей количественное предсказание энергетических параметров реакционной смеси с «химической» точностью около 4 кДж/моль. Такой степенью эффективности сегодня не обладает ни один квантовохимический метод [20, 21]. Именно по этой причине теоретическая неорганическая химия расширяет свой арсенал эмпирических, полуэмпирических методик и представлений на феноменологической основе, часто в незначительной мере использующих уравнения квантовой механики.

Есть еще одно важное обстоятельство, касающееся точности теоретических расчетов. Обычно используемые приближения квантовой химии, часто называемые потребителями-химиками «стандартными» методами, которые включают и приближение *ab initio* самого различного уровня [20], не дают строго обоснованной гарантии в оценке точности вычислений как энергии связей, так и их длины [22]. Приближения *ab initio* с применением функций Гаусса [20] остаются малопродуктивными для массовых расчетов в химии сложных систем, выбор которых часто продиктован желанием подчеркнуть экспериментальные достижения, кажущиеся многообещающими. Существенно, однако, что новые концептуальные разработки включают в себя качественный квантовомеханический контроль получаемых результатов.

Итак, на примере многочисленных вычислений МО ЛКАО установлено, что сохранение сорта атомов, образующих связь, определяет подобие связи в рядах именно таким образом сходных соединений. Однако возникают трудности уже на стадии изучения реперных связей. Например, для взаимодействия азот-азот реперной системой может быть молекула  $N_2$ (газ)

в ее основном состоянии. Молекула  $N_2$  исследована тремя «стандартными» квантовохимическими полуэмпирическими приближениями с оптимизацией равновесного межъядерного расстояния  $R(NN)$ : это методы MNDO OM3, MNDO, AM3. Расчеты по этим методам для  $R_e(NN) = 1.098 \text{ \AA}$  дают значения энтальпии образования  $N_2$ , равные 73.64; 34.73; 46.86 кДж/моль соответственно [23, 24]; опытное значение энтальпии при  $R_e(NN) = 1.098 \text{ \AA}$  равно нулю. Для гетероатомных молекул результаты теории ухудшаются. Так, для молекулы CN(газ) расчеты дают значения 535; 540; 478 кДж/моль соответственно, опытное значение равно 435 кДж/моль [23-25], расхождение для  $R_e(CN)$  составляет около 0,02  $\text{\AA}$ . Можно констатировать, что распространение «стандартных» приближений создает неконтролируемую ситуацию в компьютерной термохимии.

Метод функционала электронной плотности (ФЭП), который основан на теореме Хоенберга-Кона, сокращает время расчета, но не может дать более точные результаты для термохимии [21-25]. Погрешность расчета полной электронной энергии для сложных систем не может быть ниже 5-10% [21]. Относительная погрешность, очевидно, должна быть значительно меньше, что позволяет проводить изучение закономерностей свойств и явлений в классах химических соединений. Интересным примером может служить работа [26] по изучению закономерностей в рядах гидридов лантанидов и актинидов по вкладу в их энергетику релятивистских эффектов. Химические задачи, как правило, в таких работах не ставятся.

К энергетической проблеме теоретической неорганической химии следует отнести анализ участия «невалентных» орбиталей атомов (внешних и внутренних) в образовании химической связи [14, 26]. Основная сложность здесь связана с тем, что приложение теории расширения границ валентных орбиталей сопряжено с трудностями использования вариационного принципа Ритца, так как подбор базисного ряда атомных орбиталей носит инструментальный характер. И даже успешный набор АО может иметь отдаленное отношение к волновым функциям в реальном атоме в молекуле. Имеются все основания полагать, что это те же трудности, с которыми квантовая химия сталкивалась при анализе участия в образовании связей 3d-АО у элементов третьего периода периодической системы [27, 28].

Решение этой ключевой для теории валентности проблемы, очевидно, связано с адекватным решением проблемы локализации АО-орбиталей. В работах по методу ФЭП [29] показано, что для тяжелых элементов влияние базисного набора АО чрезвычайно велико. Так, при изучении термодинамики цис-транс-изомерии ионов  $[UO_2(OH)_4]^{2-}$  установлено, что в зависимости от сбалансированности базисов АО центрального атома и лигандов  $R_e(U=O)$  изменяется от 1.82 до 1.87  $\text{\AA}$  с существенным изменением энергии изомеризации [29]. В проведенном недавно компьютерном эксперименте

с комплексами лигандов [30] (метод Хартри-Фока в рамках программы GAUSSIAN98 с релятивистскими поправками) была вычислена энергия координационной связи  $E(\text{LaS}) = 172$  кДж в комплексе  $\text{Alk}_2\text{PS}_2\text{LaCl}_3$  для  $R_e(\text{LaS}) = 3.116 \text{ \AA}$ . В кристалле эта длина связи на  $0.05 \text{ \AA}$  меньше, чем полученная по данным рентгеновского анализа. Вычисленное значение энергии связи лежит в разумных термодинамических пределах. Для заряженного комплекса  $[\text{Alk}_2\text{PS}_2\text{La}]^{2+}$  получено значение  $E(\text{LaS}) \sim 1000$  кДж. Этот результат уже не сопоставим с реальной термодинамикой.

С использованием уравнений Хартри-Фока и Дирака проведены расчеты для комплексов сверхтяжелых элементов. Предсказана средняя энергия связи  $E(\text{RfCl}) = 375.3$  кДж в молекуле  $\text{RfCl}_4$  для  $R_e = 2.39 \text{ \AA}$  [31].

Сегодня видны успехи квантовых подходов компьютерной техники вычислений в развитии теоретической химии. Однако обнаруживаются и глубокие внутренние пороки, которые, по-видимому, не могут быть полностью устранены без существенного дополнения в исходных принципах построения теории. Положение «считать все точнее и точнее» в рамках методов МО ЛКАО ССП или ФЭП не имеет видимой перспективы для решения химических задач. Стало очевидным, что количественное предсказательное описание больших молекулярных систем может быть осуществлено только с введением эффективных основ в теорию, когда квантовомеханические уравнения войдут в теорию как составная часть. Никто не может отрицать, что приближения квантовой химии имеют свою привлекательность и что, следуя им, мы чувствуем под собою какую-то почву, тогда как в теоретической химии предприимчивый физик рискует потерять дорогу в погоне за каким-нибудь обманчивым призраком успеха.

Один из путей реализации программы преодоления трудностей в теоретической неорганической химии, уже имеющий историю, основан на традиционных корреляционных химических моделях [32-35]. Речь идет о модели количественной корреляции «энергия связи – порядок связи» (ЭСПС). В теоретической химии используется также корреляция «усилие связи (по Полингу), порядок связи – равновесное межъядерное расстояние». В работе [36] представлена эмпирическая зависимость энергии связи  $E_o(\text{AB})$  от порядка связи АВ (степени локализации электронной плотности на связи) N:

$$E_o(\text{AB}) = E_s(\text{AB}) \cdot N^p,$$

где  $E_s(\text{AB})$  – энергия одинарной связи АВ;  $p$  – эмпирический параметр связи АВ.

Модель ЭСПС включает и эмпирическую формулу Полинга

$$R_e = R_s - 0.26 \cdot N.$$

Метод ЭСПС позволил рассмотреть реакционную способность большого количества соединений, обобщить данные по термодинамике, структуре, спектрам и изучить многие потенциальные поверхности термических реакций [37]. Общий опытный материал, накопленный к 1990-м годам,

показал, что есть все основания избежать использования представления о порядке связи. Для каждого конкретного взаимодействия АВ существует корреляция «энергия связи – равновесное межъядерное расстояние» [38]. В этой структурно-термодинамической теории (СТ-модели) важное значение имеет концепция о химическом подобии связей АВ в разных соединениях. Базисные уравнения теории используют понятие о внешнем физическом радиусе атома  $R_o$ , который способствует максимуму радиальной электронной плотности АО (для атома водорода  $R_o$  – радиус Бора). Этот радиус находится из решения уравнения Шредингера для основного состояния атома. Уравнения СТ-модели имеют вид [39, 40]:

$$\begin{aligned} \ln E_o(AB) &= \chi_{sl}(AB) + \gamma(AB) = \lambda(AB) \text{ или} \\ E_o(AB) &= ke^{\lambda(AB)}, k = 1 \text{ эВ} \end{aligned}$$

$$\gamma(AB) = \gamma(A) + \gamma(B), \gamma(A) = \frac{Ro(A)}{Re(AB)} - \frac{Re(AB)}{Ro(A)}$$

$$\begin{aligned} \chi_{sl}(AB) &= \chi_{sl}(A) + \chi_{sl}(B) \approx \chi^{di}_{sl}(AB)e^y \\ y &= (R_e - R_e^{di}) / (R_e + R_e^{di}), R_e^{di} = R_e(AB, \text{ газ}) \end{aligned}$$

Эти уравнения не могут быть выведены из обычного уравнения Шредингера, так как последнее не содержит  $R_o$ . Заметим, что величина  $\chi_{sl}(AB)$  отождествляется с относительным химическим потенциалом, который близок к статистической электроотрицательности Полинга [41]. При этом  $\chi_{sl}(AB)$  можно рассматривать как экспериментальный параметр.

Здесь уместно напомнить, что в теоретической неорганической химии делались попытки найти взаимосвязь энергии кристаллической решетки и межатомного расстояния в рамках чисто ионной модели [42]. В кристаллохимии современное приложение имеет уравнение энергии решетки Капустинского. СТ-теория последовательно развивается, исследования проводятся на примерах и свободных молекул [43-47], и кристаллических соединений [48-50]. Так, предложены новые термодинамические критерии сферической ароматичности высших бороводородов, карборанов [51, 52] и устойчивость их изомеров [52]. Преимущества СТ-теории становятся очевидными в случае приложения её к неорганическим соединениям с тяжелыми атомами (лантанидами или актинидами). В работах [53, 54] дан пример расчета термодинамики экстракции лантанидов и актинидов в двухфазных системах «водный раствор - органический растворитель», а в [55] проанализирована термодинамика оксидов лантанидов на основе современных структурных данных. В рамках СТ-теории рассмотрены переходные металлы [56] и их валентные состояния в зависимости от атомного номера элемента, а в [57] рассчитаны электроотрицательности атомов инертных газов.

Можно констатировать, что показан универсальный характер СТ-модели. Вместе с тем, очевидно, что наполнение основных уравнений физическим смыслом ещё не завершено.

Отметим другое направление развития теоретической неорганической химии, которое связано с квантовой механикой. Это метод силового поля, или механическое моделирование. В основе подхода [58] лежит эмпирический подбор потенциалов парных взаимодействий. Процедура вычислений сводится к определению энергии «напряжения» и равновесных межъядерных расстояний. В работе [59] удачный подбор потенциалов представлен для аква- и нитрокомплексов лантанидов. Рассчитанные длины связей хорошо согласуются с длинами связей в кристаллах [59, 60].

Весьма эффективным полуквантовым подходом может оказаться модель, которая объединит механическую и структурно-термодинамическую модели, несмотря на их совершенно противоположные физические основы. Наличие одного или двух эмпирических параметров повышает эффективность рассмотрения сложных химических задач.

Развитие корреляционных структурных подходов в теоретической неорганической химии представлено в сборнике [61]. В поле зрения структурных корреляций весомое место занимают проблемы взаимного влияния лигандов в координационных соединениях и кластерах [62-64], возникающие на современном этапе исследований геометрии, термохимии, локализации электронной плотности [63, 64].

Термодинамические свойства твердых неорганических соединений (температура перехода в проводящее электрический ток состояние –  $T_m$ , сверхпроводящее состояние –  $T_c$ , сегнетоэлектрическое состояние –  $T_s$  и т.п.) и распределение электронной плотности (одно- и двухэлектронная динамика, позиционные зарядовые волны, магнитные и спиновые волны и т.п.) тесно связаны как в моделях теоретической физики, так и в моделях теоретической неорганической химии.

В современной теоретической неорганической химии развиваются методы, которые позволяют рассматривать свойства кристаллов с переменной и динамической валентностью, с различными типами упорядочений заряда (как по связям, так и по атомным центрам) [65-67]. Сюда же примыкают проблемы о статическом и туннельном перемещении атомов или ионов в кристаллической решетке (движение протонов в молекулах гидрида [68] или сегнетоэлектриках [69] и т.п.).

Изучение электронной зонной структуры кристаллов обычно проводится в приложении локальной плотности (LDA) при использовании псевдопотенциалов для установления положения уровня Ферми и характера взаимодействия этого уровня с различными подсистемами кристалла (фотонными, магнитными, электронными). В сверхпроводниках такие взаимодействия приводят к различным типам механизмов рассеяния электронов проводимости [70-72], что и определяет в конечном счете температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Примером современных квантовомеханических расчетов свойств кристаллов могут служить работы [73-75]. В них присутствует и химический

аспект. Так, показано, что положение уровня Ферми в сверхпроводниках  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ ,  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  определяется наличием связей NiB. Сопоставление с кристаллами  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{LaPt}_2\text{BC}$  привело авторов к выводу об электрон-фононной природе сверхпроводимости в боркарбидах. Боркарбиды позволяют достичь температуры перехода 23 К при сохранении высокой термостабильности материала. Успехи на современном этапе развития теории твердого тела обусловлены высоким уровнем компьютерных программных технологий и постоянным совершенствованием методов расчета [76, 77]. Возникают направления прямого «компьютерного квантово-химического синтеза» новых материалов и даже систем на основе анализа «электронное строение–состав–структура–свойства–дисперсность» [13, 78, 79].

Представления об электронных парах малого радиуса (порядка параметров кристаллической решетки) указывают на возможность синтеза сверхпроводящих материалов с более высокими критическими характеристиками [80, 81], чем это следует из теории Бардина-Купера-Шриффера. Решение задач о делокализации электронных пар связано с изучением зарядово-упорядоченных состояний (ЗУС 1 и ЗУС 2) [80, 81]. Плодотворным подходом в описании локализации электронных пар оказался квазихимический способ представления диспропорционирования [65]. Такой подход при учете электронно-колебательного взаимодействия дает возможность оценить величину эффективного притяжения электронов по теплотам образования ионов переменной зарядности в узкозонных кристаллах. Полезны для изучения новых явлений и традиционные подходы [82]. Так, путем оценки валентных состояний атомов можно исследовать топологию зарядово-упорядоченных состояний [83].

Валентность атома остается ключевой концепцией в теоретической неорганической химии [14], и постоянно возобновляются попытки определения валентных состояний атомов из первых принципов [84, 85]. Для количественного описания геометрической валентной деформации атомов в молекуле разработана специальная математическая техника [86]. С помощью этой техники найдены радиусы по линии химической связи, например, в молекулах  $\text{B}_2$ , BC, BO и BF они равны 0.7951; 0.4684; 0.4109 и 0.4283 Å соответственно. Свободный атом бора имеет радиус 0.8397 Å. Очевидно, что значительная деформация атома происходит вследствие изменения эффективного заряда, который зависит от электроотрицательности атома или его потенциала ионизации и сродства к электрону [38, 41, 87]. В работах [45-48, 88, 89] вычислены электроотрицательности атомов в конкретных соединениях, что стало доступным благодаря прогрессу в решении уравнений Хартри-Фока-Дирака для атомов элементов до  $Z=120$  и метрологической возможности определения радиусов радиальной плотности для элементов до  $Z < 57$  [90, 91]. В этой связи отметим работы [92-94] по сопоставлению термодинамических характеристик соединений переход-

ных элементов и трансактинидов. Оценена энтальпия образования оксида элемента Hs ( $Z=108$ ) –  $\text{HsO}_4$  (газ) в  $-354$  кДж/моль и энергия связи  $\text{HsO}$  в  $539$  кДж. Кристаллический  $\text{HsO}_4$  по летучести оказался близок к  $\text{OsO}_4$ . Показано, что в растворе реализуется диамагнитный октаэдрический комплекс  $[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ , что соответствует химическим свойствам  $\text{OsO}_4$  и противоположно поведению  $\text{RuO}_4$ , последний образует парамагнитный тетраэдрический комплекс  $\text{RuO}_4^{2-}$ . Ион  $[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  должен вступать в реакции замещения с  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$  и другими с образованием ионов  $[\text{HsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]^{2-}$ . Теория указывает, что атом элемента Hs может реализовать валентность от 0 до 8 с предпочтением 0, 3, 4. Для  $\text{Hs}(d^4)$  в его четырехвалентном состоянии теория предсказывает необычно низкий магнитный момент вследствие большой величины спин-орбитальных констант. Имеет место проявление физического релятивизма в химических свойствах [92, 93]. Для трансактинидов расчетные результаты сильно зависят от принятых приближений и не дают однозначного ответа по энергетике основных атомных конфигураций. Квантовая механика атома – наиболее продвинутая глава в теоретической химии.

Важнейшим этапом в схеме теоретических термодинамических вычислений является использование структурных параметров. Современная база таких данных содержит высокоточные результаты для кристаллов и растворов (методы EXAFS и др.). Такое положение способствует конструированию полуэмпирических моделей на современной стадии развития теоретической неорганической химии. Можно констатировать создание моделей теоретической неорганической химии, которые имеют глубокие химические корни, возникшие в начале 1900-х годов. Эти модели дают возможность эффективно вычислить энергии атом-атомных взаимодействий в самых различных состояниях веществ.

Представленные в настоящей главе методы компьютерной термохимии весьма активно применяются для предсказательного моделирования комплексов, кластеров, сплавов, нанотрубок [13, 94]. Достигнуты определенные успехи в прогнозировании энергетики гидридов переходных металлов и необычных водородных связей ( $\text{H}_2$ -связей) [68].

Наблюдается становление в теоретической неорганической химии количественных моделей взаимосвязи делокализации электронной плотности с термодинамической стабильностью с привлечением данных, получаемых методом резонансной спектроскопии (ЯМР, ЯКР, ЭПР и др.). Это и реакционная способность кластеров, каталитических поверхностей с зарядовыми волнами на диэлектриках и сверхпроводниках. Сюда же относятся проблемы переменной валентности, спиновой динамики (спиновые полупроводники), ионной проводимости и т.п.

В столь ограниченной по объему главе мы смогли обрисовать лишь перспективы применения приближений, моделей и методов, которые претендуют на получение количественных результатов с химической точностью.

## Литература

1. *Ionova G.V., Guillaumont R., Ionov S.P., Madic C., Hudson M. J.* // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 275-277. P. 785.
2. *Ionova G. V., Ionov S.P., Rabbe C., Hill C., Madic C., Guillaumont R., Krupa J.C.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. V. 19. P. 391.
3. *Guillaumont R., S. Ionov S.P., C. Madic C., R. Guillaumont R., Hudson M. J., Drew M.G.B.* // Global 97. Conference on Future Nuclear Systems. 5-10 Oct. Yoochama. Japan.
4. *Сыркин Я.К.* // Успехи химии. 1959. Т. 28. С. 903.
5. *Coulson C.A.* Valence. 2nd ed. London and New York: Oxford Univ. Press, 1961.
6. *Ballhausen C.J.* Introduction to Ligand Field Theory. London: McGraw-Hill Book Comp. INC, 1962.
7. *Jorgensen C.K.* Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Oxford: Pergamon Press, 1962.
8. *Jorgensen C.K.* Modern Aspects of Ligand Fields Theory. Amsterdam; London: North-Holland, 1971.
9. *Woodvard R.B., Hoffman R.* // Angew. Chem. 1969. V. 81. S. 797.
10. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
11. *Olson G.B.* // Science. 2000. V. 288. P. 993.
12. *Губин С.П.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 529.
13. *Ивановский А.Л.* Квантовая химия в материаловедении. Екатеринбург: Уральское отд. РАН, 1999.
14. *Корольков Д.В.* Электронное строение и свойства соединений непременных элементов. СПб.: Химия, 1992.
15. *Берсукер И.Б., Полингер В.З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983.
16. *Ионов S.P., Ionova G.V.* // Theory of Valency in Progress / Eds. V.I. Kuznetsov, S.G. Semenov. М.: Mir Publishers. 1980. P. 179.
17. X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Eds. D.C. Koningsberger, R. Prins. N.Y.: Wiley, 1988.
18. *Hammett L.P.* // J. Amer. Chem. Soc., 1937. V. 59. P. 96.
19. *Каранетьяниц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М: Наука, 1965.
20. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Revision A.55. Pittsburg: Gaussian Inc. PA, 1998.
21. *Rosen A.* // Adv. Quantum Chem. 1997. V. 29. P. 1.
22. *Рамбиди Н.Г., Степанов Н.Ф., Дементьев А.И.* Квантовомеханические расчеты двухатомных молекул. Итоги науки. Т. 7. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1979.
23. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.

24. Computational Thermochemistry / Eds. K.K. Irikura, D.J. Frurip. Washington: Am. Chem. Soc. 1998.
25. *Martin J.M.L., de Oliveira G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 1843.
26. *Balasubranian K.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earthes / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin et al. North-Holland: Elsevier Science BV, 1994. V. 18. P. 30.
27. *Чехлов А.Н., Ионо́в С.П.* // Коорд. химия. 1981. Т. 7. С. 34.
28. *Чехлов А.Н., Ионо́в С.П.* // Коорд. химия. 1985. Т. 11. С. 19.
29. *Schreckenbach G., Hay P. J., Martin R.L.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 4442.
30. *Boehme C., Wipff G.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 5734.
31. *Malti G.L., Styszynski J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 4448.
32. *Pauling L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 765.
33. *Zachariasen W.H.* // Acta Cryst. 1954. V. 7. P. 795.
34. *Brown I.D., Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1973. A29. P. 266.
35. *Brown I.D.* // Acta Cryst. 1992. B48. P. 553.
36. *Johnston H.S., Parr C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2544.
37. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И. и др.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
38. *Ионо́в С.П., Орловский В.П.* // Докл. АН СССР. 1992. Т. 327. С. 521.
39. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. С. 883.
40. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23. С. 342.
41. Structure and Bonding. Electronegativity / Eds. K.D. Sen, C.K. Jorgensen. Berlin: Springer-Verlag, 1987. V. 66. P. 195.
42. *Kapustinsky A.F.* // Z. physik. chem. 1933. B. 22. S. 257.
43. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т., Севастьянов Д.В.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. С. 738.
44. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т., Алиханян А.С.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. С. 9.
45. *Ионо́в С.П., Орловский В.П.* // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 491.
46. *Ионо́в С.П., Малкерова И.П., Алиханян А.С.* // Ж. неорган. химии. 1995. Т. 40. С. 2030.
47. *Ionov S.P.* // Abstracts 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. St. Malo. France. 1996. V. 1. P. 19.
48. *Ионо́в С.П., Жове Ж., Александров И.А.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. С. 16.
49. *Ионо́в С.П., Орловский В.П., Белявская Т.В.* // Ж. неорган. химии. 1998. Т. 43. С. 303.
50. *Ionov S.P.* // Abstracts 21 Rare Earth Research Conf. 1996. Duluth. Minnesota. USA. P. 151.
51. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 2000. Т. 26. С. 348.
52. *Ионо́в С.П., Кузнецов Н.Т., Алиханян А.С.* // Коорд. химия. 2000. Т. 26. С. 412.

53. *Ionova G.V., Ionov S.P., Madic Ch. et al. // Abst. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Global-97. Iokohama, Japan, 1997. P. 243.*
54. *Ionova G., Guillaumont R., Ionov S. et al. // J. Alloys Compounds. Japan. 1997. V. 275-277. P. 785.*
55. *Ионов С.П., Орловский В.П., Алиханян А.С. // Ж. неорган. химии. 1993. Т. 38. С. 772.*
56. *Ионов С.П., Севастьянов Д.В. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 2061.*
57. *Ионов С.П. // Докл. АН СССР. 1994. Т. 334. С. 458.*
58. *Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: МГУ, 1989.*
59. *Hay V.P. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 2876.*
60. *Hay V.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887.*
61. *Structure Correlation / Eds. H.V. Burgi, J.D. Dunitz. N.Y.; Tokyo: VCH, 1994. V. 2. P. 410.*
62. *Ионов С.П., Кузнецов Н.Т., Севастьянов Д.В. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. С. 670.*
63. *Coppens P. // J. Acta Cryst. 1998. V. A24. P. 779.*
64. *Ionov S.P., Lubimov V.S., Ionova G.V. // Appl. Spectrosc. Reviews. 1976. V. 12. P. 213.*
65. *Ионов С.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 310.*
66. *Ionov S.P., Lubimov V.S. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 199. P. 365.*
67. *Ionov S.P., Ionova G.V., Manakova L.A. et al. // Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 1981. V. 45. P. 589.*
68. *Ионов С.П., Кузнецов Н.Т. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. С. 243.*
69. *Ионов С.П., ИONOVA Г.В. // Ж. физ. химии. 1972. Т. 66. С. 845.*
70. *Минеев В.П., Самохин К.В. Введение в теорию необычной сверхпроводимости. М.: МФТИ, 1998.*
71. *Lubimov V.S., Ionov S.P. // J. Chem. Phys. 1991. V. 8. P. 2374.*
72. *Ионов С.П., Орловский В.П., Муравьев Э.Н. и др. // Ж. неорг. химии. 1996. Т. 41. С. 1416.*
73. *Mattheiss L. // Phys. Rev. 1994. B49. P.13279.*
74. *Pickett W.E., Singh D.J. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3702.*
75. *Singh D.J., Pickett W.E. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 8668.*
76. *Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Киев: Наукова думка. 1985.*
77. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука. 1984.*
78. *Olson G.B. // Science. 2000. V. 288. P. 993.*
79. *Weiss D. // Physics World. 2000. March. P. 23.*
80. *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors./ Eds. C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt, Sander van Smaalen. N.Y.: Plenum Press, 1996.*

81. *Ионова Г.В., Ионов С.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. С. 1297.
82. *Третьяков Ю.Д.* // Ж. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1989. Т. 34. С. 436.
83. *Ионов С.П.* // Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2385.
84. *Eliav E., Kaldor U., Ishikawa Y., Pyykko P.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 5350.
85. *Strange P., Svane A., Temmerman W. et al.* // Nature. 1999. V. 399. P. 756.
86. *Bader R.F.W.* // Atoms in molecules a quantum Theory. Intern. Series in Chemistry. Oxford. Univ. 1990. N 22. P. 438.
87. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии. М.: Стандарт. 1986.
88. *Ионов С.П.* // Докл. АН СССР. 1994. Т. 334. С. 332.
89. *Ионов С.П., Домрачев Г.А.* // Докл. АН СССР. 1992. Т. 326. С. 131.
90. *Fricke B., Johnson E., Rivera G.M.* // Radiochimica Acta. 1993. V. 62. P. 17.
91. *Bobb J.F.* // АРСТР Bulletin. 1999. April. P.16.
92. *Спицын В.И., Ионова Г.В., Киселева А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 777.
93. *Спицын В.И., Ионова Г.В., Киселева А.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. С. 1407.
94. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus D., Eklud P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Acad. Press. 1996.
95. *Ионова Г., Сураева Н., Герасимова Г. et al.* // Radiochemistry. 1995. V. 37. P. 282.
96. *Ионова Г.В., Сураева Н.И., Герасимова Г.А. и др.* // Ж. неорг. химии. 1996. Т. 41. С. 1190.

# ГЛАВА 13. ЛАНТАНИДНЫЕ МОНООКСИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

## Введение

Кислородсодержащие соединения – оксиды и кластеры – широко применяются в нанохимии. Ещё в ранней литературе [1] были оценены высокие потенциальные возможности оксида  $\text{EuO}$  для использования в электронных компьютерах. На основе оксидов s-, p-, d-, f-элементов конструируются разнообразные наносистемы [2]. Так, японская фирма “Хитачи” изготовила сверхтонкие плёнки (рис. 13.1) на основе оксидов кобальта в виде плоских сот диаметром 13 нм, разделённых перегородками толщиной 1 нм. Такие плёнки рассматриваются как особый вид стёкол [3].

В перспективе эти стёкла предполагают использовать для создания новых высокоэффективных устройств для хранения и передачи цифровой информации. На основе оксидов цинка и олова синтезированы нанонити, нанотрубки, наноремешки, обладающие рядом интригующих свойств – вы-

В стекле формируются нанокристаллические образования, позволяющие изменять коэффициент преломления среды в широких пределах

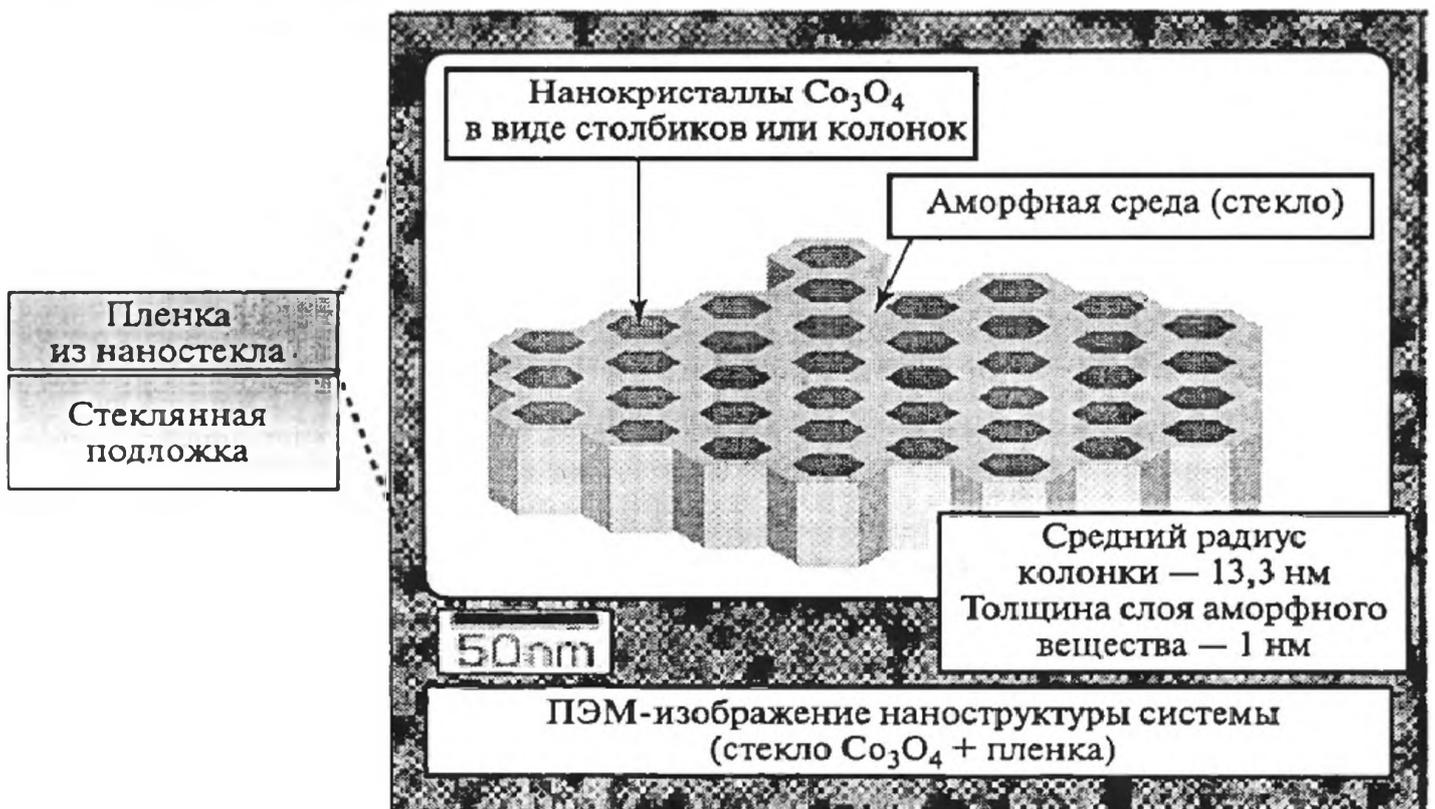


Рис. 13.1. Материалы для запоминающих устройств: форма, размеры, радиусы нанокристаллических плёнок  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

сокой электропроводностью, способностью изменять сопротивление под действием инфракрасного излучения. Они могут служить также и оптическими волноводами [3, 4].

Изучаются и используются полупроводниковые наностержни на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  [5]. Они перспективны при конструировании переключателей, лазеров, фотодетекторов, преобразователей частот, волноводов, а также солнечных элементов. Разнообразные наночастицы и нанокластеры синтезируются на основе  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{MnO}_2$  [6]. Здесь концентрируется внимание на оксидах лантанидов.

Уникальный по своему охвату обзор Хайре и Эйринга [7] в области оксидов лантанидов и актинидов лежит в основе выполненного нами теоретического анализа и расчёта нанохимических свойств оксидов и перспектив их применения в нанотехнологии. В [7] отмечается, в частности, что ещё в 1979 г. были получены наноплёнки оксидов лантанидов [1] путём окисления напылённых металлических плёнок при определённой температуре и давлении кислорода. Были синтезированы также бинарные и тройные коллоидные частицы оксидов лантанидов разнообразных морфологий [8, 9].

Тем не менее, по сравнению с большим числом s-, p- и d-элементов в Периодической системе и соответственно их оксидов, наноксиды лантанидов изучались в значительно меньшей степени, а наноксиды актинидов и вовсе не изучались. Здесь мы делаем попытку хотя бы частично восполнить этот пробел и тем самым инициировать экспериментальные исследования в области нанохимии оксидов лантанидов и актинидов. Начало наших исследований было положено в [10]. Основное внимание в этой главе сосредоточено на расчёте энергии связей Ln-O в оксидах LnO. Использовалась методика расчёта энергии связей в рамках модели Ионова-Кузнецова, описанная в гл. 12.

### *13.1. Свойства лантанидных монооксидов и их наносистем*

При образовании НЧ в зависимости от размерных эффектов изменяются их свойства, в частности, расстояние между атомами и, следовательно, энергия связи, температура плавления, электронное сродство и т.д. В обширной литературе по нанохимии изучаются как неструктурированные металлические НЧ, так и структурированные наносистемы – нанокластеры и нанокристаллы, которые рассматриваются как наноструктуры и объединяются в один класс. Такие наноструктуры могут иметь разную форму. Например, упомянутые выше нанокристаллические плёнки на основе оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученные фирмой Хитачи [2], не только имеют необычную форму в виде столбиков или колонок, но и изменяют свои свойства при лазерном облучении (рис. 13.2).

В химии лантанидов синтезированы монооксиды LnO в газовой фазе и кристаллическом состоянии. Для газовой фазы были измерены энтальпии

## Энтальпии образования и диссоциации оксидов LnO

	LaO	CeO	PrO	NdO	SmO	EuO	Gd
$^{\circ}D_o$	794.9	789	748.6	707	569	463.2	711.1
$-\Delta H^0$	$121 \pm 10$	$117 \pm 21$	$134 \pm 13$	$126 \pm 13$	$117 \pm 13$	$46 \pm 13$	$67 \pm 13$
	TbO	DyO	HoO	ErO	TmO	YbO	LuO
$^{\circ}D_o$	704.4	603	616.6	607.9	558.8	355	693
$-\Delta H^0$	$54 \pm 21$	$75 \pm 21$	$54 \pm 13$	$38 \pm 13$	$31 \pm 21$	$-2 \pm 21$	$-8 \pm 13$

образования  $\Delta H^0$  и диссоциации  $^{\circ}D_o$  (табл. 13.1, кДж/моль) [7]. Методы синтеза и структурные свойства приведены в обзорной статье [7].

Моноксиды были синтезированы Легером при высоком давлении в смеси металла и полторных оксидов  $Ln_2O_3$  [11]. Отмечается, что моноксиды вплоть до NdO обладают металлическими свойствами, имеют жёлто-зелёный цвет, а лантаниды в них трёхвалентны. Валентность Sm в моноксиде близка к трём. Монокристаллы EuO были выращены в расплаве  $Eu + Eu_2O_3$  [7]. Установлено, что EuO и YbO являются полупроводниками, а Eu и Yb в оксидах двухвалентны.

Измерены параметры решёток моноксидов (табл.13.2). Они относятся к структурному типу NaCl. Церий обладает специфическими свойствами. Так, в оксиде CeO под давлением наблюдалось уменьшение объёма [12]. Эффект был интерпретирован как электронная нестабильность и в [13] объяснён изменением валентности церия от 3 к 3.36 под давлением.

Отмечалось, что оксид EuO имеет красный цвет [7]. Удивительно, что два оксида LaO и EuO имеют одинаковые параметры решёток, что нелегко объяснить. По-видимому, это компенсационный эффект, основанный

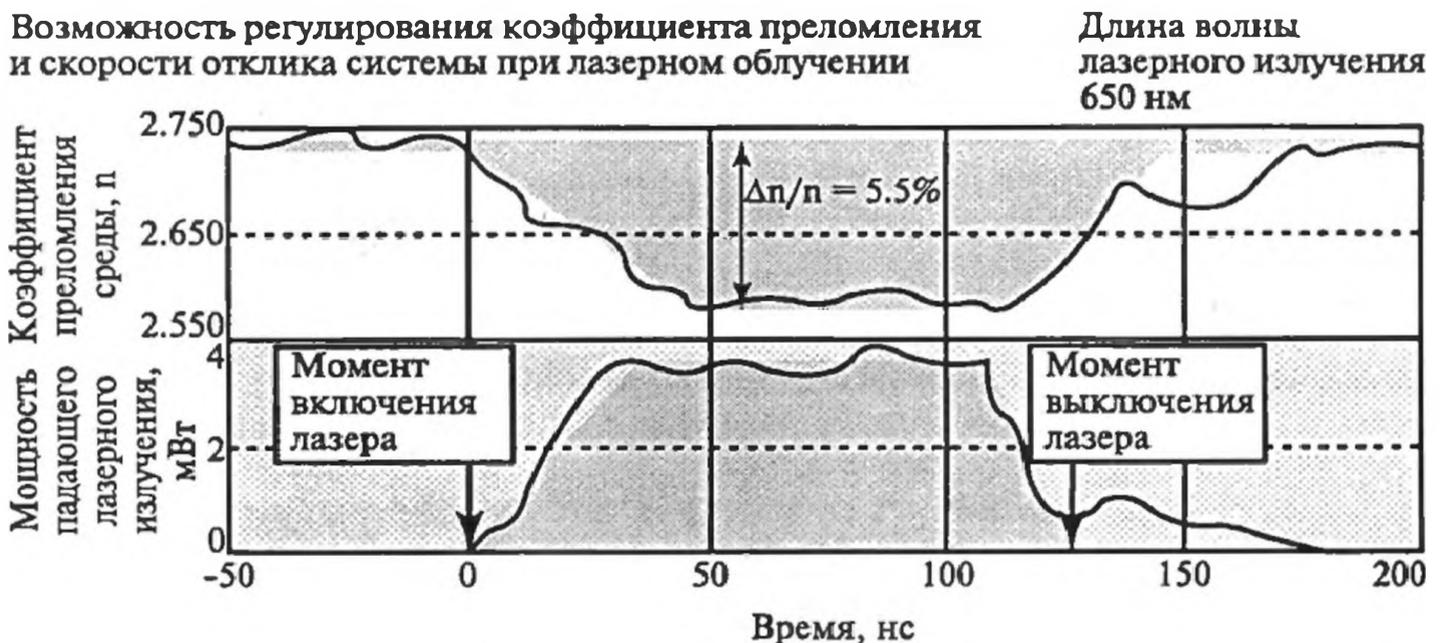


Рис. 13.2. Коэффициент преломления и скорость отклика системы при лазерном облучении.

*Измеренные параметры решёток и неопределённость измерения (A)  
монооксидов лантанидов [7]*

LaO [11]	CeO [11]	PrO [11]	NdO [11]	SmO [11]	EuO [14]	YbO [15]
5.144	5.089	5.031	4.994	4.943	5.1439	4.87
0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0018	

на разных свойствах атомов La и Eu: большой ионный радиус La в LaO и его выраженная тенденция к образованию степени окисления La(III), а не La(II); но тенденция Eu к образованию степени окисления Eu(II) вследствие стабильной наполовину заполненной  $4f^7$  оболочки. Такая тенденция соответствует увеличению ионного радиуса.

Согласно экспериментальным данным [7], в монооксидах лантанидов первой половины серии параметры решёток и, следовательно, расстояния  $R(\text{Ln-O})$  монотонно уменьшаются при переходе от LaO к SmO, резко уменьшаются при переходе к EuO, но, напротив, резко увеличиваются для GdO.

Поскольку эти закономерности будут проявляться и в свойствах наносистем, здесь на основе электронной структуры ионов  $\text{Ln}^{2+}$ , изученных в атомной спектроскопии, даётся квантово-химическая интерпретация тенденции изменения энергий связи  $E(\text{LnO})$  в монооксидах вдоль лантанидной серии [16]. Структурные свойства, и прежде всего, расстояния  $R(\text{Ln-O})$  определяют энергии связей  $D(\text{Ln-O})$  и тем самым изменение стабильности наносистем вдоль серии.

### *13.2. Энергии связей Ln-O в монооксидных наносистемах*

Тонкие плёнки оксидов лантанидов получают окислением обезвоженных или металлизированных плёнок  $\text{LnO}$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [7]. Поскольку ещё в ранней литературе был проявлен интерес к синтезу тонких плёнок на основе оксидов лантанидов, и в частности, монооксидов, в наше время эти экспериментальные исследования по оксидам [17-22] могут служить основой для их расширения в область нанохимии, а также изучения свойств плёночных наносистем для использования в нанотехнологии. Известно, что тонкоплёночные материалы пользуются большим спросом в промышленности [1-7]. Их сопротивляемость и устойчивость к износу зависит от многих факторов и прежде всего от стабильности оксидов и энергии связей Ln-O.

Расчёты  $E(\text{LnO})$  вдоль лантанидной серии выполнены в рамках модели, описанной выше [23], с использованием некоторых ранних результатов, приведённых в [18]. Энергия  $E(\text{LnO})$  уменьшается при переходе от LaO к EuO; резко увеличивается для GdO; затем уменьшается при переходе к TbO; примерно одинакова для DyO, HoO и ErO; резко уменьшается при

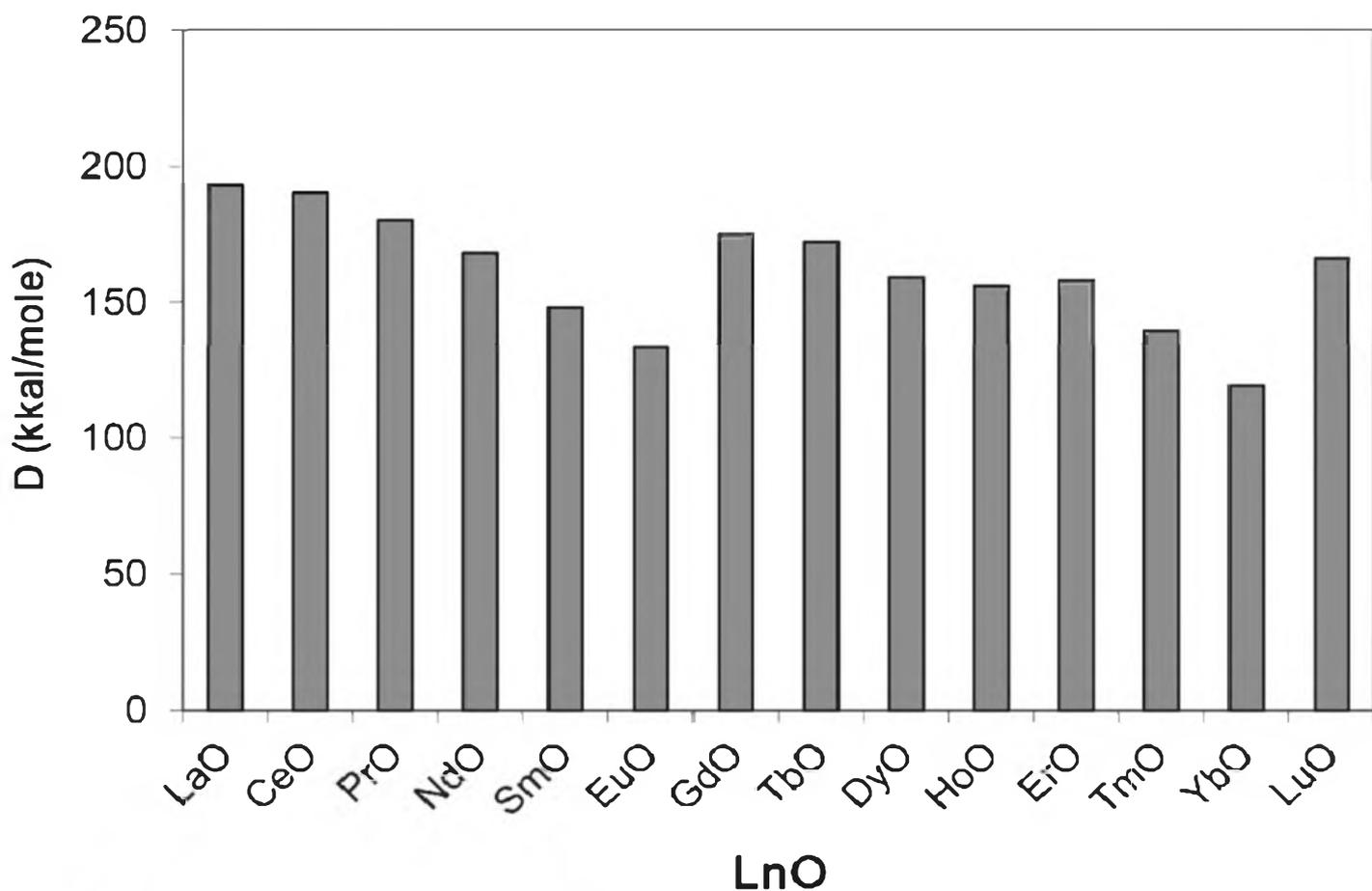


Рис. 13.3. Энергии связей  $E(\text{LnO})$  в монооксидах лантанидной серии

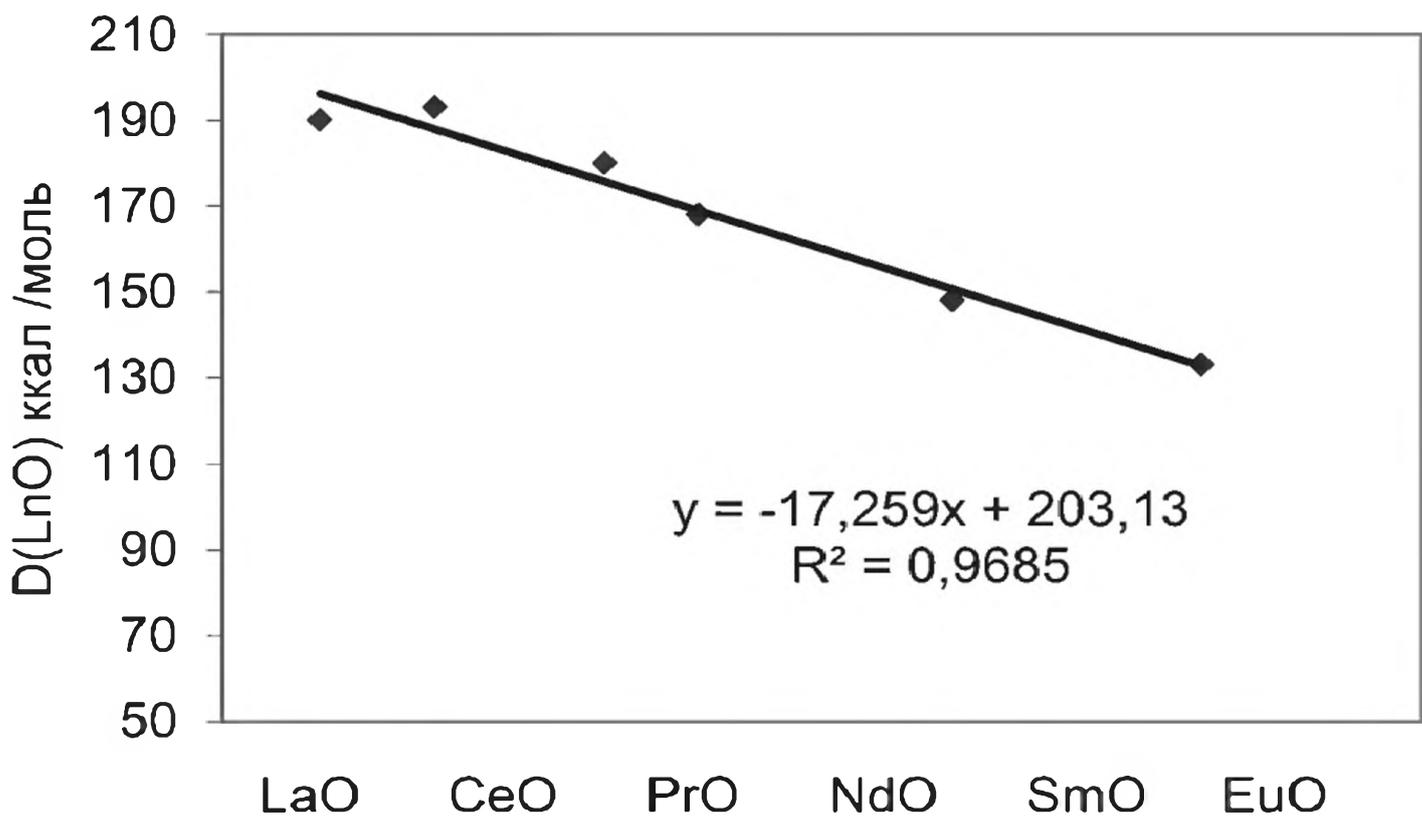


Рис. 13.4. Энергии связей  $E(\text{LnO})$  в монооксидах первой половины лантанидной серии в зависимости от нижней энергии возбуждения ионов  $\text{Ln}^{2+}$

Таблица 13.3.

Нижайшие энергии возбуждения в ионах  $Ln^{2+} = La^{2+} \div Eu^{2+}$  [16]

La <sup>2+</sup>	$5d^1(^2D_{3/2}) \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$	0.884 эВ
Ce <sup>2+</sup>	$4f^2(^3H_4) \rightarrow 4f^15d(^1G_4)$	0.406 эВ
Pr <sup>2+</sup>	$4f^3(^4I_9/2) \rightarrow 4f^25d(^2H_{9/2})$	1.592±0.124эВ
Nd <sup>2+</sup>	$4f^4(^3I_4) \rightarrow 4f^35d(^6L_0)$	1.983 эВ
Sm <sup>2+</sup>	$4f^6(^7F_0) \rightarrow 4f^55d(^7K_4)$	3.04 эВ
Eu <sup>2+</sup>	$4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(^8H_{5/2})$	4.077 эВ

переходе к TmO и YbO и резко увеличивается для LuO, сравниваясь приблизительно с величиной E(NdO). Таким образом, наблюдается сложная зависимость энергии связей E(LnO) от порядкового номера лантанида. Такая тенденция в изменении E(LnO) вдоль серии (рис. 13.3) определяется многими факторами, и прежде всего, электронным строением ионов  $Ln^{2+}$ , которое будет здесь рассмотрено.

Отметим следующие закономерности в изменении E(LnO) вдоль первой и второй половин лантанидной серии.

- Здесь установлено, что энергии возбуждения  $\Delta E$  из электронной конфигурации основного состояния ионов  $Ln^{2+}$  первой половины лантанидной серии в нижайшие состояния связаны линейной зависимостью с энергиями связи D(LnO) в монооксидах от LaO до EuO (рис. 13.4).

Из приведённых данных в табл. 13.3 следует, что затраты на энергию возбуждения соответствуют уменьшению энергии связи.

- При переходе от  $Eu^{2+}$  к  $Gd^{2+}$  наблюдается резкий скачок в энергии связей. Дело в том, что электронная конфигурация  $Gd^{2+}(4f^75d)$  отличается наличием наполовину заполненной  $4f^7$  оболочки и небольшой энергией возбуждения  $5d$ -электрона на  $4f$  атомную орбиту

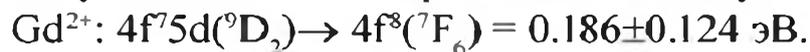


Таблица 13.4.

Нижайшие энергии возбуждения в ионах  $Ln^{2+} = Tb^{2+} \div Lu^{2+}$  [23]

Tb	$4f^9(^6H_{15/2}) \rightarrow 4f^85d(^8G_{13/2})$	1.178±0.124 эВ
Dy	$4f^{10}(^5I_8) \rightarrow 4f^95d(^7H_8)$	2.169 эВ
Ho	$4f^{11}(^4H_{15/2}) \rightarrow 4f^{10}5d(^6I_{17/2})$	2.438 эВ
Er	$4f^{12}(^3H_6) \rightarrow 4f^{11}5d(^5K_6)$	2.132±0.124 эВ
Tm	$4f^{13}(^2S_{1/2}) \rightarrow 4f^{12}5d(^4I_{9/2})$	2.838 эВ
Yb	$4f^{14}(^7F_{7/2}) \rightarrow 4f^{13}5d(^3P_{5/2})$	4.126 эВ
Lu	$4f^{14}6s(^2S_{1/2}) \rightarrow 4f^{14}6p(^2P_{1/2})$	4.76 эВ

Евоэб  
эВ

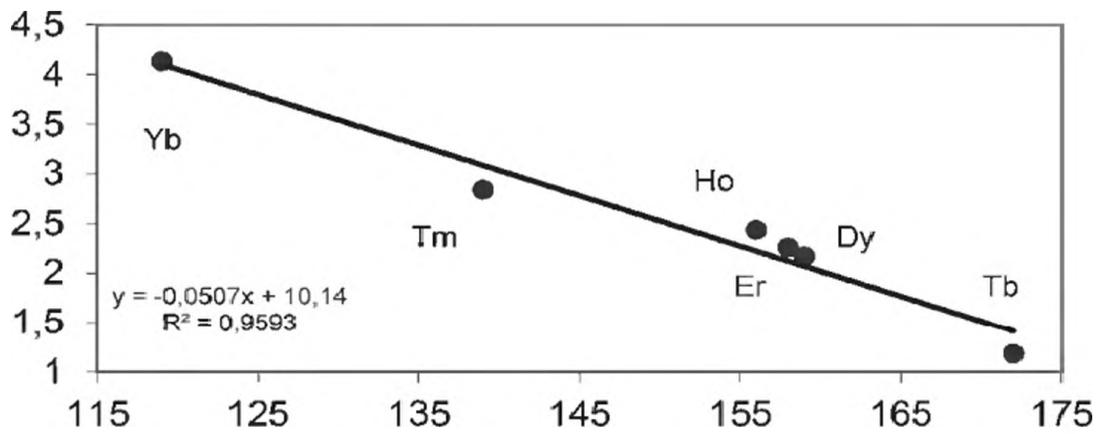


Рис. 13.5. Энергия связи  $E(\text{LnO})$  в монооксидах второй половины лантанидной серии от Tb до Yb в зависимости от низжайшей энергии возбуждения ионов  $\text{Ln}^{2+}$

Небольшая энергия возбуждения в  $\text{Gd}^{2+}$  соответствует большой энергии связи Gd-O в монооксиде.

- В монооксидах лантанидов второй половины серии (табл. 13.4) также наблюдается линейная зависимость между низшими энергиями возбуждения ионов  $\text{Ln}^{2+}$  от  $\text{Tb}^{2+}$  до  $\text{Lu}^{2+}$  и соответствующими энергиями связей  $D(\text{LnO})$  (рис. 13.5).

Наночастицы подразделяют на одномерные 1D, двумерные 2D и трёхмерные 3D в зависимости от линейных размеров [24, 25]. Установлено, что оксиды  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$  и др. могут иметь разнообразные морфологические модификации на основе трансформации  $1\text{D} \rightarrow$

Таблица 13.5.

Изменение объёмных, поверхностных и средних параметров решётки (A) в монооксиде LaO в зависимости от числа атомов N

N	Об.	N	Об.	Пов.	Ср.	N	Об.	Пов.	Ср.
		13	4.949	5.076	5.0125	25	4.959	5.439	5.199
2	5.144	14	4.958	5.115	5.037	26	4.882	5.478	5.180
3	5.14	15	4.960	5.076	5.018	27	4.905	5.426	5.166
4	5.148	16	4.958	4.945	4.915	28	4.913	5.550	5.322
5	5.144	17	4.919	4.965	4.942	29	4.874	5.661	5.268
6	5.144	18	5.059	5.106	5.082	30	4.882	5.713	5.298
7	5.110	19	4.944	5.167	5.056	31	4.897	5.621	5.259
8	5.087	20	4.944	5.128	5.035	32	4.905	5.641	5.273
9	5.074	21	4.944	5.115	5.030	33	4.982	5.805	5.394
10	5.055	22	4.998	5.141	5.0695	34	4.905	5.98	5.443
11	4.995	23	4.913	5.291	5.102	35	4.905	5.900	5.402
12	4.972	24	4.913	5.400	5.157				

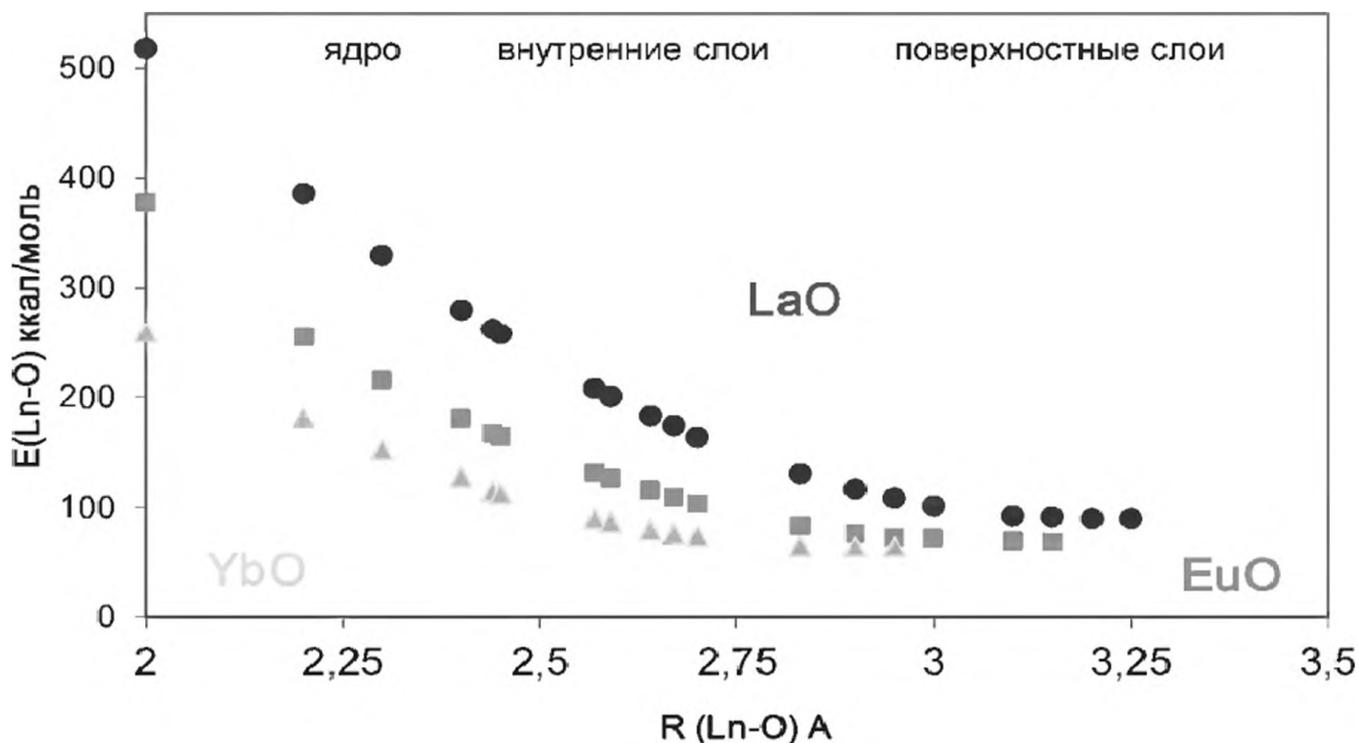


Рис. 13.6. Зависимость энергии связи  $\text{La-O}$ ,  $\text{Eu-O}$ ,  $\text{Yb-O}$  в оксидных наносистемах от расстояния  $\text{La-O}$ .

2D  $\rightarrow$  3D [26]. По-видимому, такая морфология характерна и для оксидов лантанидов. Тем самым, оксидные плёнки могут рассматриваться как основа для конструирования разнообразных наносистем: наноплёнок, нанорешеток, наностержней, нанонитей и т.д. [1].

При таких геометрических модификациях изменяются расстояния ион металла - кислород, энергия связи  $\text{Ln-O}$  и, следовательно, стабильность наносистем. В табл. 13.5 приводятся объёмные, поверхностные и средние расстояния  $\text{La-O}$  как пример их структурной модификации расстояний.

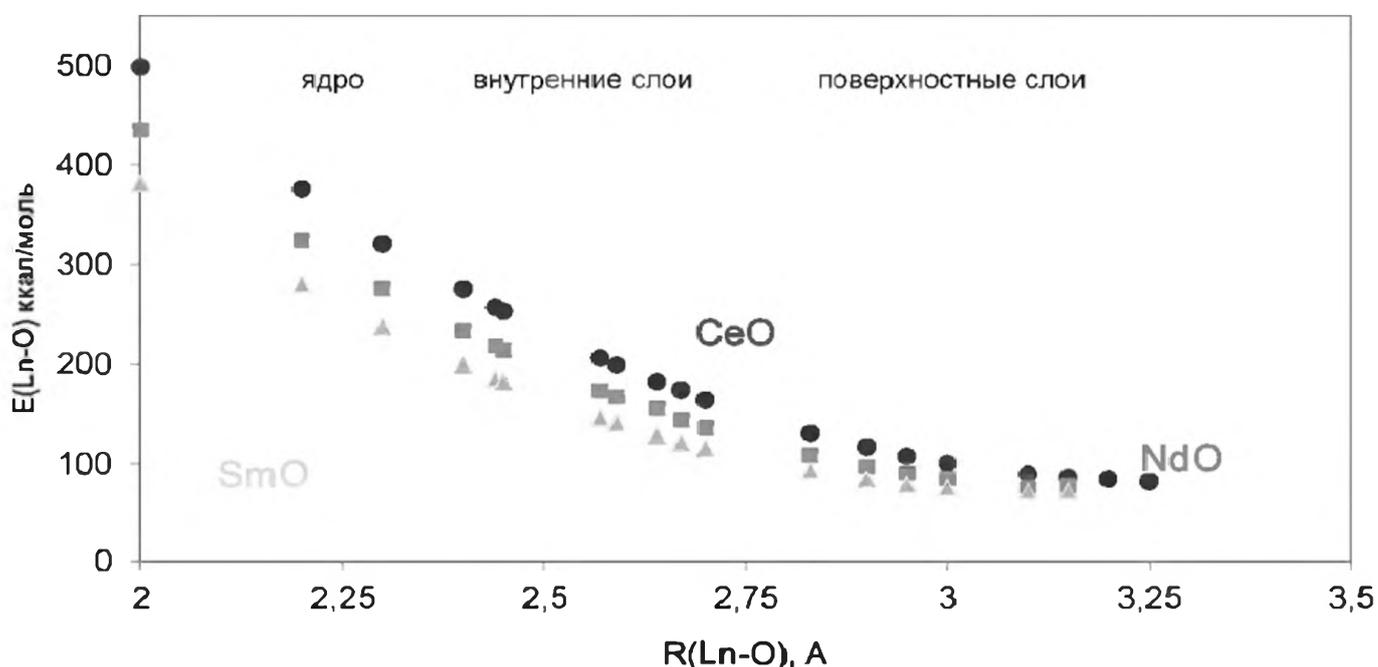


Рис. 13.7. Зависимость энергии связи  $\text{Ce-O}$ ,  $\text{Nd-O}$ ,  $\text{Sm-O}$  в оксидных наносистемах от расстояния  $\text{La-O}$ .

Здесь рассматриваются неструктурированные НЧ монооксидов, которые анализируются в рамках модели плотной упаковки:

ядро → промежуточные слои → поверхность (рис. 13.6-13.7).

На рис. 13.6 сопоставлены свойства оксидных НЧ лантана, европия и иттербия. В рамках такой модели предполагается, что расстояния Ln-O увеличиваются при переходе от внутренних слоев (ядро) к промежуточным и поверхностным слоям. Соответственно энергия связи Ln-O увеличивается при переходе от внешних слоёв к ядру. Этот график отражает наибольшие энергии связей в НЧ на основе LaO, наименьшие – на основе YbO и промежуточные для EuO.

Энергии связей La-O, Yb-O, Eu-O отличаются существенно во внутренних слоях наносистем, а затем эта разница уменьшается при переходе к поверхностным слоям. В энергиях связей для Ce-O, Nd-O, Sm-O, сопоставленных на рис. 13.7, разница в зависимости от расстояния меньше.

Из этого анализа можно заключить, что ряд факторов – валентность лантанида в оксидах, электронная структура иона, межатомные расстояния Ln-O, сродство лантанида к электрону, проводимость – определяют свойства оксидных наносистем.

### 13.3. Структурированные наносистемы монооксидов лантанидов

Монооксиды лантанидов структурируются в решётке NaCl. Изменение длины связи Ln-O в кластерах в зависимости от числа атомов  $N(\text{Ln}+\text{O})$  приводится на рис. 13.8.

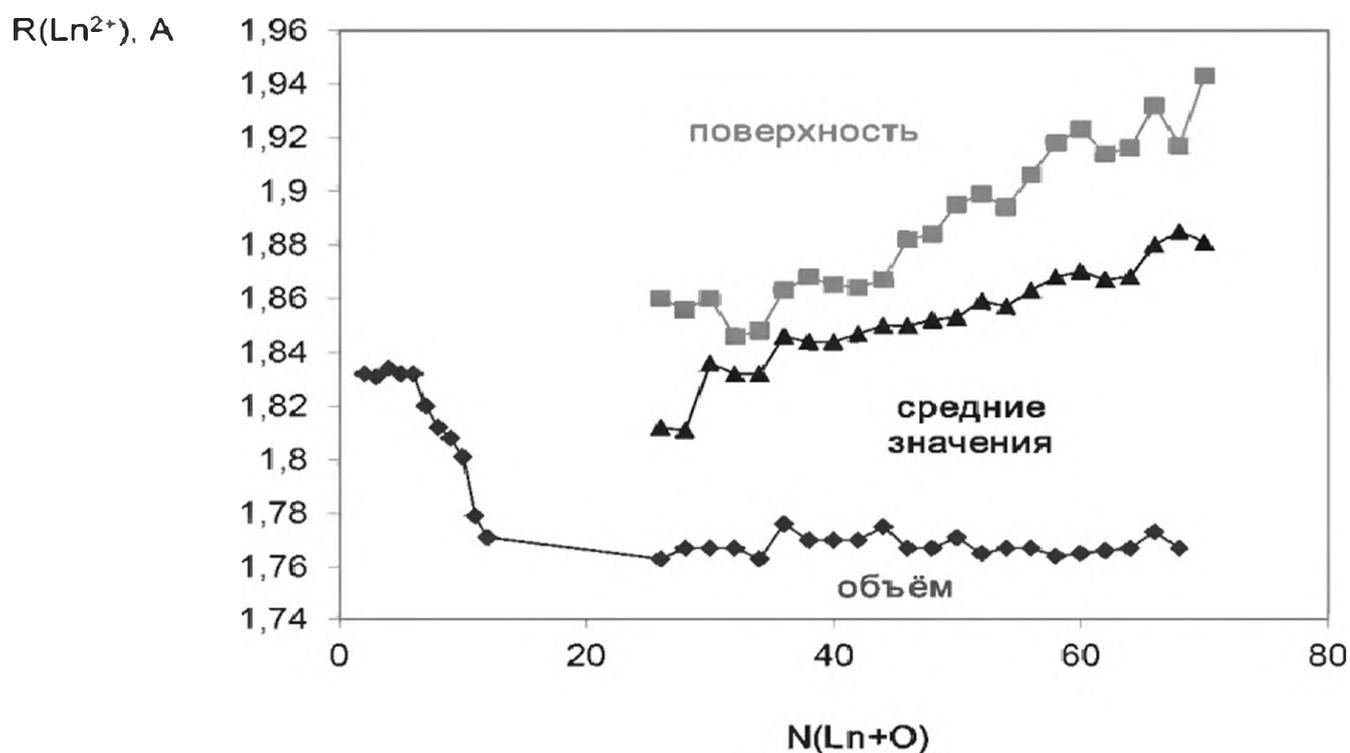


Рис. 13.8. Длины связей Ln-O в объёме, на поверхности и их средние значения в зависимости от размера кластеров и числа атомов  $N(\text{Ln}+\text{O})$ .

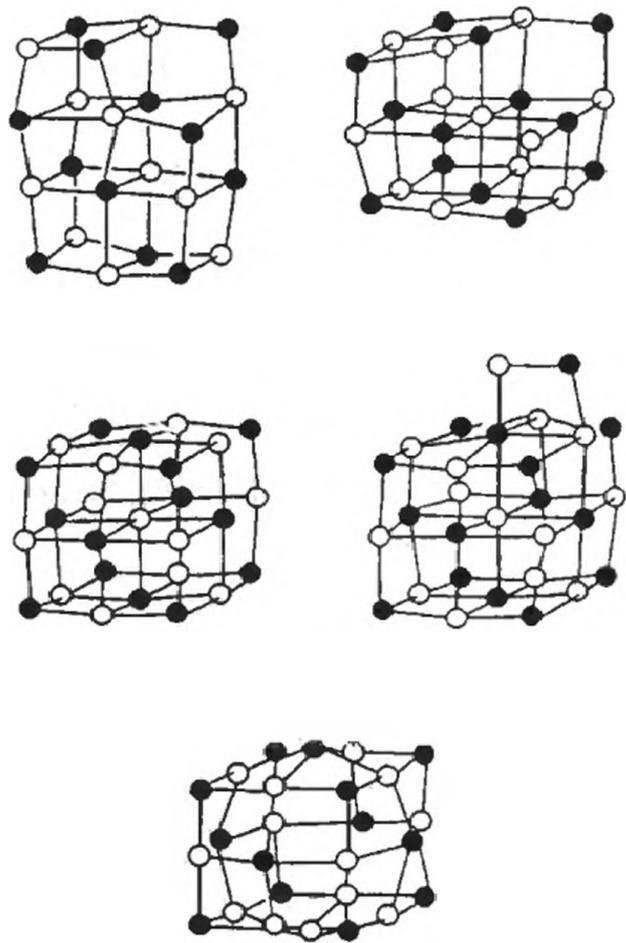


Рис. 13.9. Кластеры  $\text{Ln}_{12}\text{O}_{11}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{13}\text{O}_{12}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{14}\text{O}_{13}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{15}\text{O}_{14}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{16}\text{O}_{15}^{4+}$ .

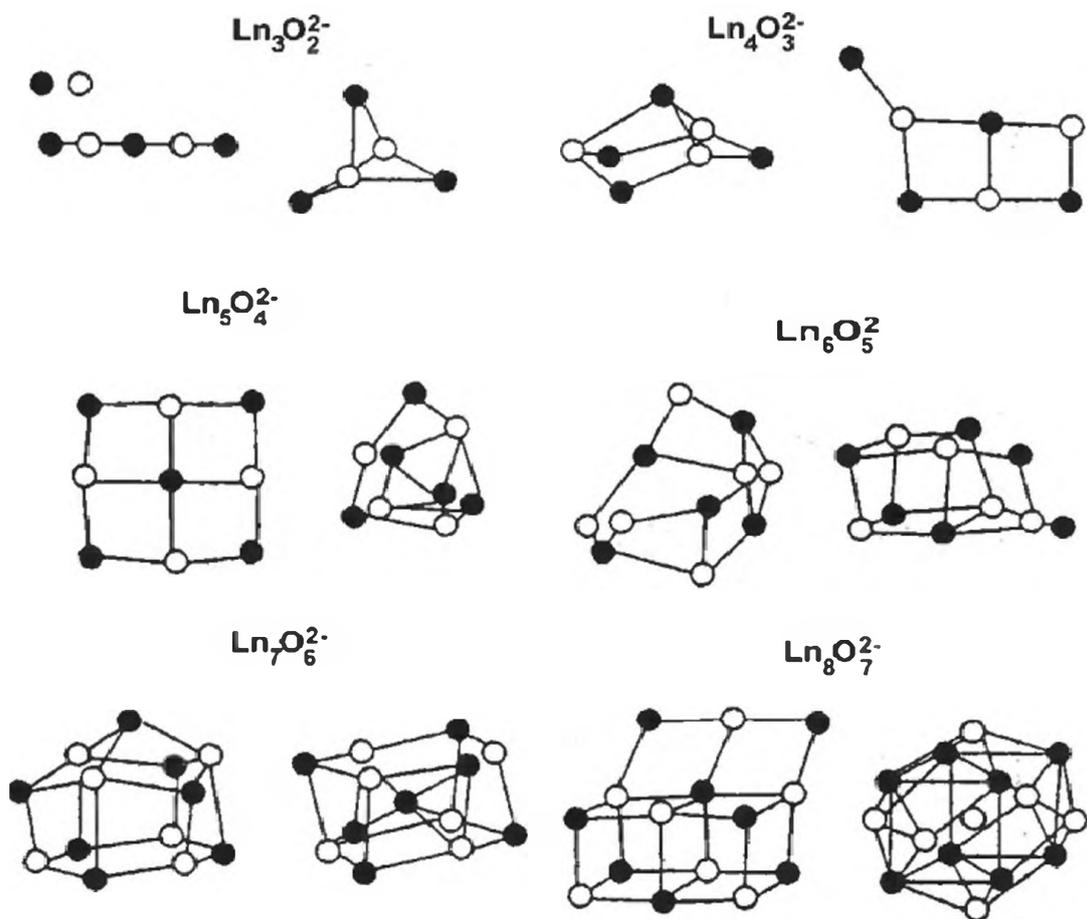


Рис. 13.10. Кластерные системы оксидов лантанидов небольшого размера

Установлено, что длины связей на поверхности кластеров больше, чем в объёме вследствие поверхностной релаксации – ослабления связей [27-29]. Длины связей в кластерных структурированных кристаллах разделяют на объёмные, поверхностные и усреднённые. Внутренние объёмные кластеры более плотно упакованы по сравнению с поверхностными. Считается, что объёмные кластеры находятся под давлением [28]. В случае оксидов LnO более плотная упаковка соответствует уменьшению длин связей R(Ln-O) в объёме и увеличению на поверхности. Динамика формирования НЧ типа NaCl была рассмотрена в [30] и может быть применена для LnO. На рис. 13.9 показаны кластеры  $\text{Ln}_{12}\text{O}_{11}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{13}\text{O}_{12}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{14}\text{O}_{13}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{15}\text{O}_{14}^{2+}$ ,  $\text{Ln}_{14}\text{O}_{12}^{4+}$ . После образования кластеров малого размера (рис. 13.10) постепенно с увеличением размера кластеров их структуры становятся более симметричными. С дальнейшим увеличением числа молекул LnO они структурируются в высокосимметричную решётку.

## Литература

1. *Wachter P.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: North-Holland, 1979. V. P. 507.
2. *Кобаяши Н.* Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2005.
3. *Gao P.X., Ding Y., Mai W., Hughes W. L., Lao C. S., Wang Z. L.* // Science. 2005. V. 309. P. 1700.
4. *Kong X. Y., Ding Y., Yang R., Wang Z. L.* // Science. 2004. V. 303. P. 1348.
5. *Kim H. M., Kang T. W., Chung K. S., Hong J. P., Choi W. B.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 491.
6. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. / Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
7. *Haire R.G., Eyring L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. / Eds. K. A. Gschneidner et al. Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 428.
8. *Matijevic E., Hsu W.P.* // J. Colloid Interf. Sci. 1987. V. 118. P. 506.
9. *Kang Z. C., Li T.Z., Eyring L.* // J. Alloys Compounds. 1992. V. 181. P. 477.
10. *Цивадзе А. Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. С. 115.
11. *Leger J. M., Yacoubi N., Loriers J.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. P. 261.
12. *Vedel I., Redon A. M., Leger J. M.* // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 3549.
13. *De S. K., Chatterjee S.* // J. Phys. Condens. Matter. 1974. V. 1. P. 1169.
14. *Fishel N.A., Haschke J. M., Eick H.A.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 413.
15. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101.
16. *Brewer L.* // Science. 1968. V. 151. P. 116.
17. *Eyring L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K. A. Gshneidner, L. Eyring. Amstredam: North-Holland, 1979. V. 3. P. 337.

18. Handbook of Chemistry and Physics. 63<sup>rd</sup> Edition. CRC Press. 1982-1983.
19. *Eyring L.* // Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds / Eds. G. Meyer, L.R. Morss. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. P. 187
20. *Schweda E., Bevan D.J.M., Eyring L.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. P. 109.
21. *Schweda E.* // Diffusionless Phase Transition and Related Structures in Oxides / Ed. C. Boulesteix. Zurich: Trans Tech. Publications, 1992. P. 187.
22. *Morss L. R.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. / Eds. Gshneidner K. A. et al. Elsevier Science, 1994. V. 18. P. 239.
23. *Ионов С.П., Кузнецов Н.Т.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. 24. С. 5.
24. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
25. *Рамбиди Н.Г.* Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. М.: Физматлит, 2007.
26. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2009.
27. *Pang J. Z., Wang G. H., Dou L., Gong C.* // Phys. Lett. A.1986. V. 117. P. 115.
29. *Vergand F.* // Phil. Mag. 1975. V. 31. P. 537.
30. *Martin T. P.* // Phys. Rep. 1983. V. 95. P. 167.

## ГЛАВА 14. АКТИНИДНЫЕ МОНООКСИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

**В** ядерной технологии оксиды актинилов и их наносистемы являются основным “рабочим материалом”. Их изучение рассматривается как важное направление в радиохимической науке и охватывает широкую область исследований [1-17]. Начало этих исследований было заложено Захариазеном [2] и они продолжают в наши дни, но уже в новом направлении - в области нанохимии. Здесь рассматриваются простейшие оксидные наносистемы  $AnO$  в газовой фазе, растворе и кристаллическом состоянии. В табл. 14.1 представлены экспериментальные данные в области возможного существования и стабильности актинидных монооксидов.

Некоторые ранние заявки на открытие двухвалентных актинилов были пересмотрены позже. Так, Мясоедов [16] заявил о получении оксида  $AmO$

*Таблица 14.1.*

*Оксиды  $AnO$  в объёме, на поверхности пленок, в чистой фазе,  
как примеси, в газообразном состоянии*

<b>ThO</b>	Наблюдался в тонких пленках на поверхности металлического Th [1]. Согласно рентгенографическим данным, материал является монооксидом, но с плохой кристаллическостью. Если существует $ThO$ , то он существует в объёме [2]
<b>PaO</b>	Сообщалось о тонких пленках на поверхности металлического Pa [3, 4]. Маловероятно, что может быть синтезирована объемная форма чистого $PaO$ [2]
<b>UO</b>	Сообщалось о существовании чистой объемной фазы [5]. Маловероятно существование отдельной чистой фазы [2]
<b>NpO</b>	Ожидается, что $NpO$ может находиться на поверхности металлического Np [2]
<b>PuO</b>	Утверждалось существование $PuO$ , либо в виде примесной фазы [6], либо на поверхности металлического Pu
<b>AmO</b>	Сообщалось о существовании $AmO$ в количестве микрограммов [8], но существование $AmO$ под вопросом [2]. В растворе [14] полярографическая волна восстановления воды отнесена к восстановительным потенциалам $Am^{3+} \rightarrow Am^{2+}$ , $Cm^{3+} \rightarrow Cm^{2+}$ [12, 13]
<b>CmO</b>	Сообщалось об образовании на поверхности металлического Cm [9]
<b>BkO</b>	Сообщалось о существовании [10], но доказательства не окончательные [2]
<b>CfO, EsO</b>	Нет данных о существовании $CfO$ и $EsO$

при полярографическом восстановлении в ацетонитриле трёхвалентного америция  $\text{Am}^{3+} \rightarrow \text{Am}^{2+}$  с потенциалом  $-2.2 \text{ V}$ . Однако позже Фридман и Стокли [18] показали, что это потенциал восстановления воды, а не  $\text{Am}^{3+}$ .

Хайре и Эйринг [1] сообщили о возможности стабилизировать монооксиды актинидов  $\text{AnO}$  только при высоких температурах. Но даже в газообразном состоянии стабильность монооксидов относительно диссоциации  $\text{AnO} = \text{An} + \text{O}$  изменяется вдоль серии существенно, а для некоторых оксидов мала. С увеличением порядкового номера актинидов стабильность монооксидов уменьшается. Тем не менее, ещё в ранней литературе Захариазин сообщил о стабильности  $\text{AmO}$  в конденсированной фазе, но не в водном растворе [2]. К такому же выводу пришел и японский учёный Акимото [3]. Затем Фаней и др. синтезировали  $\text{BkO}$  [4]. Все эти оксиды были получены в микроколичествах [1], т.е. их размерные свойства скорее можно отнести к нанохимической шкале.

Что касается сравнения лантанидов и актинидов, отмечено, что стабильность двухвалентного  $\text{EuO}$  и  $\text{YbO}$  больше, чем  $\text{AmO}$  [1]. Предпринимались [1, 19] многочисленные попытки получить монооксиды для многих актинидов, кроме  $\text{U}$  и  $\text{Pu}$ , а затем сравнить их свойства со свойствами монооксидов лантанидов. На качественном уровне отмечалось, в частности, что  $\text{Am}$ ,  $\text{Cf}$  и  $\text{Es}$ ,  $\text{Fm}$ ,  $\text{Md}$  и  $\text{No}$  имеют наивысший потенциал для образования монооксидов в актинидной серии. Из них  $\text{CfO}$  притягивает наибольшее внимание и предполагается, что он будет наиболее стабильным в твёрдой фазе. Но пока это только предположения, основанные, в частности, на том, что синтезированы двухвалентные галогениды  $\text{EsHal}_2$  и  $\text{CfHal}_2$  в весовых количествах.

По нашему мнению, это не аргумент: нельзя сравнивать двухвалентные галогениды и оксиды, так как сродство к электрону галогенидов (в эВ) –  $\text{F}$  (3.448),  $\text{Cl}$  (3.613),  $\text{Br}$  (3.363),  $\text{I}$  (3.063) – несравнимо больше, чем атома кислорода  $\text{O}$  (1.466). Отсюда можно только заключить, что оксиды  $\text{AnO}$  необходимо стабилизировать такими компонентами, которые имеют более высокое сродство, чем атом кислорода.

Хотя, тем не менее, в ранней литературе [9-11] существование и стабильность чистых, объёмных фаз  $\text{UO}$ ,  $\text{NpO}$ ,  $\text{PuO}$ ,  $\text{AmO}$  и было заявлено, но авторы [1] считают, что “заявленные монооксиды не существуют как отдельные, изолированные, твёрдые фазы”. Иными словами, им нужна акцепторная стабилизирующая основа, например, поверхность металла, наночастиц или наноплёнок и др.

Более того, “что касается тонких плёнок  $\text{AnO}$ , по-видимому, никто не сомневается в их существовании на металлической поверхности” – отмечает Морс [19]. Роль таких стабилизаторов заключается в частичном перераспределении электронной плотности на поверхности – переносе плотности от атома кислорода к металлу  $\text{M}$  и частичному окислению атома актинида  $\text{M} \leftarrow \text{O} \text{---} \text{An}^{2+z}$ .

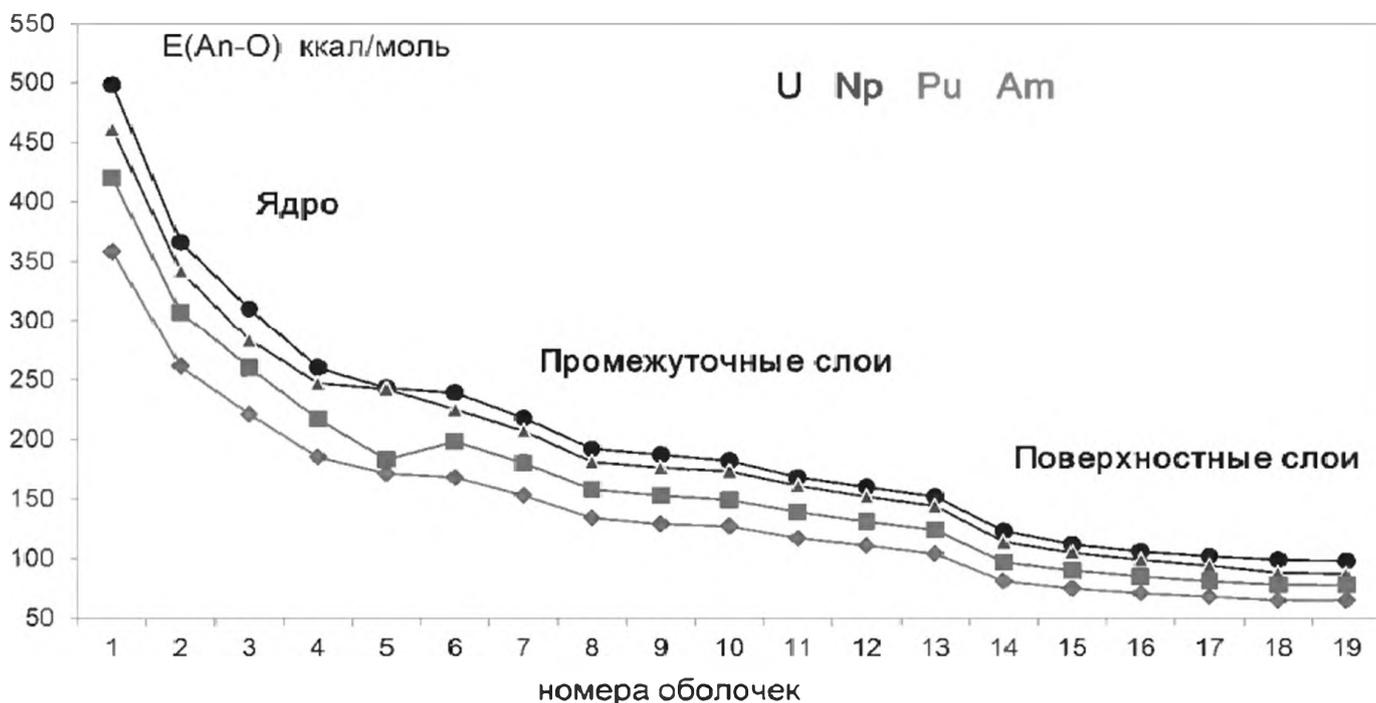


Рис. 14.1. Сопоставление энергий связей U-O, Np-O, Pu-O, Am-O в монооксидах в рамках оболочечной модели.

Выводы о стабильности монооксидов актинидов разные. Например, Морс отмечает: “Единственной надеждой для синтеза кристаллов AmO и CfO является метод высокого давления” [19]. Несмотря на некоторые осторожные выводы о существовании кристаллических монооксидов актинидов одних, твёрдую убеждённость других в их стабильности и отрицание таковой третьих, некоторые их термодинамические свойства всё же оценивались.

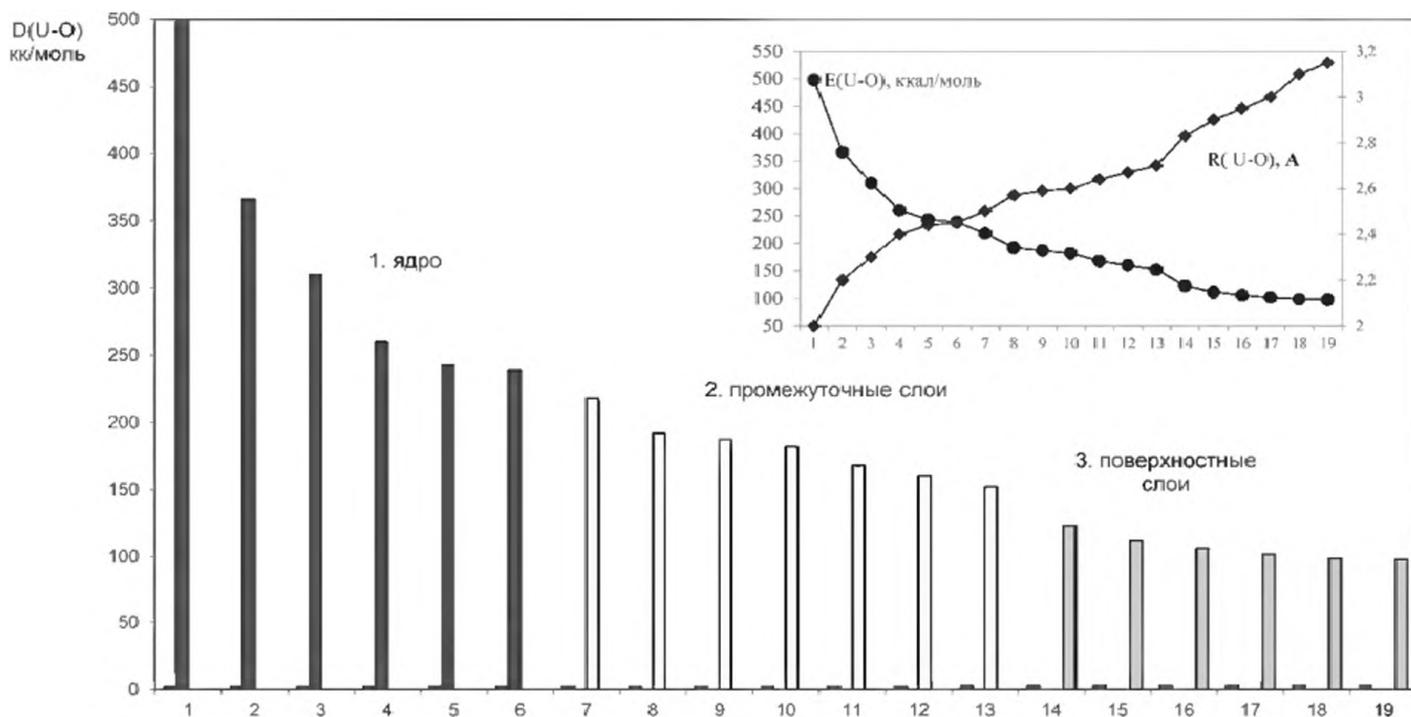


Рис. 14.2. Трёхступенчатая зависимость энергии связей U-O в монооксидных наносистемах UO.

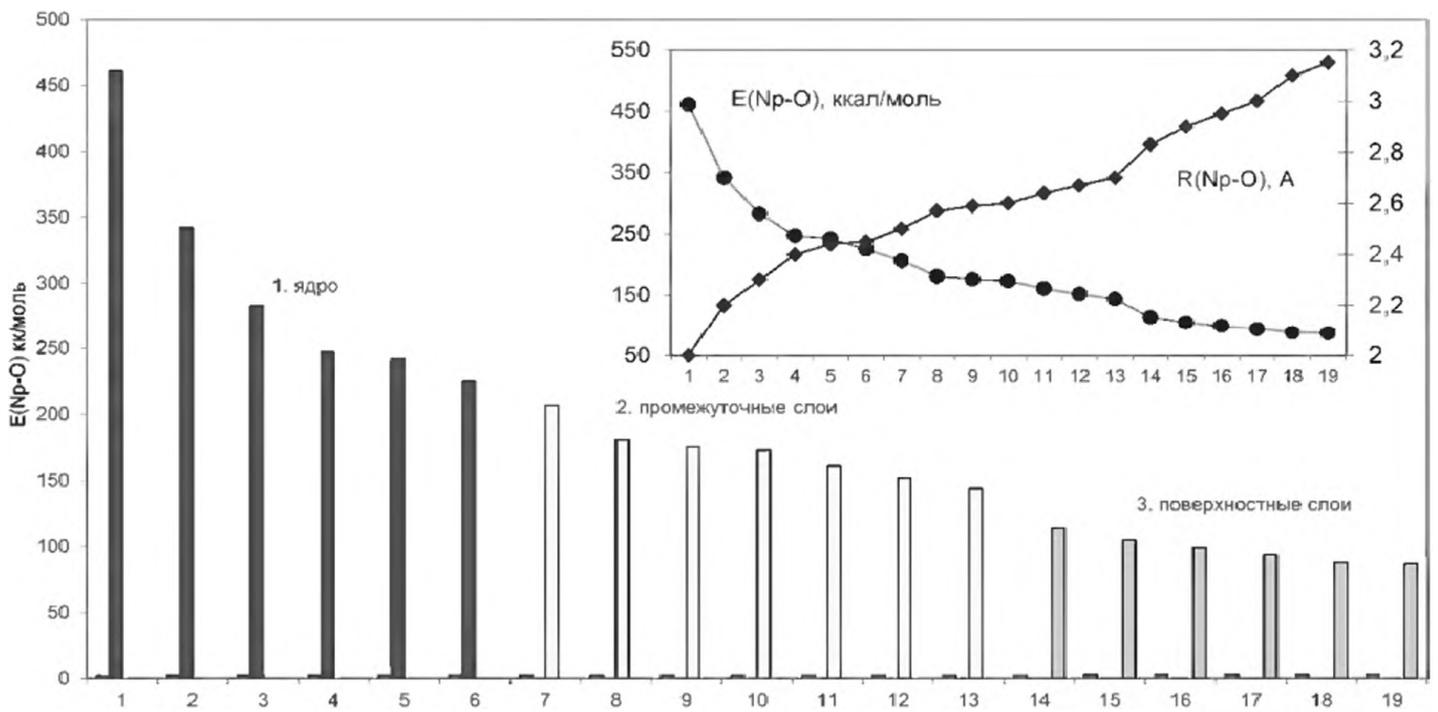


Рис. 14.3. Трёхступенчатая зависимость энергии связей  $\text{Np-O}$  в монооксидных наносистемах  $\text{NpO}$ .

В связи с предположением, что при наличии стабилизирующей основы монооксиды актинидов всё же существуют, здесь были оценены энергии связей  $D(\text{An-O})$  в наночастицах  $\text{An-O}$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$ ) в зависимости от расстояний (рис. 14.1-14.5). Энергии связей рассчитывались в рамках структурно-термодинамической модели Ионова-Кузнецова [20].

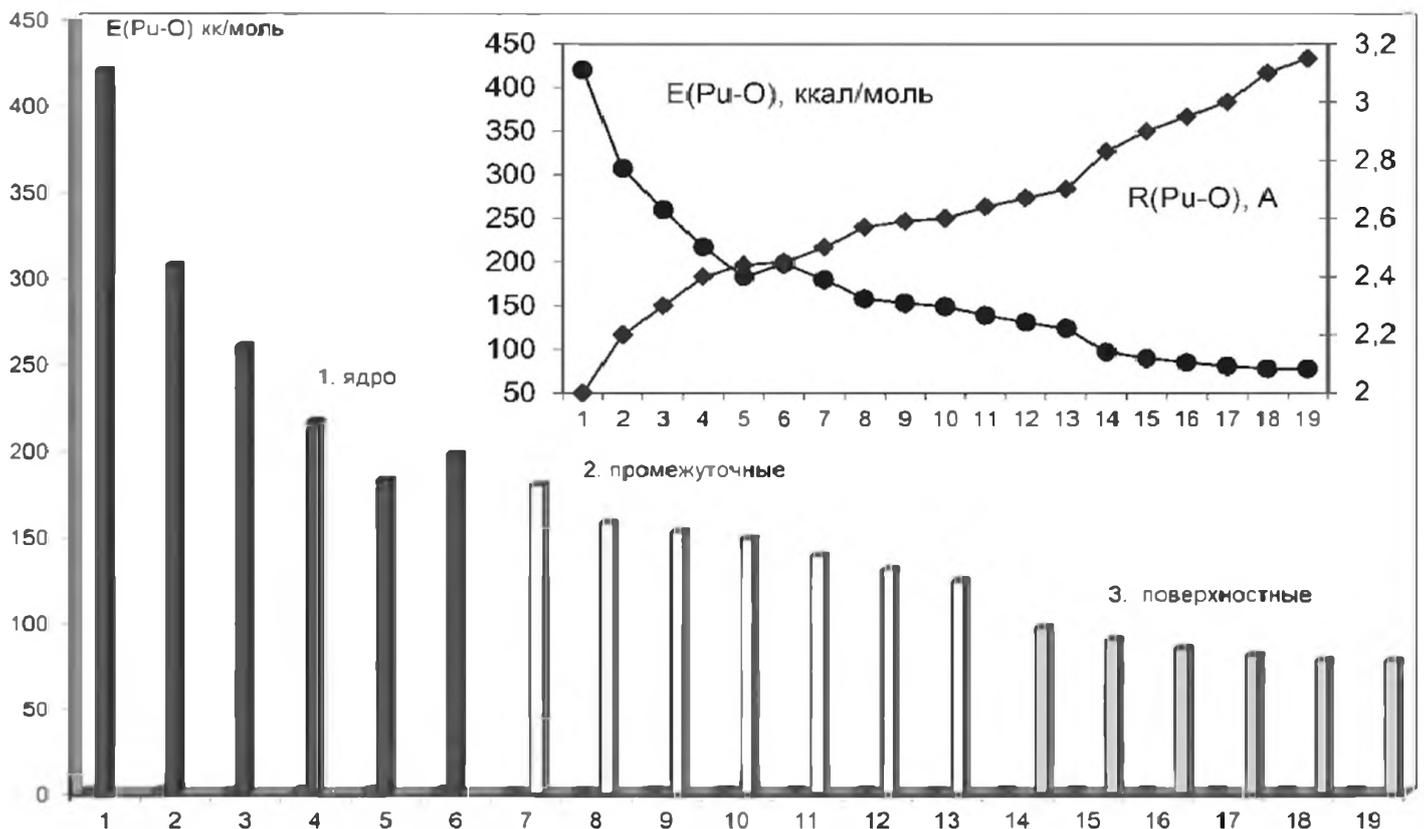


Рис. 14.4. Трёхступенчатая зависимость энергии связей  $\text{Pu-O}$  в монооксидных наносистемах  $\text{PuO}$ .

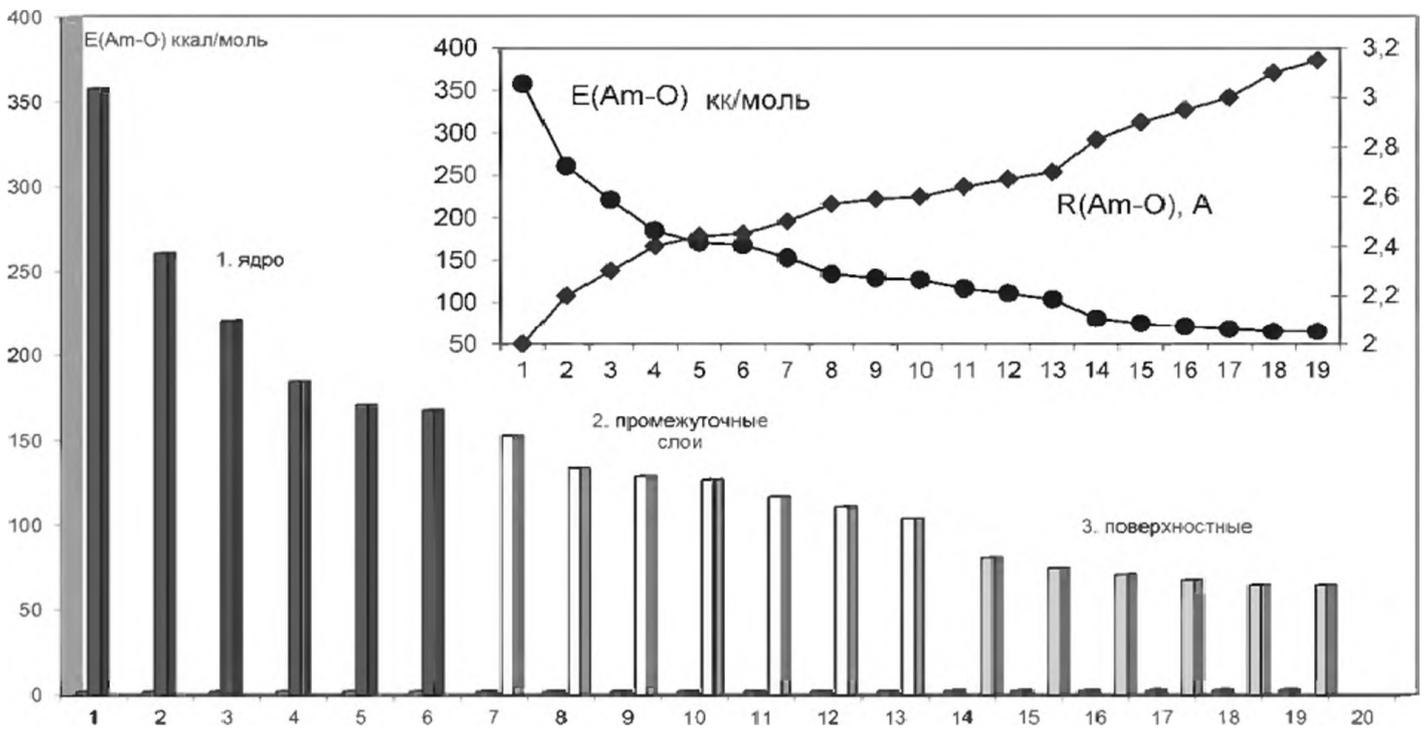


Рис. 14.5. Трёхступенчатая зависимость энергии связей  $\text{Am-O}$  в монооксидных наносистемах  $\text{AmO}$ .

Нами предсказана трёхступенчатая зависимость энергий связей  $\text{D}(\text{An-O})$  от размера НЧ - резкое изменение  $\text{D}(\text{An-O})$  в ядре НЧ и их большие значения, монотонное уменьшение  $\text{D}(\text{An-O})$  в промежуточных слоях и малые

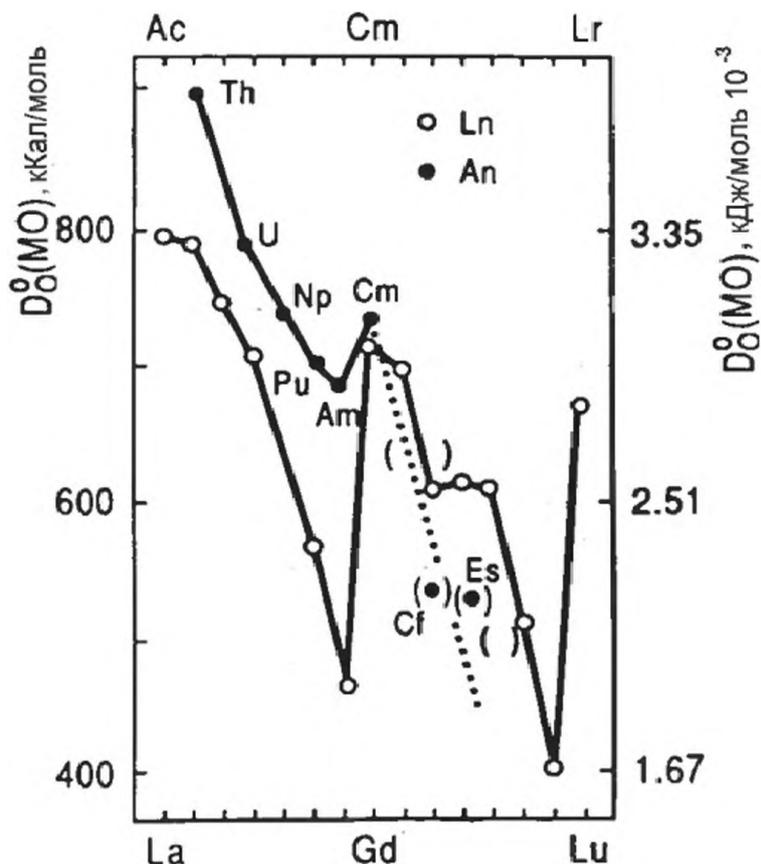
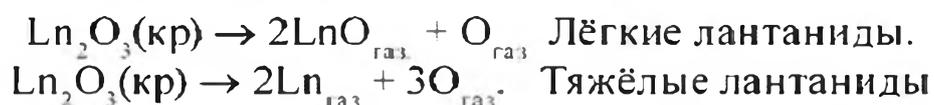


Рис.14.6. Сопоставление энергии диссоциации монооксидов актинилов и лантанидов в газовой фазе [21-23]

энергии связей в поверхностных слоях (рис. 14.1-14.5). Однако в твердом состоянии не изучен ни один оксид AnO, свойства которого – термодинамические, потенциалы ионизации, электронное сродство, энергии связей – были бы измерены.

Были изучены процессы испарения – распада в газовой фазе полторных кристаллических лантанидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и актинидов  $\text{An}_2\text{O}_3$  [1, 19, 21-23]. Установлено, что термодинамика распада и его механизм для лёгких и тяжёлых лантанидов отличаются:



Контролирующим фактором, определяющим процесс испарения-распада, является энергия диссоциации монооксидов (рис. 14.6), изученная в [21-23].

Хотя результаты [21-23] рассматриваются скорее как качественные, они определяют основные тенденции в свойствах монооксидов лантанидов и актинидов. Актинидные монооксиды, имеющие энергию диссоциации  $\approx 700$  кДж/моль, испаряются через промежуточную ступень образования монооксидов AnO, а монооксиды с меньшей энергией диссоциации – путём распада на металл и кислород:  $\text{An}_2\text{O}_3(\text{кр}) \rightarrow 2\text{An}_{\text{газ}} + 3\text{O}_{\text{газ}}$ .

## Выводы

1. Хотя экспериментальные данные относительно существования AnO противоречивы, согласно приведённым литературным данным можно заключить, что монооксиды образуются на поверхности металлов.
2. Следовательно, металл выполняет функции “защиты”, без которой любые НЧ, а не только актинидные, нестабильны.
3. Можно сделать заключение о возможности стабилизации AnO на металлических подложках, что характерно для методов стабилизации наносистем и синтеза НЧ разнообразных р- и d-элементов.
4. С другой стороны, согласно нашим расчётам, электронное сродство актинидных атомов невелико, а атома кислорода существенно больше. Следовательно, не исключается стабилизация моноактинидных НЧ за счёт образования зарядово-упорядоченного состояния:



## Литература

1. Haire R.G., Eyring L. // Handbook on physics and chemistry / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. Choppin, G. H. Lander. 1994. V. 18. P. 414.
2. Zachariasen W. H. // Acta Cryst. 1949. V. 2. P. 388.
3. Akimoto Y. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2650.

4. *Fahey J.A., Peterson J.R., Baybarz R.D.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 101.
5. *Peterson J. R., Baybarz R. D.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 423.
6. *Peterson J. R., Fellows R.L., Young J. P.* // Rev. Chim. Miner. 1977. V. 14. P. 172.
7. *Hulet E. K., Wild J. F., Lougheed R. W., Hayes W. N.* // Radiokhimiya. 1975. V. 17. P. 632.
8. *Wild J. F., Hulet E. K., Lougheed R. W., Hayes W. N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 811.
9. *Cordfunke E. H. P.* The Chemistry of Uranium. Amsterdam: Elsevier, 1969.
10. *Wiegel F.* // The Chemistry of the Actinide Elements. / Eds. Katz J.J., Seabrg G., Morss L.R. New York: Chapman and Hall, 1986. V. 1. P. 169.
11. *Gmelin L.* Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Suppl. Ser. Uranium, 1975-1986.
12. *Ackermann R., Rauh E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 3787.
13. *Roberts R., Walter A.* // Physico-Chimie du Pa. Orsay. 1965. P. 51.
14. *Stchouzkoy T. et al.* // Acad. Sci. Paris. 1964. V. 259. P. 3016.
15. *Wiegel F.* // J. Less Common Metals. 1986. V. 55. P. 243.
16. *Musikas C., Myasoedov B. et al.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1969. V. 2. P. 21.
17. *David F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1970. V. 5. P. 279.
18. *Friedman H., Stokely J.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. P. 505.
19. *Morss L.R.* // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. Choppin, G.H. Lander. Elsevier, 1994. V. 18. P. 239.
20. *Понов С.П., Кузнецов Н.Т.* // Рос. хим. журнал. 2000. Т. 44. С. 5.
21. *Chandrasekharaih M., Gingerch K.* // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths / K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam, 1989. V. 12. P. 409.
22. *Ackermann R., Rauh E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 3787.
23. *Haire R.G.* // Abstract Rare-Earth Research Conference. Lexington. KY, 1992. V. 181. P. 23.

# ГЛАВА 15. ОКСИДНЫЕ АНСАМБЛИ АКТИНИДОВ В НАНОШКАЛЕ

## 15.1. Введение

Из анализа свойств актинидных и лантанидных атомов и металлов, а также их наносистем, можно сделать следующие выводы [1-15]:

- Для легких актинидов структурные свойства НС большого размера зависят прежде всего от атомных радиусов и объёмных модулей. Температура плавления, электронная проводимость в значительной мере зависят от свойств металлов.
- В нанохимии актинидных НЧ большой размерности ожидается “появление плутониевой аномалии”: низкие атомные модули, высокий атомный объём и др. Важная причина такой аномалии – специфика электронной структуры атома плутония. Среди атомов первой половины актинидной серии плутоний – первый элемент, в электронной конфигурации которого отсутствует 6d-электрон: Ac(6d7s<sup>2</sup>) Th(6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>) Pa(5f6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>) U(5f<sup>3</sup>6d7s<sup>2</sup>) Np(5f<sup>4</sup>6d7s<sup>2</sup>) Pu(5f<sup>6</sup>7s<sup>2</sup>)
- К категории атомных свойств относят теплоту сублимации. В значительной степени по этой причине свойства НС в актинидной и лантанидной сериях, которые относят к “когезионным”, могут рассматриваться на основе электронной структуры атомов и зависят от энергии связей An-An и Ln-Ln.
- Разница в электронной структуре атомов актинидов и лантанидов обуславливает разницу в свойствах их металлов и, следовательно, их НС. Однако, в представленном в монографии Пула [1] анализе отмечается, что “средняя энергия металлических кластеров и НЧ определяется не столько природой атомов, сколько размерным эффектом“. С этим упрощенным выводом трудно согласиться [2-4]. Согласно классическим работам энергетическое свойство, каким является энтальпия сублимации, относят к атомным, а не к объёмным свойствам.

Тщательный анализ свойств оксидов актинидов, выполненный Хайри и Эйрингом [5], можно рассматривать как основу для развития нанохимии радиоактивных оксидов. Из систематизированных в [5] данных по оксидам актинидов можно заключить, что оксиды лантанидов изучены в более широком масштабе. Актиниды радиоактивны, менее доступны и по этим причинам термодинамические свойства их оксидов мало изучены.

Известны следующие оксиды актинидов [5]: Ac<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ThO<sub>2</sub>; PaO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>; U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>; U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; β-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; UO<sub>3</sub>; NpO<sub>2</sub>; Np<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; PuO<sub>2</sub> зеленый; PuO<sub>2</sub> корич-

невый;  $\text{PuO}_2$  чёрный;  $\text{Am}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Am}_7\text{O}_{12}$ ;  $\text{AmO}_2$ ;  $\text{Cm}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cm}_7\text{O}_{12}$ ;  $\text{CmO}_2$ ;  $\text{Bk}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BkO}_2$ ;  $\text{Cf}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cf}_7\text{O}_{12}$ ;  $\text{CfO}_2$ ;  $\text{Es}_2\text{O}_3$ , а также бинарные оксиды, некоторые из которых не образуют изолированных фаз:  $\text{UO}$ ,  $\text{U}_{16}\text{O}_{37}$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{19}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$ ,  $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{21}$ ,  $\text{U}_{11}\text{O}_{29}$ ,  $\text{U}_{12}\text{O}_{35}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_4$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{17}$ ,  $\text{U}_7\text{O}_{16}$ ,  $\text{U}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{18}$ .

## 15.2. Нанооксиды актинидов: механизм образования и свойства

Развитие нанохимии и супрамолекулярной химии переходных d-элементов и лантанидов наглядно продемонстрировало широкие возможности для создания новых материалов в области электроники: таких как микроэлектронные цепи, сенсоры, пьезоэлектронные молекулярные машины, топливные элементы, покрытия для пассивации поверхности против коррозии, катализаторы. Велика роль наноструктурированных оксидов в полупроводниковой индустрии – большинство микросхем включают оксидные компоненты. Нанохимия актинидных оксидов связана с ядерной технологией, охраной окружающей среды.

В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева заложена идея постепенного усложнения электронной структуры атомов, что проявляется в свойствах их соединений, металлов, а также и в свойствах наносистем [3-30]. Так, в нанотехнологии центральной задачей является синтез нанослоёв и наноструктур со специальными свойствами по отношению к объёмному материалу – электронном сродстве, потенциалах ионизации, температурах плавления и др. [31-35]. Важное направление в нанотехнологии – образование оксидных нанослоёв на поверхности лантанидных и актинидных металлов [36-70].

В табл. 15.1 показан уровень изучения свойств оксидов актинидов.

Таблица 15.1.

Уровень изучения свойств актинидных оксидов: свойства измерены (эксперимент), оценены (расчет) или не изучены совсем (нет)

	$\text{AnO}^k$	$\text{AnO}^r$	$\text{AnO}_2^r$	$\text{AnO}_2^k$	$\text{An}_2\text{O}_3^k$	$\text{AnO}_3^k$	$\text{AnO}_3^r$
Th	нет	эксп.	эксп.	эксп.	расчёт		
Pa	нет	Нет	нет	расчёт	расчёт		
U	нет	эксп.	эксп.	эксп.	расчёт	эксп.	эксп.
Np	нет	Нет	нет	эксп.	расчёт	расчёт	расчёт
Pu	расчёт	эксп.	эксп.	эксп.	расчёт	расчёт	расчёт
Am	нет	Нет	эксп.	эксп.	эксп.		
Cm	нет	эксп.	нет	эксп.	эксп.		
Bk	нет	нет	нет	расчёт	расчёт		
Cf	нет	нет	нет	расчёт	эксп.		
Es	нет	нет	нет	расчёт	расчёт		

### 15.3. Оксидные наночастицы урана и плутония со смешанной валентностью

В связи с транспортом актинидов в окружающей среде особое внимание уделяется термодинамике оксидов со смешанной валентностью в нестехиометрических соединениях и коллоидных частицах. Основные проблемы связаны с определением валентности металла в наночастицах и термодинамической стабильности наночастиц.

**Классификация оксидных наночастиц и СМА со смешанной валентностью или почему к оксидам возрастает интерес в связи с развитием нанохимии.** Соединения со смешанной валентностью, в которых имеются два сорта атомов с разной валентностью, подразделяются на 4 класса в зависимости от степени окисления ионов металла, симметрии поля лигандов для двух сортов ионов; проводящих, магнитных и спектральных свойств [45, 53]. Мы используем эту же классификацию для оксидных наночастиц.

**Класс I:** разная симметрия поля лигандов; фиксированная валентность, изоляторы (сопротивление  $R \sim 10^{10}$  Ом см); в видимой области нет переходов со смешанной валентностью; парамагнетики или диамагнетики при низкой температуре.

**Класс II:** близкая симметрия поля лигандов; делокализация электронной плотности; полупроводники ( $R \sim 10 - 10^{10}$  Ом см); в видимой области переход со смешанной валентностью; ферромагнетики или антиферромагнетики.

**Класс III:** ионы металлов не различаются; делокализация электронной плотности велика; могут быть изоляторами; в видимой области наблюдаются смешанно-валентные переходы; спектры ионов неразличимы; магнитно-разбавленные соединения.

**Класс IV:** ионы металлов не различаются; полная делокализация; металлическая проводимость ( $R \sim 10^{-2} - 10^{-6}$  Ом см); граница поглощения в ИК-области, металлический блеск; спектры ионов неразличимы; ферромагнетики с высокой температурой Кюри или диамагнетики в зависимости от локального магнитного момента.

Из такой классификации наночастиц мы делаем вывод, что в САМ и наночастицах большого размера  $n > 2500$  возможно образование динамических и статических волн зарядовой плотности. Отметим особенности возникновения таких волн в САМ и наночастицах актинидов и лантанидов [53].

1. В наночастицах со смешанной валентностью в середине актинидной серии (U, Np, Pu) образуются широкие зоны проводимости, что приводит к сильным межцентровым электронным корреляциям и появлению статических волн зарядовой плотности.
2. В наночастицах актинидов валентная нестабильность ослабляется с увеличением заряда атома, поскольку при больших зарядах 5f-электроны концентрируются около ядер.

3. Из-за локализации 4f-электронов в лантанидных САМ и наночастицах важны одноцентровые электронные корреляции, что приводит к мгновенным зарядовым перераспределениям и динамической валентности.

Многое в поведении валентно-неустойчивых САМ и наночастиц является необычным и, прежде всего, аномалия магнитных, электрических, спектральных свойств при изменении температуры, обусловленная изменением валентности. Она проявляется и в структурных превращениях.

В качестве примера можно привести оксидные наночастицы церия  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}$ ,  $n = 2-50$ , которые используются в катализаторах [54] для уменьшения эмиссии  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Механизм действия такого катализатора – изменение степени окисления церия  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ , которое, однако, очень чувствительно к размеру наночастиц, заряду поверхности, структурным превращениям, обусловленными разницей в радиусах  $R(\text{Ce}^{3+}) = 1.14$ , а  $R(\text{Ce}^{4+}) = 0.97 \text{ \AA}$ . Изменение степени окисления достигается путем допирования вторым металлом  $M = \text{La}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Zr}$  и т.д., способствующим транспорту кислорода между катионами  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{O} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ .

Эти примеры показывают, почему в ранних [45] и новых [33] работах для одних и тех же систем –  $\text{U}_x\text{O}_y$  и  $\text{Pu}_x\text{O}_y$  – концентрируется внимание на задаче изучения степени окисления ионов металла и термодинамической стабильности. Разница только в том, что раньше  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}$ ,  $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$  и т.д. с большими значениями  $n$  назывались соединениями, а теперь это наночастицы. Название изменилось, а проблемы остались прежними.

#### *15.4. Проблема идентификации степени окисления в смешанно-валентных оксидах*

Представляющая наибольший интерес серия оксидных фаз урана  $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$  лежит в интервале между  $\text{UO}_3$  ( $n = 2$ ) и  $\text{UO}_2$  ( $n = \infty$ ). Оксид урана  $\text{UO}_2$  – конечный член серии – легко окисляется и при низкой температуре адсорбирует кислород во флюоритную структуру, образуя оксид состава  $\text{UO}_{2.3}$ , который может разлагаться на  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$ . При дальнейшем окислении образуются оксиды  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  и др. Кроме бинарных оксидов  $\text{UO}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{UO}_3$  установлено существование класса оксидов общей формулы  $\text{UO}_{2+x}$ , некоторые из которых не образуют отдельных фаз [34, 45].

Задача идентификации степени окисления в смешанно-валентных оксидах  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  решалась в рамках различных методов – химического, рентгеноструктурного, спектрального, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), путем измерения магнитных свойств, на основе квантовохимических расчетов [55-62]. Все авторы сходятся во мнении о возможности сосуществования ионов  $\text{U}^{4+} + \text{U}^{5+}$  и  $\text{U}^{5+} + \text{U}^{6+}$ , когда степени окисления отличаются на единицу, но когда они отличаются на два, мне-

ния расходятся. Так, в [55, 56] приняты формулы  $U_3O_8 = U_2^{5+}U^{6+}O_8$ , а в [57, 58] –  $U^{4+}U_2^{6+}O_8$ .

Для  $UO_{2+x}$  и  $PuO_{2+x}$  метод РФЭС приводит к двум разным результатам:  $UO_{2+x} \rightarrow U^{IV}+U^V$  и с меньшей вероятностью  $UO_{2+x} \rightarrow U^{IV}+U^{VI}$  [59]. Что касается плутония, выводы об идентификации степени окисления Pu(V) ( $PuO_{2+x} \rightarrow Pu^{IV}+Pu^V$  [60]) не соответствуют термодинамическим свойствам оксидов плутония, поскольку ни  $Pu_2O_5$ , ни  $Pu_4O_9$  нестабильны и не синтезированы [33, 44].

И все-таки вопрос, какова степень окисления в  $U_4O_9$ ,  $U_2O_5$ ,  $U_3O_8$ , т.е.  $UO_{2.25}$ ,  $UO_{2.5}$ ,  $UO_{2.67}$ , остается открытым. Высказано предположение, подтвержденное расчетами методом  $X_\alpha$ -РВ [61, 62], о возможности сосуществования всех трех степеней окисления в  $UO_{2+x}$  в результате реакции диспропорционирования  $2U^{5+} \leftrightarrow U^{4+}+U^{6+}$ . Имеются два типа ионов U в  $\alpha$ - $U_3O_8$ , для которых расстояния  $R_{U-O}$  отличаются [45]:

$$6R_{U-O} = 2.07-2.23, R_{U-O7} = 2.44 \text{ \AA}; 6D_{U-O} = 448-347, D_{U-O7} = 241 \text{ кДж моль}^{-1}; \\ 6R_{U-O} = 2.07-2.23, R_{U-O7} = 2.71 \text{ \AA}; D_{U-O7} = 147 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Расчитанные нами энергии связей  $D_{U-O}$  для слабосвязанного седьмого иона существенно меньше энергий связи для других 6 ионов. В то же время в  $\alpha$ - $U_3O_8 = U^{5+}_2U^{6+}O_8$  все расстояния одинаковы. Можно предположить, что две фазы отличаются состоянием электронов, локализованным или делокализованным, и между ними возможен фазовый переход на основе реакции диспропорционирования  $2U(V) = U(IV)+U(VI)$ . Такая идея вписывается в химию смешанно-валентных соединений M(II) (Ga, In, Tl; Cu, Ag, Au); M(III) (Ge, Sn, Pb; Ti, Zr, Pt); M(IV) (V, Nb, Ta); M(V) (Cr, Mo, W). Известно кооперативное упорядочение ионов металла в кристаллической решетке, например,  $2Pt(III) = Pt(II)+Pt(IV)$  в  $PtF_3$  или  $Ag(II) = Ag(I)+Ag(III)$  в  $AgO$  [53].

Таким образом, можно заключить, что термодинамическая стабильность оксидов урана в степенях окисления U(IV), U(V), U(VI) способствует возможности существования широкого класса оксидных наночастиц урана, но термодинамическая стабильность высшего оксида плутония  $PuO_2$  со степенью окисления IV ограничивает такие возможности.

### *15.5. Структурное формирование и термодинамические свойства наночастиц урана*

Уран и протактиний образуют кислородизбыточные наночастицы  $AnO_{2+x}$ . Кристаллическая структура оксидных наночастиц урана  $UO_{2+x}$  размером 70–100 нм должна иметь элементарную ячейку типа флюорита  $CaF_2$ . Возможно искажение структуры за счет кислородных вакансий, соотношения ионов  $U^{z+}$  с разными радиусами, температурных эффектов. Однако для наночастиц размера 1–3 нм могут наблюдаться разнообразные структурные мотивы [63], обусловленные структурно-направляющей ролью атома

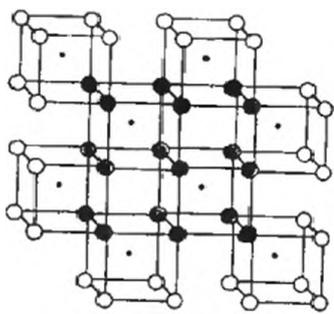
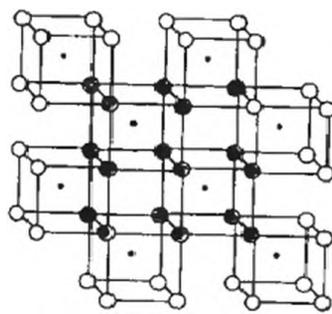
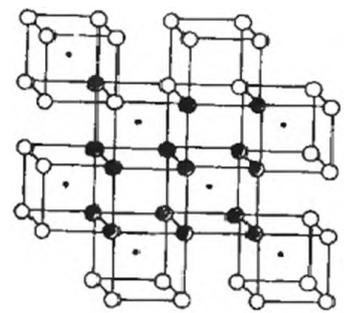

 $U_8O_{18}$ 

 $U_8O_{17}$ 

 $U_7O_{16}$ 

Рис. 15.1. Структура наночастиц кислородизбыточных оксидов урана

кислорода. Атом кислорода может иметь координационное число от одного в связи  $An=O$  до 6 в октаэдрическом окружении  $AnO_6^{2-}$  с многочисленными промежуточными полиэдрами; образовывать ковалентные, ионные, мостиковые связи и т.д.

На рис.15.1 показаны кристаллические структуры  $UO_{2+x}$ ,  $x = 2.125, 2.25, 2.30$ , соответствующие наночастицам  $U_8O_{18}$ ,  $U_8O_{17}$ ,  $U_7O_{16}$ . Этот интервал соответствует соединениям  $UO_2-U_4O_9$ , фазовая диаграмма которых изучена в [59], а термодинамические свойства в этой работе (табл. 15.2).

Из рассчитанных нами энтальпий образования  $U_{12}O_{25}$ ,  $U_{10}O_{21}$ ,  $U_9O_{19}$ ,  $U_5O_{11}$ ,  $U_{13}O_{28}$  и измеренных значений для  $U_4O_9$  и  $UO_2$  [64] сделаны следующие выводы.

1. Энтальпия образования  $(\Delta H_f^\circ/x)_U$  на один атом U в наночастицах строго ограничена значениями  $(\Delta H^\circ/x)_U$  в оксидах  $U_4O_9$  и  $UO_2$ :

Таблица 15.2.

Термодинамические свойства наночастиц  $UO_{2+x}$

Соединения и наночастицы	$\Delta H_f^\circ$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	Литература	O/U
1. $(UO_2)_c^*$	$-1085 \pm 1.0$	77	[64]	2.0
2. $(U_4O_9)_c^*$	$-4510 \pm 4.0$	334	[64]	2.25
3. $(U_8O_{18})_c$	$-9049 \pm 25$	673	Настоящая работа	2.25
4. $(U_8O_{17})_c$	$-8708 \pm 25$	657	Настоящая работа	2.125
5. $(U_7O_{16})_c$	$-7992 \pm 25$	593	Настоящая работа	2.286
6. $(U_{12}O_{25})_c$	$-12862 \pm 30$	978	Настоящая работа	2.083
7. $(U_{10}O_{21})_c$	$-10789 \pm 25$	818	Настоящая работа	2.10
8. $(U_9O_{19})_c$	$-9748 \pm 25$	738	Настоящая работа	2.111
9. $(U_{13}O_{28})_c$	$-14289 \pm 30$	1074	Настоящая работа	2.154
10. $(U_5O_{11})_c$	$-5576 \pm 15$	417	Настоящая работа	2.120

Фазы 3–6 из [45, 59], фазы 7–10 – настоящая работа.

Термодинамические свойства наночастиц  $U_xO_y$ ,  
со степенью окисления урана от 4.625 до 6

Соединения. наночастицы	$\Delta H_f^\circ$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	O/U	Литература
1. $(U_3O_7)_c$	$-3240 \pm 12$	251	2.333	[65]
2. $(U_{16}O_{32})_c$	$-18384 \pm 30$	1363	2.3125	Настоящая работа
3. $(U_8O_{19})_c$	$-9318 \pm 20$	689	2.375	Настоящая работа
4. $(U_5O_{12})_c$	$-5852 \pm 15$	433	2.40	Настоящая работа
5. $U_5O_5$	$-2341 \pm 5$	176	2.50	Настоящая работа
6. $(U_3O_8)_c$	$-3574 \pm 2.5$	283	2.666	[65]
7. $(U_5O_{13})_c$	$-6014 \pm 15$	449	2.600	Настоящая работа
8. $(U_{13}O_{34})_c$	$-15654 \pm 30$	1170	2.615	Настоящая работа
9. $(U_8O_{21})_c$	$-9642 \pm 20$	722	2.625	Настоящая работа
10. $(U_{11}O_{29})_c$	$-13267 \pm 30$	994	2.636	Настоящая работа
11. $(U_{12}O_{35})_c$	$-14486 \pm 30$	1138	2.917	Настоящая работа
12. $(UO_2)_c$	$-1208 \div -1224$	97	3.0	[65]

$$[(\Delta H_f^\circ/x)_{U_3}, U_3O_7] < [(\Delta H_f^\circ/x = 5-13)_{U_5}, U_5O_{12}, y = 11-28] > [(\Delta H_f^\circ/x)_{U_2}, UO_2]$$

$$(\Delta H_f^\circ/x), \text{ кДж моль}^{-1}: -1128 \quad -1072 \div -1021 \quad -1085$$

$$y/x = 2.25 \quad 2.25 > y/x > 2.0 \quad y/x = 2.0$$

2. Энтальпия образования наночастиц возрастает с уменьшением  $y/x$ , т.е. числа связей U–O. Увеличение валентности урана приводит к увеличению отношения O/U и числа связей и уменьшению энтальпии (табл. 15.3).

### 15.6. Структурное формирование кислороддефицитных наночастиц, их термодинамические свойства

К актинидным кислороддефицитным наночастицам относятся  $PuO_{2-x}$ ,  $AmO_{2-x}$ ,  $CmO_{2-x}$ ,  $BkO_{2-x}$  [59], а к лантанидным –  $PrO_{2-x}$ ,  $CeO_{2-x}$ ,  $TbO_{2-x}$ . Фазовая диаграмма  $PuO_{2-x}$  [59] и  $LnO_{2-x}$  соответствует переходу от структуры типа флюорита  $PuO_2$  и  $LnO_2$  ( $Ln = Ce, Pr, Tb$ ) к структуре полупероксидов  $Pu_2O_3$  и  $Ln_2O_3$ , т.е. от валентности IV к III (табл. 15.4).

Таблица 15.4.

Термодинамические свойства кислороддефицитных наночастиц плутония  
( $\Delta H^\circ$  в кДж моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ$  в Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>)

$Pu_xO_y$	$Pu_8O_{12}$	$Pu_8O_{13}$	$Pu_{10}O_{17}$	$Pu_{10}O_{18}$	$Pu_{10}O_{19}$	$Pu_{15}O_{30}$
O/Pu	1.5	1.625	1.7	1.8	1.9	2.0
$-\Delta H^\circ$	$6597 \pm 80$	$7187 \pm 75$	$9376 \pm 60$	$9838 \pm 30$	$10231 \pm 20$	$15832 \pm 7$
$\Delta S^\circ$	652	322	753	722	692	992

Наши термодинамические расчеты показывают, что существование оксидов U(IV), U(V), U(VI) способствует разнообразию смешанно-валентных нестехиометрических соединений U и существованию широкого класса оксидных наночастиц урана, в отличие от Pu. Кристаллические оксиды PuO<sub>3</sub> и PuO<sub>4</sub> не получены, синтезирован U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, но не синтезирован Pu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – это основные причины существенной разницы между нанохимией урана и плутония. Между оксидными наночастицами плутония и лантанидов (Ce, Pr, Tb) больше подобия, чем между наночастицами урана и плутония.

### 15.7. Механизм образования оксидных наночастиц плутония на основе их сродства к электрону

Классический механизм образования металлических наночастиц [68, 69] описан, например, для наночастиц серебра:



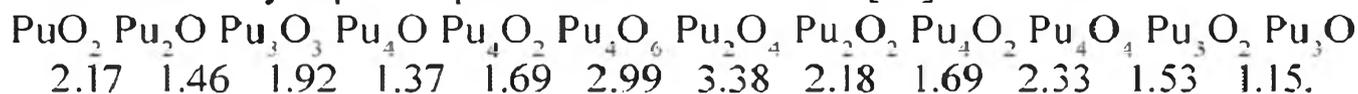
и основан на идее положительного, пусть небольшого, электронного сродства атома Ag и кулоновского взаимодействия. Если атом не обладает положительным сродством к электрону, подобно Mn или Hf, такой механизм не будет приводить к агрегации. Иными словами, роль электронного сродства в таком механизме весьма существенна.

Для оксидных наночастиц мы предлагаем другой механизм, основанный на идее взаимодействия наночастиц с разным электронным сродством, что является движущей силой процесса агрегации. Выражаясь современным языком [70], это процесс самосборки на основе молекулярного распознавания наночастиц с малым и большим сродством к электрону.

Сродство к электрону молекул оксидов плутония рассчитывалось нами ранее методами квантовой химии [19, 61, 62, 66, 67] при изучении стабильности экстремальных степеней окисления актинидов – как высших, так и низших: PuO, Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuO<sub>2</sub>, PuO<sub>3</sub>, PuO<sub>4</sub>, а также кластеров. На основе этих расчетов установлено, что электронное сродство  $A(\text{Pu}_x\text{O}_y)$  зависит линейно от отношения  $y/x$ . Установлено, что  $A(\text{PuO}) = 1.40$ ,  $A(\text{PuO}_2) = 2.17$ ,  $A(\text{PuO}_3) = 3.17$  эВ,  $A(\text{PuO}_4) > 4$  эВ. Ниже показан механизм взаимодействия оксидов с разными значениями сродства:



Из значений сродства к электрону перечисленных оксидов можно заключить, что оксиды плутония открывают широкие возможности для механизма “молекулярного распознавания Лена” [70]:



На поверхности металлического плутония образуется оксидная пленка PuO [38], следующие слои – Pu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $A = 2.29$  эВ), затем Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с большим электронным сродством ( $A = 2.88$  эВ).

Отметим, кстати, что сродство к электрону имеет важное значение при изучении проблем коррозии металлов. По аналогии с плутонием на поверхности металлического железа образуется пленка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а затем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в соответствии с разницей в электронном сродстве: сродство атома железа  $A(\text{Fe}) = 0.151$  эВ, а оксидов –  $A(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2.56$  и  $A(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3.06$  эВ.

## Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
2. Алфимов М.В. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 13.
3. Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 237.
4. Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 73.
5. Haire R.G., Eyring L. // Handbook on physics and chemistry / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. Choppin, G.H. Lander. 1994. V. 18. P. 414.
6. Bercovits D. // Instr. Methods Phys. Res. B. 1997. V. 123. P. 515.
7. Lineberger W.C. // J. Phys. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 731.
8. Ефимов А.И. Справочник неорганических соединений. Ленинград, Химия, 1983.
9. Rienstra-Kirasofe J.C., Tschuumper S., Schaefer H. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231.
10. Ionova G., Mikhalko V., Kostrubov Yu. // Intern. Conf. Nancy. France, 2003. Abstract. P. 13.
11. Ионова Г.В., Михалко В.К., Герасимова Г.А., Сураева Н.И. // Журн. неорг. хим. 2003. Т. 48. С. 1885.
12. Moore C. Atomic energy levels. National Bureau Standards (US) Circ. No. 467. Washington, 1952. V. 1–3.
13. Brewer L. // J. Opt. Soc. America. 1971. V. 61. P. 1101, P. 1666.
14. Massey H. Negative ions. London: Cambridge University Press, 1976.
15. Garwan M.A., Zhao X.L., Nadeau M.J., Litherland A.E., Kilius R.L. // Bull. Am. Phys. Soc. 1992. V. 37. P. 1148.
16. Bratsch S. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. P. 113.
17. Elicav E., Kaldor U. // Phys. Rev. A. 1994. V. 52. P. 291.
18. Ionova G. // NRC5 Intern. Conf. Ext. Abstracts. Switzerland, 2000. P. 98.
19. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
20. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. B. Bushan. Springer, 2004.
21. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Volume: Materials Systems and Applications / Eds. Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang. N.Y.: Kluwer Academic Press, 2002.

22. Schmid D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 3081.
23. Li X., Wu H., Wang X. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 1909.
24. Wu H., Wang X., Desai S. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 76. P. 212.
25. Wang L., Wang X., Wu H. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 6556.
26. Wang L., Wu H., Cheng H. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 12884.
27. Wang L., Cheng H. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 9480.
28. Wang L., Wu H. Advances in metals and semiconductor clusters. Greenwich: JAI Press, 1998. V. 4.
29. Wang L., Wu H. // Z. phys. Chem. 1998. V. 203. P. 45.
30. Hume-Rothery W. // Acta Met. 1965. V. 13. P. 1039.
31. Brooks M.S.S., Johansson B., Scriver H.L. // Handbook on the physics and chemistry of the actinides / Eds. A.J. Freeman, G.H. Lander. North-Holland, 1984. V. 1. P. 154.
32. Fournier J.M., Manes L. // Structure and Bonding. 1985. V. 59/60. P. 1.
33. Clark D. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 6.
34. Ackermann R., Rauh E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 3787.
35. Covington A.M., Calabrese D., Thompson J.S. // J. Phys. B. 1998. V. 31. P. L855.
36. Roberts R., Walter A. Physico-Chimie du Pa. Orsay, 1965. P. 51.
37. Steyouzkoy T. // C.R. Acad. Sci. (Paris). 1964. V. 259. P. 3016.
38. Wiegel F. // The chemistry of actinide elements / Ed. J. Katz. N.Y.: Chapman, 1986. P. 169.
39. Zachariasen W.H. // Acta cryst. 1949. V. 2. P. 388.
40. Schultz W. The chemistry of Am, report TID 26971 (ERDA, Oak Ridge), 1976.
41. Cunningham B., Wallmann J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 271.
42. Fahey J., Paterson J., Baybarz R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 8. P. 101.
43. Мухеев Н.Б. // Журн. неорг. хим. 2002. Т. 47. С. 588.
44. Morss L. // Chemistry of actinide elements / Eds. J.J. Katz, G. Seaborg, L. Morss, Chapman and Hall, 1986. V. 1. P. 1278.
45. Robin M., Day P. // Adv. Inorg. Radiochemistry. 1967. V. 10. P. 248.
46. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Меходьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние урана, нептуния, америция. М.: Наука, 1977.
47. Noguera C. Physics and chemistry at oxide surfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
48. Henrich V.E., Cox P.A. The surface chemistry of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
49. Leger J. // Solid State Comm. 1981. V. 36. P. 261.
50. Haschke J., Eick H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 374.
51. Fishel N., Haschke J., Eick H. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 413.
52. Krill U. // Solid State Comm. 1980. V. 33. P. 351.

53. *Понова Г.В.* // Журн. физ. хим. 1980. Т. 54. С. 1112.
54. *Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Hanson J.C.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4063.
55. *Ковба Л.* Окислы переходных металлов. М.: МГУ, 1973
56. *Naito K.* // J. Nucl. Mater. 1989. V. 169. P. 329.
57. *Thibaut E.* // 2nd Intern Conf. An Electron Structure. 1976. P. 151.
58. *Teterin Yu.* // Phys. Chem. Mineral. 1981. V. 7. P. 151.
59. *Manes L., Benedict U.* // Structure Bonding. 1985. V. 59/60. P. 75.
60. *Clark D.* // Physics Today. 2006. V. 59. P. 34.
61. *Понова Г.В., Киселева А.А.* // Журн. неорг. хим. 1994. Т. 39. С. 1373.
62. *Понова Г.В., Киселева А.А.* // Журн. физ. хим. 1993. Т. 67. С. 1177; С. 1489; С. 1548.
63. *Roesky H., Haiduc I., Hosmane N.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2579.
64. Recommended Key values for Thermodynamic Codata, Bull. Paris, N. 28, 1977.
65. *Wagman D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. P. S2.
66. *Понова Г.В., Перитина В.Г., Стицын В.И.* Электронное строение актиноидов. М.: Наука, 1986.
67. *Понова Г.В., Стицын В.И.* Эффективные заряды в соединениях актиноидов. М.: Наука, 1989.
68. *Еришов Б.Г.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 2137; 1992. Т. 61. С. 1805; 1997. Т. 66. С. 103.
69. *Cox P.A.* The electronic structure and chemistry of solids. Oxford: Science Publications, 1990.
70. *Lehn J.-M.* Supramolecular chemistry: Concepts and Perspective. Weinheim: VCH, 1995.

# ГЛАВА 16. НАНОХИМИЯ ЛАНТАНИДОВ В СОПОСТАВЛЕНИИ С АКТИНИДАМИ: РЕЗУЛЬТАТЫ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

## 16.1. Введение

Хотя химия актинидов и лантанидов неизменно привлекает пристальное внимание исследователей, в их нанохимии много нерешенных проблем. Отсутствуют экспериментальные данные в области металлических и оксидных наночастиц, а также самоассемблированных монослоев: по механизму ассемблирования, свойствам поверхности, термодинамике образования, размерным эффектам. Не установлена взаимосвязь между электронной структурой атомов, наночастиц и металлов, когда проявляются объемные свойства наночастиц. Не изучена реакционная способность актинидных моно- и биметаллических наночастиц.

## 16.2. Свойства наночастиц $An_n$ и $Ln_n$ в свете электронной структуры металлов

Теоретическое моделирование электронного сродства  $A(M_n)$  и потенциалов ионизации  $I(M_n)$  наночастиц щелочных и благородных металлов осуществляется в рамках модели “проводящей сферической капли” или модели “желе”, в которых учитываются два вклада: энергия связи электрона в металле  $W_F$  и энергия электростатического взаимодействия  $e^2/2R$  в ионизированном состоянии [1-3]:

$$A(M_n) = W_F - e^2/2R \text{ и } I(M_n) = W_F + e^2/2R.$$

Эта модель качественная и мы не применяем ее к расчету  $A(An_n)$  и  $I(An_n)$ . Однако она отражает два физических эффекта: противоположные тенденции в изменении потенциалов ионизации и сродства к электрону наночастиц и их зависимость от размера – увеличение  $A(M_n)$  и уменьшение  $I(M_n)$  с увеличением размера наночастиц. В этой работе мы рассчитывали только  $A(An_n)$ , однако о тенденции изменения  $I(An_n)$  можно судить по значениям  $A(An_n)$ .

Основная задача этой части – проанализировать, какие свойства актинидных металлов проявляются в наночастицах  $An_{2500}$  большой размерности. К металлическим относят три наиболее важных свойства – атомные объемы, сжимаемости или объемные модули и энергию когезии или энтальпию сублимации. Структуры металлов с плотной упаковкой [4, 5] рас-

смаатриваются в рамках модели ячейки Вигнера–Зейтца, имеющей объем  $V_{ws} = 3/4[\pi R_{ws}^3]$ , где  $R_{ws}$  – радиус Вигнера–Зейтца. В “модели желе” величина  $R_{ws}$  определяется как  $R_{ws}^3 = 9/4 [\pi \nu (\lambda_f)^3]$ , где  $\lambda_f$  – так называемая длина волны свободного электрона Ферми, а  $\nu$  – металлическая валентность. Рассчитанные значения  $A(\text{An}_{2500})$  в эВ равны

$$\text{Th (4.49)} > \text{Pa (4.38)} > \text{U (4.2)} \leq \text{Np (4.24)} < \text{Pu (4.75)} > \text{Am (4.61)}.$$

Для металлов Th, Pa, Am наблюдаются две фазы; U и Np – три фазы; для Pu – шесть фаз. Отметим две важные особенности актинидных металлов [4], которые приводят к немонокотному изменению их свойств от Th до Am – полиморфизм плутония и изменение металлической валентности от  $\nu = 4$  (Th–Pu) до  $\nu = 3$  для Am. В результате такие свойства, как структурные и металлические радиусы  $R_{An}$  и  $R_{ws}$ , атомные объемы, объемные модули, зависящие от радиусов, меняются вдоль первой половины актинидной серии немонотонно в соответствии с зависимостью, близкой к параболической [4-6].

Тенденция в изменении радиусов  $R_{ws}$  для металлов [5]:

$$\text{Th (1.99)} > \text{Pa (1.83)} > \text{U (1.72)} > \text{Np (1.66)} < \text{Pu (1.69)} > \text{Am (1.925)} \text{ (в \AA)}$$

характерна и для рассчитанных значений  $A(\text{An}_{2500})$  и в соответствии с моделью “желе” должна сохраняться для  $I(\text{An}_{2500})$ . Таким образом, структурные свойства металлов, выраженные через  $R_{ws}$ , отражаются в свойствах наночастиц актинидов, хотя радиусы  $R_{An}$  в разных фазах одного и того же металла меняются в широком интервале [5]. Однако усредненные по фазам  $R_{An}$  следуют той же последовательности, что и  $R_{ws}$ . Атомные объемы актинидных металлов от Th до Am при низкой ( $V_{298}$ ) и высокой ( $V_h$ ) температурах меняются симбатно изменению  $R_{An}$ :

$$V_{298}: \text{Th (33)} > \text{Pa (25)} > \text{U (21.3)} > \text{Np (19.5)} < \text{Pu (20.6)} > \text{Am (29)}$$

$$V_h: \text{Th (35)} > \text{Pa (27.5)} > \text{U (23)} > \text{Np (22.5)} < \text{Pu (24)} > \text{Am (29)} \text{ (в } 10^3 \text{ нм}^3\text{)}.$$

Ранее [4, 5] установлено подобие в тенденции изменения атомных объемов актинидных металлов от Th до Pu и металлов d-серий: 3d (Ti–Cr), 4d (Zr–Mo) и 5d (Hf–W). В объемных модулях актинидов проявляются свойства как металлов d-серий, так и лантанидов. Кристаллическая энтропия  $S_{An}$  актинидов от Th до U следует и изменению атомных объемов, и коррелирует с энтропией металлов 3d-, 4d- и 5d-серий.

Мы находим количественную корреляцию между  $A(\text{An}_{2500})$  и кристаллической энтропией  $S_{An}$  (Дж град<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>), приведенной в [5]:

$$\text{Th (53.3)} > \text{Pa (52.3)} < \text{U (50.2)} \leq \text{Np (50.6)} > \text{Pu (56.5)} > \text{Am (54.6)},$$

в соответствии с уравнением  $S(\text{An}) = 11.273 A(\text{An}_{2500}) + 2.8147$ ,  $R^2 = 0.998$ , и предполагаем такую же хорошую корреляцию между  $S$  и  $I(\text{An}_{2500})$ . Отметим “плутониевую аномалию”, состоящую в том, что плутониевые наночастицы имеют максимальное сродство к электрону (и минимальные значения потенциалов ионизации), небольшие атомные модули и относительно высокие атомные объемы. Эти эффекты связывают с большой величиной спин-орбитального расщепления в атоме: установлено, что Pu – единствен-

ный элемент в Периодической системе, в котором спин-орбитальное взаимодействие проявляется в атомном объеме металла [4].

Металлические радиусы определяются как половина размера первой координационной сферы металла. Они получаются из атомных объемов по уравнению  $R_{12} = (V_{at})^{1/3}/2^{5/6}$ , где  $R_{12}$  – радиус 12-атомной координационной сферы в структуре с решеткой г.ц.к. Эта идеология плотной упаковки была перенесена позже в нанохимию [1-3], теоретическое моделирование структур в которой тоже начинается с 12-координационной сферы.

Проводящие свойства актинидных металлов и, в частности, ширина 5f-зоны зависят от атомных радиусов  $R_{An}$  и объема  $V$  элементарной ячейки:  $W_{5f} = 45/\mu_f R_{An}$ ,  $R_{An} = (3V/4\pi)^{1/3}$ , где  $\mu_f$  – зонная масса,  $R_{An}$  – радиус атомной сферы. Тенденция в изменении ширины 5f-зоны будет такой же, что и атомных объемов. Металлические Th и Pa являются сверхпроводниками при атмосферном давлении, а U, La, Ce – под высоким давлением. Постепенная локализация электронов приводит к появлению парамагнетизма Паули у Np и Pu. Плутоний рассматривается как первый “локализованный металл” в актинидной серии.

Как будут проявляться металлические свойства в наночастицах ранних актинидов, требует детального изучения. Пока можно утверждать, что свойства плутония как первого “локализованного” металла проявляются в электронном средстве  $A(Pu_n)$  и, очевидно, в  $I(Pu_n)$  для  $n > 2000$ .

Свойства металлических лантанидов принципиально отличаются от свойств актинидов.  $R_{ws}$  лантанидов уменьшаются монотонно с увеличением  $Z(Ln)$ , кроме трех аномалий для Ce, Eu, Yb, обусловленных изменением металлической валентности. За исключением этих аномалий атомные объемы и модули для каждой половины серии следуют линейной зависимости от  $Z(Ln)$  в соответствии с известным лантанидным сжатием. Наиболее значительная разница между наночастицами лантанидов и актинидов ожидается в их энтропии: энтропии актинидных металлов следуют тенденции изменения атомных объемов легких актинидов  $V_{An}$ , но для лантанидов нет никакой корреляции между  $S_{Ln}$  и  $V_{Ln}$ . Мы не ожидаем корреляции между структурой и энтропией и для наночастиц лантанидов.

Другая категория свойств металлов, которые относят к когезионным [5], включает температуру плавления  $T_m$ , энтальпию сублимации  $\Delta_f H^\circ(An_r)$  и сжимаемость или объемный модуль. Энтальпия сублимации уменьшается монотонно вдоль серии и тенденция ее изменения никак не отражает изменения металлических свойств: 6.19 (Th); 6.17 (Pa); 5.51 (U); 4.82 (Np); 3.56 (Pu); 2.94 (Am) (в эВ). Установлено [4-6], что в этих свойствах как для лантанидов, так и актинидов проявляется специфика атомов, а не металлов. В [6] было показано, что значения  $\Delta_f H^\circ$  зависят от энергий возбуждения электронов  $f^ns^2 \rightarrow f^{n-1}ds^2 \rightarrow f^{n-2}d^2s^2$  в атомах. От энергий возбуждения зависят также сродство к электрону и потенциалы ионизации наночастиц. Взаимосвязь между энтальпией сублимации металлов и свойствами атомов, такими, как

энергии связей  $A_n-A_n$  и  $L_n-L_n$  в поверхностных слоях наночастиц, представляется несомненной и важной.

Подведем итог анализу *атомы  $A_n$ ,  $L_n$  → наночастицы → металл*.

- Среди легких актинидов структурные свойства их наночастиц большого размера – атомные радиусы, объемные модули, проводимость – зависят от свойств металлов.
- В нанохимии актинидных наночастиц большой размерности ожидается проявление “плутониевой аномалии” – низкие объемные модули, высокий атомный объем, большие величины электронного сродства и низкие потенциалы ионизации. В связи с особой ролью плутония в ядерной энергетике проявление “плутониевой аномалии” представляет практический интерес.
- Теплота сублимации не связана с объемными свойствами и относится к категории атомных свойств. Поэтому свойства наночастиц для обеих серий, которые относят к “когезионным“, могут рассматриваться на основе электронной структуры атомов и зависят от энергии связей  $A_n-A_n$  и  $L_n-L_n$ .
- Разница в электронной структуре атомов лантанидов и актинидов обуславливает разницу в свойствах их металлов и наночастиц: энтропия наночастиц актинидов от Th до Np должна следовать изменению атомных радиусов, но не ожидается никакой корреляции между энтропией наночастиц лантанидов и их атомными объемами.

Таким образом, в свете представленного анализа взаимосвязи *атомы–наночастицы–металл* вывод [1], что средняя энергия металлических кластеров и наночастиц определяется “не столько химической природой атомов, сколько размерным эффектом“, представляется слишком упрощенным, по крайней мере, для актинидов. Согласно классическим работам [4, 5], энергетические свойства – в частности, энтальпию сублимации – относят к атомным, а не объемным, т.е. размерным свойствам.

### 16.3. Реакционная способность актинидных наночастиц

Положительное сродство наночастиц к электрону означает, что энергия отрицательно заряженной частицы  $M_n^-$  ниже энергии нейтральной частицы  $M_n$ , т.е. заряженные частицы более реакционноспособны, взаимодействуют с неметаллическими лигандами и таким образом стабилизируются. Величина электронного сродства  $M_n^-$  для  $n = 1-2500$  определяет класс лигандов, с которыми будут взаимодействовать агрегаты данного размера, поэтому теоретическое моделирование свойств наночастиц зависит от их сродства к электрону и потенциалов ионизации. Отметим наиболее характерные взаимодействия наночастиц актинидов с возможными лигандами.

- Величина сродства к электрону атома кислорода (1.461 эВ) сравнима со значениями для малых кластеров  $A_n^-$ . Однако, начиная с наноча-

стиц размерности  $n \sim 20-25$ , электронная плотность будет перетягиваться от атома кислорода к наночастице, поэтому наночастицы и монослой актинидов будут “притягивать” атомы кислорода и покрываться оксидной пленкой.

- Средство атома серы  $A_S = 2.077$  эВ: для малых кластеров атом S является акцептором электронов, а для наночастиц с  $n > 40$  – донором.
- Средство к электрону наночастиц актинидов с  $n \geq 250$  сравнимо со средством галогенов, что способствует взаимодействию наночастиц актинидов с широким классом акцепторных неметаллических лигандов.
- При взаимодействии  $An_{250}$  с  $M_{20-40}$ ,  $M = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ,  $A_{Ti} = 1.95-2.33$ ,  $A_V = 1.93-2.39$ ,  $A_{Cr} = 2.20-2.39$ ,  $A_{Fe} = 1.95-2.33$ ,  $A_{Co} = 2.01-2.55$  эВ; наночастицы актинидов являются акцепторами подобно галогенам.
- Можно представить и другую ситуацию, когда наночастицы актинидов обладают донорными способностями, например,  $An_{40}$  относительно наночастиц  $Al_{50-150}$ , обладающими большим средством к электрону  $A = 3.20-3.60$  эВ.

#### *16.4. Перенос заряда ядро–поверхность в биметаллических наночастицах и пленках $M_x U_y$*

Нанослоистые материалы широко применяются в микроэлектронике. Считается, что в двухкомпонентных пленочных системах поверхность обогащается тем металлом, который имеет меньшую теплоту сублимации. Теплота сублимации урана  $\Delta_f H^\circ_s(U) = 5.51$  эВ больше, чем Ti, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, для которых она меняется от 1.87 для Ti до 4.45 для Ni. Можно предположить, что в слоистых материалах и наночастицах уран концентрируется во внутреннем слое. Вследствие разницы в электронном средстве будет осуществляться некоторый перенос электронной плотности от уранового ядра на поверхность. При этом урановое ядро наночастицы будет сжиматься, а оболочка разрыхляться за счет избыточной электронной плотности.

Однако теплота сублимации плутония значительно меньше, чем урана, а также ванадия, хрома, железа, кобальта, никеля, и сравнима с теплотой сублимации меди. Очевидна принципиальная разница между биметаллическими системами U–M и Pu–M. Изучение проблемы подобия и разницы в нанохимии урана и плутония имеет принципиальное значение для ядерной технологии и охраны окружающей среды.

#### *16.5. Нанооксиды f-элементов: механизм образования и свойства*

Развитие нанохимии и супрамолекулярной химии оксидов лантанидов и переходных d-элементов продемонстрировало широкие возможности для

создания новых материалов в области электроники, таких как микроэлектронные цепи, сенсоры, пьезоэлектронные молекулярные машины, топливные элементы, покрытия для пассивации поверхности против коррозии, катализаторы. Велика роль наноструктурных оксидов в полупроводниковой индустрии: большинство микросхем содержат оксидные компоненты. Нанохимия актинидов связана с решением проблем ядерной технологии и охраны окружающей среды.

Актиниды образуют соединения в низших, высших и смешанно-валентных состояниях окисления [7–20] и, согласно [9], оксиды  $An_xO_y$  в состоянии окисления от III до VI: **Ac** →  $Ac_2O_3$ ; **Th** →  $ThO_2$ ; **Pa** →  $PaO_2$ ; **U** →  $U_2O_3$ ;  $UO_2$ ;  $UO_{2±x}$ ;  $U_4O_9$ ;  $U_2O_5$ ;  $U_3O_8$ ;  $UO_3$ ;  $UO_3$ ; **Pu** →  $Pu_2O_3$ ;  $PuO_2$ ;  $PuO_2$ ;  $PuO_{2±x}$ ; **Am** →  $Am_2O_3$ ;  $Am_7O_{12}$ ;  $AmO_2$ ; **Cm** →  $Cm_2O_3$ ;  $Cm_7O_{12}$ ;  $CmO_2$ ; **Bk** →  $Bk_2O_3$ ;  $Bk_7O_{12}$ ;  $BkO_2$ ; **Cf** →  $Cf_2O_3$ ;  $Cf_7O_{12}$ ;  $CfO_2$ ; **Es** →  $Es_2O_3$ . Из перечисленных валентных форм можно заключить, что нанохимия оксидов U и Pu должна отличаться. В этой части представлен анализ свойств самоасSEMBЛИРУЮЩИХСЯ оксидных монослоев (САМ) на поверхности актинидных металлов и оксидных наночастиц: термодинамики, размерных эффектов, сродства к электрону. Рассмотрена перспектива использования оксидных пленок лантанидов для создания материалов с нелинейными оптическими свойствами и молекулярных машин. Лишь для трети оксидов  $An_xO_y$  в твердом или газообразном состояниях измерены термодинамические свойства [9, 18]; поэтому особое внимание уделено теоретическому моделированию термодинамических свойств нанооксидов.

### *16.6. Оксидные монослои на поверхности металлов*

В нанотехнологии центральной задачей является синтез нанослоев и наноструктур со специальными свойствами по отношению к объемному материалу или малым частицам, а в области теории – интерпретация экспериментальных результатов и предсказание неизвестных свойств.

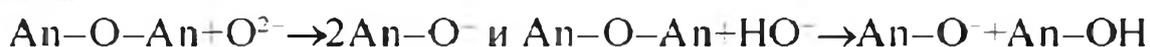
**Актиниды.** В ядерной технологии образование пересыщенных паров металлов и конденсация газа/пара с последующим окислением способствуют образованию оксидных наноструктурированных монослоев. При изучении морфологических превращений оксидных пленок и САМ актинидов важная роль принадлежит низшим оксидам  $AnO$ . В работах [8–13, 15–16] было заявлено, что  $ThO$ ,  $PaO$ ,  $UO$ ,  $NpO$ ,  $PuO$ ,  $CmO$  образуются на поверхности металла;  $AmO$  был получен в микрограммовом количестве [14], но нет никаких доказательств существования  $BkO$ ,  $CfO$  и  $EsO$  [9]; отмечалось, что существование монооксидов на поверхности металла вовсе не означает, что они существуют и в объеме. В то же время в [17] на основе измеренных редокс-потенциалов было показано, что все актиниды и лантаниды могут существовать в двухвалентном состоянии. Отмечалось [21, 22], что для поверхности металла характерна высокая реакционная способность, иници-

Энергии возбуждения ионов  $An^{2+}$  и валентность в оксидах

$AnO$	ThO	PaO	UO	NpO	PuO	AmO
$\Delta E (F)$	-15.4 (3-3.3)	4.6 (3)	12.85 (3)	0 (3)	4.1 (3)	14.0 (3-2)

рующая окислительные процессы и структурную перестройку поверхностных слоев.

Образование САМ на поверхности актинидных металлов может приводить к образованию гидроксидных или оксидных структур  $An-O^-$  и  $An-OH$  в реакциях



и дальнейшей сборке с образованием  $An_xO_y$ . Известны оксиды лантанидов  $Ln_{62}O_{112}$ ,  $Ln = Tb, Ce$  [35], а также кислородсодержащие наночастицы платины или палладия с большим числом атомов кислорода, например  $Pd_{56}LO_{200}$  [1], где L – органический лиганд. Мы рассчитали валентность актинидов при образовании САМ состава  $AnO$  на поверхности металлов на основе спектральных данных – энергий возбуждения  $\Delta E(5f^{n+1}6d^0 \rightarrow 5f^n6d^1)$  для двухзарядных ионов  $An^{2+}$  [23]. В табл. 16.1 приводятся значения  $\Delta E$  в  $1000 \text{ см}^{-1}$  и соответствующие степени окисления  $V$ .

На основе этих данных можно заключить, что образование САМ на поверхности металла приведет к перераспределению электронной плотности между оксидной пленкой и ближайшими к ней слоями металла из-за разной валентности актинидов: металлическая валентность равна 4 для металлов от Th до Pu и 3 для Am, а в оксидном слое она меньше. Эта разница инициирует окислительно-восстановительные реакции между оксидным САМ и приповерхностными атомами металла  $An_{n-1}$  и соответствует переносу  $\delta q$  электронной плотности от  $AnO$  к  $An_{n-1}$ . В результате в САМ степень окисления актинида повысится по сравнению с изолированной молекулой  $An^{2+}O^{2-}$ , а в  $An_{n-1}$  металлическая валентность понизится. Это приведет к структурному искажению  $An_n$  и появлению фазы, которая может не быть характерной для металла в объеме.

**Лантаниды.** В связи с высокой химической реакционностью поверхности металла высказано предположение [18], что на поверхности лантанидных металлов образуются САМ не монооксидов, а оксикарбидов, оксинитридов и гидридов. Мы не исключаем эту возможность, но рассматриваем монооксидные САМ, поскольку в [21, 22] предпочтение отдается образованию оксидных САМ на поверхности металла, а для актинидов их образование подтверждено экспериментально [8, 10–16].

Синтезированы кристаллические соединения  $LnO$ ,  $Ln = La-Eu, Yb$ , измерены параметры решетки типа NaCl [24–27]. При образовании САМ состава  $LnO$  на поверхности металла степень окисления лантанидов была

Энергии возбуждения ионов  $Ln^{2+}$  и валентность в оксидах

LnO	LaO	CeO	PrO	NdO	SmO	EuO	YbO
$\Delta E$ , эВ	-0.892	0.406	1.592	1.983	3.039	4.278	4.141
( $V$ )	3	3-4	3	3	3-2	2	2

оценена нами на основе энергий возбуждения  $\Delta E(f^{n-1} \rightarrow f^i d^1)$  [23] для ионов  $Ln^{2+}$ . В табл. 16.2 приведены значения  $\Delta E$  и степени окисления  $V$ . Для всех оксидов второй половины серии GdO–LuO мы определили  $V = 3$ .

Очевидна существенная разница между оксидными САМ на поверхности актинидных и лантанидных металлов. Металлическая валентность и степень окисления лантанидов в САМ близки, тогда как в случае актинидов они отличаются. Такая разница приведет к тому, что при образовании оксидных САМ на поверхности лантанидных металлов структурные искажения меньше.

Рассмотренные здесь эффекты важны, поскольку оксиды от LaO до SmO обладают металлической проводимостью, а EuO и YbO – полупроводниковой. Пленки на основе САМ оксидов лантанидов находят широкое практическое применение в нанотехнологии.

## Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
2. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. B. Bushan. Springer, 2004.
3. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Volume: Materials Systems and Applications / Eds. Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang. N.Y.: Kluwer Academic Press, 2002.
4. Brooks M.S.S., Johansson B., Scriver H.L. // In: Handbook on the physics and chemistry of the actinides / Eds. A.J. Freeman, G. H. Lander, North-Holland, 1984. V. 1. P. 154.
5. Fournier J.M., Manes L. // In: Structure and Bonding. 1985. V. 59/60. P. 1.
6. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
7. Clark D. // В кн.: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 6.
8. Ackermann R., Rauh E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 3787.
9. Haire R.G., Eyring L. // In: Handbook on physics and chemistry / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. Choppin, G.H. Lander. 1994. V. 18. P. 414.
10. Roberts R., Walter A. Physico-Chimie du Pa. Orsay, 1965. P. 51.
11. Steyouzkoy T. // C.R. Acad. Sci. (Paris). 1964. V. 259. P. 3016.

12. Wiegel F. // In: The chemistry of actinide elements / Ed. J. Katz. N.Y.: Chapman, 1986. P. 169.
13. Zachariasen W.H. // Acta cryst. 1949. V. 2. P. 388.
14. Schultz W. The chemistry of Am, report TID 26971 (ERDA, Oak Ridge), 1976.
15. Cunningham B., Wallmann J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 271.
16. Fahey J., Paterson J., Baybarz R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 8. P. 101.
17. Михеев Н.Б. // Журн. неорг. хим. 2002. Т. 47. С. 588.
18. Morss L. // In: Chemistry of actinide elements / Eds. J.J. Katz, G. Seaborg, L. Morss, Chapman and Hall, 1986. V. 1. P. 1278.
19. Robin M., Day P. // Adv. Inorg. Radiochemistry. 1967. V. 10. P. 248.
20. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние урана, нептуния, америция. М.: Наука, 1977.
21. Noguera C. Physics and chemistry at oxide surfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
22. Henrich V.E., Cox P.A. The surface chemistry of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
23. Brewer L. // J. Opt. Soc. America. 1971. V. 61. P. 1101, P. 1666.
24. Leger J. // Solid State Comm. 1981. V. 36. P. 261.
25. Haschke J., Eick H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 374.
26. Fishel N., Haschke J., Eick H. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 413.
27. Krill U. // Solid State Comm. 1980. V. 33. P. 351.

# ГЛАВА 17. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛАНТАНИДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ

**В** этой и последующих главах анализируется возможность использования лантанидов в различных областях нанотехнологии – от нелинейной оптики до молекулярных машин (ММ). Такая постановка задачи приводит к необходимости анализировать электронную структуру и свойства соединений с неорганическими и органическими лигандами, прогнозировать термодинамические свойства биметаллических наночастиц, изучать механизм работы ММ.

## 17.1. Материалы с нелинейными оптическими свойствами

Нелинейные оптические свойства были открыты в неорганических кристаллах, таких, как  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Мы изучили системы с делокализованной  $\pi$ -электронной системой – фталоцианины **Pc**, нафталоцианины **Nc**, порфирины **Por** и их аналоги. Цель изучения – возможность их практического применения в линейной и нелинейной оптике.

Пленки, наночастицы, стекла, полимеры и другие материалы с нелинейными (НОС) и линейными (ЛОС) оптическими свойствами на основе металлсодержащих **Pc**, **Nc** и **Por** могут стать альтернативой для замены дорогостоящих неорганических кристаллов. За последние десятилетия нелинейная оптика стала развиваться как одна из перспективных областей фотоэлектроники и фотоники. Материалы, обладающие НОС, находят уникальное применение на практике для разделения изотопов, управляемого инициирования химических реакций, преобразования частот когерентного лазерного излучения в вакуумно-ультрафиолетовый и мягкий рентгеновский диапазоны, что является важнейшей задачей квантовой электроники. При создании материалов с ЛОС и НОС основное внимание уделяется органическим наноразмерным структурам, однако формирование фотоактивных центров возможно лишь в том случае, если структуры термодинамически стабильны и в них не происходит перегруппировок, изменения конформации, структурных модификаций при незначительном изменении внешних условий, тогда как в металлорганических супрамолекулярных системах ионы металла скрепляют супрамолекулярный каркас. Для практических целей важно, что в комплексах металлов с фталоцианинами нелинейный отклик может увеличиться в 50 раз по сравнению со свободным органическим лигандом.

**Теоретическая модель и результаты.** Взаимодействие света с веществом приводит к его поляризации  $P$ , которая при низкой интенсивности является линейной функцией поля  $E$ :  $P = \chi^{(1)}E$ , где  $\chi^{(1)}$  – линейная восприимчивость. При действии лазерного света появляются члены второго  $\chi^{(2)}$  и третьего  $\chi^{(3)}$  порядков:  $P = \chi^{(1)} \times E + \chi^{(2)} \times E \times E + \chi^{(3)} \times E \times E \times E$ . Уравнение для индуцированного светом дипольного момента  $\mu$  записывается через  $\alpha$  – линейную,  $\beta$  – квадратичную поляризуемости и  $\gamma$  – гиперполяризуемость:

$$\mu = \alpha \times E + \beta \times E \times E + \gamma \times E \times E \times E + \dots$$

В рамках нашего подхода решались две задачи, первая из которых – создать теоретический базис для предсказания параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и тем самым определить класс перспективных соединений с НОС. Для  $\text{LnPc}_2$  нелинейный отклик на оптическое поле рассматривался на основе перемешивания конфигураций ( $4f^{n-1}5d+4f^{n-1}6s+4f^{n-1}6p$ ) для  $\text{Ln}^{3+}$ . Из измеренных значений  $\gamma(\text{LnPc}_2)$  установлено, что разница  $\delta\Delta E = \Delta E_{f_s} - \Delta E_{f_d}$ , где  $\Delta E_{f_d} = 4f^{n-1} \rightarrow 4f^{n-1}5d$  и  $\Delta E_{f_s} = 4f^{n-1} \rightarrow 4f^{n-1}6s$ , определяет НОС.

Вторая задача – найти количественную связь между нелинейным откликом и спектрами поглощения фталоцианинов в ИК-, видимой и УФ-областях. Было установлено, что спектры  $\text{LnPc}_2$  являются чувствительным индикатором проявления НОС; найденные количественные соотношения между нелинейными параметрами 3-го порядка и частотами поглощения в серии соединений  $\text{LnPc}_2$  позволили предсказать неизмеренные НОС. Измеренные нелинейные параметры 3-го порядка [I] для  $\text{LnPc}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ , а также рассчитанные в этой работе для  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ , представлены в табл. 17.1.

Найдено, что НОС в  $\text{LnPc}_2$  усиливаются с увеличением числа 4f-электронов от Nd ( $f^3$ ) к Yb ( $f^{13}$ ). Однако, этот вывод нельзя распространять на элементы d-серий. В порфириновых соединениях d-элементов НОС уменьшаются с увеличением числа d электронов от  $\text{Co}^{2+}$  к  $\text{Zn}^{2+}$  и от  $\text{Rh}^{2+}$  к  $\text{Cd}^{2+}$ . Эти эффекты обусловлены разной тенденцией в изменении энергий возбуждения для атомов 4f- и nd-серий. Влияние растворителя оказывается существенным для проявления НОС: в высокополярном растворителе ДМФ нелинейные оптические свойства 3-го порядка могут увеличиться более, чем в 2 раза. Кроме того, НОС значительно сильнее в  $\text{LnNc}_2$  по сравнению с  $\text{LnPc}_2$ .

Таблица 17.1.

Значения нелинейных параметров третьего порядка  $\gamma$  (в единицах  $10^{-32}$  эсе) для  $\text{LnPc}_2$  в растворе  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda = 1.064$  мкм

Ln	Pr*	Nd	Sm*	Eu	Gd	Tb*	Dy*	Ho*	Er*	Tm*	Yb	Lu
$\gamma$	11.8	15	19.1	22.0	22.0	25.6	27.8	29.5	29.5	34.1	41	34

\* Данные настоящей работы

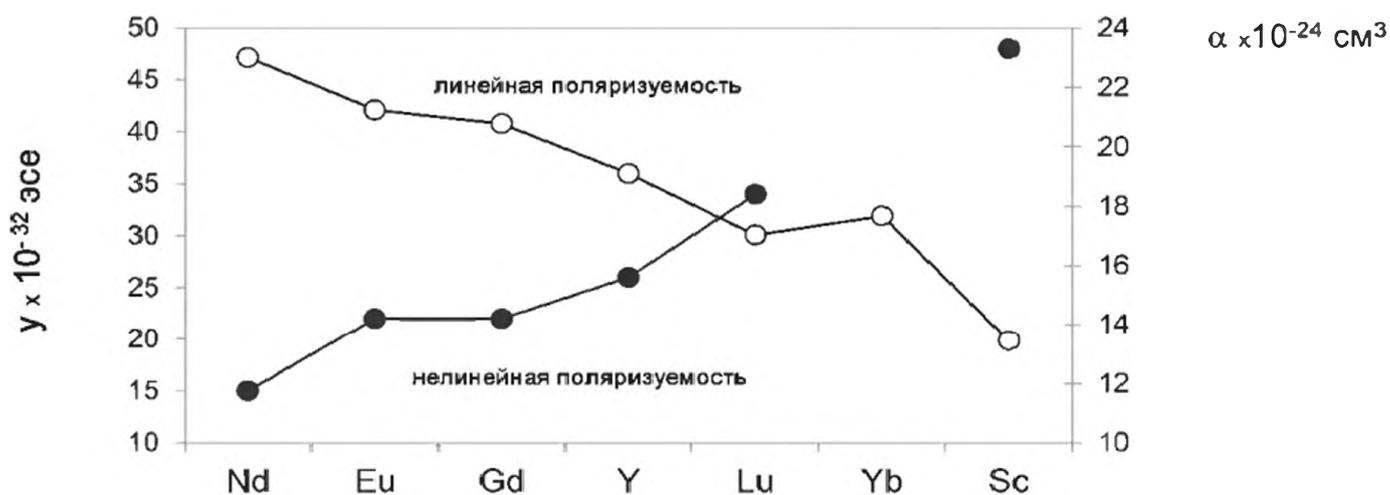


Рис. 17.1. Линейная и нелинейная поляризуемость 3-го порядка для  $\text{LnPc}_2$

Изучена связь между линейными свойствами ( $\alpha$ ) и нелинейными ( $\gamma$ ) (рис. 17.1). Тенденции их изменения для  $\text{LnPc}_2$  противоположны: увеличение  $\alpha$  соответствует уменьшению  $\gamma$ . Наше объяснение этого эффекта заложено в разном механизме линейного и нелинейного отклика на оптическое поле излучения. Нелинейный отклик связан с перемешиванием возбужденных состояний; вдоль серии Ln разница между их энергиями уменьшается, что способствует увеличению  $\gamma$ . Поляризуемость молекулы  $\alpha$  является мерой ее объема и к концу серии и  $\alpha(\text{Ln}^{3+})$ , и  $\alpha(\text{LnPc}_2)$  уменьшаются.

Развитая здесь теория объяснения и предсказания НОС соединений лантанидов была применена к широкому классу соединений: изучен механизм появления НОС второго и третьего порядков в наноразмерных пленках на основе порфириновых, порфиразиновых, нафталоцианиновых и фталоцианиновых соединений p- и d-элементов. Предсказана закономерность изменения нелинейного параметра  $\chi^{(2)}$  в пленочных материалах  $(\text{MPc})_n$  в зависимости от катиона (Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Ag, Cd, Rh, Sn, Pb) и изучена роль межмолекулярного взаимодействия в плане усиления НОС по сравнению с индивидуальными соединениями [2, 3].

**Эффект ( $\pi$ - $\pi$ )-стэкинг взаимодействия в нелинейных свойствах.** После Лена [4] любые работы по супрамолекулярной химии начинаются с упоминания особой роли ( $\pi$ - $\pi$ )-стэкинга, т.е. упаковки компонентов в большие агрегаты на основе межмолекулярного ( $\pi$ - $\pi$ )-взаимодействия, но количественных оценок этого эффекта сделано не было. Неясно, для каких свойств он должен проявиться. Отметим, что  $\gamma(\text{LnPc}_2)$  вдоль серии Ln меняется в 2–3 раза! Следовательно, существуют сильные эффекты, способные изменить НОС в одном и том же классе соединений в зависимости от катиона. Мы изучили роль “стэкинг“-взаимодействия в формировании НОС в зависимости от расстояний  $R_{\text{N-N}}$  между плоскостями лигандов Pc (рис. 17.2); углов  $\theta$  между ними (рис. 17.3) в  $\text{LnPc}_2^-$ ,  $\text{LnPc}_2$ ,  $\text{LnPcPc}_{\text{ок}}$ , а также в  $\text{M}^{4+}\text{Pc}_2$  (M = Ti, Zr, Sn, U, Th), и оценили проявление этого взаимодействия в энергии связи  $D_{\text{N-N}}$  между атомами азота в разных лигандах Pc в  $\text{LnPc}_2$  (Ln = Nd, Eu, Gd, Yb, Lu) (рис. 17.2).

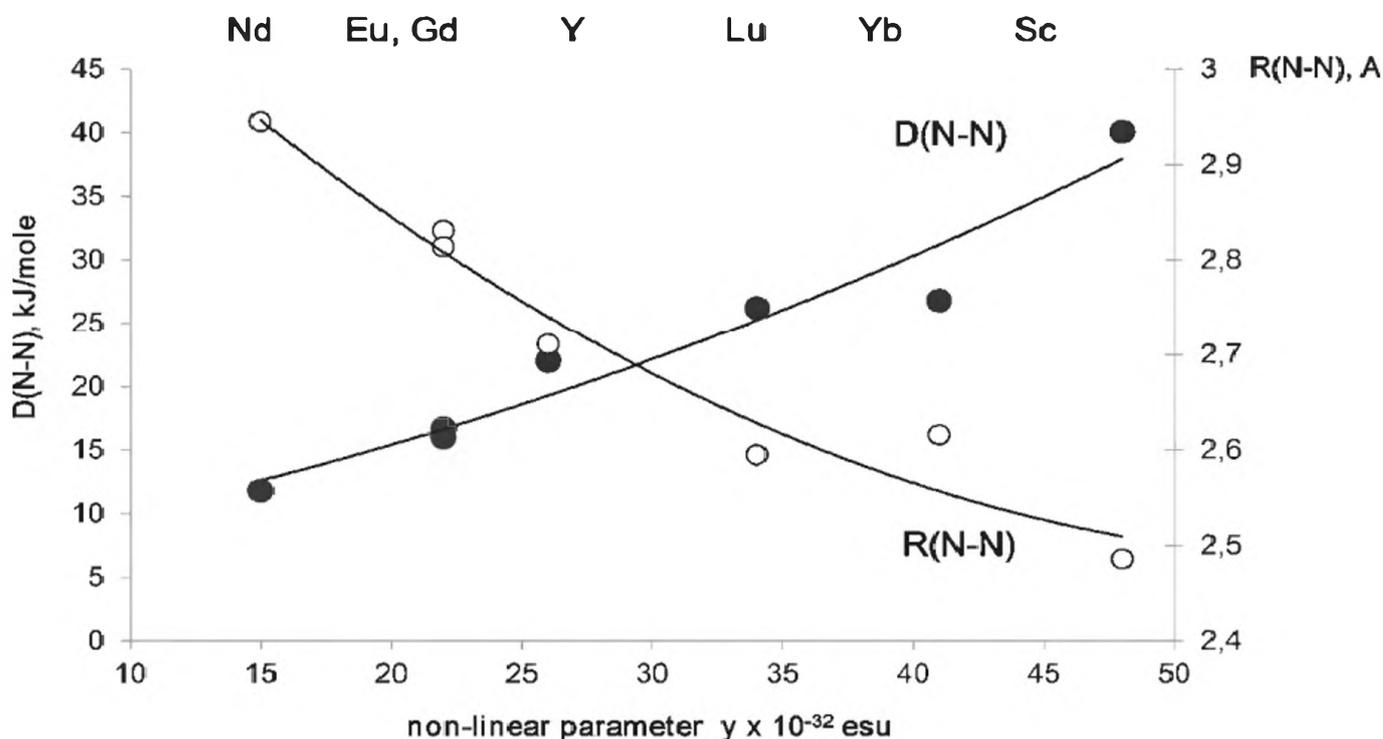


Рис. 17.2. Зависимость нелинейного параметра  $\gamma$  от расстояния (в Å) и энергии взаимодействия (в кДж моль<sup>-1</sup>) между лигандами в  $LnPc_2$

Очевидно, что ( $\pi$ - $\pi$ )-взаимодействие усиливается, если плоскости  $Pc$  параллельны, а расстояние между ними небольшое. С увеличением  $Z(Ln)$  расстояния  $R_{N-N}$  в  $LnPc_2$  уменьшаются в соответствии с уменьшением ионного радиуса, а углы  $\theta$  увеличиваются от  $LaPc_2$  к  $NdPc_2$ , достигают максимума в

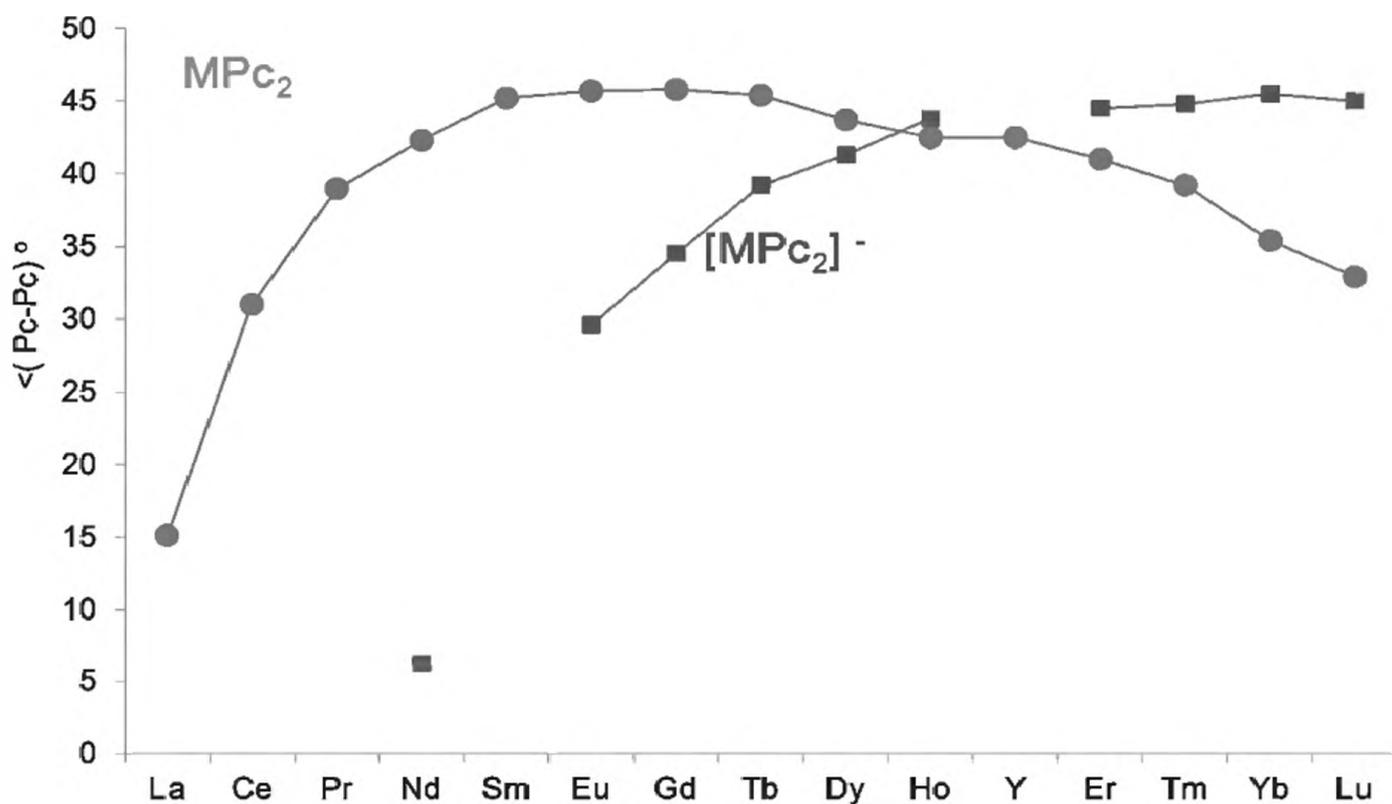


Рис. 17.3. Значение угла между плоскостями лигандов  $Pc$  в  $LnPc_2$

середине серии для  $\text{EuPc}_2$  и  $\text{GdPc}_2$  и уменьшаются к  $\text{LuPc}_2$ . Расстояние  $R_{\text{N-N}}$  является более чувствительным параметром для формирования нелинейных свойств по сравнению с углом  $\theta$ , поскольку увеличение нелинейного параметра  $\gamma(\text{LnPc}_2)$  и стэкинг-взаимодействия с увеличением  $Z(\text{Ln})$  коррелирует с уменьшением  $R_{\text{N-N}}$  и ионных радиусов  $R(\text{Ln}^{3+})$ . Уменьшение расстояния при переходе от  $\text{NdPc}_2$  к  $\text{LuPc}_2$  на  $0.3 \text{ \AA}$  приводит к двукратному возрастанию параметра  $\gamma$  ( $15$  и  $34 \times 10^{-32}$  эсе).

Рассчитанная в рамках структурно-термодинамической модели [5] энергия связи  $D(\text{N-N})$  между атомами азота лигандов Pc увеличивается тоже примерно в 2 раза ( $12$  и  $27 \text{ кДж моль}^{-1}$ ). Мы делаем вывод, что уменьшение ионных радиусов вдоль лантанидной серии, т.е. роль катиона – главный фактор, обуславливающий увеличение ( $\pi$ - $\pi$ )-взаимодействия в  $\text{LnPc}_2$ . Для одного класса соединений  $[\text{LnPc}_2]^-$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Ho, Lu}$ , расстояние  $R_{\text{Pc-Pc}}$  определяет  $\theta$ : чем больше  $R_{\text{Pc-Pc}}$ , тем меньше угол:  $R_{\text{Nd-Nd}} = 3.59 \text{ \AA}$  и  $\theta = 6.2^\circ$ , а  $R_{\text{Lu-Lu}} = 3.24 \text{ \AA}$  и  $\theta = 45^\circ$ . Но если рассматривать соотношение между  $R_{\text{Pc-Pc}}$  и  $\theta$  для разных степеней окисления катиона,  $\text{M}^{3+}$  или  $\text{M}^{4+}$ , например,  $\text{LnPc}_2$  и  $\text{AnPc}_2$  ( $\text{An} = \text{Th, U}$ ) или для разных соединений  $\text{LnPc}_2$ ,  $[\text{LnPc}_2]^-$  и  $[\text{LnPc}_2]^+$ , то связь между  $R_{\text{Pc-Pc}}$  и  $\theta$  может нарушаться.

## 17.2. Биметаллические наночастицы лантанидов

Биметаллические соединения лантанидов с металлами s-, p-, d-серий изучались [6, 7] и находят широкое практическое применение [8]. Это является стимулом для предсказания свойств новых биметаллических наночастиц лантанидов.

**Термодинамическая стабильность наночастиц.** Основываясь на структуре, свойствах и квантовохимическом изучении интерметаллических соединений лантанидов [6-8], мы прогнозируем термодинамические свойства бинарных наночастиц лантанидов  $\text{Ln}_x\text{M}_y$  с металлами d-серий. В зависимости от числа d-электронов в валентной оболочке, свойства металлов – энтальпия сублимации, модуль сжатия, атомный объем – имеют экстремальное значение в середине серии. Такая зависимость проявляется и в энергии связи d-электронов в пересчете на один электрон: минимум приходится на металлические Mn, Tc, Re. Для расстояний  $R_{\text{M-M}}$  наблюдается обратная зависимость – максимальные значения для Mn, Tc, Re. Можно ожидать, что термодинамически стабильные наночастицы состава  $\text{Ln}_x\text{M}_y$  будут образовываться с 3d-, 4d- и 5d-атомами второй половины серий, т.е. после  $\text{M} = \text{Mn, Tc, Re}$ .

Аналогичный подход к изучению стабильности биметаллических наночастиц приводит к выводу, что теплоты образования лантанидных наночастиц с Mg, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb отрицательны и, следовательно, они стабильны.

**Состав и структурные типы.** Лантаниды образуют интерметаллические соединения наиболее часто встречающегося состава  $\text{LnM}$ ,  $\text{LnM}_2$ ,  $\text{LnM}_3$

и  $\text{Ln}_5\text{M}_3$ . Поскольку экспериментальных данных по биметаллическим лантанидным наночастицам состава  $\text{Ln}_x\text{M}_y$  нет, мы ограничимся перечнем интерметаллических соединений лантанидов и их фаз с переходными металлами подгрупп Mn, Fe, Co, Ni, который может служить основой для синтеза биметаллических наночастиц соответствующих структурных типов:

$\text{Ln}_6\text{Mn}_{23}$ : Y, Nd, Sm; Gd-Tm;  $\text{LnMn}_{12}$ : Y, Nd; Gd-Tm;  $\text{LnMn}_2$ : Sc, Y, Pr-Sm; Gd-Tm, Lu;  $\text{LuMn}_5$ ;  $\text{LnTe}_2$ : Y, Gd-Tm, Lu;  $\text{Sc}_5\text{Re}_{24}$ ; структурные типы  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ ,  $\text{ThMn}_{12}$ .

$\text{Ln}_6\text{Fe}_{23}$ : Y, Gd-Lu;  $\text{Ln}_2\text{Fe}_{17}$ : Y, Ce-Sm; Gd-Lu;  $\text{LnFe}_2$ : Sc, Y, Ce, Sm, Gd-Tm, Lu;  $\text{LnFe}_3$ : Y, Ce, Sm, Gd-Tm, Lu;  $\text{LnRu}$ : Sc, Yb, Lu;  $\text{LnOs}_2$ : Sc, Y, La-Sm, Gd-Lu; структурные типы  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ ,  $\text{PuNi}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

$\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ ;  $\text{Ln}_5\text{Co}_{19}$ : Ce-Nd;  $\text{Sm}_9\text{Co}_4$ ;  $\text{Ln}_2\text{Co}_{17}$ : Y, Ce-Sm; Gd-Lu;  $\text{LaCo}_{13}$ ;  $\text{Ln}_3\text{Co}$ : Y, La, Pr-Sm, Gd-Er;  $\text{Sc}_2\text{Co}$ ;  $\text{Y}_3\text{Co}_2$ ;  $\text{Ln}_4\text{Co}_3$ : Y, Gd-Tm;  $\text{ScCo}$ ;  $\text{LnCo}_2$ : Sc, Y; Ce-Sm; Gd-Lu;  $\text{LnCo}_3$ : Y, Ce-Sm; Gd-Lu;  $\text{Ln}_2\text{Co}_7$ : Y, Ce-Sm; Gd-Tm, Lu;  $\text{LnCo}_5$ : Y, La-Sm; Gd-Tm;  $\text{Ln}_3\text{Rh}$ : Y, Nd, Sm; Gd-Dy; Er;  $\text{Ln}_7\text{Rh}_3$ : Y, La-Sm; Gd-Er;  $\text{Ln}_5\text{Rh}_3$ : Gd-Dy, Er;  $\text{La}_4\text{Rh}_3$ ;  $\text{LnRh}$ : Sc, Y, La-Sm, Gd-Lu;  $\text{LnRh}_2$ : La-Sm; Gd-Lu;  $\text{LnRh}_3$ : Sc, Y, La-Ce; Nd, Sm; Gd;  $\text{La}_2\text{Rh}_7$ ;  $\text{LnRh}_5$ : Y, Gd-Dy, Er;  $\text{Ln}_7\text{Ir}_3$ : La-Pr;  $\text{LnIr}$ : Sc, Er-Lu;  $\text{LnIr}_2$ : Sc, Y, La-Sm, Gd-Lu;  $\text{LnIr}_3$ : La-Ce;  $\text{Ln}_2\text{Ir}_7$ : La-Ce;  $\text{LnIr}_5$ : La-Ce; структурные типы  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Sm}_9\text{Co}_4$ ,  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Ho}_4\text{Co}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Co}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{PuNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $\text{NaZn}_{13}$ ,  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{AuBe}_2$ .

$\text{Ln}_3\text{Ni}$ : Y, La; Pr-Sm; Gd-Tm;  $\text{Ln}_7\text{Ni}_3$ : La-Nd;  $\text{Sc}_2\text{Ni}$ ;  $\text{Ln}_3\text{Ni}_2$ : Tb-Er;  $\text{LnNi}$ : Sc, Y, Gd-Lu;  $\text{LnNi}_2$ : Sc, Y, Gd-Lu;  $\text{LnNi}_3$ : Y, Gd-Yb;  $\text{Ln}_2\text{Ni}_7$ : Sc, Y; La-Sm; Gd-Tm;  $\text{LnNi}_5$ : Sc, Y; Sc, Y, La-Lu;  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$ : Y; Nd-Tm;  $\text{Ln}_3\text{Pd}$ : Yb;  $\text{Ln}_5\text{Pd}_2$ : Y; Eu; Tb-Lu;  $\text{Ln}_7\text{Pd}_3$ : La-Sm; Gd;  $\text{Sc}_2\text{Pd}$ ;  $\text{Ln}_3\text{Pd}_2$ : Eu, Gd; Dy, Er;  $\text{LnPd}$ : Sc, La-Lu;  $\text{Ln}_3\text{Pd}_4$ : Y, La-Sm; Gd-Lu;  $\text{EuPd}_2$ ;  $\text{LnPd}_3$ : Sc, Y, La-Lu;  $\text{Yb}_5\text{Pt}_2$ ;  $\text{Ln}_7\text{Pt}_3$ : Y, La-Nd;  $\text{Yb}_2\text{Pt}$ ;  $\text{Yb}_5\text{Pt}_3$ ;  $\text{Yb}_5\text{Pt}_4$ ;  $\text{LnPt}$ : Sc, Y; La-Eu, Gd-Lu;  $\text{Ln}_3\text{Pt}_4$ : La-Sm; Gd-Lu;  $\text{LnPt}_2$ : Sc, Y; La-Yb;  $\text{LnPt}_3$ : Y, Sc; Tb-Lu;  $\text{LnPt}_5$ : La-Nd; структурные типы  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{PuNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{AuBe}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{Er}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{CeNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

$\text{LnCu}$ : Sc, Y, La-Sm, Gd-Lu;  $\text{LnCu}_2$ : Sc, Y, La-Lu;  $\text{LnCu}_5$ : Y, La-Lu;  $\text{LnCu}_6$ : Ce-Sm; Gd, Tb;  $\text{LnCu}_7$ : Y, Gd-Dy;  $\text{Yb}_5\text{Ag}_3$ ;  $\text{Yb}_3\text{Ag}_2$ ;  $\text{LnAg}$ : Y, Sc; La-Sm, Gd-Lu;  $\text{LnAg}_2$ : Y, Sc-Nd; Eu-Lu;  $\text{TmAg}_3$ ;  $\text{EuAg}_5$ ;  $\text{Yb}_7\text{Au}_3$ ,  $\text{Yb}_5\text{Au}_3$ ,  $\text{Yb}_5\text{Au}_4$ ;  $\text{Sm}_6\text{Au}_7$ ,  $\text{Sm}_7\text{Au}_{10}$ ;  $\text{EuAu}_5$ ;  $\text{Ln}_2\text{Au}$ : Sc, Y; La-Sm, Gd-Lu;  $\text{LnAu}$ : Sc, Y; La-Sm, Gd-Lu;  $\text{Sm}_6\text{Au}_7$ ,  $\text{Sm}_7\text{Au}_{10}$ ;  $\text{LnAu}_2$ : Y, Sc, La-Pr; Eu-Lu;  $\text{LnAu}_3$ : Y, Sm, Gd-Lu;  $\text{LnAu}_4$ : Sc, Ho-Lu;  $\text{EuAu}_5$ ;  $\text{LnAu}_6$ : Ce-Sm; Gd-Ho; структурные типы  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{TbCu}_7$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{U}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2$ ,  $\text{TiCu}_3$ ,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$ ,  $\text{Sm}_6\text{Au}_7$ ,  $\text{Sm}_7\text{Au}_{10}$ ,  $\text{CeCu}_2$ ,  $\text{TiCu}_3$ ,  $\text{MoNi}_4$ ,  $\text{PrAu}_6$ ,  $\text{SmAu}_6$ .

В этих соединениях лантаниды имеют валентность II, III, IV, а также смешанные валентности (II)/(III), (III)/(IV). В зависимости от температуры и давления степень окисления может меняться. Этот эффект проявляется

Степень окисления Ce в объеме  $V_v$  и на поверхности  $V_s$ 

$V$	CeRh <sub>3</sub>	CeCo <sub>3</sub>	CeRu <sub>2</sub> B <sub>4</sub>	CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>5</sub>	CePd <sub>3</sub>	CeBe <sub>13</sub>
$V_v$ (Ce)	3.35	3.20	3.20	3.20	3.25	3.15	3.1
$V_s$ (Ce)	4.0	4.0	3.5	3.75–4.0	3.7	3.5	3.2

в разных свойствах наночастиц – стабильности, теплоемкости, магнитной восприимчивости. Кроме того, валентность ионов металла в объеме и на поверхности должна отличаться. Ранее методом РФЭС [9] измерены значения степени окисления церия в объеме и на поверхности (табл. 17.2). Можно заключить, что и в наночастицах церия его степень окисления в объеме больше, чем на поверхности.

**Области использования.** Возможные области использования биметаллических наночастиц  $L_nM_y$  и тонких пленок в нанотехнологии широки и разнообразны: радиотехника и электроника – фотокатоды, диэлектрики и сегнетоэлектрики, полупроводники, выпрямители; портативная вычислительная техника; стекла, поглощающие УФ-лучи и пропускающие ИК-лучи; постоянные магниты для систем связи, вычислительной техники; сверхпроводниковые и композиционные материалы; твердотельная лазерная техника, особенно для военных целей; люминофоры для цветного телевидения; катализаторы для обезвреживания выхлопных газов в автомобилях; аккумуляторы водорода. Наконец, наличие лантанидов в металлических наночастицах повышает их ударную вязкость, прочность, улучшает структуру и пластичность.

## Литература

1. Torre G., Vazques P., Agulo-Lopes F., Torres T. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3723.
2. Ionova G., Tzivadze A.Yu., Mikhalko V. // International Summer School “Supramolecular systems in chemistry and biology”: Abstracts. Russia, Tuapse. 2006. P. 56.
3. Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н., Цивадзе А.Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 5. С. 83.
4. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: Concepts and Perspective. Weinheim: VCH, 1995.
5. Ionova G., Guillaumont R., Ionov S., Madic C., Hudson M.J. // J. Alloys Compds. 1998. V. 275–277. P. 785.
6. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.

7. *Понова Г.В., Спицын В.И. Эффективные заряды в соединениях актиноидов.* М.: Наука, 1989.
8. *Landelly A., Palenzona A. // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring. 1979. V. 18. P. 1.*
9. *Falicov L., Hanke W., Maple M. Valence fluctuations in solids.* N.Y.: North Holland Publishing Company, 1981.

## ГЛАВА 18. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

Конструирование молекулярных машин (ММ) [1–16] базируется на специфических свойствах соединений лантанидов и материалов на их основе. Первый и основной этап в этой области – синтез и изучение свойств таких материалов, а затем уже их использование в информационных ММ будущего. Оптические свойства лантанидов, сверхпроводимость, полупроводниковая, металлическая и ионная проводимость изучались в конце прошлого столетия, что является базой для их использования в новейшей нанотехнологии при конструировании ММ. Можно привести и другие примеры, когда изученные ранее свойства и закономерности стали использоваться в наше время в области молекулярной инженерии и конструирования ММ. Например, существует обширный класс молекулярных систем, состоящих из двух связанных частей, способных вращаться или смещаться друг относительно друга в результате внешнего воздействия – теплового, электрохимического, светового, химического (изменение растворителя). Одним из ранних классических направлений в органической химии было изучение барьеров вращения в таких системах, в том числе во фталоцианинах, порфиринах [13], но идея использования этих систем в качестве ММ стала развиваться недавно [14, 15].

Мы классифицируем лантанидные ММ согласно свойствам, на которых основана их полезная работа: электрохимические, оптические – линейные и нелинейные свойства; ионная и электронная проводимость; магнетизм; флуктуирующая валентность; структурная гибкость. В этой части мы анализируем, какого типа ММ могут быть построены на основе лантанидов и какие соединения могут рассматриваться как перспективные для решения задачи. В столь сложной проблеме мы ни в коем случае не претендуем на полноту охвата.

**Высокоскоростные записывающие молекулярные машины.** Одно из уникальных и, возможно, наиболее притягательных направлений будущего в нанотехнологии – создание ММ, способных хранить и выдавать с высокой скоростью информацию в бит-параллельном формате. Такие ММ используют материалы, механизм записи и поиска в которых основан на оптических, фоторефрактивных или полупроводниковых свойствах. Скорость записи и выдачи информации в оптических голографических ММ равна  $10^9$  бит  $\text{с}^{-1}$ ; для полупроводниковой памяти  $10^7$ – $10^8$  бит  $\text{с}^{-1}$ ; для фоторефрактивной памяти  $10^6$  бит  $\text{с}^{-1}$ . Такая высокоскоростная оптическая запись и поиск осуществлены в запоминающем устройстве на основе  $\text{Eu}^{III}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [2]. Открываются широкие возможности для построения ММ

такого типа, однако систематические исследования проводились только с ионами лантанидов  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Tb(III)}$ .

**Фотоконверсионные ММ на  $\text{Ln(III)}$**  – люминесцирующие комплексы  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Tb(III)}$ . Они рассматриваются как перспективный класс ММ, который может найти применение в высокотехнологичной оптике, фоточувствительных бионеорганических антеннах, клинической медицинской диагностике. Механизм их работы включает три этапа:

- 1) УФ-свет поглощается лигандом, рассматриваемым как антенна;
- 2) энергия переносится к близко расположенному резонирующему уровню энергии  $\text{Ln(III)}$  ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ );
- 3) через эмиссию фотона в видимой области ион  $\text{Ln(III)}$  переходит в основное состояние.

Перспективными органическими лигандами, образующими комплексы с  $\text{Ln(III)}$ , являются  $\beta$ -дикетоны, фенантролин и др. [1]. Ранее изучен широкий класс лантанидоорганических соединений, предоставляющий богатый выбор для конструирования таких ММ. Но в эту классическую область необходимо ввести новую идеологию [17], суть которой – подбор лигандов, являющихся переносчиками поглощенной энергии к ионам  $\text{Ln(III)}$  и таким образом служащие строительными блоками (антеннами) при конструировании фотонных ММ.

**Фотоконверсионные ММ на  $\text{Ln(II)}$**  – люминесцирующие стекла, кристаллы, порошки и наночастицы. Двухвалентные лантаниды  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tm}$  и  $\text{Yb}$  были стабилизированы в  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . Изучение спектров поглощения и эмиссии показало перспективность использования их люминесцентных свойств для создания ММ [6].

**Миниатюризированные молекулярные машины для клинического анализа.** Перспективной является идея создания ММ для клинического многопараметрического анализа с малым количеством образца на основе люминесцентных свойств ионов лантанидов с хелатирующими лигандами. Задача состоит в том, чтобы для микролитрового субстрата выполнить анализ на антитела, нуклеотиды, раковые клетки и т.д. Результаты с поликарбоксилатными хелатными лигандами, содержащими две или три хромогенные группы, выглядят многообещающими [11].

**Электрохимические молекулярные машины.** Твердые ионные проводники являются основным материалом для конструирования всех электрохимических ММ – батарей, конденсаторов и сенсоров. До настоящего времени использовались полимерные электролиты на основе одновалентных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) и двухвалентных ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) катионов. Однако удалось получить твердые полимерные электролитные пленки и на основе ионов  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Yb}$ , и  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  [3]. Такие пленки, обладающие ионной проводимостью, рассматриваются как перспективные для создания спектральных и электрохимических ММ. С другими катионами  $\text{Ln}^{3+}$  исследования не проводились.

**Молекулярные машины на силикатных и фосфатных стеклах.** Последние 10 лет большое внимание уделяется высокотемпературным стеклам, содержащим ионы лантанидов:  $KPO_3 \times Ln(PO_3)_3$ ,  $Ln = Nd, Eu, Er, Tm$ ;  $3Na_2O \times Ln_2O_3 \times 6SiO_2$ ,  $Ln = Er, Lu$ . Они используются в различных ММ – лазерах, флуоресцентных экранах и усилителях [4,5]. Сделаны попытки расширить технологию конструирования ММ с целью применения в волоконной оптике и как полупроводниковые ММ.

**Молекулярные машины на основе электрических свойств: переход металл–полупроводник.** Слоистые соединения [7], в которых наблюдается переход металл–полупроводник, могут найти применение при создании различных ММ от переключателей до запоминающих устройств. Синтезированы многочисленные соединения этого класса:  $(LnO)MX$ ,  $M = Cu, Ag$ ,  $X = S, Se$ ;  $[(La_{1-x}Sr_x)O]CuS$ ,  $[(La_{1-x}Ca_x)O]Cu_{1-x}Ni_xS$ . Получены наночастицы состава  $(LaO)CuS$  размером 50–100 мкм.

**Молекулярные машины на фазовых переходах металл–изолятор.** В соединениях  $LnNiO_3$ ,  $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$ , резкий переход металл–изолятор наблюдается при температурах от 135 до 480 К [9], тогда как  $LaNiO_3$  имеет металлическую проводимость в широком интервале температур. Мы полагаем, что механизм перехода связан с изменением степени окисления ионов лантанидов или переходом в состояние со смешанной валентностью:  $Sm(III) \leftrightarrow Sm(III/II)$ ,  $Eu(III) \leftrightarrow Eu(III/II)$  и  $Pr(III) \leftrightarrow Pr(IV/III)$ ,  $Nd(III) \leftrightarrow Nd(IV/III)$ .

**Магнитные молекулярные машины.** Высокая температура Кюри, высокая степень намагничивания и сильная аксиальная анизотропия открывает широкие возможности применения магнитных наночастиц  $Sm_2Fe_7Nd_2Fe_7$  и  $NdFe_{10}Mo_2$  в качестве постоянных магнитов в нанотехнологии и ММ [8].

**Молекулярные машины на основе флуктуирующей валентности.** Существует обширный класс соединений с дробной валентностью. При изменении температуры или давления может произойти изменение степени окисления и электропроводности, сопровождающееся фазовым переходом изолятор–полупроводник (И–П), полупроводник–металл (П–М), металл–сверхпроводник (М–С). Эти эффекты были объектом пристального внимания в прошлом столетии [18], когда проблема ММ еще не возникала. В свете проблем сегодняшнего дня становится очевидным, что переходы И–П, П–М, М–С могут быть заложены в основу создания электрических ММ. Чтобы привлечь внимание к этой проблеме, очертим класс наиболее перспективных систем: Ce – металлический  $\alpha$ -Ce и  $\gamma$ -Ce;  $CeSn_3$ ,  $CePd_3$ ,  $CeAl_2$ ,  $CeN$ ,  $CeBe_{13}$ ,  $CeB_6$ ; Sm –  $SmS$ ,  $SmSe$ ,  $SmB_6$ ,  $Sm_3S_4$ ; Eu –  $EuPd_2Si_2$ ,  $EuFe_4Al_8$ ; Tm –  $TmS$ ,  $TmSe$ ; Yb –  $YbAl_2$ ,  $YbAl_3$ ,  $YbCu_2Si_2$ ,  $YbAlB_4$ .

При таких переходах меняется не только проводимость, но и другие свойства – структурные, механические, объемные, что может быть учтено при проектировании ММ. Как пример, покажем разницу в атомных объемах катионов:

Ln	Ce(III)	Ce(IV)	Eu(II)	Eu(III)	Yb(II)	Yb(III)
$V_m, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$	21.6	16.03	28.98	19.95	24.87	17.95

**Твердые электролиты как молекулярные машины, преобразующие химическую энергию в электрическую.** Нестехиометрические оксиды со смешанной валентностью  $\text{LnO}_{2-x}$ , Ln = Ce, Pr, Tb, рассматриваются как перспективные твердые электролиты [10]. Обычно в твердых электролитах мигрируют ионы кислорода. Нестехиометричность и смешанная валентность лантанидов способствуют появлению и основной роли электронной проводимости в подобных электролитах.

**Лантанидные фталоцианиновые ММ.** Фталоцианины, нафталоцианины, порфирины имеют двумерный молекулярный остов; они стабильны, гибки, образуют широкий класс соединений с элементами d- и f-серий, что обеспечивает им практическое применение при создании оптических ММ для вычислительной техники: оптических переключателей, фазовых сопряженных зеркал, логических ворот, частотных преобразователей, электрооптических модуляторов [19]. Мы выдвинули идею создания нового типа ММ на основе фталоцианинов – молекулярных роторов и электрохимически управляемых “искусственных мускулов” [15, 16, 20, 21]. Они могут быть сопоставлены с реальными рабочими инструментами, такими как турникет, карусель, шестерня. На рис. 18.1 показаны зубчатые передачи различного типа [14], которым на молекулярном уровне можно сопоставить комплексы лантанидов с Pc и другими лигандами с разными барьерами вращения в зависимости от ионных радиусов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

**Молекулярные роторы.** Молекулярный ротор может производить полезную работу и относится к классу молекулярных моторов. Мы рассма-

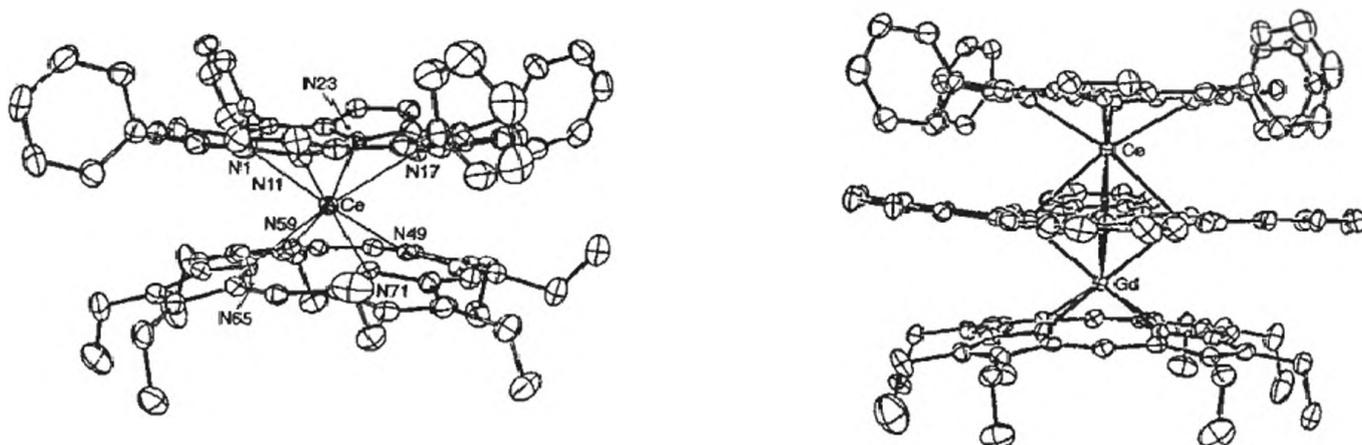


Рис.18.1. Зубчатые передачи на основе  $\text{CePcPor}$ ,  $(\text{TPP})\text{Ce}(\text{Pc})\text{Gd}(\text{OEP})$

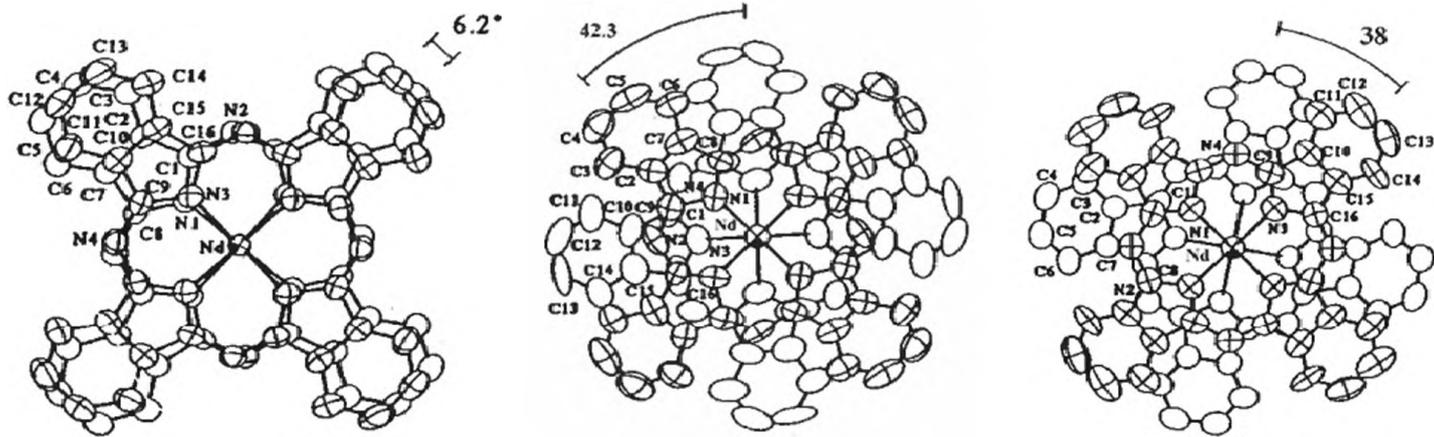


Рис. 18.2. Молекулярные роторы на основе  $[PcNdPc]$ ,  $PcNdPc$  и  $[PcNdPc]$

триваем сандвичевые фталоцианиновые комплексы, состоящие из двух колец, которые могут вращаться друг относительно друга, в качестве электрохимически управляемых “молекулярных роторов”. Окисление приводит к изменению угла между кольцами с 6 до 42° (рис. 18.2).

Электрохимически управляемые “искусственные мускулы”: изменение расстояния  $R_{Pc-Pc}$  от 3.29 до 3.59 Å при окислении или восстановлении  $PcNdPc$  приводит к “мускульному” растяжению и сжатию (рис. 18.2).

Моторы, основанные на вращении молекулярных каруселей. Свободное роторное движение (рис. 18.3) наблюдалось в  $\mu$ -оксофталоцианиновом кремниевом димере [14]; мы прогнозируем подобное движение во фталоцианиновом комплексе Fe(III), барьер вращения в котором может изменяться путем подбора заместителей R [15, 21].

### Лантаниды в сверхпроводящих материалах

В. Гинзбург [22] резюмирует, что механизм высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) пока не выяснен, но физики-теоретики про-

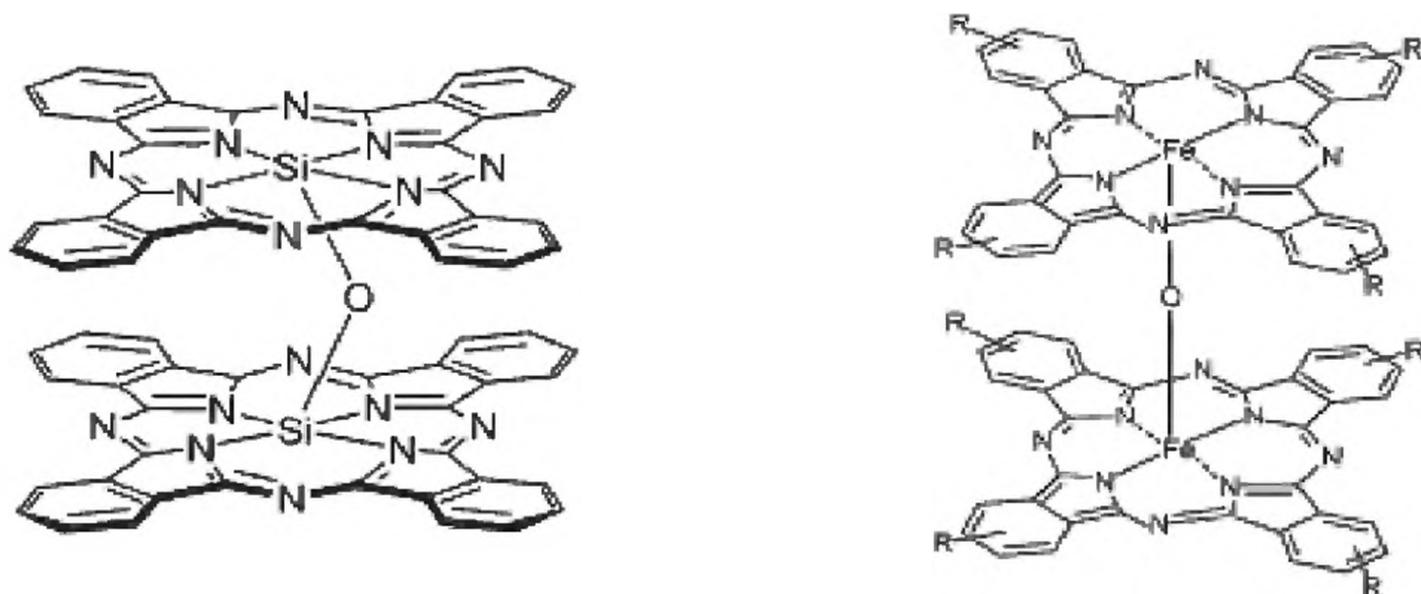


Рис. 18.3. Карусели на основе  $\mu$ -оксофталоцианиновых димеров

Температура сверхпроводимости  $T_c$  и свойства катионов

Соединение	$T_c$ , К [23]	$\Sigma\alpha \cdot 10^{-24}$ см <sup>3</sup> (настоящая работа)	$I_M$ , эВ [24]	$\langle R \rangle$ , Å [23]
BKBO	30	83.1	$I_{Ba} = 5.212$	2.31
LSCO	45	89.8	$I_{La} = 5.577$	2.27
BSCCO	85	92.8	$I_{Bi} = 7.287$	2.10
YBCO	90	102.1	$I_Y = 6.379$	2.06
HBCO	135	130.7	$I_{Hg} = 10.43$	2.00

должают активно обсуждать проблему создания ВТСП с температурой сверхпроводимости  $T_c$  выше 300 К. К числу важнейших этапов решения этой проблемы он относит создание веществ с заданной кристаллической структурой и сильным электрон-фононным взаимодействием и уверен, что будущее здесь принадлежит нанотехнологии. В химии твердого тела введение лантанидов является стратегией, обеспечивающей стерический и электронный контроль. Достаточно сказать, что многие сверхпроводящие купраты содержат в своем составе лантаниды или Y в качестве катионов. Поскольку лантаниды способны стабилизировать слоистые и цепочечные структуры и тем самым способствовать усилению электрон-фононного взаимодействия, можно думать, что и в сверхпроводящей нанотехнологии лантаниды не будут обойдены вниманием.

В недавней работе [23] рассматривается топологическая модель сверхпроводящих купратов, основанных на металлических ( $\text{CuO}_2$  и  $\text{BiO}$ ) и полупроводниковых ( $\text{SrO}$ ) слоях. Отмечается, что в слоистых структурах “смягчение” структурного остова способствует увеличению электрон-фононного взаимодействия. Мы сопоставим влияние свойств катионов – потенциалов ионизации атомов  $I_M$ , суммарной поляризуемости  $\Sigma\alpha$  и усредненных расстояний в перовскитах  $\langle R \rangle$  – на  $T_c$ ; рассмотрим соединения  $\{\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\}\text{BiO}_3$  (BKBO);  $\{\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\}\text{CuO}_4$  (LSCO);  $\{\text{YBa}_2\}\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO);  $\{\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\}\text{Cu}_3\text{O}_8$  (HBCO);  $\{\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}\}$  (BSCCO).

Как видно из табл. 18.1, HBCO имеет наивысшую  $T_c$ , что согласуется с большой поляризуемостью, наименьшим  $\langle R \rangle$  и наибольшим значением  $I_{Hg}$ . Небольшой потенциал ионизации La, большой радиус и малая поляризуемость соответствуют низкой температуре сверхпроводимости. Как отмечалось, в перечисленных соединениях полупроводниковые слои ( $\text{SrO}$ ) чередуются с металлическими слоями ( $\text{CuO}_2$  или  $\text{BiO}$ ). Согласно нашим расчетам, молекулы  $\text{CuO}_2$  имеют высокое сродство к электрону  $A(\text{CuO}_2) = 3.5$  эВ, что должно обеспечить высокое сродство нанодоменов  $\text{CuO}_2$  и усиливать электрон-фононное взаимодействие.

Японские ученые отмечают применение сверхпроводников в виде тончайших проволок и пленок, т.е. в рамках нанотехнологической стратегии.

Вместе с тем на основе расплавленных Ln–Ba–Cu–O сверхпроводников они проектируют как новый тип ММ, сочетающих магнетизм и сверхпроводимость, так и объемные материалы для магнитно-управляемых поездов.

**Вращательная ММ** представляет собой сверхпроводящий магнит, способный аккумулировать энергию мотора или махового колеса.

**Магнитная опора** состоит из объемного сверхпроводника как статора и постоянного магнита как ротора.

**Маховое колесо** проектируется для аккумулирования энергии, поскольку сверхпроводящие магниты не обладают трением и не теряют энергию.

**Магнитный экран.** Выращенные из расплава сверхпроводники  $\{YBa_2\}Cu_3O_{6+x}$  или  $\{LnBa_2\}Cu_3O_{6+x}$ , Ln = Nd, Sm, Eu, рассматриваются в качестве магнитных экранирующих материалов.

**Сверхпроводящие постоянные магниты.** Эксперименты с диском YBCO диаметром 4 см и толщиной 1.5 см показали, что в центре образца материал становится квазипостоянным магнитом.

## Литература

1. Donega C. de M., Ynior S.A., Sa G.F. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 427.
2. Shen X.A., Kastrar R. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 435.
3. Moria M., Isikava M., Matsuda Y. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 524.
4. Kanno H., Akamo Y. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 528.
5. Antonio M., Soderholm L., Ellison A. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 536.
6. Xu W., Peterson J. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 213.
7. Takano Y., Ogawa C., Miyahara Y. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 221.
8. Su M., Liu S., Lin Q. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 229.
9. Rosenkranz S., Trunov V. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 577.
10. Imanaka N., Adachi G. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 492.
11. Hemmila I., Mikkala V., Takalo H. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 158.
12. Ионова Г.В., Михалко В.К., Цивадзе А.Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 234.
13. Kobayashi N. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 227. P. 129.
14. Kottas G.S., Clark L.I., Horinek D., Michl J. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1281.
15. Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н., Цивадзе А.Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 2. С. 277.
16. Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н., Цивадзе А.Ю. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 3. С. 176.
17. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: Concepts and Perspective. Weinheim: VCH, 1995.

18. *Falicov L., Hanke W., Maple M.* Valence fluctuations in solids. N.Y.: North Holland Publishing Company, 1981.
19. *de la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3723.
20. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н.* // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М.: Граница, 2007. Т. 1. С. 73.
21. *Ionova G., Tsivadze A.Yu., Mikhalko V.* // International Summer School "Supramolecular systems in chemistry and biology": Abstracts. Russia, Tuapse: 2006. P. 56.
22. *Гинзбург В.* // Поиск. 2008. С. 978.
23. *Phillips J.C.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 530.
24. *Moore C.* // Atomic energy levels, NBS, Circ. No. 467, 1952. V. 1–3.

# ГЛАВА 19. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛАНТАНИДНЫЕ МАШИНЫ ПАМЯТИ И СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ $An^{3+}/Ln^{3+}$

## 19.1. Введение

Всякая молекулярная машина (ММ) основана на движении одной части молекулярной системы относительно другой. При конструировании нанохимических ММ в огромном количестве химических объектов важно классифицировать такие молекулярные системы, которые могли бы работать как моторы с поступательным или вращательным движением. Здесь рассматриваются два типа молекулярных машин такого рода – на основе лантанидов и смешанных – на основе актинидов и лантанидов [1]. В течение последних 15 лет был проявлен большой интерес к ММ на основе органических соединений [2-8]: светоизлучательным диодам, солнечным элементам, полевым транзисторам, лазерам.

Считается, что эффект переключения (switching effect) был открыт в 1970 г. [9, 10]. В этих работах было продемонстрировано, что электрические и оптические свойства органических материалов обладают уникальными особенностями. Прежде всего, их достоинство в дешевизне исходных химических систем и доступных методах приготовления. Кроме того, имеется многообразие таких химических систем, использование которых обеспечивает получение наноматериалов с высокой стабильностью, механической гибкостью, высоким к.п.д. В результате появилась обширная литература по реализации машин памяти на основе органических молекул, полимеров, а также наночастиц, активированных полимерами [11-36]. Однако, несмотря на многие достоинства этих органических наноматериалов, например, органических полупроводниковых молекулярных машин, их “органическая электрическая память” относительно низкая.

Возникла необходимость поиска новых “материалов” на новой химической основе для конструирования ММ. В целом, память ММ базируется на использовании двух состояний. Например, в случае ММ-роторов две компоненты в них могут легко вращаться одна относительно другой [36]. В полупроводниковых ММ осуществляется низкая и высокая проводимости при одном и том же приложенном напряжении на основе принципа: высокая проводимость ON (включить), низкая – OFF (выключить).

Электрические ММ должны обладать уникальной памятью, что требует тщательного подбора химических компонент для их конструирования. Можно заключить, что работы по нанохимии [12-31] способствовали пере-

ходу от “органических машин” к развитию нового направления – использованию металлоорганических наносистем.

Интенсивное развитие химии актинидов показало, что использование специфических, характерных для каждого элемента свойств – основа химии, которая широко используется в технологии, например, при разделении элементов, в частности, радиоактивных – U-Pu, Np-Pu, Eu-Am и т.д. Такие же высокие требования предъявляются к процессам экстракции. Фундаментальная основа механизма в экстракционных процессах – проявление разных свойств атомов или пар атомов в данном растворе U и Pu, Np и Pu, Eu и Am и т.д. Высокая избирательность необходима и при конструировании ММ. Избирательная способность или – как принято формулировать в нанотехнологии – избирательная “память катионов” к образованию комплексов определённого типа, является ключевым моментом в процессе разделения элементов. Иными словами, в основе ММ может быть заложена “электрическая память” на органические системы, тогда как в экстракционных процессах радиоактивных элементов – “память на характерные свойства катионов, определяющие специфику их взаимодействия с лигандами”.

## 19.2. Лантанидные молекулярные машины памяти

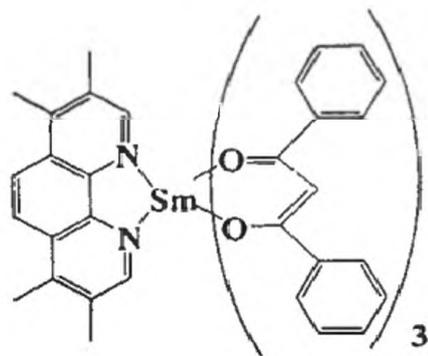
В химии лантанидов сконструированы и изучены ММ памяти на основе  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  [1]. В основе конструирования таких ММ заложена идея электронной бистабильности комплексов. Сама идея не новая, её основы были сформулированы в монографии Пирсона [37]: “стабильность химических систем определяется правилом – жёсткие кислоты предпочитают координироваться с жёсткими основаниями, а мягкие – с мягкими”. Мягкость лигандов уменьшается [37] в последовательности соответственно уменьшению электронного сродства (табл. 19.1).

Из таблицы 19.1 следует, что эти давно известные закономерности могут быть заложены в основу нового направления - синтеза бистабильных систем с целью их применения в нанотехнологии. Идея простая: комплекс может проявлять бистабильность, если он содержит мягкий и жесткий ли-

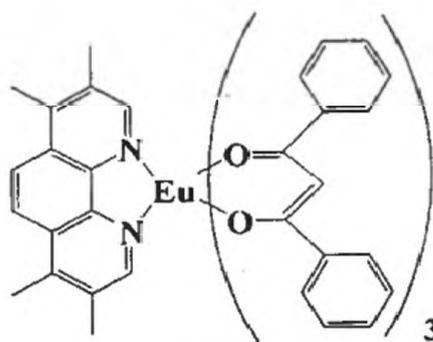
Таблица 19.1.

Мягкость лигандов: 1. атомы; 2. молекулы; 3. радикалы (в эВ)

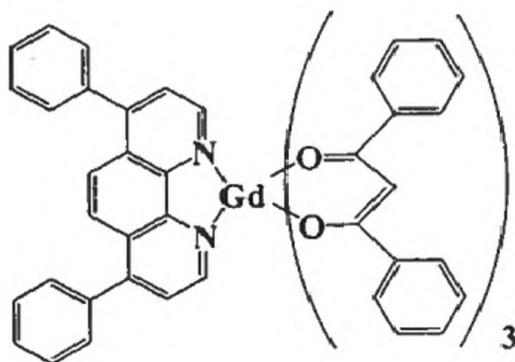
1.	$\text{Cl}(3.613) > \text{F}(3.448) > \text{Br}(3.363) > \text{S}(2.07) > \text{C}(1.12) > \text{H}(0.8) > \text{N}(0.05)$
2.	$\text{NO}_2(3.91) > \text{Тетрацианоэтилен}(2.88) > \text{UF}_6(2.91) > \text{WF}_6(2.74) > \text{BF}_3(2.65) > \text{фторанил}(2.57) > \text{хлоранил}(2.40) > \text{SF}_6(1.43) > \text{p-бензохинон}(1.34)$
3.	$\text{SiF}_3(3.35) > \text{CN}^-(3.17) > \text{SeCN}(2.64) > \text{C}_6\text{H}_5(2.20) > \text{SH}^-(2.19) > \text{SCN}^-(2.17) > \text{CF}_3^-(1.85) > \text{OH}(1.83) > \text{PH}_2(1.60) > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(1.55) > \text{CF}_3\text{O}(1.35) > \text{CH}_3\text{S}(1.32) > \text{CCl}_3(1.22) > (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{N}(1.19) > \text{NH}_3(1.12) > \text{CH}_3(1.08) > \text{C}_2\text{H}_5(0.89) > \text{CH}_3\text{O}(0.38)$



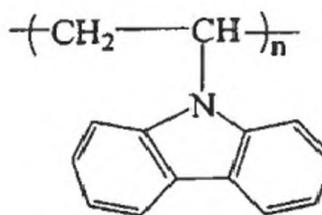
$\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$



$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$



$\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{Bath})$



PVK

Рис. 19.1. Молекулярные структуры  $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ ,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ ,  $\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{Bath})$  и ПВК. DBM=дибензоилметанат, Tmphen=3, 4, 7, 8-тетраметил 1,10-фенантролин, Bath = 4,7-дифенил-1,10 фенантролин в среде поли(N-винилкарбазола)=PVК - активной среде для конструирования однослойных машин памяти

ганды с разным сродством к электрону, например Cl и N, S и O или N и O. Но в наше время эта классическая идея приобретает новый смысл для её внедрения в нанотехнологию. В [1] изучены лантанидные бистабильные комплексы, содержащие N и O (рис. 19.1). В качестве анода использовалась пара Ca/Ag, а катода – In-Sn-оксид. При одном и том же напряжении наблюдалась разная проводимость, соответствующая процессу включить ↔ выключить.

На рис. 19.2-19.4 приведены три основных рабочих этапа молекулярных машин памяти: свойства ток-напряжение; временные параметры изменения тока-напряжения; число циклов, определяющих рабочее состояние ММ [1].

Установлено, что органические комплексы лантанидов характеризуются узкой эмиссией и высокой эффективностью. В [33-35] отмечается, что эффект обусловлен образованием синглетных и триплетных экситонов. Это перспективно для конструирования светоизлучающих диодов. Поскольку оптические и электрические лантанидные системы привлекают пристальное внимание в нанотехнологии вследствие широ-

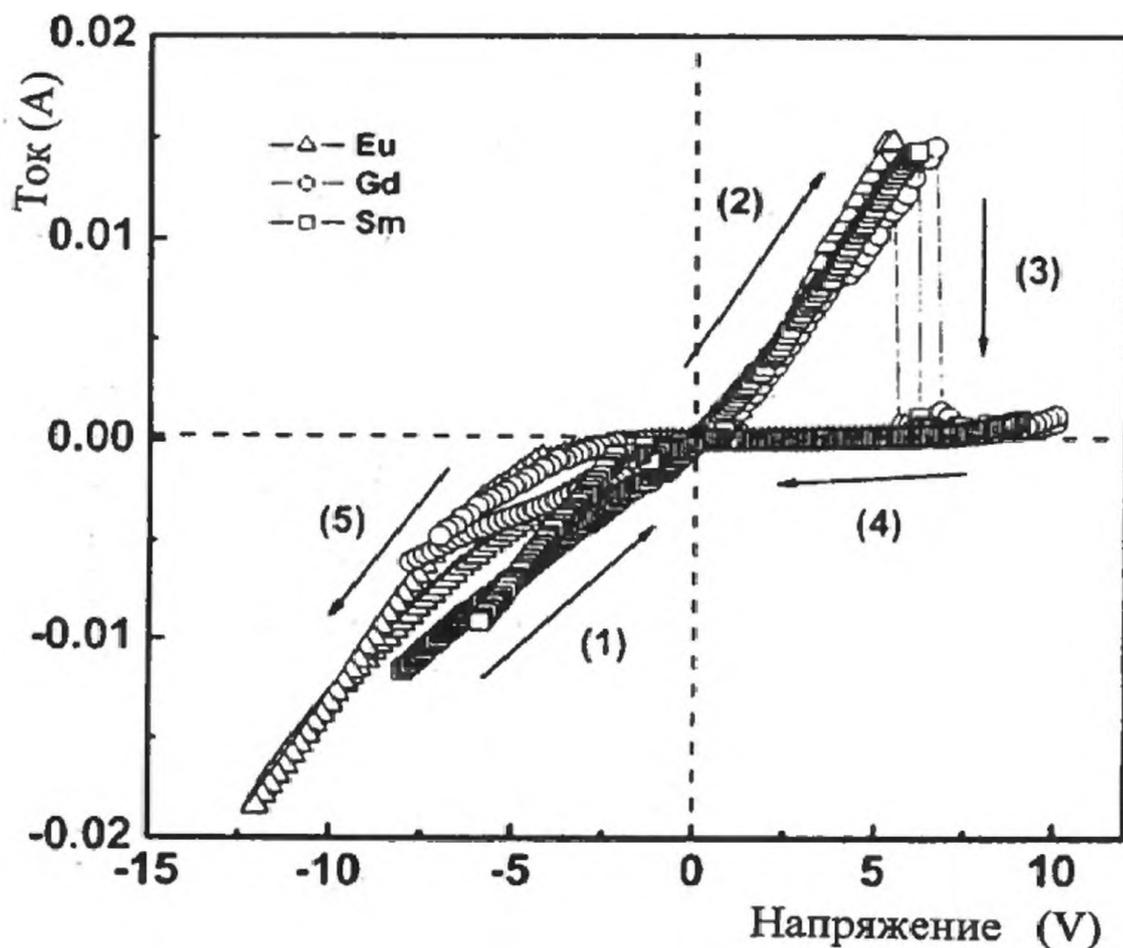


Рис. 19.2. Свойства ток-напряжение ячейки памяти лантанидной ММ на основе  $In-Sn$ -оксид/ $Pedot/PVK$ ;  $Pedot=3,4$  (полиэтилендиокситиофен) полистиренсульфонат,  $PVK$ =поли( $N$ -винилкарбазол).

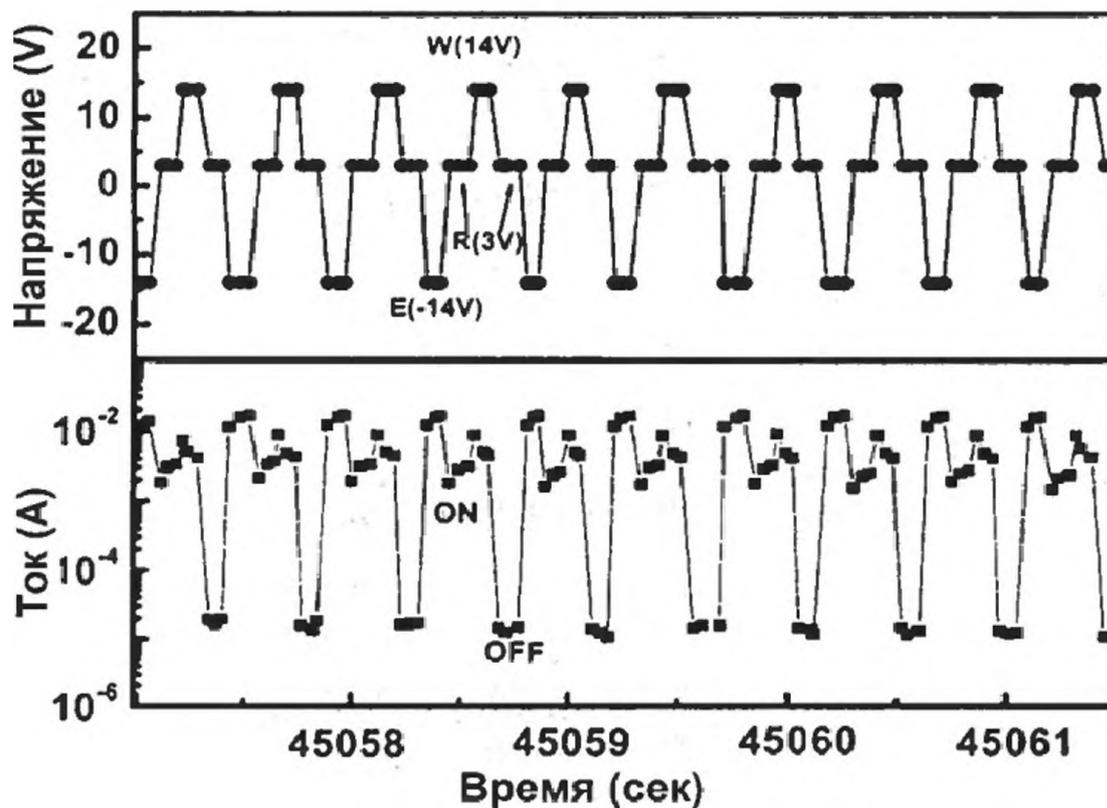


Рис. 19.3. Характерный отклик тока и напряжения в процессе записи-стирания-считывания в ММ=  $Sm(DBM)_3(Tmpren)$

кого применения в ММ памяти, в этой главе анализируются свойства, которые заложены в электронную структуру комплексов и на основе которых сконструированы эти ММ. Иными словами, в теоретическом плане основная проблема: “анализ свойств комплексов, способствующих превращению  $Sm(DBM)_3(Tmphen)$  в машину”, а на этой основе - задача “поиска новых комплексов подобного класса”. Здесь прогнозируются две новые машины:  $Tm(DBM)_3(Tmphen)$  и  $Yb(DBM)_3(Tmphen)$ .

Экспериментально было установлено, что все три “машины” на основе комплексов  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  характеризуются электрической бистабильностью относительно тока и напряжения (рис. 19.2). Однако этот рисунок чётко показывает, что хотя тенденция изменения тока от напряжения для всех трёх машин одинакова, проявляется и разница, обусловленная разным электронным строением катионов. Рабочее состояние машины  $Sm(DBM)_3(Tmphen)$  – зависимость силы тока и напряжения от времени в процессе записи, чтения, стирания, считывания – показано на рис. 19.3. Фиксируются оба процесса: включение и выключение (on-off), параметры тока и напряжения. Зависимость числа циклов от силы тока показана на рис. 19.4. Число циклов для комплекса  $Eu(DBM)_3(Tmphen)$  больше, чем для  $Sm(DBM)_3(Tmphen)$  и  $Gd(DBM)_3(Bath)$ .

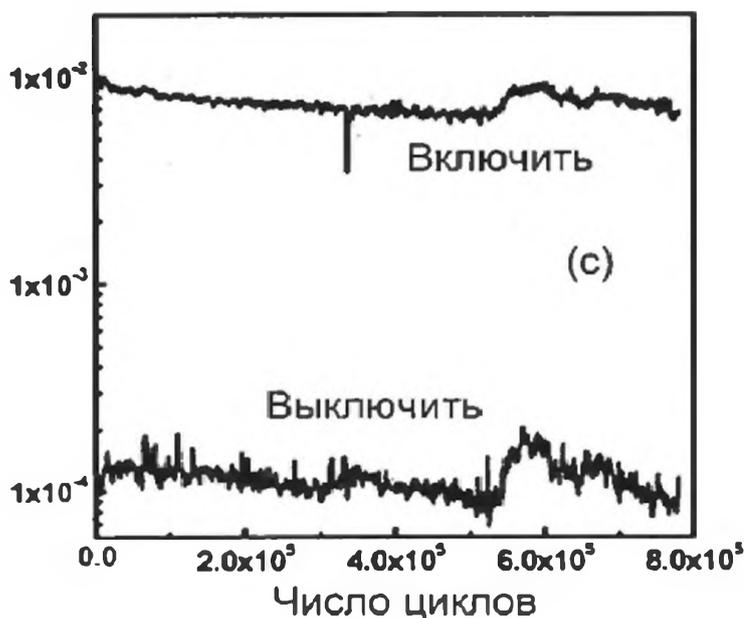
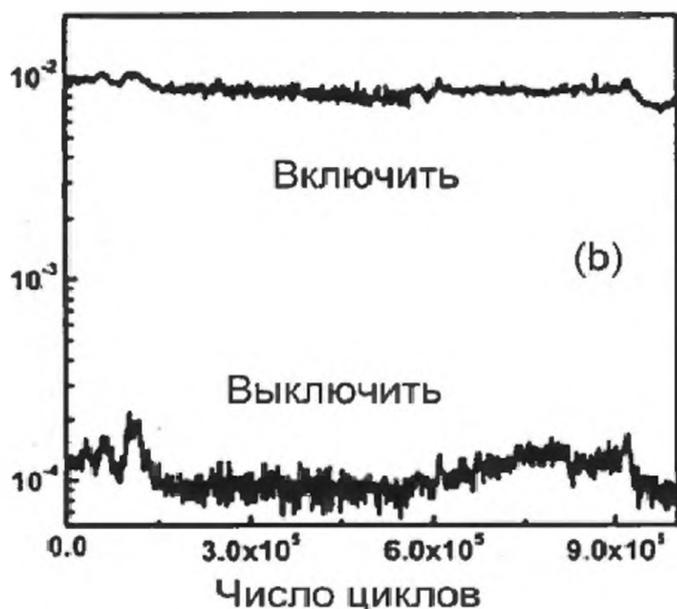
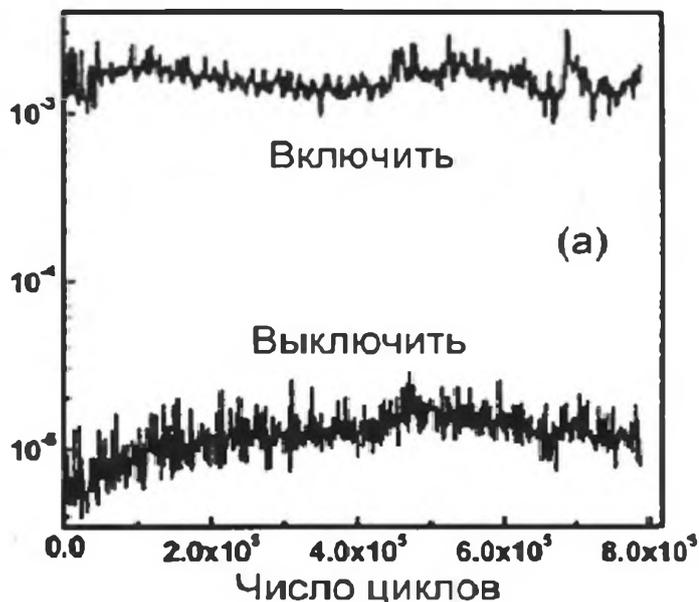


Рис. 19.4. Запись-чтение-считывание в ММ  $Sm(DBM)_3(Tmphen)$ ,  $Eu(DBM)_3(Tmphen)$  и  $Gd(DBM)_3(Bath)$

Таким образом, был сделан вывод о возможном потенциальном применении бистабильных комплексов в качестве ММ как ячеек памяти. В этих машинах циркулирует электрический ток с разницей проводимости на два порядка величины, причём процесс не сворачивается. Удалось реализовать около  $10^6$  циклов запись-чтение-стирание, причём не наблюдалось никакой деградация тока. Эти лантанидные ММ имеют хорошие перспективы использования в области информатики.

Можно сделать вывод, что рабочие свойства таких лантанидных ММ памяти зависят от свойств как лигандов, так и катионов:

- 1) характерной специфики свойств лигандов, один из которых является донором, а другой – акцептором;
- 2) электронной структуры катионов в основном и возбуждённом состоянии;
- 3) энергии взаимодействия катионов с лигандами;
- 4) энергии возбуждения электронов в катионах;
- 5) окислительно-восстановительных потенциалов  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ .

Из химических формул на рис. 19.1 видно, что принципиальная разница между лигандами – наличие донора N и акцептора O. Электронное сродство атома кислорода (1.47 эВ), а азота 0.05 эВ [37]. Разница в 30 раз обеспечивает электронный перенос от O-содержащих к N-содержащим лигандам при изменении таких характеристик, как ток и напряжение.

### *19.3. Теоретический базис “превращения комплексов $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ -(Tmphen), $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ (Tmphen), $\text{Gd}(\text{DBM})_3$ (Bath) в молекулярные машины”*

Оптические свойства атомов и ионов лантанидов могут рассматриваться как ключевые компоненты [37-42], определяющие фотонику, электронику, плазмонику, окислительно-восстановительные свойства лантанидсодержащих наносистем в плане их применения в нанотехнологии. Однако по сравнению с пионерскими работами по благородным металлам, которые насчитывают более 100 лет после работы Зигмонди [38], изучавшим золотые коллоиды, нанохимия лантанидов находится лишь в процессе зачатия. Нанохимию актинидов будущее лишь только ждёт. Развитие этого направления в науке связано как с охраной окружающей среды, так и с широким спектром применения радиоактивных элементов, включая военную промышленность.

В табл. 19.2-19.4 анализируются измеренные в атомной спектроскопии электронные свойства двухвалентных и трёхвалентных ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{2+}$  [39], которые в той или иной степени проявляются в ММ. Это теоретическая основа конструирования лантанидных ММ.

Окислительные потенциалы  $E(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+})=1.55$  В,  $E(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = 0.35$  В были измерены, а  $E(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}^{2+}) = 3.9$  В рассчитан [40, 41].

Таблица 19.2.

Электронные свойства ионов  $Sm^{3+}$  и  $Sm^{2+}$  ( $см^{-1}$ )

Конфигурации Термы	$Sm^{3+}$ ↑↑↑↑↑	Конфигурации Термы	$Sm^{2+}$ ↑↑↑↑↑
$4f^5(^6H_{5/2}^0)$	0	$4f^6(^7F_0)$	0
$4f^5d(^6L_{11/2})$	76000(±2000)	$4f^5d(^7K_4^0)$	24500
$4f^5d(^6I_{7/2})$	113000(±6000)	$4f^5d(^7H_2^0)$	36000(±2000)
$4f^5d(^6K_{9/2}^0)$	152000(±5000)	$4f^5d(^7I_3)$	67500(±2000)
$4f^5d(^6M_{13/2}^0)$	175000(±8000)	$4f^5d(^7M_6)$	83000(±5000)

Таблица 19.3.

Электронные свойства ионов  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  ( $см^{-1}$ )

Конфигурации Термы	$Eu^{3+}$ ↑↑↑↑↑↑	Конфигурации Термы	$Eu^{2+}$ ↑↑↑↑↑↑↑
$4f^6(^7F_0)$	0	$4f^7(^7F_0)$	0
$4f^5d(^7K_4^0)$	85500(±1000)	$4f^6d(^7K_4^0)$	34500(±1000)
$4f^5d(^7H_2^0)$	120000(±5000)	$4f^6d(^7H_2^0)$	45000(±2000)
$4f^5d(^7I_3)$	160000±(5000)	$4f^6d(^7I_3)$	78000(±2000)
$4f^5d(^7M_6)$	185000(±8000)	$4f^5d(^7M_6)$	102000(±6000)

Таблица 19.4.

Электронные свойства ионов  $Gd^{3+}$  и  $Gd^{2+}$  ( $см^{-1}$ )

Конфигурации Термы	$Gd^{3+}$ ↑↑↑↑↑↑↑	Конфигурации Термы	$Gd^{2+}$ ↑↑↑↑↑↑↓
$4f^7(^8S_{7/2}^0)$	0	$4f^7d(^9D_2)$	0
$4f^6d(^6H_{5/2}^0)$	96000(±1000)	$4f^8(^7F_6)$	1500(±1000)
$4f^6d(^8F_{1/2})$	130000(±5000)	$4f^7d(^9S_4^0)$	9915
$4f^6d(^8G_{1/2}^0)$	171000±(3000)	$4f^7d(^9F_3)$	43020
$4f^6d(^8L_{9/2}^0)$	200500(±9000)	$4f^7d(^9I_2)$	78000(±7000)

Два разных N- и O-содержащих лигандов в  $Eu(DBM)_3$  и  $Sm(DBM)_3$  действуют как донор и акцептор электронов. При этом изменяются эффективные заряды на катионах  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , а, следовательно, можно ожидать, что частично модифицируются и их степени окисления в комплексах.

На рис. 19.5 для 5 нижайших состояний ионов  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$  сопоставлены энергетические затраты на переход из основного в возбужденное состояние. Измеренные энергии возбужденных состояний  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$

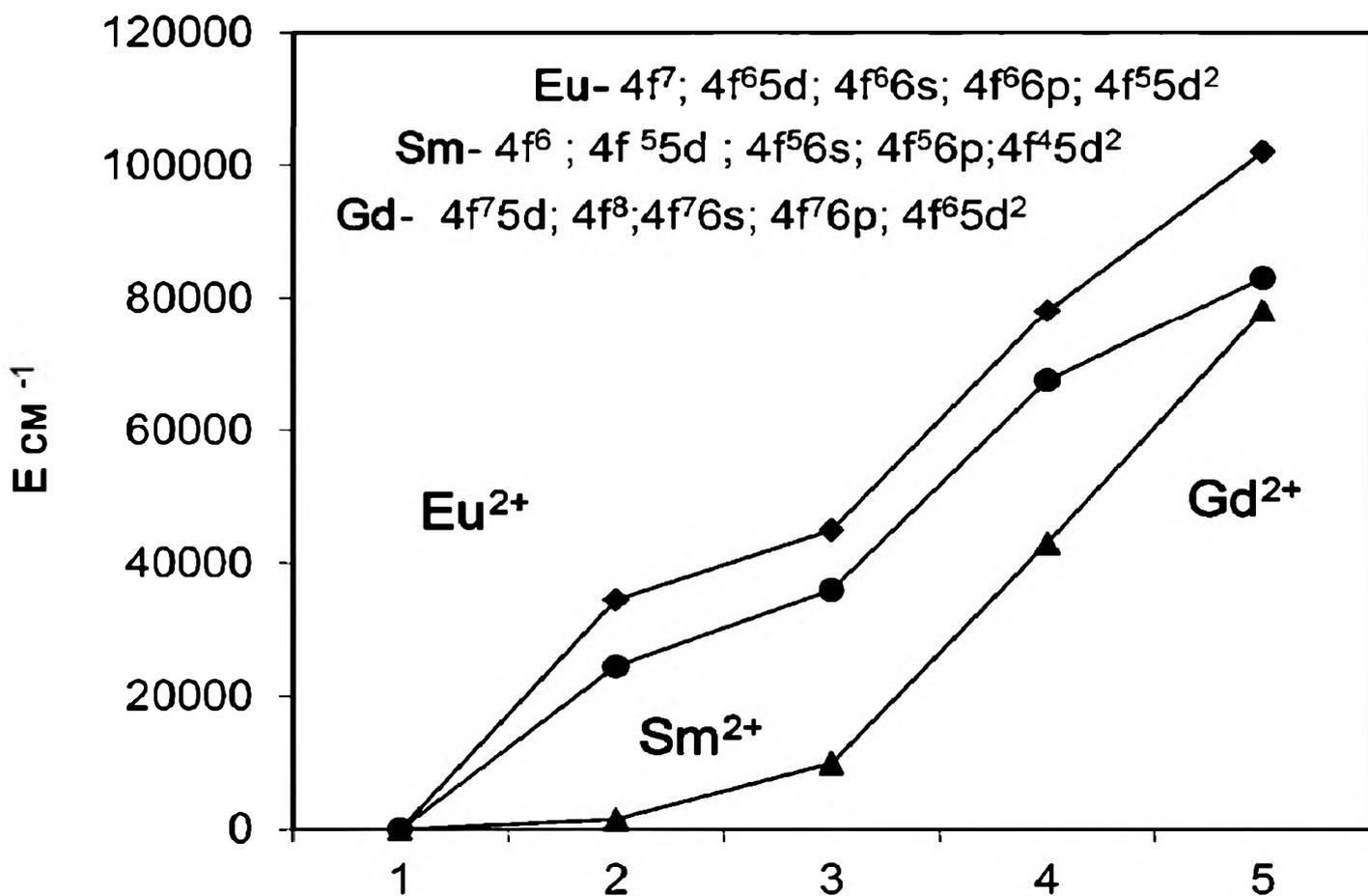


Рис. 19.5. Энергетические свойства  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$  для 5 нижайших электронных конфигураций.

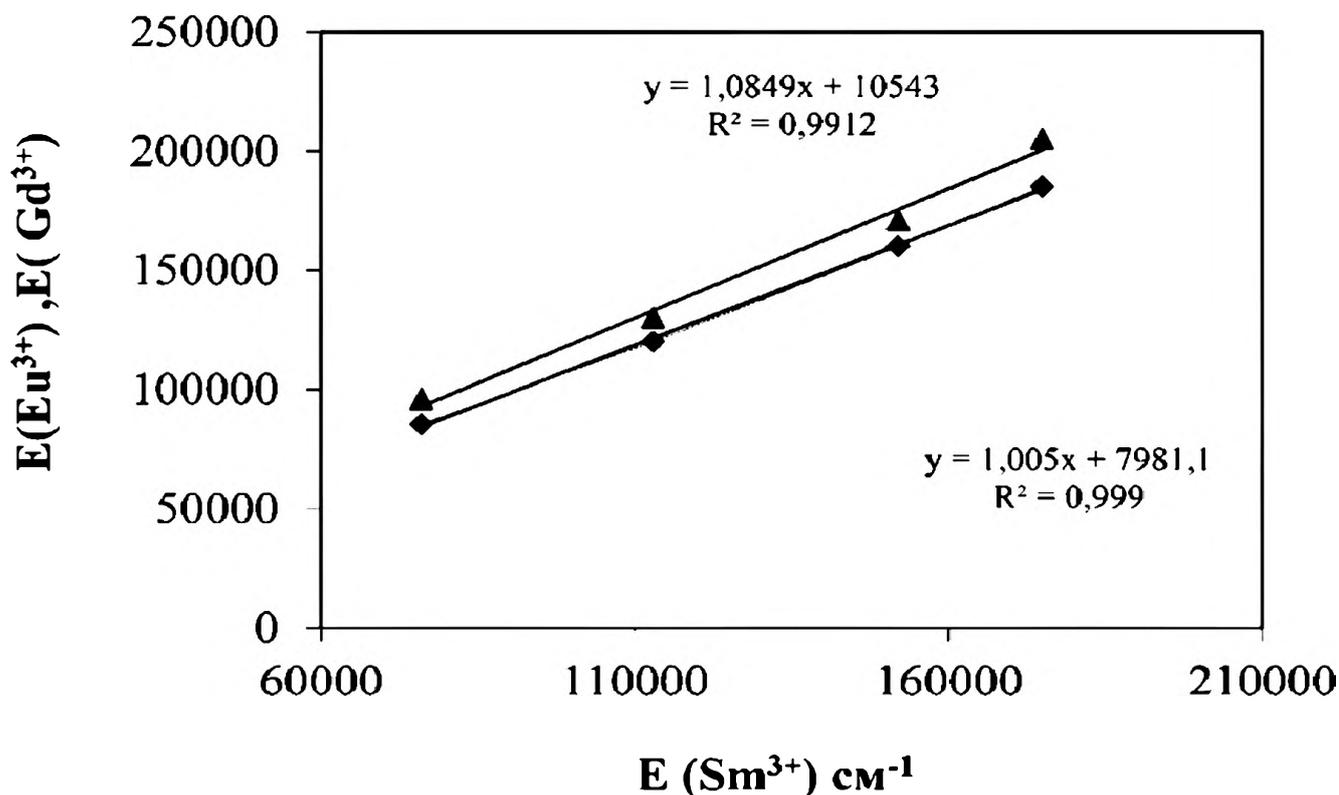


Рис. 19.6. Линейная зависимость между энергиями возбужденных состояний  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$ .

$4f^{q-1}5d$ ,  $4f^{q-1}6s$ ,  $4f^{q-1}6s$ ,  $4f^{q-1}6p$  не следуют строго линейной зависимости для каждого отдельного катиона.

На рис. 19.6 показаны зависимости энергий возбужденных состояний пар трёхвалентных катионов –  $E(\text{Sm}^{3+})$  от  $E(\text{Eu}^{3+})$  и  $E(\text{Sm}^{3+})$  от  $E(\text{Gd}^{3+})$ . В этом случае наблюдаются строго линейные зависимости соответственно энергиям возбуждения  $4f^q \rightarrow 4f^{q-1}5d$ ,  $4f^q \rightarrow 4f^{q-1}6s$ ,  $4f^q \rightarrow 4f^{q-1}6p$ ,  $4f^{q-2} \rightarrow 5d^2$ . Следовательно, относительное изменение энергий возбуждения на атомные уровни  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ ,  $5d^2$  в этих парах  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  симбатно.

#### 19.4. Молекулярные машины на основе $\text{Tm}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ , $\text{Yb}(\text{DBM})_3$

В [1] смоделированы ММ памяти на основе комплексов  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  и изучены свойства этих машин в рабочем состоянии (рис. 19.2-19.4). Здесь моделируются ММ на основе подобных комплексов  $\text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ .

В табл. 19.5-19.6 приводятся измеренные спектральные данные для ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ . Для всех рассмотренных ионов  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$  измеренные и рассчитанные окислительно-восстановительные потен-

Таблица 19.5.  
Электронные свойства ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{2+}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Конфигурации Термы	$\text{Tm}^{3+}$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	Конфигурации Термы	$\text{Tm}^{2+}$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$
$4f^{12}(^3\text{H}_6)$	0	$4f^{13}(^2\text{F}_{7/2})$	0
$4f^{11}5d(^5\text{L}_6^0)$	82000( $\pm 3000$ )	$4f^{12}5d(^4\text{I}_{9/2})$	22897
$4f^{11}6s(^5\text{I}_8)$	108000( $\pm 5000$ )	$4f^{12}6s(^4\text{H}_{13/2})$	25303
$4f^{11}6p(^5\text{K}_7)$	154000( $\pm 5000$ )	$4f^{11}5d^2(^6\text{L}_{11/2})$	85000( $\pm 9000$ )
$4f^{10}5d^2(^7\text{L}_{10})$	190000( $\pm 9000$ )	$4f^{11}5d6s(^7\text{M}_6)$	100000( $\pm 5000$ )
$4f^{10}5d^2(^7\text{L}_{10})$	190000( $\pm 9000$ )	$4f^{11}5d6s(^7\text{M}_6')$	100000( $\pm 5000$ )

Таблица 19.6.  
Электронные свойства ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Конфигурации Термы	$\text{Yb}^{3+}$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	Конфигурации Термы	$\text{Yb}^{2+}$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$
$4f^{13}(\text{F}_{7/2})$	0	$4f^{14}(^1\text{S}_0)$	0
$4f^{12}5d(^4\text{H}_{9/2})$	88195	$4f^{13}6d(^3\text{P}_2^0)$	33385
$4f^{12}6s(^4\text{H}_{3/2})$	114000( $\pm 4000$ )	$4f^{13}6s(^3\text{F}_4)$	34656
$4f^{12}6p(^4\text{H}_{11/2})$	160000( $\pm 4000$ )	$4f^{13}6p(^3\text{D}_3)$	72140
$4f^{11}5d^2(^6\text{I}_{11/2})$	195000( $\pm 9000$ )	$4f^{12}5d^2(^5\text{I}_4)$	103000( $\pm 3000$ )

циалы  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$  [38, 39] с хорошей точностью линейно зависят от энергии возбуждения на 5d-уровень (рис. 19.7). Как для Sm, Eu, Gd, так и для Tm, Yb основной вклад в изменение окислительно-восстановительных потенциалов дает возбуждение 4f-электрона на 5d-уровень. В возбужденном состоянии окислительно-восстановительные потенциалы изменяются по сравнению с потенциалами в основном состоянии.

Такое изменение зависит от энергии возбуждения соответственно двум состояниям окисления  $\Delta E(\text{Ln}^{2+})$  и  $\Delta E(\text{Ln}^{3+})$ . Здесь эти потенциалы определены по формуле, в которой относительная разница в энергиях нижайших возбужденных состояний для двух степеней окисления  $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  определяет отклонение от степени окисления 3:

$$E^{\circ} = 3 - \frac{\Delta E(\text{Ln}^{2+})}{\Delta E(\text{Ln}^{3+})} V$$

Используя значения  $\Delta E(\text{Ln}^{2+})$  и  $\Delta E(\text{Ln}^{3+})$  из табл. 19.2-19.6:

Sm:  $3 - 24500/76000 = 2.68$ ; Eu:  $3 - 34500/85500 = 2.324$ ; Gd:  $3 - 31500/94500 = 2.98$

Tm:  $3 - 22897/82000 = 2.721$ ; Yb:  $3 - 33385/88195 = 2.622$  -

можно рассчитать окислительные потенциалы с участием 5d-электронов в электронных конфигурациях ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{2+}$ , равные в В: 2.68(Sm);

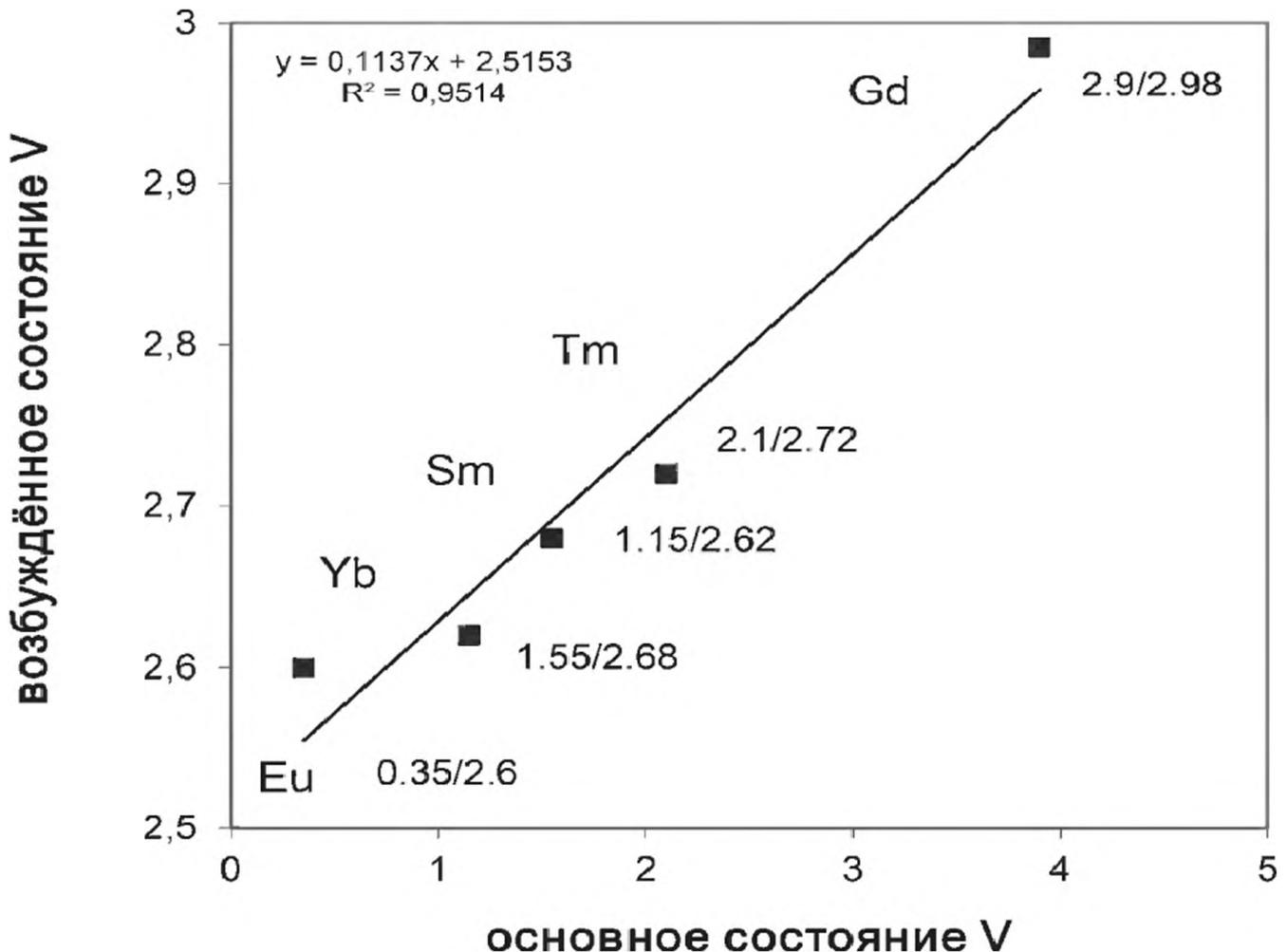


Рис. 19.7. Окислительные потенциалы лантанидов в основном  $4f^0$  и возбужденном  $4f^0-15d$  состояниях.

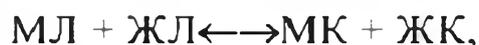
2.6(Eu); 2.985(Gd); Tm(2.72); Yb(2.62). На рис. 19.7 показано, что они зависят линейно от вклада 5d электронов.

Таким образом, бистабильность ММ зависит не только от донорно-акцепторных свойств О- и N-содержащих лигандов, но также от окислительно-восстановительных свойств катионов. Что касается проводимости, во многих работах отмечается, что вклад 5d-АО в проводящие свойства лантанидных систем является определяющим при формировании наносистем с металлической, полупроводниковой проводимостью, а также сверхпроводимостью.

### 19.5. Молекулярные экстракционные машины разделения $An^{3+} \rightarrow Ln^{3+}$

Выдвигается идея в области молекулярной инженерии для экстрагирования и разделения лантанидных и актинидных комплексов  $Ln^{3+}/An^{3+}$ . Эта идея основана на теории “жестких и мягких кислот и оснований”, выдвинутой Пирсоном [37]. Из сравнения катионов  $Ln^{3+}/An^{3+}$  к мягким относятся  $An^{3+}$  (МК), а к жестким –  $Ln^{3+}$  (ЖК). Соответственно мягкие актинидные катионы предпочтительно взаимодействуют с мягкими лигандами, а более жесткие лантанидные катионы с жесткими лигандами.

Путём изменения мягкости-жесткости лигандов экстрактанта и коэкстрактанта можно изменить селективность от  $An^{3+} \rightarrow Ln^{3+}$  к  $Ln^{3+} \rightarrow An^{3+}$ . Такая экстракционная молекулярная машина может быть рассмотрена как ансамбль, в котором осуществляется механическое движение:



приводящее к наиболее выгодному термодинамически стабильному состоянию. Управляющая сила рабочей машины основана на “памяти”:

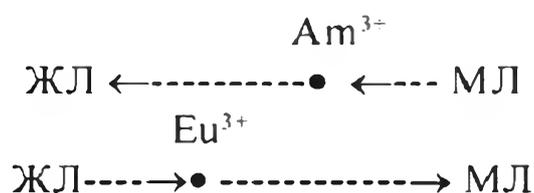
Табл. 19.7.

*Кислые серосодержащие мягкие экстрактанты (МЭ) и жесткие кислородосодержащие соэкстрактанты (В) в додекане*

$(ClC_6H_4)_3PSSH$	$(H_9C_4O)(H_9C_4)P=O$
$[(H_3C)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2]_3PSSH$	$[(H_3C)_3CHCH_2CH(CH_3)O]_3P=O$
$(H_3CO)_3P=O$	$[(H_3C)_3CHCH_2O]_3, [(H_3C)_3CHCH_2P]_3P=O$
$(H_3CO_3)P=O$	$(H_9C_4O)(H_9C_4)_3P=O$
$(H_9C_4O)_3P=O$	$(H_9C_4)_3P=O$
$(H_{13}C_6O)_3P=O$	$(H_{17}C_8)_3P=O$
$(H_{17}C_8O)_3P=O$	$(H_5C_6)_3P=O$
$[(H_{17}C_8O)_3]P=O$	$[(H_3C)_3CCH_2CH(CH_3)(CH_3)]_3, [(H_{17}C_8)_3]P=O$
$[(H_3C)_3CO]_3P=O$	$[(H_3C)_3CHCH_2]_3P=S$
$[H_3C(CH_3)_3CH(C_2H_5)CH_2O]_3P=O$	$(H_{17}C_8)(C_6H_5)P(O)CH_2C(O)N[CH_2CH(CH_3)]_3,$
$(C_6H_5O)_3P=O$	$[(H_3C)_3CCH_2C(O)N[CH_2CH](C_2H_5)]_3C_4H_9,$
$(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$	$[(CH_3)(C_4H_9)NC(O)]_3, CHC_{14}H_{30}$

Электронные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Термы	Электронные конфигурации	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Am}^{3+}$
${}^7\text{F}_0$	$4f^6, 5f^0$	0	0
${}^7\text{K}_1^0$	$4f^5 5d, 5f^5 6d$	85500( $\pm 1000$ )	56000( $\pm 5000$ )
${}^7\text{H}_1^0$	$4f^5 5s, 5f^5 6s$	120000( $\pm 5000$ )	74000( $\pm 6000$ )
${}^7\text{I}_7$	$4f^5 6p, 5f^5 6p$	160000( $\pm 5000$ )	114000( $\pm 6000$ )
${}^7\text{M}_6$	$4f^4 5d^2, 4f^4 6d^2$	185000( $\pm 8000$ )	125000( $\pm 8000$ )



Относительный порядок мягкости-жесткости лигандов приведён в табл. 19.1, а в табл. 19.7 приводятся комплексные соединения, которые рассматриваются в качестве “топлива”, используемого в экстракционных машинах. Образуются три типа супрамолекулярных агрегатов металлов  $\text{M} = \text{Am}, \text{Eu}$ : 1.  $\{\text{M}(\text{NO}_3)_2 \text{A}_{3-y} \times n\text{B} \times x\text{H}_2\text{O}\}_k$ ; 2.  $\{[\text{MA}_2 \times n\text{B} \times x\text{H}_2\text{O}]^+ (\text{NO}_3)_y\}_k$ ; 3.  $\{[\text{MA}_2 \times n\text{B} \times x\text{H}_2\text{O}]^+ [\text{A}]\}_k$

### 19.6. Сопоставление мягкости и жёсткости катионов $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Am}^{3+}$

В основе процесса разделения комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  лежит, прежде всего, разница в электронном строении катионов. Электронное строение катионов лантанидов и актинидов, в том числе  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$ , базируется на участии  $f$ ,  $d$ ,  $s$  и  $p$ -валентных электронов. Сопоставление энергий основного и возбуждённых состояний показывает существенно большие затраты на участие валентных  $d$ ,  $s$  и  $p$ -электронов для  $\text{Eu}^{3+}$ , чем для  $\text{Am}^{3+}$ . Как видно из табл. 19.8, разница в затратах энергии на образование химических связей с участием  $d$ -электрона в конфигурациях  $4f^5 5d$  и  $5f^5 6d$  отличается на  $\approx 30000 \text{ см}^{-1}$ , двух  $d$ -электронов в  $4f^4 5d^2$  и  $5f^4 6d^2$  - на  $60000 \text{ см}^{-1}$ , а  $6s$  и  $6p$ -электронов - на  $45000 \text{ см}^{-1}$ . Можно сделать вывод, что управляющая сила рабочей машины основана на “памяти” мягкости и жёсткости катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$ .

### Литература

1. Fang J., You H., Chen J., Lin J., Ma D. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 3701.
2. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., MacKay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. V. 347. P. 539.
3. Burns P. L., Holmes A.B., Kraft A., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Gymer R. // Nature. 1992. V. 356. P. 47.

4. *Organic Light Emitting Devices* / Ed. Shinar J. Berlin: Springer, 2003
5. *Padinger F., Rittberger R.S., Sariciftci N.S.* // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 85
6. *Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A., Srivastava P.* // *Science.* 1994. V. 165. P. 1684.
7. *Fichou D., Bao Z.* // *Proc. SPIE.* 2002. P. 4466.
8. *Tessler N., Genton G.J., Friend R.H.* // *Nature (London).* 1996. V. 382. P. 695.
9. *Szymanski A., Larson D.C., Labes M.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1969. V. 14. P. 88.
10. *Carchano H., Lacoste R., Segui Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 19. P. 414.
11. *Ma D., Aguiar M., Freire J., Hummelgen J. A.* // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 1063.
12. *Taylor D. M., Mills C. A.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 306.
13. *Ma L., Liu J., Yang Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 2997.
14. *Majumdar H. S., Bandyopadhyay A., Vologesi A., Pal A. J.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 2433.
15. *Oyamada T., Tanaka H., Matsushige K., Sasabe H., Adachi C.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 1252.
16. *Moller S., Perlov C., Jackson W., Taussig C., Forrest S.* // *Nature.* 2003. V. 426. P. 166.
17. *Bandyopadhyay A., Pal A.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1949.
18. *Bandyopadhyay A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 1215.
19. *Ma L., Puo S., Ouang J., Xu Q., Yang Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 1419.
20. *Moller S., Forrest S.R., Perlov C., Jackson, Taussig C.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 7811.
21. *He J., Ma L., Wu J.H., Uang Y.* // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 97. P. 064507.
22. *Ouyang J., Chu C., Szmada C. W., Ma L., Yang Y.* // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 918.
23. *Majumdar H. S., Volognesi A., Pal A.* // *J. Synth. Met.* 2004. V. 140. P. 203.
24. *Ma L., Xu Q. F., Yang Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 4908.
25. *Bozano L. D., Kean B. W., Deline V. R., Salem J. R., Scott J. C.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 607.
26. *Kang S.H., Crisp T., Kymissis I., Bulovic V.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4666.
27. *Forrest S. R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 5019.
28. *Torres I., Taylor D.M., Itoh E.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 314.
29. *Chu C. W., Ouyang J., Tseng J.H., Yang Y.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 440.
30. *Ouyang J., Chu C. W., Sieves D., Yang Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 123507.
31. *Ling Q., Song Y., Ding S., Zhu C., Chan D.S., Kwong D.L., Kang E.T., Neoh K.J.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 455.
32. *Chen J. S., Ma D. J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 023505.

33. *Andersson P., Robinson N.D., Berggren M. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1798*
34. *Kido J. Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357.*
35. *Fang J., Ma D. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 4041.*
36. *Fang J., You H., Gao J., Ma D. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 392. P. 11.*
37. *Pearson R. G. Hard and Soft Acids and Bases, DHR-Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsburg, Pennsylvania. 1973.*
38. *Zsigmondy R., Liebigs J. // Annal. Chem. 1898. V. 301. P. 29.*
39. *Brewer L. // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1666.*
40. *Nugent L.J., Baybarz R.D., Burnett J.L., Ryan J.L. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1528.*
41. *Ionova G.V., Rabbe C., Charbonnel M.C., Hill C., Guillaumont D., Guillaumont R., Ionov S., Madic C. // Rep. Intern. Conf. in Honor of Prof. J.-L. Rivail. Nancy (France). P. 14.*
42. *CRS Handbook of Chemistry and Physics. 63<sup>rd</sup> Edition. CRS Press, 1982-1983.*

# ГЛАВА 20. ЛАНТАНИДНЫЕ МОНОХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ НАНОПЛЕНКИ И ИХ СВОЙСТВА

## 20.1. Введение

В ранней литературе [1] два феноменологических открытия – промежуточная валентность лантанидов и тяжелые фермионы – явились основой при изучении полупроводящих соединений. Синтезированные тонкие монокхалькогенидные и боридные пленки лантанидов стали находить широкое применение в нанотехнологии ещё в 70-е годы прошлого столетия.

Были изучены электронное строение, свойства, многообразные эффекты и закономерности в области физической химии халькогенидов самария и европия [1-13]:

- модификация уровней энергии при переходе из проводящего в смешанно-валентное состояние;
- изменение решёточных параметров  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$  в возбужденном состоянии относительно основного;
- температурная зависимость магнитной восприимчивости моносulfидов;
- зависимость удельного сопротивления  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$  от температуры;
- объёмные изменения сульфитов в зависимости от температуры;
- всесторонний анализ свойств монокхалькогенидов самария: фотонной энергии, фоточувствительности, температурной зависимости электрического сопротивления  $\text{SmS}$ , диэлектрических свойств, зависимости фононной дисперсии  $\text{SmS}$  от температуры и модификация оптической плотности при трансмиссии фотонной энергии.

В этой главе анализируется электронное строение и свойства атомов и ионов лантанидов, которые проявляются в свойствах их сульфидов и управляют проводимостью, а также сопоставляются свойства сульфидов лантанидов и актинидов. Поскольку сульфиды лантанидов находят применение в нанохимической микроэлектронике, встает вопрос, насколько сульфиды термодинамически стабильны и как изменяется их стабильность вдоль лантанидной серии.

## *20.2. Сопоставление термодинамических свойств моносulfидов и монооксидов лантанидов и актинидов*

В соответствии с расчетами энтальпий образования моносulfидов лантанидов и актинидов [3, 9], тенденция изменения их термодинамических свойств примерно такая же, как и в монооксидах. Однако абсолютные

Таблица 20.1.

Стандартные энтальпии образования моносulfидов лантанидов и актинидов в кДж/моль

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
-101	-162	-285	-313	-328	-427	-453	-126
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
-238	-332	-319	-298	-377	-449	-91	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
-63	+157	+84	+37	-52	-203	-269	-138
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku
-219	-323	-356	-369	-382	-400	-211	+76

значения отличаются значительно. При таком сопоставлении свойств сульфидов и оксидов на первый план выступает разница в атомных свойствах серы и кислорода, а она весьма существенна. Атом серы обладает большой поляризуемостью и большим сродством к электрону; его энергия ионизации меньше, чем у кислорода. В качестве лигандов атомы серы рассматриваются как более «мягкие» по сравнению с атомами кислорода, поэтому свойства сульфидов могут меняться при небольших изменениях поляризуемости атома серы, например, при изменении внешних условий: давления, температуры, наличия примесей и т.д.

В свою очередь разница в электронном строении атомов и ионов актинидов и лантанидов существенно влияет на термодинамические свойства и тем самым на стабильность их монокалькогенидов и монооксидов. В табл. 20.1 и 20.2 сопоставляются термодинамические свойства  $LnS$  и  $AnS$ ,  $LnO$  и  $AnO$  вдоль серии [I]. Как видно из табл. 20.1, в первых половинах серий монотонное изменение стандартных энтальпий образования моносulfидов нарушается при переходе от Pm к Sm и Eu и от Np к Pu и Am. При переходе от Tb к Yb, от Bk к Md экспериментально установлено более или менее

Таблица 20.2.

Стандартные энтальпии образования монооксидов лантанидов и актинидов в кДж/моль

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
-210	-276	-403	-434	-452	-554	-584	-260
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
-373	-474	-464	-446	-377	-603	-248	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
-168	+47	-30	-81	-174	-329	-398	-270
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku
-354	-461	-496	-512	-528	-548	-363	

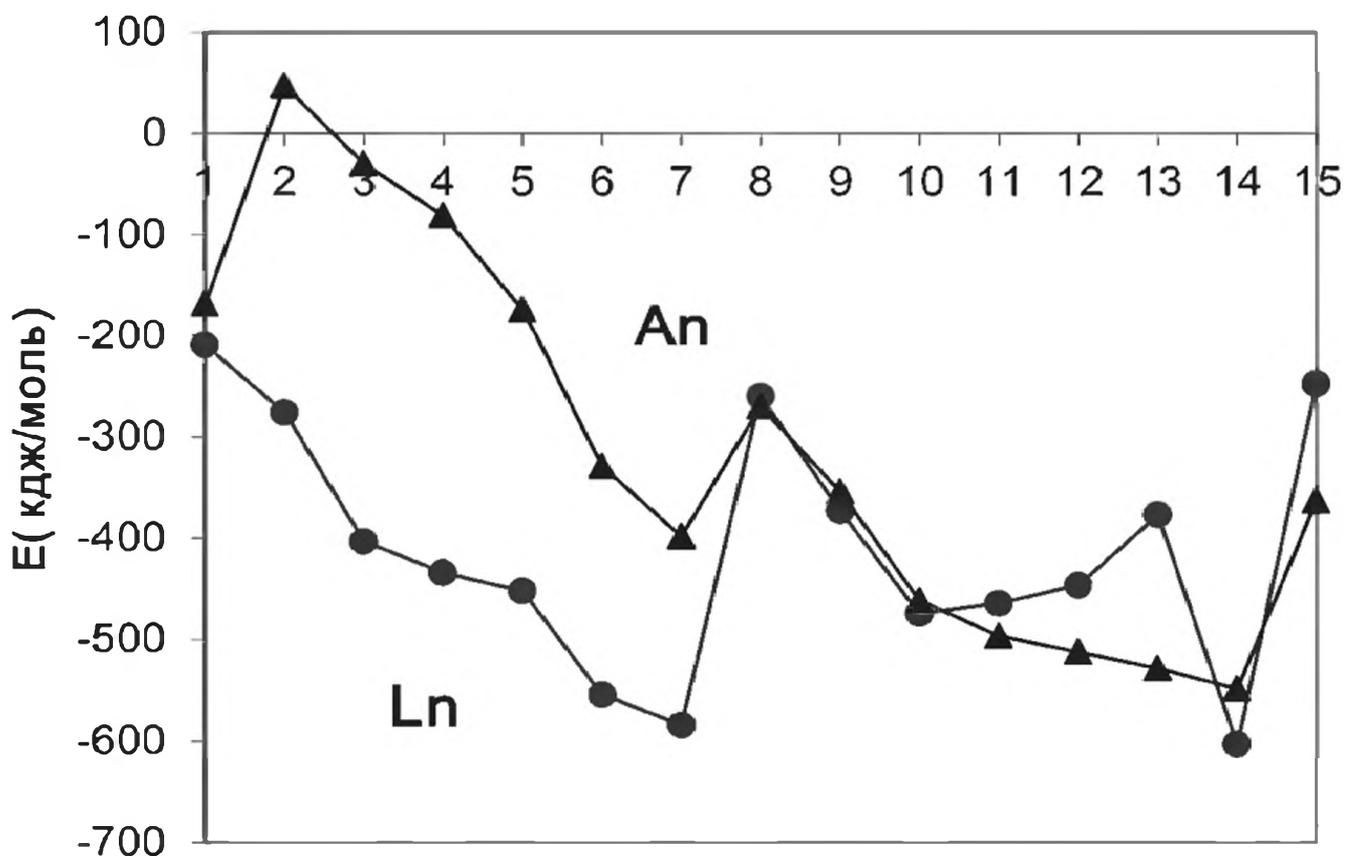


Рис. 20.1. Стандартные энтальпии образования кристаллических  $\text{LnS}$  и  $\text{AnS}$ .

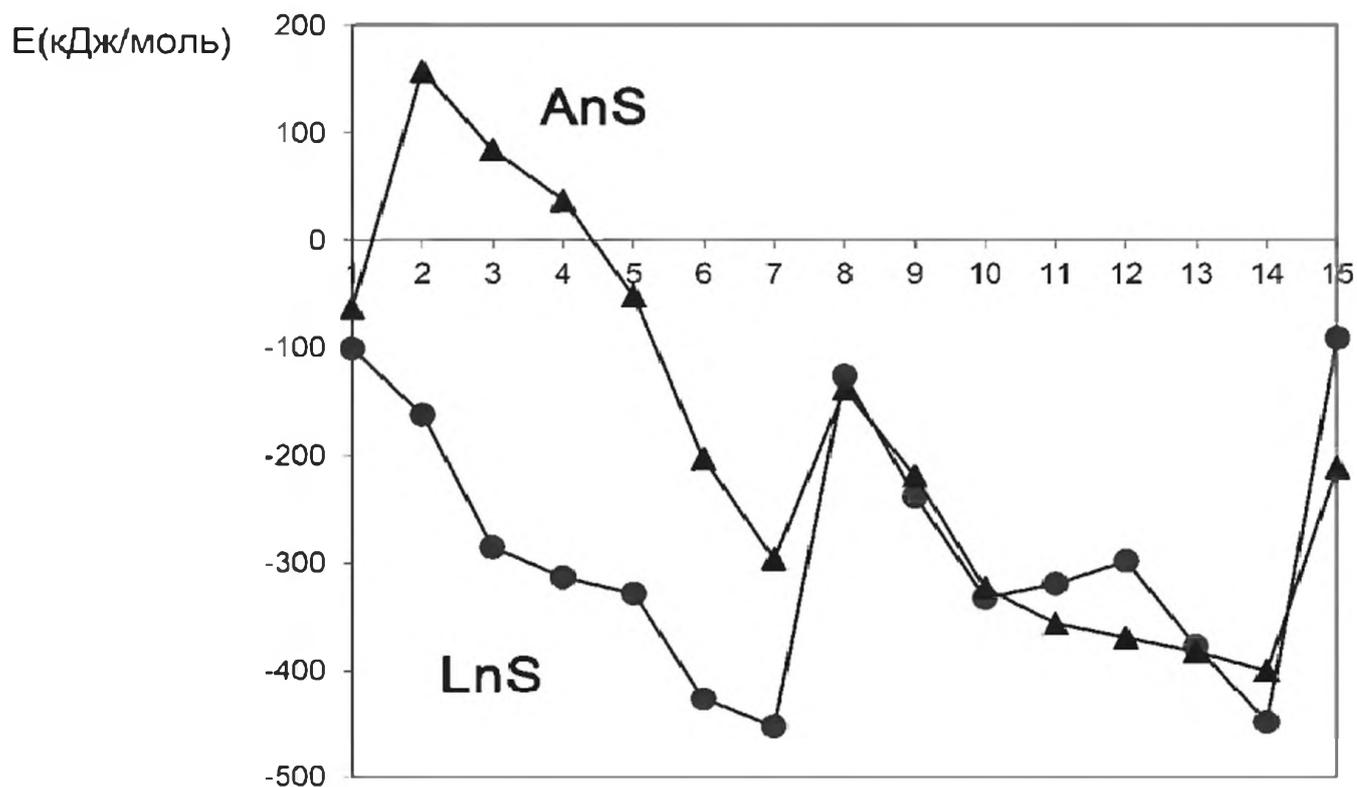


Рис. 20.2. Стандартные энтальпии образования кристаллических  $\text{LnO}$  и  $\text{AnO}$ .

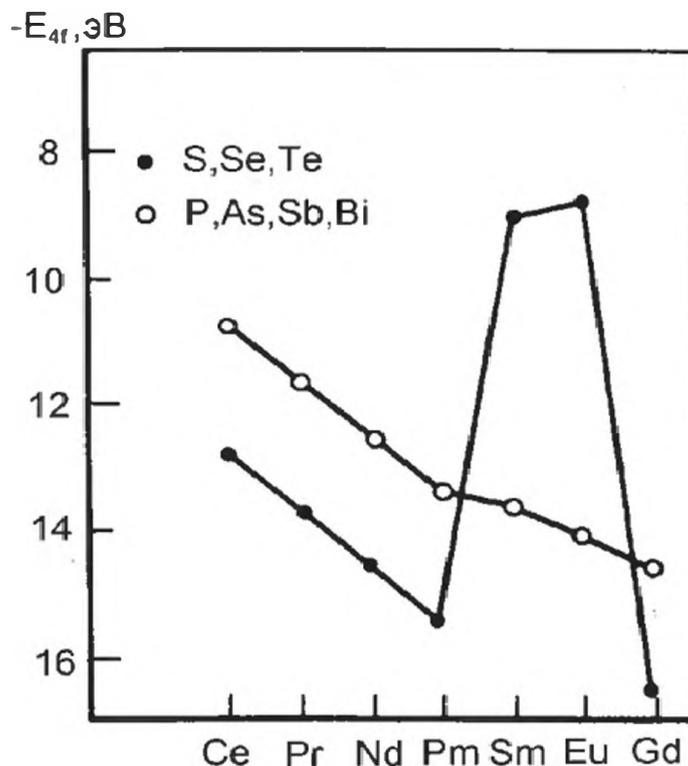


Рис. 20.3. Зависимость решёточных констант  $LnX$ ,  $X = S, P, Se, As, Te, Sb, Bi$ , от порядкового номера лантанида.

монотонное изменение энтальпий образования моносulfидов. Такие же тенденции обнаруживаются в энтальпиях образования монооксидов.

На рис. 20.1 и 20.2 продемонстрировано удивительное подобие в тенденциях изменения энтальпий образования кристаллических пар  $LnS-LnO$  и  $AnS-AnO$ , но не в величинах стандартных энтальпий образования.

Аналогично, наблюдается одинаковая тенденция в изменении структурных свойств – решёточных констант кристаллических  $LnS, LnSe, LnTe$ . На рис. 20.3 показана зависимость констант решётки от порядкового номера [3, 12]. Чётко просматриваются два типа зависимостей. В sulfидах, селенидах и теллуридах решёточные константы плавно уменьшаются вдоль серии от La к Pm, резко увеличиваются для Eu и Sm, но уменьшаются для Gd:



Однако в фосфидах, арсенидах, стибидых и висмутидах эта зависимость почти линейная. Такая характерная разница обусловлена разной валентностью этих двух классов катионов. В соединениях  $EuS$  и  $SmS$  катионы двухвалентны, а в соединениях La, Ce, Pr, Nd, Pm и Gd валентность  $V$  смешанная:  $3 > V > 2$ .

### 20.3. Структура и свойства тонких sulfидных плёнок лантанидов

Монооксиды и моносulfиды лантанидов рассматриваются как перспективные материалы в нанотехнологии. В их электронном строении

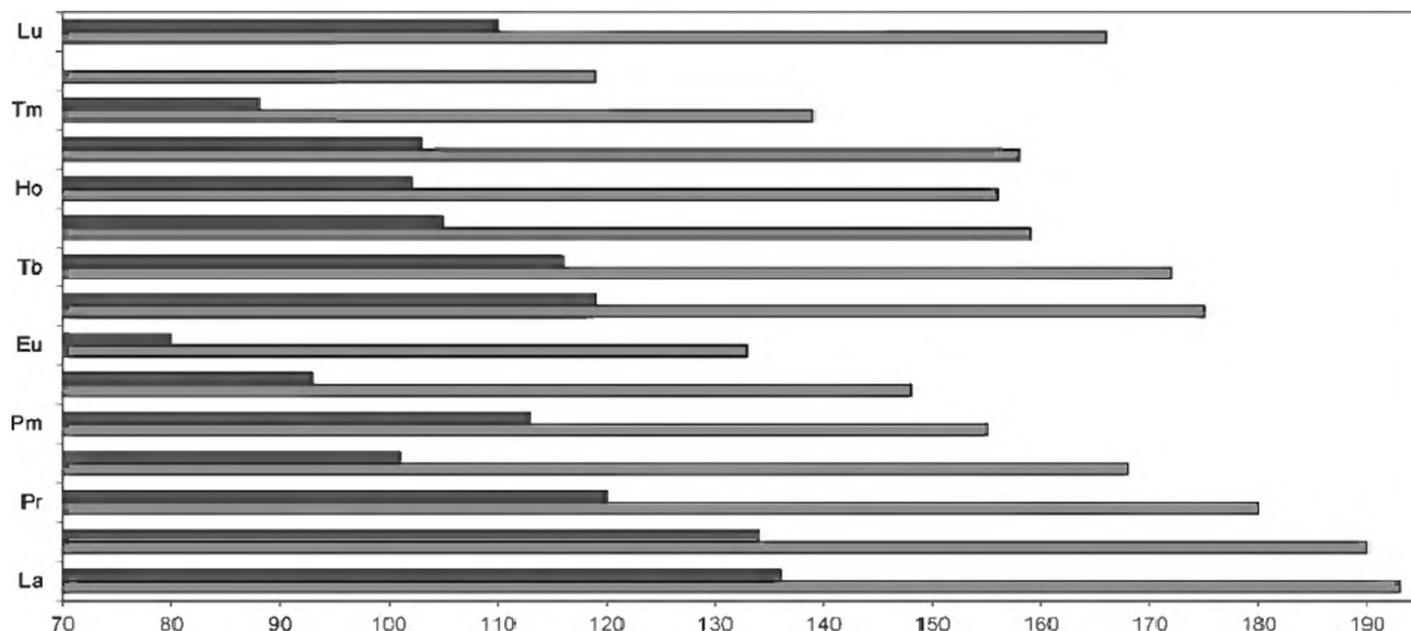


Рис. 20.4. Энергии связей  $D(\text{Ln-O})$  и  $D(\text{Ln-S})$ .

и свойствах наблюдается как подобие, так и существенное различие, обусловленное разницей в электронном сродстве атомов серы S (2.07 эВ) и кислорода O (1.466 эВ) [2], потенциалах ионизации S (10.36 эВ) и O (13.618 эВ), больших энергиях связей Ln-O по сравнению с Ln-S. Перечисленная разница в свойствах атомов S и O в значительной степени влияет на свойства их кристаллических соединений, в частности, обуславливает меньшие

Таблица 20.3.

Спектральные свойства атомов Sm и Eu

Sm( $f^6s^2$ )	${}^7F_0$	0	Eu( $f^7s^2$ )	0	0	Eu-Sm
1. $f^6ds$	${}^9H_1$	1.339	$f^7ds$	${}^8S_{7/2}^0$	1.602	0.263
2. $f^6sp$	${}^2G_0^0$	1.710	$f^7sp$	${}^{10}P_{7/2}$	1.744	0.034
3. $f^5ds^2$	${}^7K_4^0$	1.921	$f^6ds^2$	${}^8H_{3/2}$	3.111	1.189
4. $f^5d^2s$	${}^9I_4^0$	2.392	$f^7dp$	${}^{10}F_{3/2}$	3.719	1.324
5. $f^6dp$	${}^9I_2^0$	2.837	$f^6d^2s$	${}^{10}I_{3/2}$	3.719	0.882
6. $f^7s$	${}^9S_4^0$	$3.099 \pm 0.372$	$f^7d^2$	${}^{10}F_{3/2}^0$	$3.781 \pm 0.124$	0.682
7. $f^6d^2$	${}^9I_2^0$	$3.223 \pm 0.247$	$f^7p^2$	${}^{10}P_{7/2}^0$	$4.462 \pm 0.124$	1.239
8. $f^5d^3$	${}^9I_4^0$	$3.471 \pm 0.124$	$f^6s^2p$	${}^8G_{1/2}$	$4.834 \pm 0.124$	1.363
9. $f^5dsp$	${}^9I_4$	3.620	$f^6dsp$	${}^{10}I_{3/2}^0$	4.835	1.215
10. $f^7d$	${}^9D_2^0$	$4.091 \pm 0.372$	$f^6d^3$	${}^{10}I_{3/2}^0$	$5.330 \pm 0.124$	1.239
11. $f^5s^2p$	${}^7I_2$	4.091	$f^6d^2p$	${}^{10}K_{5/2}^0$	6.074	1.983
12. $f^6p^2$	${}^9G_0^0$	$4.339 \pm 0.124$				
13. $f^5d^2p$	${}^9M_5$	$4.586 \pm 0.124$				
14. $f^4d^2s^2$		5.95				среднее
1	2	3	4	5	6	7(1.038)

Спектральные свойства ионов  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$ 

$Sm^{2+}(f^6)$	${}^7F_0$	0	$Eu^{2+}(f^7)$	${}^8S_{7/2}^0$	0	Eu-Sm
1. $f^d$	${}^7K_4^0$	3.037	$f^6d$	${}^8H_{3/2}$	4,277±0,124	1.240
2. $f^5s$	${}^7H_2$	4.462±0.248	$f^6s$	${}^8F_{1/2}$	5.578±0.248	1.116
3. $f^5p$	${}^7I_3$	8.367±0.248	$f^6p$	${}^8G_{1/2}^0$	9.699±0.248	1.332
4. $f^4d^2$	${}^7M_6$	10.289±0.62	$f^5d^2$	${}^8I_{9/2}^0$	12.644±0.743	2.355
5. $f^4ds$	${}^7I_5$	13.14±0.62	$f^5ds$	${}^8K_{7/2}^0$	15.495±0.867	2.355
6. $f^4s^2$	${}^5I_4$	16.115±0.868	$f^5s^2$	${}^6H_{5/2}^0$	18.954±0.992	2.839
7. $f^4dp$	${}^7M_6^0$	16.982±0.743	$f^5dp$	${}^8I_{9/2}$	19.338±0.992	2.356
8. $f^4ps$	${}^7K_4^0$	19.960±0.867	$f^5ps$	${}^8I_{5/2}$	22.313±1.157	2.353
9. $f^3p^2$	${}^7K_4$	24.176±1.116				среднее
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7(1.99)</b>

энергетические щели и высокую проводимость в кристаллических сульфиды лантанидов  $LnS$  по сравнению с оксидами  $LnO$ .

В качестве примера на диаграмме 20.4 сопоставляются энергии связей  $Ln-O$  и  $Ln-S$  вдоль лантанидной серии [3]. Энергетические свойства основного и возбужденных состояний атомов и ионов  $Sm$  и  $Eu$  измерены в [4] и являются основой теоретического анализа. В табл. 20.3 и 20.4 сопоставляются спектры атомов  $Sm$  и  $Eu$ , а также ионов  $Sm^{+2}$  и  $Eu^{+2}$ , которые определяют подобие и разницу в свойствах их наносульфидов.

Эти свойства в свою очередь зависят от взаимодействия  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ -атомных орбит с  $3s$ - и  $3p$ -АО серы. Сульфиды  $SmS$  и  $EuS$  кристаллизуются в решетке г.ц.к. и их параметры решётки почти одинаковы:  $5.96$  и  $5.97 \text{ \AA}$  [5]. Следовательно, можно заключить, что не структурные, а скорее энергетические свойства атомов и ионов  $Sm$  и  $Eu$ ,  $Sm^{+2}$  и  $Eu^{+2}$  (потенциалы ионизации, энергии нижайших возбужденных состояний) формируют полупроводящие свойства сульфидных наносистем.

В табл. 20.3 и 20.4 приводятся электронные конфигурации атома и иона  $Sm$  (столбец 1), их термы (2), энергии возбужденных состояний (3), конфигурации атома и иона  $Eu$ , термы и энергии возбужденных состояний (4-6), разница в энергиях состояний  $Eu$  и  $Sm$  (7). На основе этих спектральных данных на рис. 20.5-20.7 показаны ожидаемые тенденции в изменении свойств сульфидов  $SmS$  и  $EuS$ .

В табл. 20.4 в колонках 1 и 4 электронные конфигурации включают одинаковые по составу АО в ионах  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$ :  $f^5d$  и  $f^6d$ ;  $f^5s$  и  $f^6s$  ...  $f^5ps$  и  $f^6ps$ . Такое подобие приводит к линейной зависимости энергий возбужденных состояний для  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$  (рис. 20.5).

В отличие от ионов  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$ , последовательности электронных конфигураций атомов  $Eu$  и  $Sm$  отличаются. Такая разница обусловлена нали-

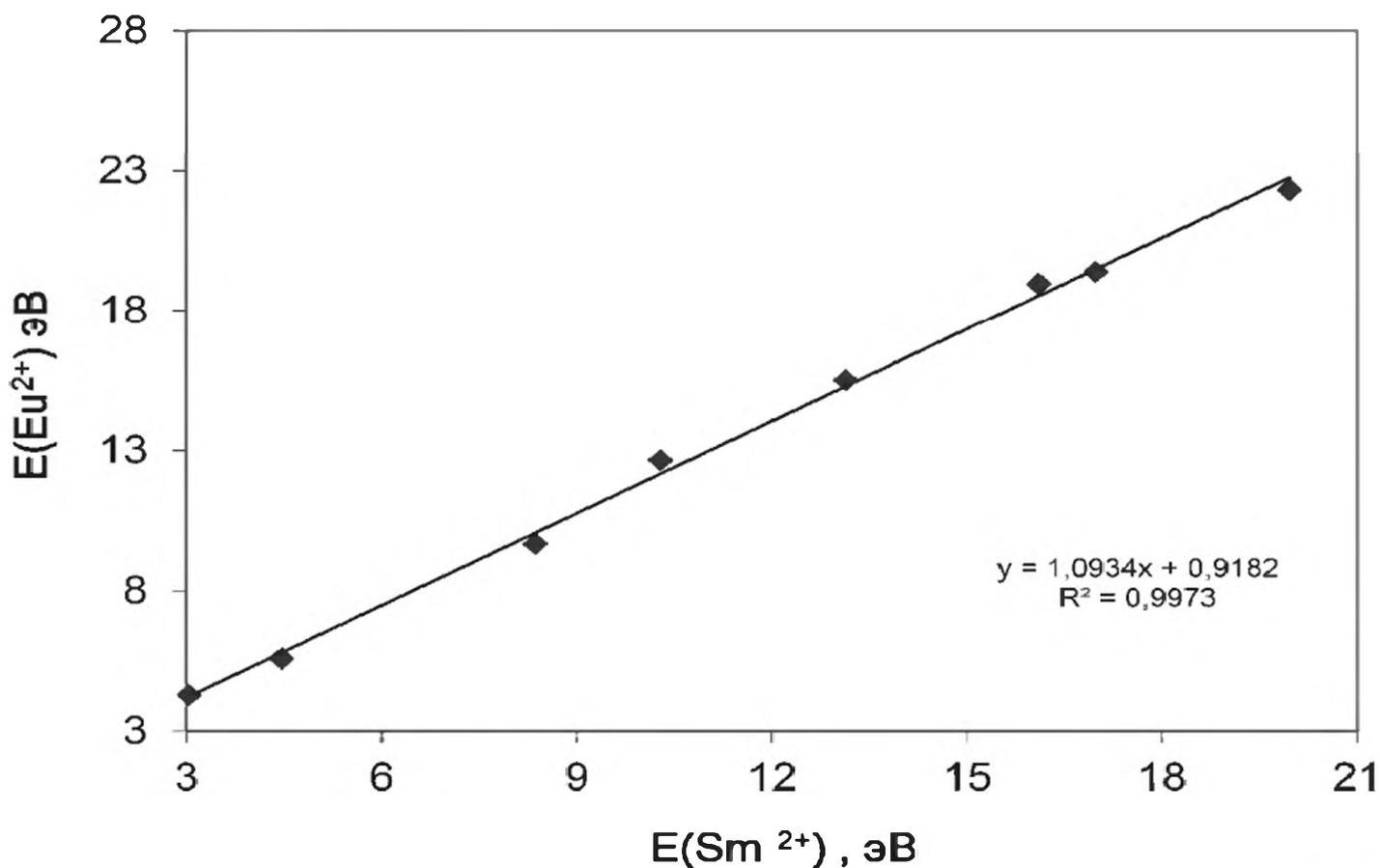


Рис. 20.5. Зависимость между энергиями возбужденных состояний двухзарядных ионов самария и европия.

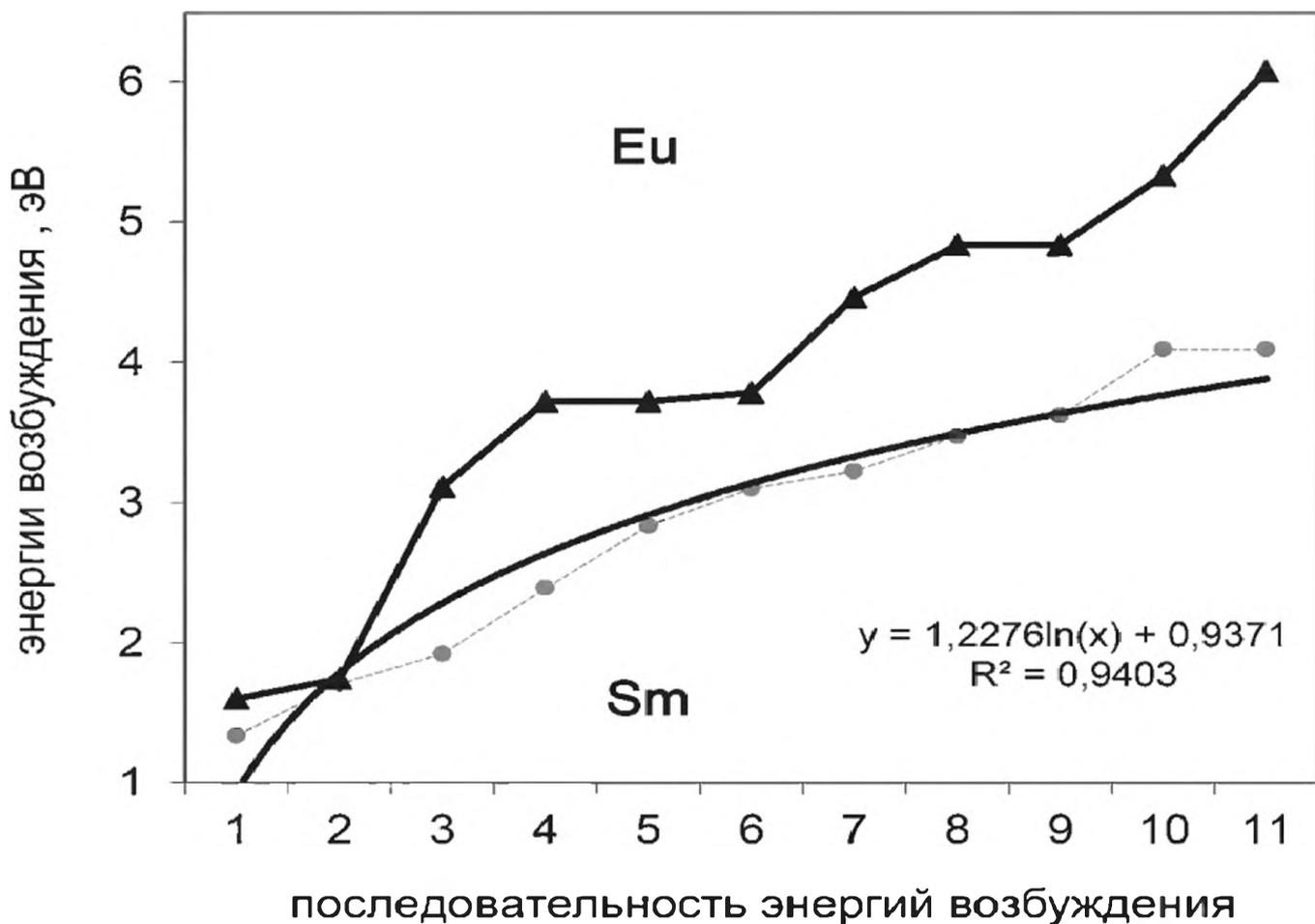


Рис. 20.6. Последовательность электронных конфигураций атомов  $\text{Sm}$  и  $\text{Eu}$

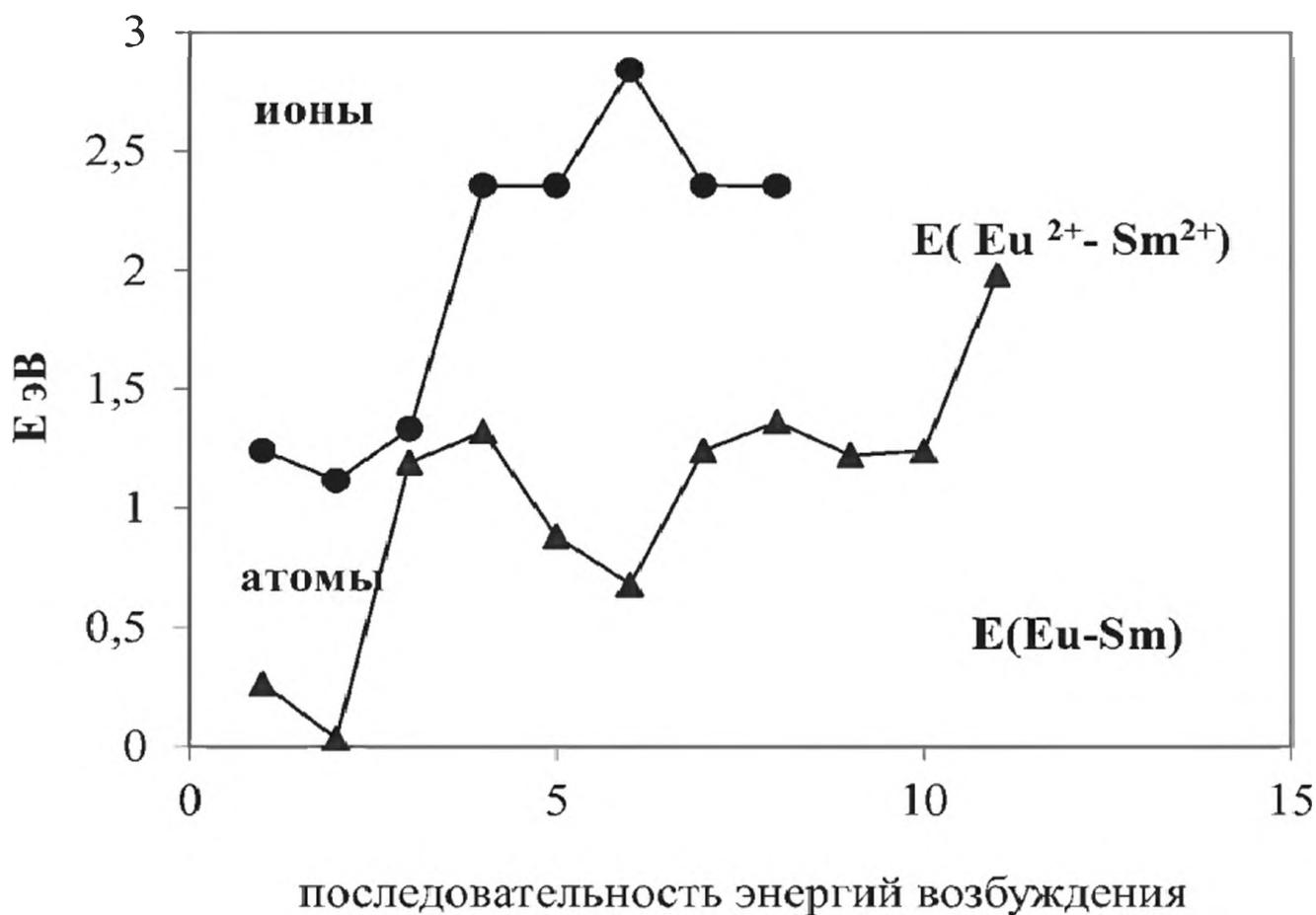


Рис. 20.7. Подобие и разница в энергиях возбуждения для нейтральных атомов  $E(\text{Eu})-E(\text{Sm})$  и ионов  $E(\text{Eu}^{2+})-E(\text{Sm}^{2+})$

чем наполовину заполненной  $4f^7$ -оболочки в конфигурациях  $f^7ds$ ,  $f^7dp$ ,  $f^7d^2$ ,  $f^7p^2$  основного состояния атома Eu (табл. 20.3, рис. 20.6).

Разница в электронной структуре атомов и ионов, представленная на рис. 20.7, демонстрирует как противоположные тенденции в величинах энергий возбуждения атомов и ионов для некоторых оболочек, так и одинаковые тенденции. А именно, одинаковые тенденции наблюдаются для одинаковых конфигураций  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ .

#### 20.4. Электронные свойства моносulfидов в полупроводящем состоянии

Результаты спектроскопии однозначно показывают, что участие  $5d$ -электронов в полупроводящем состоянии  $\text{SmS}$  значительно больше, чем в  $\text{EuS}$  и  $\text{YbS}$ . Как в атомах, так и во всех зарядовых состояниях ионов энергии возбуждения для Sm меньше, чем для Eu и Yb.

В [1] была принята ионная модель при рассмотрении этих sulfидов. В рамках этой модели осуществляется перенос 2 электронов на уровень  $3p$  атома серы. Второй этап – перенос электрона с заполненного  $3p^6$  уровня иона  $\text{S}^{2-}$  на  $5d$  или  $6s$ -АО катиона. Иными словами, осуществляется внутриатомное возбуждение, т.е. перенос заряда с  $4f$  на  $5d$  уровень катиона. Этот

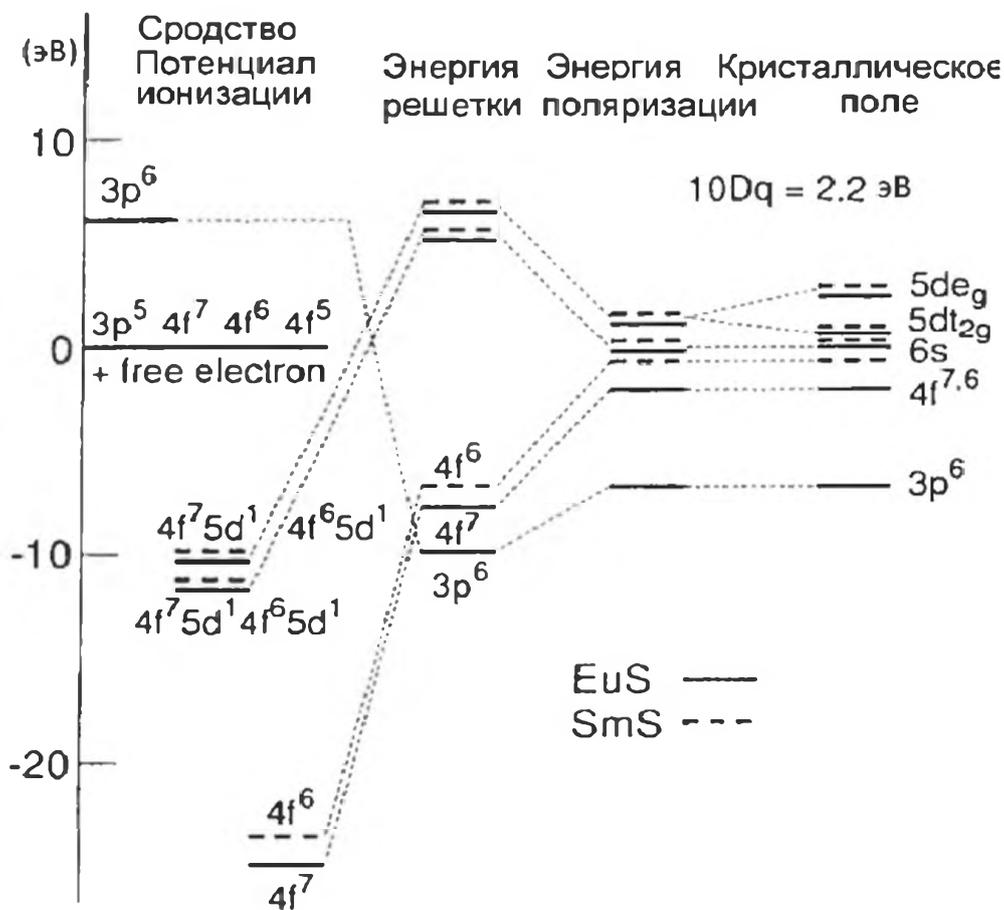


Рис. 20.8. Энергетическая диаграмма моносульфидов  $\text{EuS}$  и  $\text{SmS}$ .

подход был разработан в [5]. На рис. 20.8 представлена энергетическая диаграмма для  $\text{EuS}$  и полупроводящего  $\text{SmS}$ .

Для энергии переноса второго электрона, определяемой сродством ко второму электрону атома серы, принята величина 6.48 эВ [6]. Вторые потенциалы ионизации  $\text{Eu}$  (11.25) и  $\text{Sm}$  (11.07) (в эВ) были даны Морссом [7]. Они рассматриваются относительно уровня  $3p^5$  серы и числа свободных электронов  $4f^n$  на рис. 20.8, т.е. как зарядовый перенос на  $6s$ -уровень. Отмечается, однако, что приведенная разница потенциалов ионизации в [7] слишком мала; она должна быть порядка 1 эВ [5]. Энергии внутриатомных переходов на основе третьих потенциалов ионизации равны 25.13 эВ для  $\text{Eu}$  и 23.68 для  $\text{Sm}$  [7]. Они приводятся с левой стороны на рис. 20.8. С учетом энергии Маделунга, принятой равной 16.8 эВ, уровни энергии были сдвинуты для обоих сульфидов –  $\text{SmS}$  и  $\text{EuS}$ .

Учет энергий поляризации электронов и дырок с разными знаками обуславливает разницу в анионных и катионных уровнях. В центральной части рисунка показан эффект поляризационной и решёточной энергий. В правой части дается расщепление  $5d$ -уровней кристаллическим полем на состояния  $t_{2g}$  и  $e_g$ .

Видно, что все зонные состояния  $5d$ ,  $6s$ ,  $3p^6$  почти совпадают для обоих материалов. Разница между  $\text{EuS}$  и  $\text{SmS}$  – в значениях энергий переходов  $4f^n$ - $5d$ ,  $6s$ , которые для  $\text{SmS}$  меньше на 1.45 эВ. Отметим, что рассчитанные

величины третьих потенциалов ионизации равны 23.68 (Sm), 25.13 (Eu) [1] и 23.56 (Sm), 24.92 (Eu) (в эВ) [5]. Разница между ними равна 1.49 или 1.36 эВ, что близко к измеренной разнице в энергетической щели в EuS и SmS, равной 1.45 эВ.

### *20.5. Переход SmS из полупроводящего в смешанновалентное состояние*

Моносουλфид самария обладает уникальным свойством перехода из полупроводникового состояния в промежуточно-валентное, что является важной характеристикой полупроводников [1, 5]. На рис. 20.9 представлена схема двух состояний SmS – полупроводящего и промежуточно-валентного металлического. Энергия состояния 4f рассматривается как уровень Ферми или нулевой уровень отсчета. Когда осуществляется валентный переход, происходит расщепление 5d-уровней кристаллическим полем и при определенном давлении 5d-зона перекрывается с состоянием 4f<sup>6</sup>. При этом энергетическая щель равна нулю. Следовательно, можно предположить, что при перекрывании 4f<sup>6</sup> и 5d-состояний 4f-электроны будут внедряться в 5d-зону, но состояние 4f<sup>5</sup> не участвует в процессе.

Ионный радиус в состоянии 4f<sup>5</sup> меньше на 15%, чем в состоянии 4f<sup>6</sup>. В результате большее число электронов попадает в проводящую 5d-зону, а решётка сжимается. При дальнейшем увеличении расщепления 5d-уровней кристаллическим полем происходит так называемый лавинный эффект, приводящий к валентному переходу первого порядка.

Решётка с меньшими параметрами становится менее сжимаемой. Трехвалентное состояние не достигается и процесс останавливается на таком этапе, когда понижение плотности 5d-состояний становится ниже уровня Ферми. Этот эффект компенсируется увеличением энергии решётки. Гибридизация приводит к образованию состояний 4f<sup>6</sup>-4f<sup>5</sup>5d, расположенных между уровнями Ферми в энергетической щели. Такая схема соответствует как решёточному, так и электронному коллапсу. Описанный выше лавинный эффект характерен как для SmS [8], так и для других переходов первого рода, например, в SmS<sub>1-x</sub>Se [9].

В сжатом сульфиде SmS значение промежуточной валентности обсуждалось в ранней литературе. Высказывались разные мнения. В основном, проблема состояла в неопределённости константы решётки. Но позже была измерена константа решётки SmS, равная 5.68 Å [11], а на её основе оценена величина смешанной валентности  $V = 2.85$ .

Согласно [11], промежуточная валентность самария в SmS зависит от вклада состояний 4f<sup>6</sup> и 4f<sup>5</sup>5d. Её величину можно оценить на основе спектральных свойств Sm. В ионе Sm<sup>2+</sup> зарегистрированы три низколежащие конфигурации с участием 4f<sup>5</sup>-электронов: 4f<sup>5</sup>5d, 4f<sup>5</sup>6s, 4f<sup>5</sup>6p, т.е. электроны 5d, 6s и 6p вносят вклад в промежуточную валентность самария в моно-

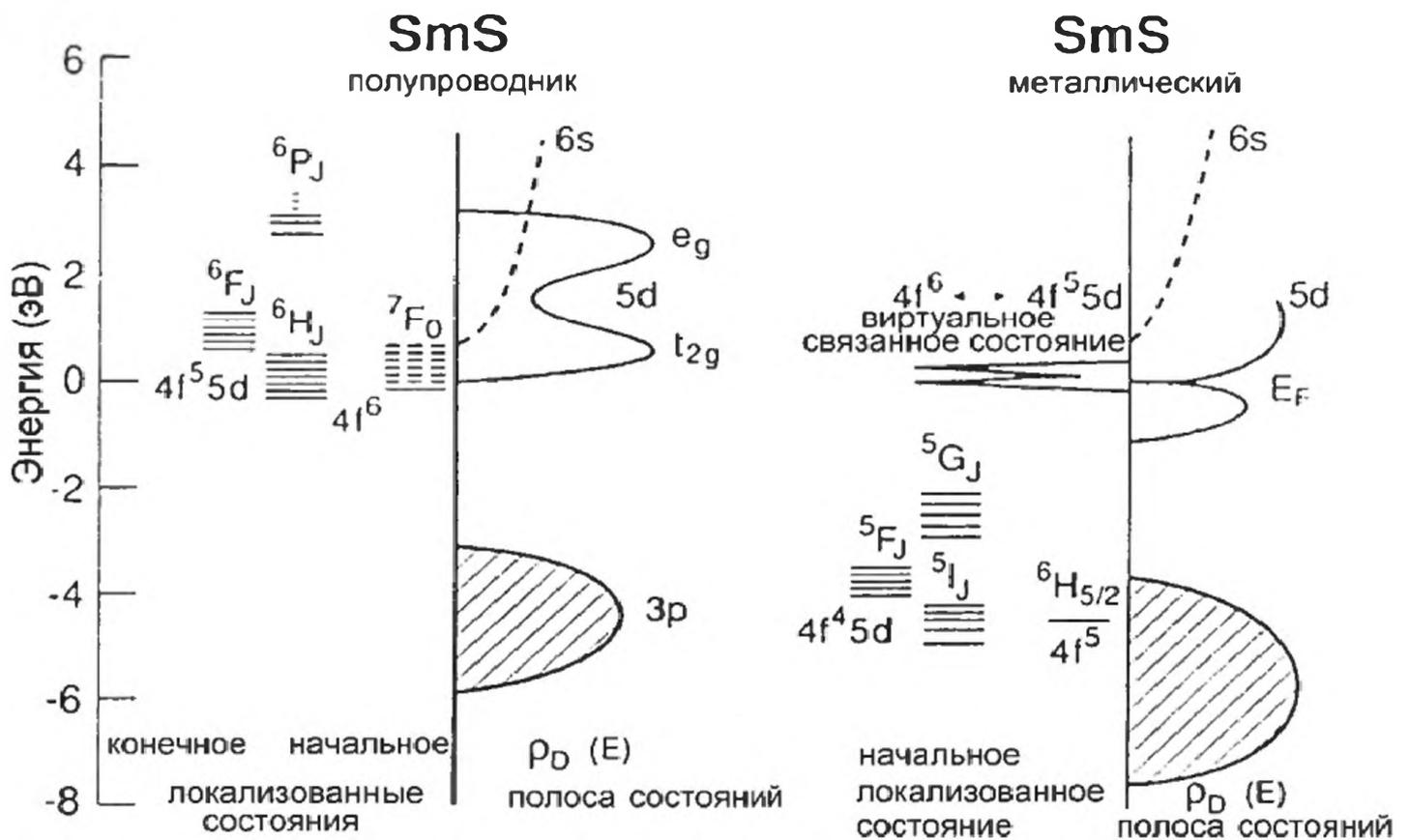


Рис. 20.9. Энергетическая схема полупроводящего и промежуточно-валентного металлического состояния SmS

сульфиде. В модели [6-11] учитывается только вклад 5d-электронов. Используя энергии возбуждённых состояний в ионе Sm<sup>2+</sup> [4] E(f<sup>5</sup>d)=3.037 эВ, E(f<sup>5</sup>s)=4.462 эВ, E(f<sup>5</sup>p)=8.367 эВ, приведённые в табл. 20.4, определим вклад всех трёх состояний в промежуточную валентность по формуле:

$$V = 2 + \frac{f_{5s} - f_{5d}}{f_{5s}} + \frac{f_{5p} - f_{5s}}{f_{5p}} = 2 + 0.319 + 0.467 = 2.79.$$

Полученное значение смешанной валентности 2.79 на основе спектральных данных близко к рассчитанному V=2.85 в [11] на основе измеренной константы решётки.

## 20.6. Электрическое сопротивление SmS

Электрические свойства твердых соединений самария зависят от взаимодействия Sm с лигандами. Так, сопротивление SmB<sub>6</sub> увеличивается с уменьшением температуры на 5 порядков величины, тогда как SmS только на 1 порядок [12, 13]. На рис. 20.10 показана температурная зависимость электрического сопротивления полупроводникового SmS от температуры при разных давлениях от 8 до 27.5 кбар в интервале температур от 1 до 30 К. При давлениях больше 21 кбар сопротивление возрастает с увеличением температуры, а при меньших давлениях – уменьшается.

Мы изучали также зависимость сопротивления SmS от энергии возбуждённых состояний атома самария. Оказалось, что тенденция в изменении

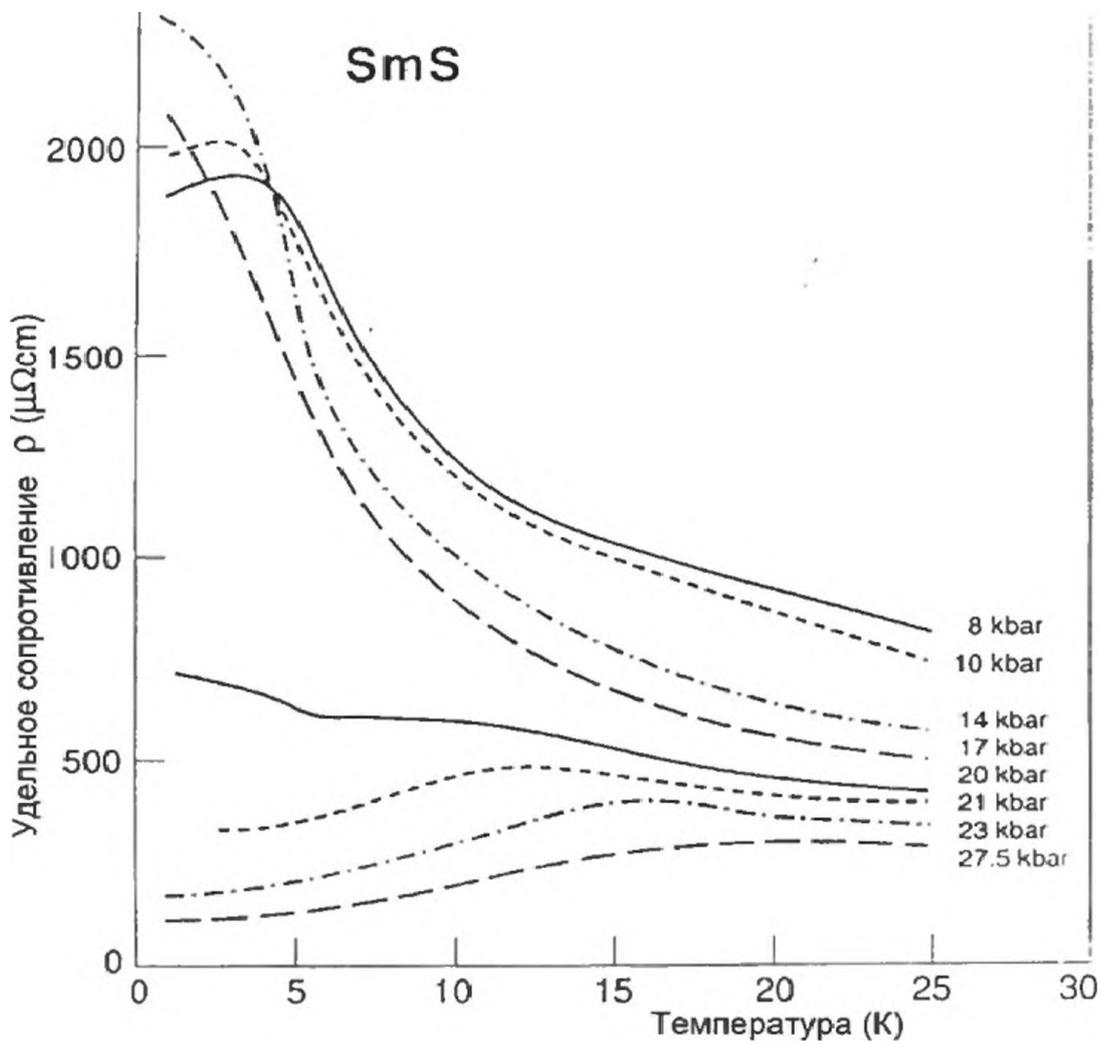


Рис. 20.10. Зависимость сопротивления SmS от температуры [2]

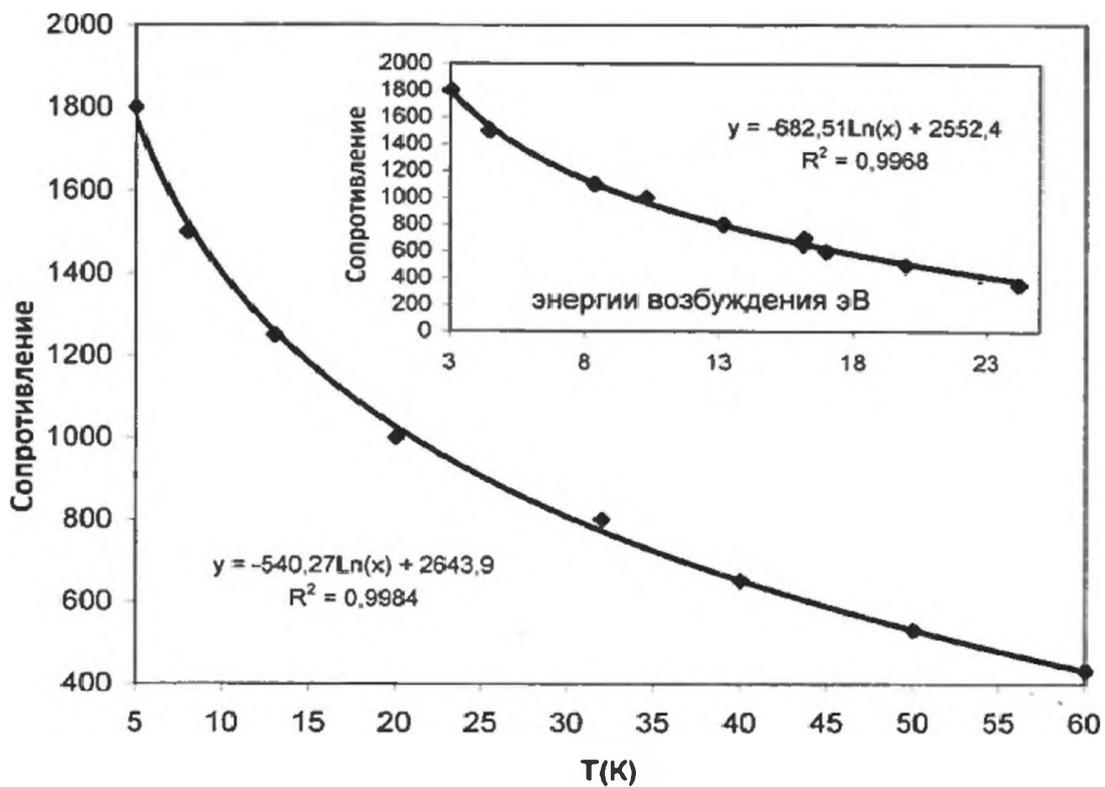


Рис. 20.11. Сопоставление температурной и энергетической зависимостей сопротивления SmS

сопротивления от температуры в интервале 5-60 К такая же, как и сопротивление от энергии возбужденных состояний (рис. 20.11).

## 20.7. Лигандный эффект в свойствах монохалькогенидов

В заключение этой части отметим наиболее важные свойства лигандов S, Se, Te (табл. 20.5), которые отражаются в свойствах халькогенидов. Сопоставление атомных свойств S, Se, Te показывает, что их потенциалы ионизации уменьшаются от S к Te, а электронное сродство увеличивается. Эти противоположные эффекты в определённой степени компенсируются и приводят к некоторому подобию зонной структуры SmS, SmSe, SmTe и проводимости (рис. 20.12), хотя имеются и определённые различия [4]. В SmSe и SmTe электронная щель закрывается перед решёточным размягчением, поэтому не наблюдается лавинного эффекта, но наблюдается лишь второй порядок перехода [10].

Таблица 20.5.

Спектральные свойства и потенциалы ионизации  
I атомов S, Se, Te (эВ) [4]

	$^3P(J=2,1,0)$	$^1D, J=2$	$^1S, J=0$	$I(s^2p^3)$	$I(s^2p^2)$	Сродство
<b>S</b> ( $3s^23p^4$ ) $I=10.357$	0;0.05;0.07	1.145	2.749	$I=23.4$	$I=35.0$	2.07
<b>Se</b> ( $4s^24p^4$ ) $I=9.975$	0;0.247;0.314	1.187	2.782	$I=21.5$	$I=32.0$	2.5
<b>Te</b> ( $5s^25p^4$ ) $I=9.01$	0;0.589;0.583	1.309	2.876	$I=18.6$	$I=31.0$	2.9

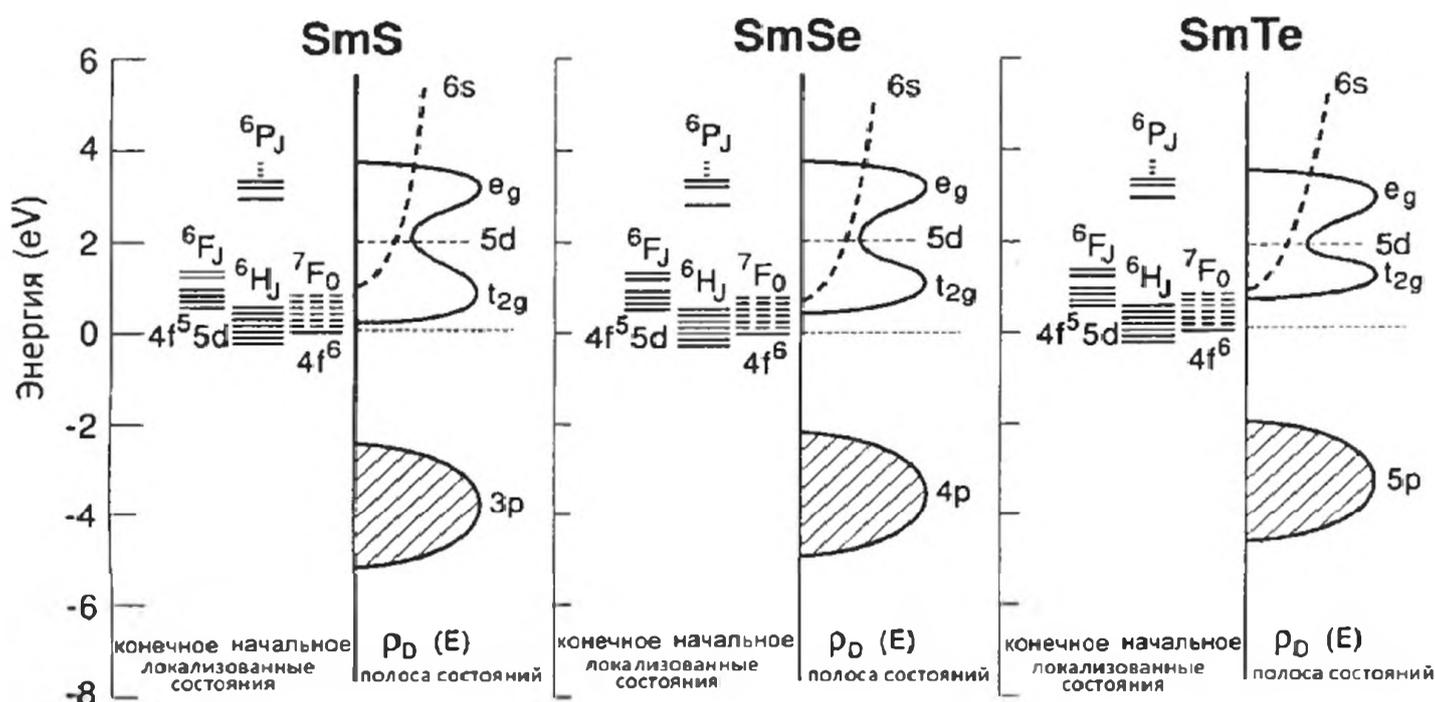


Рис. 20.12. Диаграмма уровней энергии SmS, SmSe, SmTe

## Литература

1. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides/Actinides: Physics II / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G. H. Lander, G.R. Choppin. North-Holland: Elsevier, 1994. V. 19.
2. Wachter P. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides/Actinides: Physics II / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin. North-Holland: Elsevier, 1994. V. 19. Ch. 132. P. 178.
3. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
4. Brewer L. // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1666.
5. Wachter P. // Valence Fluctuations / Eds. P. Wachter, H. Boppart. Amsterdam: North-Holland, 1982.
6. Greenwood N.N. Ionic Crystals. Lattice Defects and Nonstoichiometry. London: Butterworth, 1968.
7. Morss L.R. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 391.
8. Sinha S.P. // Systematics and Properties of the Lanthanides. N.Y. NATO Sci. Affairs Division, 1983. P. 71
9. Bratsch S.G., Lagowski J.J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3310.
10. Tsiok O. B., Sidorov V.V., Bredikhin L.J., Khvostansev L.G., Golubkov A.V., Smirnov I.A. // Solid State Commun. 1991. V. 79. P. 227.
11. Battlog B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P. // Phys. Rev. 1976. B14. P. 5503.
12. Holtzberg F., Wittig J. // Solid State Commun. 1981. V. 40. P. 315.
13. Lapierre F., Ribault M., Fluquet J., Holtzberg F. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 31-34. P. 443.

# ГЛАВА 21. ОКСИДНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРЫ U(V-VI), U(IV-V)

*Светлой памяти А.А. Киселёвой посвящается*

## *21.1. Диспропорционирование электронной плотности и смешанная валентность в оксидах урана*

В серии работ [1-5] на примере соединений непереходных элементов M(II) (M = Ga, In, Tl); M(III) (M = Ge, Sn, Pb); M(IV) (M = Sb, Bi), а также переходных элементов M(II) (M = Cu, Ag, Au); M(III) (M = Ti, Zr, Pt); M(IV) (M = V, Nb, Ta); M(V) (M = Cr, Mo, W), рассмотрен кооперативный процесс упорядочения электронных пар по центрам кристаллической решетки, например, как в  $\text{PtF}_3$ :  $2\text{Pt(III)} \rightarrow \text{Pt(II)} + \text{Pt(IV)}$ . Было показано, что упорядоченная локализация электронных пар возможна в том случае, если  $I < 2ZV$ , где I и V – одноцентровое и двухцентровое отталкивание электронов, Z – число ближайших соседей. В работе [6] было впервые введено представление об эффективном притяжении двух валентных электронов на центре. Оба эти механизма нашли своё дальнейшее развитие применительно к сверхпроводящим соединениям двухвалентной меди [7-9].

Оказалось, однако, что для соединений актинидов теория диспропорционирования электронов и упорядочения локализации электронных пар не разработана. Возможно, что причина заключается в противоречивости экспериментальных данных, трудности изучения и отсутствии экспериментально измеренных свойств, которые могли бы быть интересны только в рамках модели с упорядоченной локализацией электронных пар [10-15].

В настоящей главе рассмотрена проблема диспропорционирования зарядов в соединениях пятивалентного урана  $2\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{U}^{6+}$  с последующей упорядоченной локализацией разновалентных ионов. На примере оксидов, соединений с флюоритовой и перовскитовой структурами проанализированы особенности электронного строения, структурные и термодинамические аспекты, определяющие принципиальную возможность или ее отсутствие для сосуществования двух зарядовых состояний  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$ .

## *21.2. Анализ экспериментальных результатов*

В серии работ [16-22] выполнены детальные структурные исследования оксидов урана. Отмечалось, что сложность синтеза монокристаллов, полиморфизм оксидов, фазовые превращения обуславливают трудности в

рентгеноструктурных исследованиях таких оксидов и интерпретации их свойств. Так, даже в сравнительно простом оксиде, окиси-закиси урана  $U_3O_8$ , отмечено наличие трех модификаций:  $\alpha$ ,  $\alpha'$  и  $\beta$ :  $\alpha-U_3O_8$  ( $T < 350-400$  К),  $\alpha'-U_3O_8$  ( $T > 350-400$  К). В работе [12] переход из  $\alpha$ - в  $\alpha'$ -фазу определен при  $T=483$  К. В  $\alpha-U_3O_8$  атомы урана кристаллографически неравноценны и имеют разную валентность  $U_2^{5+}U^{6+}O_8$  или  $U^{4+}U_2^{6+}O_8$ , а в  $\alpha'-U_3O_8$  изначально принимается модель  $U_2^{5+}U^{6+}O_8$ , которая не дискутируется.

В работе [10] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что  $U_2O_5$  и  $U_3O_8$  содержит не  $U^{5+}$ , а  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  и их формулы должны быть записаны в виде  $U^{4+}U_2^{6+}O_5$  и  $U^{4+}U_2^{6+}O_8$ . В то же время в  $U_4O_9$  содержится  $U^{4+}$  и  $U^{5+}$ , т.е. можно записать  $U_2^{4+}U_2^{5+}O_9$ . В работе [11] тем же методом изучены синтетический и природный оксиды урана. Отмечено, в частности, что эти оксиды отличаются и для них приводятся разные соотношения валентных форм. В синтетическом  $U_2O_5$  относительное процентное содержание ( $k$ ) урана равно:  $k(U^{5+}) = k(U^{6+}) = 50\%$ , т.е. на основе этих данных можно записать химическую формулу  $U_2O_5$  в виде  $U^{5+}U^{6+}O_5$ . Очевидно, однако, что стехиометрия не соблюдается при таком процентном соотношении  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$ . Авторы изучали не  $U_2O_5$ , а  $U_2O_{5,5}$ . В синтетическом  $U_3O_8$  приводятся значения  $k(U^{5+}) = 33\%$ ,  $k(U^{6+}) = 67\%$ , что соответствует химической формуле  $U_3O_{8,505}$ , а не  $U_3O_8$ . В  $U_4O_9$  авторы [11] обнаружили три сорта атомов урана:  $k(U^{4+}) = 9\%$ ,  $k(U^{5+}) = 66\%$ ,  $k(U^{6+}) = 25\%$ , и химическая формула должна быть записана в виде  $U_4O_{10,32}$ . Таким образом, если синтетические оксиды  $U_2O_5$ ,  $U_3O_8$  и  $U_4O_9$  не являются просто механической смесью  $UO_2$  и  $UO_3$  или других оксидов, то изученные соединения в действительности представляют собой  $U_2O_{5,5}$ ,  $U_3O_{8,505}$  и  $U_4O_{10,32}$ .

Среди изученных природных оксидов наблюдается такое же несоответствие между исходной химической формулой и той, которую надо было бы написать на основе полученных методом РФЭС значений  $k$  (табл. 21.1). Из 11 изученных соединений (в [11] от 5 до 15) определенные методом РФЭС

Таблица 21.1.

Относительное содержание ( $k$ , %) ионов  $U$  в оксидах [11] и их химические формулы

Соединение	$k(U^{4+})$	$k(U^{5+})$	$k(U^{6+})$	Химическая формула*
$UO_{2,13}$	33	54	13	$UO_{2,4}$
$UO_{2,23}$	12	65	23	$UO_{2,555}$
$UO_{2,24}$	2	74	24	$UO_{2,61}$
$UO_{2,27}$	60	-	40	$UO_{2,4}$
$UO_{2,60}$	49	-	51	$UO_{2,51}$
$UO_{2,63}$	37	-	63	$UO_{2,63}$
$UO_{2,68}$	32	-	68	$UO_{2,68}$

\* Наша интерпретация.

значения  $k$  в девяти случаях не соответствуют исходным химическим формулам. Соответствие наблюдается лишь в двух соединениях  $UO_{2.63}(U_3O_{7.89})$  и  $UO_{2.68}(U_3O_{8.04})$ , где обнаружены две валентные формы урана  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  в соотношении 1:2, что находится в согласии с работой [10]. Удивительно, что в синтетическом  $U_3O_8$  в таком же соотношении обнаружены  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$ .

Наконец, в серии работ [12-15] определенное различными методами валентное соотношение атомов урана находится в противоречии с работами [10, 11]:  $U_3O_{8-x}$  рассматривается состоящим из  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$  как  $U_2^{5+}U^{6+}O_8$ , а  $U_4O_9$  – из  $U^{4+}$  и  $U^{5+}$  как  $U_2^{4+}U_2^{5+}O_9$ . Согласно [12-15], в низкотемпературных фазах  $\alpha$ - $U_3O_8$  ионы  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$ , а в  $\alpha$ - $U_4O_9$  ионы  $U^{4+}$  и  $U^{5+}$  упорядочиваются в соответствии с механизмом, принятым для магнетита  $Fe_3O_4$  [23]. Таким образом, согласно этим работам в оксидах урана, которые могли бы быть “кандидатами” для упорядоченной локализации электронных пар  $U^{4+}-U^{6+}$ ..., такого диспропорционирования  $2 U^{5+} \rightarrow U^{4+} + U^{6+}$  не наблюдается. Очевидно, для оксидов урана однозначного вывода о характере диспропорционирования электронной плотности только на основе экспериментальных данных сделать нельзя.

Если предположить наличие двух сортов атомов урана в  $U_3O_8$  ( $U^{5+}$  и  $U^{6+}$ ), можно представить себе три типа зарядового распределения:

- 1) ионы  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$  распределяются в решетке статистически;
- 2) эти ионы упорядочены;
- 3) валентность атома урана усреднена между  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$ ,  $V=5+\gamma$ .

По-видимому, в зависимости от степени нестехиометричности  $U_3O_{8-y}$  и температуры возможны все три типа зарядового распределения. Можно рассчитать, при каком значении  $y$  соединение могло бы обладать смешанной валентностью. В работе [24] показано, что в рамках J-модели  $\gamma$  определяется

$$\gamma = \frac{(2J+1)_{U^{6+}}}{(2J+1)_{U^{6+}} + (2J+1)_{U^{5+}}} = 0.1428$$

Тогда имеем  $U^{5.1428}O_{2.5714} \approx U_3O_{7.714}$  и  $y = 0.286$ .

Существует серия пентавалентных уранитов со щелочными, щелочноземельными и переходными элементами. Со щелочными катионами  $M^I$  известны три типа соединений:  $M^IUO_3$ ,  $M^I_3UO_4$  и  $M^I_7UO_6$ , соответствующие пентавалентному урану. Одним из основных требований для диспропорционирования согласно реакции  $2U^{5+} \rightarrow U^{4+} + U^{6+}$ , например,  $M^IUO_3 \rightarrow M^IU_{0.5}^{4+}U_{0.5}^{6+}O_3$ , является термодинамическая стабильность четырех- и шестивалентных кислородных соединений урана со щелочными металлами:  $M^I_2U^{4+}O_3$  и  $M^I_2U^{6+}O_4$ . Однако ураниты (IV) щелочных металлов нестабильны и все попытки получить  $M^I_2UO_3$  приводят к образованию  $M^IUO_3$  с выделением свободного металла  $M^I_2UO_3 \rightarrow M^I + M^IUO_3$ .

Ураниты щелочноземельных металлов типа перовскита, имеющие в своем составе  $U^{4+}$ , известны только для Ba и Sr:  $BaUO_3$ ,  $SrUO_3$ . Шестивалентные соединения  $BaUO_4$ ,  $\alpha$ - $SrUO_4$ ,  $\beta$ - $SrUO_4$  содержат ярко выраженную

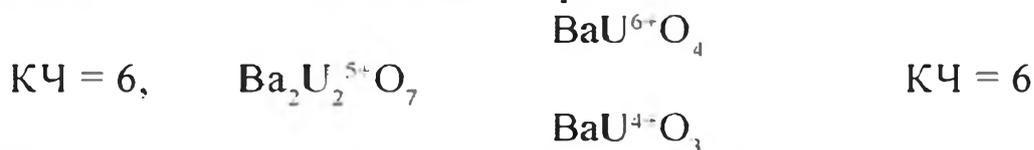
уранильную группу с короткими уранильными и длинными экваториальными связями (R, Å):

BaUO <sub>4</sub> :	1.887 x 2;	2.214 x 2;	2.187 x 2;
β-SrUO <sub>4</sub> :	1.886 x 2;	2.208 x 2;	2.186 x 2;
α-SrUO <sub>4</sub> :	1.910 x 2;	2.330 x 6;	

с КЧ = 6 в BaUO<sub>4</sub> и β-SrUO<sub>4</sub> и КЧ = 8 в α-SrUO<sub>4</sub> [24-26].

Хотя структуры BaUO<sub>4</sub> и SrUO<sub>4</sub> далеки от идеальной структуры перовскита, в этих соединениях КЧ = 6, как и в BaUO<sub>3</sub> или SrUO<sub>3</sub>. Таким образом, если бы существовали пятивалентные ураниты с КЧ = 6, например, Ba<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Sr<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, можно было бы ожидать образования упорядоченных структур U<sup>4+</sup>-U<sup>6+</sup> в Ba<sub>2</sub>U<sup>4+</sup>U<sup>6+</sup>O<sub>7</sub>.

Изученные соединения стронция Sr<sub>2</sub>U<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>6</sub> относятся к флюоритовому типу, а Ba<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, как отмечено в литературе [25], имеет структуру пирохлора CaNaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F. По-видимому, структурная перестройка пятивалентных соединений урана при диспропорционировании приводит к сильно деформированной кристаллической структуре, обусловленной образованием уранильных связей. Во всяком случае, из двух возможных «кандидатов» - соединений стронция и бария – для такого диспропорционирования более подходящим было бы соединение бария:



Однако сведений об этом в литературе, насколько нам известно, нет. Другие щелочноземельные ураниты (IV), (V), (VI) с одним и тем же КЧ во всех трех валентных формах и с одним и тем же катионом не получены.

Ураниты переходных металлов, такие как CrU<sup>5+</sup>O<sub>3</sub>, содержат U<sup>5+</sup>, а не U<sup>4+</sup>+U<sup>6+</sup> [26]. В уранитах со структурой флюорита M<sup>III</sup>UO<sub>4</sub>, M<sup>II</sup>U<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>III</sup> = Sc, Y; M<sup>II</sup> = Mg, Ca, Sr) магнитные измерения указывают на наличие U<sup>5+</sup> в широком температурном интервале [27]. По-видимому, нет экспериментальных данных о диспропорционировании 2U<sup>5+</sup> → U<sup>4+</sup>+U<sup>6+</sup> в этих соединениях. В то же время на основе анализа структурных данных системы U<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>O<sub>2±y</sub> высказано предположение, что в зависимости от x и y могут существовать формы, включающие U<sup>5+</sup> + U<sup>6+</sup> [28] (табл. 21.2). Вообще говоря, имеются две возможности (1 и 2) для зарядового распределения. В первой [28] в соединениях 1-5 шестивалентные ионы U<sup>6+</sup> присутствуют в небольшом количестве и распределены статистически. Действительно, U<sub>0.50</sub>La<sub>0.50</sub>O<sub>2.04</sub> (№ 5) можно рассматривать как LaUO<sub>4.08</sub>. Соединения такого типа (ScUO<sub>4</sub> и YUO<sub>4</sub>) содержат только ионы U<sup>5+</sup>. Очевидно, примесь U<sup>6+</sup> обусловлена нестехиометричностью. Согласно [28] фазы U<sup>4+</sup>+U<sup>6+</sup> появляются только при соотношении [(U+La):O]<2. Появление U<sup>6+</sup> в фазах 6 – 9 связано с образованием микродоменов из этих ионов [28]. Конечно, эти микродомены могут располагаться статистически или упорядочиваться ...-U<sub>a</sub><sup>6+</sup>-U<sub>b</sub><sup>4+</sup>-U<sub>a</sub><sup>6+</sup>-... среди четырехвалентных ионов U и трехвалентных катионов. То же

Состав, параметры решетки ( $a$ , Å) и химическая формула в системе U-La-O

№ п/п	Состав	a, Å	Формула [28]	
			U(V)U(VI)	* U(IV)U(V)
1	$U_{0.67}La_{0.33}O_{2.20}$	5.484	$U_{0.62}U_{0.05}La_{0.33}O_{2.20}$	$U_{0.31}U_{0.36}La_{0.33}O_{2.2}$
2	$U_{0.64}La_{0.36}O_{2.18}$	5.491	$U_{0.56}U_{0.08}La_{0.36}O_{2.18}$	$U_{0.28}U_{0.36}La_{0.36}O_{2.1}$
3	$U_{0.60}La_{0.40}O_{2.14}$	5.502	$U_{0.52}U_{0.08}La_{0.40}O_{2.14}$	$U_{0.26}U_{0.34}La_{0.40}O_{2.1}$
4	$U_{0.56}La_{0.44}O_{2.11}$	5.512	$U_{0.48}U_{0.08}La_{0.44}O_{2.11}$	$U_{0.23}U_{0.33}La_{0.44}O_{2.1}$
5	$U_{0.50}La_{0.50}O_{2.04}$	5.521	$U_{0.42}U_{0.08}La_{0.50}O_{2.04}$	$U_{0.21}U_{0.29}La_{0.50}O_{2.0}$
6	$U_{0.44}La_{0.50}O_{1.99}$	5.528	$U_{0.17}U_{0.27}La_{0.56}O_{1.19}$	$U_{0.26}U_{0.18}La_{0.56}O_{1.9}$
7	$U_{0.40}La_{0.60}O_{1.98}$	5.538	$U_{0.12}U_{0.28}La_{0.60}O_{1.98}$	$U_{0.24}U_{0.16}La_{0.60}O_{1.9}$
8	$U_{0.36}La_{0.64}O_{1.97}$	5.547	$U_{0.07}U_{0.29}La_{0.64}O_{1.97}$	$U_{0.14}U_{0.22}La_{0.64}O_{1.9}$
9	$U_{0.33}La_{0.67}O_{1.95}$	5.553	$U_{0.05}U_{0.28}La_{0.67}O_{1.95}$	$U_{0.09}U_{0.24}La_{0.67}O_{1.9}$

самое можно сказать и о соединениях 1-5, в которых домены  $U_c^{6+}$  распределены среди  $U^{5+}$ . Во всяком случае, упорядочение такого типа отличается от наблюдаемого в  $PtF_3(Pt^{2+}-Pt^{4+} \dots)$  или в магнетите ( $Fe^{2+}-Fe^{3+} \dots$ ).

В соединениях 1-5 такой, а вернее почти такой же тип упорядочения наблюдался бы при альтернативном зарядовом распределении в соединении 2 (табл. 21.2), когда количество разновалентных ионов примерно одинаково. Из приведенных данных [28] по максимумам диффузных отражений однозначного вывода о формулах 1 или 2 (или их комбинациях) сделать нельзя.

Таким образом, для изученных соединений данные по РФЭС указывают на принципиальную возможность сосуществования двух ионов ( $U^{4+}+U^{6+}$ ) как в  $U_2O_5$ , так и в  $U_3O_8$  [10, 11]; эти ионы могут быть упорядочены или распределены статистически в решетке. Другие методы [12-15], напротив, в тех же соединениях дают другую интерпретацию распределения зарядов. Этот вопрос остается нерешенным, поэтому далее мы рассмотрим теоретические аспекты зарядового распределения при реакции диспропорционирования ионов урана. Отметим, однако, что все авторы сходятся во мнении о возможности сосуществования ионов ( $U^{5+}+U^{6+}$ ) или ( $U^{4+}+U^{6+}$ ) в соединениях урана, когда валентности отличаются на единицу.

### 21.3. Нанохимические свойства интерметаллического оксида U-La-O

Здесь рассмотрена тенденция относительного изменения свойств Ln и U: U(V), U(IV) и U(VI), в зависимости от размерного эффекта, в качестве которого использовалась постоянная решетки 5.484 Å (табл. 21.2). В наномасштабе рассматривался интервал параметров от 0.5484 до 0.5553 нм. На

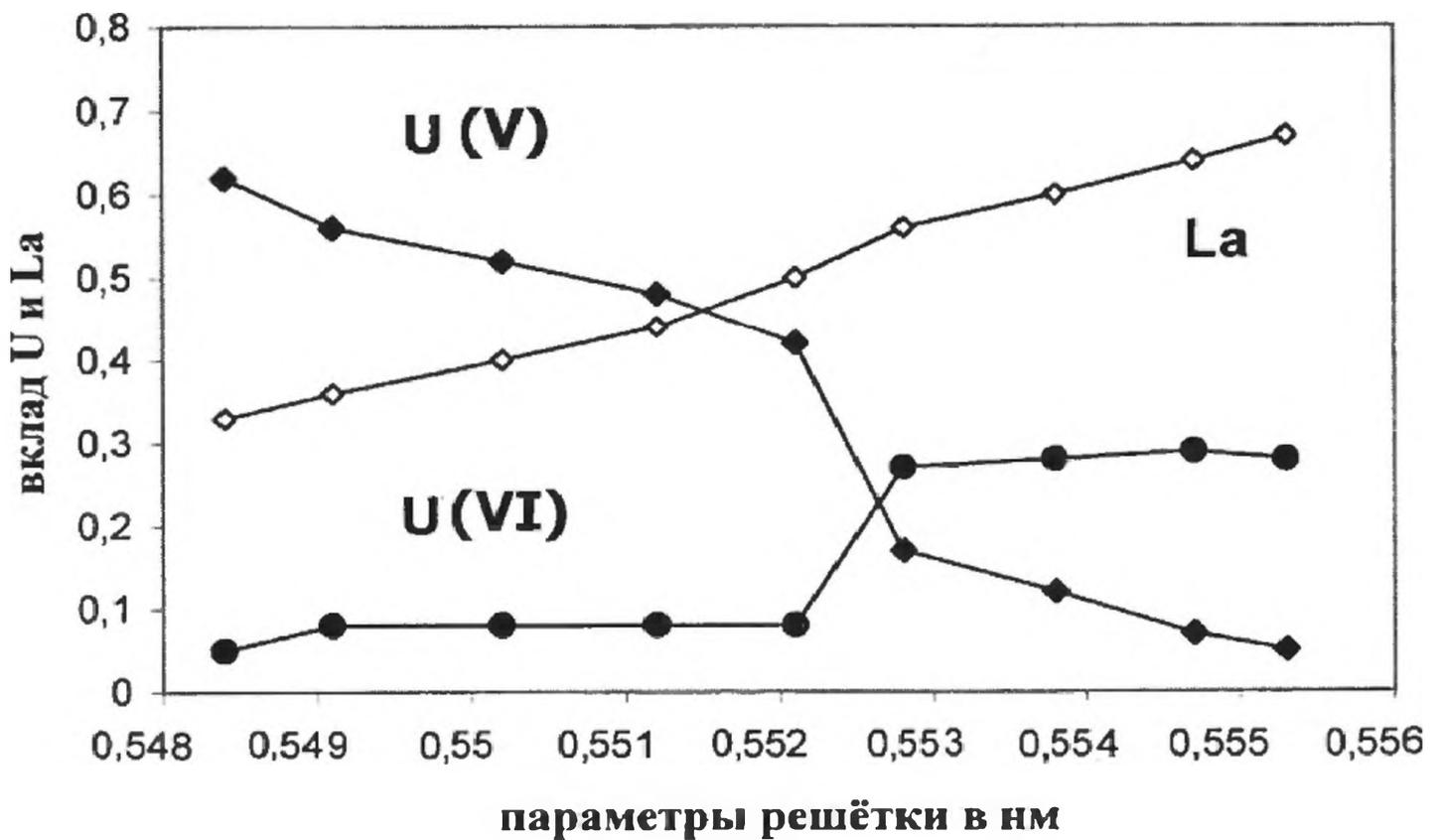


Рис. 21.1. Состав, валентное соотношение  $U(V)$  и  $U(VI)$ , вклад  $La$  в зависимости от параметра решётки в интерметаллическом смешанно-валентном оксиде  $U(V)_x U(VI)_y La_z O_n$ .

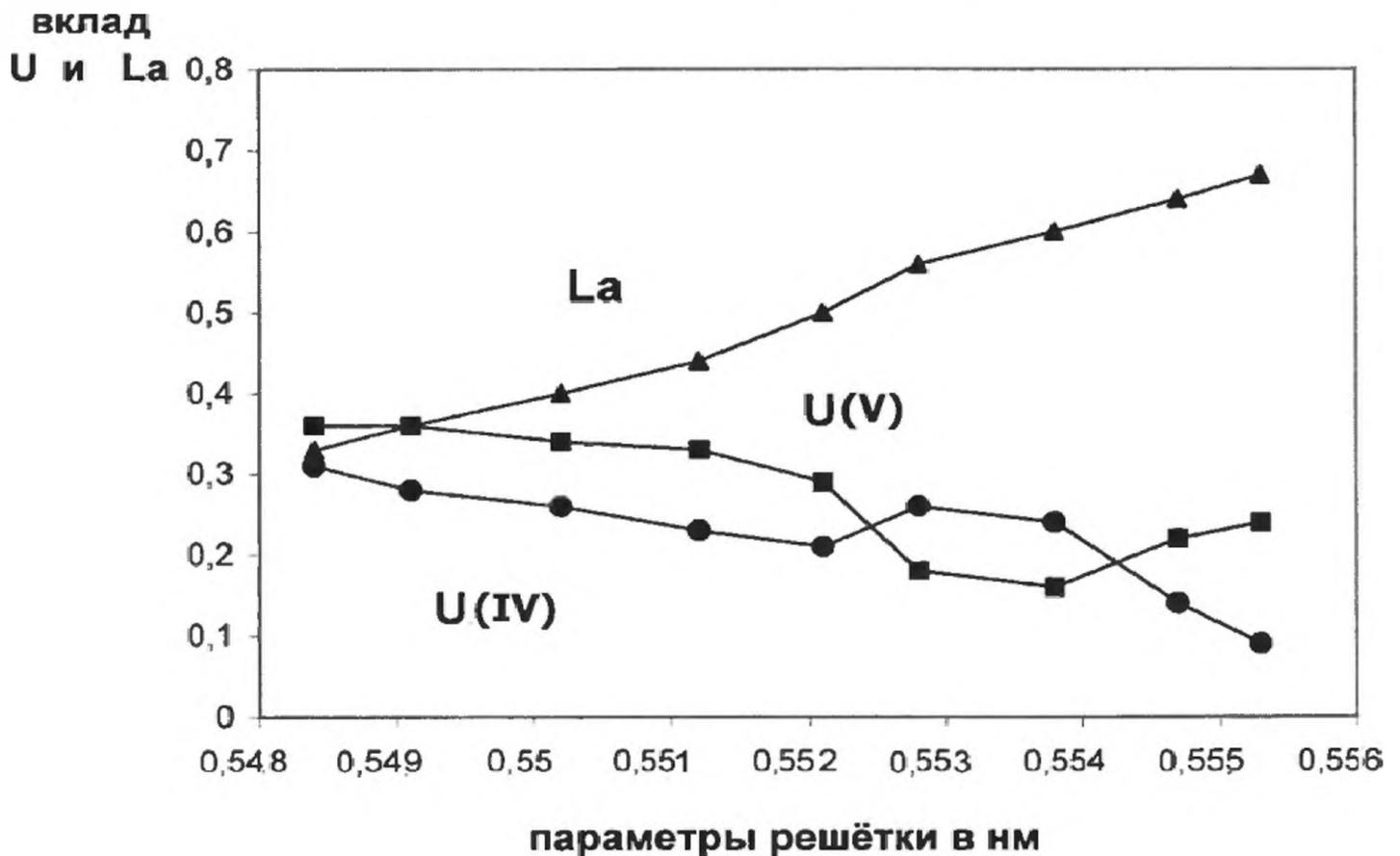


Рис. 21.2. Состав, валентное соотношение  $U(IV)$  и  $U(VI)$ , вклад  $La$  в зависимости от параметра решётки в интерметаллическом смешанно-валентном оксиде  $U(IV)_x U(VI)_y La_z O_n$ .

рис. 21.1 и 21.2 представлена тенденция в изменении свойств компонент Ln и U, U(V), U(IV) и U(VI).

В общих оксидах тенденция в изменении вклада Ln в зависимости от размерного эффекта, т.е. параметров решётки, одинакова. В нанокompозите, включающем U(V) и U(VI), их относительный вклад значительный в области 0.548 – 0.552 нм, причем вклад U(V) больше, чем вклад U(VI). Вклад U(V) и U(VI) одинаков при размере 0.5527 нм. Однако при больших параметрах решётки происходит инверсия этих вкладов.

В нанокompозите, включающем U(IV) и U(VI), разница между их вкладами меньше, чем в U(V) и U(VI), наблюдается инверсия вкладов при 0.5525 и 0.5543 нм.

## Литература

1. *Ionov S.P., Ionova G.V., Lubimov V.S., Makarov E.F.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 71. P. 11.
2. *Ionova G. V., Ionov S.P., Lubimov V.S.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 75. P. 91.
3. *Ionova G.V., Ionov S.P., Pachev O.M., Makarov E.F.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 85. P. 359.
4. *Ionov S.P., Lubimov V.S.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 155. P. 137.
5. *Кондратьев В.А., Ионоу С.П.* // Электронная динамика и зарядово-упорядоченные кристаллы. / Под ред. Ионоу С.П. Черногoловка: ИФХ АН СССР, 1985. С. 74.
6. *Ионоу Г.В.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1374.
7. *Ионоу Г.В., Ионоу С.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. С. 1297.
8. *Любимов В.С., Ионоу С.П.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 1409.
9. *Ионоу С.П., Любимов В.С.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. С. 609.
10. *Thibant E., Pireaux J.J., Rija J. et al.* // 2nd Intern. Conf. Electron Structure Actinides. Proc. 1976. 13-16 Sept. P. 139.
11. *Teterin Yu.A. et al.* // Phys. Chem. Mineral. 1981. P. 151.
12. *Naito K., Tsuji T., Matsui T.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. V. 143. С. 221.
13. *Matsui T., Naito K.* // J. Nucl. Mater. 1986. V. 138. P. 19.
14. *Naito K. et al.* // J. Nucl. Mater. 1989. V. 168. P. 5.
15. *Naito K. et al.* // J. Nucl. Mater. 1989. V. 169. P. 329.
16. *Ковба Л.М. и др.* // Докл. АН СССР. Т. 194. С. 98.
17. *Ковба Л.М., Цвигунов А.Н.* // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 789.
18. *Ковба Л.М.* Окислы переходных металлов. М: МГУ, 1973.
19. *Ковба Л.М. и др.* // Вестник Московского университета. 1965. С. 39.
20. *Ковба Л.М. и др.* // Вестник Московского университета. 1965. С. 53.
21. *Кошечев Г.Г., Ковба Л.М.* // Вестник Московского университета. 1967. С. 35.

22. *Спицын В.И., Цвигунов А.Н., Ковба Л.М., Кузьмичева Е.У.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 640.
23. *Verwey E.J.W., Haufman P.W.* // *Physica*. 1941. V. 8. P. 879.
24. *Монова Г.В., Спицын В.И.* Эффективные заряды в соединениях актиноидов. М: Наука, 1986.
25. *Keller C.* // *Comprehensive Inorganic Chemistry* / Ed. Bagnall K.W. Oxford, N.Y., Toronto: Pergamon Press, 1974. V. 5. P. 224.
26. *Келлер С.* // Лантаноиды и актиноиды. / Под ред. Багналла К.У. М.: Атомиздат, 1977. С. 5.
27. *Myake C., Isobe T., Yoneda Y., Imoto S.* // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. V. 140. P. 137.
28. *Garcia-Chain P., Herrero P., Rojas R.M.* // *Proc. 19 Journees des Actinides*. Trento. Italy. 1989. P. 97.

# ГЛАВА 22. ОТ ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ ВАЛЕНТНОСТИ В НАНОСИСТЕМАХ F-ЭЛЕМЕНТОВ ДО КВАЗИЧАСТИЦ

## 22.1. Введение

Химикам ещё со времён Берцелиуса и Вернера были известны соединения с переменной валентностью. Позже они нашли широкое применение в электронике и стали называться “смешанно-валентными материалами”. В настоящее время они рассматриваются как перспективные материалы в нанотехнологии.

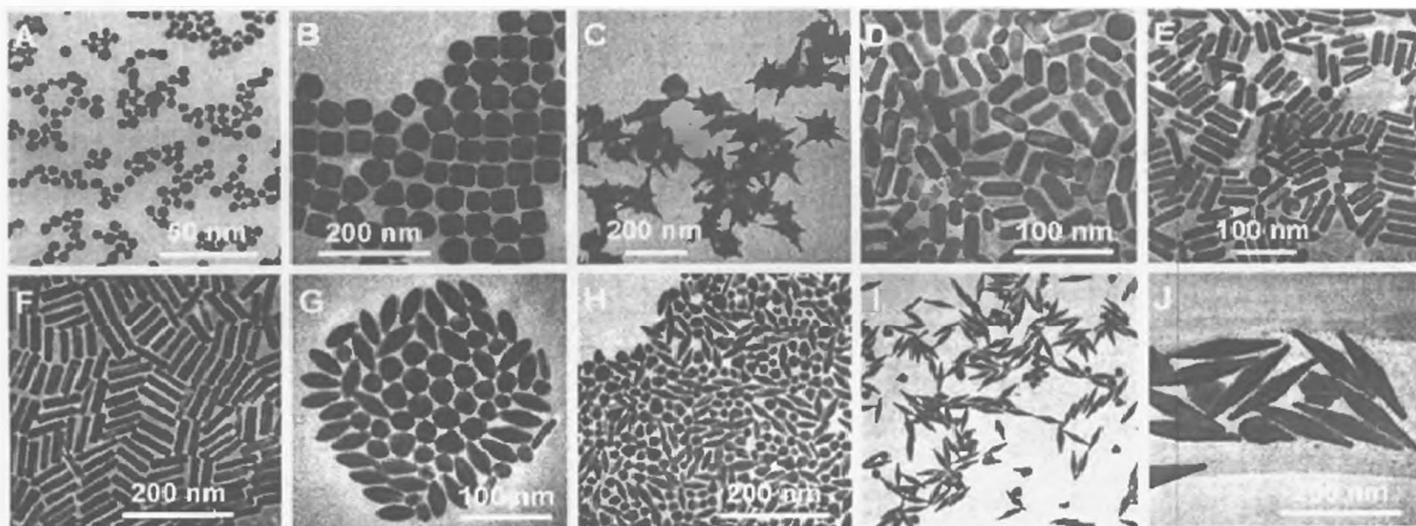
Лантанидные соединения с переменной валентностью стали изучать и применять в микропроцессах, когда ещё не сформировалась нанохимическая наука [1-7]. Лантаниды характеризуются такими исключительными и специфическими свойствами, которые обеспечивают их использование в широком интервале применения от производства стали и полировальных материалов до катализаторов крекинга бензина. Можно добавить также и практическое использование почти всех лантанидов: как веществ, используемых для покрытия внутренней поверхности экранов электронно-лучевых трубок; полупроводники; высокотемпературные сверхпроводники; лазеры; сверхмощные постоянные магниты и т.д. Отметим, что первые соединения, которые были открыты как высокотемпературные сверхпроводники, включали катионы лантанидов и атомы меди в смешанно-валентном состоянии.

Кроме того, многие из смешанно-валентных соединений могут использоваться в области нанотехнологии для оптической записи и хранения информации, как термоэлементы. Состав, структура и размерные свойства приобретают особую роль при применении этих материалов в нанотехнологии.

Что касается актинидов, значимость этой уникальной 5f-серии в ядерной энергетике трудно переоценить. Однако её интенсивное развитие привело к тому, что смешанные наночастицы типа  $U_x Np_y Pu_z$ ,  $U_x Np_y Am_z$  или разнообразные оксиды типа  $U_x Np_y O_z$  в ядерных реакторах рассматриваются как радиоактивные отходы. Они приводят к загрязнению окружающей среды радиоактивными наночастицами разного состава, коллоидными кластерами, супрамолекулярными ансамблями, такими как



Такие радиоактивные отходы включают несколько одинаковых или разных атомов актинидов вместе с другими s, p, d-атомами (Na, Si, Fe и др.), а также в совокупности с молекулами воды и гидроксильными группами. В



*Рис. 22.1. Наночастицы разнообразной формы и размера [8]*

результате в водной среде за счёт водородных связей образуются наноансамбли разного размера с характерными свойствами, а их изучение способствует охране окружающей среды от радиоактивных отходов.

Уникальные возможности применения элементов d и f серий от Ti до Au, от La до Lu и от Th до Cm с каждым годом приводят к новым открытиям в области изучения и практического использования нанохимических материалов. При этом изучается широкий структурный набор наночастиц [8]: наносферы (A), нанокубы (B), нановетви (C), наностержни (B, D, F), нанобипирамиды (G, H, I, J) с разными аспектными соотношениями ширины к высоте, а также с разными коэффициентами сжатия (рис. 22.1).

Особую значимость имеют полупроводниковые и сверхпроводящие материалы. Структурные свойства лантанидных полупроводниковых наноматериалов обуславливают изменение валентности в зависимости от размера, температуры, давления, сопротивления, наличия примесей и др. Интенсивное изучение смешанной валентности в физической химии [9-17] с целью применения этого эффекта в полупроводниковой нанотехнологии началось ещё в 80-е годы прошлого столетия и в настоящее время трансформируется в одно из перспективных направлений нанохимии. Изучались свойства и проявление смешанной валентности в полупроводниковых монокристаллах лантанидов TmS, TmSe, TmTe в сравнении со свойствами CdS, CdSe, CdTe. Принимая во внимание исключительную важность моносульфидов кадмия в электронике, можно надеяться, что и их лантанидные аналоги найдут широкое применение.

Полупроводниковые НЧ привлекают особый интерес вследствие уникальных свойств, которые отличаются от свойств изолированных атомов и объёмного материала. Следовательно, одной из важнейших теоретических проблем в изучении наносистем является проявление атомных свойств в сопоставлении с металлическими. Металлические НЧ характеризуются большой поверхностной областью. Таким образом, при постепенном переходе от ядра НЧ к поверхности свойства изменяются, что стимулирует

изучение электронной структуры в последовательных слоях. В частности, в НЧ уменьшается температура плавления по сравнению с металлом, наблюдается высокая реакционная способность поверхностных атомов.

Энергетический спектр наносистем может находиться между дискретными уровнями энергии атомов, постепенно переходя в спектр, характерный для конденсированных систем. Последствием такого перехода является взаимодействие между структурными, электронными, магнитными и др. свойствами, присущими исключительно наноматериалу. Эти специфические эффекты проявляются во многих системах, что приводит, например, к зарядовому разделению наночастиц, изменению расстояния между частицами и характерному структурированию наночастиц с образованием димеров, сэндвичей и т.д. Переход от плотноупакованных внутренних оболочек к внешним с соответствующим изменением расстояний и коллективными осцилляциями валентных электронов стимулирует постепенное послойное изменение валентности компонент. На основе таких материалов моделируются ультратонкие металлические плёнки, пластины, стержни, проволоки. Как отмечалось выше, несомненно, наноболочки могут формироваться не только в твёрдом состоянии, но и в растворе, например, в водной среде за счёт взаимодействия с молекулами  $H_2O$ . Это направление в нанохимии будет рассмотрено в другой главе. В этой главе внимание сконцентрировано на теории смешанной валентности и свойствах, которые проявляются (или могут проявиться) в разнообразных наносистемах лантанидов и актинидов.

Более 40 элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева образуют соединения с флуктуирующей валентностью как среди элементов p- и d-серий:

Ti(III-IV); V(IV-V); Nb(II-III); Ta(II-III); Cr(III-IV); Mo(V-VI); W (V-VI);  
Fe(II-III); Ru(II-III); Os(II-III); Pd(II- IV); Pt(II-IV);  
Cu(I-III); Ga(I-III); In(I-III); Ta(I-III); Sb(III-V),

так и среди лантанидов и актинидов

Ce(III-IV); Sm(II-III); Eu(II-III); Tm(II-III); Yb(II-III);  
Th(III-IV); Pa (IV-V); U(III-IV); U(IV-VI); Pu(II-III).

Валентность в таких соединениях отличается на единицу – Fe(II-III) в  $Fe_3O_4$  – или на две единицы – в  $(NH_4)_2Sb(III)Sb(V)Br_6$  или  $Pd(II)Pd(IV)F_6$ .

## *22.2. Квантовые частицы (тяжёлые фермионы) и смешанная валентность*

Следующее обстоятельство имеет фундаментальное значение для теории квантовых частиц. Эта теория была развита ещё в 70-е годы прошлого столетия [9-12] для малых частиц, измеряемых 20-100 электронными масс в узкой щели, и постепенно перешла в нанохимию. Это обстоятельство отмечается здесь потому, что существование квантовых частиц было впервые открыто и изучено в халькогенидах плутония [15-17].

Всякое слабозвозбуждённое состояние макроскопического тела в квантовой механике рассматривается как совокупность элементарных возбуждений. Эти элементарные возбуждения ведут себя как некоторые квазичастицы, которые двигаются в занимаемом объёме тела. Они характеризуются определённой энергией  $\varepsilon$  и импульсом  $p$ . Вид зависимости  $\varepsilon(p)$ , т.е. закон дисперсии элементарных возбуждений, является важной характеристикой энергетического спектра рассматриваемого тела. Отмечается [9], что понятие элементарных возбуждений является способом квантово-механического описания коллективного движения тела, причём квазичастицы не могут быть отождествлены с отдельными атомами и молекулами.

Энергетическим спектром такого типа могут обладать только квазичастицы с полуцелым спином. Состояния систем из бозонов с целым спином не могут описываться в терминах квазичастиц, подчиняющихся статистике Ферми. Однако тип спектра зависит от специфического характера взаимодействия между атомами, поскольку если атомы будут ассоциироваться в пары, то образуются молекулы с целым спином. В этом случае рассматриваемый спектр заведомо не проявится.

Два направления в физической химии лантанидов и актинидов – промежуточная валентность и тяжёлые фермионы взаимосвязаны, хотя не каждый материал с промежуточной валентностью содержит тяжёлые фермионы. Термин “тяжёлые фермионы” вошёл в науку после того, как Купер [9] и Потт [10] открыли много соединений с промежуточной валентностью, подобных  $\text{YbCuAl}$ . Особенность подобных соединений [11–14] заключается в том, что в них осуществляется большая плотность состояний на уровне Ферми, наблюдаются узкие энергетические щели соответственно большой энергетической массе. В соединениях такого типа, как  $\text{YbCuAl}$  или  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , два атома –  $\text{Yb}$  и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ce}$  и  $\text{Cu}$  – могут проявлять смешанную валентность. Отметим, что соединение  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  было первым, для которого ввели термин “тяжёлый фермион”. В этом соединении валентность церия была рассмотрена между 3 и 4 по аналогии с соединением  $\text{CeAl}_3$  [14].

Хотя в [15] утверждается, что “все соединения и сплавы церия смешанно-валентные”, тем не менее, в [16] это утверждение рассматривается как ошибочное. Но возможно, что “все сплавы на основе церия”, как подчёркивается в [16], промежуточно-валентные, несмотря на то, что большинство из них теперь называются фермионными. В результате делается вывод [17], что эти два понятия – фермионы и смешанная валентность – взаимосвязаны и должны рассматриваться в рамках одной теории – смешанной или промежуточной валентности.

Одним из первых соединений со смешанной валентностью, которое было детально изучено как химическими методами, так и мёссбауэровской спектроскопией, был оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Интерес к проблеме промежуточной валентности в нанохимии связан с тем, что в ней много нерешённых задач

фундаментального характера, решение которых могло бы способствовать большому выходу в нанотехнологию.

### 22.2.1. Термодинамика флуктуирующей валентности

В соединениях лантанидов и актинидов на сегодняшний день общепринята концепция для объяснения промежуточной валентности – вырождение электронных конфигураций  $4f^n$  и  $4f^{n-1}5d$  или  $5f^n$  и  $5f^{n-1}6d$  на уровне Ферми. Вследствие делокализованной природы  $5d$ ,  $6d$ -волновых функций и сильной корреляции между  $f$ -состояниями промежуточная валентность соответствует двум вырожденным валентным состояниям  $f$ -элемента. Заселенность  $f$ -оболочки перестает быть хорошим квантовым числом и выражается как

$$a|f^n\rangle + b|f^{n-1}d\rangle.$$

При этом валентность  $V$  меняется между  $Z$  и  $Z+1$  как  $V = Z + b^2[a^2 + b^2]^{-1}$ . Очевидно, что если энергия возбуждения  $E_{fd}$  из электронной конфигурации  $f^n$  в электронную конфигурацию  $f^{n-1}d$  невелика, то  $a \gg b$ , если  $E_{fd} = 0$ , то  $a = b$ .

Рассмотрим термодинамику электронного переноса [11, 15]  $f^n \rightarrow f^{n-1} + e$  для проводящих систем с промежуточной валентностью. Запишем свободную энергию для системы  $n_q + n_{q-1} = n$ :

$$F = -kT \ln Z = kT \left\{ n_q \ln \zeta_q / n_q + n_{q-1} \ln \zeta_{q-1} / n_{q-1} + n_e \beta \varepsilon_F + \sum_r \ln (1 + \exp(\varepsilon_F - \varepsilon_r) \beta) \right\}.$$

Здесь  $\zeta$  – функция распределения ионной конфигурации;  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми;  $\varepsilon_r$  – энергия собственных состояний проводящих электронов;  $n_q$ ,  $n_{q-1}$  и  $n_e$  – число электронов в конфигурациях  $f^n$  и  $f^{n-1}$  и число проводящих электронов, соответственно. Запишем условие химического равновесия:

$$\sum_j b_j \delta F / \delta n_j = 0. \quad (22.1)$$

Если

$$b_q = b_{q-1} = -b_e = 1, \quad \varepsilon_F \beta \ll \beta,$$

то имеем

$$\ln(\zeta_q / n_q) - \ln(\zeta_{q-1} / n_{q-1}) - \varepsilon_F \beta = 0.$$

Обозначим энергии низшего состояния внутриионного мультиплета с учетом расщепления кристаллического поля как  $E_q$  и  $E_{q-1}$ . Тогда (22.1) переписывается в виде

$$E_x - kT [\ln(\zeta_q / \zeta_{q-1}) - \ln(n_q / n_{q-1})] = 0,$$

где

$$E_x \equiv E_q - (E_{q-1} + \varepsilon_F)$$

или

$$E_x / kT = \ln(\zeta_q n_q / \zeta_{q-1} n_{q-1}). \quad (22.2)$$

Введем вероятностный параметр, определяющий возможность нахождения иона в электронной конфигурации  $f^{n-1}$ :

$$\gamma = b^2 / a^2 + b^2 = \{1 + \zeta_q / \zeta_{q-1} e^{-E_x / kT}\}^{-1}$$

Тогда (22.2) переписывается как:

$$V = Z + (1 + n_q / n_{q-1})^{-1}$$

В высокотемпературном интервале  $E_x / kT \ll 1$  в соответствии с правилом Хунда получим:

$$V(T) = V(f^q) + \zeta_{q-1} / (\zeta_q + \zeta_{q-1}) = V(f^q) + (2J_{q-1} + 1) [(2J_q + 1) + (2J_{q-1} + 1)]^{-1} \quad (22.3)$$

где  $J$  – квантовое число полного углового момента.

### 22.2.2. Периодичность изменения валентности

Если квантовые числа  $L$  и  $S$  в приближении Рассел-Саундерса определяют энергетические термы, т.е. энергетические параметры лантанидов и актинидов, то квантовые числа  $J$  коррелируют с плотностными характеристиками, зависящими от числа локализованных  $f$ -электронов. Классический пример – магнитные свойства лантанидов и изменение коэффициентов экстракции для трехвалентных лантанидов. К таким свойствам относятся также валентность в соединениях с промежуточной валентностью.

График зависимости вероятностного параметра  $\gamma$  от  $q$  (рис. 22.2) может быть разделён на две части с минимумом в начале, максимумом в конце и некоторым участком плато в середине. Каждый график имеет точку симметрии  $\gamma = 0.5$ , соответствующую точкам пересечения на графиках зависимостей  $J(f^q)$  и  $J(f^{q-1})$  от  $q$ .

На примере  $\text{Ln}^{2+}$  видно, что заселенность  $4f$ -АО увеличивается от лантана к самарию и от европия к иттербию таким образом, что отклонение валентности от среднего значения  $V_{\text{ср}} = 2.5$  определяется величиной  $\Delta V = V_{\text{ср}} - V$ , равной по абсолютной величине для элементов с одинаковым значением суммы квантовых чисел  $J = J(f^q) + J(f^{q-1})$ :

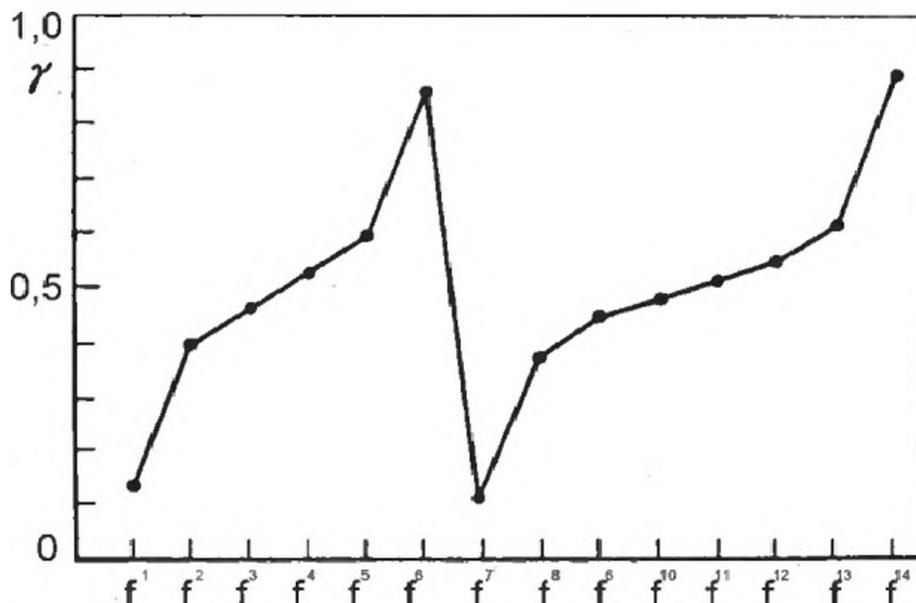


Рис. 22.2. Зависимость вероятностного параметра  $\gamma$  от  $q$ .

	La	Ce	Pr	Eu	Gd	Tb	Dy
$\Delta V$	0.36	0.10	0.03	0.39	0.12	0.05	0.015
	Sm	Pm	Nd	Vb	Tm	Er	Ho
$\Delta V$	-0.36	-0.10	-0.03	-0,39	-0,12	-0.05	-0.015

Из (22.3) следует, что для соединений со смешанной валентностью можно записать некоторые общие соотношения в изменении заселенности независимо от значения  $Z$ :

$$\frac{V_{1,0} + V_{6,5}}{V_{2,1} + V_{5,4}} = \frac{V_{2,1} + V_{5,4}}{V_{3,2} + V_{4,3}} = 1:1,$$

$$\frac{V_{7,6} + V_{14,13}}{V_{8,7} + V_{13,12}} = \frac{V_{9,8} + V_{12,11}}{V_{10,9} + V_{11,10}} = 1:1.$$

Здесь  $V_{1,0}$  соответствует заселенности  $f$ -АО, если валентность флуктуирует между конфигурациями  $f^1$  и  $f^0$ ,  $V_{6,5}$  – между конфигурациями  $f^6$  и  $f^5$  и т.д.

### *22.3. Перспективы использования монохалькогенидов в нанотехнологии*

Авторы монографии [7] отмечают, что редкие земли играют уникальную роль в науке. Эти 17 элементов осуществляют разнообразные свойства, позволяющие использовать теоретические подходы на качественном и количественном уровнях. В химии лантанидов смешанная валентность наиболее изучена в соединениях Tm, Ce, Eu, актинидов - U и Pu. В технологии халькогениды лантанидов используются как тонкие плёнки, следовательно, они перспективны в нанотехнологии как полупроводниковые нанопроволоки, которые в свою очередь могут найти применение в транзисторах, фотодетекторах, газовых сенсорах, солнечных батареях. Кроме того, они могут использоваться как строительные блоки для формирования суперкомпьютеров. Так, мезоскалярные ансамбли металлических нанокристаллов представляют интерес, т.к. при их ассемблировании осуществляется взаимодействие как на коротких, так и на длинных расстояниях. Подобные эффекты в нанохимии лантанидов ещё не изучены.

В серии работ [17-30] установлено, что эти нанокристаллические ансамбли характеризуются необычными свойствами - структурными, оптическими, электрическими и магнитными. Подобный нанокристаллический ансамбль, с одной стороны, аналогичен атомной решётке. Однако его свойства также зависят и от природы нанокристалла, называемого в литературе ещё и суператомом, а также от геометрии кристалла и расстояний в промежуточном пространстве.

Установлено, что совокупность параллельных нанопроволок даёт устойчивую платформу. Аналогично тонкие моноплёнки можно рассматривать как суперструктурный кристаллический агрегат, состоящий из совокупности плотноупакованных решёточных структур. Такой подход может быть использован для наноплёнок TmS, TmSe, TmTe, а также смешанных наносистем, включающих Eu и Tm.

### 22.3.1. Монохалькогениды тулия

Несмотря на то, что  $TmS$ ,  $TmSe$ ,  $TmTe$  характеризуются магнитным порядком широкого диапазона, эти монохалькогениды рассматриваются как системы с промежуточной валентностью. Их специфика заключается в том, что они способны ассемблироваться при нормальном давлении или без легирования, хотя для получения смешанно-валентного состояния обычно используются изменение стехиометрии и химическое легирование. В серии монохалькогенидов тулия, когда катион остаётся неизменным, а варьируется лишь анион, появляется возможность перейти от трёхвалентного металлического сульфида  $TmS$  к промежуточно-валентному селениду  $TmSe$ , а затем и к двухвалентному теллуриду  $TmTe$ .

Такая модификация валентности катиона, которой “управляют” лиганды, привлекает внимание учёных. Поэтому три халькогенида тулия  $TmS$ ,  $TmSe$ ,  $TmTe$  стали ещё в ранней литературе модельными системами в химии смешанной валентности [6, 7, 10]. На современном этапе развития нанохимии эти халькогениды выполняют новую роль. Их изучение показывает, как модифицируется валентность в зависимости от размерных эффектов и лигандов. В ранней литературе основным аргументом в пользу вывода, что при нормальных условиях тулий в  $TmS$  трёхвалентный,  $TmSe$  промежуточновалентный, а  $TmTe$  двухвалентный стало сравнение их решёточных констант (рис. 22.3) [24-26]. В свою очередь лантанидное сжатие рассматривалось как основная причина изменения постоянной решётки в  $LnX$  вдоль серии [26], как это видно из рис. 22.3.

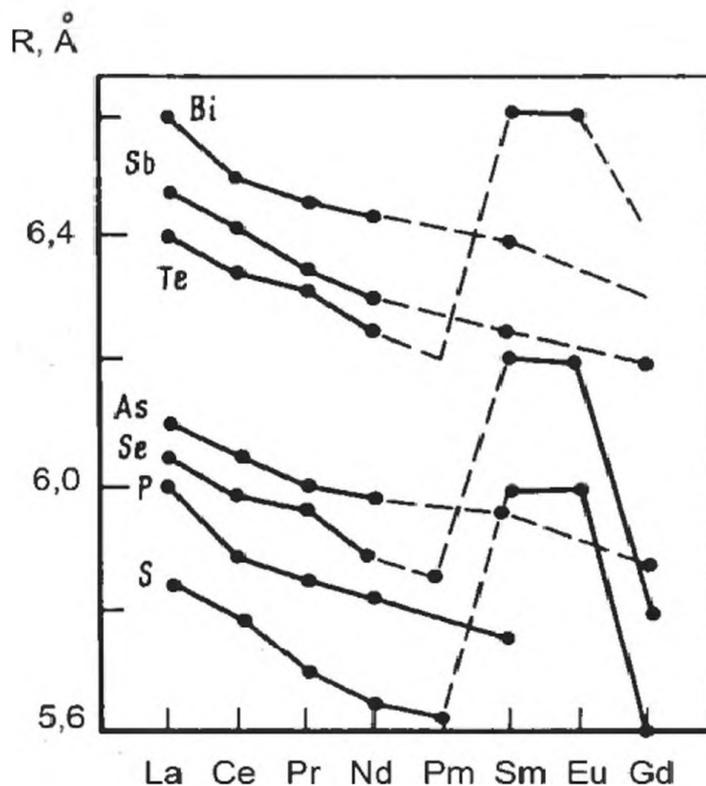


Рис. 22.3. Зависимость решёточных констант  $LnX$  ( $X = S, Se, Te, P, As, Sb, Bi$ ) от порядкового номера  $Ln$

Изменение постоянной решётки подтверждает вывод о существенном влиянии лантанидного сжатия на свойства наносистем. Однако на тенденцию в изменении постоянных решёток оказывают влияние и лиганды. Лиганды подразделяются на две группы – Bi, Sb, As, P и S, Se, Te. В соединениях первой группы зависимость решёточных констант  $L_nX$  в серии близка к линейной, а во второй наблюдается отклонение от линейной зависимости, соответствующее резкому увеличению констант для самария и европия.

Специфика электронной структуры лигандов в халькогенидах состоит в характерном изменении числа валентных 4f-электронов:  $Sm^{2+}(f^6, {}^7F_0)$ ;  $Eu^{2+}(f^7, {}^8S_{7/2})$ ;  $Yb^{2+}(f^{14}, {}^1S_0)$ . Дырочная наполовину заполненная оболочка  $Sm^{2+}$ , наполовину заполненная  $Eu^{2+}$  и полностью заполненная оболочка  $Yb^{2+}$  обуславливает большее сродство к электрону  $Sm^{2+}$  по сравнению с  $Eu^{2+}$  и  $Yb^{2+}$ . Кроме того, следует принять во внимание и большие ионные радиусы Sm, Eu, а также Yb в двухвалентном состоянии.

В то же время сродство S, Se и Te существенно отличается. В результате наложения эффектов TmTe лежит на двухвалентной кривой, TmS – на трёхвалентной, а TmSe – на промежуточной. Линейная экстраполяция между гипотетическим двухвалентным и трёхвалентным TmSe приводит к смешанной валентности, равной 2.75 [16]. Из подобия в тенденции изменения параметров решёток халькогенидов самария и европия можно сделать вывод о причинах, которые при определённых условиях – давлении и легировании лантанида – приводят к образованию смешанной валентности.

Что касается TmSe, при стехиометрическом изменении этот селенид может быть и трёхвалентным. Наконец, и Tm в TmTe под давлением, при окислении или изменении стехиометрии и др. тоже может становиться трёхвалентным, что было подтверждено экспериментально. Однако в спектре проявляется и двухвалентное состояние, которое относят к поверхности образца [7]. Следовательно, можно предположить постепенное изменение валентности тулия от  $Tm^{2+}$  к  $Tm^{3+}$ . В TmS проявляются свойства, характерные для металла, что следует из зависимости сопротивления TmS от температуры. Изменяется и цвет кристалла до золотистого, что характерно для плазменного резонанса трёхвалентных сульфидов с участием одного 5d-электрона [16]. Что касается TmTe, его идентифицируют как полупроводник с двухвалентным основным состоянием [16].

### 22.3.2. Валентность Tm в наноструктурированном TmSe

Смешанная валентность Tm в TmSe измерена или оценена в ряде ранних работ [25-30]. Согласно приведённым на рис. 22.4 данным, нельзя сказать, что величина валентности в TmSe у разных авторов хорошо совпадает. Смешанная валентность Tm в TmSe, выведенная из решёточных констант  $a_0$ , сопоставлена с молярной константой Кюри ( $C_M$ ). Сплошная линия на рис. 22.4 соответствует валентности Tm в усреднённом варианте для обоих

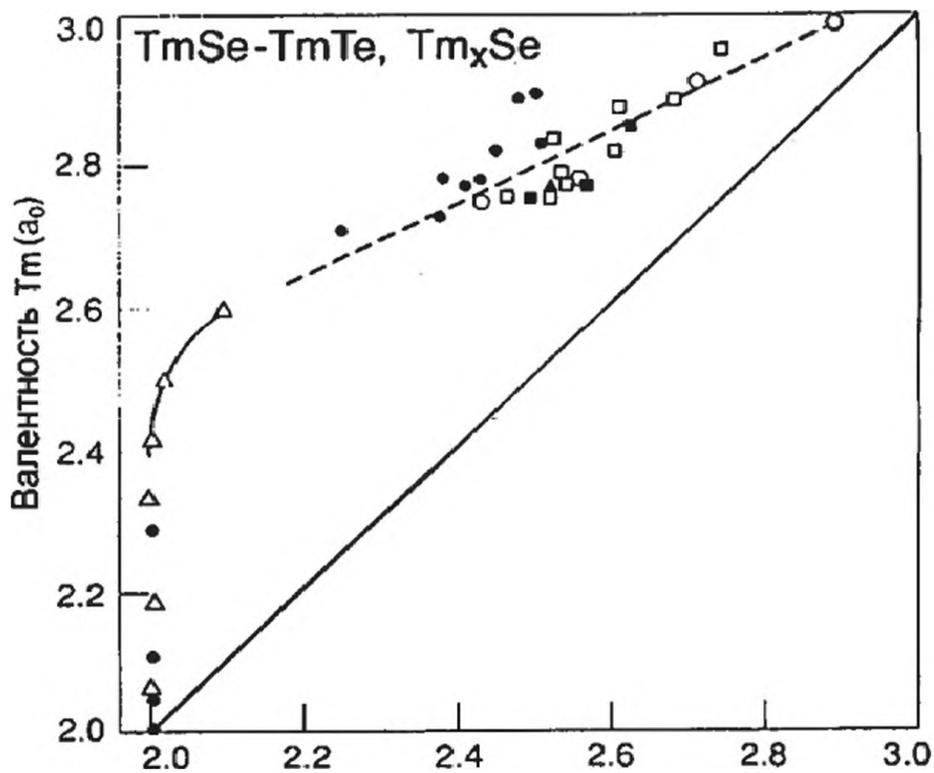


Рис. 22.4. Смешанная валентность Tm в халькогенидах [25-30]

методов, т. е. практически линейной зависимости. Следовательно, можно заключить, что смешанная валентность халькогенидов лантанидов и актинидов является многопараметрической функцией, что и подтверждается в серии работ [25-30].

Здесь проанализирована тенденция в изменении смешанной валентности тулия в моноселениде TmSe в зависимости от электронной структуры атома Tm и его ионов. Рассмотрено, прежде всего, изменение параметров решётки в зависимости от электронной структуры ионов Tm<sup>+</sup>, Tm<sup>2+</sup> и Tm<sup>3+</sup> в гранулированных сферических плёнках. В нанохимии установлено, что свойства наночастиц модифицируются при переходе от внутренних слоёв – ядра к поверхностным слоям [6, 16]:

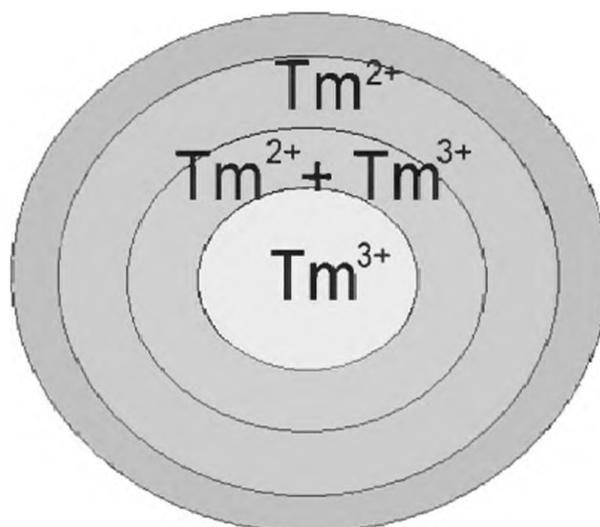
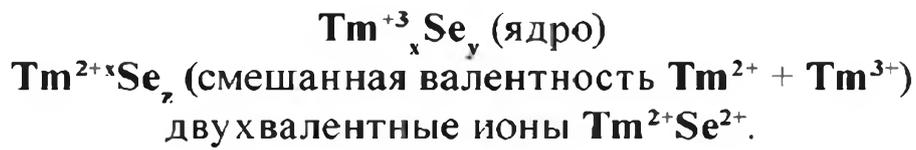


Рис. 22.5. Послойная модификация гранулированных пленок TmSe



Аналогично в наночастицах и наноструктурированных плёнках поверхностные слои, в частности, их решёточные параметры, следовательно, и валентность металла должны модифицироваться. Таким образом, в плотной упаковке наночастиц и гранулированных плёнок  $TmSe$  можно предположить и возможность последовательного изменения слоёв согласно электронной структуре и валентности ионов (рис. 22.5).

Плотная упаковка в ядре наночастиц на основе  $Tm^{3+}$ , постепенный переход к смешанной валентности  $Tm^{3+}+Tm^{2+}$ , а затем и к  $Tm^{2+}$  был зарегистрирован методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в ранней работе Кампагна [14] и спустя два десятилетия подтверждено в [25-30]. На рис. 22.5 показано качественное изменение валентности в  $TmSe$  при соответствующих модификациях электронной структуры от  $V=3$  к смешанной валентности  $V=3+2$ , затем к  $V=2$  и возможно, к слабым связям на больших расстояниях  $Tm^{2+} \dots Se$  на поверхности.

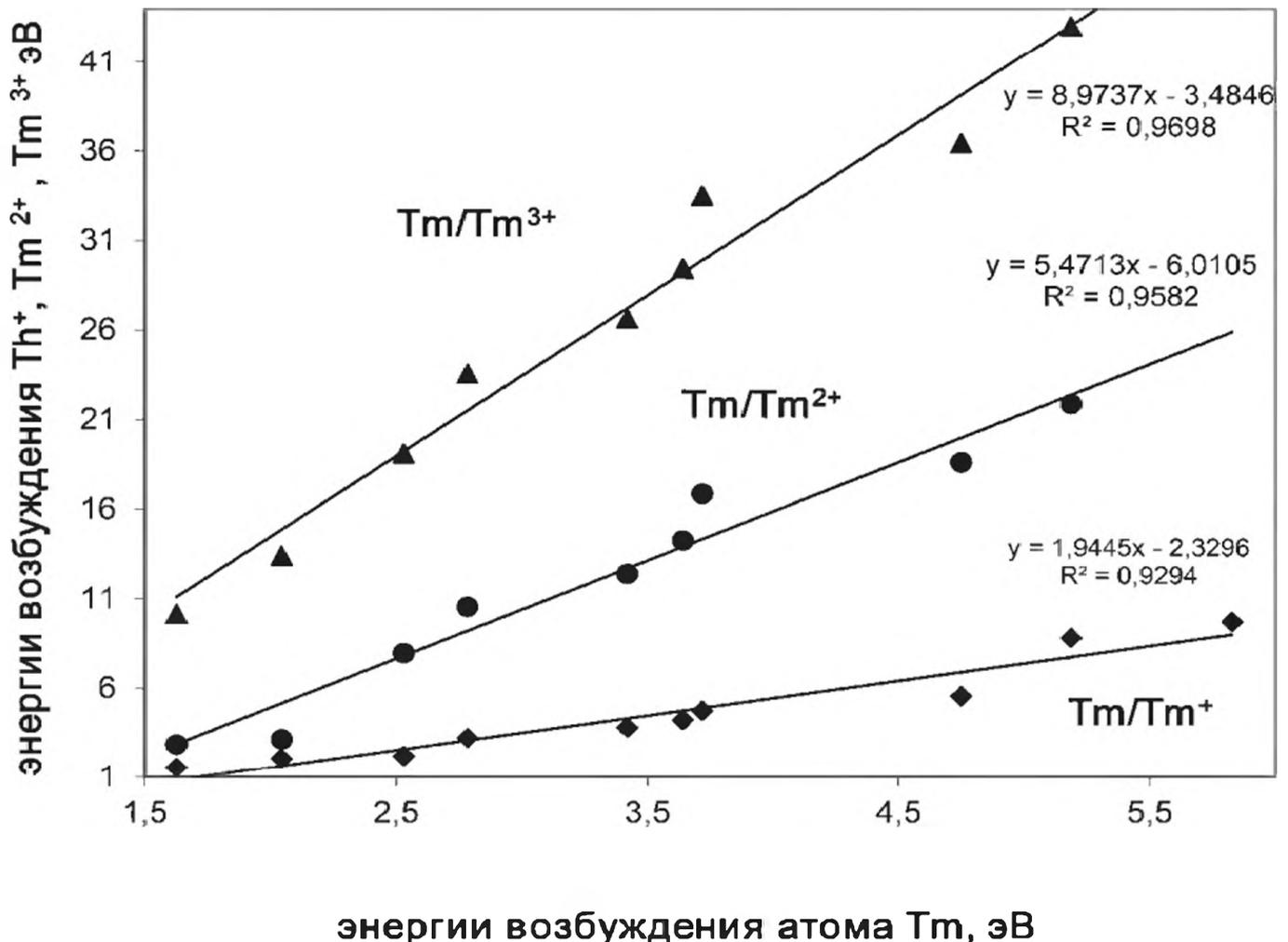


Рис. 22.6. Электронная структура ионов  $Tm^{+}$ ,  $Tm^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$  относительно  $Tm$

### 22.3.3. Спектральная модель

В [31] измерены спектральные свойства атома Tm и ионов  $Tm^+$ ,  $Tm^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$  в основном и возбуждённых состояниях. Электронные структуры включают конфигурации 4f, 5d, 6s и 6p. Измеренные энергии возбуждения  $\Delta E$  приведены в табл. 22.1 и 22.2. В рамках спектральной модели изменение энергий  $\Delta E$  нейтрального атома Tm относительно катионов  $Tm^+$ ,  $Tm^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$  -  $\Delta E(Tm)$  и  $\Delta E(Tm^+)$ ;  $\Delta E(Tm)$  и  $\Delta E(Tm^{2+})$ ;  $\Delta E(Tm)$  и  $\Delta E(Tm^{3+})$  соответствует линейной зависимости (рис. 22.6).

Здесь рассмотрена зависимость валентности Tm в TmSe от последовательного изменения энергий  $\Delta E_n$  для восьми измеренных возбуждённых состояний  $Tm^{2+}$   $n=1, 2 \dots 8$ , приведённых в табл. 22.2. Валентность  $V(Tm)$  определена по формуле:

Таблица 22.1.

Спектральные свойства Tm и  $Tm^+$  [31]

Tm( $f^{13}s^2$ )	${}^2F_{7/2}^0$	0	$Tm^+(f^{13}s) {}^3F_4^0$	0	0
1. $f^{12}ds^2$	${}^4I_{9/2}$	1.626	$f^{12}s^2$	${}^3H_6$	1.544
2. $f^{13}sp$	${}^4F_{7/2}$	2.042	$f^{12}ds$	${}^5K_5$	2.054
3. $f^{13}ds$	${}^4G_{5/2}^0$	2.530	$f^{13}d^2$	${}^3P_2^0$	2.185
4. $f^{12}s^2p$	${}^4H_{11/2}^0$	2.785	$f^{13}p$	${}^3F_3$	3.220
5. $f^{12}d^2s$	${}^6K_{9/2}$	3.421	$f^{12}d^2$	${}^5I_4$	3.782
6. $f^{12}dsp$	${}^6K_{9/2}^0$	3.642	$f^4$	${}^1S_0$	4.214±0.496
7. $f^{14}s$	${}^2S_{1/2}$	3.719±1.24	$f^{12}ps$	${}^5I_6^0$	4.738±0.124
8. $f^{13}dp$	${}^4F_{7/2}^0$	4.75	$f^{12}dp$	${}^5I_4^0$	5.558
9. $f^{13}p^2$	${}^4F_{7/2}^0$	5.186	$f^{12}p^2$	${}^5I_6$	8.801±0.619
10. $f^{12}sp^2$	${}^6H_{11/2}$	5.827±0.248	$f^{11}d^2s$	${}^7L_7^0$	10.786±1.12
11. $f^{12}d^2p^0$	${}^6L_{19/2}^0$	6.074±0.619	$f^{11}ds^2$	${}^5K_6$	10.288±0.867
12. $f^{13}d^{21}$	${}^4G_{5/2}^0$	6.074±0.867	$f^{11}d^3$	${}^7L_7^0$	10.764±1.115

Таблица 22.2.

Спектральные свойства  $Tm^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$ . \*Эта работа

$Tm^{2+}(f^{13})$	${}^2F_{7/2}^0$	0	$Tm^{3+}(f^{13}) {}^3H_6$	0	0
1. $f^{12}d$	${}^4I_{9/2}$	2.839	$f^{11}d$	${}^5K_5$	10.164±0.372
2. $f^{12}s$	${}^4H_{12/2}$	3.137	$f^{11}s$	${}^3P_2^0$	13.387±0.619
3. $f^{12}p$	${}^4H_{11/2}^0$	7.693	$f^{11}p$	${}^3F_3$	19.091±0.619
4. $f^{11}d^2$	${}^6L_{11/2}^0$	10.537±1.115	$f^{10}d^2$	${}^5I_4$	23.552±1.12
5. $f^{11}ds$	${}^6K_{13/2}$	12.396±0.619	* $f^{10}ds$		26.62 ±1.0
6. $f^{11}s^2$	${}^4I_{15/2}$	14.256±0.867	* $f^{10}s^2$		29.42±1.0
7. $f^{11}dp$	${}^6L_{11/2}$	16.858±0.867	* $f^{10}dp$		33.50±1.0
8. $f^{11}ps$	${}^6I_{15/2}$	18.594±1.12	* $f^{10}ps$		36.22±1.0
9. $f^{11}p^2$	${}^6I_{15/2}$	22.93±1.12	* $f^{10}p^2$		43.03±1.0

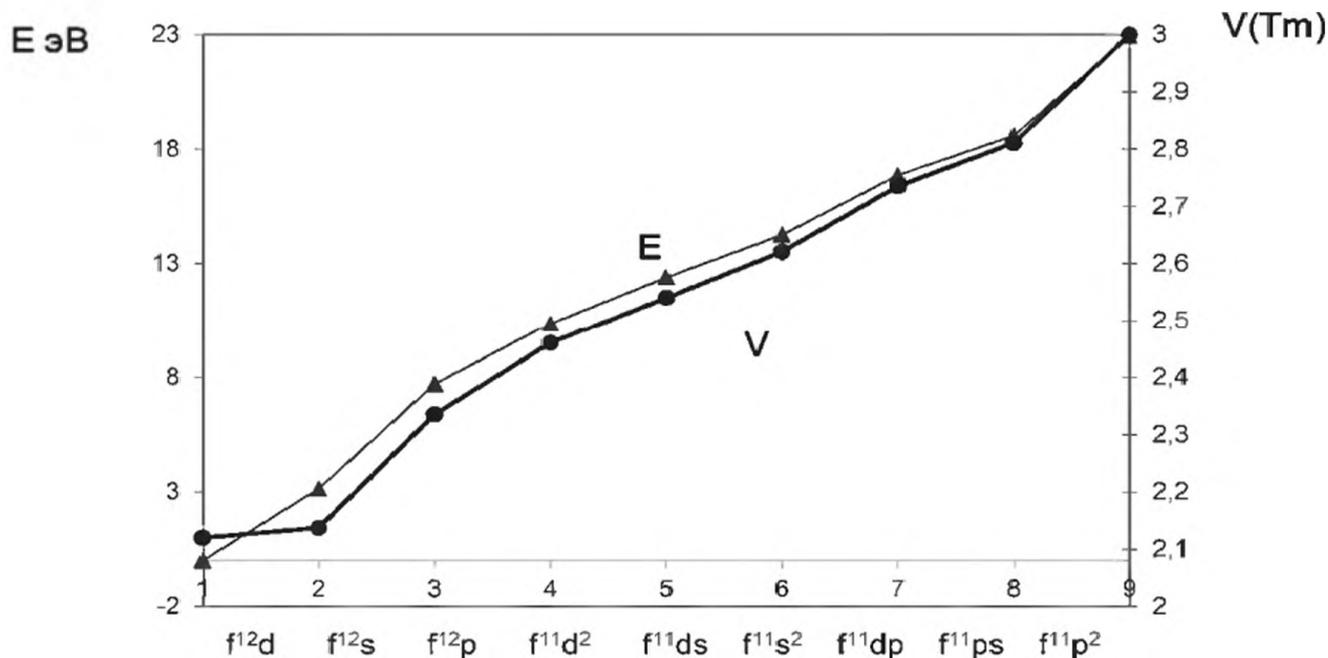


Рис. 22.7. Валентность  $V(Tm)$  в  $TmSe$  в зависимости от последовательности возбуждённых состояний и электронных конфигураций иона  $Tm^{2+}$

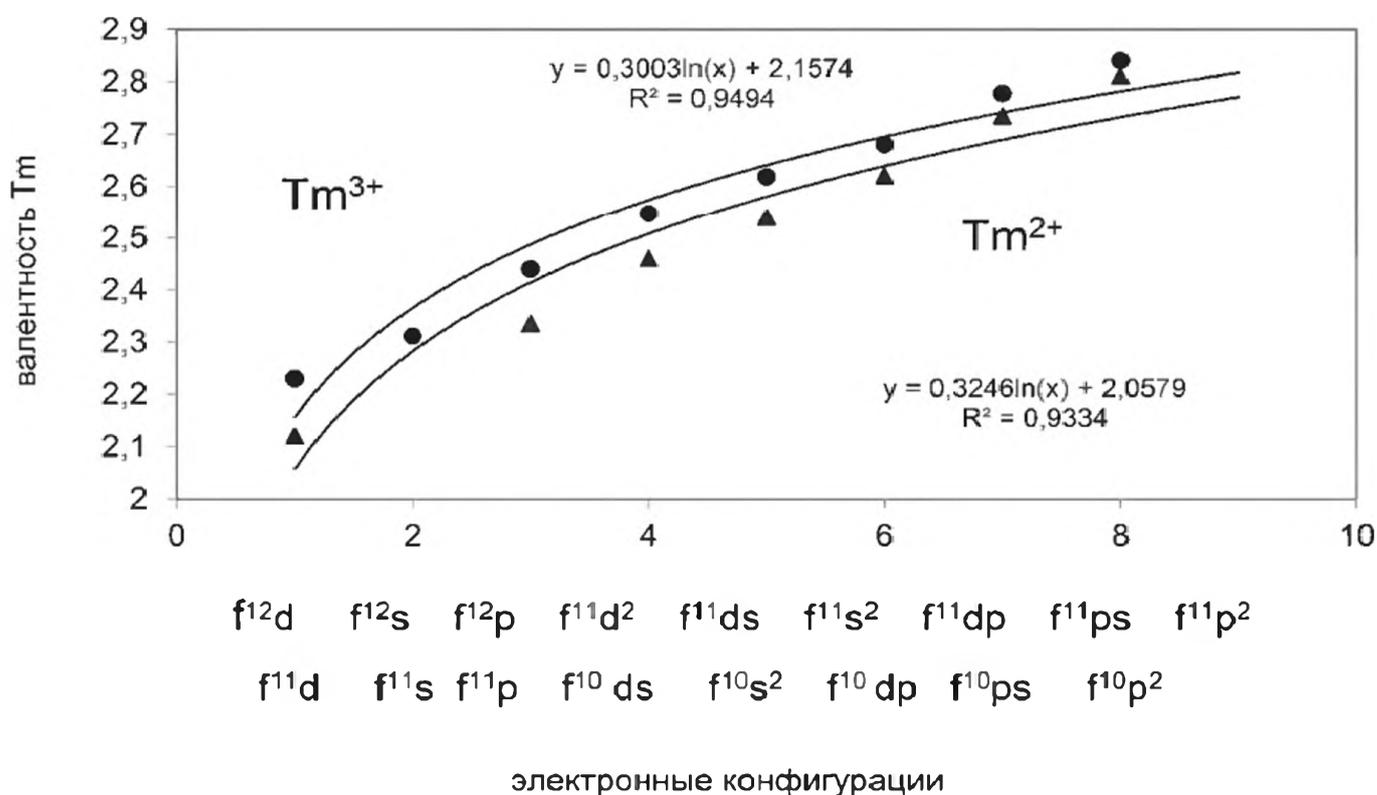


Рис. 22.8. Изменение смешанной валентности тулия в  $TmSe$  в зависимости от электронной структуры  $Tm^{2+}$  и  $Tm^{3+}$

$$V(Tm) = 2 + \Delta E_n / 22.93$$

где  $\Delta E = 22.93$  эВ соответствует максимальному измеренному значению энергии возбуждённого состояния иона  $Tm^{2+}$  (рис. 22.7).

Сопоставление спектральных свойств  $Tm^{2+}$  и  $Tm^{3+}$  показывает характерную особенность в формировании их электронных конфигураций. Ни-

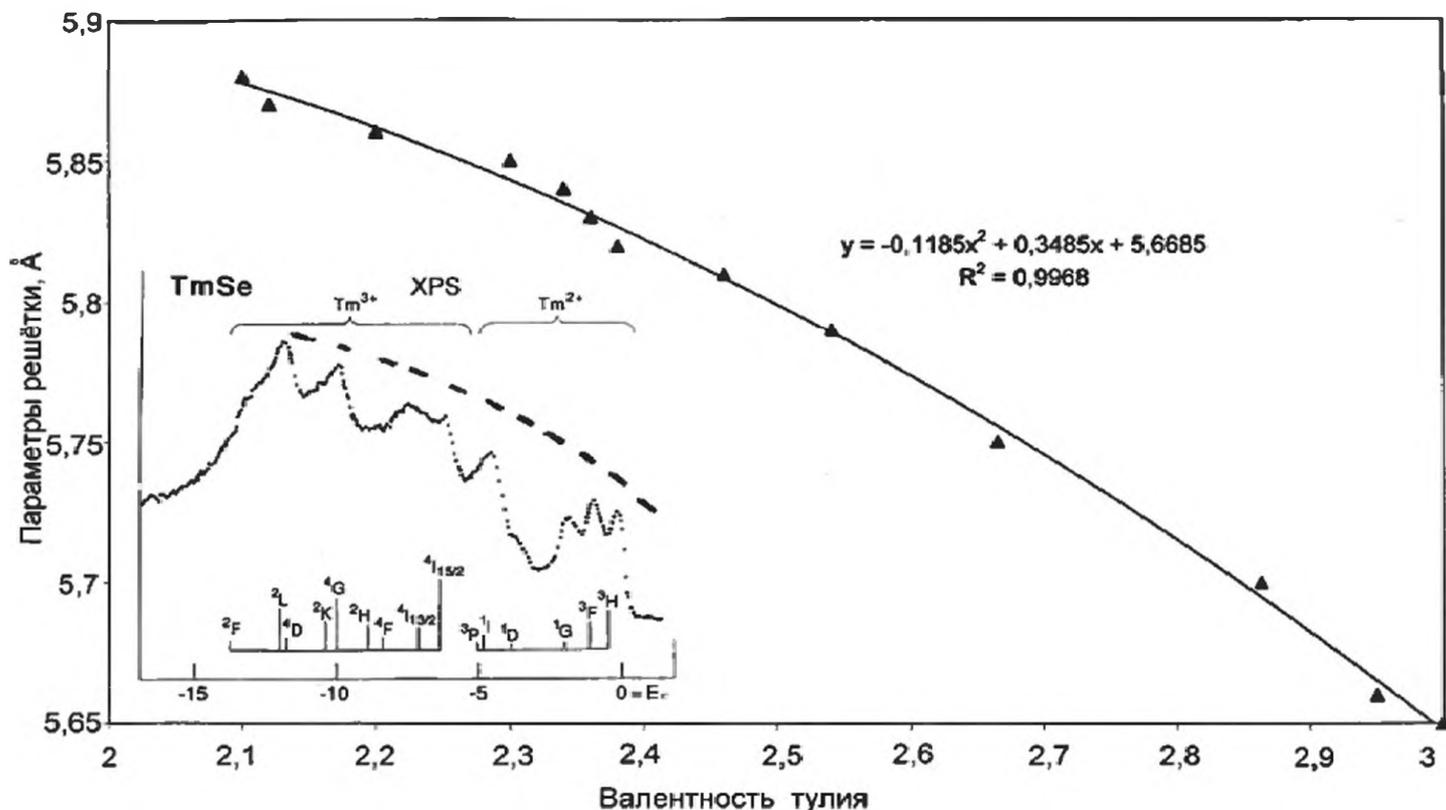


Рис. 22.9. Зависимость валентности Tm в TmSe от параметров решётки в сопоставлении с результатами РФЭС [14]

жайшие переходы  $Tm^{2+}(4f^{13}) \rightarrow (4f^{12}5d)$  и  $Tm^{3+}(4f^{12}) \rightarrow (4f^{11}5d)$  образуются с участием 5d-электронов, способствующих образованию полупроводящих состояний (рис. 22.8).

#### 22.3.4. Решёточная модель

В [16] были даны постоянные решёток TmSe в двух валентных состояниях:  $Tm^{3+}Se - 5.63 \text{ \AA}$  и  $Tm^{2+}Se - 5.94 \text{ \AA}$ . Зависимость валентности Tm от параметра решётки  $a_0$  описывается полиномиальным уравнением (рис. 22.9).

На рис. 22.9 сопоставляются две зависимости изменения валентности Tm в TmSe. Первая - от параметров решётки TmSe. Вторая базируется на зависимости интенсивности от энергии в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В спектре TmSe наблюдаются пики интенсивности соответственно электронным термам ионов  $Tm^{2+}$  и  $Tm^{3+}$ :



Наблюдается удивительное подобие в тенденции измеренных пиков интенсивности в спектрах РФЭС соответственно изменению валентности Tm в TmSe от параметров решётки.

#### 22.3.5. Специфика лигандов S, Se, Te

Лиганды S, Se, Te в халькогенидах тулия оказывают существенное влияние на тенденцию в изменении валентности Tm, поскольку при

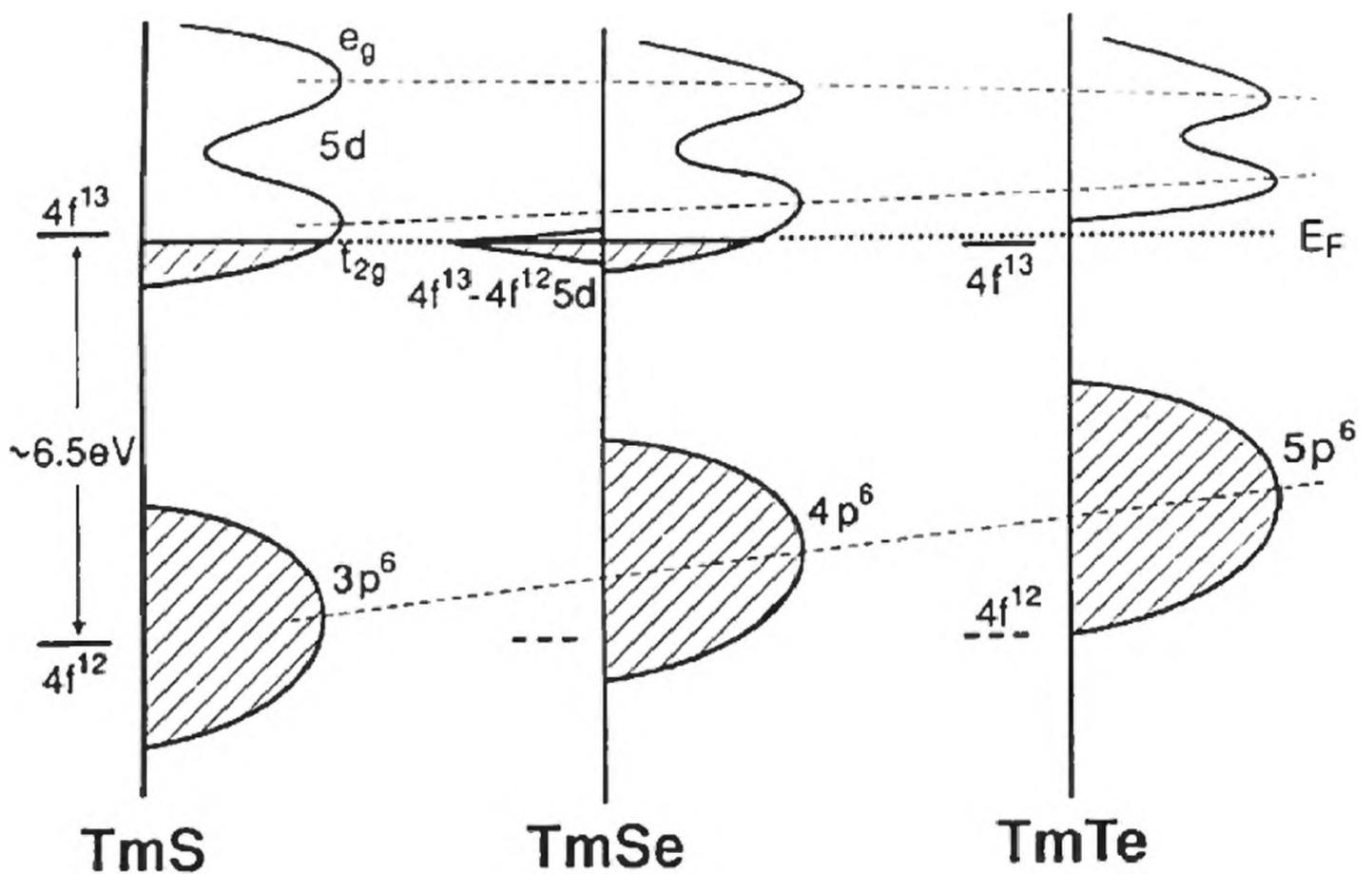


Рис.22.10. Электронная структура и плотность состояний монохалькогенидов тулия, нормализованные к уровню Ферми  $E_f$  (точечная линия) [15-17].

нормальных условиях тулий в TmS трёхвалентный, в TmSe установлена промежуточная валентность, а в TmTe тулий двухвалентный. Следовательно, не только Tm с его специфической электронной структурой, но и S, Se, Te управляют валентностью в этих халькогенидах. Одним из аргументов в пользу такой характерной последовательности является разница в свойствах Tm и лигандов S, Se, Te. Прежде всего, разница  $\Delta I$  потенциалов ионизации  $I(S)=10.357$ ,  $I(Se)=9.7$ ,  $I(Te)=9.01$  эВ и  $I(Tm)=6.18$  эВ [32]. Такая разница определяет характер связи от ионной до ковалентной:

$\Delta(I(S)-I(Tm))=4.177$	$\Delta(I(Se)-I(Tm))=3.57$	$\Delta(I(S)-I(Tm))=2.83$
$V=3$	$V=2-3$	$V=2$
Ионная	смешанная	ковалентная

Подобная тенденция сохраняется и для ионов. Потенциалы ионизации  $Tm^{2+}$  - 23.71, а  $S^{2+}$  - 35.04,  $Se^{2+}$  - 34,  $Te^{2+}$  - 31 эВ. Разница в потенциалах ионизации  $Tm^{2+}$  и ионов  $S^{2+}$ ,  $Se^{2+}$ ,  $Te^{2+}$  уменьшается (11.33; 10.29; 7.29 эВ), что отражается на электронной структуре монохалькогенидов (рис. 22.10).

Исследования методом РФЭС подтвердили, что TmS может становиться трёхвалентным, причём энергетически трёхвалентное состояние на 6.5 эВ ниже уровня Ферми [15-17].

## 22.4. Аномальные свойства халькогенидных наносистем и квазичастиц плутония с промежуточной валентностью

Необычная валентность и свойства всегда привлекали интерес химиков. В этом отношении монокхалькогениды плутония PuS, PuSe, PuTe играют специфическую роль. При определённых условиях они обладают неожиданными свойствами - являются полупроводниками. Конечно, радиоактивные полупроводники едва ли будут использоваться широким потребителем, но в ядерной промышленности и в военных целях плутоний является стратегическим элементом. Могут найти применение и тонкие полупроводниковые плёнки и наноплёнки на основе плутония.

Монокхалькогениды плутония PuS, PuSe, PuTe имеют много общего с монокхалькогенидами самария. Эта аналогия проявляется, прежде всего, в том, что под давлением в них проявляется промежуточная валентность, а их уровни Ферми (или псевдоуровни Ферми) характеризуются гибридной энергетической щелью.

В этом параграфе детально проанализировано проявление смешанной валентности в PuTe и представлено изменение плотности состояний в квазичастицах в зависимости от энергии. В рамках спектральной модели, которая использовалась в предыдущих главах применительно к  $\text{Pu}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ , здесь была рассчитана тенденция в изменении смешанной валентности  $\text{Pu}^{2+} \leftrightarrow \text{Pu}^{3+}$  в PuTe в зависимости от последовательности возбуждённых со-

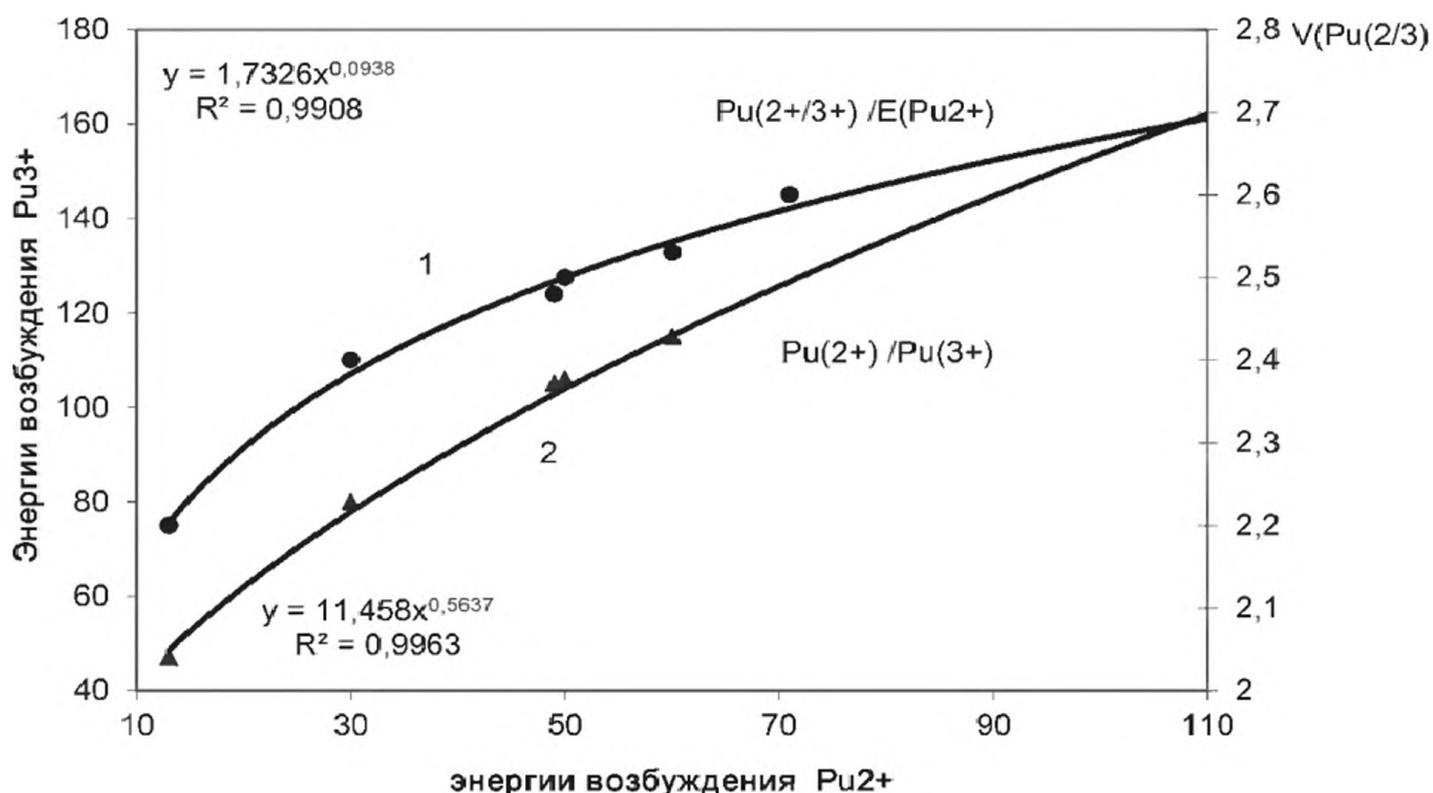


Рис. 22.11. Зависимость смешанной валентности  $V(\text{Pu}^{2+3-})$  в PuTe от энергии возбуждённых состояний ионов  $\text{Pu}^{2+}$  (кривая 1); зависимость энергий возбуждённых состояний ионов  $\text{Pu}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$  (кривая 2)

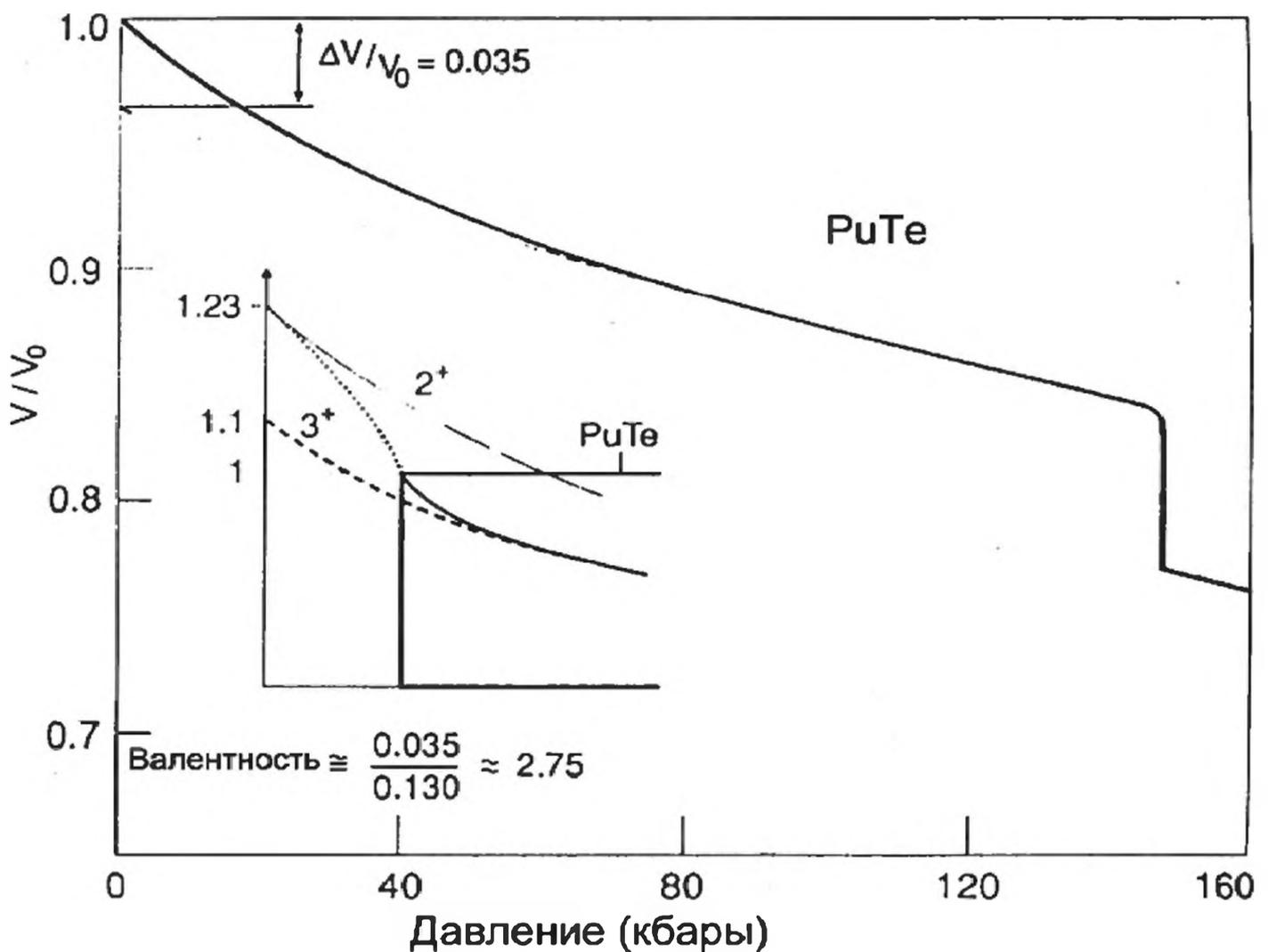


Рис. 22.12. Зависимость относительного объёма  $V/V_0$  в PuTe от давления. Внутренний график – относительное изменение объёма от давления

стояний  $\text{Pu}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ , а также их электронной структуры, измеренных экспериментально [31] (рис. 22.11).

Валентность увеличивается с уменьшением разницы в энергиях возбуждённых состояний  $\text{Pu}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ . Пересечение двух кривых приводит к смешанной валентности 2.7.

Рис. 22.12 демонстрирует изменение объёма и валентности (внутренний график) в PuTe в зависимости от давления согласно измерениям [32, 33]. Оценённое здесь значение смешанной валентности равно 2.75. При последовательном изменении валентности плутония от  $\text{Pu}^{2+}$  к  $\text{Pu}^{3+}$  межатомные расстояния уменьшаются, и соответственно уменьшается параметр решётки от 6.72 к 6.56 Å [16]. Степенная зависимость изменения валентности от параметров решётки показаны на рис. 22.13 (эта работа).

При обычных условиях, т.е. при отсутствии давления, свойства PuS, PuSe, PuTe нельзя сравнивать со свойствами соединений-изоляторов или полупроводниковых двухвалентных или металлических трехвалентных соединений. В свойствах смешанно-валентных соединений проявляется характерная специфика. На основе измеренной большой и независимой от

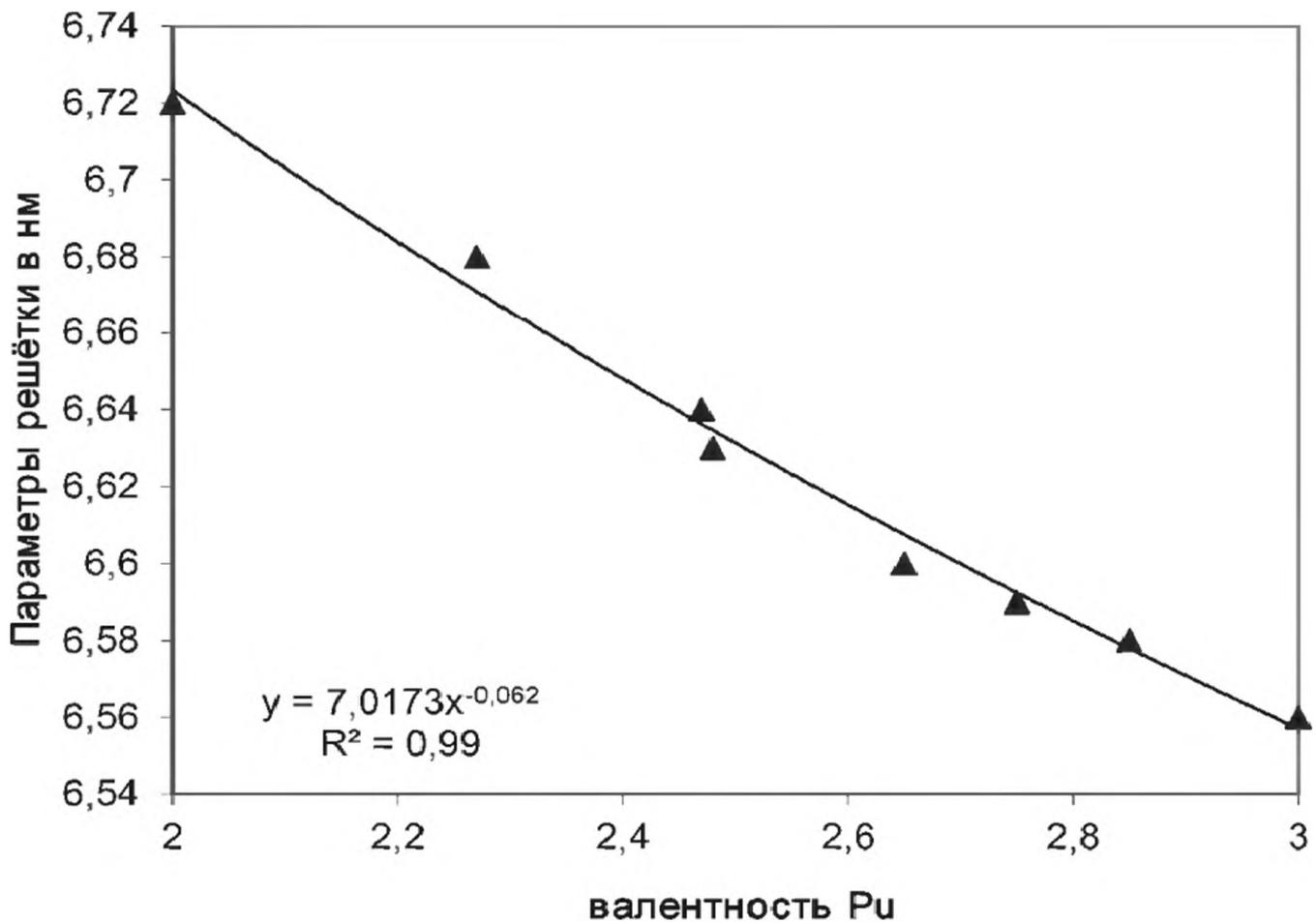


Рис. 22.13. Зависимость валентности Рu в РuТе от параметров решётки

температуры магнитной восприимчивости халькогенидов плутония авторы [34] сделали фундаментальный вывод, что такой новый неожиданный результат в физике обусловлен существованием тяжёлых квазичастиц в узкой зоне.

Магнитная восприимчивость РuТе проявляется в большом интервале температур от 30 до 1000 К. Величина М изменяется от  $10^{-5}$  эме/моль при температуре 30 К до  $10^{-3}$  эме/моль при 300 К, а при высокой температуре до 1000 К магнитная восприимчивость увеличивается до  $0.3 \cdot 10^3$  эме/моль.

Мы рассмотрели тенденцию изменения восприимчивости в интервале  $0.25-0.4 \times 10^{-3}$  эме/моль и сопоставили с энергиями возбуждённых состояний иона Рu<sup>2+</sup> (рис. 22.14). Видно, что эти тенденции совершенно одинаковы. Отметим, что, как правило, свойства полупроводниковых лантанидных материалов рассматриваются с учётом 4f-5d электронов. Здесь мы учли весь доступный спектральный интервал энергий [31, 32].

Самарий и плутония имеют одинаковое число валентных f- электронов. Но халькогениды самария под давлением становятся смешанно-валентными с уровнем Ферми в псевдогибридизационной щели. Магнитная восприимчивость халькогенидов плутония не зависит от температуры в широком интервале. В халькогенидах плутония формируются полупроводящие состояния с наличием двух энергетических щелей порядка 2 и 20 мэВ [35].

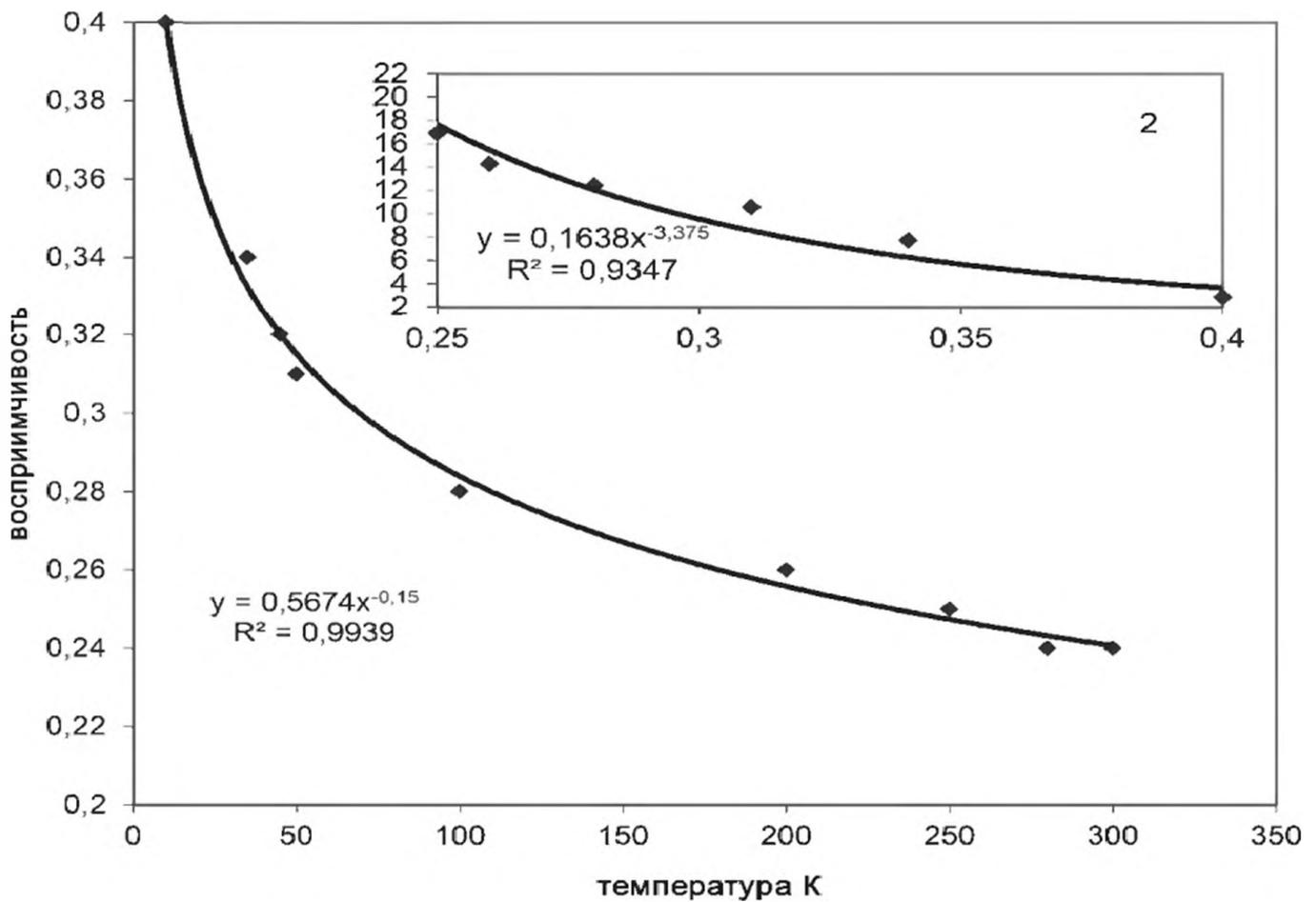


Рис. 22.14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости PuTe (график 1). Энергии возбуждённых состояний иона  $Pu^{2+}$  (график 2)

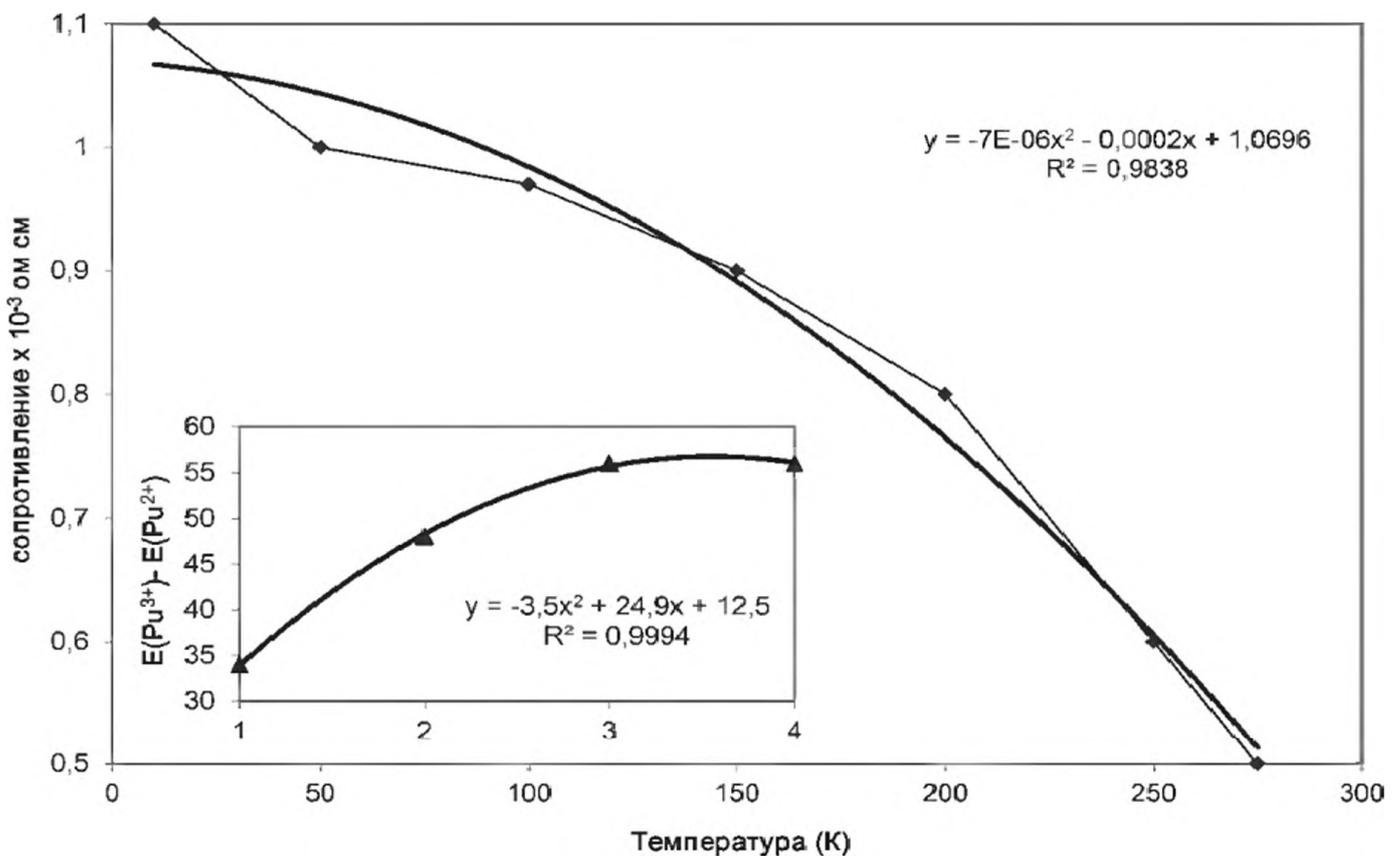


Рис. 22.15. Зависимость сопротивления PuTe от температуры и разницы в энергиях возбуждённых состояний ( $Pu^{2+} - Pu^{3+}$ ) в эВ

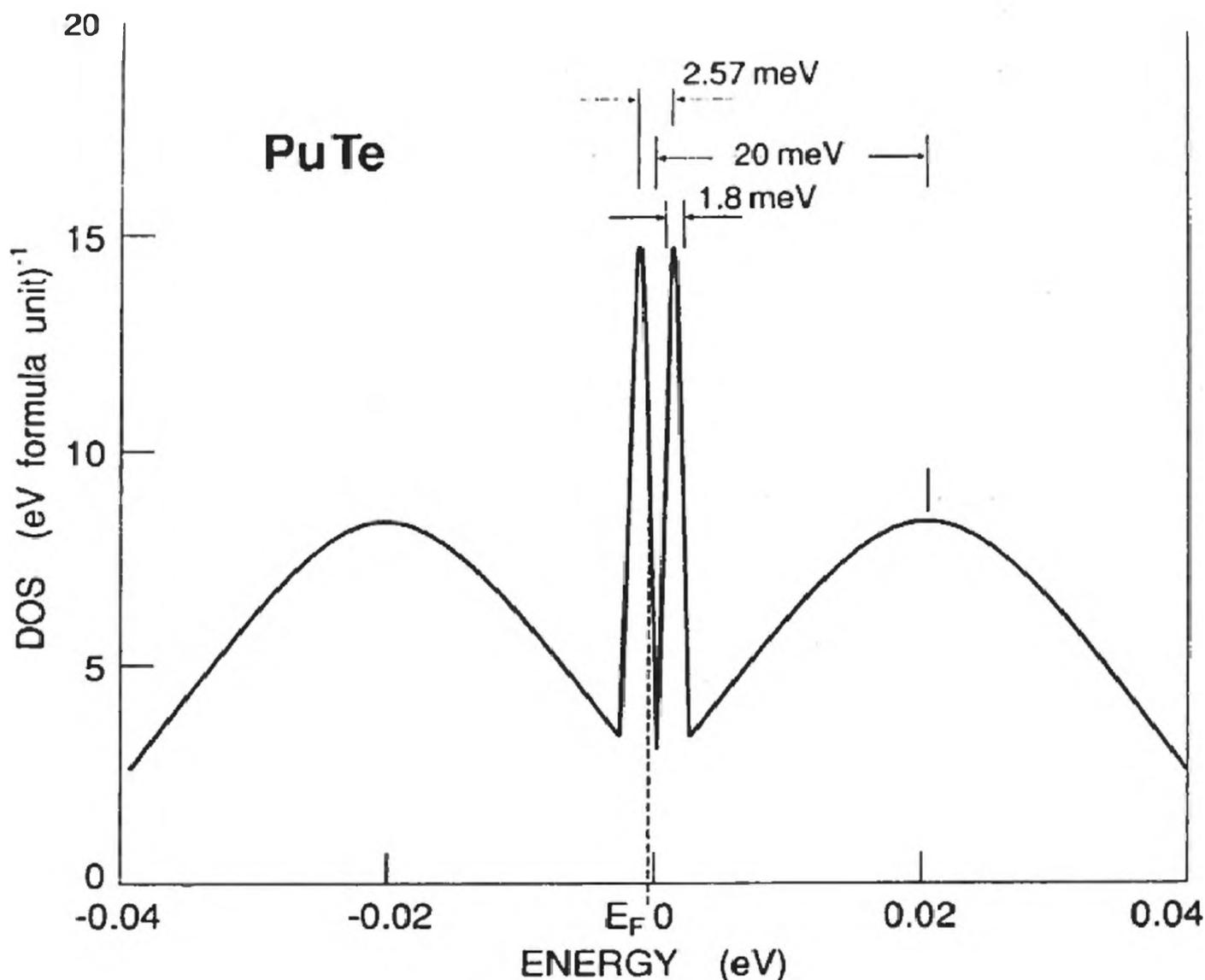


Рис. 22.16. Плотность состояний в эВ и энергетические свойства *PuTe* около уровня Ферми

Эти величины не находятся в согласии с восприимчивостью Паули, характерной для металлов [34]. Экспериментально наблюдаются две энергии активации для *PuTe* [35], что дало основания предположить, что плотность состояний квазичастиц *f*-элементов подчиняется распределению Гаусса (рис. 22.16).

Эксперименты с тяжёлыми фермионами показали, что компонента плотности *f*-намагниченности в *PuTe* уменьшается существенно меньше относительно свободного иона  $\text{Pu}^{3+}$  [36, 37], что должно быть скорее сопоставимо с зонным материалом.

### Литература

1. Ionov S.P., Ionova G.V., Lubimov V.S., Makarov E. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 71. P. 11.
2. Ionova G.V., Ionov S.P., Lubimov V.S. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 75. P. 91.

3. *Ionov S.P., Lubimov V.S.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 72. P. 515.
4. *Ionova G.V., Ionov S.P., Pachev O.M., Makarov E. F.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 85. P. 359.
5. *Ionov S. P., Lubimov V. S.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 155. P. K137.
6. Valence Fluctuations in Solids / Ed. L. M. Falicov et al. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1981.
7. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander. V. 18. Lanthanides-Actinides. Chemistry. Holland: Elsevier, 1994.
8. *Chen H., Kou X., Yang Z., Ni W., Wang J.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 5233.
9. *Cooper J. R., Rizzuto C., Olcese G.L.* // J. Phys. (Paris). 1971. V. 32. P. C1.
10. *Pott R., Schefzyk R., Wohlleben D., Junod R.* // Z. Phys. 1981. B. 44. S. 17.
11. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М: Наука, 1990.
12. *Andres K., Graebner J.E., Ott H.R.* // Phys. Rev. Lett. 1975.V. 35. P. 1779.
13. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Т. IX. Статистическая физика. Ч. 2. М: Наука, 1978.
14. *Campagna M., Wertheim G.K., Bucher E.* // Structure and Bonding. 1976. V. 30. P. 99.
15. *Wohlleben D.* // Proc. Int. Conf. on Valence Fluctuations in Solids / Eds. L. M. Falicov, W. Hanke, M. B. Maple. Amsterdam: North-Holland, 1981. P. 1.
16. *Wachter P.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: North-Holland, 1979. V. 2. P. 507.
17. *Rao C.N.R., Thomas P. J., Kulkarni G. U.* Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications. Berlin: Springer-Verlag, 2007.
18. *Knoury C. G., Vo-Din T.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18849.
19. *Agrawal V.V., Kulkarni G. U., Rao C.N.R.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7300.
20. *Pileni M.P., Lalatonne Y., Ingert D., Lisiecki I., Courty A.* // Faraday Disc. 2004. V. 125. P. 251.
21. *Lu Y., Liu G. L., Lee L. P.* // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 5.
22. *Yu A.M., Liang Z.J., Cho J.H., Caruso F.* // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 1203.
23. *Roduner E.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 583.
24. *Bucher B., Schleringer Z. et al.* // Physica B. 1994. V. 199-200. P. 489.
25. *Boppart H.* PhD Thesis. N 7327. Zurich: ETS, 1983.
26. *Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 5503.
27. *Holtzberg F., Wittig J.* // Solid State Comm. 1981. V. 40. P. 315.
28. *Kobler U.K., Fischer K., Bickmann K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1981. V. 24. P. 34.
29. *Wachter P.* // Valence Instabilities / Eds. P. Wachter, H. Boppart. Amsterdam: North-Holland. 1982. P. 145.
30. *Wachter P., Jung A.* // IEEE Trans. Magn. 1994. V. 30. P. 954.

31. *Brewer L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1666.
32. Atomic Energy Levels. V. I, II. United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1952.
33. *Dabos-Seignon S., Benedict U., Heathman S., Spirlet J. C.* // J. Less-Common Met. 1990. V. 160. P. 35.
34. *Wachter P., Marabelli F., Bucher B.* // Phys. Rev. B. 1991. V.43. P. 11136.
35. *Burlet P., Foyrnier J. M., Pleska E., Quezel S., Rossat-Mognod J., Vogt O.* // J. Phys. (Paris), 1988. V. 49. P. C8.
36. *Lander G. H., Rebizant J., Spirlet J. C., Delapalme A., Brown P. J., Vogt O., Mattenberger K.* // Physica B. 1987. V.146. P.341.
37. *Vogt O., Mattenberger K.* // J. Less-Common Met. 1987. V. 133. P. 53.

# ГЛАВА 23. ВАЛЕНТНОСТЬ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ

## 23.1. Введение

Синтезированы интерметаллические смешанно-валентные кристаллы редкоземельных элементов Ce, Sm, Eu, Yb с атомами всех трёх d-серий – 3d, 4d, 5d, а также с некоторыми элементами p-серий. Методом рентгеновской спектроскопии установлено, что валентность V церия изменяется в интервале  $3 \leq V \leq 4$ , а Sm, Eu, Yb в интервале  $2 \leq V \leq 3$ . Две международные конференции были посвящены синтезу, структуре, свойствам и применению смешанно-валентных соединений и тяжёлых фермионов – материалов с промежуточной валентностью, в которых энергия Ферми находится вне щели гибридизации [1, 2].

На рис. 23.1 показана плотность состояний в тяжёло-фермионной системе  $UPt_3$ : энергетическая щель гибридизации равна 4 мэВ, уровень Ферми находится в верхней части плотности состояний пиков. Функция распределения Ферми  $f_F(E)$  при 10 К показана количественно. К тяжёло-фермионным системам были отнесены также соединения La, Ce, Th, U:

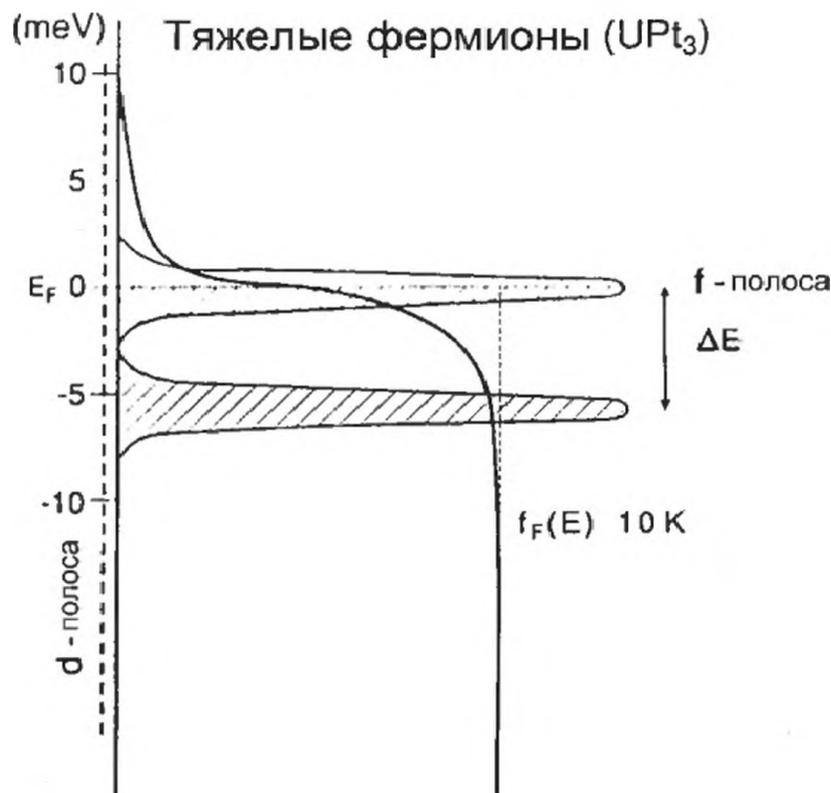


Рис. 23.1. Плотность состояний в тяжёло-фермионной системе  $UPt_3$

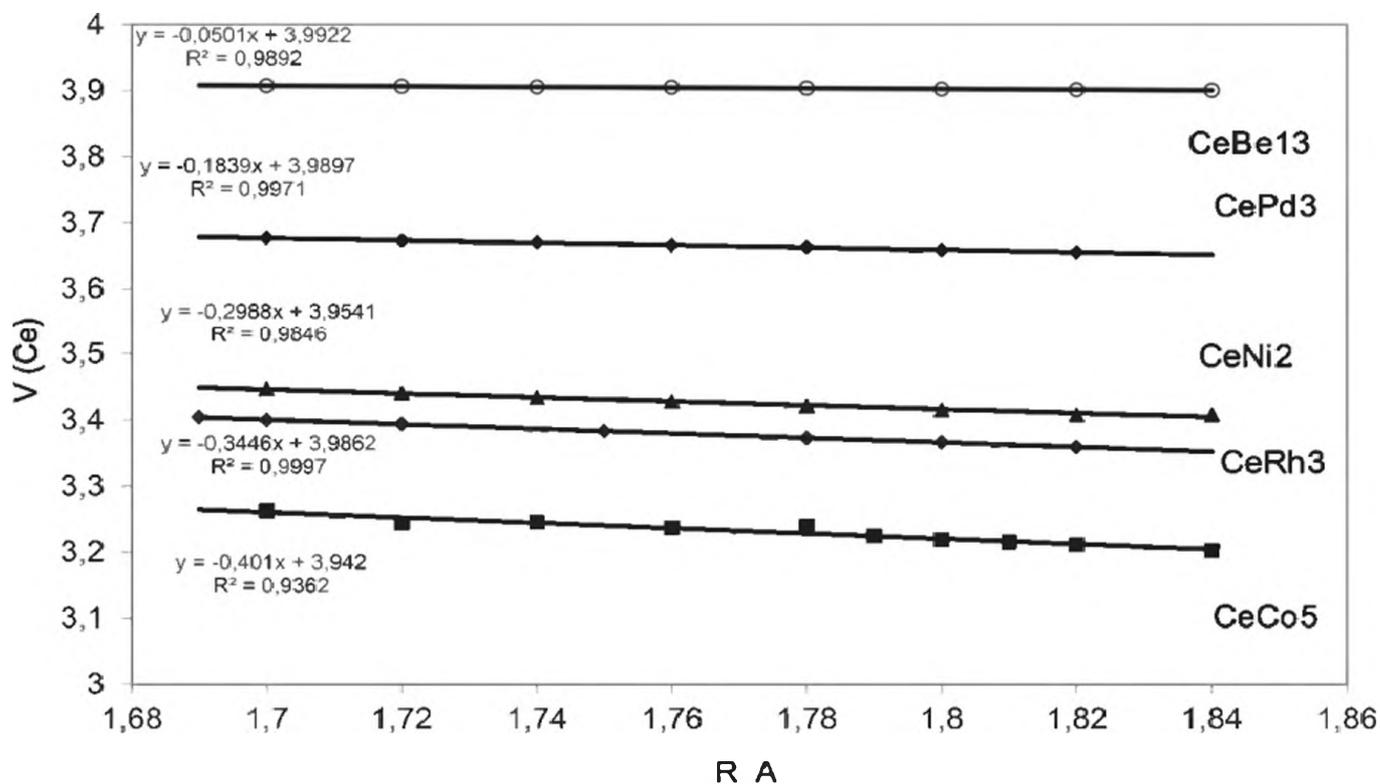


Рис. 23.2. Зависимость валентности Ce от R(A)

В сборнике статей [2] были рассмотрены свойства многочисленных соединений со смешанной валентностью, в основном, зависимость валентности от размеров кристаллической решётки. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии измерена валентность многочисленных соединений Ce, Eu и Yb. Эти экспериментальные данные являются основой для перехода от соединений и кристаллов к наносистемам. В качестве примера здесь приводится расчёт изменения валентности в зависимости от параметров решётки в кристаллических интерметаллидах – наносистемах церия: CeRh<sub>3</sub>, CeCo<sub>5</sub>, CeNi<sub>5</sub>, CeNi<sub>2</sub> и CeBe<sub>13</sub> согласно формуле.

$$V = 4 - \Delta V_x \frac{R(\text{Ce}^{4+}) - R(\text{Ce}^{3+})}{R(\text{Ce}^{3+})}$$

На рис. 23.2 показана тенденция в изменении валентности Ce в зависимости от параметра решётки. В рамках этой модели для каждого макроинтерметаллида, валентность которого измерена, можно перейти к наноинтерметаллиду, используя измеренные решёточные параметры.

### 23.2. Экспериментальное определение валентности в интерметаллидах

В работах [3-15] систематизированы различные экспериментальные методы, позволяющие измерять валентность в соединениях со смешанной валентностью. К их числу следует отнести методы рентгеновской дифрак-

ции, мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости и т. д.

Редкоземельные ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  имеют термически заселенные возбужденные внутриионные мультиплеты. Для электронной конфигурации  $4f^6(\text{Sm}^{2+}, \text{Eu}^{3+})$  величина энергетической щели невелика:  $E(J=1)-E(J=0) = 480 \text{ К}$ . Она несколько больше для конфигурации  $4f^5(\text{Sm}^{3+})$ :  $E(J=7/2)-E(J=5/2) = 800 \text{ К}$ . Эта сложная мультиплетная структура приводит к специфическому изменению заселенности  $4f$ -АО при высоких температурах.

В соединениях самария, тулия и иттербия со смешанной валентностью  $\text{Ln}(\text{II}+\text{III})$ , заселенность  $4f$ -АО соответствует большему вкладу окисленной формы  $\text{Ln}(\text{III})$ , а в соединениях европия – восстановленной формы  $\text{Eu}(\text{II})$ . Аналогично и в соединениях  $\text{Ce}(\text{III}+\text{IV})$  основной вклад в валентность дает трехвалентный церий. Удивительно, что в соединениях со смешанной валентностью рядом стоящих элементов, самария и европия, заселенности  $4f$ -АО отличаются столь существенно.

В работе [7] были изучены рентгеновские спектры  $L_{\text{III}}$ -края поглощения в серии соединений церия и иттербия, чтобы определить изменение валентности этих элементов в зависимости от лигандов. Спектры представлены на рис. 23.3 для соединений  $\text{Yb}(\text{II})$ ,  $\text{Yb}(\text{III})$ ,  $\text{Yb}(\text{II}+\text{III})$ ,  $\text{Ce}(\text{III})$ ,  $\text{Ce}(\text{III}+\text{IV})$  после упорядочения в соответствии с увеличением валентности.

Изменения магнитных свойств и параметров решетки показывают, что в  $\text{YbSe}$  и  $\text{YbPb}_3$  атом иттербия является двухвалентным. Их спектры  $L_{\text{III}}$  представлены единственным пиком с энергией  $E(\text{Yb}^{\text{II}}) = 8938 \text{ эВ}$ . Есть небольшое плечо, соответствующее трехвалентному состоянию с энергией  $E(\text{Yb}^{\text{III}}) = 8945 \text{ эВ}$ .

На рис. 23.3 показано постепенное увеличение вклада трехвалентного состояния при переходе от  $\text{Yb}^{\text{II}}\text{Se}$  к  $\text{Yb}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ , идентифицированное как по рентгеновским спектрам, так и на основе изменения параметров решетки. Первый метод дает значения на 10% меньше второго.

Атом церия в соединениях 13-18 является трехвалентным. На рис. 23.3 в спектрах соединений  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CeInAu}$ ,  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeInAu}_2$  и  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  наблюдается один пик, также как в соединениях  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaAl}_2$ ,  $\text{LaPd}_3$ ,  $\text{LnInAu}$ ,  $\text{LnAl}_2$ ,  $\text{LnInAu}_2$ . В спектрах соединений  $\text{CeA}_2$  ( $A = \text{O}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ir}$ ) и  $\text{CeRh}_3$ ,  $\text{CeNi}_5$  имеются два пика. В работе [7] второй пик, смещенный на величину  $9.8 \pm 0.2 \text{ эВ}$  в сторону более высоких энергий по сравнению с первым пиком, относят к четырехвалентному церию.

Характеристическое время спектральных методов рентгеновского поглощения и рентгеновской фотоэмиссии составляет  $\sim 10^{-16} \text{ с}$ , поэтому эти методы часто используются для изучения соединений с промежуточной валентностью. Обычно ионы лантанидов с промежуточной валентностью имеют две близлежащие конфигурации  $4f^{q\pm 1}(5d6s)^{x\pm 1}$  и  $4f^q(5d6s)^x$ , разделенные энергетической щелью  $\sim 7-8 \text{ эВ}$ . Если время жизни одной конфигурации больше  $10^{-16} \text{ с}$ , то эти методы могут разделить вклад двух состояний

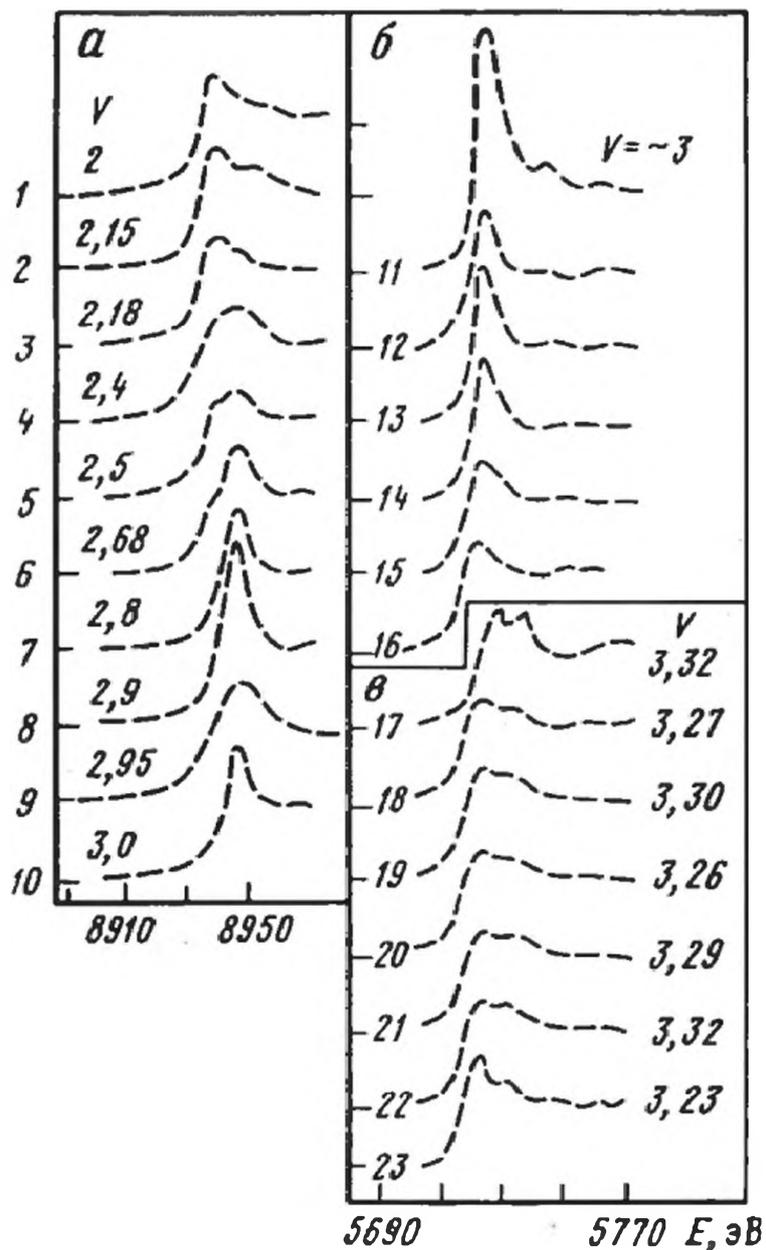


Рис. 23.3. Рентгеновские спектры  $L_{III}$  края поглощения в соединениях иттербия и церия: а – соединения Yb с постепенно увеличивающейся валентностью  $V$ , первые цифры получены из анализа спектров, вторые – из анализа решеточных констант; б – почти трехвалентные соединения Ce; в – «четырёхвалентные» соединения с дробными заселенностью и валентностью: 1 – YbSe; 2 – YbPb<sub>2</sub>; 3 – YbInAu; 4 – YbAl<sub>2</sub>; 5 – YbInPd; 6 – YbInAu<sub>2</sub>; 7 – YbNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>; 8 – YbCuSi<sub>2</sub>; 9 – YbCuAl; 10 – Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – CeIn; 12 – CeSn<sub>3</sub>; 13 – CeInAu; 14 – CeInAu<sub>2</sub>; 15 – CeAl<sub>2</sub>; 16 – CeCuSi<sub>2</sub>; 17 – CeO<sub>2</sub>; 18 – CeCO<sub>2</sub>; 19 – CeFe<sub>2</sub>; 20 – CeNi<sub>2</sub>; 21 – CeRh<sub>3</sub>; 22 – CeNi<sub>5</sub>; 23 – CeIr<sub>7</sub>.

для атомов, как в объеме, так и на поверхности. Так как длина свободного пробега фотоэлектронов в твердом теле невелика ( $\leq 20$  А), то метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает информацию об электронной конфигурации на поверхности. Более эффективным оказывается использование одновременно двух методов – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского поглощения, как это было сделано в

Таблица 23.1.

Валентность церия на поверхности  $V_s$  и в объеме  $V_o$  [1]

V	CeRh <sub>3</sub>	CeCo <sub>3</sub>	CeRu <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	CeNi <sub>5</sub>	CeNi <sub>7</sub>	CePd <sub>3</sub>	CeBe <sub>13</sub>
$V_o^o$	4.0	4.0	3.5	3.75-4.0	3.7	3.5	3.2
$V_s^{*1}$	3.35	3.2	3.2	3.2	3.25	3.15	3.1
$V_o^{*2}$	3.4	3.3		3.4	3.2	3.15	3.1

\*<sup>1</sup> Ошибка измерения  $\pm 0.05$ ; \*<sup>2</sup> Ошибка измерения  $\pm 0.1$ 

Таблица 23.2.

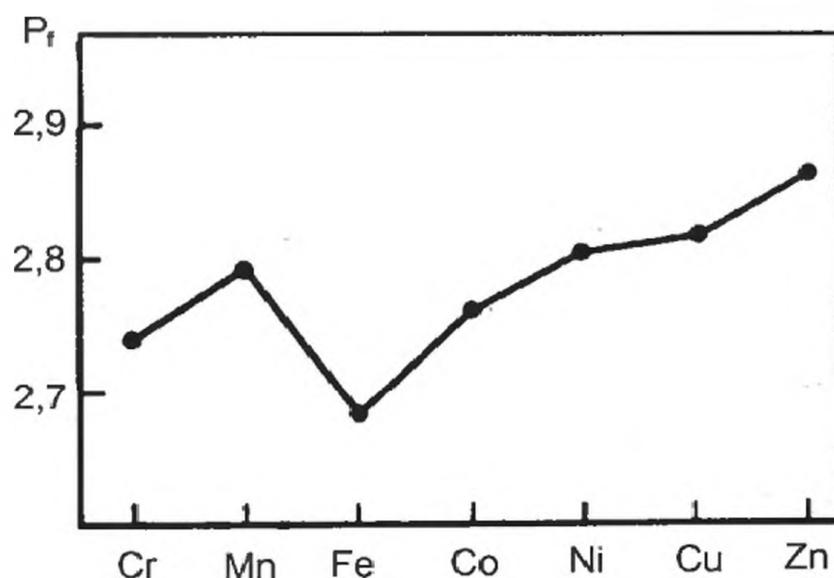
Значения  $r_{Ce}$  (в Å) и валентности  $CeM_2$ 

Парам.	Mg	Al	Pt	Ru	Rh	Os	Ir	Fe	Co	Ni
$r_{Ce}$	1.846	1.835	1.812	1.78	1.79	1.80	1.785	1.688	1.689	1.77
V	3.00	3.07	3.09	3.42	3.36	3.30	3.40	4.00	4.00	3.46

работе [8] для церия. Значения валентности церия на поверхности  $V_s'$  в ряде соединений, определенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, приведены в табл. 23.1.

Здесь же приводятся значения валентности  $V_o^o$ , оцененной на основе параметров решеток и метода рентгеновского поглощения  $V_o^+$ . Эти методы дают информацию об объемной валентности. Видно, что значения валентности на поверхности и в объеме в некоторых случаях существенно отличаются. Значения  $V_o^+$  и  $V_s^*$  указывают на существование обеих валентных форм: Ce(III) и Ce(IV).

Вывод о значениях заселенностей отдельных АО (4f, 5d или 6s) сделать трудно. Оценочные значения валентности, полученные из параметров решеток, систематически завышены по сравнению со значениями, определен-

Рис. 23.4. Зависимость  $P_f$  в фазах Лаве  $NpM_2$  от порядкового номера M.

ными на основе спектральных методов. Однако они несут в себе качественную информацию и часто используются для изоструктурных соединений.

Церий образует ряд фаз Лаве  $\text{CeM}_2$ ,  $M = \text{Mg, Al, Fe, Co, Ni, Ru, Rh}$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ ). Из параметров кубической решетки C15 можно вычислить  $r_{\text{Ce}}$  – радиус церия в  $\text{CeM}_2$ , а затем и валентность церия по формуле

$$V = 4 (r_{\text{Ce}} - r_4)/(r_3 - r_4),$$

где  $r_4 = 1.672 \text{ \AA}$  и  $r_3 = 1.846 \text{ \AA}$  – ионные радиусы  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Ce(II)}$  [3]. Рассчитанные значения  $r_{\text{Ce}}$  и  $V$  приведены в табл. 23.2.

В  $\text{CeMg}_2$  атом церия трехвалентный, в  $\text{CeAl}_2$  и  $\text{CePt}_2$  почти трехвалентный. Фазы Лаве с переходными элементами  $M = \text{Ni, Ru, Rh, Os}$  и  $\text{Ir}$  авторы работы [9] относят к соединениям с промежуточной валентностью, а  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeCo}_2$  – к четырехвалентным соединениям. В работе [16] были рассчитаны заселенности 5f-АО атома нептуния  $P_f$  в фазах Лаве  $\text{NpM}_2$ ,  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$  и  $\text{Zn}$  (рис. 23.4).

В соответствии с изменением окислительно-восстановительных свойств в серии 3d-элементов значения  $P_f$  возрастают во второй половине серии при переходе от  $\text{NpFe}_2$  к  $\text{NpZn}_2$ , проходя через некоторый участок плато для  $\text{NpCo}_2$ ,  $\text{NpNi}_2$ ,  $\text{NpCu}_2$ . Для атома церия в  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeCo}_2$  получены одинаковые заселенности  $P_f = 0$  [9], что не соответствует ни изменению энергии 3d-АО в серии 3d-элементов, ни изменению редокс-потенциалов. Более логичным представляется возрастание значения  $P_f$  для атома церия при переходе от  $\text{CeFe}_2$  к  $\text{CeCo}_2$ .

Структурные параметры, размеры элементарных ячеек и их объёмы, ионные радиусы, межатомные расстояния служат исходным качественным приближением при анализе валентных особенностей ионов лантанидов

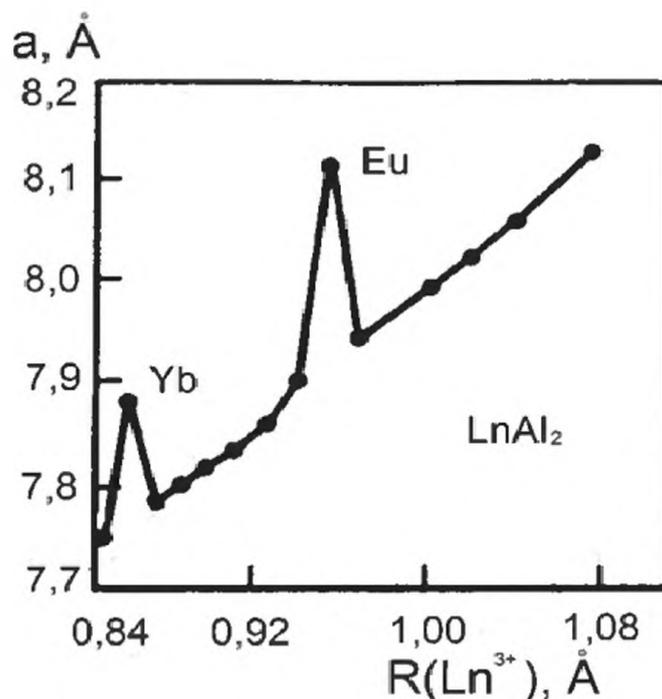


Рис. 23.5. Зависимость параметров решеток  $\text{LnAl}_2$  от ионных радиусов трехвалентных ионов

или актинидов. Например, параметры решеток в  $\text{LnAl}_2$  изменяются [10] в соответствии с характерным эффектом лантанидного сжатия (рис. 23.5) для трехвалентных лантанидных ионов и большим отклонением для двухвалентного европия.

В то же время из рис. 23.5 следует, что в  $\text{YbAl}_2$  иттербий проявляет смешанную валентность. Для оценки валентности в  $\text{YbAl}_2$  на основе структурных параметров необходимо знать величину лантанидного сжатия для гипотетических двухвалентных соединений  $\text{LnAl}_2$  всей серии. Если принять, что для двух- и трехвалентных соединений эффект лантанидного сжатия одинаков, то в  $\text{YbAl}_2$  значение  $V = 2.4$  при 300 К и 2.6 при 800 К. Это качественные оценки. Аналогично и для фаз Лаве  $\text{CeM}_2$  из-за произвольного выбора  $r_3$  и  $r_4$  значения валентности атома церия оценены качественно.

В работе [11] была изменена сжимаемость четырех гексаборидов:  $\text{LnB}_6$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$  и  $\text{Gd}$ . Были идентифицированы три разных валентности:  $\text{La(III)}, \text{Gd(III)}; \text{Eu(II)}$  и  $\text{Sm(II+III)}$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что в  $\text{SmB}_6$  значение валентности атома самария равно 2.7. Валентность лантанидного элемента оказывает влияние на значения объемных модулей эластичности  $K_0$ . Существует простое соотношение  $K_0 V_0 = C$ , где  $V_0$  – объем элементарной ячейки, а величина  $C$  зависит от структурного типа и ионных зарядов в соответствии с формулой:

$$K_0 V_0 = AZ_k Z_a e^2 (R_{\text{LnB}}/\rho - 2) / 9R_{\text{LnB}}, \quad (23.1)$$

где  $A$  – константа Маделунга;  $Z_k$  и  $Z_a$  – соответственно заряды катиона и аниона;  $R_{\text{LnB}}$  – межатомные расстояния;  $\rho$  – параметр в экспоненте потенциала отталкивания. Для определенного заряда катиона соотношение (23.1) предсказывает линейное соотношение между  $Z_k$  и  $K_0 V_0$ .

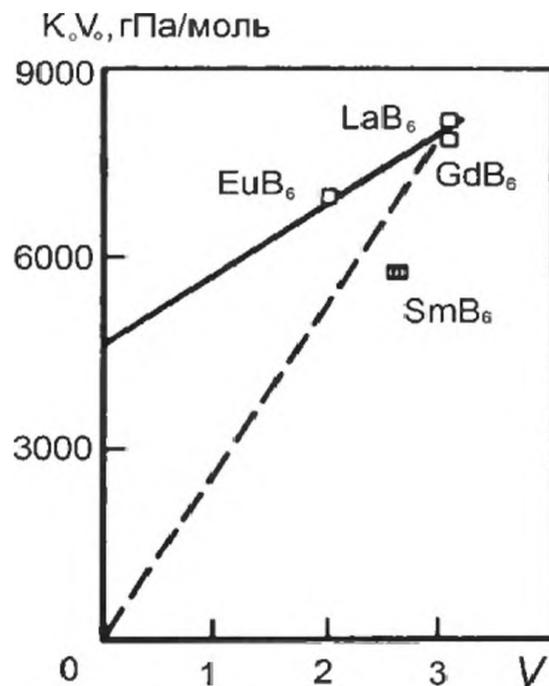


Рис. 23.6. Зависимость между объемным модулем  $K_0$ , объемом  $V_0$  и валентностью иона лантанида (пунктирная линия).

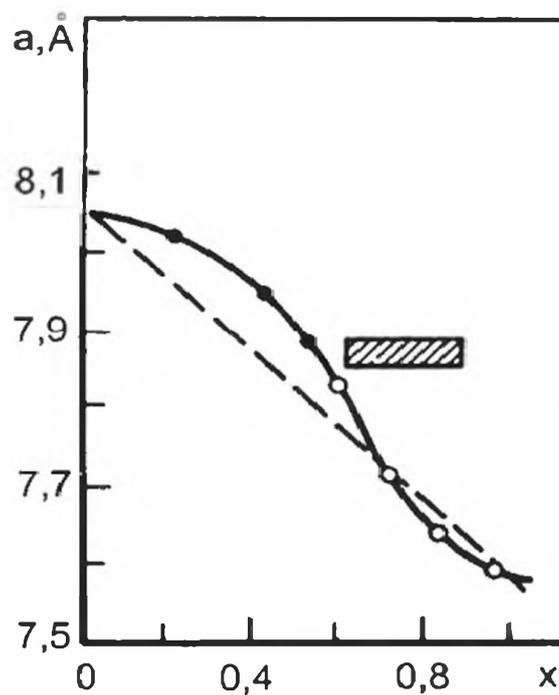


Рис. 23.7. Зависимость параметров решетки  $Ce_{1-x}Sc_xAl_2$  от концентрации скандия. Пунктирная линия соответствует зависимости согласно закону Вегарда. Заштрихованная область представляет стандартное отклонение.

Такая зависимость показана на рис. 23.6. Однако экспериментальное значение  $K_0V_0$  для  $EuB_6$  намного больше теоретического. По-видимому, значительная доля сжимаемости не зависит от заряда, т.е.  $K_0V_0 = B + C$ , где  $B$  – независимая часть, а  $C$  определена выше. Первый член  $B$  определяется отталкиванием атомов бора, которое не учитывается в (23.1). Из рассмотрения рис. 23.6 следует, что  $SmB_6$  отличается от соединений, в которых лантаниды имеют целочисленную валентность, “смягчением” кристаллической решетки. Возможно, что эффект обусловлен изменяющейся валентностью. Поскольку радиусы  $Sm^{+2}$  и  $Sm^{+3}$  отличаются на 10%, то даже небольшое изменение соотношения вкладов этих двух ионных форм приводит к существенному изменению размеров элементарной ячейки и валентности. Так, в  $SmS$  при давлении 6.5 кбар изменение объема  $\Delta V_0/V_0 = 0.1$  соответствует изменению валентности самария на 0.6-0.8.

Изучение зависимости объема элементарной ячейки от давления для  $SmB_6$  показывает, что это соединение примерно на 20% “мягче” других гексаборидов.

Изменение валентности, сопровождающееся объемным коллапсом, было изучено на многочисленных примерах соединений с переменной валентностью. В работе [12] на основе измерения параметров решетки и электрического сопротивления системы  $Ce_{1-x}Sc_xAl_2$  было установлено наличие объемного коллапса, подобно тому, как это имеет место для  $CeAl_2$  под давлением. Параметры решетки в  $Ce_{1-x}Sc_xAl_2$  как функция  $x$  -концентрации скандия - имеют положительное отклонение от закона Вегарда при  $x \leq 0.5$  и отрицательное при  $x > 0.6$  (рис. 23.7). В то же время для  $x \sim 0.7$  отклонения

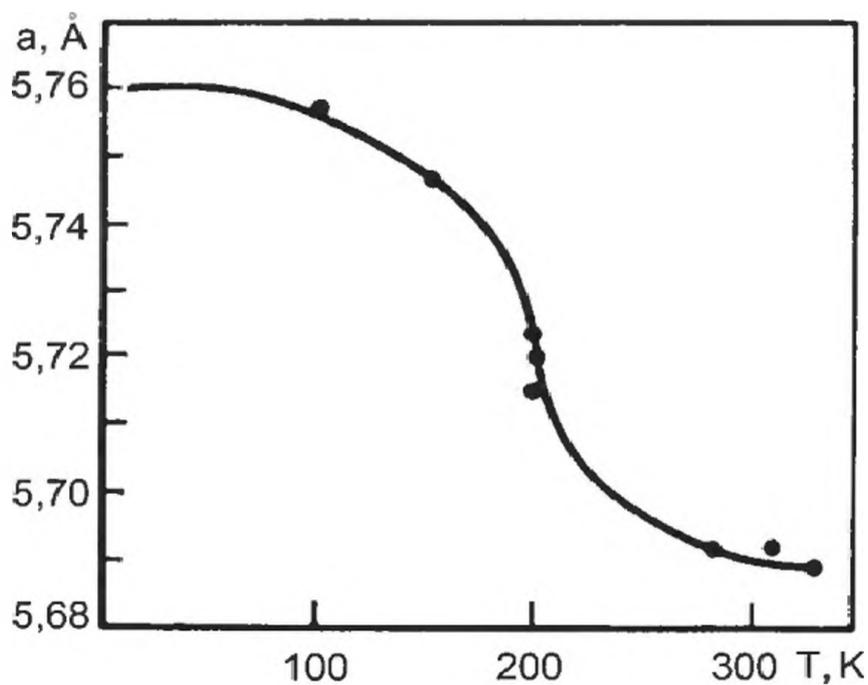


Рис. 23.8. Изменение параметра решетки  $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$  от температуры

почти не наблюдается. При малых концентрациях ( $x \leq 0.5$ ) валентность церия сохраняется в  $Ce_{1-x}Sc_xAl_2$  такой же, как в  $CeAl_2$ . По своему влиянию на валентность увеличение концентрации скандия равносильно увеличению давления для  $CeAl_2$ .

Кроме введения примесей и увеличения давления, параметры решетки и валентность зависят от температуры. Так, в  $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$  при 200 К проис-

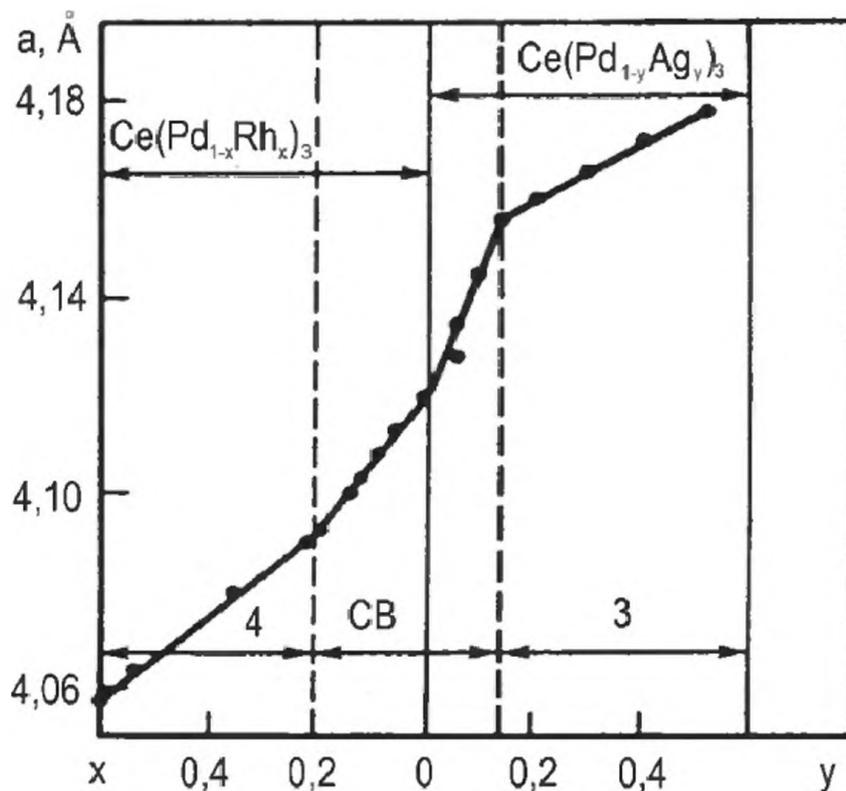


Рис. 23.9. Зависимость параметров решеток от концентрации заместителей. СВ – смешанная валентность.

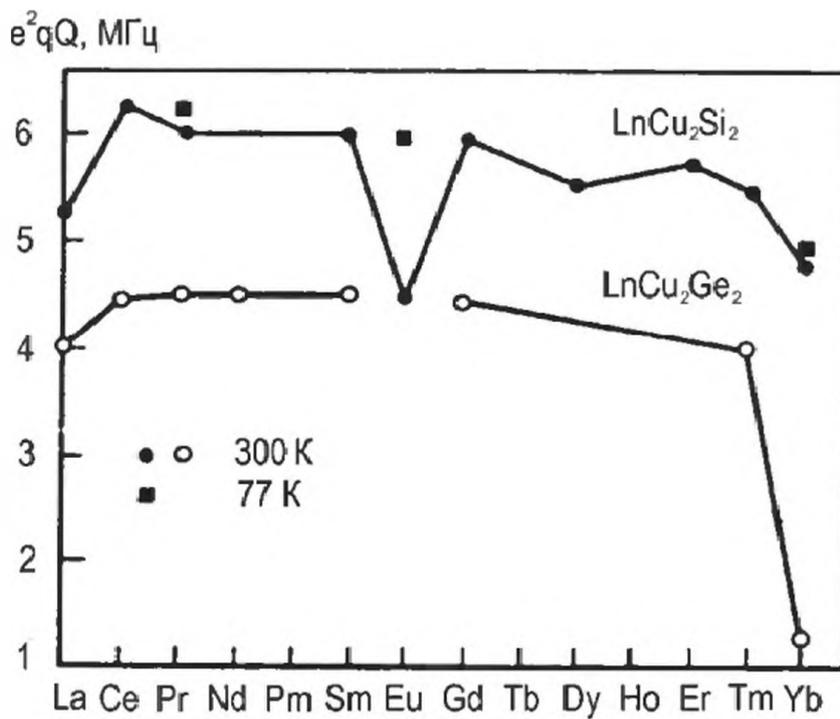


Рис. 23.10. Константы квадрупольного взаимодействия на ядрах Си в сериях соединений  $\text{LnCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LnCu}_2\text{Ge}_2$

ходит валентный переход (рис. 23.8). Валентность была определена путем интерполяции константы решетки для  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  (5.97 Å),  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  (5.62 Å) и YS [13]. При 293 К имеется 30% двухвалентного самария, а при 10 К уже 70%.

Уникальный характер изменения валентности атомов церия наблюдался при введении заместителей в  $\text{CePd}_3$  [14]. Это соединение со смешанной валентностью. При замещении атома палладия на донорный или акцепторный атомы (Rh и Ag), расположенные слева и справа от атома Pd

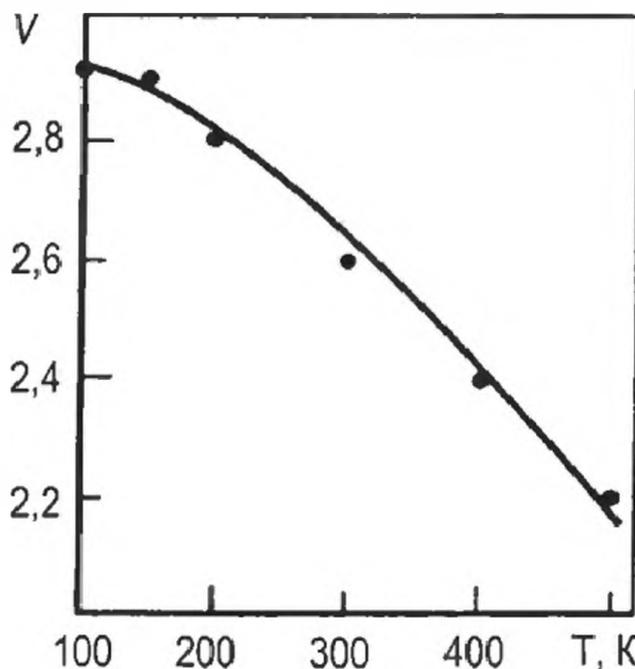


Рис. 23.11. Температурная зависимость валентности европия в  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$

$\delta$  ( $\text{EuF}_3$ ), мм/с

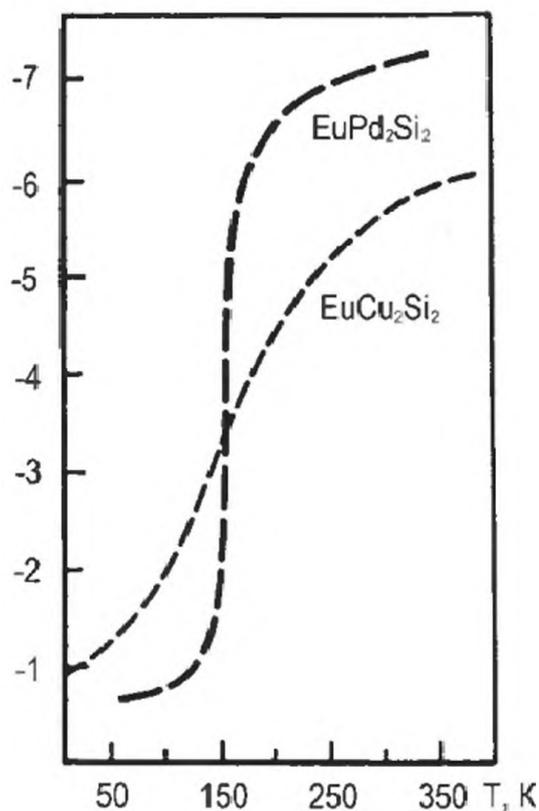


Рис. 23.12. Зависимость мёссбауэровских изомерных сдвигов на ядрах  $\text{Eu}$  относительно  $\text{EuF}_3$  от температуры.

друпольного расщепления  $e^2qQ$  от порядкового номера лантанида (рис. 23.10) показывает, что в серии соединений германия иттербий является двухвалентным, а остальные лантаниды – трехвалентными. В то же время в случае кремния два соединения ( $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ ) отнесены к соединениям со смешанной валентностью атома лантанида. Действительно, для обоих соединений значения  $e^2qQ$  меньше, чем для остальных соединений, в которых лантаниды являются трехвалентными, и больше, чем в  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ . Наблюдалась сильная температурная зависимость значений  $e^2qQ$  в  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  и отсутствие таковой в  $\text{SmCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ . На основе комплексного исследования  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  методами ЯКР на ядрах  $^{63}\text{Cu}$  и ЯГР на ядрах  $^{151}\text{Eu}$  была изучена температурная зависимость валентности европия (рис. 23.11). При высоких температурах валентность стремится к значению 2.2, а при низких – к 3.0.

В работе [15] было проведено сопоставление мёссбауэровских спектров на ядрах  $^{151}\text{Eu}$  в соединениях  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$  и  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  (рис. 23.12), измеренных относительно  $\text{EuF}_3$ . Для соединения палладия обнаружена более сильная температурная зависимость изомерных сдвигов в соответствии с предположением о смешанной валентности атома европия. Значение средней валентности было определено из соотношений:

в периодической системе, получаются два разных эффекта в изменении валентности атома церия. При  $x > 0.2$  в  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Rh}_x)_3$  атом церия является четырехвалентным, а при  $y > 0.13$  в  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-y}\text{Ag}_y)_3$  – трехвалентным (рис. 23.9).

Заместители регулируют валентность: зависимость валентности от концентрации заместителей – Rh, Pd и Ag – будет такой же, как и зависимость параметров решеток от концентрации заместителей, т.е. кривые имеют S-образный характер. Аналогичное изменение валентности в зависимости от заместителей наблюдается в халькогенидах тулия:  $\text{TmS}$ ,  $\text{TmSe}$  и  $\text{TmTe}$ . В  $\text{TmS}$  атом тулия трехвалентный, в  $\text{TmTe}$  – двухвалентный, а в  $\text{TmSe}$  валентность атома тулия промежуточная.

Явление валентной нестабильности для лантанидных ионов широко изучается методами резонансной спектроскопии (ЯКР, ЯГР). В работе [15] методом ЯКР на ядрах  $^{63}\text{Cu}$  были изучены соединения  $\text{LnCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{LnCu}_2\text{Ge}_2$ , принадлежащие к структурному типу  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Зависимость констант ква-

$$S = p_2 S_2 + p_3 S_3, V = 2p_2 + 2p_3, p_2 + p_3 = 1,$$

где  $S$  – изомерный сдвиг в  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$ ;  $S_2$  и  $S_3$  – изомерные сдвиги в двух- и трехвалентных соединениях соответственно;  $p_2$  и  $p_3$  – вероятности того, что в  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$  атом европия находится в двух- и трехвалентном состоянии. Если принять, что  $S_2 = -10.6 \pm 0.1$  мм/с в  $\text{Eu}^{2+}\text{Pd}_2\text{Ge}_2$ ,  $S_3 = +0.6$  мм/с в  $\text{Eu}^{3+}\text{Pd}_2\text{Si}_2$ , то  $V = 2.2$  при комнатной температуре и в пределе  $T = 0$  валентность стремится к 2.9.

Суммируя результаты этой главы, можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально измеренные значения валентности в соединениях со смешанной валентностью, как правило, соответствует теоретическим значениям, рассчитанным в высокотемпературном пределе.

2. Если в соединении в соответствии с изменением внешних условий – температуры, давления или введения примесей – могут осуществляться три валентности:  $V$ ,  $V+1$  и смешанная  $V+\gamma$  (например,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ce}^{\text{III+IV}}$ ), то кривая зависимости валентности от давления, концентрации примесей и т.д. имеет S-образный характер. Такой тип зависимости характеризует многие свойства соединений лантанидов и актинидов.

## Литература

1. Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena / Ed. R.D. Parks. New York: Plenum Press, 1977.
2. Valence Fluctuations in Solids / Eds. L.M. Falicov, W. Hanke, M.B. Maple. Amsterdam: North-Holland Company, 1981.
3. Wohleben D. // Proc. Int. Conf. Valence Fluctuations in Solids / Eds. L.M. Falicov, W. Hanke, M.B. Maple. Amsterdam: North-Holland, 1981. P. 1.
4. Pettifor D.G. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 846.
5. Williams A.R., Gellatt C.D., Moruzzi V.L. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 429.
6. Ionova G.V., Kiseleva A.A. // 16emes Journees des actinides. Abstr. of rep. Munchen. FRG: Eibsee, 1986. P. 139.
7. Bauchspiess K.R., Boksch W., Holland-Moritz E. et al. // Valence Fluctuations in Solids / Eds. L.M. Falicov et al. Amsterdam: North-Holland, 1981. P. 417.
8. Krill G. // Ibid. P. 435.
9. Sereni J.G. // Ibid. P. 409.
10. Penney T., Barbara B., Melcher R.L. // Ibid. P. 341.
11. King H.E., Placa S.Ja., Penney T. // Ibid. P. 333.
12. Levine H.H., Croft M. // Ibid. P. 279.
13. Mook H.A., Holtzberg F. // Ibid. P. 113.
14. Mihalisin T., Scoberia P., Ward J.A. // Ibid. P. 61.
15. Sampathkumaran E.V. // Ibid. P. 193; P. 241.
16. Ионова Г.В., Стущин В.И. // Электронное строение актинидов и эффективные заряды. М.: Наука, 1988.

# ГЛАВА 24. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ F-ЭЛЕМЕНТОВ, ИХ МАКРО- И НАНОСВОЙСТВА

## 24.1. Введение

В раннем пионерском обзоре [1] по интерметаллидам лантанидов рассмотрены композиты – бинарные интерметаллиды с удивительной полнотой и широтой охвата –  $\text{LnX}$ ,  $\text{Ln}_5\text{X}_3$ ,  $\text{LnX}_2$ ,  $\text{LnX}_3$ , где X – атомы s, p, d-серий. В этой главе проанализированы их электронное строение, свойства, кристаллохимия [2-3] с целью перехода к многокомпонентным лантанидным и актинидным интерметаллидам. Мы пытаемся связать макрoхимию интерметаллидов с нанохимией и тем самым расширить класс нанохимических систем [4-9] для их внедрения в нанотехнологии.

## 24.2. Двухкомпонентные интерметаллические соединения лантанидов

### 24.2.1. Состав и свойства соединений

Лантаниды образуют многочисленный по составу класс соединений с металлами s-, p- и d-серий, на примере которых можно проследить некоторые закономерности в изменении их свойств. К числу наиболее распространенных соединений лантанидов с металлами можно отнести следующие:  $\text{Ln}_3\text{M}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_2$ ,  $\text{Ln}_7\text{M}_3$ ,  $\text{Ln}_9\text{M}_4$ ,  $\text{Ln}_{24}\text{M}_{11}$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_2$ ,  $\text{Ln}_4\text{M}_3$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_4$ ,  $\text{Ln}_{11}\text{M}_{10}$ ,  $\text{LnM}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_{41}$ ,  $\text{Ln}_6\text{M}_7$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_4$ ,  $\text{Ln}_7\text{M}_{10}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_5$ ,  $\text{LnM}_2$ ,  $\text{LnM}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}_7$ ,  $\text{Ln}_{14}\text{M}_{51}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{11}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_{19}$ ,  $\text{Ln}_6\text{M}_{23}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{22}$ ,  $\text{LnM}_4$ ,  $\text{Ln}_4\text{M}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_{22}$ ,  $\text{Ln}_{13}\text{M}_{58}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{24}$ ,  $\text{LnM}_5$ ,  $\text{LnM}_6$ ,  $\text{LnM}_7$ ,  $\text{LnM}_{11}$ ,  $\text{LnM}_{12}$ ,  $\text{LnM}_{13}$ ,  $\text{LnM}_{66}$ .

Относительное содержание Ln в двухкомпонентных соединениях ограничено. По-видимому, наивысшее содержание Ln в них достигается в  $\text{Ln}_3\text{M}$ . Появление первой фазы в различных системах меняется закономерно. Для элементов подгруппы марганца Mn, Tc, Re и для Fe – это соединения состава  $\text{LnM}_2$ ; для других переходных металлов –  $\text{Ln}_3\text{M}$ ; с элементами групп IB и IIB (за исключением Au) первыми соединениями являются  $\text{LnM}$ , тогда как для элементов IIIA, IVA и VA групп снова появляется  $\text{Ln}_3\text{M}$ . В этом видна определенная периодичность состава.

Верхний предел существования соединений не столь закономерен. Наиболее богатыми по составу относительно M являются соединения с элементами IIB группы, тогда как для элементов от Al до Bi они ограничены в основном  $\text{LnM}_3$ . Бор дает богатые по составу соединения, например  $\text{LnB}_{66}$ .

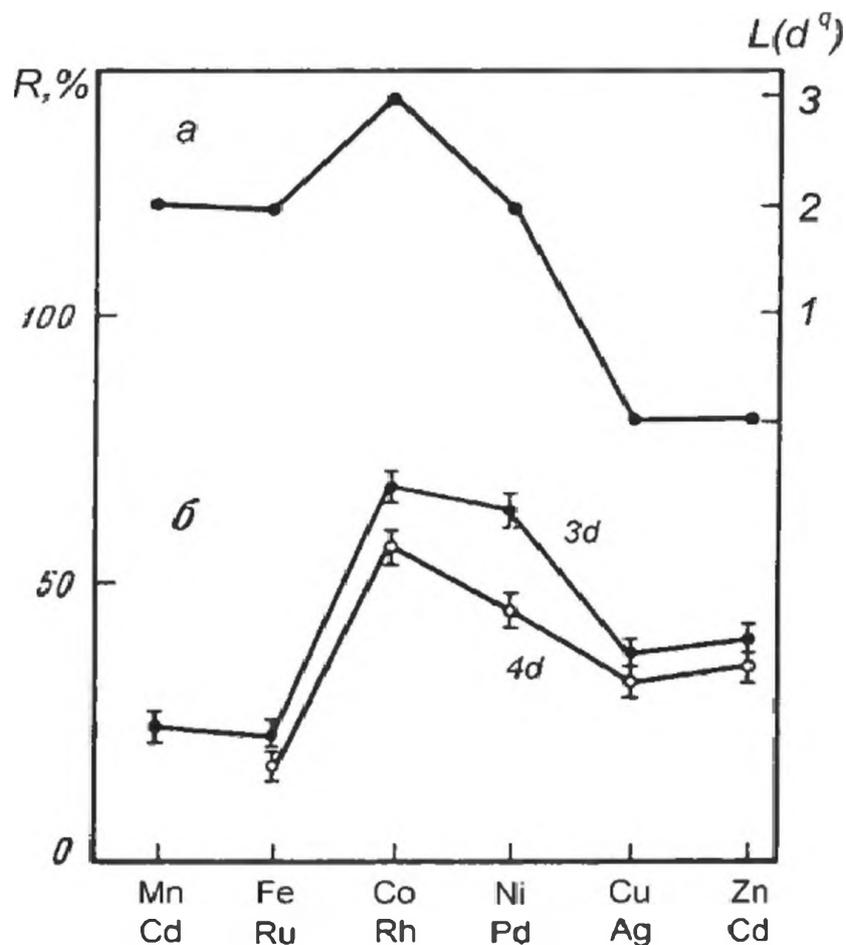


Рис. 24.1. Зависимость состава интерметаллических соединений с металлами  $M(3d, 4d)$  (а) и квантовых чисел  $L$  для электронных конфигураций атомов  $M$  в металлах (б) от порядкового номера  $M$

Состав соединений определяет электронная структура  $M$ , число  $d$ -,  $s$ - или  $sp$ -электронов. Все соединения лантанидов делятся на три группы в зависимости от электронной структуры  $M$ : соединения с переходными элементами, элементами IV и IIВ групп (за исключением Au) и все остальные соединения. Если область состава  $R$  соединений по  $M$  определить как разность  $R = R_B - R_H$  (где  $R_B$  и  $R_H$  - высшее и нижнее процентное содержание  $M$  в наиболее богатом и наиболее бедном по  $M$  соединениях), то экспериментальное значение  $R$  приходится на середину второй половины серии  $d$ -элементов (рис. 24.1). В этом проявляется особенность  $d$ -оболочек, заполненных на  $1/2$ ,  $3/4$  и  $1$ , т.е. значения  $R$  должны качественно коррелировать со значениями квантовых чисел  $L$  для электронных конфигураций  $d^n$ , соответствующих гибридизации атомов  $M$  в чистых металлах: Mn, Tc ( $d^6s$ ); Fe, Ru ( $d^6-sp^x$ ); Co, Rh ( $d^{8-x}sp^x$ ); Ni, Pd ( $d^9s$ ); Cu, Ag ( $d^{10-x}sp^x$ ); Zn, Cd ( $d^{10}sp$ ). Кривая, описывающая процентное содержание соединений Ln-M к общему числу соединений в зависимости от процентного содержания  $M$  в данном типе соединений, имеет примерно колоколообразную форму. В вершине находятся соединения состава  $LnM_2$  - наиболее распространенный класс соединений. Наблюдается такая последовательность, в которой увеличивается число соединений данного состава:  $Ln_5M_3 < LnM_3 < LnM < LnM_2$ .

### 24.2.2. Композиты состава LnM

В соединениях LnM осуществляется восемь структурных типов. Структурный тип AuCu характерен лишь для двухвалентных лантанидов YbSn, EuPb, YbPb; соединения с Al образуют два структурных типа – DyAl и CeAl. Большинство (~50%) соединений LnM относится к структурному типу CsCl, другие соединения – к структурным типам NaCl, CrB, FeB, TbNi. Общей особенностью структур CrB, FeB и CeAl, DyAl является наличие тригональных призм из атомов Ln и зигзообразных цепочек из атомов M. Разная упаковка призм приводит к разным структурам. Тригональные призмы можно выделить и в структурном типе CsCl, если элементарную

Таблица 24.1.

Соединения LnM и их структурные типы [1]

M	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Fe														
Co														
Ni	4	4	4	4	4		4	3	2	2	2	2	2	2
Cu	2	2	2	2	1		1	1	1	1	1	1	2	1
Zn	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Tc														
Ru														1
Rh	4	4	4	4	1		1	1	1	1	1	1	1	1
Pd	4	4	4	4	4	4	4	4	1	1	1	1	1	1
Ag	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	12	1
Cd	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Re														
Os														
Ir										1	1	1	1	1
Pt	1	1	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
Au	24	24	124	124	124		14	14	14	14	14	14	12	1
Hg	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Примечание. Структурные типы: 1 – CsCl; 2 – FeB; 3 – TbNi; 4 – CrB.

ячейку расчленил диагональными плоскостями [110], а затем сжать вдоль направления [001]. Часто одно и то же соединение имеет при разных температурах три структурные модификации: CsCl, CrB и FeB.

Некоторые структурные типы LnM с переходными элементами показаны в табл. 24.1. Видно, что тенденция образования соединений LnM увеличивается для тяжелых элементов d-серии в соответствии с увеличением сродства к электрону в конце серии. При переходе от La к Lu наблюдается чередование структур: CsCl-FeB-CrB или CsCl-CrB-FeB. Если соединение может существовать в нескольких структурных типах, то высокотемпературной стабильной формой является CsCl.

Параметры элементарных ячеек в соединениях со структурой CsCl определяются как  $a = (\sqrt{3}/2) [R(\text{Ln}) + R(\text{M})]$ . Зная ионные радиусы  $R(\text{Ln})$ , из экспериментальных значений  $a$  можно определить соответствующие значения  $R(\text{M})$ :

	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Au
R(M)	2.035	2.039	2.111	2.219	2.036	2.174

Резкое увеличение  $R(\text{Pd})$  и  $R(\text{Ag})$  по сравнению с соответствующими значениями для Ru и Rh связано с увеличением заселенности 4d-АО на атомах Pd и Ag в LnPd и LnAg. То же наблюдаются и для 5d-аналогов.

В соединениях, в которых лантаниды являются трехвалентными, наблюдается линейная зависимость между объемом элементарной ячейки и ионными радиусами трехвалентных лантанидов. Для соединений с решеткой CsCl тангенс угла наклона равен  $\sqrt{3}/2$ ; для соединений с решеткой CrM ( $M = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) он несколько больше, а для структурного типа FeB значительно меньше  $\sqrt{3}/2$ . Это означает, что в перечисленных соединениях тип связи меняется в широком диапазоне.

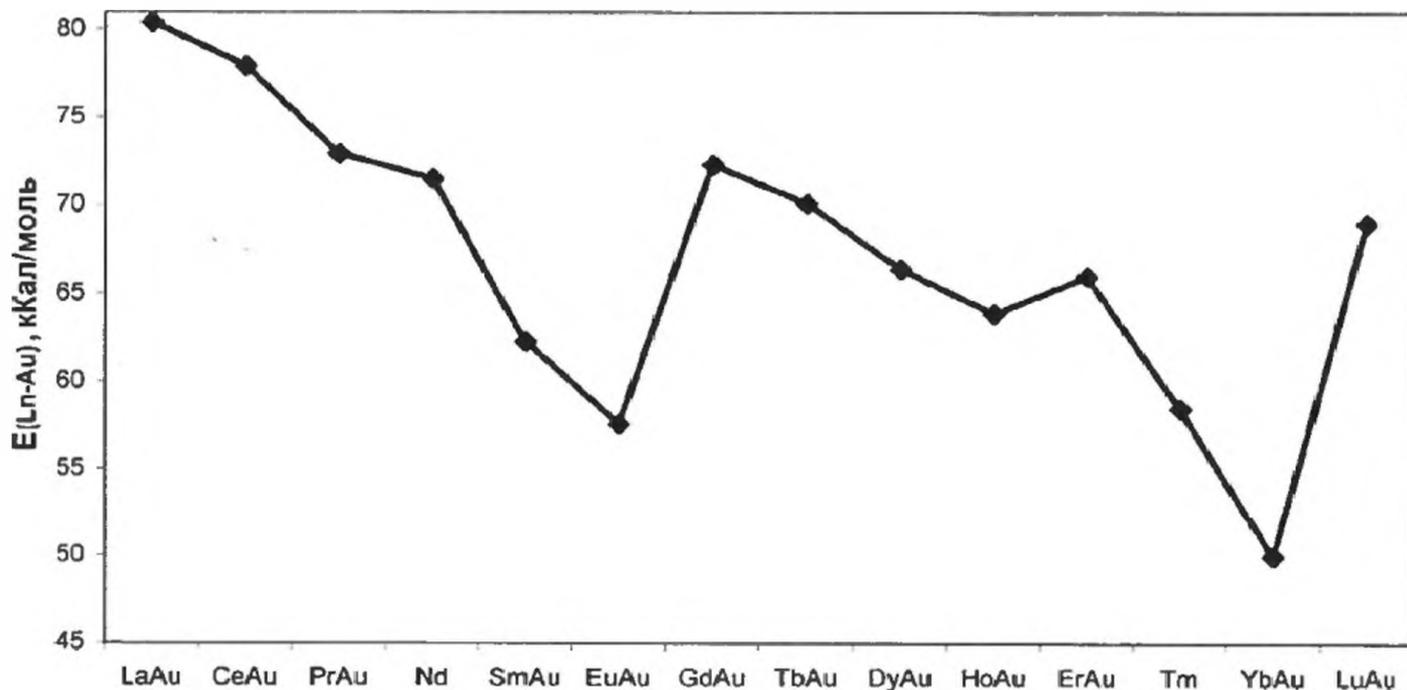


Рис. 24.2. Изменение энергии связи Ln-Au в интерметаллидах LnAu

## Ионные радиусы лантанидов в соединениях LnM со структурой CsCl

Соединение	R(Ln), Å	Соединение	R(Ln), Å	Соединение	R(Ln), Å
YbRu	0.874	PrAu	1.013	CdCd	0.919
LuRu	0.848	NdAu	0.995	TbCd	0.927
ScRu	0.739	SmAu	0.962	DyCd	0.911
SmRh	0.961	GdAu	0.962	HoCd	0.893
GdRh	0.940	TbAu	0.923	ErCd	0.877
ThRh	0.920	DyAu	0.905	TmCd	0.867
DyRh	0.908	HoAu	0.893	YbCd	0.991
HoRh	0.895	ErAu	0.887	LuCd	0.845
ErRh	0.881	TmAu	0.874	LaHg	1.071
TmRh	0.869	YbAu	0.929	CeHg	1.03
YbRh	0.86	LuAu	0.854	PrHg	1.015
LuRh	0.847	LaMg	1.062	NdHg	1.033
HoIr	0.894	CeMg	1.009	SmHg	0.967
ErIr	0.881	PrMg	1.000	EuHg	1.085
TmIr	0.867	NdMg	0.974	GdHg	0.946
YbIr	0.862	SmMg	0.95	TbHg	0.921
LuIr	0.849	EuMg	1.183	DyHg	0.908
DyPd	0.908	GdMg	0.991	HoHg	0.895
HoPd	0.892	TbMg	0.903	ErHg	0.882
ErPd	0.884	DyMg	0.886	TmHg	0.870
TmPd	0.868	HoMg	0.883	YbHg	0.951
YbPd	0.874	ErMg	0.867	LuHg	0.849
LuPd	0.848	TmMg	0.875	LaIn	1.078
SmCu	0.965	LuMg	0.859	PrIn	1.052
GdCu	0.944	LaZn	1.079	GdIn	0.944
TbCu	0.923	CeZn	1.038	DyIn	0.907
DyCu	0.907	PrZn	1.008	HoIn	0.895
HoCu	0.895	NdZn	0.999	ErIn	0.870
ErCu	0.881	SmZn	0.962	TmIn	0.863
TmCu	0.867	EuZn	1.124	YbIn	0.924
LuCu	0.846	GdZn	0.941	LaTl	1.074
LaAg	1.071	TbZn	0.920	CeTl	1.034
CeAg	1.034	DyZn	0.908	PrTl	1.014
PrAg	1.016	HoZn	0.894	NdTl	0.995
NdAg	0.999	ErZn	0.883	SmTl	0.965
SmAg	0.965	TmZn	0.867	EuTl	1.101
GdAg	0.942	YbZn	0.966	GdTl	0.936
TbAg	0.920	LuZn	0.846	TbTl	0.919
DyAg	0.906	LaCd	1.075	DyTl	0.904
HoAg	0.893	CeCd	1.040	HoTl	0.898
ErAg	0.879	PrCd	1.010	ErTl	0.880
TmAg	0.866	NdCd	0.993	TmTl	0.877
YbAg	0.968	SmCd	0.959	YbTl	0.976
LuAg	0.848	EuCd	1.122		

Из соединений лантанидов выделяются соединения европия и иттербия. В двухвалентном состоянии Eu и Yb имеют устойчивые конфигурации  $4f^7$  и  $4f^{14}$ , которые инертны во многих соединениях, и часто эти элементы являются аналогами II группы. Во всех интерметаллидах  $\text{EuM}$  и  $\text{YbM}$  постоянные решёток резко увеличиваются и соответственно уменьшаются энергии связей  $E(\text{EuM})$  и  $E(\text{YbM})$ . На рис. 24.2 показано изменение энергии связи  $E(\text{Ln-Au})$  вдоль лантанидной серии.

В соединениях  $\text{LnM}$  со структурой CsCl ионные радиусы  $R(\text{Ln})$ , определенные по формуле  $R(\text{Ln}) = \sqrt{3}/2a - R(\text{M})$ , обладают удивительным постоянством (табл. 24.2). В соединениях иттербия и европия интервал изменения ионных радиусов больше, что соответствует более широкому интервалу изменения валентности  $V$ , которую можно оценить по формуле:

$$V = 2 + [R(\text{Ln}^{II}) - R(\text{LnM}) / R(\text{Ln}^{II}) - R(\text{Ln}^{III})],$$

где  $R(\text{Yb}^{II}) = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Yb}^{III}) = 0.858 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Eu}^{II}) = 1.12 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Eu}^{III}) = 0.95 \text{ \AA}$ , а  $R(\text{YbM})$  и  $R(\text{EuM})$  – радиусы Yb или Eu в данном соединении. Тогда получим следующие значения валентности в соединениях  $\text{YbM}$ :

	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
V	2.99	2.89	2.23	2.06	2.54	2.98	-	2.50	2.31	2.17

и в соединениях  $\text{EuM}$ :

	Mg	Zn	Cd	Hd	Tl
V	2.31	2.02	2.01	2.21	2.111.

Европий имеет меньшую тенденцию к образованию трехвалентных соединений по сравнению с иттербием.

### 24.2.3. Соединения состава $\text{LnM}_2$

Этот распространенный класс соединений включает несколько структурных типов:  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{CeCd}_2$ ,  $\text{CaIn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2$ ,  $\text{NdAu}_2$ ,  $\text{ThSi}_2$ ,  $\text{GdS}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{HfGd}_2$ . Для соединений с элементами d-серий основными типами являются  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2$  (табл. 24.3). Можно проследить некоторые тенденции в образовании структурных типов для  $\text{LnM}_2$  с металлами d-серий: 1) с металлами VII-VIII групп образуются фазы Лаве; 2) с металлами IB группы образуются структурные типы  $\text{CeCu}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{AlB}_2$ ; 3) с металлами II группы образуются структурные типы  $\text{CeCu}_2$ ,  $\text{CeCu}_2$ . Из табл. 24.3 видно, что тенденция к образованию интерметаллических соединений с d-элементами следует изменению редокс-потенциалов  $\text{Ln(III-0)}$ .

Отмечалось, что увеличение концентрации валентных электронов способствует сменяемости структур  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ThSi}_2$ ,  $\text{GdS}_2$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ . В гексагональных фазах Лаве отношение  $c/a$  близко к идеальному значению в соединениях Mn и Re и несколько больше для соединений Tc. В целом эти отношения уменьшаются с увеличением атомного номера лантанида. Для всех соединений  $\text{LnM}_2$  значение  $\sqrt[3]{V^0}$  является линейной функцией ионного радиуса. Наклон прямых меняется в зависимости от электрон-

Таблица 24.3.

Соединения  $LnM_2$  и их структурные типы [1]

M	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Mn			1	1	12		2	2	2	12	1	1		1
Fe		2			2		2	2	2	2	2	2		2
Co		2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
Ni	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
Cu	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Zn	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Tc							1	1	1	1	1	1		
Ru	1	1	1	1	1		12	2	2	2	2	2	2	2
Rh	2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2
Pd						2								
Ag	3	3	3			3	5	5	5	5	5	5	5	5
Cd	6	6	6	6	6	3	6	6	6	6	6	6	1	6
Re			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Os	2	2	12	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1
Ir	2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2
Pt	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Au	3	3	3			3	5	5	5	5	5	5	5	5
Hg	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6		6	
Al	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ga	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		7	
In	3					7							7	
Tl						7								

Примечание. Структурные типы: 1 –  $MgZn_2$ ; 2 –  $MgCu_2$ ; 3 –  $CeCu_2$ ; 4 –  $AlB_2$ ; 5 –  $MoSi_2$ ; 6 –  $CeCd_2$ ; 7 –  $CaIn_2$ .

Таблица 24.4.

Среднее объемное сжатие  $\Delta V^0(\%)$  для соединений  $Ln_xM_y$  [1]

$Ln_xM_y$	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Tc	Ru	Rh	
$Ln_5M_3$	-	-	11.3	-	-	-	-	-	-	4.7	12.3	-	-	9.0	
$LnM$	0.1	2.6	16.2	-	-	-	5.5	3.5	2.6	6.1	16.4	-	14.0	12.3	
$LnM_2$	0.4	6.4	23.5	2.0	10.5	13.2	14.0	2.8	1.8	11.2	25.2	9.0	9.9	11.5	
$LnM_3$	3.8	4.7	-	-	6.9	13.0	10.3	-	3.0	15.0	-	-	-	7.0	
$Ln_xM_y$	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
$Ln_2M_3$	-	-	-	2.0	5.6	12.1	-	-	-	7.6	-	-	5.7	6.9	12.4
$LnM$	6.7	2.4	3.2	4.5	-	4.4	-	-	14.7	6.4	3.7	8.6	11.5	-	7.7
$LnM_2$	-	4.0	3.4	-	10.3	11.7	12.0	10.3	11.8	11.1	6.3	10.4	-	-	8.2
$LnM_3$	10.7	-	5.0	11.9	10.0	-	-	-	-	12.0	5.5	10.6	12.7	9.2	-

ной структуры M: для элементов VIII группы он равен 0.5-0.8; для элементов IB и IIB групп – 0.8-1.1; для элементов IIIA группы – 0.9-1.2 и, наконец, для элементов IVA группы он увеличивается до 1.4. Таким образом, по значению угла наклона соединения  $\text{LnM}_2$  можно классифицировать на три типа соответственно наличию d-, s- или sp-электронов у атома M. Такая классификация найдена и в относительном объемном сжатии  $\Delta V^\circ$  для всех соединений  $\text{Ln}_x\text{M}_y$  (табл. 24.4). Её химический смысл заключается в том, что большое значение  $\Delta V^\circ$  соответствует большому уменьшению свободной энергии образования и высокой стабильности соединений. Наименьшее сжатие наблюдается для соединений с магнием, а наибольшее для соединений с кремнием и германием.

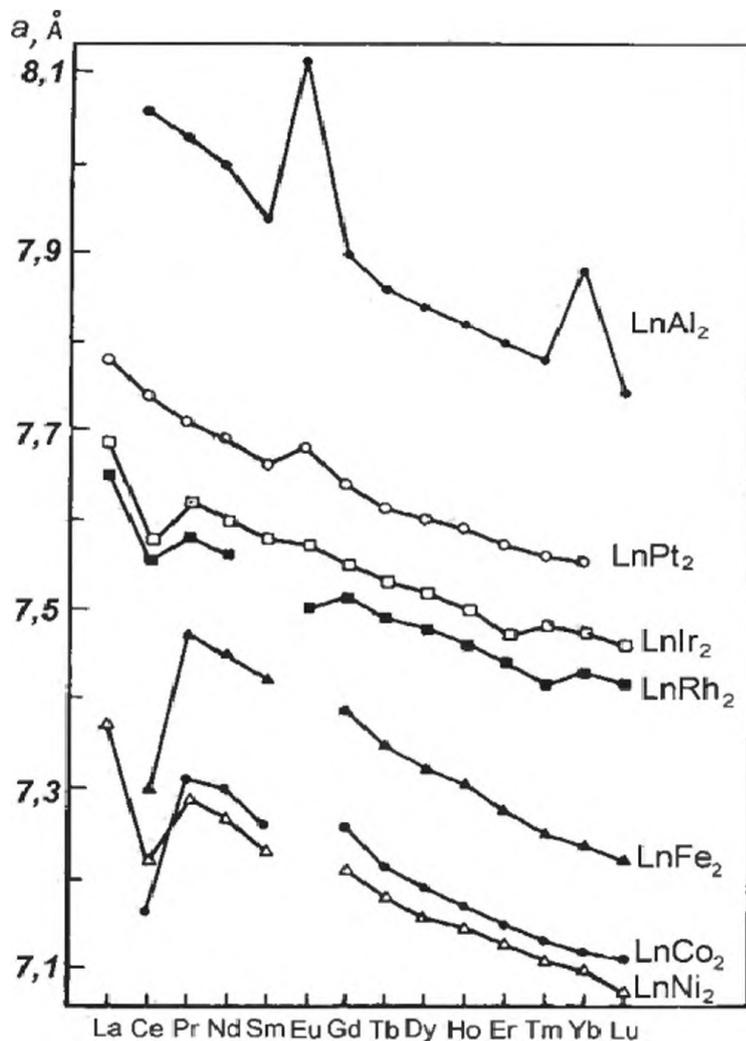


Рис. 24.3. Параметры ячейки в соединениях со структурой  $\text{MgCu}_2$

На рис. 24.3 показана зависимость параметров элементарной ячейки для соединений  $\text{LnM}_2$  с кубической структурой  $\text{MgCu}_2$ . Наблюдается аномальное поведение для соединений церия  $\text{CeM}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ), что

Таблица 24.5.  
 Диаграмма, объясняющая свойства соединений церия [1]

A		C		B			
				Be	B	C	N
				Mg	Al	Si	P
Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ge	As
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Os	Ir	Pt	Zu	Hg	Tl	Pb	Bi
A		B	C				B

Диаграмма, объясняющая свойства соединений иттербия [1]

A			B		A			B	
					Be	B		C	
					Mg	Al		Si	
Fe	Co	Ni	Cu		Zn	Ga		Ge	
Ru	Rh	Pd	Ag		Cd	In		Sn	
Os	Ir	Pt	Zu		Hg	Tl		Pb	
A			B		C				

связано с изменением валентности церия:  $3 \leq V \leq 4$ . Была предложена качественная диаграмма, объясняющая свойства соединений церия (табл. 24.5).

Валентность церия больше трех в соединениях церия с элементами А. В этой группе церий может быть и четырехвалентным, если в соединении преобладает элемент М. Промежуточная валентность осуществляется в соединениях с элементами группы В. Наконец, в соединениях с элементами группы С церий является трехвалентным, хотя могут быть и исключения. Например, в  $\text{CeCd}_2$  валентность церия промежуточная.

В соединениях  $\text{EuAl}_2$  и  $\text{YbAl}_2$  с кубической структурой  $\text{MgCu}_2$  наблюдается такое же характерное изменение параметров решетки, как и для соединений  $\text{EuM}$  и  $\text{YbM}$  (табл. 24.2). Как уже отмечалось, европий обнаруживает меньшую тенденцию к образованию трехвалентных соединений, чем иттербий, что связано с большой энергией возбуждения  $f^7s^2 \rightarrow f^6ds^2$ . Существует серия соединений европия и иттербия с промежуточной валентностью, которые подробно проанализированы в предыдущем разделе. Европий является трехвалентным в соединениях с Re, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Be, однако в подавляющем большинстве соединений он двухвалентный.

Валентность иттербия в различных интерметаллических соединениях приведена в табл. 24.6. В соединениях с элементами С иттербий двухвалентный. Валентность в соединениях с элементами А зависит от концентрации М. Существует критическая концентрация, ниже которой иттербий двухвалентный, а выше – трехвалентный. В этом случае иттербий образует соединения, изоморфные с соединениями соседних лантанидов. Значение критической концентрации М регулярно увеличивается при движении слева направо в периодической системе Менделеева, а также при движении вниз. В соединениях с элементами В (Cu, Pt, Pd, Au) обнаруживаются фазы с изменяющейся валентностью в зависимости от концентрации d-элемента. Сначала появляются соединения с Yb(II), затем соединения с ванадием промежуточной валентности (Yb(II)+Yb(III)): при высокой концентрации

М иттербий двухвалентный, а при малой – трехвалентный, например в соединениях меди.

#### 24.2.4. Соединения состава $LnM_3$ и $Ln_5M_3$

За небольшим исключением (Mn, Te, Re, Ru, Os, Cu) почти все металлы образуют соединения состава  $LnM_3$  нескольких структурных типов:  $SnNi_3$ ,  $BaPb_3$ ,  $DyGa_3$ ,  $TiNi_3$ ,  $HoAl_3$ ,  $AuCu_3$ ,  $TiCu_3$ ;  $CeNi_3$ ,  $PuNi_3$ ;  $CeZn_3$ ,

Таблица 24.7.

Соединения  $LnM_3$  и их структурные типы (1-12)

M	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Fe					1		1	1	1	1	1	1		1
Co		1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1
Ni	1	2	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	
Cu														
Zn		3	4	4	4		4	4	4	4	4	4		4
Ru														
Rh	24	5		2	2		2							
Pd	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ag												56		
Cd		9	9	9			7	78	8	8	8	8		8
Re														
Os														1
Ir	1	1												
Pt								5	5	5	5	5	5	5
Au					6		6	6	6	6	6	6	6	6
Hg	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Al	7	7	7	7	7		7	9		10	10	5		
Ga									7	11	11	10		
In	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5	5	5	5
Tl	57	5	5	5	5	57	5	5	5	5	5	5	5	5

Примечание. Структурные типы: 1 –  $PuNi_3$ ; 2 –  $CeNi_3$ ; 3 –  $CeZn_3$ ; 4 –  $YZn_3$ ; 5 –  $AuCu_3$ ; 6 –  $TiCu_3$ ; 7 –  $SnNi_3$ ; 8 –  $ErCd_3$ ; 9 –  $BiF_3$ ; 10 –  $HoAl_3$ ; 11 –  $Ni_3Ti$ ; 12 –  $DyHal_3$ .

$\text{YZn}_3$ ;  $\text{BiF}_3$  (табл. 24.7). Обнаружена определенная периодичность в изменении структурных типов с уменьшением размера иона лантанида: гексагональная структура  $\text{SnNi}_3$  переходит в кубическую, как в  $\text{AuCu}_3$ . Процентное содержание гексагональной фазы составляет 100% в  $\text{SnNi}_3$ , 67% в  $\text{BaPb}_3$ , 60% в  $\text{DyGa}_3$ , 50% в  $\text{TiNi}_3$ , 40% в  $\text{HoAl}_3$  и 0% в  $\text{AuCu}_3$ . При увеличении давления имеется тенденция к образованию кубической структуры  $\text{AuCu}_3$ . Были измерены теплоты образования соединений  $\text{LnM}_3$  ( $M=\text{In, Tl, Sn, Pb}$ ) [1] и их значения сопоставлены со структурными свойствами (рис. 24.4).

Установлено, что если объемы единичных ячеек разделить на объемы  $V_{\text{Ln}}^\circ$  и  $V_{\text{M}}^\circ$ , а затем  $V_{\text{Ln}}^\circ$  отнести к объему  $V_{\text{La}}^\circ$  в  $\text{LaM}_3$ , равному 1.0, то полученная зависимость отношения  $V_{\text{Ln}}^\circ/V_{\text{La}}^\circ$  от порядкового номера Ln коррелирует с теплотами образования  $H^\circ(298\text{K})$ . Было отмечено также, что значения  $H^\circ(298\text{K})$  можно оценить по формуле:

$$H^\circ(298\text{K}) = A * R_{\text{Ln}} / R_{\text{M}} + B.$$

Для соединений  $\text{Ln}^{3+}\text{M}_3$  значения  $A$  и  $B$  равны соответственно 11.10 и 2.27; для соединений  $\text{Ln}^{2+}\text{M}_3$  – 11.11 и 4.44. Эта формула может быть использована и для актинидов. Так,  $A = -9.94$ ,  $B = 4.40$  для  $\text{ThM}_3$  и  $A = -3.56$ ,  $B = 0.03$  для  $\text{UM}_3$ . Та периодичность изменения ионных радиусов, которая присуща лантанидам и актинидам в соответствующей степени окисления, будет проявляться в значениях стандартных теплот образования интерметаллических соединений  $\text{AnM}_3$  и  $\text{LnM}_3$ , когда металл  $M$  фиксирован. Если же фиксирован лантанид или актинид, а металл  $d$ -серии меняется, то это будет периодичность, присущая элементам  $d$ -серии.

Соединения  $\text{Ln}_5\text{M}_3$  образуются с элементами IIIA, IVA и VA групп и некоторыми переходными  $d$ -элементами. Эти соединения кристаллизуются в пяти структурных типах: 1 –  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , 2 –  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ , 3 –  $\text{W}_5\text{Si}_3$ , 4 –  $\text{V}_5\text{Bi}_3$ , 5 –  $\text{Yb}_3\text{Sb}_5$ .

Элементы  $p$ -серий имеют большую склонность к образованию этого класса соединений по сравнению с  $d$ -элементами. При наличии структур-

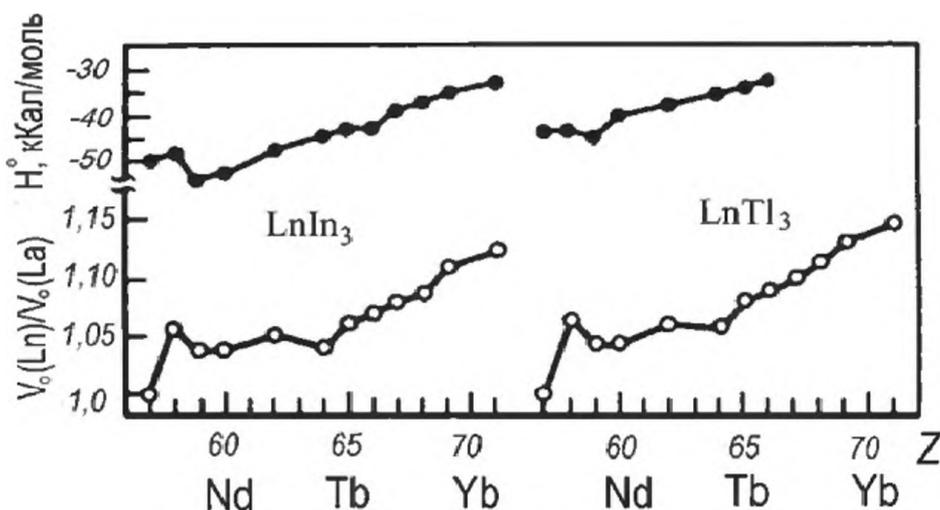


Рис. 24.4. Зависимость теплот образования и относительных объемов  $\text{LnIn}_3$  и  $\text{LnTl}_3$  от порядкового номера Ln

ных превращений в серии соединений  $\text{Ln}_5\text{M}_3$  структурный тип  $\text{M}_5\text{Si}_3$  образуется при малых значениях  $R_{\text{Ln}}/R_{\text{M}}$ , а при увеличении этого отношения следует структурный тип 3, а затем 2.

Рассмотрев наиболее часто встречающиеся интерметаллические соединения лантанидов, можно отметить ряд характерных особенностей периодического изменения их свойств:

- существует предельная концентрация валентных электронов, начиная с которой образуются стабильные интерметаллические соединения: соединения, наиболее богатые по содержанию Ln, по-видимому,  $\text{Ln}_3\text{M}$ ;
- появление первой фазы в различных соединениях закономерно и определяется электронной структурой M;
- с переходными d-элементами максимальное число соединений приходится на середину второй половины серии (Co, Rh, Ni, Pd);
- число соединений с лантанидами увеличивается в последовательности:  $\text{Ln}_5\text{M}_3 < \text{LnM}_3 < \text{LnM} < \text{LnM}_2$ ;
- для каждого типа соединений наблюдается чередование кристаллических структур при переходе от лантана к лютецию;
- в интерметаллических соединениях валентность лантанидов меняется от двух до четырех. Соединения трехвалентных элементов наиболее характерны, двухвалентными могут быть европий и иттербий, а четырехвалентным – церий. Эти элементы могут проявлять и смешанную валентность: каждая валентность, также как и смешанная, образуется лишь с определенными элементами периодической системы Д.И. Менделеева.

### *24.3. Лантанидные и актинидные наноконпозиты и их свойства*

#### *24.3.1. Состав интерметаллидов и их оксидов, валентность, структурные свойства*

Интерметаллические наноконпозиты семейства лантанидов обладают уникальными свойствами – механической прочностью, термической стабильностью, магнетизмом, сверхпроводимостью и полупроводимостью [1]. Лантаниды образуют стабильные интерметаллиды с атомами s, p, d-элементов, а также с актинидами. В 1996 г., когда интерметаллиды основательно внедрились в нанохимию, как описано в предыдущей главе, в США проводилась Международная конференция по лантанидным наноконпозитам [10], на которой были представлены многочисленные уже синтезированные наноконпозиты и их оксиды, включая стёкла. Некоторые из них представлены ниже:  $\text{La}_3\text{ZrSb}_5$ ;  $\text{SmCrSb}_3$ ;  $\text{La}_3\text{HfSb}_5$ ;  $\text{LaCrSb}_3$ ;  $\text{CeCrSb}_3$ ;  $\text{PrCrSb}_3$ ;  $\text{NdCrSb}_3$ ;  $\text{SmCrSb}_3$ ;  $\text{GdCrSb}_3$ ;  $\text{ThCrSb}_3$ ;  $\text{DyCrSb}_3$ ;  $\text{K}_2(\text{R})_2\text{Sb}_{4+x}\text{Sb}_4\text{Se}_{12}$ , R = La, Ce, Pr, Gd

$(\text{LaO})\text{CuS}$ ;  $(\text{LaO})\text{CuSe}$ ;  $(\text{LaO})\text{AgS}$ ;  $(\text{LaO})\text{AgSe}$ ;  $\text{NdB}_6$ ;  $(\text{La}, \text{Na})\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ;  
 $\text{La}_{0.875-x}\text{Eu}_x\text{Na}_{0.125}\text{CrO}_3$ ;  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{CrO}_4$ ;  $\text{La}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  
 $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  
 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ ;  $\text{Hg-Sr-Ca-Cu-O}$ ;  $\text{Y-Sr-Ca-Cu-O}$ ;  
 $\text{Rh-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;  $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Fe}^{3-})\text{O}_3$ ;  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.97})$ ;  
 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{LnO}_{1.5})_{0.2}$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Gd}, \text{La}$ ;  
 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ ; стёкла- $\text{KPO}_3 \times \text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Ln}$ -редкоземельный ион;  
гетерополианионы  $(\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110})^{-12}$ ;  
магнитные материалы и сверхпроводники  $\text{PrBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ ;  $\text{PrBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_6$ ;  
 $\text{PrBa}_3\text{Cu}_{2.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_7$ ;  $\text{PrBa}_3\text{Cu}_{2.88}\text{Ga}_{0.12}\text{O}_7$ ;  $\text{PrBa}_3\text{Cu}_{2.76}\text{Ga}_{0.24}\text{O}_7$ ;  $\text{PrBa}_3\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ ;  
 $\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{NbTa})$ ;  $\text{EuNiO}_3$ ;  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{PrCu}_3\text{O}_8$ ;  
актинидные тяжёло-фермионные сверхпроводники –  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ;  
 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ ;  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ;  
магнитные сверхпроводники –  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .

Видно, что перечисленные композиты включают три или большее число атомов металлов, в том числе и несколько лантанидных и актинидных. Рассмотрены также и разнообразные оксидные нанокompозиты. Многие f-композиты уже нашли широкое применение в технологии [1, 10], что стимулировало широкое развитие нанотехнологии лантанидов и в определённой степени способствует внедрению актинидов в нанотехнологию.

В табл. 24.8-24.14 представлены несколько сотен синтезированных интерметаллических композитов и их структурные типы, изученные в ранней литературе [1]. Однако в [1] отмечается, что существование некоторых композитов было заявлено, но структурные данные не измерены. К их числу отнесены:

$\text{Eu}_3\text{Co}$ ;  $(\text{Pr}, \text{Nd})_7\text{Co}_3$ ;  $(\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er})\text{Co}_3$ ;  $\text{La}_4\text{Co}_3$ ;  $(\text{Pr}, \text{Nd})_2\text{Co}_{17}$ ;  
 $(\text{YLa}_2)\text{Co}_3$ ;  $(\text{LaCe})\text{Pd}$ ;  $(\text{Y}, \text{Sm})_3\text{Pd}_3$ ;  $\text{YPd}$ ;  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er})_2\text{Pd}_3$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})_2\text{Pd}_2$ ;  $(\text{Sm}, \text{Eu})\text{Pd}_3$ ;  $\text{YbPd}_{1.61}$ ;  $\text{YbPd}_{2.13}$ ;  
 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Er})_3\text{Pt}$ ;  $(\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho})\text{Pt}_2$ ;  $\text{Ce}_3\text{Pt}_5$ ;  $(\text{Sm}, \text{Eu})_2\text{Pt}_7$ ;  
 $\text{La}_5\text{Rh}_4$ ;  $\text{LaRh}_2$  при высокой температуре;  $(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})_4\text{Rh}_3$ ;  
 $\text{Ce}_4\text{Ir}$ ;  $\text{La}_3\text{Ir}$ ;  $\text{Er}_5\text{Ir}_3$ ;  $(\text{La}, \text{Ce})\text{Ir}$ ;  $\text{La}_2\text{Ir}_{17}$ ;  $\text{Eu}_3\text{Ni}$ ;  $(\text{YGd})_3\text{Ni}_2$ ;  $(\text{YGd})_3\text{Ni}_4$ ;  
 $(\text{Pr}, \text{Nd})_5\text{Mg}_{41}$ ;  $\text{Gd}_2\text{Mg}_{17}$ ;  $\text{ScZn}_3$ ;  $\text{Sc}_2\text{Zn}_7$ ;  $\text{Yb}_2\text{Cu}_7$ ;  $\text{Yb}_2\text{Cu}_9$ ;  $\text{CeCu}_4$ ;  $(\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd})\text{Cu}_4$ ;  
 $(\text{Y}, \text{La}, \text{Cu})_6$ ;  $\text{Eu}_5\text{Ag}_3$ ;  $\text{EuAg}$ ;  $\text{LaAg}_5$  при высокой температуре;  
 $(\text{Ce}, \text{Pr})\text{Ag}_5$ ;  $\text{Yb}_2\text{Ag}_6$ ;  $\text{EuAu}_3$ ;  $(\text{Sc}, \text{Y}_2)\text{Au}$ ;  $\text{YAu}_{3.6}$ ;  $\text{NdAu}_4$ ;  $(\text{Eu}, \text{Yb})_3\text{Cd}_8$ ;  $\text{Yb}_3\text{Cd}_{17}$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{Hg}_4$ ;  $\text{SmB}_2$ ;  $\text{SmB}_6$ ;  $\text{Y}_3\text{Al}$ ;  $\text{Tm}_3\text{Al}_2$ ;  
 $\text{Pr}_3\text{Ga}$ ;  $\text{Dy}_3\text{Ga}_2$ ;  $\text{Eu}_2\text{Ga}_3$ ;  $\text{EuGa}_3$ ;  $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr})\text{In}_{1.5}$ ;  $\text{La}_3\text{In}_5$ ;  $\text{CeLn}_2$ ;  $\text{EuLn}_4$ ;  
 $(\text{LaPr}_3)\text{Tl}$ ;  $(\text{LaCe}_3)\text{Tl}$ ;  $(\text{Ln}_3\text{Ge})$  (тетрагональный);  $\text{Ce}_2\text{Ge}_3$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho})\text{Ge}_2$  (орторомбический);  $\text{Y}_2\text{Ge}_7$ ;  
 $(\text{Ce}, \text{Pr})_{11}\text{Sn}_{10}$ ;  $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr})\text{Sn}_3$ ;  $\text{Sm}_2\text{Sn}_3$  (тетрагональный);  $\text{Lu}_5\text{Pb}_4$ ;  $\text{Lu}_6\text{Pb}_5$ ;  
 $(\text{LaGd}_{11})\text{Pb}_{10}$ ;  $\text{DyPb}$ ;  $\text{Ln}_3\text{Pb}_4$ ;  $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm})\text{Pb}_2$ ;  
 $\text{Yb}_2\text{Sb}$ ;  $\text{Yb}_5\text{Sb}_4$  тетрагональный;  $\text{Yb}_5\text{Sb}_4$ ;  $(\text{Ce}, \text{Nd})_3\text{Bi}$ ;  $\text{Gd}_2\text{Bi}$ ;  $\text{Dy}_4\text{Bi}_3$ ;  $\text{Nd}_5\text{Bi}_4$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm})_{5-x}\text{Bi}_3$  (орторомбический)

Изучены многие свойства интерметаллидов – состав, структурный тип, объёмное сжатие, аномальные валентности лантанидов, проводимость. Из-

меренные параметры кристаллических решёток для каждого типа композитов позволяют установить закономерности изменения их свойств вдоль лантанидной серии.

Рассмотрено изменение постоянных решёток с кубической упаковкой CsCl вдоль Ln- серии. Особенностью их структурных свойств является резкое увеличение постоянных решёток при переходе от Sm к Eu и Gd в первой половине серии, а также от Tm к Yb и Lu во второй половине серии, которое сопровождается изменением валентности в нанокompозитах европия и иттербия (рис. 24.5 - 24.8).

Однако, для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu в интерметаллидах LnMg наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 24.6). Такое изменение постоянных решёток приводит к линейной зависимости между ними (рис. 24.8).

Таблица 24.8.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Co, Rh, Ir$ , и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_3Co$																	$Fe_3C$	
$R_9Co_4$																	$Sm_9Co_4$	
$R_{24}Co_{11}$																	$Ce_{24}Co_{11}$	
$R_2Co$																	$Ti_2Ni$	$CuAl_2$
$R_3Co_2$																	$Y_3Co_2$	
$R_4Co_3$																	$Ho_4Co_3$	
$RCo$																	$CsCl$	
$RCo_2$																	$MgCu_2$	
$RCo_3$																	$PuNi_3$	
$R_2Co_7$																	$Ce_2Ni_7$	$Gd_2Co_7$
$R_5Co_{19}$																	$Ce_5Co_{19}$	
$RCo_5$																	$CaCu_5$	
$R_2Co_{17}$																	$Th_2Zn_{17}$	$Th_2Ni_{17}$
$RCo_{13}$																	$NaZn_{13}$	
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_3Rh$																	$Fe_3C$	
$R_7Rh_3$																	$Th_7Fe_3$	
$R_5Rh_3$																	$Mn_5Si_3$	
$R_4Rh_3$																	$Th_3P_4$	
$RRh$																	$CsCl$	$CrB$
$RRh_2$																	$MgCu_2$	
$RRh_3$																	$AuCu_3$	$CeNi_3$ $PuNi_3$
$R_2Rh_7$																	$Ce_2Ni_7$	$Gd_2Co_7$
$RRh_5$																	$CaCu_5$	
$R_7Ir_3$																	$Th_7Fe_3$	
$RIr$																	$CsCl$	
$RIr_2$																	$MgCu_2$	
$RIr_3$																	$PuNi$	
$R_2Ir_7$																	$Ce_2Ni_7$	$Gd_2Co_7$
$RIr_5$																	$CaCu_5$	$AuBe_5$

Таблица 24.9.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Ni, Pd, Pt$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_3Ni$																	$Fe_3C$	
$R_7Ni_3$																	$Th_7Fe_3$	
$R_2Ni$																	$Ti_2Ni$	
$R_3Ni_2$																	$Dy_3Ni_2$	$Er_3Ni_2$
$RNi$																	$CrB$	$CsCl$
$RNi_2$																	$FeB$	$TbNi_{(1,2)}$
$RNi_3$																	$MgCu_2$	
$RNi_3$																	$PuNi_3$	$CeNi_3$
$R_2Ni_7$																	$Gd_2Co_7$	$Ce_2Ni_7$
$RNi_5$																	$CaCu_5$	
$R_2Ni_{17}$																	$Th_2Ni_{17}$	
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_3Pd$																	$Fe_3C$	
$R_5Pd_2$																	$Dy_5Pd_2$	$Mn_5C_2$
$R_7Pd_3$																	$Th_7Fe_3$	
$R_2Pd$																	$Ti_2Ni$	
$R_3Pd_2$																	$Er_3Ni_2$	$U_3Si_2$
$RPd$																	$CsCl$	$CrB$
$R_3Pd_4$																	$Pu_3Pd_4$	
$RPd_2$																	$MgCu_2$	
$RPd_3$																	$AuCu_3$	
$R_5Pt_2$																	$Mn_5C_2$	
$R_7Pt_3$																	$Th_7Fe_3$	
$R_2Pt$																	$PbCl_2$	
$R_5Pt_3$																	$Mn_5Si_3$	
$R_5Pt_4$																	$Sm_5Ge_4$	
$RPt$																	$CrB$	$CsCl$
$RPt$																	$FeB$	
$R_3Pt_4$																	$Pu_3Pd_4$	
$RPt_2$																	$MgCu_2$	
$RPt_3$																	$AuCu_3$	
$RPt_5$																	$CaCu_5$	

Таблица 24.10.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Cu, Ag, Au$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
RCu																	CsCl	FeB
RCu <sub>2</sub>	...																CeCu <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub> MoSi <sub>2</sub>
RCu <sub>5</sub>																	CaCu <sub>5</sub>	AuBe <sub>5</sub>
RCu <sub>6</sub>																	CeCu <sub>6</sub>	
RCu <sub>7</sub>																	TbCu <sub>7</sub>	
R <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub>																	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	
R <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>																	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	
RAg																	CsCl	FeB
RAg <sub>2</sub>																	MoSi <sub>2</sub>	CeCu <sub>2</sub>
RAg <sub>3</sub>																	TiCu <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>
RAg <sub>3,6</sub>																	GdAg <sub>3,6</sub>	
RAg <sub>5</sub>																	CaCu <sub>5</sub>	
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
R <sub>7</sub> Au <sub>3</sub>																	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	
R <sub>2</sub> Au																	PbCl <sub>2</sub>	
R <sub>5</sub> Au <sub>3</sub>																	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	
R <sub>5</sub> Au <sub>4</sub>																	Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	
RAu																	CsCl	FeB
R <sub>6</sub> Au <sub>7</sub>																	Sm <sub>6</sub> Au <sub>7</sub>	CsB
R <sub>7</sub> Au <sub>10</sub>																	Sm <sub>7</sub> Au <sub>10</sub>	
RAu <sub>2</sub>																	MoSi <sub>2</sub>	CeCu <sub>2</sub>
RAu <sub>3</sub>																	TiCu <sub>3</sub>	
RAu <sub>3,6</sub>																	GdAg <sub>3,6</sub>	
RAu <sub>4</sub>																	MoNi <sub>4</sub>	
RAu <sub>5</sub>																	CaCu <sub>3</sub>	
RAu <sub>6</sub>																	PrAu <sub>6</sub>	SmAu <sub>6</sub>

Таблица 24.11.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Be, Mg, Zn$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$RBe_5$																	$CaCu_5$	
$RBe_{13}$																	$NaZn_{13}$	
$RMg$																	$CsCl$	
$RMg_2$																	$MgZn_2$	$MgCu_2$
$RMg_3$																	$BiF_3$	
$R_5Mg_{24}$																	$Cs_5Re_{24}$	
$RMg_5$																	$EuMg_5$	
$R_5Mg_{41}$																	$Ce_5Mg_{41}$	
$R_2Mg_{17}$																	$Th_2Ni_{17}$	$CeMg_{10.3}$
$RMg_{12}$																	$ThMn_{12}$	$CeMg_{12}$
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$RZn$																	$CsCl$	
$RZn_2$																	$MgZn_2$	$CeCu_2$
$RZn_3$																	$YZn_3$	$CeZn_3$
$R_3Zn_{11}$																	$La_3Al_{11}$	
$RZn_4$																	$LaZn_4$	
$R_{13}Zn_{58}$																	$Gd_{13}Zn_{58}$	
$RZn_5$																	$EuMg_5$	$CaCu_5$
$RZn_6$																	$YGd_6$	
$R_2Zn_{17}$																	$Ce_3Zn_{22}$	
$R_3Zn_{22}$																	$Th_2Zn_{17}$	$Th_2Ni_{17}$
$RZn_{11}$																	$BaCd_{11}$	$SmZn_{11}$
$RZn_{12}$																	$ThMn_{12}$	
$RZn_{13}$																	$NaZn_{13}$	

Таблица 24.12.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Sb, Bi, Cd, Hg$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип			
$R_3Sb$																		Ti <sub>3</sub> P			
$R_2Sb$																			La <sub>2</sub> Sb		
$R_5Sb_3$																			Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		Yb <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>
$R_5Sb_4$																			Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>		
$R_{11}Sb_{10}$																			Ho <sub>11</sub> Ce <sub>10</sub>		
RSb																			NaCl		
$R_3Sb_4$																			Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>		
RSb <sub>2</sub>																			LaSb <sub>2</sub>		ZrSi <sub>2</sub>
$R_2Bi$																			La <sub>2</sub> Sb		
$R_5Bi_3$																			Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		
$R_4Bi_3$																			Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>		
RBi																			NaCl		
RBi <sub>2</sub>																			La <sub>2</sub> Sb		
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип			
RCd																			CsCl		
RCd <sub>2</sub>																			CeGd <sub>2</sub>		CeCu <sub>2</sub> MgZn <sub>2</sub>
RCd <sub>3</sub>																			Ni <sub>3</sub> Sn		ErCd <sub>3</sub> BiF <sub>3</sub>
RCd <sub>3,6</sub>																			GdAg <sub>3,6</sub>		
RCd <sub>4</sub>																			γ-Brass		
$R_{13}Cd_{58}$																			Gd <sub>13</sub> Zn <sub>58</sub>		
RCd <sub>6</sub>																			YCd <sub>6</sub>		
$R_2Cd_{17}$																			U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>		
RCd <sub>11</sub>																			BaHg <sub>11</sub>		BaCd <sub>11</sub>
$R_2Hg$																			PbCl <sub>2</sub>		
RHg																			CsCl		
RHg <sub>2</sub>																			CeCd <sub>2</sub>		
RHg <sub>3</sub>																			Ni <sub>3</sub> Sn		
RHg <sub>3,6</sub>																			GdAg <sub>3,6</sub>		
RHg <sub>4</sub>																			γ-Brass		
$R_{13}Hg_{58}$																			Gd <sub>13</sub> Zn <sub>58</sub>		

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = B, Al, Ga, In, Ti$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип							
$RB_2$																		$AlB_2$							
$RB_4$																			$UB_4$						
$RB_6$																									
$RB_{12}$																			$UB_{12}$		$ScB_{12}$				
$RB_{66}$																				$YB_{66}$					
$R_3Al$																		$Ni_3Sn$		$AuCu_3$					
$R_2Al$																				$Ni_2In$		$PbCl_2$			
$R_3Al_2$																				$Zr_3Al_2$					
$RAl$	....	xxx					....													$CrAl$	....	$CsCl$			
$RAl_2$																									
$RAl_3$		....								....		....		....		....			$AuCu_3$	....	$BaPb_3$				
$R_3Al_{11}$																			$La_3Al_{11}$						
$RAl_4$																			$BaAl_4$						
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип							
$R_5Gd_3$			....	....	....	....	....	....											$Mn_5Si_3$	....	$Cr_5B_3$				
$R_3Gd_2$																			$Zr_3Al_2$		$W_5Si_3$				
$RGd$																									
$RGd_2$																				$AlB_2$		$CaIn_2$			
$RGd_3$											....	xxx	....						$AuCu_3$	....	$DyGa_3$				
$RGd_4$																			$Ni_3Sn$	xxx	$Ni_3Ti$				
$RGd_4$																				$BaAl_4$					
$R_3In$												....							$Ni_3Sn$	....	$Ti_3Cu$				
$R_5In_2$																			$Yb_5In_2$		$AuCu_3$				
$R_2In$																				$PbCl_2$					
$R_5In_3$														....						$Mn_5Si_3$		$W_5Si_3$			
$RIn$																				$CsCl$					
$RIn_2$																				$CeCu_2$		$CaIn_2$			
$RIn_3$																									
$R_3Ti$																			$AuCu_3$						
$R_2Ti$																				$Ni_2In$					
$R_5Ti_3$																				$Mn_5Si_3$		$W_5Si_3$			
$RTi$																									
$RTi_2$																				$CaIn_2$					
$RTi_3$																					$AuCu_3$		$Ni_3Sn$		

Таблица 24.14.

Интерметаллические лантанидные системы  $R_xM_y$ ,  $R = Ln$ ,  
 $M = Si, Ge, Sn, Pb$  и их структурные типы

Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_5Si_3$																	$Mn_5Si_3$	$Cr_5B_3$
$R_3Si_2$																	$U_3Si_2$	
$R_5Si_4$																	$Sm_5Ge_4$	$Gd_5Si_4$
$RSi$																	$Zr_5Si_4$	$Lu_5Si_4$
$RSi_{2-x}$																	$CrB$	$FeB$
$RSi_2$																	производн. от $AlB_2$	
$R_5Ge_3$																	$GdSi_2$	$ThSi_2$
$R_4Ge_3$																	$Mn_5Ge_3$	
$R_5Ge_4$																	$Th_3P_4$	
$R_{11}Ge_{10}$																	$Sm_5Ge_4$	
$RGe$																	$Ho_{11}Ge_{10}$	
$R_3Ge_5$																	$CrB$	$FeB$
$RGe_{2-x}$																	$Th_3Pt_5$	
$RGe_2$																	производн. от $AlB_2$	
																	$GdSi_2$	$CeCd_2$ $ThSi_2$
Соединение	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Структура	Тип
$R_3Sn$																	$AuCu_3$	
$R_2Sn$																	$Ni_2In$	
$R_5Sn_3$																	$Mn_5Si_3$	$Cr_5B_3$
$R_4Sn_3$																	$Th_3P_4$	
$R_5Sn_4$																	$Sm_5Ge_4$	$Gd_5Si_4$
$R_{11}Sn_{10}$																	$Ho_{11}Ge_{10}$	
$RSn$																	$CrB$	$AuCu$
$RSn_2$																	$ZrSi_2$	
$RSn_3$																	$AuCu_3$	
$R_3Pb$																	$AuCu_3$	
$R_2Pb$																	$PbCl_2$	
$R_5Pb_3$																	$Mn_5Si_3$	$W_5Si_3$
$R_4Pb_3$																	$Th_3P_4$	
$R_5Pb_4$																	$Sm_5Ge_4$	
$R_{11}Pb_{10}$																	$Ho_{11}Ge_{10}$	
$RPb$																	$AuCu$	
$RPb_2$																	$ZrSi_2$	$MoSi_2$ $HfGa_2$
$RPb_3$																	$AuCu_3$	

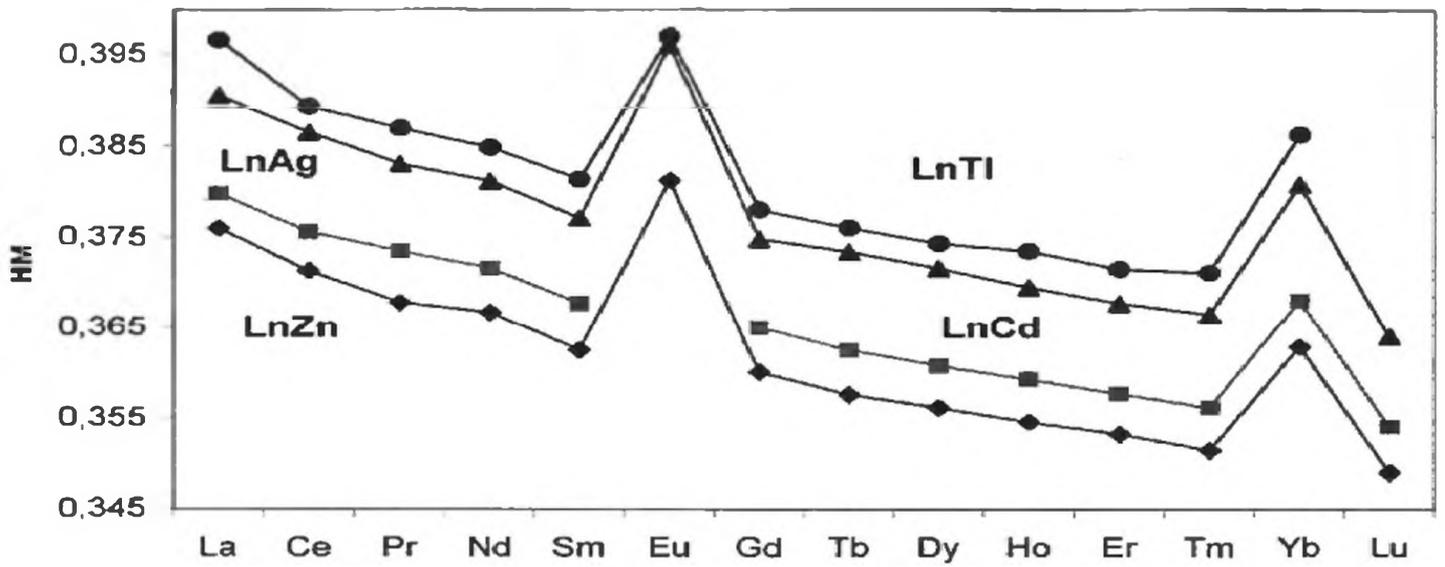


Рис. 24.5. Постоянные кристаллической решётки LnZn, LnAg, LnTl, LnCd

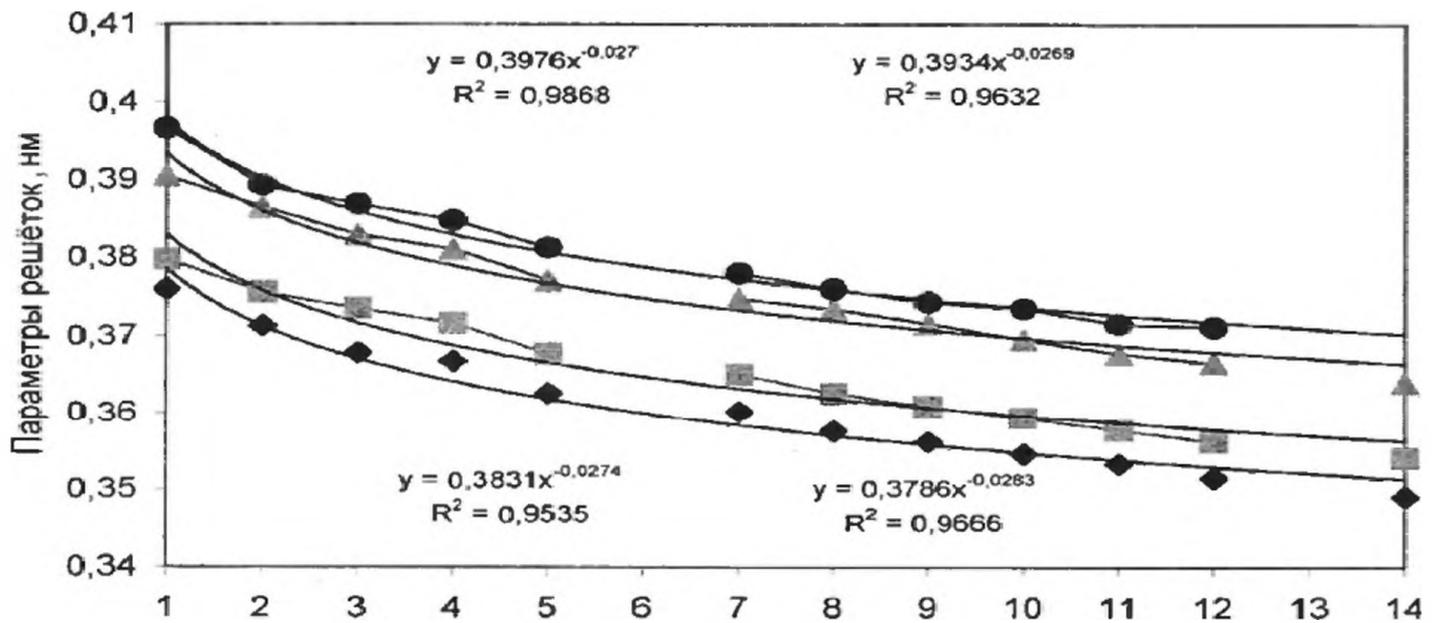


Рис. 24.6. Постоянные решётки в нанointерметаллидах LnMg (без Eu, Yb)

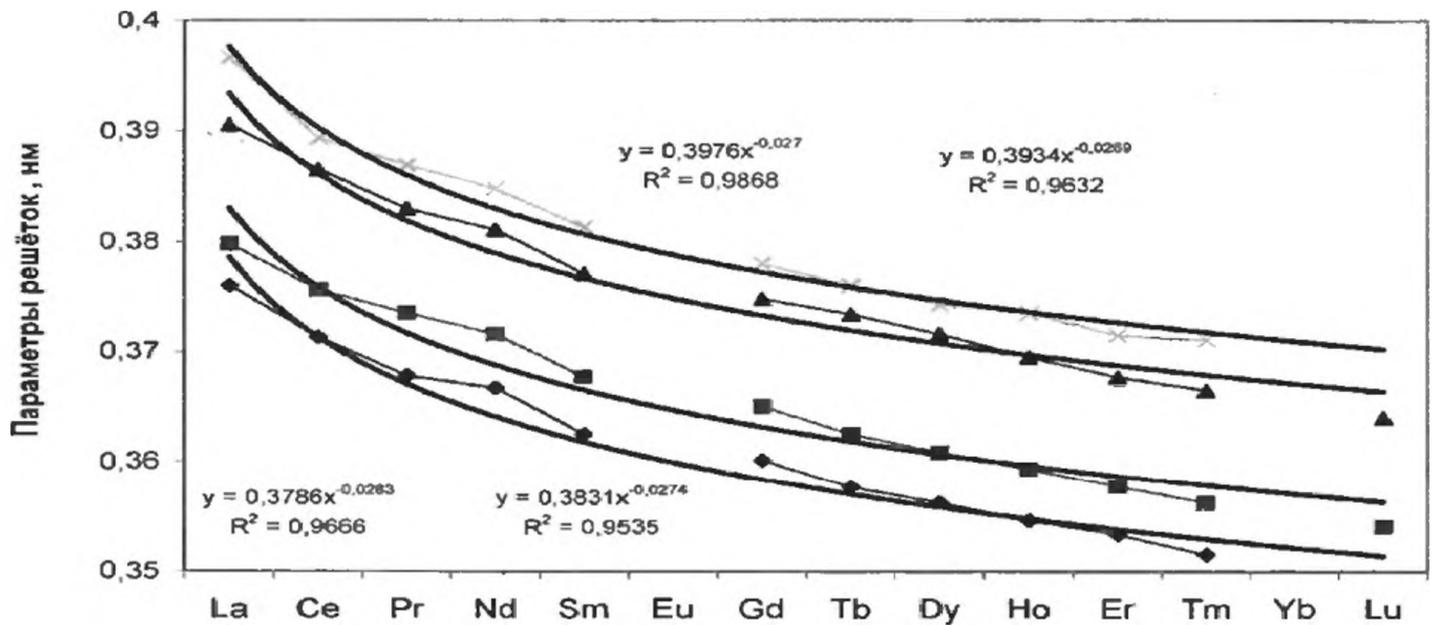


Рис. 24.7. Постоянные кристаллической решётки LnZn, LnAg, LnCd, LnTi (без Eu, Yb)

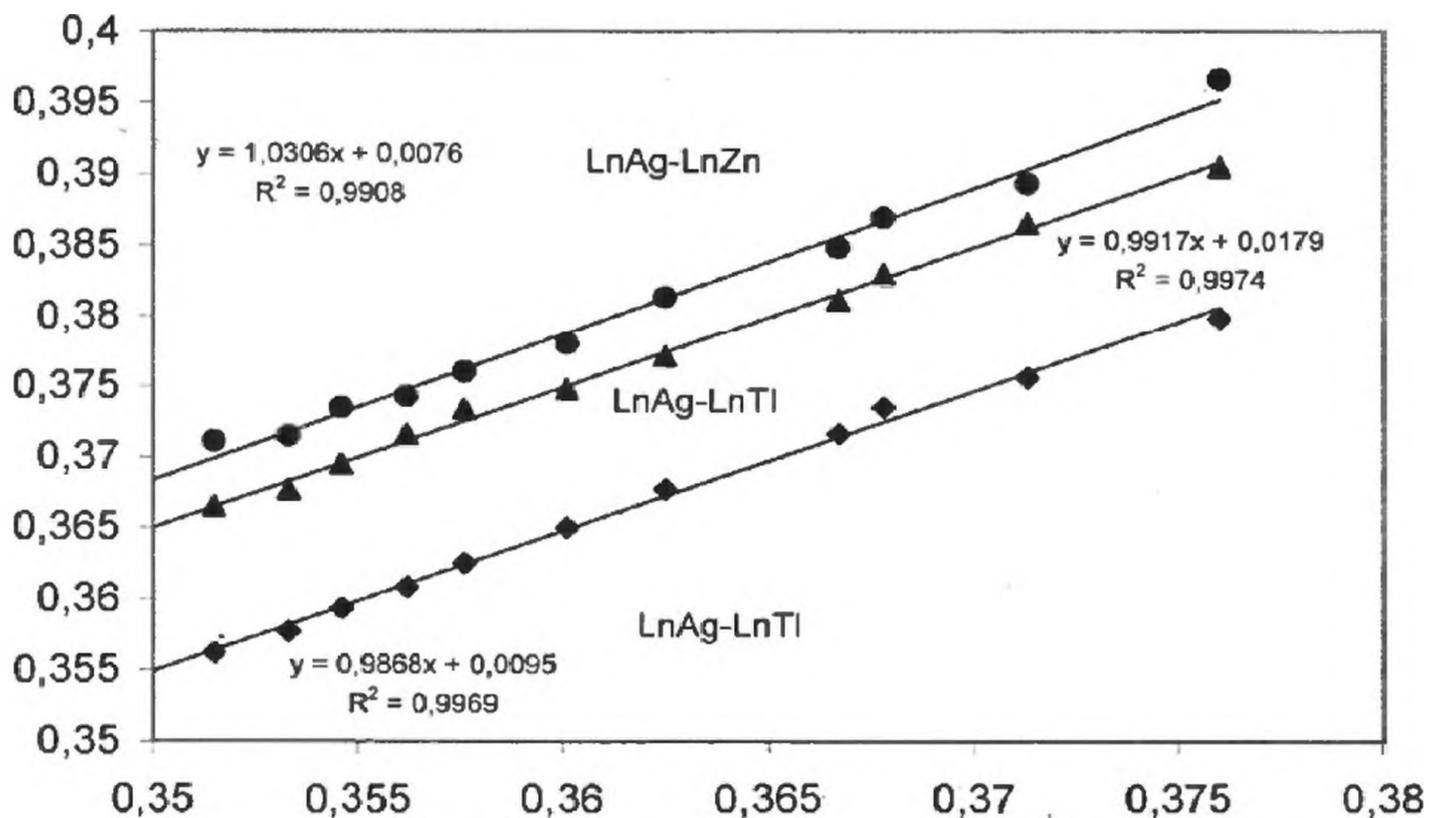


Рис. 24.8. Линейная зависимость между параметрами решёток  $a(\text{LnZn})$  и  $a(\text{LnAg})$ ,  $a(\text{LnCd})$ ,  $a(\text{LnTl})$

### 24.3.2. Зависимость свойств наноматериалов от формы: сфера – проволока - диск

Свойства наноструктур зависят от размеров, прежде всего, постоянных решёток и конструкции квантовых структур [4]. При этом число

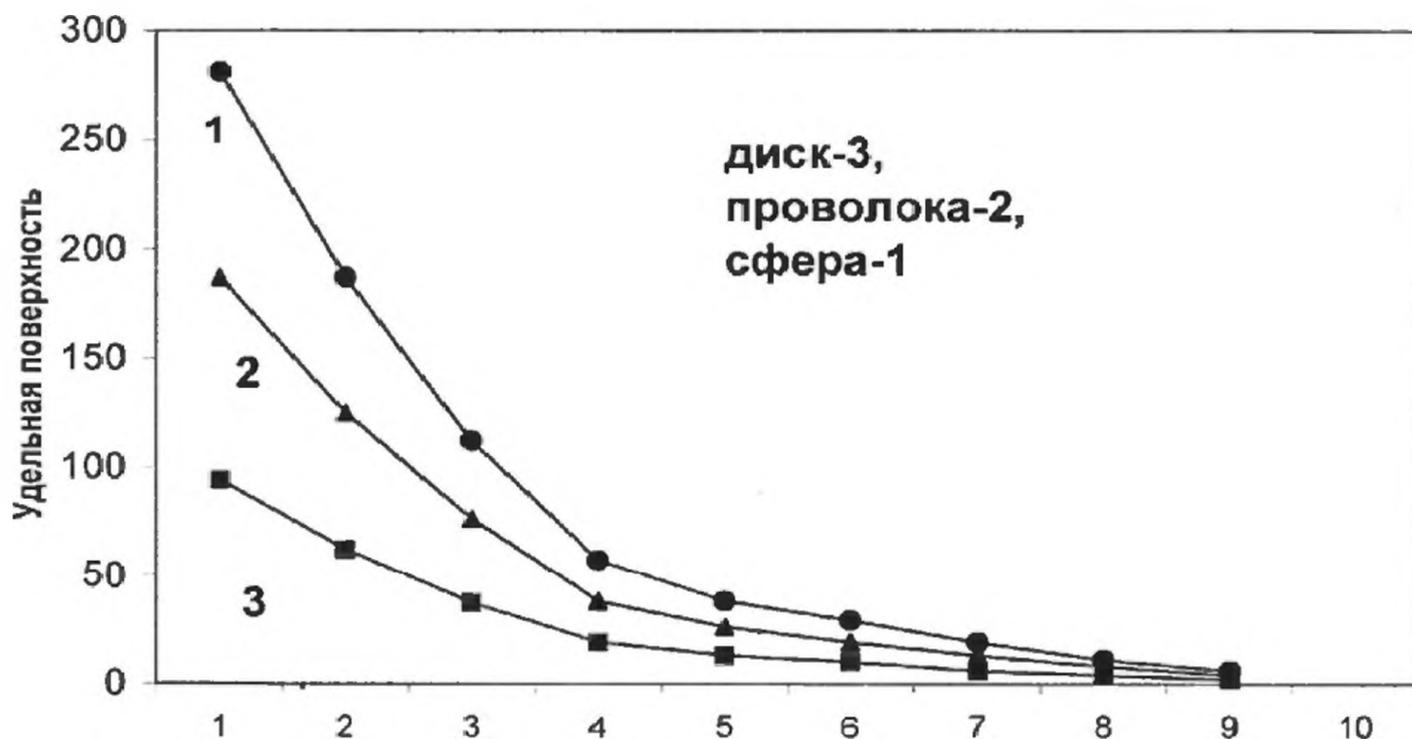


Рис. 24.9. Относительное изменение удельной поверхности наноструктур

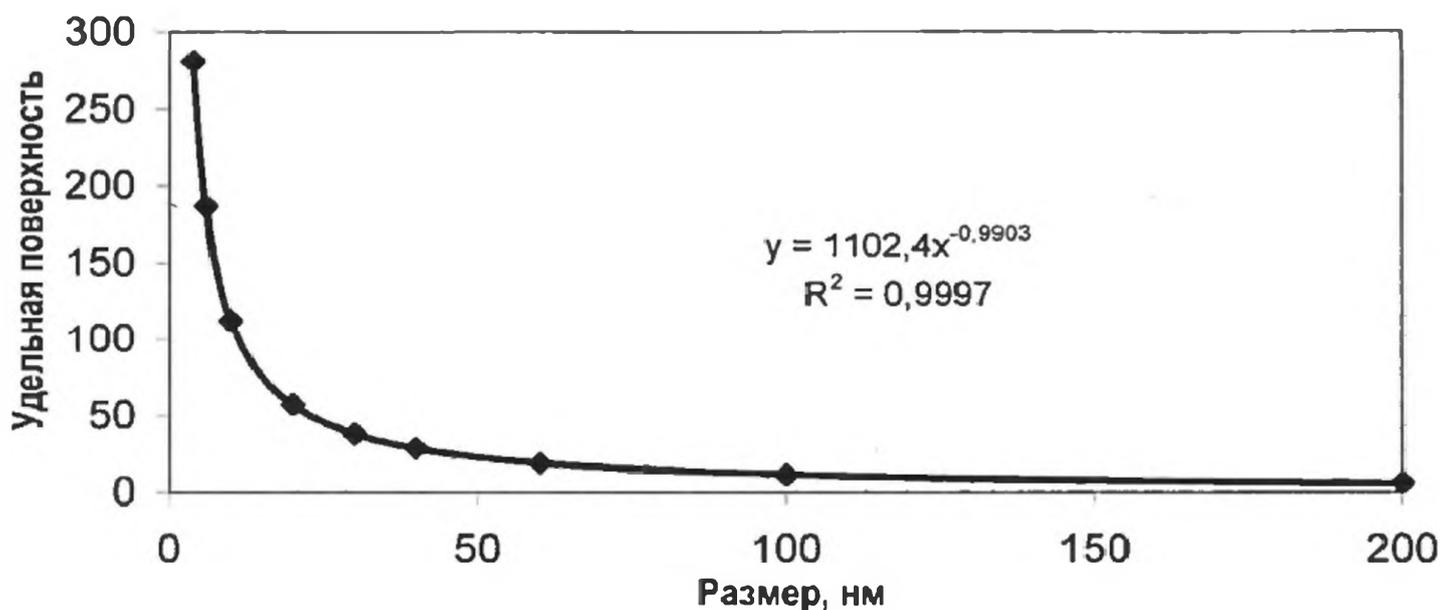


Рис. 24.10. Зависимость удельной поверхности от размера сферических наносистем

атомов на поверхности и в объёме изменяются. Удельные поверхностные структуры в зависимости от формы: сфера, длинные цилиндры или проволоки, а также диски существенно отличаются. Тенденция в относительном изменении удельной поверхности в зависимости наносистема – сфера – проволока – диск – показана на рис. 24.9; удельная поверхность определяется размером сферических наносистем (рис. 24.10). Изменение числа атомов на поверхности, в объёме, процент атомов на поверхности для кубических наночастиц с постоянной решётки 0.565 нм приведены в табл. 24.15.

Таблица 24.15.

Число атомов общее, на поверхности и в объёме для кубических наночастиц с постоянной решётки 0. 565 нм [4]

N, размер, нм	Размер, нм	Число атомов	Число атомов на поверхности	Процент атомов на поверхности
2	1.13	94	48	51.1
3	1.70	279	108	38.7
4	2.26	620	192	31.0
5	2.83	1165	300	25.8
6	3.39	1962	432	22.0
10	5.65	8630	1200	13.9
15	8.48	$2.84 \times 10^4$	2700	9.5
25	14.1	$1.29 \times 10^5$	7800	5.8
50	28.3	$1.02 \times 3.0 \cdot 10^4$	$3 \times 10^4$	2.9
100	56.5	$8.06 \times 10^6$	$1.2 \cdot 10^5$	1.5

Разница в свойствах ядра и поверхности, обусловленная размерным эффектом, приводит к изменению и энергии связей. Здесь рассмотрен такой эффект для интерметаллидов LnAu. Мы рассчитали энергии связей Ln - Au для всех лантанидов. Увеличение ионных радиусов для двухвалентных Eu и Yb обуславливает уменьшение энергии связей.

#### *24.4. Лантанидные интерметаллиды в нанотехнологии*

##### *24.4.1. Стекломатериалы*

В монографии [10], суммирующей доклады американской конференции, отмечается, что у лантанидных композитов большие перспективы в нанотехнологии. Здесь приводятся некоторые уже синтезированные композиты в подтверждение того, что использование лантанидного семейства является генеральной стратегией в нанотехнологии. Основная задача в этой области – дизайн наноматериалов, в которых осуществляются необходимые запланированные структуры с желаемыми перспективными свойствами. Что касается структурных свойств, лантаниды в качестве катионов могут служить для стабилизации низкоразмерных высокотемпературных тонких плёнок из наностёкол, нанослоёв, наноцепей, нанопрутьев, наночастиц и т. д. [10].

Стекломатериалы на основе лантанидов рассматриваются как перспективные в лантанидной нанотехнологии. Такие стёкла находят широкое применение, поскольку они характеризуются магнитным циркулярным дихроизмом [11, 12]. Наностёкла уже применяются как новые материалы для запоминающих устройств. Одно из практически важных свойств наностёкол состоит в том, что в их плёнках образуются разнообразные нанокристаллические формы, которые способствуют изменению коэффициента преломления среды.

Установлено, что лантанидные легирующие примеси могут оказывать существенное влияние на свойства наноматериалов в соответствии с требованиями для технологических применений [13-15]. Так, примесные лантаниды способны стабилизировать тетрагональную и кубическую фазы двуокиси циркония Ln - ZrO<sub>2</sub>. В [16] были синтезированы ультратонкие наноразмерные порошки, которые рассматриваются как наночастицы.

Перспективно использование лантанидов для температурной стабилизации алюминия и синтеза высокотемпературных наночастиц [16]. Японскими учёными [17] синтезированы сверхпроводящие наноразмерные проволоки, плёнки, наночастицы на основе Ln-Ba-Cu-O, Ln = Nd, Sm, Eu, Y. Хотя некоторые сверхпроводники, например, Sr-Ca-Cu-O, Ti-Ca-Cu-O, Hg-Ca-Cu-O, характеризуются более высокой температурой сверхпроводимости по сравнению с системой Y-Ca-Cu-O, они рассматриваются как не

## Параметры решётки и атомные объёмы антимонидов

	a(нм)	b(нм)	c(нм)	Объём, нм <sup>3</sup>
LaCrSb <sub>3</sub>	1.3269	0.6202	0.6111	0.5029
CeCrSb <sub>3</sub>	1.3127	0.6199	0.6092	0.4957
PrCrSb <sub>3</sub>	1.3043	0.6183	0.6078	0.4902
NdCrSb <sub>3</sub>	1.2974	0.6175	0.6061	0.4856
SmCrSb <sub>3</sub>	1.2847	0.6164	0.6038	0.4781
GdCrSb <sub>3</sub>	1.2760	0.6153	0.6014	0.4722
ThCrSb <sub>3</sub>	1.2680	0.6143	0.6003	0.4676
DyCrSb <sub>3</sub>	1.2609	0.6135	0.5978	0.4624

отвечающие требованиям для применения при температуре 77 К. Это обусловлено их необратимостью в силу чрезмерной сжимаемости в широком температурном интервале [18-20]. Такая принципиальная разница между двумя классами наносверхпроводников обусловлена “интерметаллическим вкладом” YCaCu относительно SrCaCu или TiCaCu.

В [21] были синтезированы и изучены наноконпозиты Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.97</sub> и (DyTb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe. Установлено, что механическое измельчение (помол в сухом или влажном состоянии) приводит к прямо противоположным результатам. При влажном измельчении продукт становился наноконпозитом (Dy, Tb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fe<sub>1.97</sub>. Таким образом, осуществлялся распад наноконпозита Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.97</sub> и образование оксида. В случае сухого измельчения получен Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.97</sub> - т.е. наноразмерный продукт с уменьшенным моментом насыщения, но с повышенной коэрцитивностью.

Интерметаллические наноконпозиты перспективны в области синтеза сверхпроводящих систем, как сверхпрочные материалы, для создания нанoeлектронных устройств, для формирования систем со сверхвысокой плотностью, в полупроводниковой нанотехнологии, для синтеза термостойких материалов, создания магнитной среды с целью записи информации.

В [22, 23] изучены антимониды лантанидов LaZrSb<sub>3</sub>, LaHfSb<sub>3</sub>, LaCrSb<sub>3</sub>, в частности, рассчитаны атомные объёмы и приведены параметры решёток LnCrSb<sub>3</sub> и ThCrSb<sub>3</sub> (табл. 24.16). На основе этих данных здесь рассмотрена зависимость атомного объёма антимонида от свойств катиона лантанида и тория. Авторы [22] включили в такую зависимость и ThCrSb<sub>3</sub> соответственно значениям параметров решётки и, следовательно, атомных объёмов, поскольку при переходе к тяжёлым лантанидам ионные радиусы уменьшаются и соответственно уменьшаются атомные объёмы. Таким образом, наблюдается строго линейная зависимость решёточных параметров a, b, c вдоль серии лантанидов от La до Dy, включая Th, что обуславливает линейную зависимость атомных объёмов антимонидов (рис. 24.11).

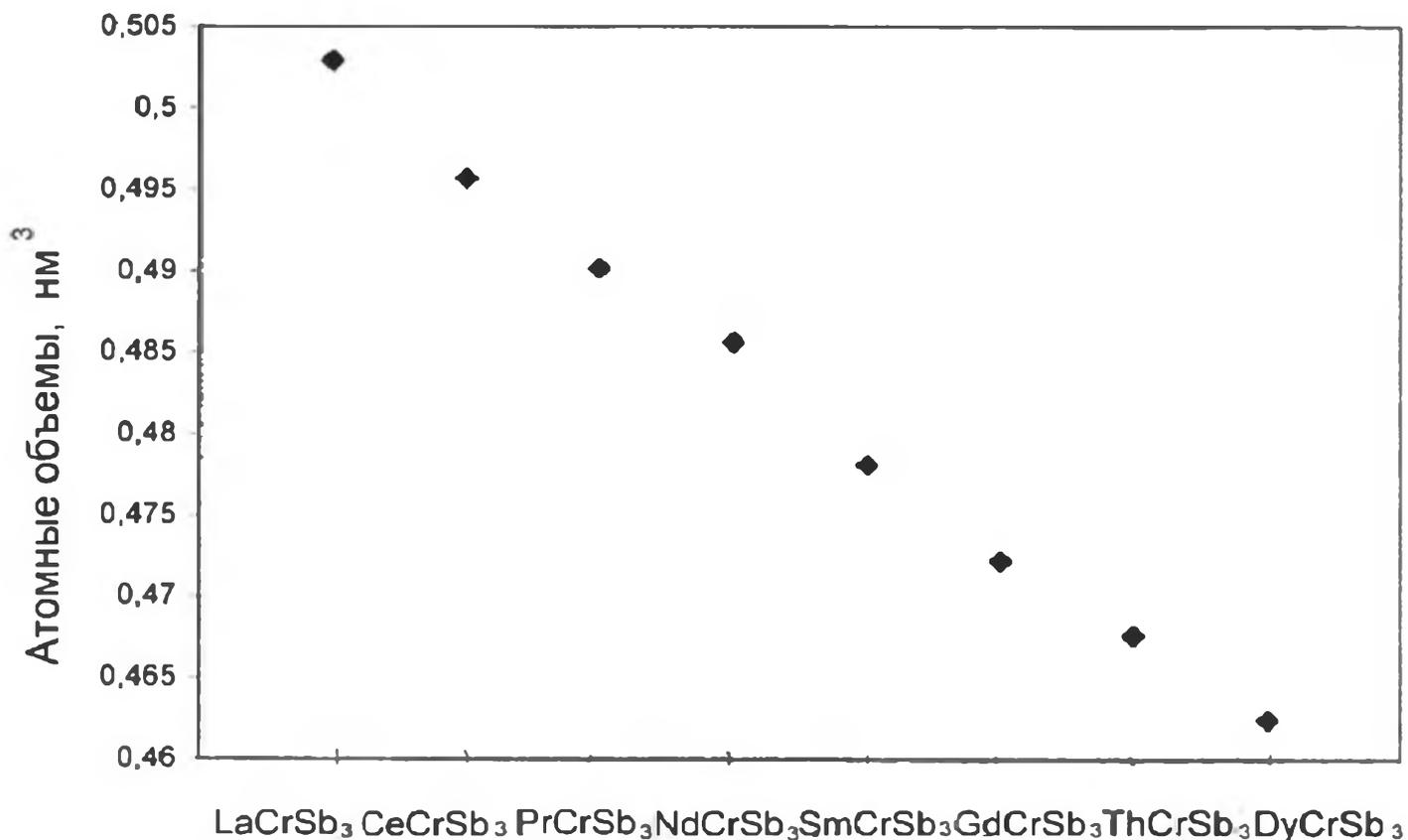
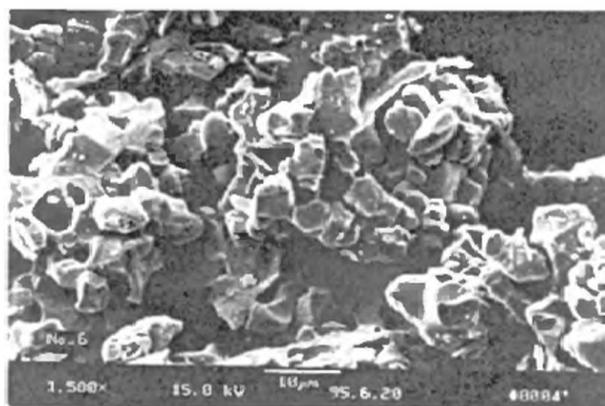
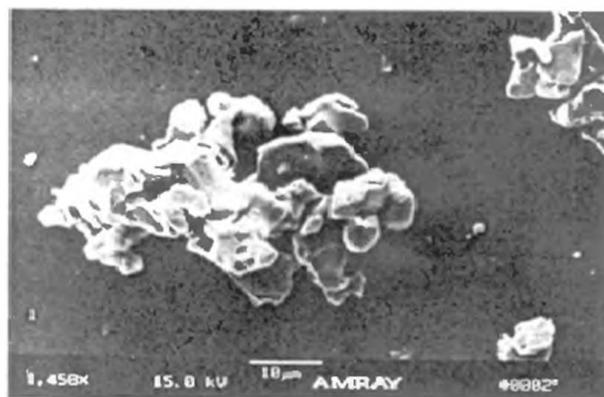


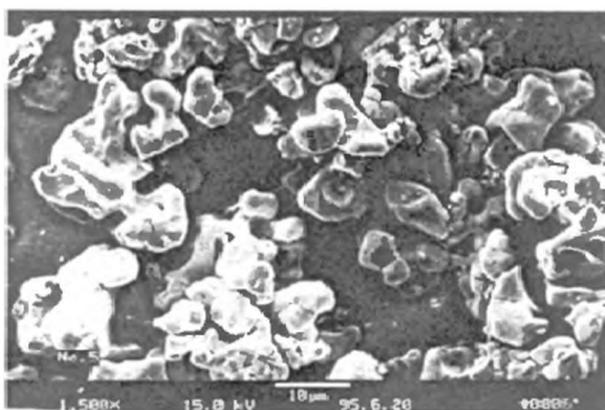
Рис. 24.11. Атомные объёмы  $LnCrSb_3$  и  $ThCrSb_3$



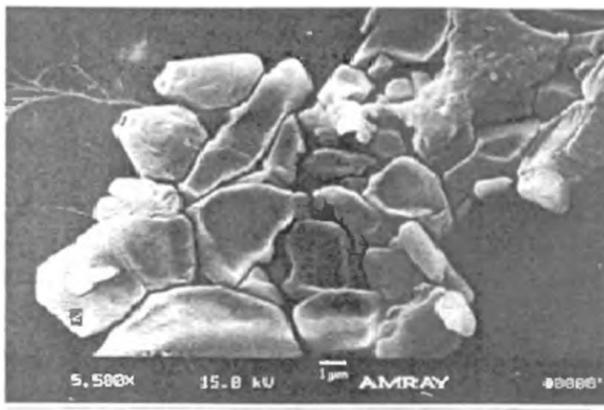
(a)



(b)



(c)



(d)

Рис. 24.12. Изображение металлических наночастиц: а:  $NdFe_{10}Mo_2$ ; б:  $NbFe_{11}Ti$ ; в:  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{17}$

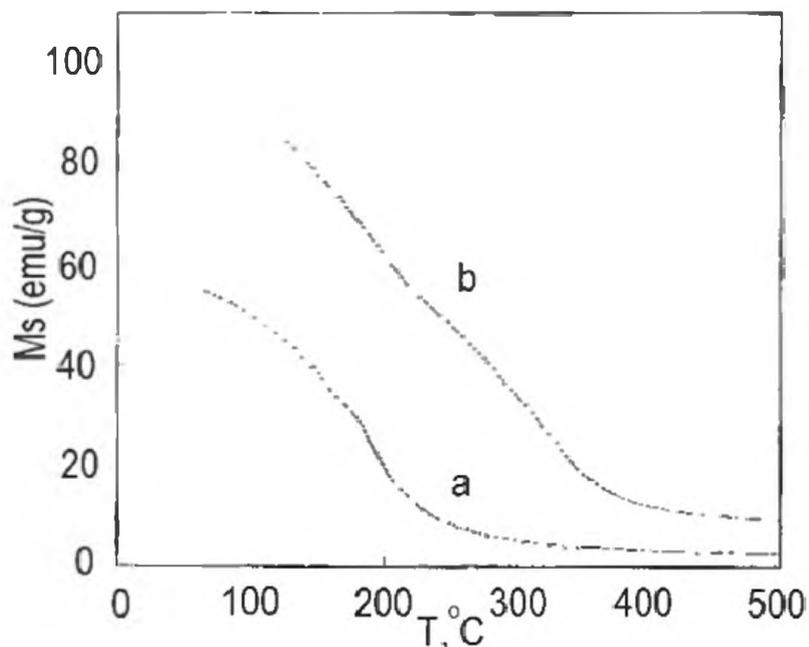


Рис. 24.13. Кривые намагничивания частиц: а)  $NdFe_{10}Mo_2$ ; б)  $NdFe_{10}Mo_2N$

В [23] были синтезированы частицы сплавов наноразмеров  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{17}$ ,  $NdFe_{10}Mo_2$ ,  $NbFe_{11}Ti$  и изучены их магнитные свойства. На рис. 24.12 показана форма таких наночастиц.

На рис 24.13 показаны кривые намагничивания  $NdFe_{10}Mo_2$  и  $NdFe_{10}Mo_2N$ . Температура Кюри увеличивается в интервале от 210 до 360 °С при добавлении азота. Коэрцитивность достигает около 3.5 кОе для  $NdFe_{10}Mo_2N$ . На рис. 24.14 показана характерная петля гистерезиса  $NdFe_{10}Mo_2N$ .

В [24] на основе прекурсоров Nd-Fe-B были синтезированы боридные магнитные материалы  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Nd_2Fe_{12}Co_2B$ . Изучены их магнитные свойства (рис. 24.15 и 24.16).

Обогащённые бором лантанидные системы обладают уникальными свойствами, такими как сверхпроводимость, высокая интенсивность тер-

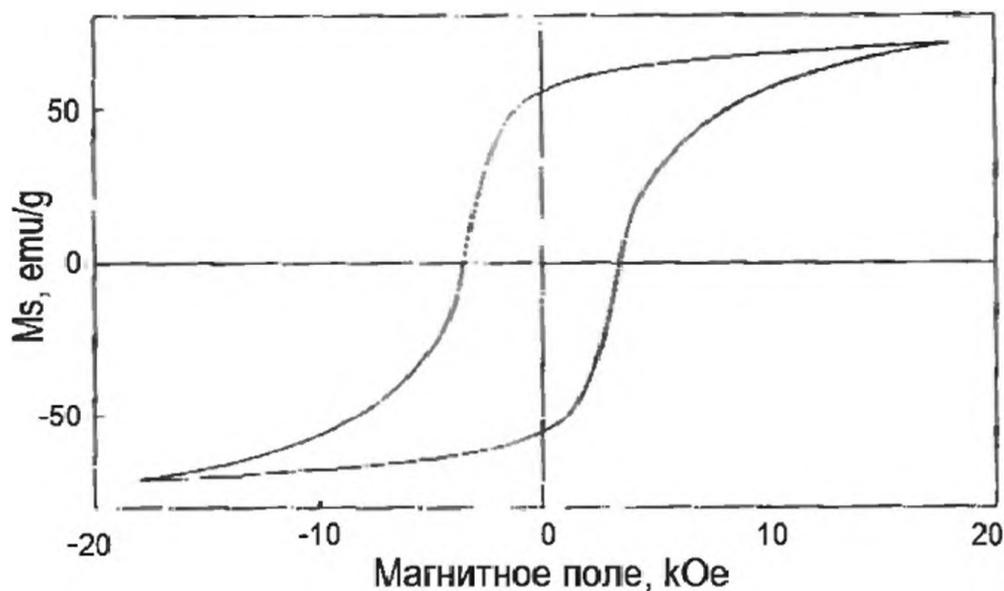


Рис. 24.14. Петля гистерезиса для  $NdFe_{10}Mo_2N$

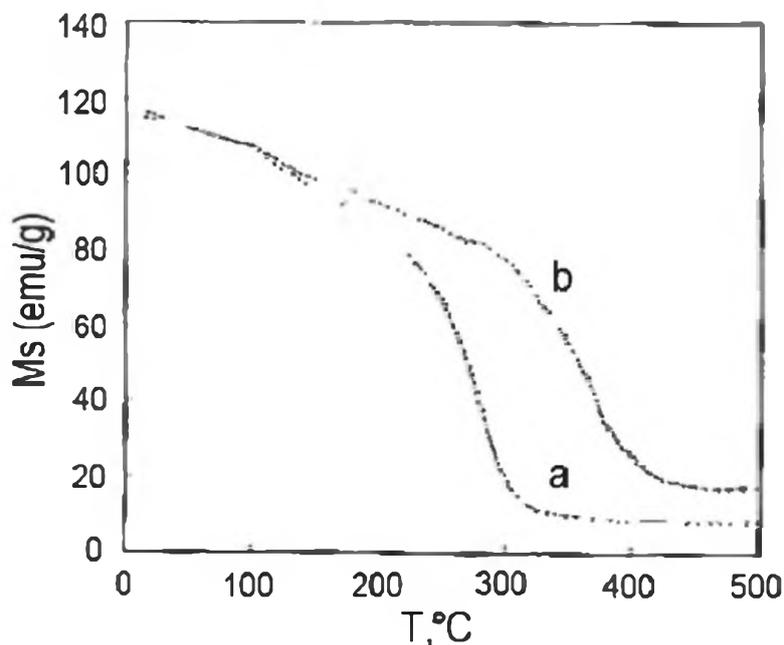


Рис. 24.15. Температурная зависимость намагниченности для (a)  $Nd_2Fe_{14}B$ ; (b)  $Nd_2Fe_{12}Co_2B$

моэмиссии и узкозонная полупроводимость [17]. Это перспективные свойства в области нанотехнологии. С различными лантанидами синтезированы бориды, например,  $NdB_6$ .

Лантанидные керамические материалы для оксидных топливных ячеек рассматриваются как высокоэффективные наносистемы [25]. Они синтезируются в виде тонких плёнок иттрий-стабилизированного циркониевого электролита YSZ, керамического топливного электрода Ni-YSZ и воздушного электрода  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . В основе использования таких материалов лежит высокая ионная проводимость. Наивысшая проводимость обнаружена в  $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ . Температурная зависимость проводимости  $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$  представлена на рис. 24.17.

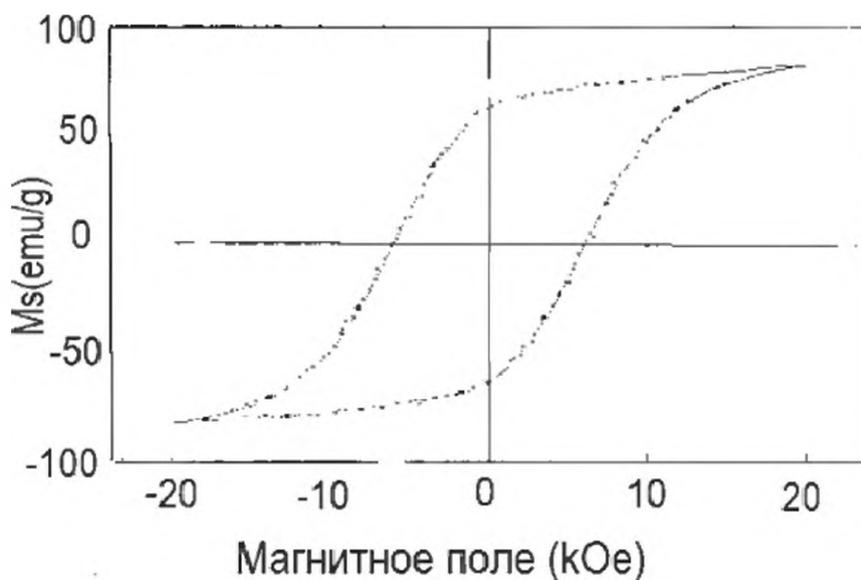


Рис. 24.16. Петля гистерезиса в  $Nd_2Fe_{14}B$

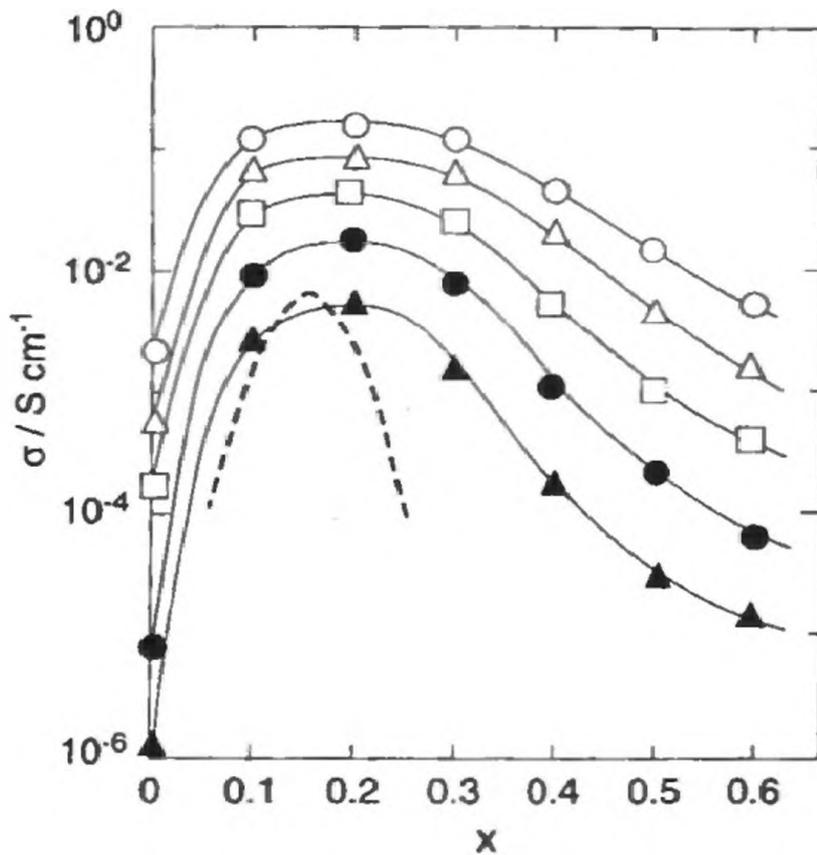


Рис. 24.17. Температурная зависимость проводимости  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$ . Температура на графиках сверху вниз равна 900; 800; 700; 600; 500° С; прерывистая линия соответствует  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$

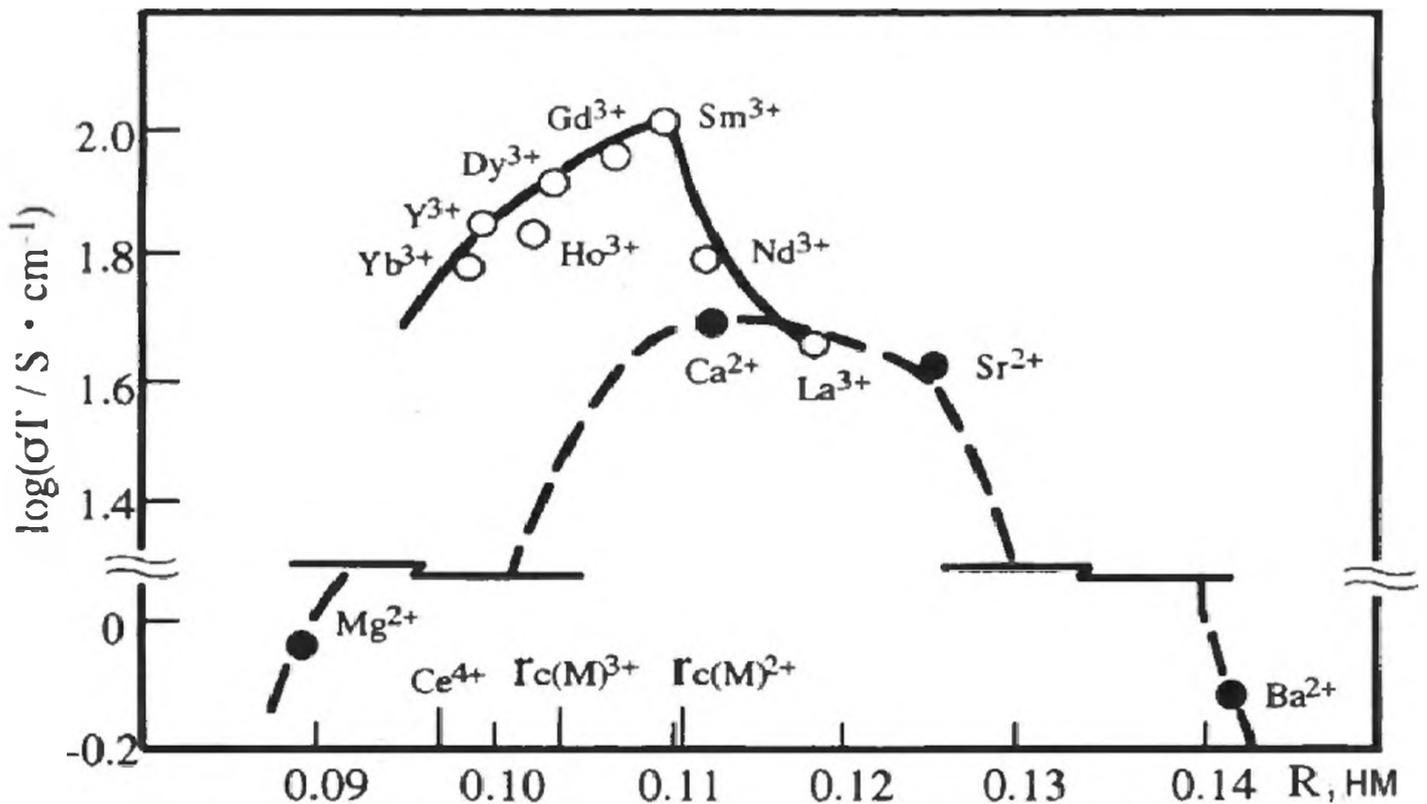
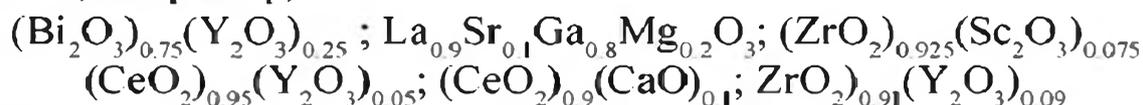


Рис. 24.18. Оксидная проводимость допированного церия при 1073 К в зависимости от ионного радиуса  $R$  легирующей примеси. Отмечены критические радиусы двух- или трёхвалентных катионов

В [27] отмечается, что лантаниды играют важную роль для применения твёрдых электролитов, а также химических сенсоров. Лантаниды используются как присадки или легирующие примеси (т.е. допанты) для получения мобильных ионных вакансий в электролитах. Тем самым они улучшают ионные проводящие характеристики. Кроме того, они используются как основные компоненты электролитов. В обоих случаях лантаниды являются трёхвалентными, и эти ионы могут мигрировать в твёрдом теле. Такая неожиданная особенность является важной в области применения химических сенсоров и особенно для селективного и количественного определения газовых молекул. Вклад лантанидов в твёрдые электролиты быстро возрастает. Изучены разнообразные оксидные ионные проводники с участием лантанидов, например,



В [27] отмечается, что ионные радиусы примесных допантов в допированный церий определяют оксидную проводимость (рис. 24.18). Однако в системе  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  церий будет проявлять смешанную валентность при взаимодействии с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , величина которой зависит от их электронной структуры. Модификация валентности церия за счёт взаимодействия  $\text{Ce}^{4+}\text{-Ln}^{3+}$  внесёт основной вклад в изменение проводимости.

В [28] рассмотрено применение лантанидных ионных полупроводников в электролитах. Авторы предсказывают их потенциально важное применение в разных областях нанотехнологии, например, в топливных ячейках, оптических материалах, батареях, сенсорах, электрохромных материалах, в процессах контроля, защиты окружающей среды и т.д. Эти системы рассматриваются как интерметаллиды, содержащие кислород. Например, ионный проводник, такой как  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , стабилизированный оксидом  $\text{ZrO}_2$ , широко используется как кислородный сенсор для контроля загрязнения окружаю-

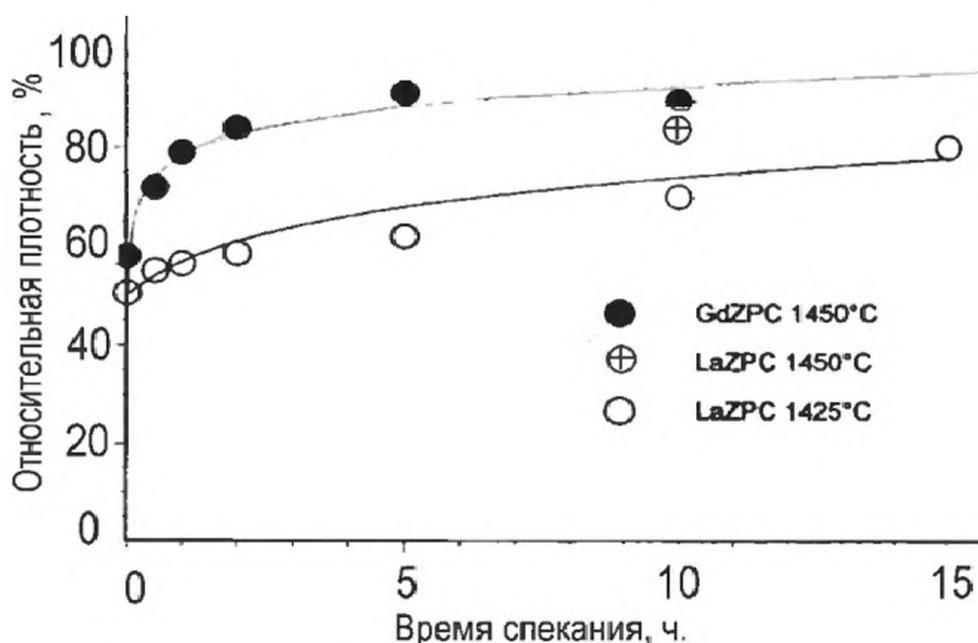


Рис. 24.19. Изменение относительной плотности спекания LZP



Рис. 24.20. Изменение микрограммы контуров наночастиц LZO при спекании в течении 15 час при  $T=1425\text{ }^{\circ}\text{C}$

шей среды автомобильным транспортом. Другое практически важное применение – допирование ионных проводников. Например,  $\text{SrCeO}_3$ -недопированный полупроводник характеризуется низкой электронной проводимостью, а полупроводники, допированные Nd, Yb, Gd, повышают ионную проводимость за счёт образования кислородных вакансий в подрешётке.

Большое внимание уделяется конструированию литиевых батарей и их перезарядке [29]. Они рассматриваются как будущие батареи с высоким напряжением, более высокой плотностью энергии и большим сроком службы. Как электролиты для этих батарей обычно используются неводные

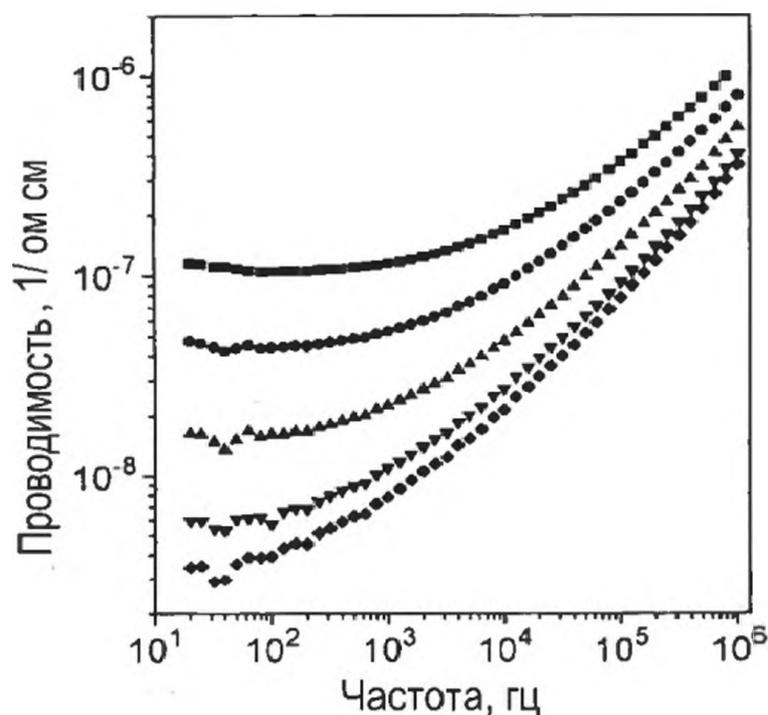


Рис. 24.21. Зависимость проводимости  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{La}(\text{CeO})_2$  от частоты при температуре  $T = 262, 275, 286, 296\text{ K}$  (увеличение  $T$  снизу вверх)

растворы и полимеры, но они не удовлетворяют условиям компактности и стабильности при высоких температурах. Всё это требует развития новых подходов к литиевым системам для батарей.

Японские учёные предложили использовать  $\text{Li}_{3-2x}(\text{Sc}_{1-x})(\text{PO}_4)_3$  и утверждают, что получили суперионный полупроводник для литиевых батарей. При комнатной температуре проводимость увеличивается на два порядка величины, что, по мнению авторов [29], исключительно многообещающее открытие в области суперионных полупроводников.

В [30] было изучено спекание и температурное поведение композитов на основе  $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  (LZP) (рис. 24.19). Установлено, что композитные материалы на основе  $\text{LnPO}_4$  не являются простой смесью индивидуальных фаз. Тепловое расширение каждой составляющей было определено как  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{GdPO}_4$ , т.е. соответственно с взаимодействием лантанидов и фосфорных анионов. Установлено, что при условиях спекания - температура, время спекания и аддитивность - микроструктура материалов и тепловое расширение LZP,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  контролируют тепловое расширение керамики (рис. 24.20).

Изучена ионная проводимость в  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{La}(\text{CeO}_4)_2$  (рис. 24.21). Установлено, что в композите  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CeO}_4)_2$  осуществляется наивысшая проводимость  $10^{-5}$  Ом см и низшая энергия активации  $0.58 \text{ эВ}$ .

Изучена проводимость лантанидных ( $\text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) тонкоплёночных полимерных твёрдых электролитов. Основная технологическая задача - их применение в электрохимических компьютерных приборах. Большое внимание уделяется стеклам на основе лантанидных ионов, которые находят применение в мощных лазерах. Однако систематических исследований, в которых бы использовались все ионы лантанидов в стёклах, весьма мало,

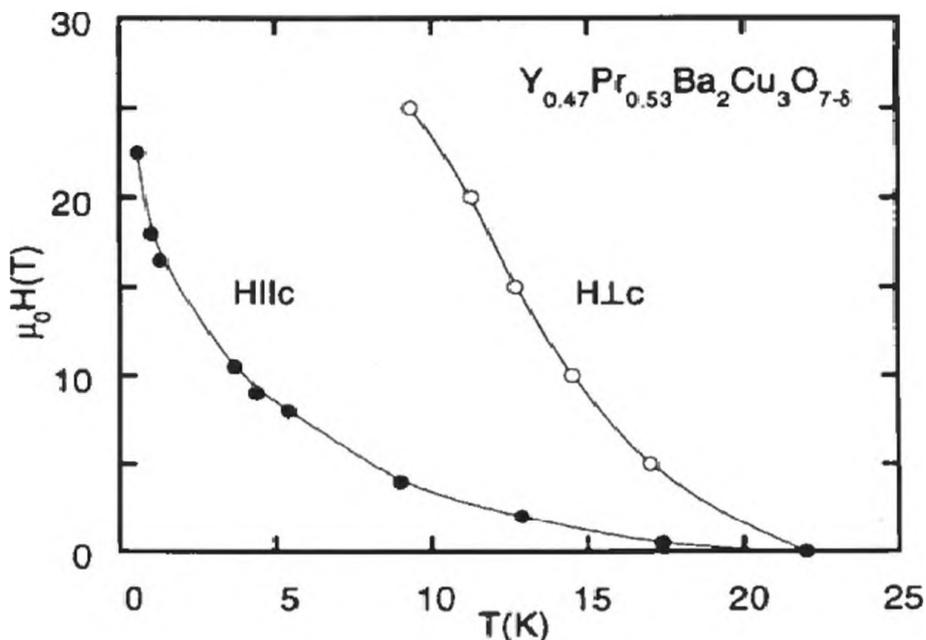


Рис. 24.22. Зависимость сопротивления  $\text{Y}_{0.47}\text{Pr}_{0.53}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при критических значениях магнитного поля от температуры

как отмечается в [25]. Они ограничиваются, в основном, лантанидами  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). В этой работе была изучена температура стеклования  $T_g$  в  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ .

$T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ): La (510); Ce(515); Pr(525); Nd(530); Sm(533); Eu(535); Tb(540); Gd(545); Dy(550); Ho(555); Er(570); Yb(578); Tm(580); Lu(595).

Лантанидные и актинидные компоненты вносят существенный вклад в свойства сверхпроводников. Были синтезированы сверхпроводники, принадлежащие к трём классам: высокотемпературные, включающие интерметаллические и слоистые купраты; сверхпроводники, содержащие локализованные магнитные моменты; фермионные сверхпроводники. Тогда как s, p, d-электроны ионов лантанидов и актинидов включаются в сверхпроводимость при высоких температурах, локализованные 4f и 5f-электроны ответственны исключительно за сверхпроводимость, магнетизм и тяжёлофермионную сверхпроводимость (рис. 24.22, 24.23).

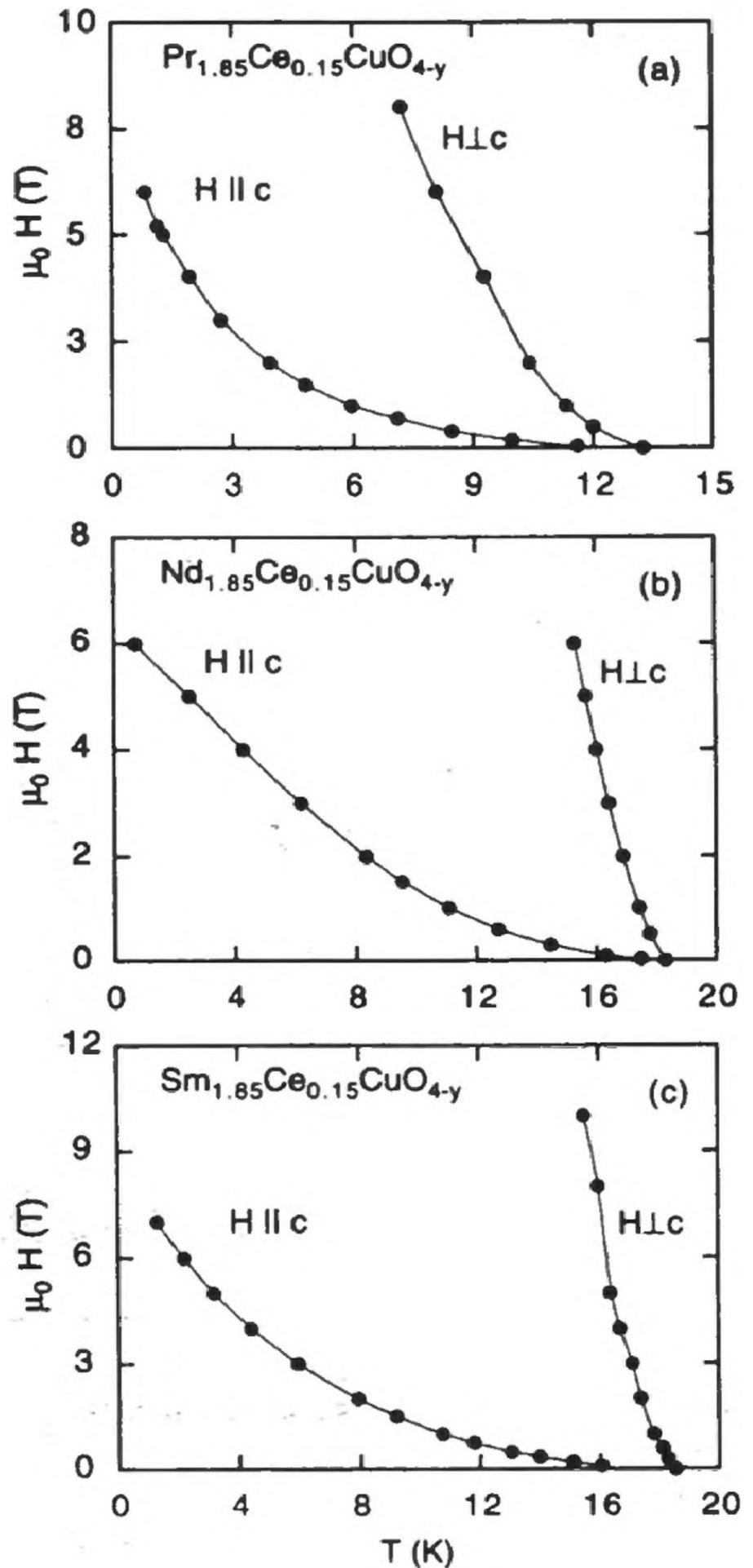


Рис. 24.23. Зависимость сопротивления при критическом поле  $H$  от температуры в  $\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$

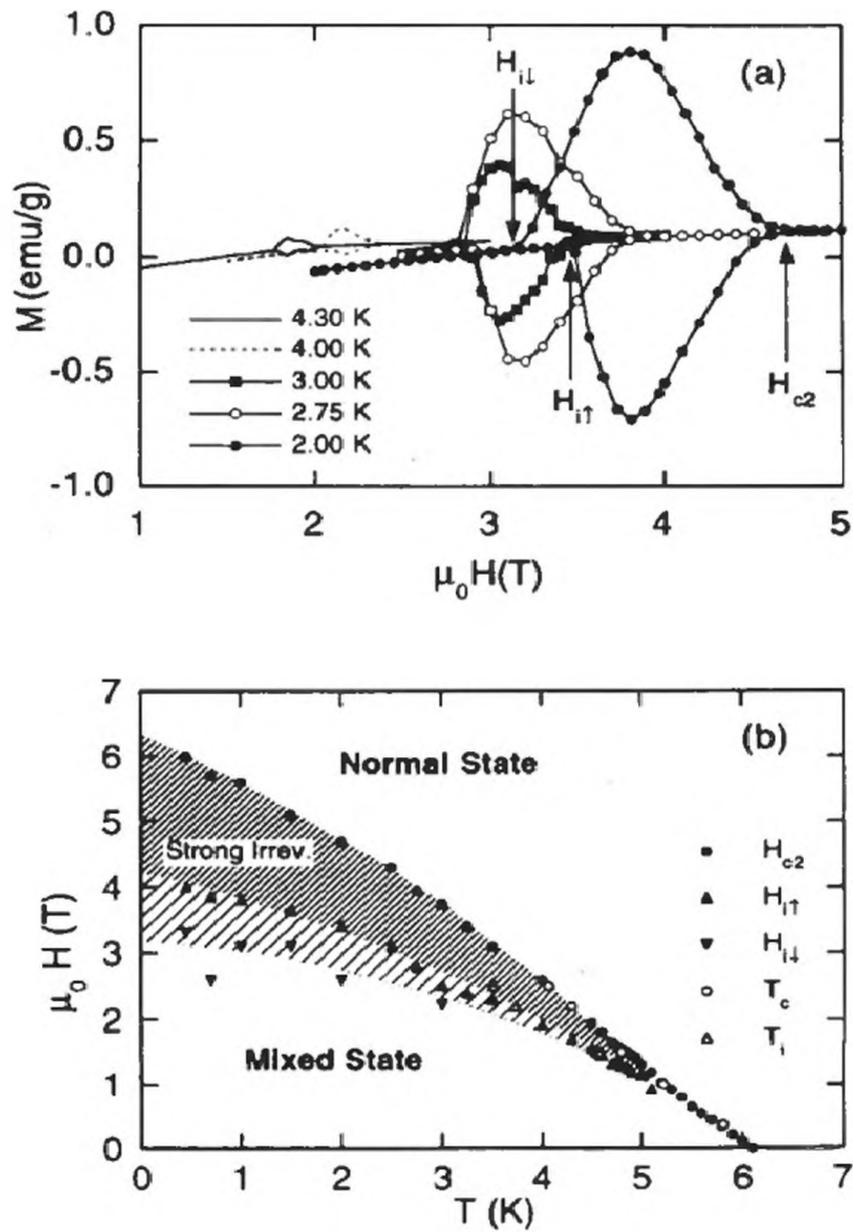
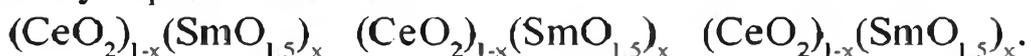


Рис. 24.24. Гистерезис и зависимость магнитных свойств  $CeRu_2$  от температуры

Отметим, прежде всего, интерметаллиды:  $Nb_3Ge$ ,  $T_c \approx 23$  K;  $YPd_2B_3C_{0.3}$ ,  $YPd_2B_2C$ ,  $T_c \approx 21$  K;  $ThPd_3B_3C$ ,  $T_c \approx 21$  K;  $LaMo_6Se_8$ ,  $T_c \approx 11$  K;  $LaMo_6S_8$ ,  $T_c \approx 11$  K;  $PbMo_6Se_8$ ,  $T_c \approx 15$  K; слоистые купраты:  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ,  $T_c \approx 30$  K;  $La_{2-x}M_xCuO_4$ ,  $M = Sr, Ca, Na$ ,  $T_c \approx 40$  (Sr),  $T_c \approx 17$  K (Ca),  $T_c \approx 20$  (Na). Сверхпроводимость обнаружена не только в соединениях La, но и в соединениях Y и для всей серии лантанидов, исключая Ce, Tb, Pr.

Синтезированы сверхпроводники  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ,  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ . В особый класс выделяют сверхпроводники с локализованными магнитными моментами:  $La_{1-x}Ce_xAl_2$ ;  $(La_{1-y}Th_{1-x}Ce_x)$ ;  $NMo_6S_8$ ;  $ErRh_4B_4$ ;  $LnMo_6S_8$ ;  $LnMo_6Se_8$ ;  $LnRhB_4$ . Синтезирован класс тяжёлофермионных сверхпроводников, включающих соединения церия и урана:  $CeCu_2Si_2$ ,  $UPt_3$ ,  $URu_2Si_2$ ,  $UNi_2Al_3$ ,  $UPd_2Al_3$ . В подобных соединениях осуществляется необычный тип анизотропной упорядоченности:



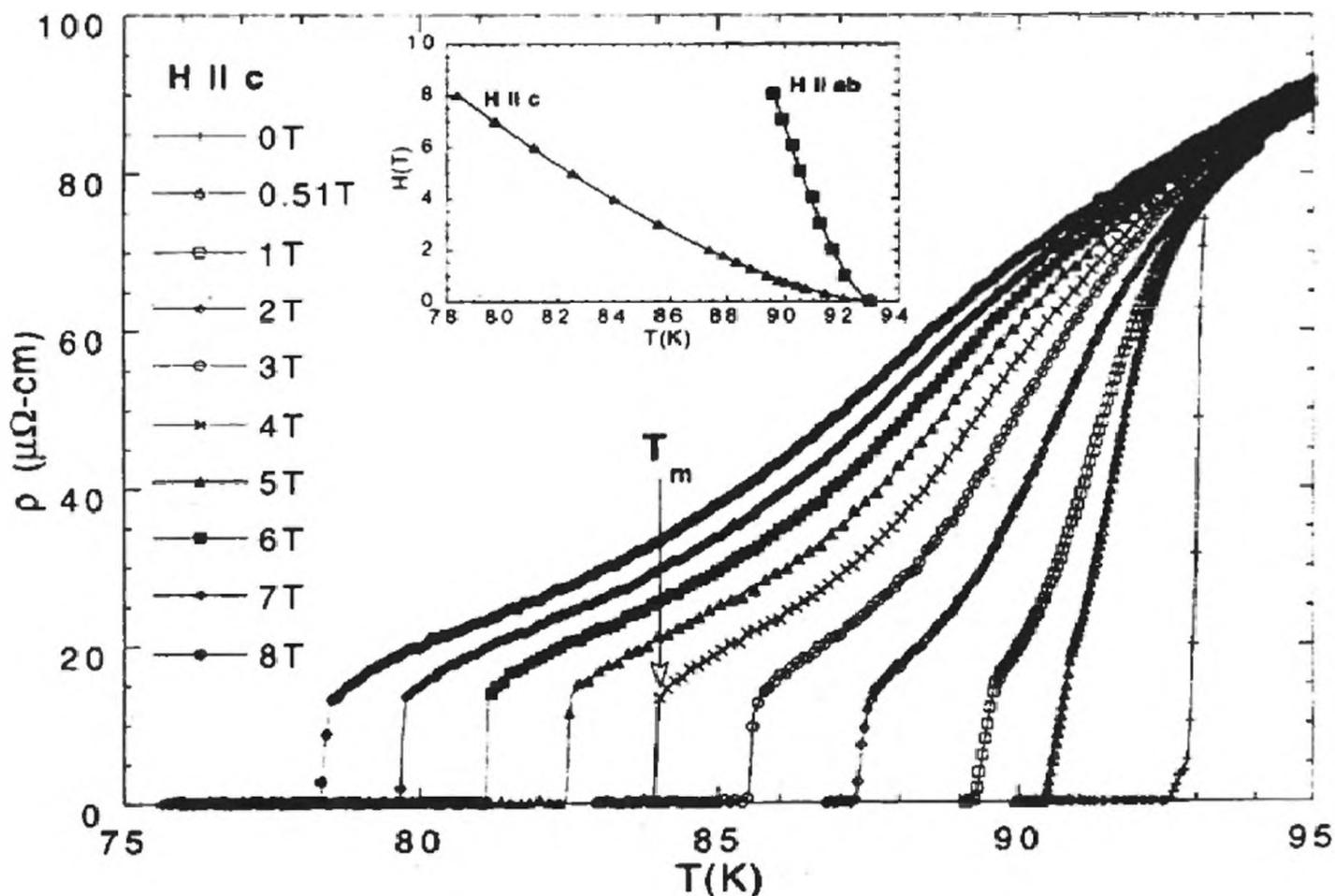


Рис. 24.25. Температурная зависимость сопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в состоянии вихря

Изучен так называемый “пиковый эффект” в плотности критического тока  $\text{CeRu}_2$  в кубической структуре  $\text{MgCu}_2$  при температуре Кюри 6.1 К. Это наивысшая температура среди интерметаллидов церия. Были изучены магнетизация и электрическое сопротивление поликристаллического  $\text{CeRu}_2$  как функция магнитного поля (рис. 24.24).

Изучено влияние катионов  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  в  $\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  на свойства сверхпроводников. В частности, наблюдаются слабые сдвиги в зависимости от критического поля, которые увеличиваются от Pr к Sm.

Бинарное соединение  $\text{CeRu}_2$  с кубической структурой  $\text{MgCu}_2$  (C15) имеет высокую для интерметаллидов температуру сверхпроводимости 6.1°К, в связи с чем его свойства  $\text{CeRu}_2$  тщательно исследовались. В частности изучался так называемый “пиковый” эффект в  $\text{CeRu}_2$  – максимум в критической плотности тока. Примеры кривых намагничивания  $M(H)$  измерены для  $\text{CeRu}_2$  при разных температурах (а). Наблюдаемые необратимые аномалии и гистерезис хорошо видны на рис. 24.24. Характеристические области указаны для измеренных кривых при  $T = 2$  К (б). Фазовая диаграмма  $H$ - $T$  построена на измерениях, как и в (а). Изучено электрическое сопротивление  $R(H, T, J)$  образцов  $\text{CeRu}_2$  как функция магнитного поля  $H$ , температуры  $T$  и плотности тока  $J$ . Величины  $T_1$  и  $T_c(H)$  использовались из измерений  $M(T)$  при фиксированном  $H$ .

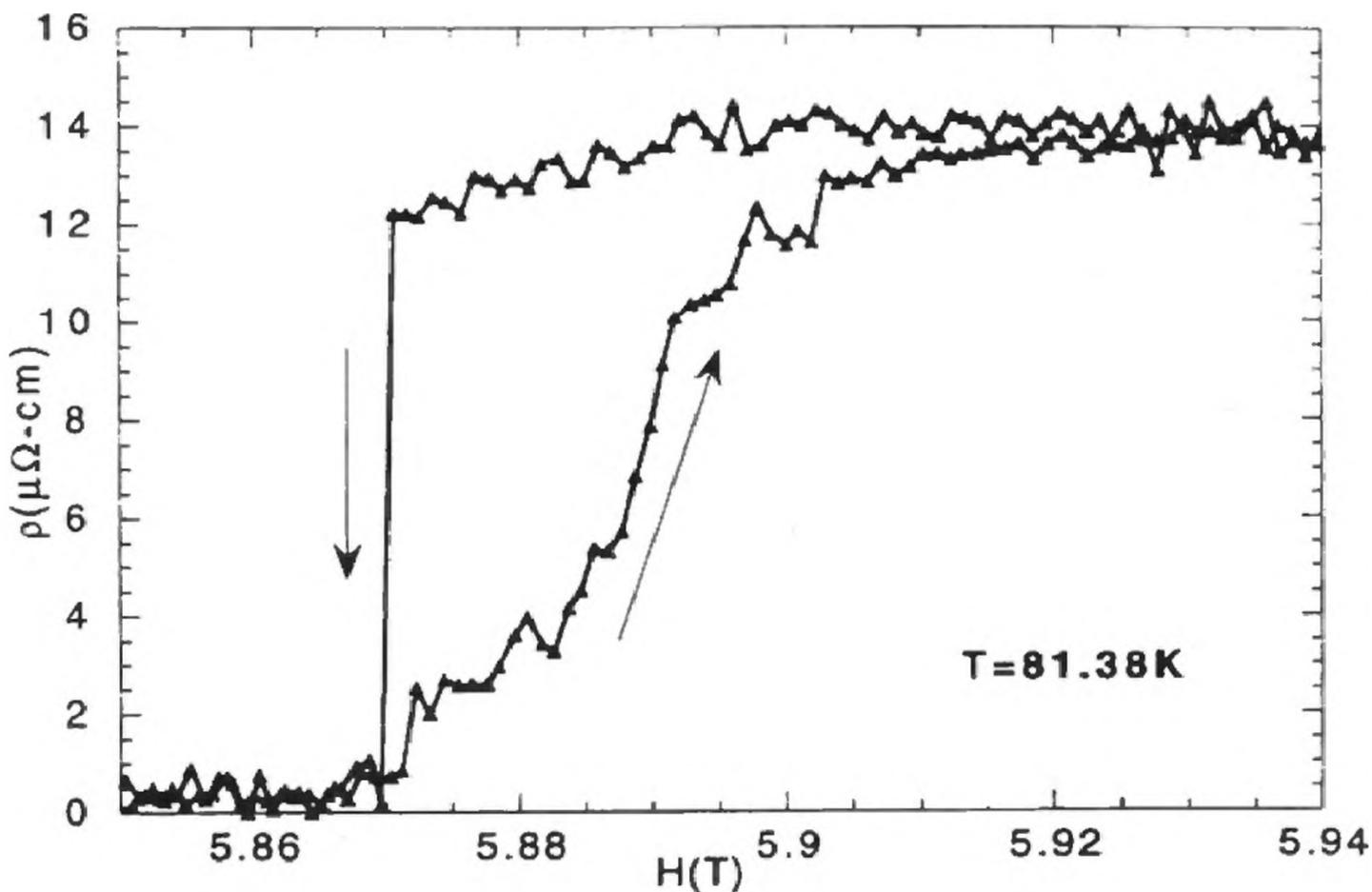


Рис. 24.26. Зависимость сопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при фазовом плавлении, показывающая петлю гистерезиса

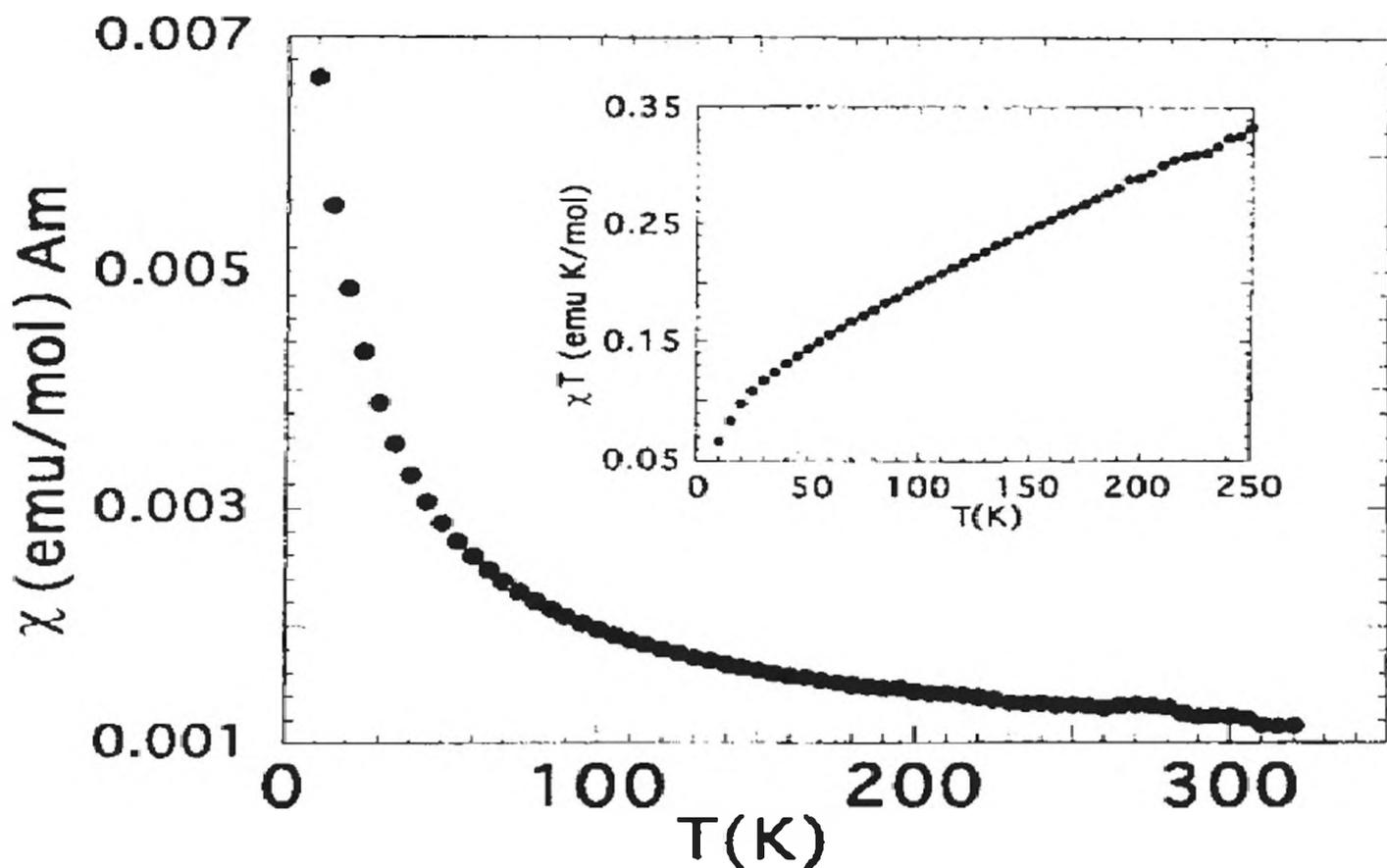


Рис. 24.27. Магнитная восприимчивость  $\text{Pb}_7\text{Sr}_2\text{LnCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Am}$ .

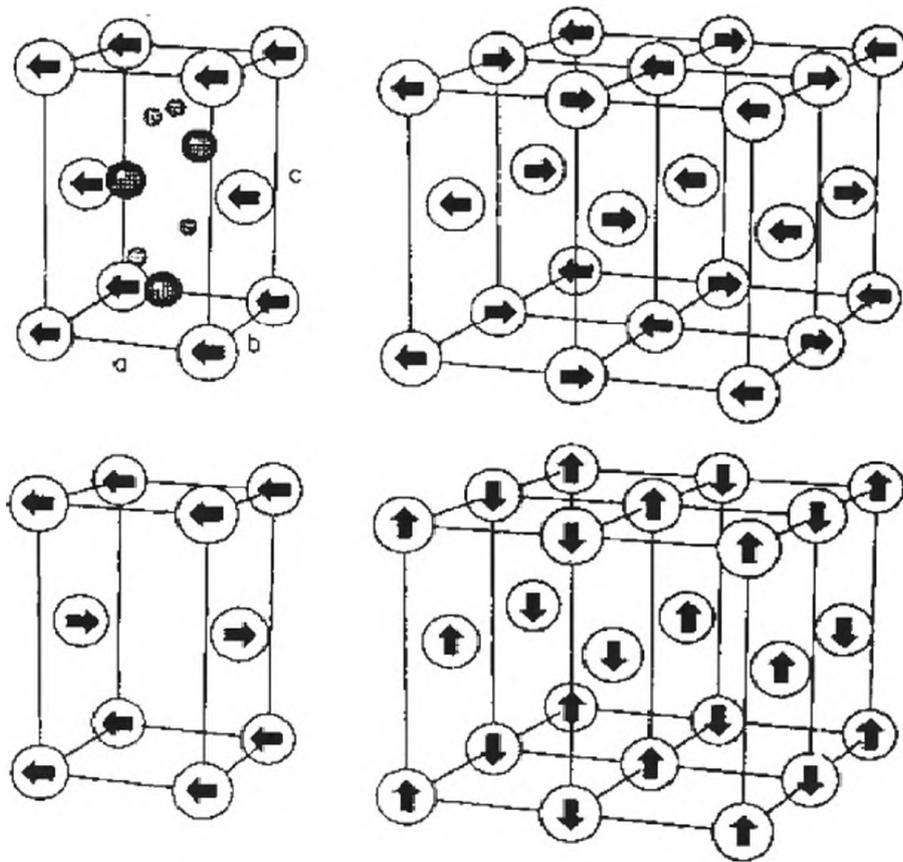


Рис. 24.28. Магнитная структура лантанидов в  $\text{LnCoC}_2$  и  $\text{LnNiC}_2$

Установлено динамическое и термодинамическое доказательство первого порядка вихревого плавления в кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (рис. 24.25). Когда достаточно большое магнитное поле проникает в сверхпроводники в виде квантованных волокон магнитного потока, появляется циркулирующий ток сверхпроводимости, окружающий каждое волокно. При высокой температуре сверхпроводников эти сверхпроводящие волокна проявляют удивительно богатый спектр равновесных фаз.

Отмечается, что петля гистерезиса весьма асимметрична вследствие уменьшения размера капли вплоть до нуля в твёрдом теле и более постепенном увеличении в жидком состоянии с увеличением магнитного поля (рис. 24.26).

Изучены магнитные свойства и валентность в серии сверхпроводников, включая и америций (рис. 24.27). Установлено, что если  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ , то эти сверхпроводники - аналоги сверхпроводников  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$  при  $x=0.5$ . Лантаниды в них трёхвалентны. Но если  $\text{Ln} = \text{Ce}$  и  $\text{Am} = \text{Am}$ , система не является сверхпроводником. Сделан вывод, что Ce и Am четырёхвалентны и поэтому образцы не проявляют сверхпроводящих свойств. Интерпретация состоит в том, что большой положительный заряд Ce и Am компенсируется восстановлением ионов меди.

Были синтезированы 14 соединений  $\text{LnCoC}_2$  и  $\text{LnNiC}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  [35], выполнены низкотемпературные исследования магнитных свойств методом нейтронной дифракции (табл. 24.17, рис. 24.24). Во

Таблица 24.17. Основные магнитные структуры  $\text{LnCoC}_2$  и  $\text{LnNiC}_2$  и их магнитные моменты [35]

$\mu_B$	Pr	Nd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$\text{LnCo}_2$	0	2	8	6	6.2	9	6
$\text{LnNi}_2$	0	2.9	7	8	6.2	8.5	3

всех соединениях за исключением Pr наблюдается магнитный порядок при низких температурах.  $\text{LnCoC}_2$  становится ферромагнетиком,  $\text{LnNiC}_2$  - антиферромагнетик с разными спиновыми конфигурациями. Ферромагнитная единичная ячейка структуры  $\text{LnCoC}_2$  осуществляется с лантанидами Tb, Dy, Ho, Er, Tm, кристаллическая структура орторомбическая (большие кружки - лантаниды). Антиферромагнитные единичные ячейки в  $\text{ErLnNiC}_2$  и  $\text{TmLnNiC}_2$  (внизу слева) характеризуются как коллинеарные структурные компоненты несоизмеримого  $\text{DyNiC}_2$  и  $\text{HoNiC}_2$  (наверху справа) и наконец,  $\text{TbNiC}_2$  (внизу справа).

Изучалось кислородное контролирование процесса роста расплава сверхпроводников  $\text{MLnBaCuO}$ , M – катион, от давления  $\text{PO}_2$ . Установлено, что давление контролирует как температуру Кюри  $T_c$ , так и специфику, и характер сверхпроводящего перехода, как это видно на примере  $\text{NdBCO}$  (рис. 24.29). На рис. 24.29 (а и б) чётко видна слабая сверхпроводимость и широкий сверхпроводящий переход. После процесса плавления в жидком

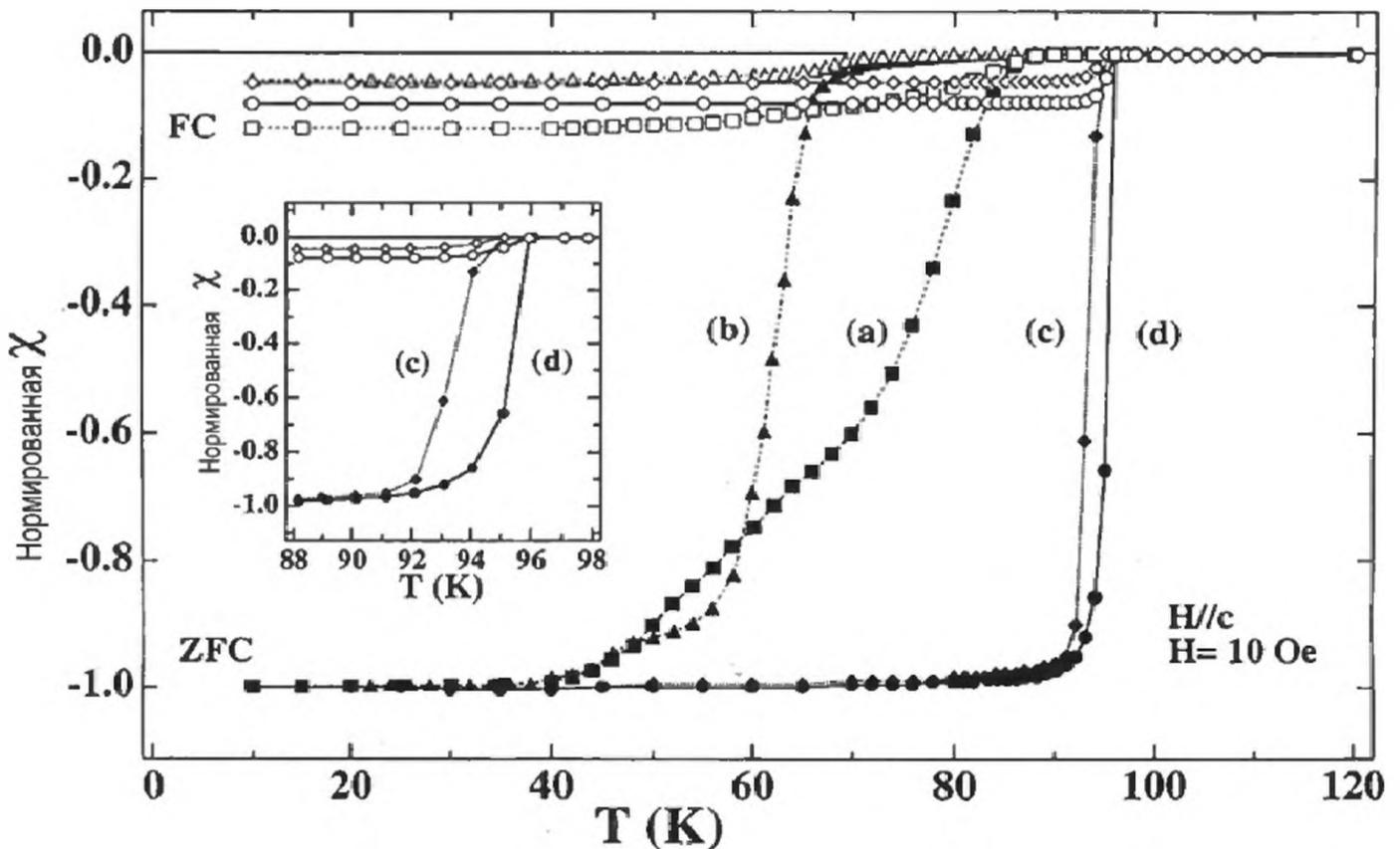


Рис. 24.29. Сверхпроводящие расплавы и перспективы их применения



*Рис. 24.30. Электромагнитная левитация при использовании силы отталкивания в процессах плавление→порошок→ плавление→расширение объемного YBCO и магнита Fe-Nd-B (слева). Справа земной глобус, который находится во взвешенном состоянии под контейнером, содержащим большой выращенный образец YBCO в жидком азоте*

смешанном газе 1% O<sub>2</sub> в аргоне (PO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> атм) и последующего кислородного отжига появляется высокотемпературная фаза с резким переходом (рис. 24.29с). Сверхпроводник в расплавленном состоянии и при кислородной атмосфере 0,1% O<sub>2</sub> в аргоне (PO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> атм) показывает беспрецедентно высокую T<sub>c</sub>=96 К (рис. 24.29d).

### *Применение в нанотехнологии*

Рассмотренный класс соединений является исключительно перспективным в нанофизике и нанохимии как:

- сверхпроводники и полупроводники;
- электромагнетики;
- магнитные системы;
- как системы с большой силой левитации;
- в наноприборах;
- во вращательных микроустройствах, использующих процесс левитации;
- как маховики;

- в качестве магнитного экранирования;
- как сверхпроводящие постоянные магниты;
- сверхпроводящие наноразмерные проволоки, плёнки, наночастицы.

## Литература

1. *Landell A., Paltyzona A.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gshneidner, L. Eyring. North Holland Publ., 1979. Ch. 13. P. 1.
2. *Нонова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинилов. М: Наука, 1990.
3. *Нонова Г.В., Спицын В.И.* Эффективные заряды в соединениях актинилов М: Наука, 1989.
4. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Мир материалов и технологий. М: Техносфера, 2005.
5. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию. М: Бином, Лаборатория знаний, 2005.
6. *Novotny L., Hecht B.* Principles of Nano-Optics. New York: Cambridge University Press, 2006.
7. Handbook of the Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications / Eds. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. Chichester, UK: Wiley, 2003. V. 3.
8. *Person S., Deutsch B., Mitra A., Novotny L.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 257.
9. *Shi J., Sun Ch., Starr M. B., Wang X.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 624.
10. Proc. 21st Rare Earth Research Conf. / Eds. L.R. Morss, L.E. DeLong, M.F. Reid, H.W. Silber. Duluth, Minnesota, 1996.
11. *Binnemans K., Verboven D., Gorller-Walrand C., Lucas J., Duhamel-Henry N., Adam J.L.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 321.
12. *Binnemans K., Gorller-Walrand C. et al.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 326.
13. *Loong C. K., Liu G. K., Ozava M., Suzuki S.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 352.
14. *Ozava M., Kimura M., Isogai A.* // J. Alloys Compd. 1993. V. 193. P. 73.
15. *Ozava M., Susuki S., Loong C. K.* // J. Mat. Sci. Lett. 1995. V. 14. P. 796.
16. *Loong C.K., Richardson J. W., Ozava M.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 356.
17. *Yoo S.I., Fujimoto H., Sakai N., Murakami M.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 439.
18. *Yoo S.I., Sakai N., Higuchi T., Murakami M.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1995. V. 5. P. 1568.
19. *Kramer M.J., Yoo S. I., McCallum R.W., Yelon W. B., Xie H. et al.* // Physica C. 1994. V. 210. P. 145.
20. *Lunn J. W.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 552.
21. *Tang J.K., Zhao W., O Connor C.J. et al.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 482.

22. *Ferguson M.J., Hushagen R.W., Mar A. // J. Alloys Compd. 1997. V. 249. P. 191.*
23. *Su M.Z., Liu S.F., Qian X.L., Lin J.H. // J. Alloys Compd. 1997. V. 249. P. 237.*
24. *Lin J.H., Liu S.F., Cheng Q.M., Qian X.L., Yang L.U., Su M.Z. // J. Alloys Compd. 1997. V. 249. P. 229.*
25. *Zhao X., Liu X., Lin F., Liu W., Su W. // J. Alloys Compd. 1997. V. 249. P. 247.*
26. *Koichi E. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 486.*
27. *Imanaka N., Adachi G. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 492.*
28. *Kumar R.V. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 501.*
29. *Sato M., Suzuki T., Uematsu K., Toda K., Ye Z.G. et al. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 510.*
30. *Heintz J.M., Rabardel L., Al Qaraoui M., Alami Talbi M., Brochu R., Le Flem G. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 515.*
31. *Melnikov P., Leon C., Santamaria J., Sanchez-Quezada F. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 520.*
32. *Morita M., Ishikawa M., Matsuda Y. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 524.*
33. *Kanno H., Akama Y. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 528.*
34. *Antonio M. R., Soderholm L. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 541.*
35. *Schafer W., Kockelmann W., Will G., Yakinthos J.K., Kotsanidis P.A. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 565.*
36. *Maple M. B., Andrade M., Herrmann J., Dickey R. P., Dilley N.R., Han S. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 585.*
37. *Crabtree G.W., Welp U., Kwok W.K., Fendrich J. A., Veal B.W. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 609.*
38. *Soderholm S., Skanthakumar S., Staub U., Antonio M. R., Williams C. W. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 623*
39. *Schafer W., Kockelmann W., Will G., Yakinthos J. K., Kotsanidis P.A. // J. Alloys Compd. 1997. V. 250. P. 565.*

# ГЛАВА 25. НАНОХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛУПРОВОДНИК-НАНОЧАСТИЦА-ДОНОР: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ БУДУЩЕГО

## 25.1. Введение

### 25.1.1. Цель и задачи

Идея аккумулирования солнечной энергии – старая проблема. Мировое производство энергии опирается на источники энергии (нефть, уголь, газ), в которых запасена солнечная энергия, а также на использовании воды для гидроэлектростанций. Ещё в ранней литературе [1] отмечалось, что истощение природных источников энергии неизбежно и попытки найти химический способ аккумулирования солнечной энергии с высоким коэффициентом полезного действия (кпд) на основе фотохимии представляют интерес. В фотохимических реакциях вся необходимая для превращения энергия подводится в виде видимого или ультрафиолетового излучения.

В современной литературе снова акцентируется внимание на том, что скоро нефть и газ потеряют значение. Дебатируется проблема их замены новыми источниками энергии на основе композитов – наноструктурных архитектур для преобразования солнечной энергии. Как альтернатива нефти и газу предлагаются нанокompозиты (НК): электрохимическая ячейка в растворителе как донор электронов (D); полупроводниковая нанопленка (НП) – акцептор электронов (A); наночастица (НЧ) – генератор плазменных электронов. Схема работы НК основана на механизме: НЧ под действием света генерирует электроны на основе плазменного резонанса  $\lambda_{pl}$  и стимулирует реакцию  $A^- \rightarrow e + D^+ \rightarrow A + D$ . Задача этой главы – анализ возможности практической реализации новых источников энергии на основе нанокompозитов с высоким кпд. В связи с этим отмечаются достигнутые успехи в области нанохимии и нанотехнологии, анализируются нерешенные проблемы в области электронной структуры и свойств НК и их компонент, обосновываются причины низкого кпд этих систем.

### 25.1.2. Достигнутые результаты в нанотехнологии

Развитие нанохимии началось с середины XIX века с коллоидных НЧ золота; в середине прошлого века изучались тонкие металлические НП бла-

городных металлов; в конце прошлого и начале нашего века исследовались свойства НЧ, НП, нанопроволок (НПр), НК и перспективы их использования в нанотехнологии. Развитие нанотехнологии расширило границы фундаментальных и прикладных исследований в области науки о наноматериалах (НМ). Изучались металлические и островные пленки, аэрозоли, гидрозолы, гели разных металлов  $M = Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Sn, Zn, Pb, Fe, Al, Rh, Ir, Hg, As, V, In, Ga$  [2-18]. Свойства НМ зависят от их размера и формы (сферические НЧ, НПр, тонкие металлические пленки), расстояний между атомами, заряда остова, органической защитной оболочки [19-30]. Электронная структура и свойства НЧ, обусловленные промежуточным размером между атомами и объемным металлом, изучаются в соответствии с принципами квантовой механики и квантовой химии. Металлические наночастицы обладают уникальными электрохимическими, электронными, оптическими свойствами. Плазменное поглощение НЧ благородных металлов находит широкое практическое применение в электрохимических, микроэлектронных, оптических, магнитных приборах и сенсорах, нелинейной оптике, селективных катализаторах нового типа, солнечных батареях.

Существование поверхностных зонных плазмонов  $\lambda_{pl}$  в металлических и коллоидных НЧ благородных металлов диаметром 2-10 нм было предсказано более 100 лет назад [2]. Ми [3] дал количественное описание  $\lambda_{pl}$  для НЧ на основе решения уравнений Максвелла с определенными граничными условиями. Плазменный резонанс описан как когерентная электронная делокализация и коллективная дипольная осцилляция свободных электронов в зоне проводимости, занимающих энергетические состояния прямо над уровнем Ферми. Наночастицы золота представляют особый интерес, поскольку они стабильны при атмосферных условиях, почему и стали изучаться еще в ранней литературе [2, 3]. Наночастицы золота, серебра и меди имеют широкую цветовую гамму в видимой области спектра, основанную на плазменном резонансе, обусловленном коллективными осцилляциями электронов на поверхности частиц. Резонансные длины волн НЧ зависят от размера, формы, расстояний между атомами или ионами, а также от защитной оболочки [4-26]. “Манипулировать и управлять плазмонами между близко расположенными наночастицами – главная задача в области плазмоники”, – отмечается в [26]. Изучение электрохимических свойств НМ, таких как НЧ, НП, НПр, наноэлектроды, нанопоры от 1 до 1000 нм, электрохимические наноиндикаторы, и оптических явлений при электрохимических процессах, прежде всего электрохромизма – сдвига спектральных полос поглощения в НЧ под действием электрического поля, – сближает три направления – электрохимию, экспериментальную и квантовую нанохимию. Изучению и практическому использованию нанохимических полупроводников придается особая значимость. В [7] отмечается перспективная роль коллоидной химии, которая “важна для нанохимии, особенно металлические и полупроводниковые коллоиды  $Ag, Pd, Hg, Cu, Pt, Sn, Cd$ ”.

Возрастающие энергетические требования ставят перед наукой проблему использования наночастиц в качестве строительных блоков при моделировании аккумуляторов световой энергии. На конференции “*Наноструктурные архитектуры для переработки солнечной энергии*”, проходившей в США под лозунгом – “*конец теряющим ценность нефти и газу*” [15], обсуждались основные направления в области практического использования НМ. Сделан вывод, что “1-е поколение фотогальванических наноструктур – на монокристаллическом Si – обходится дорого, эффективность 15%; 2-е поколение – полупроводниковые НП  $\text{CuInGaSe}_2$  – дешевле, но их эффективность низкая”; 3-е поколение на основе НК полупроводник@НЧ экономично и перспективно [16, 17].

Плазменное возбуждение НЧ и электронный перенос  $\text{НЧ} \rightarrow \text{полупроводник}$  изучались для широкого класса полупроводниковых НЧ и НП, а также магнитных НМ [27-60]:

$\text{Ni/TiO}_2$ ;  $\text{Pt/TiO}_2$ ;  $\text{Ir/TiO}_2$ ;  $\text{Sb/TiO}_2$ ;  $\text{CdS/TiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ;  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ;  $\text{SrTiO}_3$ ;  $\text{ZnO/Cu}$ ,  $\text{ZnO/Ag}$ ,  $\text{ZnO/Au}$ ;  $\text{AgI/AgS}$ ;  $\text{CdS/AgI}$ ;  $\text{CdS/CdSe}_{1-x}$ ;  $\text{CdS/CdTe}_{1-x}$ ;  $\text{ZnS/CdSe}$ ;  $\text{ZnSe/CdSe}$ ;  $\text{CdS/PbS}$ ;  $\text{CdS/ZnS}$ ;  $\text{CdS/HgS}$ ;  $\text{Cd}_3\text{P}_2/\text{ZnO}$ ;  $\text{ZnO/ZnS}$ ;  $\text{ZnO/ZnSe}$ ;  $\text{ZnO/Pt}$ ;  $\text{Sb/Cr}$ ;  $\text{ZnO/Au}$ ;  $\text{ZnO/Pt}$ ;  $\text{НМ-MnZn-FeO@Au}$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au@Pt}$ ;  $\text{Pt@Au}$ ;  $\text{AuAg}$ ;  $\text{AuPt}$ ;  $\text{PtVFe}$ ;  $\text{PtNiFe}$ ;  $\text{Au}_x\text{Ag}_{100-x}$ .

В этих работах ставилась задача улучшения электронного переноса  $\text{НЧ} \rightarrow \text{полупроводник}$  без деградации НЧ, т.е. без коррозии, т.к. НЧ реакционноспособны и легко окисляются с поверхности. Обычно в качестве защитной оболочки используются N-, S-, P-содержащие соединения и полимеры. Другой способ стабилизации НЧ – их синтез в нанопленках. Полупроводниковые НП анатаза  $\text{TiO}_2$  в качестве подложки широко используются для синтеза НЧ благородных металлов  $\text{M-TiO}_2$ ,  $\text{M} = \text{Pd, Pt, Au, Ag, Cu}$  [61-67]. Пленки  $\text{TiO}_2$  обладают уникальными оптоэлектронными и фотохимическими свойствами – высоким индексом преломления, большой диэлектрической постоянной, отличной прозрачностью в видимой и ближней ИК областях.

### 25.1.3. Возникающие проблемы и пути их решения

Более полувека назад квантовая химия начиналась с одноэлектронных моделей – метод Хюккеля объяснял многие свойства соединений. Подобная ситуация сложилась и в квантовой нанохимии сегодня – изучение свойств НЧ как щелочных (K, Na), так и благородных (Au, Ag, Pt, Pd и др.) металлов начиналось и продолжается до сих пор в рамках одноэлектронных моделей. Следовательно, одна из основных задач – изучение электронной структуры и свойств НЧ с учетом всех валентных электронов. В этой главе в многоэлектронном приближении рассматриваются электронное строение и свойства наноматериалов: НЧ, НП и НК. Особое внимание уделяется смешанной валентности атомов в наноматериалах.

В [5] детально изучено, как электронная структура атомов в основном и возбужденном состояниях и их взаимодействие влияют на электрохимические свойства НЧ, их потенциалы ионизации и сродство к электрону, температуры плавления, плазменные энергии, проводимость, магнетизм. Однако в новой области – квантовой нанохимии – остаётся много неизученных проблем. Так, во многих работах подчеркивается [12-14], что свойства НМ отличаются от свойств как металлов, так и атомов, но количественный вклад “атомных и металлических” свойств в НМ не изучался.

В этой главе проводится детальный анализ всех компонент НК: изучено проявление атомных, металлических свойств и смешанной валентности в электронной структуре НЧ вдоль 3d-, 4d-, 5d-серий и в группах Ti-Zr-Hf ... Cu-Ag-Au; рассмотрены физико-химические свойства компонент и взаимодействие между ними в нанокompозитах НП(TiO<sub>2</sub>)+НЧ(Au). В литературе отмечается, что влияние растворителя и защитной оболочки на свойства наночастиц изучено недостаточно [15]. Нами проанализированы:

- модификация плазменных свойств НЧ меди, серебра и золота в водном растворе;
- взаимодействие поверхностных атомов НЧ с S-содержащей защитной оболочкой;
- сопоставлены плазменные энергии  $\lambda_{pl}$  в группе Cu-Ag-Au;
- изучена тонкая структура  $\lambda_{pl}$  и предсказан новый эффект – расщепление  $\lambda_{pl}$ ;
- представлена закономерность изменения фотокаталитических свойств примесных ионов d-элементов – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, Re, Os – в НП(TiO<sub>2</sub>);
- рассмотрен механизм плазмон-индуцированного разделения зарядов в фотогальванической ячейке и электрохимическое поведение заряженного остова НЧ(Au).

Структурным свойствам уделяется особое внимание: авторы [18] уверены, что “кластерную структуру можно сохранить до любого размера – и в нанoshкале, если работать в абсолютно чистой среде”. Следующий этап практического использования нанотехнологии базируется именно на структурированных НК – полупроводниках, гибридных органических-неорганических и молекулярных ансамблях. В таких нанокompозитах при фотоиндуцированном плазменном резонансе металла появляются возбужденные электроны. Полупроводниковые нанопленки являются акцепторами электронов, а НЧ благородных металлов Ni, Pd, Pt (d<sup>10</sup>); Cu, Ag, Au (d<sup>10</sup>s<sup>1</sup>) действуют как резервуары для фотогенерированных электронов в акцепторных полупроводниковых НП, таких как TiO<sub>2</sub>. Несомненно, что число возбужденных электронов при фотоиндуцированном плазменном резонансе зависит от энергии возбуждения атомов [5]. Следовательно, взаимодействие между компонентами в НК вносит важный, если не определяющий вклад в его КПД.

Изучаются два типа композитов – спаренные композиты и остов-оболочка. В качестве примера можно привести  $\text{Au-TiO}_2$  и  $\text{Ag@TiO}_2$ .

В [5] было показано, что разница в структурных типах композитов определяется существенной разницей в энергиях возбуждения атомов Ag и Au и их сродстве к электрону. Синтез композитов  $\text{M-TiO}_2$ , таких как  $\text{Au-TiO}_2$  и  $\text{Ag@TiO}_2$ , открывает широкие возможности в нанотехнологии. В [61-67] был открыт новый эффект – многоцветный фотохромизм НЧ серебра, внедренных фотокаталитическим методом в нанопоры пленки  $\text{TiO}_2$ . В [66] изучались анодные фототоки как реакция или отклик на облучение НЧ золота и серебра в пленке  $\text{TiO}_2$ .

В [67] был детально изучен композит  $\text{TiO}_2$ -НЧ(Au)-D и сделан вывод о возможности синтеза дешевого фотогальванического элемента и чувствительного фотокатализатора для видимой области спектра. Были изучены фотоэлектрохимические свойства наночастиц золота в комбинации с разными электронными донорами. Установлено соответствие между спектром плазменного поглощения НЧ(Au), фотопотенциалом и фототоком, полученными без смещения напряжения [34, 67].

Несмотря на значительный прорыв в области изучения НК  $\text{TiO}_2$ -НЧ(Au)-D, авторы [67] признали, что механизм работы нанокompозита не ясен. В связи с этим мы уделяем внимание тем проблемам в области НК, которые еще не изучались, но оказывают влияние на его рабочие характеристики.

Обосновано сомнение относительно реализации высокого КПД наноструктурных источников энергии для решения энергетической проблемы, пока не будет изучено взаимодействие компонент в нанокompозитах и вклад такого взаимодействия в КПД.

## 25.2. Синтез наночастиц и пленок $\text{M-TiO}_2$ , $\text{M} = \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Au}$

В водных и неводных средах наночастицы переходных металлов синтезируются химическими, сонохимическими, радиолитическими и фотохимическими методами [34–48]. В толуоле НЧ Au, Ag, Pt и Ir были синтези-

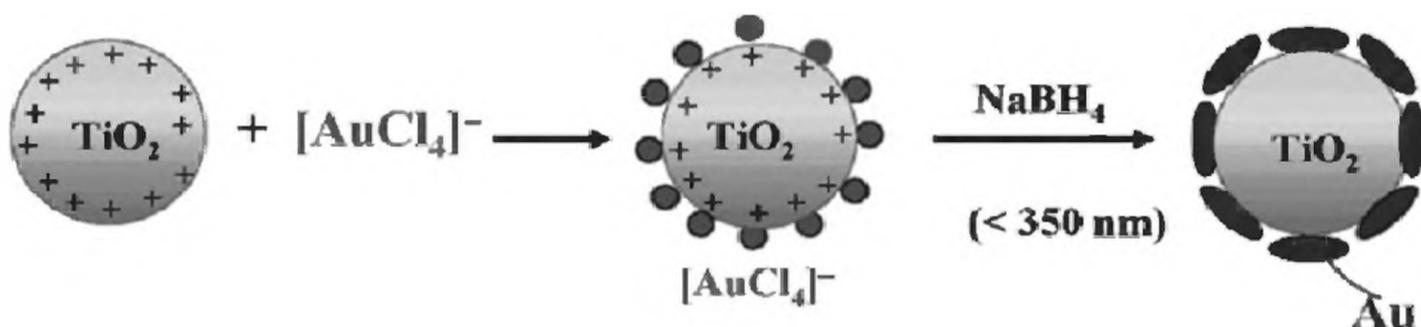


Рис. 25.1. Синтез нанокompозитов  $\text{Au-TiO}_2$  химическим методом восстановления и фотохимическим – воздействием УФ-света

рованы с помощью двухфазных реакций восстановления [49–56]. Соединения благородных металлов (например,  $\text{HAuCl}_4$ ), растворенные в воде, сначала экстрагируются в органическую фазу, содержащую бромид тетраоктиламмония. Путем восстановления с  $\text{NaBH}_4$  получают НЧ с диаметром 5-10 нм. Этот метод приготовления металлических коллоидов в органических растворителях используется для суспензий взвешенных НЧ во многих растворителях [34]. При этом НЧ не агрегируются и не ассемблируются в двух- и трехмерные слои [56].

В алкантиоловых растворах синтезируются НЧ от малого размера  $d=2$  нм и их размер контролируется вплоть до 30 нм [57]. При использовании поверхностно-активных реагентов синтезируются НПр золота [58]. При облучении коллоидов серебра светом 350-700 нм наносферы превращаются в треугольные нанопризмы [59]. Такие структурные модификации не позволяют контролировать свойства НЧ серебра – размер и структуру. В [34] отмечается, что электрофорез и метод Лэнгмюра-Блоджетт [37, 42, 56, 58] полезны для получения ассемблированных нанослоев, имеющих 2D и 3D структуру.

Поверхностные атомы НЧ, особенно золота, имеют высокое сродство к электрону, для нейтрализации которого используются тио- и аминовые группы, которые модифицируют свойства

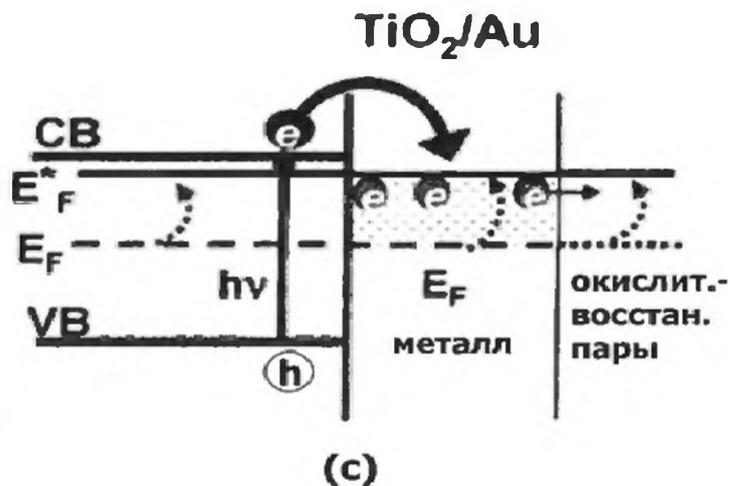
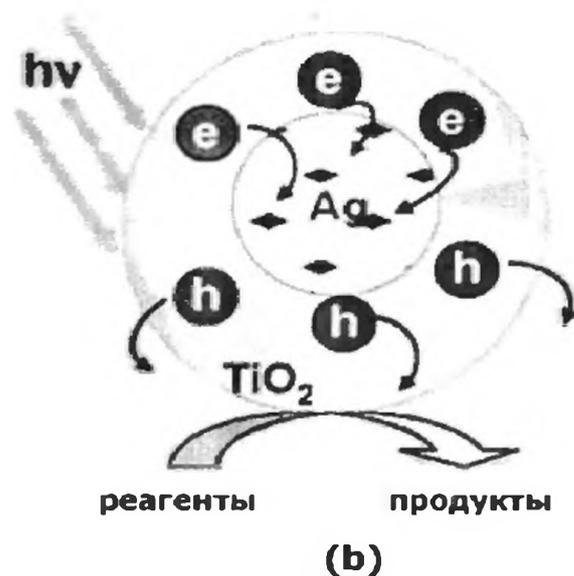
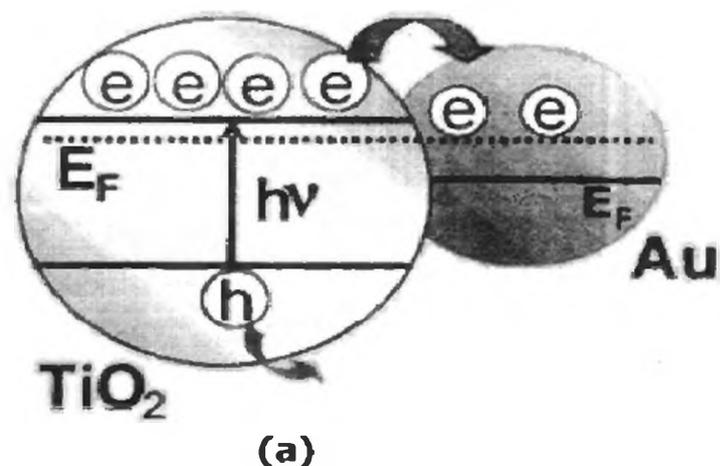


Рис. 25.2. Структуры наноконкомпозитов: спаренный  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (a) и ядро-оболочка  $\text{Ag}@\text{TiO}_2$  (b). Связующая роль благородных металлов как хранилища фотогенерированных электронов. Смещение уровня Ферми в наноконкомпозите  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  (c)

поверхности, приводят к агрегации, сдвигают плазменные полосы в ИК область [60]. Однако отмечается [15, 34], что влияние этих эффектов на свойства НЧ практически не изучалось.

Благородные металлы действуют как резервуары для фотовозбужденных электронов, что способствует граничному межфазному переносу заряда. Химические, электрохимические, фотокаталитические методы используются для приготовления НК  $\text{TiO}_2\text{-Au}$ , т.е.  $\text{TiO}_2$ , покрытого оболочкой золота [15, 54]. Один из таких методов – комбинированный химический, структурный и фотохимический – показан на рис. 25.1.

Этот метод использовался также для осаждения кластеров серебра на стержни анатаза  $\text{Ag-TiO}_2$ . Для синтеза пленочного нанокompозита  $\text{Au-TiO}_2$  НЧ золота внедрялись в поры пленки  $\text{TiO}_2$  [67]. В обоих методах стабильность НК обеспечивается взаимодействием между НП и поверхностными атомами в НЧ. На рис. 25.2 показана связующая роль благородных металлов: они могут выполнять роль хранилища фотогенерированных электронов (рис. 25.2а, б) и в то же время могут участвовать в процессе переноса электронов в полупроводнике. При этом за счёт образования электронов ( $e$ ) и дырок ( $h$ ) в валентной зоне (VB) и зоне проводимости (CB) полупроводника уровень Ферми  $E_F$  в НК  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  изменяется. Рис. 25.2с схематически показывает величину сдвига до и после фотовозбуждения.

### *25.3. Проявление атомных и металлических свойств в наночастицах*

Во многих работах [7-15] отмечается, что наночастицы обладают свойствами, промежуточными между свойствами металлов и атомов. Однако количественные соотношения между проявлением свойств М и АТ в НЧ не изучались. Здесь анализируется проявление атомных и металлических свойств НЧ переходных 3d-, 4d- и 5d-элементов.

#### *25.3.1. От атомов к металлам и наночастицам*

Электронная структура атомов в основном и возбужденном состояниях и их взаимодействие влияют на свойства металлов, объемные свойства материалов, определяют разницу в плазменных и структурных свойствах НЧ, их температуру плавления, сродство к электрону, потенциалы ионизации и др. [5, 19-21]. Здесь рассматриваются количественные критерии, определяющие взаимосвязь между свойствами АТ–НЧ–М. Такие критерии особенно важны при изучении свойств и конструировании НК, состоящих из атомов nd- и ns-элементов, а также полупроводниковых и магнитных наноматериалов [68-73].

Три свойства металлов рассматриваются как принципиально важные: (а) энергия когезии  $E_k$ , (б) равновесные атомные объемы  $V_{ат}$ , зависящие от

радиусов Вигнера-Зейтца  $R_{ws}$ ; (с) сжимаемость или ее обратные величины – объемные модули  $V_m$ , а среди атомных свойств: (d) энергии возбуждения атомов  $\Delta E$  вплоть до предела ионизации [74]. В рамках модели “желе” атомные объёмы  $V_{at}$  совпадают с объемом сферы Вигнера-Зейтца  $V_{ws}$  [69]:

$$V_{at} = V_{ws} = 4/3 \pi R_{ws}^3 \text{ и } R_{ws}^3 = (9/4) \pi \lambda_F^3 \nu$$

Здесь  $\lambda_F$  – длина волны Ферми свободных электронов,  $\nu$  – валентность атома, которая зависит от его электронной конфигурации и числа электронов в валентной оболочке. Далее будет рассмотрено, как в свойствах НЧ проявляются энергия когезии  $E_k$ , радиусы Вигнера-Зейтца  $R_{ws}$ , объемные модули  $V_m$  и  $\Delta E$ .

### 25.3.2. Энергия когезии

Тенденция в изменении  $E_k$  для 4d, 5d-серий примерно одинакова и отличается от таковой для 3d-серии: величины  $E_k$  во всех сериях зависят от числа электронов почти параболически (рис. 25.3); есть минимум для  $Mn(3d^54s^2)$ , но для Tc и Re аномалии в  $E_k$  нет [68, 69]. Наблюдается линейная зависимость между  $E_k$  и  $\Delta E$ : чем больше  $\Delta E$ , тем меньше  $E_k$ . Величины  $\Delta E$  зависят от электронных конфигураций атомов, что влияет на тенденцию изменения  $E_k$  в 3d- и 4d-, 5d-сериях. Так, в 3d-серии установлены электронные конфигурации:  $3d^q4s^2$  (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni);  $3d^54s$  (Cr),  $3d^{10}4s$  (Cu);  $3d^{10}4s^2$  (Zn). На основе спектральных данных [74] для Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni была

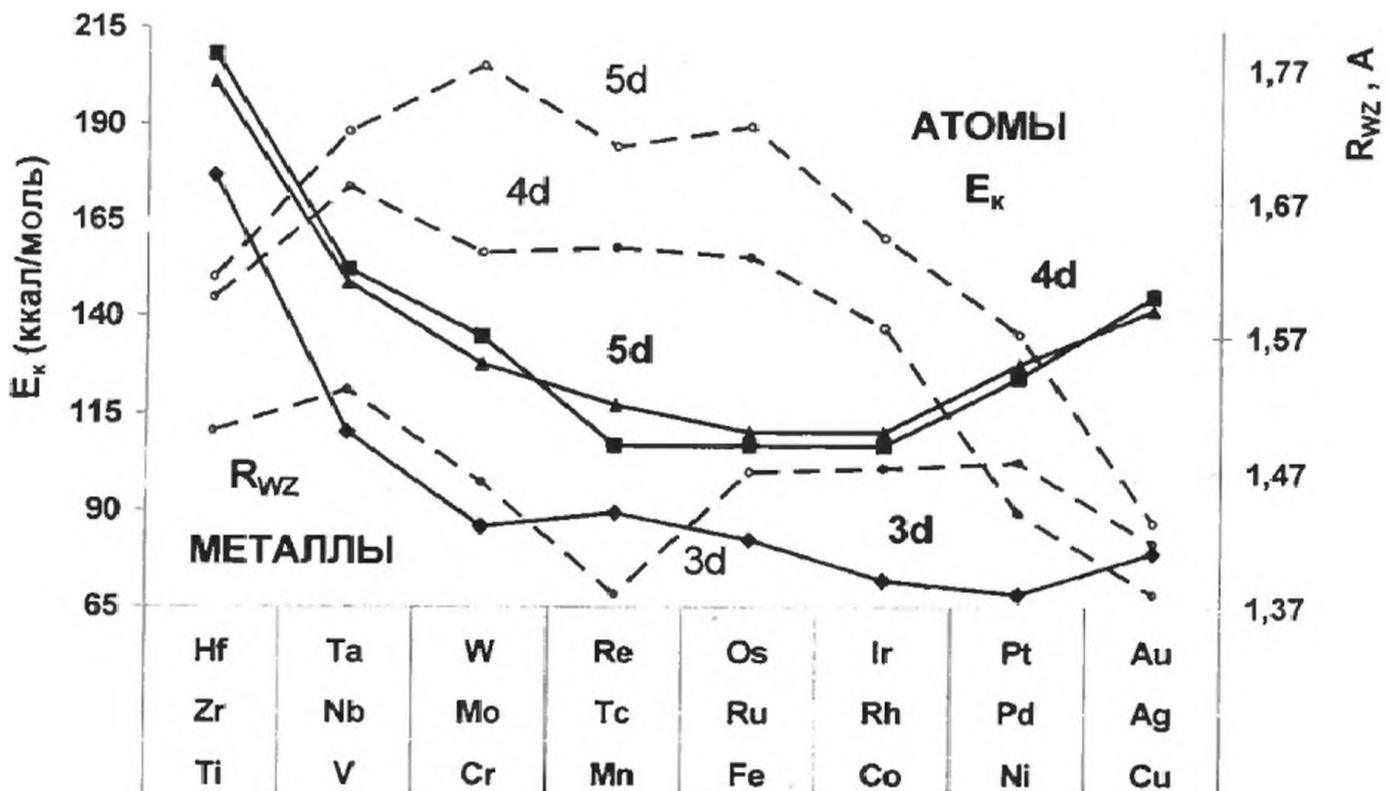


Рис. 25.3. Проявление атомных и металлических свойств в НЧ: энергия когезии и радиусы Вигнера-Зейтца

оценена сумма  $\Sigma\Delta E$ :  $3d^q4s^2 \rightarrow \{3d^{q+1}4s + 3d^q4s4p\}$ , а для Cr –  $3d^54s \rightarrow 3d^54p$  и Cu:  $3d^{10}4s \rightarrow 3d^{10}4p$ . Наличие плато для Fe, Co, Ni на рис. 25.3 связано с противоположными тенденциями в изменении  $\Delta E$ :  $\Delta E(3d^q4s^2 \rightarrow 3d^{q+1}4s)$  увеличивается от Fe к Ni, а  $\Delta E(3d^q4s^2 \rightarrow 3d^q4s4p)$  уменьшается. Эти эффекты выравнивают  $E_k$  для Fe, Co, Ni.

Подобный анализ был проведен для 4d- и 5d-серий: показано, что изменение  $E_k$  вдоль 3d и 4d, 5d-серий зависит от электронной структуры атомов в основном и возбужденном состояниях. Таким образом, установлено, что  $E_k$  характеризует свойства атомов [68, 69]. В [68] отмечается: “Энергия когезии не указывает, как некоторые свойства металлов ( $V_{at}$  и  $V_m$ ) изменяются вдоль d-серий”.

В каждой nd-серии наблюдаются так называемые дабл-дабл эффекты в изменении квантовых чисел  $L_q$  ( $d^0-d^5-d^{10}$ ), в результате чего зависимость  $E_k$  от числа d-электронов для первой ( $d^0-d^5$ ) и второй ( $d^5-d^{10}$ ) половин d-серий отличается, а в середине серий эти свойства экстремальны [5, 68-73].

### 25.3.3. Объемные модули $V_m$

В отличие от  $E_k$ , сжимаемость или её обратная величина – объемный модуль  $V_m$  – характеризует проявление металлических свойств НЧ. Сравнение  $E_k$  как критерия атомных свойств и  $V_m$  показывает, как в НЧ проявляются свойства атомов и металлов (рис. 25.4). В первой и второй половинах

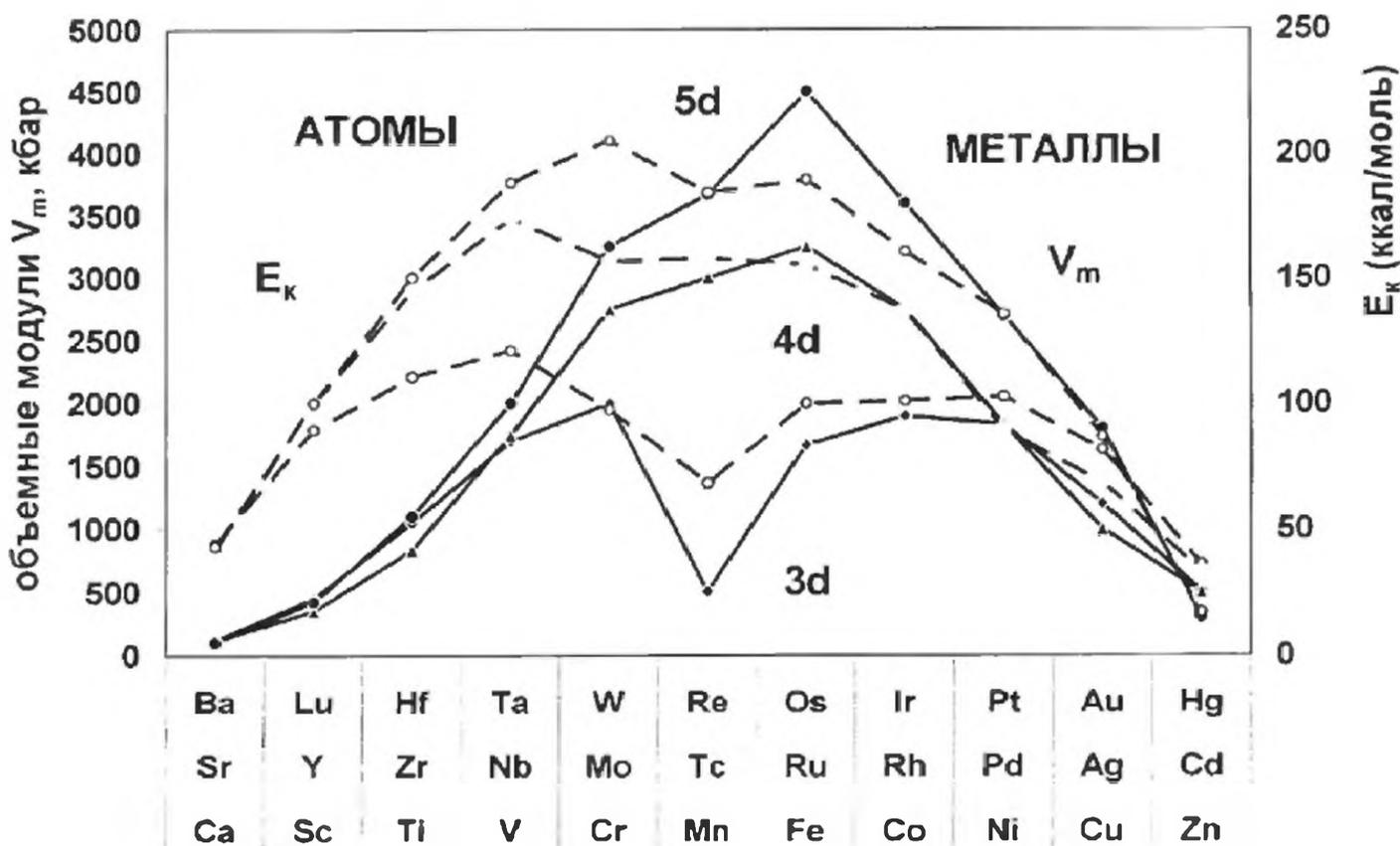


Рис. 25.4. Проявление атомных и металлических свойств в НЧ: объемные модули

d-серий вклад атомных свойств в объемные свойства отличается. Для легких атомов каждой серии зависимость  $V_m$  от  $E_k$  описывается уравнением, где  $a$  и  $b$  – константы:

$$E_k = a \times \ln V_m - b \text{ или } \ln V_m = (E_k + b) \times a^{-1}$$

С увеличением  $E_k$  величина  $\ln V_m$  увеличивается. Для легких элементов увеличение вклада  $E_k$  соответствует увеличению вклада металлических свойств в НЧ:

$$\begin{array}{ll} E_k - \text{Ca} < \text{Sc} < \text{Ti} < \text{V}; & V_m - \text{Ca} < \text{Sc} < \text{Ti} < \text{V}; \\ E_k - \text{Sr} < \text{Y} < \text{Zr} < \text{Nb}; & V_m - \text{Sr} < \text{Y} < \text{Zr} < \text{Nb}; \\ E_k - \text{Ba} < \text{Lu} < \text{Hf} < \text{Ta} < \text{W}; & V_m - \text{Ba} < \text{Lu} < \text{Hf} < \text{Ta} < \text{W}. \end{array}$$

Коэффициенты корреляции  $R_k$  между  $E_k$  и  $\ln V_m$  высокие:  $R_k^2 = 0.99$ . Для тяжелых элементов зависимость между  $E_k$  и  $V_m$  линейная, с коэффициентами корреляции, равными для 3d-, 4d-, 5d- серий 0.92, 0.96 и 0.97 соответственно.

$$\begin{array}{ll} E_k - \text{Cr} > \text{Mn} < \text{Fe} \leq \text{Co} \leq \text{Ni} > \text{Cu}; & V_m - \text{Cr} > \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}; \\ E_k - \text{Mo} \leq \text{Tc} \geq \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Cd}; & V_m - \text{Mo} < \text{Tc} < \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Cd}; \\ E_k - \text{Re} < \text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Hg}; & V_m - \text{Re} < \text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Hg}. \end{array}$$

Для тяжелых элементов объемные модули  $V_m$  меняются немонотонно соответственно немонотонному изменению атомных свойств, проявляющихся в  $E_k$ , а при переходе от 3d к 5d-серии наблюдается одинаковая тенденция в изменении  $E_k$  и  $\ln V_m$ .

Здесь мы рассмотрели свойства НЧ как промежуточные между свойствами АТ и М. Есть и другой подход, включающий три ступени при образовании НЧ: кластер-икосаэдр Маккея-НЧ [75-79]. Такой подход предполагает образование НЧ со строго фиксированной структурой. Оптимальные конфигурации включают инертные малые кластеры с магическими числами 13, 55 и наночастицы с большим числом атомов 147, 561. Несомненно, это плодотворный подход, но исследований структур НЧ мало и они ограничиваются небольшим числом атомов в НЧ.

#### 25.3.4. Равновесные атомные объемы $V_{at}$ и радиусы Вигнера-Зейтца $R_{ws}$

Значения  $R_{ws}$  или  $V_{at}$  в первой и второй половинах серий следуют линейной зависимости от  $E_k$ , а уменьшение  $R_{ws}$  следует увеличению  $E_k$ . Для первых половин серий – Ca, Sc, Ti, V; Sr, Y, Zr, Nb; Ba, Lu, Hf, Ta, W – коэффициенты корреляции высокие, а для вторых половин – Cr, Fe, Co, Ni, Cu; Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; Os, Ir, Pt, Au, Hg – меньше. Коэффициенты корреляции  $R_k$  увеличиваются при переходе от 3d- к 4d- и 5d-сериям.

Отметим характерные свойства  $E_k$ ,  $V_m$  и  $R_{ws}$ , которые проявляются в НЧ. Во всех трех сериях  $E_k$  и  $V_m$  зависят от числа электронов. С увеличением числа электронов в первой половине серии  $E_k$  и  $V_m$  увеличиваются, а во второй – уменьшаются, тогда как в середине серии изменение свойств экстремальное. Наблюдается полная аналогия в тенденции изменения  $E_k$  и  $V_m$

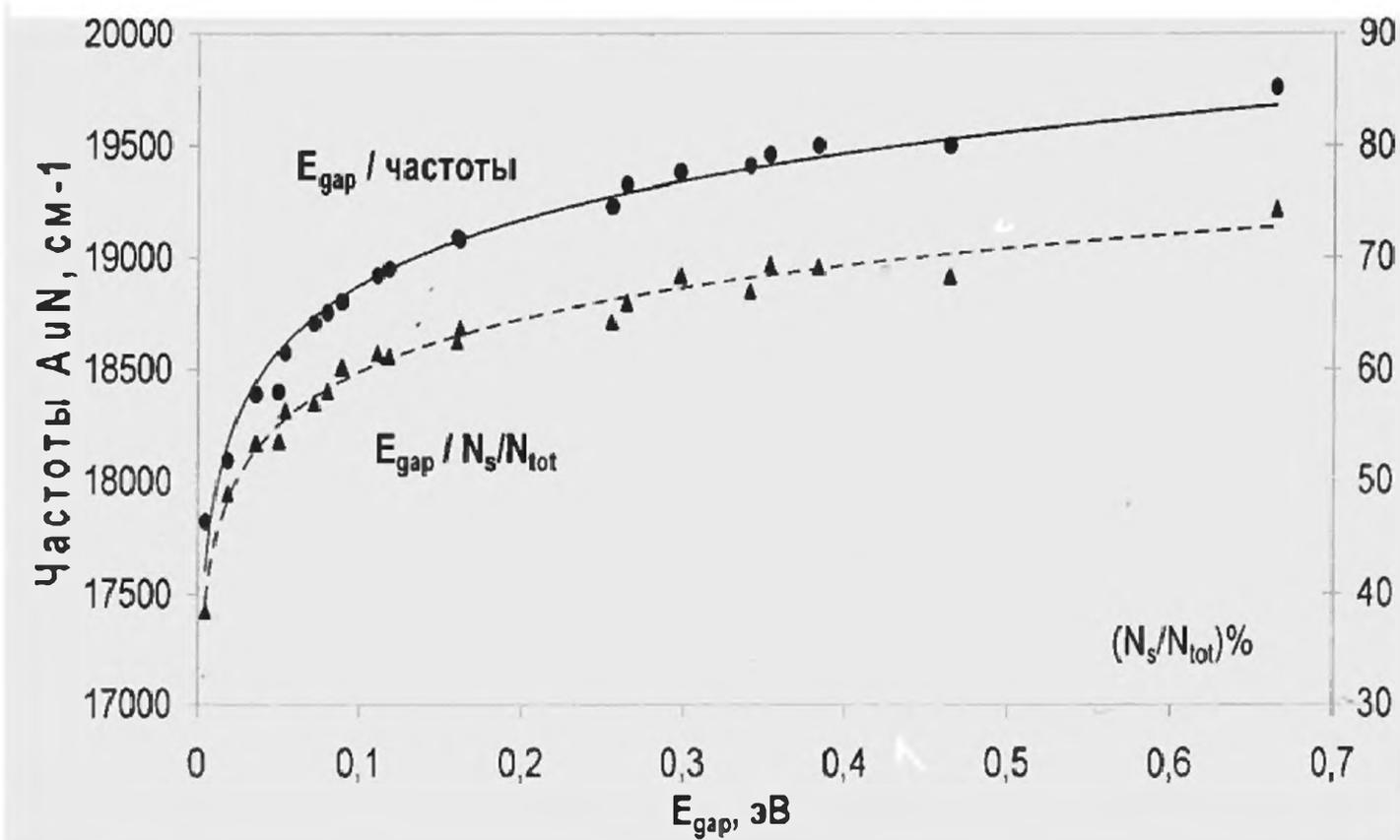
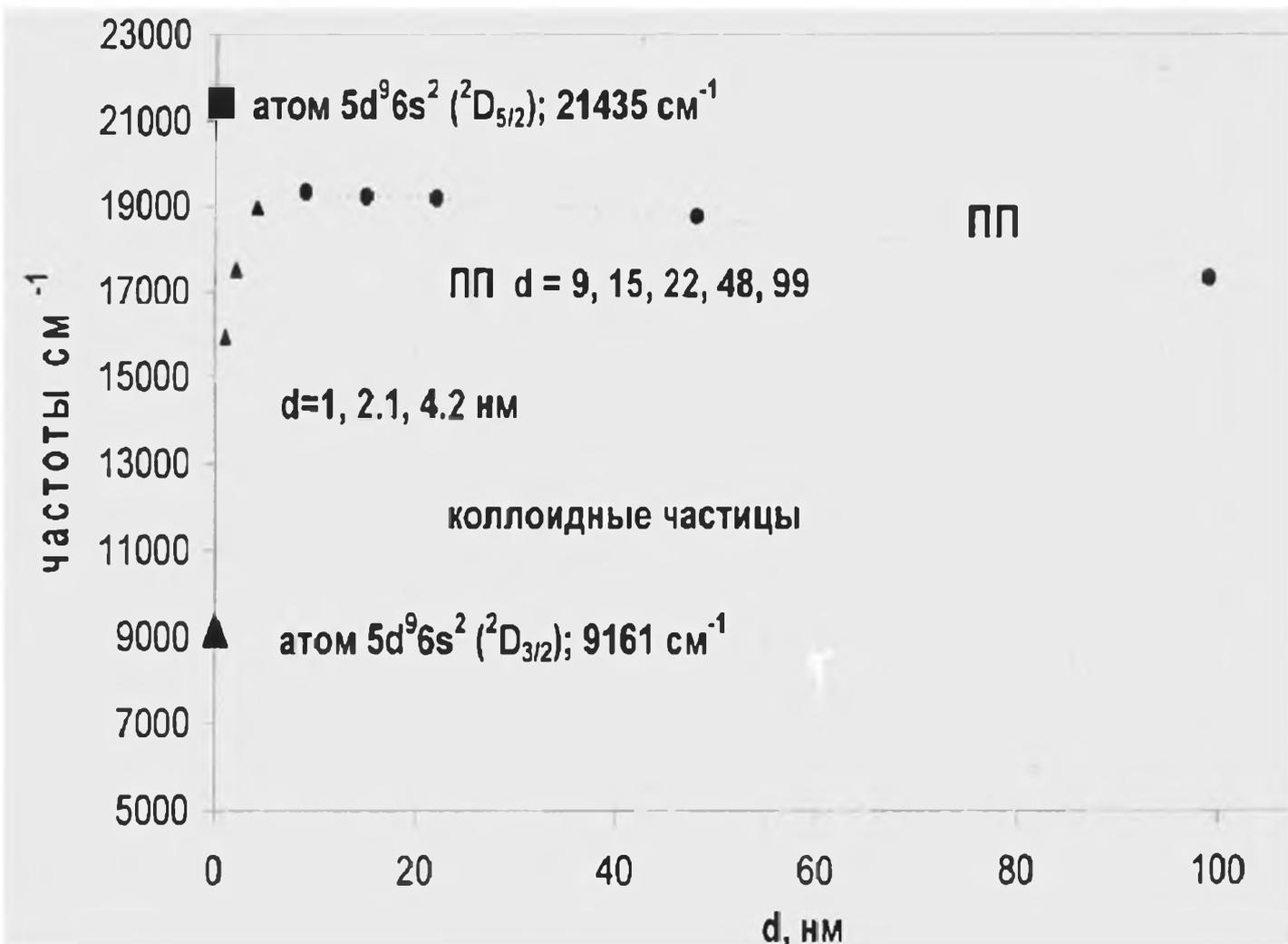


Рис. 25.5. От атома Au к коллоидным наночастицам: (а) расширение уровней энергии атома в НЧ; (б) динамика формирования плазмонов золота

в 3d-серии и разница между 3d, с одной стороны, и 4d, 5d-сериями. В группах V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir, и  $E_k$ , и  $V_m$  увеличиваются от легких к тяжелым элементам  $3d < 4d < 5d$ . Эта тенденция не соблюдается в начале и конце серий как для  $E_k - Ti < Zr \cong Hf$ , так и для  $V_m - Ti > Zr < Hf$ . Для благородных металлов тенденции изменения  $E_k$  и  $V_m$  совпадают:

$$E_k \text{ (ккал/моль): Pd (89) > Ag (68) < Pt (135) > Au (87);$$

$$V_m \text{ (кбар): Pd(1833) > Ag(1000) < Pt(2700) > Au(1800)$$

Одна и та же тенденция в изменении  $E_k$  и  $V_m - Cu > Ag < Au$  – проявляется в температурах плавления и оптических свойствах сферических НЧ этих элементов [5].

Равновесные атомные объемы  $V_{at}$  и радиусы  $R_{ws}$  характеризуют структурные свойства металлов и определяют металлические радиусы и валентность, а также проявляются в свойствах НЧ. Рис. 25.3 демонстрирует противоположные тенденции в изменении  $V_{at}$  и  $E_k$ . Следовательно, чем больше атомный вклад в свойства НЧ, тем меньше металлический.

Из рассмотренного материала следует, что уровни энергии атомов в наночастицах имеют ряд особенностей и отличаются от уровней изолированных атомов. Атом в НЧ, подобно атому в твердом теле, находится в кристаллическом поле, которое создаётся окружающими атомами, и взаимодействует с ними, что обуславливает расщепление и расширение атомных уровней (рис. 25.5a). Уровни электронов поверхностных атомов НЧ испытывают наибольшее уширение, а глуболежащие электроны экранируются внешними электронами, расположенными ближе к поверхности. Эти эффекты были рассмотрены нами для коллоидных НЧ золота в зависимости от их диаметра. На рис. 25.5b показана динамика формирования плазмонов: переход в возбужденное электронное состояние  $5d^{10}6s^1 \rightarrow 5d^96s^2$ ; образование кластеров, а затем коллоидных НЧ. Отметим, что такое рассмотрение возможно лишь в многоэлектронном приближении с учетом как 6s, так и 5d электронов.

#### *25.4. Композиты нанопленка–наночастица–донор: электронное строение и свойства*

Полупроводниковые нанопленки в комбинации с наночастицами обнаруживают необычные оптические, электронные и химические свойства в зависимости от размера НЧ. Фотовозбуждение НЧ металла приводит к переносу возбужденных электронов от НЧ к полупроводнику. В процессе переноса заряда в атомах НЧ, и, прежде всего, поверхностных, находящихся в возбужденном состоянии, изменяется электронная структура, что влияет на расстояния  $R_{M-M}$  между ними и, следовательно, на энергию взаимодействия  $D_{M-M}$ . В рамках оболочечной теории наночастиц, развитой в [5, 75-79], показано, что свойства атомов при переходе в возбужденное состояние и энергия возбуждения  $\Delta E$  определяют тенденцию изменения валентности

атомов в НЧ и, следовательно, свойства НЧ в зависимости от размера оболочек. Свойства НЧ благородных металлов [4], а также НЧ в композитах Au-TiO<sub>2</sub> [67], рассматривались в рамках одноэлектронного приближения. В настоящей работе с учетом всех валентных электронов анализируется влияние смешанной валентности атомов Au<sup>+</sup>-Au<sup>2+</sup>-Au<sup>3+</sup> и Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> на оптические свойства НЧ и НП, рассмотрено взаимодействие металлических НЧ с пленкой и акцепторные свойства пленки TiO<sub>2</sub>, сопоставлены плазменные свойства НЧ благородных металлов и TiO<sub>2</sub>, рассмотрено изменение плазменных свойств НЧ в пленке по сравнению с НЧ в растворе в зависимости от свойств растворителя. Иными словами, мы анализируем те свойства нанокompозитов, которые не рассматривались в литературе по гибридным ансамблям НП-НЧ-D [4, 15, 32, 67].

#### 25.4.1. Свойства наночастиц со смешанной валентностью атомов

Существуют соединения, которые содержат атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. Они получили название соединений со смешанной валентностью (СВ) [80-86]. В кристаллической решетке, состоящей из таких атомов, возможно перераспределение электронной плотности по атомным центрам, временная и стационарная локализация электронов [87-95]. Эти процессы усиливаются кооперативными эффектами и могут привести к скачкообразному изменению валентности всех центров. Соединения с СВ имеют давнюю историю и начали изучаться еще Берцелиусом и Вернером. Установлено, что около 40 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева образуют соединения со СВ [83].

Влияние смешанной валентности на плазменные, структурные, магнитные, проводящие свойства наночастиц относится к новой области исследований в нанохимии. Здесь рассматривается проявление СВ в нанохимии d-элементов. В табл. 25.1 приводятся смешанно-валентные состояния для атомов d-элементов, систематизированные в [83].

Таблица 25.1.

Элементы, для которых найдены соединения со смешанной валентностью

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
III/IV	IV/V	II/III; III/IV	II/III; III/IV	II/III	II/III	II/III	I/II
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	II/III; IV/V	V/VI	II/III	II/III; III/IV		II/IV	0/I; I/III
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	II/III	V/VI; III/V		II/III	III/IV	II/IV	I/III

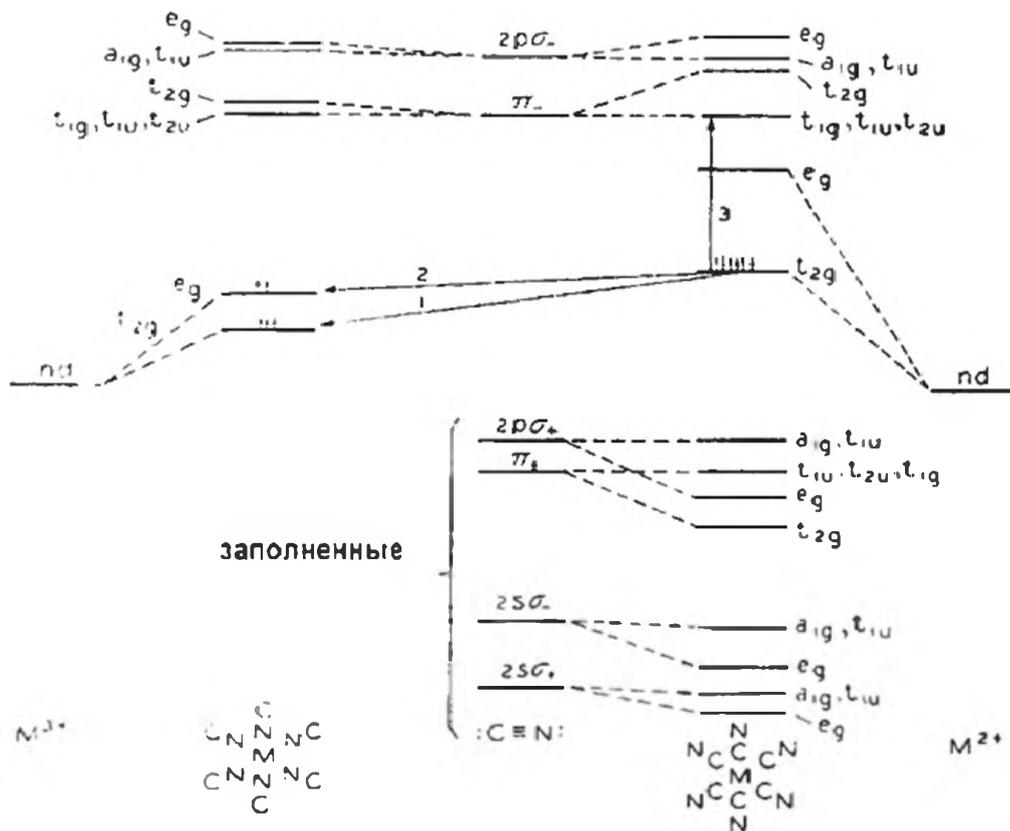
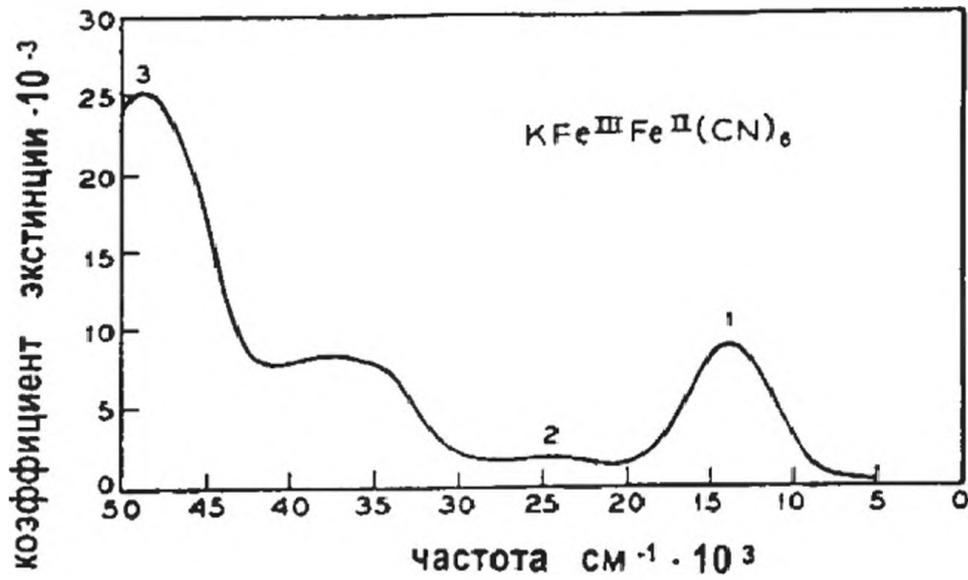


Рис. 25.6. Оптические свойства донора: расщепление плазменных полос, отнесённых к  $\lambda(Fe^{2+})$ ,  $\lambda(Fe^{3+})$  и  $\lambda(Fe^{2+} + Fe^{3+})$

Системы со смешанной валентностью представляют большой интерес для нанохимии, т.к. их свойства редко являются суммой свойств двух ионов металла, и это относится, прежде всего, к оптическим свойствам [80–83]. Поскольку в композите НП–НЧ–D в качестве донора используется пара  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ , мы рассмотрим модификацию оптических свойств этой пары на примере берлинской лазури в кристаллическом соединении  $\{(Fe^{3+})_4[(Fe^{2+}(CN)_6)_3]\}$  и в коллоидном растворе  $\{KFe^{3+}[(Fe^{2+}(CN)_6)]\}$ .

Все соединения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  бесцветны, бледно-оранжевые или бледно-зеленые, но цвет соединений, содержащих оба иона  $\{Fe^{2+}+Fe^{3+}\}$  – чер-

ный или темно-синий. Методом мессбауэровской спектроскопии в  $\{(\text{Fe}^{3+})_4[(\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6)_3]\}$  идентифицированы две полосы поглощения 680 и 400 нм как перенос электрона из низкоспинового в высокоспиновое состояние  $\text{Fe}^{3+}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow)$ . Кроме того, в соединении  $\{\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  обнаружена полоса поглощения 500 нм [83]. На рис. 25.6 представлены электронные спектры коллоидного водного раствора берлинской лазури [83]. В спектрах наблюдаются следующие переходы: смешанно-валентный при 680 нм (1); слабый запрещенный переход  $t_{2g} \rightarrow e_g$  – при 400 нм (2); внутримолекулярный перенос заряда от иона  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$ : 200-222 нм (3); перенос электрона от лигандов к иону  $\text{Fe}^{3+}$ : 250-286 нм. Отметим, что оптические полосы НЧ золота лежат в области 500-700 нм.

Эти примеры показывают, что возможно наложение и модификация плазменных свойств наночастиц за счет взаимодействия с оптическими свойствами доноров. Но и не только доноров, т.к. нанокompозит является многокомпонентной системой – НЧ, НП, донор, растворители, защитная оболочка.

В химии золота можно было бы рассмотреть валентности  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{2+}$  и  $\text{Au}^{3+}$ , но авторы обзора [83] предостерегают, что если и “сообщается о парамагнитном комплексе  $\text{Au}^{2+}$ , то к этому надо относиться с осторожностью, и, скорее всего,  $\text{Au}^{2+}$  – это смесь  $\{\text{Au}^+ + \text{Au}^{3+}\}$  со СВ”. В [86] отмечается, что “хотя и пишут  $\text{AuS}$ ,  $\text{AuCl}_2$ ,  $\text{CsAuCl}_3$  и др., все они содержат 50%  $\text{Au}^+$  и 50%  $\text{Au}^{3+}$ ”.

Прежде всего, рассмотрим, при каких условиях может проявиться смешанная валентность в наночастицах. Выше показано, что свойства НЧ являются промежуточными между свойствами атомов и металлов, что стимулирует проявление СВ в НЧ. Как и в соединениях, образование СВ в НЧ и НП зависит, прежде всего, от электронной структуры атомов и металлов.

1. Атомные свойства: наличие двух близлежащих мультиплетов в атомах способствует переходам из одного состояния в другое. При таких переходах может возникнуть неоднородное распределение электронной плотности на атомных центрах в НЧ и появление статических или динамических волн зарядовой плотности.
2. Металлические свойства: в НЧ и НП можно выделить: 1. поверхностный слой; 2. ядро; 3. промежуточный слой. Такое разделение подтверждено экспериментально: в НП золота измерены  $\lambda_{pl}$  с низким, высоким и промежуточными значениями [96]. Взаимодействие между компонентами 1, 2 и 3 может обусловить образование СВ.
3. Защитная оболочка в НЧ, как правило, содержащая атомы S, N, P и др., стимулирует неоднородное чередование зарядов на поверхностных атомах. Так, сульфид золота “AuS” – смесь  $\text{Au}_2\text{S}$  и  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . В тиолатных соединениях золота и в соединениях с P, Cl, N тоже обнаружена СВ [86].
4. Взаимодействие поверхностных атомов НЧ с растворителем модифицирует их свойства. В водном растворе протекает реакция  $3\text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$

= 2Au + Au<sup>3+</sup>(гидратированный) [86]. Поскольку синтез НК Au–TiO<sub>2</sub> [67] осуществляется в водном растворе с участием H[Au<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)], не исключается возможность присутствия Au, Au<sup>-</sup> и Au<sup>3+</sup> в НЧ золота.

Таким образом, свойства НЧ, промежуточные между свойствами атомов и металлов, стимулируют появление валентных флуктуаций и неоднородное распределение электронной плотности. В химии твердого тела флуктуирующая или смешанная валентность изучалась в [87-93], в [87] представлена теория флуктуирующей валентности для соединений редкоземельных элементов (Pr, Sm, Eu и др.) Здесь мы развиваем теорию СВ применительно к нанохимии d-элементов.

#### 25.4.2. Теория смешанной валентности: три класса наночастиц со смешанной валентностью

В соединениях d-элементов со смешанной валентностью заселенность d-оболочек определяется как комбинация двух близлежащих по энергии электронных конфигураций

$$a|d^q + b|d^{q-1}$$

Тогда валентность V меняется между Z и Z+1 как

$$V = Z + a^2 / (a^2 + b^2)$$

Свободная энергия наносистемы со СВ запишется:

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \{ n_q \ln(\xi_q/n_q) + (n_{q-1}) \ln(\xi_{q-1}/n_{q-1}) + n_e E_F \beta + \sum_r \ln(1 + \exp(E_F - E_r) \beta) \}$$

где  $\xi_q$  и  $\xi_{q-1}$  – функции распределения ионных конфигураций,  $E_F$  – энергия Ферми,  $n_e$  – число проводящих электронов,  $E_r$  – энергия собственных состояний проводящих электронов,  $n_q$  и  $(n_{q-1})$  – число ионов в электронных конфигурациях  $d^q$  и  $d^{q-1}$ . При химическом равновесии  $\sum_j b_j \partial F / \partial n_j = 0$  и при условии  $b_q = b_{q-1} = -b_e = 1$ ,  $E_F \beta \ll \beta$  получим

$$\ln \xi_q/n_q - \ln \xi_{q-1}/n_{q-1} - E_F \beta = 0$$

Обозначим  $E_q$  и  $E_{q-1}$  – энергии внутри ионного мультиплета с учетом расщепления кристаллического поля. Тогда получим

$$E_x - kT [\ln \xi_q/\xi_{q-1} - \ln n_q/n_{q-1}] = 0$$

где

$$E_x = E_q - (E_{q-1} + E_F)$$

или

$$E_x/kT = \ln \xi_q/n_q - \ln \xi_{q-1}/n_{q-1}$$

Введем  $\gamma$  – вероятность d-иона быть в окисленном состоянии

$$\gamma = a^2/(a^2 + b^2) = \{1 + (\xi_q/\xi_{q-1}) e^{-E_x/kT}\}^{-1}$$

Тогда выражение для валентности запишется

$$V = V(d^q) + \{ \xi_{q-1} / (\xi_{q-1} + \xi_q) \}$$

или

$$V = V(d^q) + (2J_{q-1} + 1) \{ (2J_q + 1) + (2J_{q-1} + 1) \}^{-1} \quad (25.1)$$

где  $J_q$  и  $J_{q-1}$  – квантовые числа полного углового момента атома с числом электронов q и q-1 соответственно.

Сопоставление вкладов окисленной формы  $\gamma$  в валентность  $V(d^q)$   
в высокотемпературном пределе

$d^q$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
$\gamma$	0.20	0.44	0.56	0.80	0.14	0.40	0.47	0.53	0.60	0.86
J	3/2	2	3/2	0	5/2	4	3/2	4	5/2	0

В табл. 25.2 приводится рассчитанный нами вклад окисленной формы НЧ в 3d-серии с числом электронов  $d^{q-1}-d^q$ :  $V^{4+}(d^1) - V^{3+}(d^2)$ ;  $Cr^{3+}(d^3) - Cr^{2+}(d^4)$ ;  $Mn^{2+}(d^5) - Mn^{3+}(d^4)$ ;  $Fe^{3+}(d^5) - Fe^{2+}(d^6)$ ;  $Co^{3+}(d^6) - Co^{2+}(d^7)$ ;  $Ni^{3+}(d^7) - Ni^{2+}(d^8)$ ;  $Cu^{2+}(d^9) - Cu^+(d^{10})$ .

Атомы переходных d-элементов образуют многочисленный класс соединений со смешанной валентностью [83]. Различают 3 класса соединений со СВ, в зависимости от коэффициента смешивания  $\alpha$  двух электронных конфигураций атомов, соответствующих разным валентностям:

$$\psi = (1-\alpha^2)^{1/2} \varphi_A + \alpha \varphi_B$$

Так, для смешанно-валентной системы  $\{Cu^+ + Cu^{2+}\}$  доля окисленной формы 0.86 и валентность  $V = 1.86$ . Эта формула применима и для наночастиц 4d- и 5d-элементов, но с учетом специфики электронной структуры основного и возбужденного состояний и размера НЧ в ядре, промежуточном слое и поверхностной оболочке.

Электронное строение атомов определяет свойства их НЧ, поэтому классификации, установленной для соединений [83], мы придерживаемся и для НЧ. Соединения со СВ от Ti до Au были подразделены на 3 класса соответственно их оптическим, магнитным и проводящим свойствам: 1-й класс – НЧ, для которых  $\alpha=0$ ;  $\lambda > 27000 \text{ см}^{-1}$ ; спектр является суммой спектров двух ионов.

**Класс 3** подразделяется на А и В. Группа А включает неразличимые ионы, образующие полядерные кластеры; величина  $\alpha$  максимальна; вероятно, это магнитно-разбавленные изоляторы; в спектрах наблюдаются один или несколько переходов со СВ, но спектры компонент не различимы. В группе В ионы неразличимы; величина  $\alpha$  максимальна; электроны делокализованы; проводимость металлическая, сопротивление  $10^{-2}-10^{-6} \text{ ом см}$ ; спектры ионов неразличимы; это ферромагнетики или диамагнетики.

**Класс 2** – наиболее важный для нанохимии d-элементов, поскольку к этому классу относятся соединения Ti и благородных металлов, на основе которых предполагается конструирование НК [15, 34, 67]. Отметим наиболее характерные свойства НЧ этого класса [87-95]:

- величины  $\lambda \approx 14000-25000 \text{ см}^{-1}$  (700–370 нм) находятся в видимой области;
- они отсутствуют в спектрах компонент, рассматриваемых отдельно;
- $\alpha > 0$  и валентности различимы;
- электронная локализация слабая;

- могут наблюдаться несколько переходов со СВ, но один или более в видимой области;
- проводимость полупроводниковая, сопротивление  $10\text{-}10^7$  ом·см;
- при низких температурах могут проявляться ферромагнитные или антиферромагнитные свойства.

#### 25.4.3. «Золотой релятивистский максимум» в свойствах наночастиц золота

Начиная с 19-го века, с классических работ Фарадея [2] интерес к наночастицам золота постоянный; их применение в цветных стеклах насчитывает еще большую историю. В работах [87–94] изучалось влияние электронной структуры атома Au в основном и возбужденном состояниях на тонкую структуру  $\lambda_{sp}$ , а также проявление релятивистских эффектов (р.э.) в химических свойствах соединений.

Влияние р.э. на электронные оболочки атомов проявляется в трех аспектах: сжатие s- и p-оболочек и, следовательно, их энергетическая стабилизация; сжатие s- и  $p_{1/2}$ -оболочек примерно одинаково, а  $p_{3/2}$  – намного меньше. Вторичные р.э. приводят к расширению d-оболочек: s и  $p_{1/2}$  электроны экранируют ядерное притяжение более эффективно, поэтому d электроны притягиваются к ядру слабее, становятся более диффузными и энергетически дестабилизированными. Р.э. приводят к спин-орбитальному расщеплению, которое увеличивается с увеличением порядкового номера элемента. Эти эффекты проявляются в свойствах соединений Au, они названы в литературе «золотым релятивистским максимумом» [94]. Стабилизация 6s электрона в атоме Au приводит к его большому потенциалу ионизации и самому высокому сродству к электрону в сериях 3d-4d-5d элементов. Дестабилизация 5d-электронов обуславливает их возбуждение на бр-АО и способствует увеличению степени окисления от  $Au^+$  к  $Au^{2+}$  и  $Au^{3+}$ , что способствует формированию объемных плазменных переходов.

Проявление этих эффектов оказывает влияние на свойства наночастиц золота. Так, энергия возбуждения в атоме золота  $5d^{10}6s$  ( $^2S_{1/2}$ )  $\rightarrow$   $5d^96s^2$  ( $^2D_{3/2}$ ), соответствующая переходу от степени окисления  $Au^+$  к  $Au^{3+}$ , равна  $21435\text{ см}^{-1}$  [74]. В то же время плазменная энергия нанопленки металлического золота, измеренная в [96, 97], равна  $21780\text{ см}^{-1}$ . Близость этих величин однозначно указывает на взаимосвязь между электронной структурой атомов и плазменными свойствами НМ.

#### 25.4.4. Плазменные свойства наноматериалов золота в многоэлектронном приближении

В [4, 95] осцилляция электронного газа на поверхности наночастиц золота рассматривалась в одноэлектронном приближении с учетом 6s-элек-

трона согласно конфигурации основного состояния атома Au  $5d^{10}6s(^2S_{1/2})$  и степени окисления  $Au^+$ . Мы выдвигаем идею, что образование проводящей зоны в металлическом золоте или в поверхностной оболочке НЧ обусловлено участием валентных  $6s$ ,  $5d$  и  $6p$ -электронов. Возбуждение валентного  $5d$ -электрона на  $6s$ -уровень сопровождается образованием электронной конфигурации  $5d^9 6s^2(^2D)$  [96-97]. Релятивистские эффекты, а именно, спин-орбитальное взаимодействие, приводят к расщеплению термина  $LS$  на ряд компонент соответственно полному значению квантового числа  $J$ :  $L+S \geq J \geq |L-S|$ .

В рассматриваемом случае конфигурация  $5d^9 6s^2(^2D)$  расщепится на два мультиплета  $^2D_{5/2}$  и  $^2D_{3/2}$  (табл. 25.3). Переходя от электронной структуры атома к свойствам НЧ, отметим, что в рамках многоэлектронного приближения учет валентных  $5d$ ,  $6s$  и  $6p$  электронов существенно модифицирует энергию  $E_{pl}$  плазмонов НЧ золота.

Здесь будет показано, что учет р.э. приводит к расщеплению  $E_{pl}$  в видимой и УФ областях спектра, и предсказаны величины расщепления. Образование плазмонов низкой энергии обусловлено участием конфигураций  $5d^9 6s^2(^2D_{5/2})$ ,  $5d^9 6s^2(^2D_{3/2})$  и  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  атома Au в возбужденном состоянии.

Измеренные пики плазменных энергий  $E_{pl} = \hbar\omega_p$  в металлическом золоте равны 2.7, 6.4 и 25.4 эВ [96]. В [97] плазменные энергии  $E_{pl} = 2.7$  и 6.4 эВ рассматриваются как низкоэнергетические, а  $E_{pl} = 25.4$  эВ отнесена к объемным плазменным переходам. Используя данные атомного спектра золота [74], мы установили, что энергия возбуждения  $\Delta E = 2.657$  эВ в состоянии  $5d^9 6s^2(^2D_{3/2})$  соответствует измеренной плазменной энергии  $E_{pl} = 2.7$  эВ. Энергия  $E_{pl} = 2.7$  эВ приводится в работах по плазмохимии золота, поскольку находится в видимой области [4]. Низкоэнергетическое состояние  $5d^9 6s^2(^2D_{5/2})$  с энергией 1.136 эВ находится в ИК области и в [96, 97] не анализируется. Другие возбужденные состояния соответствуют участию в образовании электронной структуры  $5d$ ,  $6s$  и  $6p$  электронов.

В атомных спектрах зарегистрированы электронные конфигурации:

1.  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^4P, J = 5/2$ ;  $^4F, J = 7/2$ ;  $^4F, J = 5/2$ )
2.  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^4D, J = 5/2$ ;  $^4P, J = 3/2$ ;  $^4F, J = 9/2$ ;  $^4F, J = 7/2$ )
3.  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^2D, J = 3/2$ )
4.  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^2D, J = 5/2$ ;  $^2F, J = 7/2$ ;  $^4P, J = 1/2$ )
5.  $5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^4D, J = 1/2$ ;  $^4D, J = 3/2$ ;  $^2F, J = 5/2$ ;  $^4P, J = 5/2$ )
6.  $5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  ( $^2F, J = 5/2$ ;  $^2D, J = 5/2$ ;  $^2D, J = 3/2$ ;  $^2P, J = 3/2$ )

В соответствии с этими конфигурациями, а также с ранними исследованиями оптических свойств соединений золота [99, 100], измеренным плазменным энергиям (табл. 25.3) с высокой точностью соответствуют электронные конфигурации 3 и 4, а конфигурации 1, 2, 5, 6 могут быть рассмотрены как плечи на широкой полосе поглощения. С другой стороны, среднее значение  $\Delta E$  по всем 6 конфигурациям равно 6.52 эВ и близко к экспериментальной величине 6.4 эВ [96, 97]. Такое согласие между экспе-

Таблица 25.3.

Энергии возбуждения  $\Delta E$ , рассчитанные из атомных спектров [74],  
и измеренные плазменные энергии  $E_{pl}$  нанопленок золота [96, 97]

Au $5d^{10}6s$ ( $^2S_{1/2}$ )				
Термы	$5d^9 6s^2$ ( $^2D_{3/2}$ )	$5d^9 6s^2$ ( $^2D_{3/2}$ )	$5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$	$5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{3/2}$
$\Delta E$ (см <sup>-1</sup> ; эВ)	9164; 1.136	21435; 2.657	44716; 5.543	48625; 6.02
$E_{pl}$ эксперимент		21780; 2.70		
Область спектра	Ближняя ИК	Видимая	Дальняя УФ	Дальняя УФ
Термы	$5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$	$5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$	$5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$	$5d^9_{3/2} 6s_{1/2} 6p_{3/2}$
$\Delta E$ (см <sup>-1</sup> ; эВ)	51231; 6.35	52237; 6.475	57520	61204
$E_{pl}$ эксперимент	51630; 6.40	51630; 6.40	7.130	7.587
Область спектра	Дальняя УФ	Дальняя УФ	Вакуумная УФ	Вакуумная УФ

риментом и теорией подтверждает правомочность нашей теоретической модели, согласно которой вклад электронной конфигурации  $5d^9_{5/2} 6s_{1/2} 6p_{1/2}$  в формирование плазмонов с энергией  $E_{pl} = 6.4$  эВ существенный.

Что касается объемных высокоэнергетических плазменных энергий, в литературе высказываются три разных точки зрения на их существование:

- 1) в объемном золоте плазмоны отсутствуют [4];
- 2) эксперимент [96] подтверждает, что в нанопленках они присутствуют;
- 3) авторы [98] отмечают, что "кроме поверхностных образуются объемные плазмоны как коллективное возбуждение *всех валентных электронов*".

Вероятно, плазменная энергия  $E_{pl} = 25.4$  эВ может быть интерпретирована как соответствующая объемным (не поверхностным) плазменным переходам [98]. Можно предположить, что заряд остова оказывает решающее влияние на свойства НЧ – поляризуемость [101, 102], сродство к электрону, электрохимические свойства и др., что обуславливает сдвиг плазменной энергии к большим величинам. Возможная наша интерпретация состоит в следующем: высокая плазменная энергия 25.4 эВ больше второго потенциала ионизации атома золота  $I(5d^{10} \rightarrow 5d^9) = 20.5$  эВ, но меньше третьего потенциала  $I(5d^9 \rightarrow 5d^8) = 30.5$  эВ.

Согласно этим данным, атомы в объеме проявляют СВ:  $3 \geq V \geq 2$ . Следовательно, одно из характерных свойств химии золота – тенденция к образованию СВ – проявляется и в нанохимических свойствах. В обширной литературе по НЧ золота принято одноэлектронное приближение, кото-

рое не объясняет экспериментальные данные, в частности, энергетические свойства плазмонов. Приведем пример, который рассматривался в обзоре [4].

Авторы [4] считают, что в защищенных тиолатной оболочкой НЧ(Au) с  $d = 5.2$  нм содержатся  $N_{in} = 2951$  атомов Au и учитываются 2951 электрон, т.е. по одному от атома. Наночастицы золота заряжены  $+0.82$  В (относительно Ag), что связывается с удалением 19 электронов (остаются  $N_{fin} = 2932$  электрона) и красным сдвигом  $\lambda_{max}$  на 1.7 нм. Экспериментально наблюдаемый сдвиг  $516 \square 525$  нм больше в  $\square 5$  раз и составляет 9 нм.

Авторы [4] отмечают, что “причина такой разницы неясна”. Во многих цитируемых в [9] работах эту разницу связывают только с влиянием тиолатной оболочки, роль которой в модификации поверхностного слоя НЧ несомненна. По нашему мнению, причин несколько, но основная – применение одноэлектронной модели, в рамках которой число плазменных электронов равно числу атомов в НЧ:

$$516 (N_{in}/N_{fin})^{1/2} = 516 \times (2951/2932)^{1/2} = 516 \times (1.0032) \cong 517.7 \text{ нм,}$$

т.е. сдвиг составляет 1.7 нм. Чтобы получить экспериментальное значение сдвига

$$516 \text{ нм} \rightarrow 525 \text{ нм, } 516 (N_{in}/N_{fin})^{1/2} = 516 \times (2951/2850)^{1/2} \cong 525 \text{ нм,}$$

в одноэлектронной модели необходимо удалить не 19, а большее число электронов ( $\approx 100$ ). Ясно, что одноэлектронная модель НЧ является упрощенной и в её рамках нельзя объяснить их плазменные свойства. К тому же тиолатная оболочка и взаимодействие Au-S стимулируют образование СВ и необходимость учета большего числа электронов.

#### *25.4.5. Плазменные свойства наноматериалов меди в многоэлектронном приближении*

Изучение НЧ меди является привлекательной проблемой для получения электронных наноматериалов [103-108] вследствие дешевизны меди и её уникальных плазменных и проводящих свойств: так, сопротивление меди в объеме  $\sim 1.7 \mu\Omega$  см. Здесь сопоставляются свойства НЧ золота и меди, поскольку отмечается [103], что метод их синтеза аналогичен и основан на хлоридных соединениях в водных растворах, а восстановителем является  $\text{NaBH}_4$ . При синтезе НЧ меди используется  $\text{CuCl}_2$ , а в качестве защитных оболочек – аминовый (тетраэтиленпентамин, ТЕРА) и иминовые (полиэтилениминовые, PEI) полимеры или октантиолы (ОТ). В процессе восстановления хлоридов меди при помощи  $\text{NaBH}_4$  [103, 104] цвет раствора изменяется в широком интервале. При отсутствии восстановителя раствор имеет черный цвет, что характеризует СВ ионов меди в НЧ. При постепенном добавлении  $\text{NaBH}_4$  цвет меняется от желтого до коричневого, что интерпретируется как образование медных НЧ, защищенных при помощи октантиолов [103]. В [104] отмечается, что при добавлении  $\text{NaBH}_4$  в  $\text{Cu-PEI}$

Энергии возбуждения  $\Delta E$  (Cu), оцененные на основе атомной спектроскопии [74]

Cu. $3d^{10}4s(^2S_{1/2})$				
Термы	$3d^94s(^2D_{3/2,5/2})$	$3d^{10}4p(^2P_{1/2,3/2})$	$3d^94s4p(^4P_{5/2,3/2})$	$3d^94s4p(^4F_{9/2,7/2})$
$\Delta E$ , см <sup>-1</sup> ; $\lambda$ , нм	12224; 818	30660; 326	39704; 252	41303; 242
Область	Ближняя ИК	Ближняя УФ	Дальняя УФ	Дальняя УФ

через определенное время цвет раствора меняется от красного к зеленому, голубому, циановому и пурпурному.

Таким образом, синтез НЧ меди, основанный на хлоридных комплексах меди в водном растворе, приводит к существенной модификации свойств НЧ меди, в частности, оптических, и сдвигу плазменных полос в видимую область. Цветовой эффект при использовании разных защитных оболочек однозначно указывает на их взаимодействие с НЧ.

В отличие от Au и по аналогии с Ag, в атомных спектрах Cu не обнаруживаются возбужденных состояний, соответствующих видимой области (табл. 25.4). Однако, в спектрах иона  $Cu^+$  по аналогии со спектрами  $Au^+$ , но в отличие от  $Ag^+$ , есть возбужденные состояния в видимой области (табл. 25.5). Эти атомные свойства позволяют выявить разницу и подобие в свойствах НЧ меди, серебра и золота. Следовательно, мы делаем вывод, что участие однозарядных ионов  $Cu^+$  и  $Au^+$  в синтезе НЧ меди и золота способствует сдвигу плазменных полос в видимую область.

Путем измерения диффузных спектров отражения установлено существование СВ-полосы 17000 см<sup>-1</sup> (588 нм) в кристаллических купратах, ко-

Сопоставление энергий возбуждения  $\Delta E$  (Cu) и  $\Delta E$  (Au) [74] и плазменных свойств в НЧ [5]

$Cu^+ 3d^{10}(^1S_0)$				
Термы	$3d^94s(^2D_3)$	$3d^94s(^2D_5)$	$3d^94s(^2D_1)$	$3d^94s(^1D_2)$
$\Delta E$ , см <sup>-1</sup> ; эВ; $\lambda$ , нм	21959; 2.72; 456	22847; 2.83; 438	23998; 2.975; 417	26265; 3.26;381
Спектр. область	Видимая	Видимая	Видимая	Ближняя УФ
$Au^+ 5d^{10}(^1S_0)$				
Термы	$5d^96s(^2D_3)$	$5d^96s(^2D_5)$	$5d^96s(^2D_1)$	$5d^96s(^1D_2)$
$\Delta E$ , см <sup>-1</sup> ; эВ; $\lambda$ , нм	15039; 1.86; 665	17639; 2.17; 567	27764; 3.44; 360	29620;3.67;338
Спектр. область	Видимая	Видимая	Ближняя УФ	Ближняя УФ

Частоты отраженного света в твердых гексааминхлоркупратах  
( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) в сопоставлении с атомными спектрами

$\text{Cu}3d^{10}4s(^2S_{1/2})$		
Термы	$3d^94s(^2D_{5/2, 3/2})$	$3d^{10}4p(^2P_{1/2, 3/2})$
$\Delta E$ , $\text{см}^{-1}$ ; $\lambda$ нм	12224; 818	30660; 273
$\text{CuCl}_2$ , $\nu(\text{см}^{-1})$	$\cong 10000$	$\cong 27000$ ; 370
$\text{CuCl}+\text{CuCl}_2$ , $\nu(\text{см}^{-1})$ ; $\lambda$ нм	17000; 588-видимая	

торая проявляется в видимой области. Наша идентификация результатов [105-108] для купратов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$  на основе атомных спектров приведена в табл. 25.6. Мы интерпретируем низко- и высокоэнергетические полосы поглощения в  $\text{CuCl}_2$  как возбуждения  $3d^{10}4s(^2S_{1/2}) \Leftrightarrow 3d^94s(^2D_{5/2, 3/2})$  и  $3d^{10}4s(^2S_{1/2}) \Leftrightarrow 3d^{10}4p(^2P_{1/2, 3/2})$ . В атомных спектрах отсутствуют переходы для полосы  $17000 \text{ см}^{-1}$  (588 нм), что подтверждает ее принадлежность к СВ.

Смешанная валентность обуславливает появление в спектрах отражения купратов двух полос поглощения, соответствующих  $\text{CuCl}_2$  –  $27000 \text{ см}^{-1}$  (370 нм) и  $10000 \text{ см}^{-1}$  (1000 нм). Кроме этих двух полос, обнаружена новая полоса в интервале  $17000$ - $18000 \text{ см}^{-1}$  (588-555 нм), которая не обнаруживается ни в спектрах  $\text{CuCl}$ , ни  $\text{CuCl}_2$ , а только в спектрах  $\{\text{CuCl}+\text{CuCl}_2\}$ . Отметим, что плазменные полосы 588-555 нм характерны для НЧ золота, т.е. путем использования различных защитных оболочек можно модифицировать оптические свойства НЧ меди за счет проявления СВ атомов меди, приближая их к свойствам НЧ золота.

В ранней литературе [105-108] изучалось электрическое сопротивление твердых хлоркупратов в зависимости от мольной фракции  $\text{Cu}^+$  (рис. 25.7). Смешанно-валентные хлоркупраты являются полупроводниками с высоким сопротивлением. Интенсивность отраженного света в кристаллических хлоркупратах гексааминкобальта и электрическое сопротивление в зависимости от мольной фракции  $\text{Cu}^+$  имеют одинаковую тенденцию. Роль смешанной валентности меди в этих свойствах очевидна.

Смешанно-валентные хлоркупраты исследовались и в водных растворах [108]. Было показано, что добавление  $\text{CuCl}$  к  $\text{CuCl}_2$  в 10М  $\text{HCl}$  приводит к сдвигу полос поглощения из УФ в видимую область. Важно, что разница в спектре СВ-состояния и спектрах двух отдельных степеней окисления в растворах с одинаковой концентрацией ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  равна  $18000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует результатам по твердым хлоркупратам  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , в которых частота полосы СВ равна  $17000 \text{ см}^{-1}$  [105, 106] (рис. 25.8).

Опять от ранних работ по химии обратимся к современным исследованиям в области нанохимии. Проблема состоит в следующем: если синтез НЧ меди осуществляется в хлоридном растворе, не проявится ли плаз-

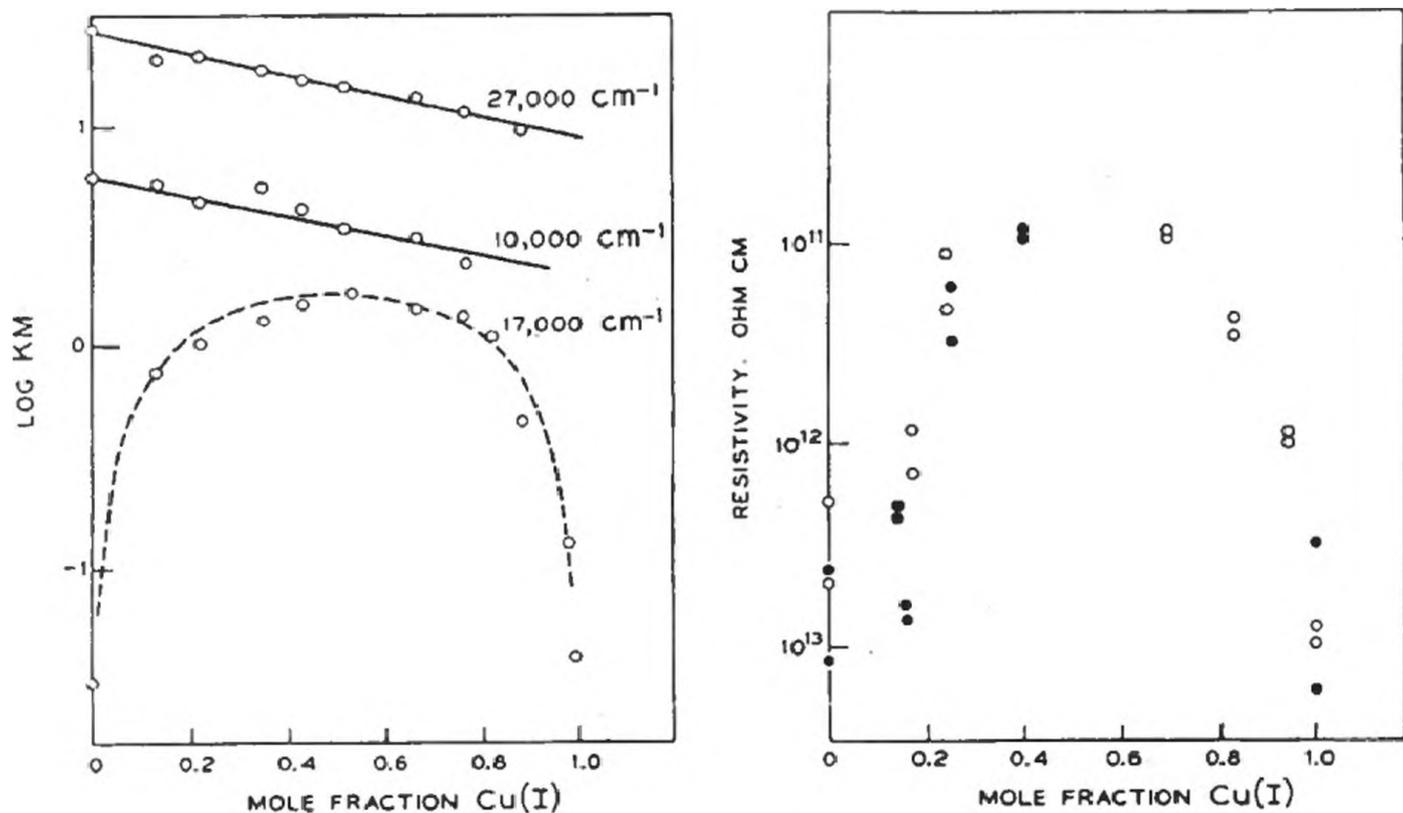


Рис. 25.7. Интенсивность отраженного света и сопротивление хлоркупратов со смешанной валентностью в зависимости от мольной фракции  $Cu^+$  [83]

менная полоса  $\cong 17000 \div 18000 \text{ cm}^{-1}$ , измеренная в ранних экспериментах и отнесенная к СВ. В недавней работе [103] исследованы оптические и проводящие свойства металлических НЧ меди. Синтез НЧ основывался, как обычно, на восстановлении  $CuCl_2$  до металлической меди  $Cu$  при помощи  $NaBH_4$  в водном растворе, но с участием ТЕРА и РЕІ. В спектре обнаружены

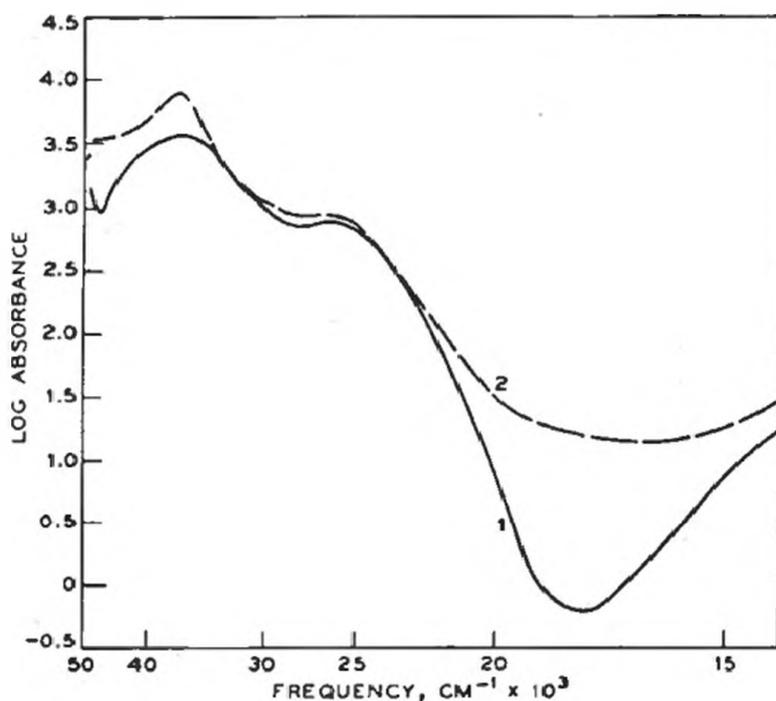


Рис. 25.8. Расщепление оптических полос  $\lambda(Cu^+)$ ,  $\lambda(Cu^{2+})$  и  $\lambda(Cu^+ + Cu^{2+})$  [83]

Таблица 25.7.

Энергии возбуждения  $\Delta E$  атомов меди, оцененные в этой работе на основе атомных спектров [74], в сопоставлении с измеренными электронными свойствами купратов в водном растворе  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$

$\text{Cu } 3d^{10}4s(^2S_{1/2})$				
Термы	$3d^94s^2(^2D_{3/2, 5/2})$	$3d^{10}4p(^2P_{1/2, 3/2})$	$3d^94s4p(^4P_{5/2, 1/2})$	$3d^94s4p(^4F_{9/2, 3/2})$
$\Delta E, \text{ см}^{-1}; \lambda, \text{ нм}$	12224; 818	30660; 326	39704; 252	41303; 242
Спектр	Ближний ИК	Ближний УФ	Дальний УФ	Дальний УФ
$\text{CuCl}_2, \nu(\text{см}^{-1})$	10000-12000	23000-29000	$\cong 40000; 250$	$\cong 40000; 250$
$\text{CuCl} + \text{CuCl}_2, \nu(\text{см}^{-1})$	18000	23000-29000	$\cong 40000; 250$	$\cong 40000; 250$
Спектр	Видимая	Видимая - УФ	Дальний УФ	Дальний УФ

две полосы 590 и 650 нм. Первая отнесена к плазменной полосе, а вторая к комплексу  $\text{Cu}/\text{полимер}$ . Первая 590 нм =  $16950 \text{ см}^{-1}$  совпадает с измеренной ранее величиной  $17000 \text{ см}^{-1}$  и соответствует СВ  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  (табл. 25.7).

Обнаружение этой полосы в спектрах НЧ меди позволяет утверждать, что:

- 1) состояние со смешанной валентностью  $\{\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}\}$  обнаружено в НЧ меди [103]; метод синтеза из хлоридных растворов приводит к образованию СВ поверхностных атомов меди;
- 2) энергии полос поглощения в ранее исследованных соединениях меди, отнесенные к СВ  $\{\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}\}$ , и современные данные для НЧ в пределах точности измерений почти совпадают;
- 3) в атомных спектрах меди (табл. 25.4) не обнаруживаются энергии возбуждения  $\Delta E$ , соответствующие СВ в области  $17000\text{-}18000 \text{ см}^{-1}$ , что естественно, но есть  $\Delta E$ , которые близки к измеренным для  $\text{CuCl}_2$ ;
- 4) измеренные в спектрах иона  $\text{Cu}^+$  энергии возбуждения от  $22000$  до  $24000 \text{ см}^{-1}$  ( $456\text{--}417 \text{ нм}$ ) (табл. 25.5) стимулируют сдвиг плазменных полос в видимую область;
- 5) сопоставление атомных спектров меди, электронных спектров комплексов и НЧ меди показывает выраженное соответствие между этими спектрами.

#### 25.4.6. Статическая поляризуемость атомов и свойства наночастиц

Статическая средняя электрическая дипольная поляризуемость атомов в основном состоянии зависит от индекса рефракции  $R_0$ :

$$\alpha_0 = 3.963 \times 10^{-25} R_0$$

Индекс рефракции  $R_0$  является важнейшим *оптическим* свойством атомов и молекул, а мы рассматриваем оптические свойства НЧ. Индекс реф-

Таблица 25.8.

Зависимость  $\lambda_{pl}(Au)$ ,  $\lambda_{pl}(Ag)$ ,  $\lambda_{pl}(Cu)$  от диаметра  $d$  сферических НЧ в  $H_2O$

$d$ , нм	9	15	22	48	99	120	150
$\lambda_{pl}(Ag)$	376.9	378.3	380	388	419*	440	466
$\lambda_{pl}(Au)$	517*	520*	521*	533*	575	604	641
$\lambda_{pl}(Cu)$	414	416	417	427	461	483	513

\* измеренные значения

ракции определяет и многие другие свойства низкоэнергетических процессов, которые зависят от валентных электронов: величина  $\alpha_0$  входит в формулы, определяющие взаимодействие Ван дер Ваальса между атомами; взаимодействие Ван дер Ваальса атом–поверхность; диполь-квадрольное взаимодействие; диэлектрическую константу; диамагнитную восприимчивость; энергию взаимодействия ион–молекула;  $\alpha_0$  входит в уравнения Лоренца и Ланжевена.

Таким образом, имеются основания использовать статическую поляризуемость атомов для расчёта плазменных свойств НЧ. В [5] рассчитаны длины волн плазменных полос  $\lambda_{pl}(Ag)$  сферических НЧ серебра в водном растворе. Для расчета  $\lambda_{pl}(Cu)$  мы использовали результаты Ми [3] для НЧ золота:  $\lambda_{pl}$  и  $d$  (диаметр НЧ золота) –  $\lambda_{pl} = 517, 520, 521, 533, 575$  нм соответствует  $d = 9, 15, 22, 48$  и  $99$  нм. Кроме того, была учтена разница в поляризуемости атомов Au и Cu, а также поляризуемость растворителя  $H_2O$  [101, 102]:

$$\alpha_0(Cu) = 6.705, \alpha_0(Au) = 7.88, \alpha_0(H_2O) = 1.45 \text{ см}^3$$

$$\lambda_{pl}(Cu) = \lambda_{pl}(Au) \{ \alpha(Cu) - \alpha(H_2O) \} \{ \alpha(Au) - \alpha(H_2O) \}^{-1}$$

Согласно расчетам (табл. 25.8), для одного и того же диаметра НЧ получена закономерность:

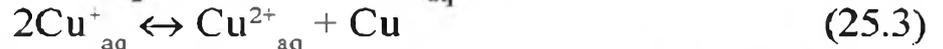
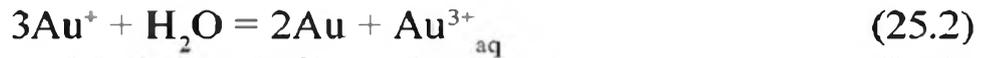
$$\lambda_{pl}(Au) > \lambda_{pl}(Cu) > \lambda_{pl}(Ag)$$

#### 25.4.7. Взаимодействие наночастиц золота с растворителем $H_2O$

В обзоре [15] отмечается, что влияние растворителя и защитной оболочки в металлических НЧ до сих пор не изучено. В то же время проектируемые наноконпозиты как возможные источники энергии – конкуренты нефти и газу – синтезируются в растворах. Так, синтез НК Au-TiO<sub>2</sub> [67] осуществлён в водном растворе с участием хлоридов, которые проявляют СВ при взаимодействии с золотом [80–85].

В [3] были рассчитаны  $\lambda_{pl}(Au)$  на основе одноэлектронного приближения, когда каждый атом золота использует один 6s-электрон для образования зоны проводимости. Учет 5d- и 6p-электронов золота, а также взаимодействие с защитной оболочкой и растворителем, приведут к модификации

электронной структуры НЧ, и в первую очередь, поверхностных слоёв. Так, если НЧ находятся в водном растворе, необходимо учесть их взаимодействие с молекулами  $H_2O$  в соответствии с установленными в [86] реакциями:



В [86] отмечается, что  $Cu^{2+}_{aq}$  и  $Au^{3+}_{aq}$  более стабильны, чем  $Cu^+_{aq}$  и  $Au^+_{aq}$ .

Чтобы учесть влияние растворителя  $H_2O$  на модификацию поверхностных слоёв НЧ Au и Cu, мы использовали формулу (25.1) в сочетании с (25.2) и (25.3), отражающими окислительно-восстановительные свойства Au и Cu:

$$V_{H_2O} = Z_{red} + (2J_{red} + 1) \{ (2J_{ox} + 1) + (2J_{red} + 1) \}^{-1} = Z_{red} + \gamma$$

где  $J_{red}$  и  $J_{ox}$  – квантовые числа углового момента восстановленной и окисленной форм,  $Z_{red}$  – степень окисления восстановленной формы,  $\gamma$  – вклад окисленной формы к  $Z_{red}$ . Используя квантовые числа  $J$  для золота [74], для реакции (2) получим:

$$3(2J+1)(Au^+) \{ 3(2J+1)(Au^+) + (2J+1)(Au^{3+}) + 2(2J+1)(Au^0) \}^{-1} = (3 \cdot 1) / (3 + 9 + 4) = 3/16$$

$$2 \cdot (2J+1) (Au) \{ 3(2J+1) (Au^+) + (2J+1) (Au^{3+}) + 2(2J+1) (Au^0) \}^{-1} = 4/16;$$

$$1 \cdot (2J+1) (Au^{3+}) \{ 3(2J+1) (Au^+) + (2J+1) (Au^{3+}) + 2(2J+1) (Au^0) \}^{-1} = 9/16.$$

Согласно этим оценкам можно определить соотношение атомов и ионов золота в поверхностном слое (слоях) НЧ золота в водном растворе:

$$19\% Au^+ < 25\% Au < 56\% Au^{3+} \quad (25.4)$$

соответственно уравнению (25.2). Такие соотношения обусловлены отличающимся взаимодействием атомов и ионов золота с молекулами  $H_2O$ .

Аналогично в случае меди запишем:

$$2(2J+1)(Cu^+) \{ 2(2J+1)Cu^+ + (2J+1)Cu^{2+} + (2J+1)(Cu^0) \}^{-1} = (2 \cdot 1) / (2 + 6 + 2) = 2/10;$$

$$(2J+1)(Cu^{2+}) \{ 2(2J+1)Cu^+ + (2J+1)Cu^{2+} + (2J+1)(Cu^0) \}^{-1} = (2 \cdot 5/2 + 1) / (2 + 6 + 2) = 6/10;$$

$$(2J+1) (Cu) \{ 2(2J+1) Cu^+ + (2J+1) Cu^{2+} + (2J+1)(Cu^0) \}^{-1} = 2/10.$$

Определим количественное соотношение атомов и ионов меди в поверхностном слое НЧ меди в водном растворе в соответствии с (25.3):

$$20\% Cu^+ = 20\% Cu < 60\% Cu^{2+} \quad (25.5)$$

Из сравнения (25.4) и (25.5) видна существенная разница в электронной структуре поверхностных атомов НЧ золота и меди в водном растворе.

#### 25.4.8. Наноккомпозит $Au/TiO_2$ в этаноле: переходный слой $\{TiO_2 \leftrightarrow Au\}$ и плазменные свойства НЧ(Au)

В [67] было изучено плазмон-индуцированное зарядовое разделение в пленке  $TiO_2$  с НЧ золота размером  $d = 5-20$  nm и  $\lambda_{max} = 525$  nm в этаноле. Здесь сопоставляются свойства растворителей ( $H_2O$  и спиртов) – дипольный момент  $\mu$ , поляризуемость  $\alpha$ , диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  (табл. 25.9), а также разница в их взаимодействии с компонентами НК. Дипольный момент в рассматриваемом ряду растворителей меняются незначительно, но диэлектрическая постоянная и поляризуемость могут оказать

## Свойства растворителей

	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	1-PrOH	BuOH	PnOH	1-ОсОН
$\epsilon$	78.4	32.7	24.55	19.92	17.51	13.9	10.34
$\alpha, 10^{30} \text{ М}^3$	1.456	3.26	5.13	6.98	8.79	10.62	16.14
$\mu, \text{D}$	1.834	2.87	1.66	1.66	1.75	1.7	1.76

существенное влияние на плазменные свойства TiO<sub>2</sub> и НЧ Au. Видно, что тенденция в этих свойствах противоположная.

Величины  $\alpha$  и  $\epsilon$  связаны степенной зависимостью с высокой точностью для выбранного ряда растворителей

$$\alpha = 259.2 \epsilon^{-1.2092}, R^2 = 0.99$$

Величины  $\epsilon$  уменьшаются, а  $\alpha$  увеличиваются при переходе от H<sub>2</sub>O к 1-ОсОН, так что  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) > \alpha(\text{H}_2\text{O})$ , но  $\epsilon(1\text{-ОсОН}) < \alpha(1\text{-ОсОН})$ . Хотя, как видно из табл. 25.9, для воды и спиртов могут наблюдаться разные соотношения в величинах  $\epsilon$  и  $\alpha$ , использование этих свойств для количественной оценки сдвига плазменных полос в нанокompозитах приводит к хорошему согласию с экспериментом.

Здесь мы оценили разницу  $\Delta\lambda_{\text{Au}}$  в пленке и растворе этанола по предлагаемой формуле, где используются диэлектрические константы  $\epsilon$  пленки и растворителя [30]:

$$\Delta\lambda_{\text{Au}} = \lambda_{\text{max}}(\text{Au}) * \{\Delta\lg \epsilon_{\text{e}}\} \{\Delta\lg \epsilon_{\text{f}}\}^{-1},$$

где

$$\Delta\lg \epsilon_{\text{e}} = \{\lg \epsilon(\text{TiO}_2) - \lg \epsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}; \Delta\lg \epsilon_{\text{f}} = 2 \{\lg \epsilon(\text{TiO}_2) + \lg \epsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\};$$

$$\lambda_{\text{max}}(\text{Au})^* = \lambda_{\text{max}}(\text{Au}) \text{ в TiO}_2 - 525 \text{ нм [67]; } \epsilon(\text{TiO}_2) = 48; \epsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 24.6 [1, 4].$$

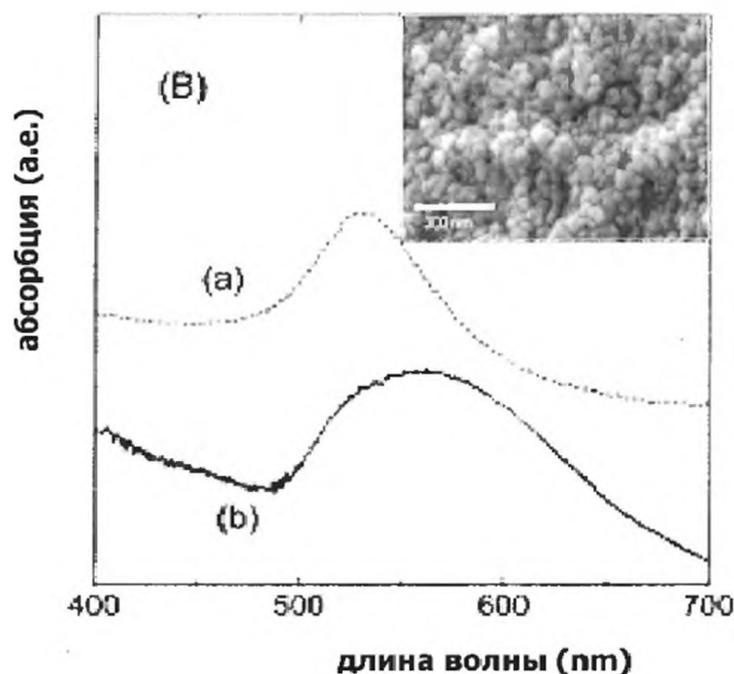


Рис. 25.9. Уширение и сдвиг максимума поглощения НЧ(Au) в пленке TiO<sub>2</sub> вследствие образования переходного слоя {TiO<sub>2</sub>-НЧ(Au)}

Оцененная здесь величина  $\Delta\lambda_{Au}=24.8$  нм, измеренная величина  $\Delta\lambda_{Au}=26.0$  нм [67]. Величину  $\lambda_{max}(Au)^*$  можно оценить, используя поляризуемости  $\alpha(C_2H_5OH) = 5.13$  и  $\alpha(TiO_2) = 14.6$  см<sup>-3</sup> [101, 102]:

$$\lambda_{max}(Au)^* = \{[\alpha(C_2H_5OH) + \alpha(TiO_2)] [2\{\alpha(C_2H_5OH) - \alpha(TiO_2)\}]\}^{-1}$$

$$525 (5.13+14.6)[2(14.6-5.13)^{-1}]=547 \text{ нм (эта работа)} \rightarrow \text{эксперимент} \approx 550 \text{ нм}$$

Получено хорошее количественное согласие между экспериментом и теорией, которое позволяет заключить, что взаимодействие  $TiO_2$  и НЧ Au сдвигает и уширяет  $\lambda_{max}$  НЧ золота вследствие образования переходного слоя  $\{TiO_2 + НЧ(Au)\}$  (рис. 25.9).

#### 25.4.9. Взаимодействие НЧ(Au) и НП( $TiO_2$ ), перенос электрона НЧ(Au) $\rightarrow TiO_2$ и энергии связей

Коэффициент полезного действия нанокompозита как возможного источника энергии зависит не только от используемых компонент, но и от их взаимодействия. В работах [15, 67] все три компонента – НЧ, НП и D – рассматриваются как независимые, хотя такое взаимодействие уменьшает КПД композита. Обращаясь к ранней литературе, отметим, что взаимодействие Au–Ti изучалось и установлено образование бинарных сплавов состава AuTi, AuTi<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>Ti, AuTi<sub>6</sub>, Au<sub>4</sub>Ti [109-112]. Следовательно, в композите Au– $TiO_2$  необходимо учесть как взаимодействие Au–Ti, так и Au–O.

Из трех структурных форм  $TiO_2$  – анатаз, брукит и рутил – в нанохимии предпочтение отдается анатазу, который прозрачен вплоть до 26000 см<sup>-1</sup>, более прозрачен, чем рутил, и обладает более высокой фотоактивностью; температура плавления анатаза  $T_{пл}=1855$  °С, но при высокой температуре его структура переходит в структуру рутила [86].

Координационное число иона Ti в анатазе равно 8, расстояния R(Ti-O)=1.91, 1.95 А; R(Au-O)=2.29 А [113]. В рамках структурно-термодинамической модели [114] нами рассчитаны энергии связей  $E_{Ti-O}$  и  $E_{O-Au}$  на границе раздела Ti...O...Au, т.е. плёнка–НЧ(Au) (табл. 25.10).

Из этих расчетов следует, что хотя  $E_{O-Au} < E_{Ti-O}$ , взаимодействия  $E_{O-Au}$  создают структурный контакт  $TiO_2$ –Au, что способствует образованию переходного слоя на границе  $\{TiO_2 + НЧ(Au)\}$ , выравнивающего электронное

Таблица 25.10.

Расстояния (А) и энергии связей  $E_{Ti-O}$ ,  $E_{O-Au}$ ,  $E_{Ti-Au}$  (кДж/моль)  
на границе раздела пленка  $TiO_2$  – НЧ(Au)

$R_{Ti-O}$	2.2	2.5	3.0	3.2	3.3	3.5	4.0	4.5	5.0
$E_{Ti-O}$	286	182	84	64	55	41	20	9	5
$E_{Au-O}$	142	115	42	31	27	19	9	5	2
$R_{Ti-Au}$	2.5	3.0	3.3	3.5	4.0	4.25	5.0	5.25	5.50
$E_{Ti-Au}$	100	76	49	39	20	11	5.5	4.0	2

сродство, а также зоны Ферми  $\text{TiO}_2$  и Au. При плазменном резонансе может осуществляться перенос возбужденных электронов от Au к  $\text{TiO}_2$ . Возможный механизм такого переноса – туннельное прохождение, надбарьерная шоттковская эмиссия, прохождение “горячих” электронов через тонкие металлические слои [115]. Уровень Ферми Au равен +0.45 В (ВЭ). Накопление электронов смещает уровень Ферми Au к отрицательному потенциалу.

#### 25.4.10. Взаимодействие защитной оболочки с поверхностными атомами НЧ

Руководствуясь химическими свойствами Cu, Ag, Au [83, 86], отметим подобие и разницу взаимодействия Cu, Ag, Au с “защитной оболочкой”, включающей мягкие S-содержащие лиганды (сульфиды, алкантиолы). Известны разнообразные синтетические и природные соединения меди со СВ. Химия соединений Ag со СВ ограничивается оксидами и галогенидами, в которых Ag проявляет, в основном, валентность  $\text{Ag}^+ + \text{Ag}^{2+}$ , а в некоторых соединениях  $\text{Ag}^+ + \text{Ag}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^-$ . В природном минерале  $\text{Ag}_2\text{S}$  наблюдается СВ  $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+$ , а в растворе  $\text{Ag}_2\text{S}$  присутствует как комплекс  $\text{H}(\text{AgS})$ . Сульфид золота AuS представляет собой смесь  $4\text{Au}^{2+}\text{S} = \text{Au}^+\text{S} + \text{Au}^{3+}\text{S}_3$ . В комбинированных НЧ, содержащих Ag+Au, осуществляется СВ  $\text{Ag}^+ + \text{Au}^{3+}$ . Таким образом, S-содержащая защитная оболочка может приводить к образованию в поверхностном слое наночастиц ионов  $\text{Au}^+ + \text{Au}^{3+}$ ;  $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^-$ ;  $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ .

Очевидна разница в электронной структуре и свойствах поверхностных оболочек НЧ Cu, Ag, Au. Органические молекулы, содержащие октантиоловые, декантиоловые, додекантиоловые защитные группы, широко используются в синтезе НЧ и пленок.

Величины  $\lambda_{pl}$  (Au) при взаимодействии с S-содержащей оболочкой были рассчитаны в [21]. Для расчета  $\lambda_{pl}(\text{Ag})$  и  $\lambda_{pl}(\text{Cu})$  мы использовали соотношение, полученное для НЧ золота:  $\lambda_S = 1.2106\lambda_{\text{H}_2\text{O}} + 0.948$ . Рассчитанные  $\lambda_{pl}(\text{Ag})$  и  $\lambda_{pl}(\text{Cu})$  приведены в табл. 25.11. Полимеры и органические молекулы, содержащие N, S, Se, P, O, а также полупроводниковые пленки являются акцепторами электронов, почему и выполняют функцию “защитной оболочки”. Взаимодействие атомов серы “защитной оболочки” с поверхностными атомами НЧ Cu, Ag, Au может привести к изменению оптических, диэлек-

Таблица 25.11.

Зависимость  $\lambda_{Au}$ ,  $\lambda_{Ag}$ ,  $\lambda_{Cu}$  сферических НЧ при взаимодействии M-S

d, нм	5	9	10	15	22	48	99	150
$\lambda_{pl}(\text{Ag})$	457.1	457.2	457.8	458.9	460.9	470.7	508.2	565.1
$\lambda_{pl}(\text{Au})$	626.7	627	628	630	632	646	697	777
$\lambda_{pl}(\text{Cu})$	501	502.1	503.4	504.6	505.8	517.9	554.6	622

трических, магнитных, проводящих, структурных (межатомных расстояний  $R_{M-M}$ ) свойств НЧ.

Соединения, содержащие атомы S с большим электронным сродством, больше, чем другие защитные оболочки, модифицируют поверхность НЧ. Полиатомные S-содержащие лиганды могут содержать 4 неподеленные электронные пары как в  $S^{2-}$ , три – в  $RS^-$ , две как в  $R_2S$  и одну как в сульфониевом катионе  $R_3S^+$ . Однако нельзя утверждать, что, например, наличие аниона  $RS^-$  в защитной оболочке приведет к образованию связи с одним атомом металла M в поверхностном слое НЧ. Так, установлено существование катионов  $SAg^{3+}$ ,  $RS^-$  имеет большую тенденцию образовывать связи с двумя атомами M, а в бидентатных лигандах, таких как  $R_2PS_2^-$ ,  $R_2NCS_2^-$ , и к трехкратной координации атомов S с атомами металлов в поверхностном слое НЧ.

Рассмотрим модификацию поверхностных атомов M в НЧ Cu, Ag, Au при их взаимодействии с атомами S [83, 86]. В сульфидах  $CuS$ ,  $CuS_2$ ,  $Cu_2S_5$  и др. проявляется смешанная валентность  $\{Cu^+ + Cu^{2+}\}$ : в  $CuS = Cu^+_4Cu^{2+}_2(S_2)_2S_2$  одна треть атомов серы тетрагонально координирована с тремя атомами S,  $R(Cu-S) = 2.19$  А, а оставшиеся атомы S координированы тетраэдрически и  $R(Cu-S) = 2.32$  А. Две трети атомов S состоят из  $S_2$ . Следовательно, возможно изменение структурных свойств и валентности поверхностных атомов. Отметим, что такое изменение специфично для поверхностных атомов Cu, Ag, Au в их НЧ.

Природный сульфид  $Ag_2S$  выше  $175^\circ C$  существует в кубической модификации черного цвета со свободным распределением атомов, ниже – в ромбоэдрической форме серо-черного цвета. Черный цвет  $Ag_2S$  соответствует смешанной валентности, возможно,  $Ag^0Ag^{2+}S$ . Характерная СВ серебра  $\{Ag^+ + Ag^{2+}\}$  или  $\{Ag^0 + Ag^+\}$ .

Однако, если защитная оболочка содержит атомы кислорода, по аналогии с золотом может проявиться и СВ  $\{Ag^+ + Ag^{3+}\}$ . Изучены свойства оксидов  $Ag_4O_5$ ,  $AgO$ ,  $Ag_4O_3$ ,  $Ag_2O_3$  [86]. Формула  $Ag_4O_5$  записывается как  $Ag^+(Ag^{3+})_3O_5$  [83]. На основе измеренного диамагнетизма полупроводника  $AgO$  сделан вывод, что его формула должна быть записана как  $Ag^+Ag^{3+}O_2$ .

При взаимодействии поверхностных атомов M с защитной оболочкой могут образовываться химические связи M–S, M–Se, M–P, M–N, M–O, которые характеризуются собственными оптическими переходами (d-d)-типа и с переносом заряда. Йоргенсен [99] и Смит [100] систематизировали оптические свойства соединений d- и p-элементов. Для комплексов Cr, Co, Rh, Ir, Ni, Pd в [99, 100] приведены спин-разрешенные (d-d)-переходы. Они зафиксированы как в видимой области, так и в ближнем УФ ( $\nu = 13000-34000$  см $^{-1}$ ). Такие переходы могут проявляться и в оптических свойствах защищенных НЧ и плазменном резонансе. Электронный перенос от атомов защитной оболочки к поверхностным атомам  $S \rightarrow M$ ,  $P \rightarrow M$  и

др. характеризуется величинами  $\nu \approx 20000-40000 \text{ см}^{-1}$  и попадает в ближнюю и дальнюю УФ-область.

#### 25.4.11. Расщепление плазменных полос наночастиц золота

Одноэлектронные  $M^0+M^+$ ,  $M^++M^{2+}$  и двухэлектронные  $M^++M^{3+}$  процессы перераспределения плотности в поверхностной оболочке обуславливают резонансное расщепление плазменных частот. Установлено, что в системах со СВ, которые характеризуются полосами поглощения в видимой области ( $14000-27000 \text{ см}^{-1}$ ), появляются новые полосы [80–83, 88], которые не характерны для НЧ с фиксированной (не смешанной) валентностью. Расщепление плазменных полос в НЧ золота (табл. 25.12) может быть оценено по предлагаемой здесь формуле

$$\lambda_{pl} = \lambda_{pl}^0 (1 \pm \alpha)$$

$$\alpha = 0.5(A_{Au} - A_S)(A_{Au} + A_S)^{-1}$$

где  $\alpha$  – атомная поляризуемость,  $A_{Au} = 2.308 \text{ эВ}$ ,  $A_S = 2.077 \text{ эВ}$  [101].

Для НЧ золота с  $d=10 \text{ нм}$  методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измерено расщепление  $^*\lambda$ :  $615 \text{ нм} \leftarrow ^*\lambda_1=638 \text{ нм} \rightarrow 643 \text{ нм}$  [8]. Наши оценки расщепленных полос  $^*\lambda - 612$  и  $644 \text{ нм}$  – совпадают с экспериментальными величинами  $615$  и  $643 \text{ нм}$ , но нерасщепленная полоса  $628 \text{ нм}$ , рассчитанная нами для НЧ с  $d=10 \text{ нм}$ , меньше, чем в [8]. В [8] принята одноэлектронная модель атомов Au и расщепление объяснено сопряжением связывающих электронов на атомах серы. Однако, как упоминалось выше, сульфид AuS является смесью  $Au_2S$  и  $Au_2S_3$ , т.е. соединением со СВ, что подтверждается и его черным цветом [86]. Эта тенденция к образованию СВ проявится в чередовании эффективных зарядов на поверхностных атомах (ионах) золота



и обуславливает соответствующее чередование зарядов на атомах (ионах) серы  $S^{-(q+\Delta)} \dots S^{-(q-\Delta)} \dots S^{-(q+\Delta)} \dots S^{-(q-\Delta)}$ . Эти эффекты должны сопровождаться чередованием межатомных расстояний (сопряжением) как между атомами металла, так и между атомами серы.

Расщепление плазменных полос показывает, что одноэлектронное приближение не описывает свойства как наночастиц золота, так и НЧ других d-элементов.

Таблица 25.12.

Расщепление плазменных полос НЧ Au в тиоловом растворе

d, нм	5	9	10	15	22	48	120	150
$\lambda$ , нм	626.7	627	628	630	632	646	697	777
$^*\lambda$ , нм	610/643	611/644	612/644	613/647	615/649	629/663	679/715	757/797

## 25.5. Механизм работы фотогальванической ячейки и плазмон-индуцированное зарядовое разделение в пленке $\text{TiO}_2$ , загруженной наночастицами золота

Выше на примере нанокompозита  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  в растворе было показано, что компоненты НЧ+НП+растворитель не являются независимыми, между ними осуществляются взаимодействия, которые модифицируют свойства как НЧ, так и НП. В конечном итоге такие взаимодействия снижают КПД предполагаемого источника энергии.

Здесь мы рассматриваем оптические свойства НП  $\text{TiO}_2$ . В [67] в предположении, что оптические свойства НК представляют собой сумму оптических свойств НЧ + НП, из спектра НК вычитался спектр НП. Однако в таком приближении пренебрегается ролью электронной структуры и свойств НП, её взаимодействием с НЧ и образованием переходного слоя, что также снижает КПД.

### 25.5.1. Метод синтеза и вытекающие задачи

Мы анализируем механизм работы фотогальванической ячейки, которая была сконструирована в [67]. Нанопористая пленка  $\text{TiO}_2$  (анатаз) синтезируется из золя  $\text{TiO}_2$ , размер НЧ  $\text{TiO}_2$  до 20 нм. Пленка  $\text{TiO}_2$  пропитывается водным раствором  $\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ , облучается УФ светом для восстановления адсорбированных ионов  $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}$  методом фотокатализа  $\text{TiO}_2$  в избытке  $\text{H}_2\text{O}$ . Размер пленки  $\text{TiO}_2$   $10/4 \mu\text{m}$  (10000/4000 нм).

Взаимодействие участвующих в синтезе компонент –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HAuClO}_4$ , протекающие окислительно-восстановительные реакции, применение фотокатализа  $\text{TiO}_2$  и взаимодействие УФ света с атомами и ионами золота, которые не анализируются в [67], диктуют ряд нерешенных проблем, влияющих на КПД и механизм работы фотогальванической ячейки.

В этой части мы рассмотрим фотохимические свойства пленки  $\text{TiO}_2$ , смешанную валентность  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  в пленке, свойства пленки  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  в основном состоянии и взаимодействие излучения с пленкой  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .

### 25.5.2. Фотохимические свойства пленок $\text{TiO}_2$ и композита $\text{Au}/\text{TiO}_2$

Электронное строение и физико-химические свойства пленки  $\text{TiO}_2$  стали активно изучаться еще в прошлом столетии [80–85] в рамках теории СВ и это нашло свое дальнейшее продолжение в современной литературе в связи с развитием нанотехнологии на основе пленок  $\text{TiO}_2$  с внедренными в поры наночастицами металлов –  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Au}$ . В современных работах используется зонная модель для описания как свойств  $\text{TiO}_2$ , так и композита  $\text{M}/\text{TiO}_2$  [116–124]. В целом, однако, выводы ранних работ Вервея [80], Йоргенсена [81, 82], Дзя [83] о взаимодействии ионов  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  в ре-

шетке  $\text{TiO}_2$ , к сожалению, не цитируемые в современных работах, приводят к новому пониманию оптических свойств НЧ, внедренных в пленку  $\text{TiO}_2$ . Мы используем и сопоставляем классические и новые подходы в изучении оптических и физико-химических свойств пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{M/TiO}_2$ .

Выше было показано, что атомы внедренных в поры пленки НЧ золота взаимодействуют с пленкой с образованием связей  $\text{Au-Ti}$ ,  $\text{Au-O}$  и  $\text{Au-O-Ti}$ , способствуя появлению граничного переходного слоя. Связи становятся слабыми на больших расстояниях; оцененная нами величина пограничного слоя равна 5–6 Å. Нельзя исключить, что толщина пограничного слоя зависит от размера НЧ. Отметим, что в ранней литературе изучались свойства переходных слоев на границах пленка–подложка [109]. Так, тонкий граничный слой  $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$  вносит основной вклад в проводимость, а объемный слой имеет сопротивление на 2-3 порядка выше. Подобные исследования свойств граничного слоя НЧ–пленка не проводились в [61–67]. Как наночастицы, так и нанопленки, не облученные УФ- или видимым светом, рассматриваются как две независимые и невзаимодействующие компоненты.

### 25.5.3. Взаимодействие излучения с пленкой $\text{TiO}_2$

Плазмон-индуцированная фотохимия развивается с целью применения в фотокатализаторах [111], фотогальванических ячейках [118–119], при изучении структуры поверхности НЧ [120] и механизма электронного переноса  $\text{НП} \leftrightarrow \text{НЧ}$  [121–122]. Фотореакционность нанокompозита зависит от электронного строения, свойств примесей и их взаимодействия с  $\text{TiO}_2$  [123–124]. Пленка  $\text{TiO}_2$  под действием света может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Когда пленка  $\text{TiO}_2$  облучается УФ-светом, электроны из валентной зоны (вз) возбуждаются в зону проводимости (зп), а дырки соответственно локализуются в валентной зоне:

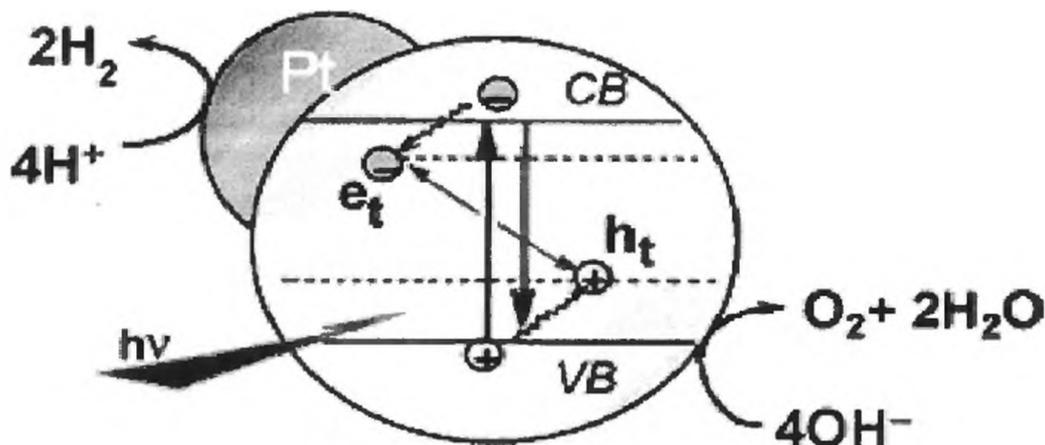


Рис. 25.10. Механизм фотокатализа для преобразования световой энергии с использованием полупроводниковой пленки  $\text{TiO}_2$  [15]

Фотокатализ (коллоиды 3 нм  $\text{TiO}_2$  {410}): влияние неспаренных электронов, низко- и высокоспиновой конфигураций в комплексах и примесей металлов на фотореакционную способность:  $\text{CHCl}_3 + h_{\nu} + (\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}_2) \rightarrow \text{H} + \text{CCl}_3$

(Ф<sub>CHCl3</sub> – выход в % окисленного  $\text{CHCl}_3$ ). Импульсные сигналы поглощения при лазерном фотолитзе;

$\lambda_{\text{ex}} = 355$  нм увеличивается до 600 нм [124]

Ti <sup>IV</sup>	V <sup>IV</sup> (1)	Cr <sup>III</sup> (3)	Mn <sup>III</sup> (4)	Fe <sup>III</sup> (5)	Co <sup>III</sup> (6)	Ni <sup>II</sup> (8)	Zn <sup>II</sup> (0)	Ga <sup>III</sup> (0)
0.16	1.09	0.21	0.59	2.38	0.08	0.5	0.2	0.15
–	↑	↑; ↓↑ ↑↑↑	↑↑↑↑; ↑↓; ↑↑	↑↑↑↑↑	↓↑; ↑↑; ↓↑	↓↑; ↓↑ ↓↑; ↑↑	–	–
Zr <sup>IV</sup>	Nb <sup>V</sup>	Mo <sup>V</sup> (1)	Tc?	Ru <sup>III</sup> (5)	Rh <sup>III</sup> (6)	Li(0)	Mg <sup>II</sup>	Al <sup>III</sup>
0.09	0.23	1.82	–	1.72	0.87	0.15	0.14	0.08
–	↑	↑↑↑↑↑	–	↑↑↑↑↑	↓↑; ↓↑; ↑↑ ↓↑; ↑↑; ↑↑	–	–	–
Hf <sup>IV</sup>	Ta <sup>V</sup>	W?	Re <sup>V</sup> (2)	Os <sup>III</sup> (5)	Os <sup>III</sup> (6)	Sn <sup>IV</sup>	Sb <sup>V</sup>	–
–	0.27	–	1.20	1.60	0.08	0.11	0.12	–
–	↑	–	↑↑	↑↑↑↑↑	↓↑; ↑↑; ↓↑ ↓↑	–	–	–

Фотовозбужденные электроны переносятся в объем  $\text{TiO}_2$ , а дырки локализуются на поверхности пленки. Механизм фотокатализа с использованием полупроводника  $\text{TiO}_2$  и благородных металлов показан на рис. 25.10.

Поскольку пленка  $\text{TiO}_2$  относится к классу полупроводников n-типа, электроны в проводящей зоне подвижны, а образующиеся дырки в валентной зоне менее подвижны. Если в поры пленки внедрены НЧ золота, образуются тонкие переходные слои на границе пленка–НЧ и дырки на поверхности  $\text{TiO}_2$  взаимодействуют с поверхностными слоями НЧ золота. Дырки на границе пленка–НЧ окисляют поверхностные атомы золота, что очевидно, поскольку электронное сродство НЧ золота диаметром от 5 до 50 нм меняется в интервале от 4 до 5 эВ [5]. Окислительная способность пленки равна  $\cong 3$  В (НВЭ) [123], т.е. величина запрещенной зоны 3.2 эВ.

В свою очередь взаимодействие пленки  $\text{TiO}_2$  с поверхностными атомами НЧ зависит от электронной структуры и свойств этих атомов. В

табл. 25.13 показано влияние электронной структуры атомов и ионов при взаимодействии с пленкой  $\text{TiO}_2$  в растворе  $\text{CHCl}_3$  на фотореакционность. Эти результаты показывают, что фотореакционность зависит от числа неспаренных электронов в примесном ионе. Как видно из таблицы, можно выделить три типа такой зависимости: нет неспаренных электронов, много неспаренных электронов, есть и спаренные, и неспаренные электроны.

#### 25.5.4. Редокс-полосы поглощения в пленке $\text{TiO}_2$

В ранней литературе [80–83] взаимодействие электронов и дырок, обуславливающее образование ионов  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в решетке  $\text{TiO}_2$ , а также структурные и оптические свойства  $\text{TiO}_2$ , изучалось в рамках теории СВ. В [81, 82] отмечается, что “в водных растворах и в решетке  $\text{TiO}_2$  наблюдается взаимодействие поглощения  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  и появляются новые редокс-полосы поглощения  $E_{\text{red}}$ , обусловленные этим взаимодействием“. Появление этих сильных полос поглощения соответствует электронному переносу от атомов кислорода к катиону, т.е. частичному восстановлению  $\text{Ti}^{4+}$  в процессе оптического возбуждения. Мы снова обращаемся к классическим работам Йоргенсена, предсказавшего 50 лет назад глубокую связь между спектрами переноса электрона и фотохимическими реакциями: в работах Вервея и Йоргенсена [80-82] установлена смешанная валентность ( $\text{Ti}^{3+}+\text{Ti}^{4+}$ ) в оксидах титана  $\text{TiO}_x$  и исключительная чувствительность  $\text{TiO}_x$  к стехиометрии: так, сопротивление  $\text{TiO}_2$  равно  $10^{10}$  Ом см, а  $\text{TiO}_{1.99}$  – 10 Ом см, что объяснено внедрением ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в решетку  $\text{TiO}_2$  [83]. Наличие примеси  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{TiO}_2$  объяснено переносом заряда от атомов кислорода к ионам титана, также как в [84, 85]. Согласно [80-85], и в растворе, и в твердом состоянии наблюдается взаимодействие  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ , которое приводит к модификации полос поглощения.

Измеренная в  $\text{TiO}_2$  энергия электронного переноса  $E_{\text{red}} = 2.89$  эВ [85] сопоставима с величиной энергетической щели  $E_{\text{gap}} = 3.2$  эВ в полупроводнике  $\text{TiO}_2$ . В комплексных соединениях эта величина зависит от лигандов. Смит проанализировал величины  $E_{\text{red}}$  для многочисленных комплексов 3d-, 4d- и 5d-элементов [100]; в частности, для октаэдрического комплекса  $\text{Ti}^{4+}$  с лигандами NCS измерена величина  $E_{\text{red}} = 2.99$  эВ. В табл. 25.14 сравниваются энергии полос поглощения, соответствующие степеням окисления  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , а также редокс-полос  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  для двухцветных состояний электрофоретической суспензии [84], комплексов [82], твердого  $\text{TiO}_2$  [85], для  $\text{Ti}^{3+}$  в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [82] и др. Величины  $\nu$  и  $\lambda$  следуют неравенствам

$$\nu(\text{Ti}^{4+}) > \nu(\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}) < \nu(\text{Ti}^{3+}) \text{ и } \lambda(\text{Ti}^{4+}) < \lambda(\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}) > \lambda(\text{Ti}^{3+})$$

#### 25.5.5. Оптические свойства наночастиц золота в пленке $\text{TiO}_2$

Нельзя исключить, что приготовление пленок  $\text{TiO}_2$  в [68] способствует образованию примесных центров  $\text{Ti}^{3+}$  в решетке анатаза  $\text{TiO}_2$ , поскольку

Оптические свойства пленки  $TiO_2$ , комплексов и атома титана: $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ,  $\lambda$ , нм

Соединения	$\nu$ , $\lambda(Ti^{4+})$	$\nu$ , $\lambda(Ti^{3+})$	$\nu$ , $\lambda(Ti^{3+}-Ti^{4+})$
1. $TiO_2$ [85]			23300 (429)
2. $TiO_2^*$ (красная) [84]		15385 (650)	19230 (520)
3. $TiO_2^*$ (желтая) [84]		16130 (620)	19610 (510)
4. $TiCl_6^{2-}$ (12MНCl) [16]	45000 (222)		
5. $TiCl_6^{3-}$ (12MНCl) [16]		15200 (658); 19100 (523)	
6. $Ti(H_2O)_6^{3+}$ [82]		17400 (575)	20300 (493)
7. $TiCl_3$ (спирты)[82]		15200 (658); 16800 (595)	
8. $Ti(urea)_6^{3+}$ [82]		16400 (610); 18100 (552)	
9. $Ti^{3+}$ ( $Al_2O_3$ ) [82]		17800 (562)	
10. $Ti^{3+}$ (12MНCl) [82, 83]		15100(662); 16100(621); 17400 (575)	20200 (495)
11. Ti (атом)		16106 (586)	27794 (359)

\*Спектры отражения  $TiO_2$  для двухцветных состояний в электрофоретической суспензии

пленка  $TiO_2$  пропитывается водным раствором  $HAuCl_4$ , а ионы  $Au^{3+}$  восстанавливаются [68] при фотокатализе  $TiO_2$ . В окислительно-восстановительной реакции участвуют  $Cl^-$ ,  $H_2O$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Au$ ,  $TiO_2$ . Известно, однако, что в водном растворе при наличии ионов  $Cl^-$  образуется комплекс со СВ  $[Ti^{3+}Cl]^{2+}[Ti^{4+}Cl_6]^{2-}$ , а в спектре наблюдаются две полосы поглощения 15100 и 17400  $cm^{-1}$  (662 и 575 нм), отнесенные Йоргенсенем к  $Ti^{3+}$  [81]. Кроме того, появляется новое интенсивное смешанно-валентное поглощение в области 20200  $cm^{-1}$  (495 нм) с плечом 16100  $cm^{-1}$  (620 нм). Таким образом, редокс-полосы поглощения 20000–23000  $cm^{-1}$ , соответствующие взаимодействию  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ , идентифицированы в разных состояниях  $TiO_2$  – в твердом состоянии [85], водном растворе [82], в электрофоретической суспензии [84] и, наконец, в спектрах хлоридных комплексов.

Нельзя не отметить, что некоторые полосы поглощения в табл. 25.14, отнесенные к степени окисления  $Ti^{3+}$ , могут быть отнесены и к  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ . Однако взаимодействие между поглощением  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ , заявленное Йоргенсенем [81], и наличие ионов  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в решетке  $TiO_2$  можно считать доказанным и важным при изучении оптических свойств НЧ Pd, Pt; Au, Ag, Cu, внедренных в пленку  $TiO_2$ . На основе измеренных оптических свойств соединений титана можно заключить, что в них могут наблюдаться полосы, соответствующие примесным ионам  $Ti^{3+}$ , и редокс-полосы  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  с поглощением в области 15000–23000  $cm^{-1}$ . При облучении НЧ золота в пленке  $TiO_2$  уча-

ствуется, как мы доказали из расчета энергии связи, и переходный граничный слой, который влияет на оптические и электрохимические свойства композита Au/TiO<sub>2</sub>:

$$\{h\nu(\text{Au-TiO}_2)\} = h\nu(\text{Au}) + h\nu(\text{TiO}_2) + \{h\nu(\text{Au/TiO}_2)\}$$
$$h\nu(\text{Au}) = \{h\nu(\text{Au/TiO}_2)\} - h\nu(\text{TiO}_2)$$

При сравнении максимумов поглощения, которое в [65, 67] делается простым вычитанием плазменной полосы НЧ золота в растворе из полосы пленки, теряется взаимодействие  $\{h\nu(\text{Au/TiO}_2)\}$  в пограничном слое, которое приводит к уширению максимума поглощения и его сдвигу в красную область.

Мы заключаем, что в облучении пленки Au/TiO<sub>2</sub> видимым светом участвует и пограничный слой. Хотя изолированная пленка TiO<sub>2</sub> поглощает свет только в ближнем УФ, нельзя исключить, что в Au/TiO<sub>2</sub> за счет взаимодействия с НЧ также и TiO<sub>2</sub> участвует в формировании плазменного возбуждения, отнесенного в [65, 67] только к НЧ золота.

#### 25.5.6. Свойства используемых доноров

Фотохимические эксперименты [67] выполнялись с ячейкой Au/TiO<sub>2</sub> в качестве анода и проволокой Pt – катода. Использовался раствор ацетонитрила и этиленгликоля в присутствии LiNO<sub>3</sub> и донора. В качестве медиаторов-доноров были апробированы: 1. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> (V=0.40); 2. I<sup>-</sup> (V=0.57); 3. Fe<sup>2+</sup> (V=0.60); 4. ферроцен-карбоксильная кислота (V = 0.7); 5. Br<sup>-</sup> (V = 0.72); 6. 1,1'-ферроцен-дикарбоксильная кислота (V = 0.72); 7. Cl<sup>-</sup> (V = 0.70), где V – фотонапряжение в вольтах. Стандартные электродные потенциалы пар 1 (V=0.36) и 3 (V=0.771) даны в [86]. Формальные потенциалы E<sup>0</sup> каждого донора оценивались методом циклической вольтамперии как среднее между потенциалами на аноде и катоде. В разомкнутой цепи фотонапряжение почти линейно увеличивается для доноров 1-4 и потенциал появления для них сдвигается в положительную область от 0.4 до 0.7 В, а затем становится почти постоянным с максимальным значением 0.75 В. Увеличение связывается с положительным сдвигом на Pt-электроде, а насыщение – со сжатием фотопотенциала вследствие тормозящего процесса переноса электрона от донора к дырке в частице золота и ускоренного обратного переноса электрона от НЧ золота или пленки TiO<sub>2</sub> к окисленному донору [67]. Тем самым фиксируется одновременное взаимодействие между всеми компонентами в композите НЧ(Au)↔донор↔TiO<sub>2</sub>, а не последовательное разделение зарядов:

- 1) возбуждение НЧ(Au) видимым светом;
- 2) перенос электронов от НЧ(Au) в объем пленки TiO<sub>2</sub>;
- 3) перенос электронов от донора в растворе в НЧ(Au) и окисление атомов НЧ.

Электрохимические [86, 125] и оптические [82, 126–131] свойства доноров изучены в литературе, но как они будут взаимодействовать в композите

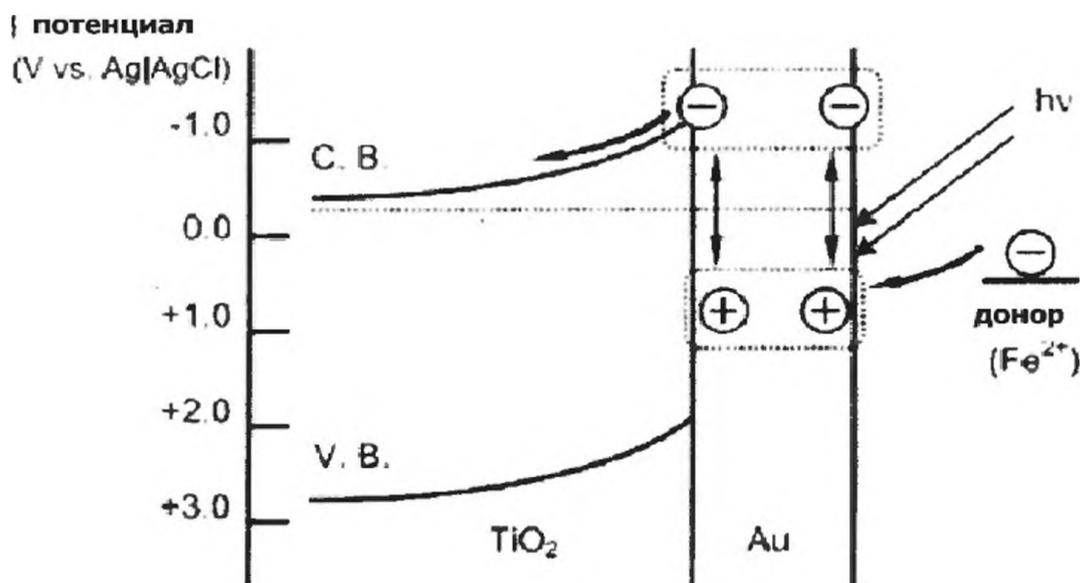


Рис. 25.11. Фотоэлектрохимический механизм разделения зарядов в нанокompозите Au/TiO<sub>2</sub>

с пленкой и НЧ и тем самым влиять на КПД гальванической ячейки – новая область исследований.

На рис. 25.11 показан фотоэлектрохимический механизм плазмон-индуцированного зарядового разделения в НК Au/TiO<sub>2</sub>/D. Изучались свойства доноров, в частности “коррозия”, т.е. разрушение. Некоторые доноры, например, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, могут внедряться в НЧ золота и подвергать их “коррозии”. Так, пара I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> невыгодна с точки зрения стабильности фотогальванической ячейки.

Здесь мы рассмотрим другие эффекты, которые могут понижать эффективность работы такой ячейки, но не учитывались ранее [32, 34, 67]: оптические свойства доноров, взаимодействие доноров с растворителем, смешанная валентность редокс-пар. Среди доноров лучшим оказался Fe<sup>2+</sup>, он приводит к максимальному фототоку (46 мкАсм<sup>-2</sup>) и почти оптимальному фотонапряжению (0.68 В). Чтобы получить ячейку с лучшей эффективностью, оптимизировалась концентрация растворителя: ацетонитрила (60%) и этиленгликоля (40%), а также ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> – FeCl<sub>2</sub> (0.1 М) и FeCl<sub>3</sub> (0.05 М). При такой концентрации ионов достигаются высшие фототок и КПД ячейки.

В табл. 25.15 мы сравниваем оптические свойства высокоспиновых комплексов железа и FeCl<sub>2</sub>, систематизированные в [82]. Отметим, что FeCl<sub>2</sub> имеет желто-коричневый цвет, а FeCl<sub>3</sub> черный, что свидетельствует о наличии СВ. Так, в [82] в спектре высокоспинового комплекса FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> приводятся три редокс-полосы, обозначенные (р). В [119] было установлено, что смесь FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> в концентрированной HCl показывает поглощение в области 450-910 нм с максимумом 682 нм (11000/22000 см<sup>-1</sup>), что гораздо меньше, чем измерено в растворах для суммы FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>, взятых отдельно. Эта разница объясняется [83] наличием СВ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Присутствие ионов Cl<sup>-</sup> в

Оптические свойства (нм) высокоспиновых комплексов  
и соединений железа

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{2+}$											909		
$\text{FeCl}_2$												1316	1724
$\text{FeCl}_6^{3-}$				453		534							
$\text{FeCl}_4^-$							602	621	690	730			
$\text{FeCl}_4^-$	243p	314p	365p	446	498	532	613	641					
$\text{FeCl}_2^+$ $\text{FeCl}_3$				454	→	→	→	→	682	→	909		

растворе катализирует электронный обмен между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [127]. С увеличением координационного числа в анионах  $\text{FeCl}_4^- \rightarrow \text{FeCl}_6^{3-}$  полосы поглощения сдвигаются от 730–602 к 534–453 нм.

В табл. 25.14 для хлоридных комплексов  $\text{Ti}^{3+}$  приводится значение  $\lambda(\text{Ti}^{3+}) = 660$  нм. Под действием белого света  $\lambda > 500$  нм в пленке  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  в присутствии необратимого донора  $\text{FeCl}_2$  появляется поглощение  $\lambda = 680$  нм, которое сначала увеличивается, но быстро уменьшается в присутствии пузырьков  $\text{O}_2$ . Но поглощение постоянное, когда в пленке  $\text{TiO}_2$  нет НЧ (Au). Это поглощение, следовательно, связывают с пленкой  $\text{TiO}_2$  [67]. Согласно [81–82], его можно связать и с  $\lambda(\text{Ti}^{3+}) = 660$  нм.

Другое свойство донора  $\text{Fe}^{2+}$ , которое не принято во внимание в [67] – взаимодействие  $\text{Fe}^{2+}$  с молекулами растворителя  $\text{CH}_3\text{CN}$  с образованием высокоспиновых комплексов  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{2+}$ , возможно,  $\text{FeCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$  [100, 101, 128]. При этом концентрация  $\text{FeCl}_2$  уменьшится и может сравниться с концентрацией  $\text{FeCl}_3$ , а при равных концентрациях проявляется СВ [81–83].

Следовательно, мы заключаем, что в гальванической ячейке могут “работать” и пары  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{+2} - [\text{FeCl}_3]$  или  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{+2} - [\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_4^-]$  с высокоспиновыми ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а не только заявленная в [67] пара  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ .

Таким образом, анализ механизма плазмон-индуцированного разделения зарядов в композите  $\text{TiO}_2$ –НЧ (Au)–донор  $\text{FeCl}_2$  можно сформулировать следующим образом.

1. Внедрение НЧ (Au) в пленку  $\text{TiO}_2$  формирует граничный слой за счет образования химических связей Au–Ti, Au–O, Au–O–Ti. Видимый свет генерирует фотовозбужденное состояние НЧ (Au) в пленке  $\text{TiO}_2$ , включая и граничный слой, и приводит к сдвигу плазменных полос в красную область.
2. Фотовозбужденные электроны внедряются в объем  $\text{TiO}_2$ , появляются дырочные центры  $\text{Ti}^{3+}$ , обуславливающие взаимодействие  $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$  в пленке.

3. В растворе электроны переносятся от донора  $\text{FeCl}_2$  к окисленным НЧ золота и восстанавливают их. Взаимодействие донора с пленкой способствует одновременному восстановлению ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , а также образованию связей  $\text{Ti}^{3+}-\text{Cl}$ .
4. Взаимодействие  $\text{Fe}^{2+}$  с растворителем приводит к образованию еще одного донора  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{+2}$  в дополнение к  $\text{FeCl}_2$ . Сопоставление спектров  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Fe}^{+2}(\text{CH}_3\text{CN})_6$  (табл. 25.15) показывает разницу в их полосах поглощения 400–800 нм.

Взаимодействие с растворителем  $\text{CH}_3\text{CN}$  приводит к низкой величине конверсии 1.27%. Когда к  $\text{CH}_3\text{CN}$  (60%)/ $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  (40%) добавляется 0.2 М 4-нитробензойной кислоты и тем самым уменьшается концентрация  $\text{CH}_3\text{CN}$ , КПД увеличивается до 26 %. Следовательно, именно взаимодействие с растворителем  $\text{CH}_3\text{CN}$  препятствует высокой конверсии.

## 25.6. Выводы

Мы не склонны полагать, что учли все причины, приводящие к низкому КПД фотогальванической ячейки – их слишком много, и избежать таких взаимодействий, когда донор находится в растворе, а НЧ золота в пленке, невозможно. Наш главный вывод – взаимодействие между всеми компонентами композита, а также с растворителем и защитной оболочкой, понижают КПД.

## Литература

1. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера и А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976.
2. *Faraday M.* // *Phil. Trans. R. Soc.* 1857. V. 147. P. 145.
3. *Mie G.* // *Ann. Phys.* 1908. V. 25. P. 377.
4. *Daniel M.-C., Astruc D.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. N 1. P. 293.
5. *Ionova G.V., Ionova I.S., Mikhalko V.K., Tsivadze A.Yu.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. P. 2054.
6. *Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O. et al.* // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. P. 442
7. *Murray R.W.* // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 2688.
8. *Su Y.H., Chang S.-H., Teoh L.G. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 3923.
9. *Heimel G., Romaner L., Zojer E., Bredas J.L.* // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 932.
10. *Steinmann W.* // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 5. P. 470.
11. *Qu L., Dai L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 13985.
12. *Hu B., Wang S.B., Wang K. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 11169.
13. *Werner D., Hashimoto S., Tomita T. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 1321.
14. *Magdassi S.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 2208.

15. *Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 2834.
16. *Green M.A.* Third generation photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer Verlag, Berlin, Germany, 2003.
17. *Barnham K.W.J., Mazzer M., Clive V.* // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 161.
18. *Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 9019.
19. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В.* Развитие Периодического закона Д.И. Менделеева в области изучения необычных степеней окисления металлов. В кн. "Современные проблемы физической химии", М., Граница, 2005.
20. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К.* Нанохимия и супрамолекулярная химия актинидов и лантанидов: проблемы и перспективы. В кн.: "Современные проблемы физической химии наноматериалов". М.: Граница, 2008. С. 12.
21. *Ионова И.С., Ионова Г.В., Михалко В.К., Самойленко А.А.* // Ж. неорг. хим. 2010. Т. 55. С. 79.
22. *Clayton D.A., Benoist D.M., Zhu Y., Pan S.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2363.
23. *Bendix P.M., Reihani S.N.S., Oddershede L.B.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2256.
24. *Pei Y., Shao N., Gao Y., Zeng X.C.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2009.
25. *Lukianova-Hleb E., Hu Y., Latterini L. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2109.
26. *Nordlander P.* // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 488.
27. *Spanhel L., Weller H., Henglein A.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6632.
28. *Gopidas K.R., Bohorquez M., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6435.
29. *Serpone N., Bongarello E., Gatzel M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 342.
30. *Hotchandani S., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6834.
31. *Rabani J.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7707.
32. *Kamat P.V., Patrick B.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6829.
33. *Hotchandani S., Kamat P.V.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 191. P. 320.
34. *Henglein A., Gutierrez M.M., Weller H.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 593.
35. *Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7729.
36. *Henglein A.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 903.
37. *Pileni M.P.* // New J. Chem. 1998. V. 22. P. 693.
38. *Henglein A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6738.
39. *Suslics K.S.* // Science. 1990. V. 247. P. 1339.
40. *Henglein A., Giersig M.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 9533.
41. *Henglein A.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 444.
42. *Henglein A., Meisel D.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7392.
43. *Goia D., Matijevic F.* // New J. Chem. 1998. V. 22. P. 1203.
44. *Belloni J., Mostafavi M., Marignier J.* // New J. Chem. 1998. V. 22. P. 1239.
45. *Treguer M., de Cointet C., Remita H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4310.

46. *Henglein A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6683.
47. *Templeton A., Wuelfing W., Murray R.* // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 27.
48. *Rodriguez-Gattorno G., Diaz D., Rendon L., Hernandez-Segura G.O.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2482.
49. *Brust M., Walker M., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 801.
50. *Brust M., Fink J., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. P. 1655.
51. *Kolb U., Quaiser S., Winter M.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1889.
52. *Fink J., Kiely C., Bethell D., Schiffrin D.J.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 922.
53. *Perez M., Pradeau J.-P., Albouy P.-A.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3460.
54. *Subramanian V., Wolf E., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11439.
55. *Nidome Y., Hori A., Sato T., Yamada S.* // Chem. Lett. 2000. P. 310.
56. *Thomas K.G., Zajicek J., Kamat P.V.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3722.
57. *Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4065.
58. *Quiros I., Yamada M., Kubo K. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 1413.
59. *Jin R., Cao Y., Mirkin C.* // Science. 2001. V. 294. P. 1901.
60. *Brust M., Kiely C.J., Bethell D., Schiffrin D.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 12367.
61. *Ohko Y., Tatsuma T., Fujii T. et al.* // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 29.
62. *Cozzoli P.D., Comparelli R., Fanizza E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3868.
63. *Kamat P.V., Flumiani M., Dawson A.* // Colloid Surf. A. 2002. V. 202. P. 269.
64. *Subramanian V., Wolf E.E., Kamat P.V.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 469.
65. *Tian Y., Tatsuma T.* // Chem. Commun. 2004. P. 1810
66. *Zhao G., Kozuka H., Yoko T.* // Thin Solid Films. 1996. V. 277. P. 147.
67. *Tian Y., Tatsuma T.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7632.
68. *Brooks M., Jonansson B., Sriver H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the actinides / Eds. A.J. Freeman, J.H. Lander. Elsevier. 1984. P. 153.
69. *Fournier J., Manes L.* Structure and bonding. Springer-Verlag, V. 59/60. 1985. P. 1.
70. *Ионова Г.В.* // Успехи химии. 1990. Т.59. С. 66
71. *Ionova G.V., Krupa J.C., Guillaumont R., Gerard I.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 678.
72. *Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. С.237.
73. *Ionova G.V., Ionov S., Rabbe C. et al.* // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 491.
74. *Moore C.* Atomic energy levels, US National Bureau Standards. Circular 467. 1955. V. 1-2.

75. *Saunders W.A.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 3046.
76. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Materials Systems and Applications /Ed. Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang. N.Y.: Kluwer Academic Press/Plenum Publishers, 2003.
77. *Knight W.D., Clemenger K., de Heer W.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2141.
78. *Bjornholm S., Borggreen J., Echt O. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1627.
79. *Bergann T., Martin T.P.* // Rev. Sci. Instrum. 1989. V. 60. P. 347.
80. *Verwey E.J.W.* // Phillips Tech. Rev. 1947. V. 9. P. 46.
81. *Jorgensen C.K.* // Acta Chem. Scand. 1957. V. 11. P. 73.
82. *Jorgensen C.K.* Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Addison-Wesley, 1962.
83. *Robin M., Day P.* // Adv. Inorg. Radiochem. 1967. V. 10. P. 248.
84. *Chang A.* Electrophoretic display technologies and characteristics. SID-81, 1981.
85. *Palilla F.C., Adler N., Hiskey C.F.* // Anal. Chem. 1953. V. 25. P. 926
86. *Johnson B.F., Davis R.* // Comprehensive Inorganic Chemistry. / Ed. J.C. Bailar. N. Y: Pergamon Press, 1973. P. 129.
87. *Блюменфельд Л.А., Гольданский В.И., Подгорецкий М.И., Чернавский Д.С.* // Ж. структ. химии. 1967. Т. 8. С. 854.
88. *Wohlleben D.* // Valence fluctuations in solids. North-Holland Publishing Company, 1981. P. 3.
89. *Ионова Г.В., Макаров Е.Ф., Ионов С.Р.* // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 81. P. 671.
90. *Ионова Г.В., Спитсын В.И.* // J. Phys. C-4. 1979. V. 40. P. 199.
91. *Ионова Г.В.* // Ж. физич. хим. 1978. V. 52. P. 1374.
92. *Спитсын В.И., Ионова Г.В., Вохмин В.Г.* // Int. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 4. P. 57.
93. *Ионов С.П., Ионова Г.В., Любимов В.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. С. 544.
93. *Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спитсын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990.
94. *Pyukko P.* // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 276.
95. *Alivisatos A.* // Science. 1996. V. 271. P. 933.
96. *Leiro J., Minni E., Suoninen E.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13. P. 215.
97. *Miller M.A., Merrill G.N.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 6939.
98. *Romaniello P., de Boeij P.L., Carbone F., van der Marel D.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 075115.
99. *Jorgensen C.K.* // Inorg. Chimica Acta. 1968. V. 65-88.
100. *Smith N.V.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 1862.
101. *Miller T.* Atomic and molecular polarizabilities. In: Handbook on physics and chemistry. N.Y.: Wiley, 1990. P. 10.

102. *Miller T., Bederson B.* // *Adv. At. Mol. Phys.* 1977. V. 13. P. 1.
103. *Dong T.Y., Wu H.H., Lin M.C.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 6574.
104. *Pulkkinen P., Shan J., Leppanen K. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. P. 519.
105. *Mori M.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1960. V. 33. P. 985.
106. *Mori M.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1961. V. 34. P. 1249.
107. *Culpin D., Day P., Edwards P.R., Williams R.J.P.* // *Chem. Commun.* 1965. P. 450.
108. *Doehlemann K., Fromhers H.* // *Z. Phys. Chem.* 1934. V. A171. P. 353.
109. *Schubert K.* // *Naturwiss.* 1958. V. 45. P. 360.
110. *Raub E., Walter P., Engel M.Z.* // *Metallic.* 1952. V. 43. P. 112.
111. *McQuillan M.K.* // *J. Inst. Metals.* 1954. V. 82. P. 511.
112. *Pietrokovsky P., Frink E.P., Duwez P.J.* // *Metals ALME Trans.* 1956. V. 206. P. 903.
113. *Pascal P.* *Nouveau Traite de Chimie Minerale* Paris: Masson, 1963.
114. *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.* *Развитие концепции ароматичности.* М: Наука, 2009.
115. *Conway B.E., Bockris J.O'M.* *Modern Aspects of Electrochemistry.* V. 1. London: Butterworths, 1954.
116. *Zhu A., Luo Y., Tian Y.* // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 7243.
117. *Takahashi Y., Tatsuma T.* // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 1404.
118. *Sakai Yu.K., Tatsuma T.* // *Electrochemistry.* 2008. V. 76. P. 161.
119. *Rodriguez-Gonzalez V., Zanella R., del Angel G., Gomez R.* // *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 2008. V. 281. P. 93.
120. *Tian Y., Notsu H., Tatsuma T.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005. V. 4. P. 598.
121. *Furube A., Du L., Hara K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 14852.
122. *Tian Y., Wang X., Shi X.X., Wang S.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2008. V. 199. P. 224.
123. *Iuchi K., Ohko Y., Tatsuma T., Fujishima A.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1165.
124. *Choi W., Termin A., Hoffmann M.R.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13669.
125. *Latimer W.* *The oxidation states of the elements, and their potentials in aqueous solutions.* N.Y. 1952.
126. *McConnell H., Davidson N.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 5557.
127. *Campion R.J., Conocchioli T.J., Sutin N.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 4591.
128. *Hathaway B.J., Holah D.G.* // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 2408.
129. *Konig E., Schlafer H.L.* // *Z. Phys. Chem.* 1962. V. 34. P. 388.
130. *Hatfield W.E., Fay R.C., Pfluger C.E., Piper T.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. P. 265.
131. *Winter G.* // *Austral. J. Chem.* 1968. V. 21. P. 2859.

# ГЛАВА 26. РАДИОАКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ – ВОДОЁМЫ, ПОЧВА, ВОЗДУХ

## 26.1. Введение

Загрязнение окружающей среды разнообразными отходами производства – и в том числе радиоактивными – стало рассматриваться как важнейшая проблема существования человека на Земле с прошлого столетия.

В этой проблеме можно выделить два направления. Первая проблема – загрязнение водоёмов, почвы, воздуха химически активными веществами: хлоридами, сульфатами, фосфором, ртутью и т.д. Использование такой среды представляет собой опасность для *здоровья человека*.

Вторая проблема связана с развитием атомной энергетики и возникающими последствиями. Наличие радиоактивных соединений актинидов и технеция, их агрегирование в макро- и наносистемы в водоёмах, почве, воздухе представляет собой серьёзную *угрозу жизни человека*.

Эти две проблемы взаимосвязаны, поскольку хлориды, сульфаты, фосфор, ртуть и др. могут взаимодействовать с актинидами с образованием новых систем, опасных *и для здоровья, и для жизни человека*.

Степень загрязнения окружающей среды с течением времени увеличивается. В связи с интенсивно развивающейся технологией и развитием ядерной энергетики в водоёмах, почве, воздухе появляются новые ингредиенты – радиоактивные оксиды, сульфиды, хлориды, нитриды и т.д.

Интенсивное развитие химии радиоактивных элементов, в основном, синтез новых соединений и использование актинидов (U, Np, Pu) в военной промышленности началось со второй половины прошлого века. И только позже возникла проблема охраны окружающей среды от загрязнения радиоактивными элементами. Решение этой проблемы зависит от степени загрязнения, состава и свойств радиоактивных систем, разработки методов очистки водоёмов, почвы, воздушного пространства, а также размера и свойств загрязняющего радиоактивного материала.

Размерный эффект актинидных кластеров и наночастиц зависит от количества составляющих их атомов. Например, кластер радиусом 1 нм содержит около 25 атомов, причём большинство атомов находится на поверхности кластера. В то же время молекула гемоглобина  $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ , переносящая кислород к клеткам, содержит 75 атомов.

Таким образом, трудно провести границу в определениях:

*многоатомная молекула - кластер - наночастица.*

В результате, развиваются два параллельных направления при изучении макросистем – нанохимия и супрамолекулярная химия. Так, в монографии [1] авторы предлагают наночастицами считать образования из связанных атомов или молекул  $< 100$  нм (или  $< 1000$  ангстрём), а гемоглобин рассматривать как молекулу. Такую молекулу можно, по нашему мнению, отнести и к супрамолекулярной системе.

## 26.2. Тенденция загрязнения водоёмов и качество воды

Активное изучение загрязнения окружающей среды, в частности, водоёмов началось в прошлом столетии в Америке и Канаде. Геологи отмечают, что решающими факторами существования жизни на земле является постоянство солнечной радиации, энергетический обмен поверхности земли и атмосферы, наличие водоёмов, углекислого газа и озона [2]. В пред-

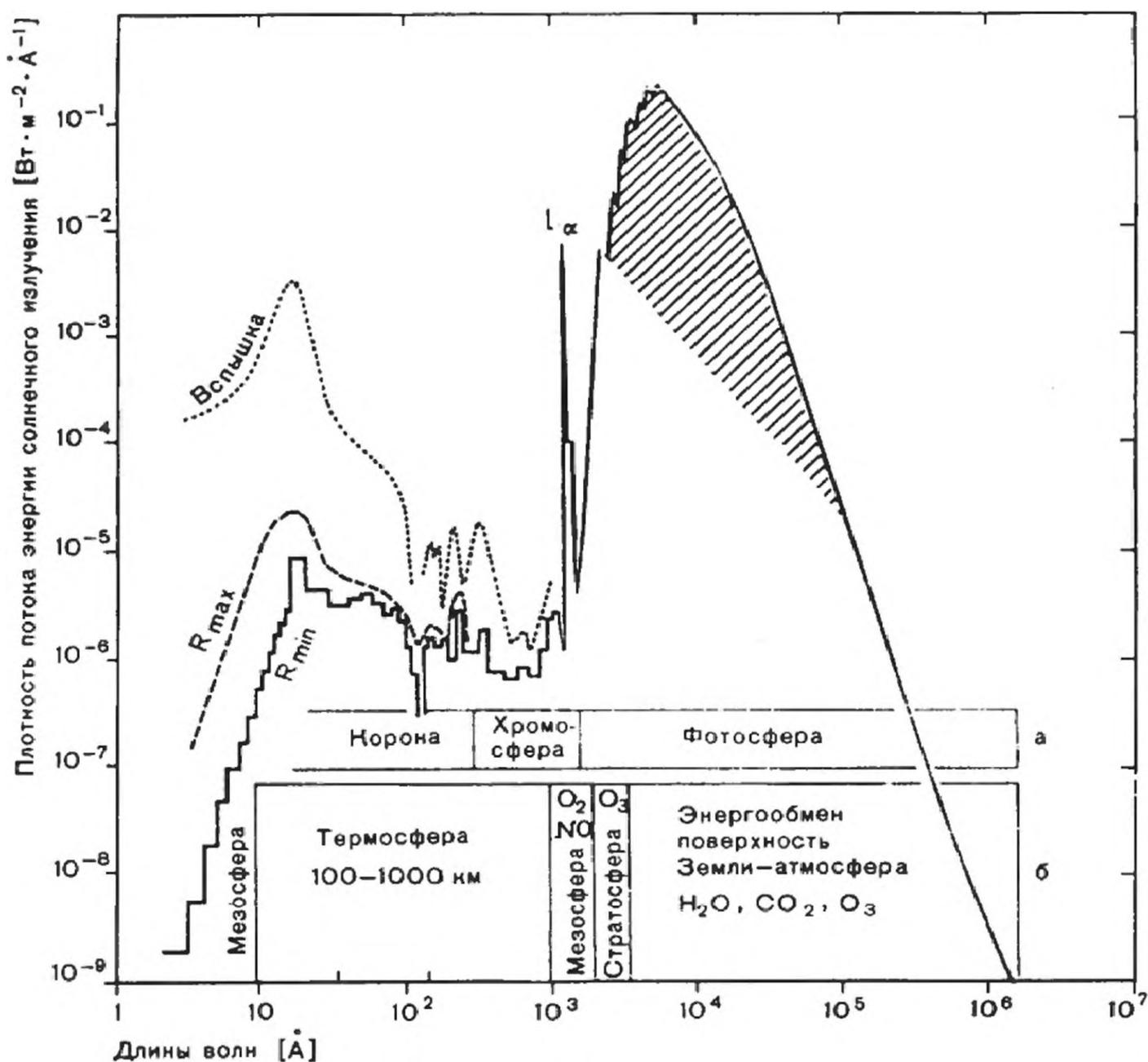


Рис. 26.1. Распределение энергии в солнечном спектре [2]



Рис. 26.2. Тенденция загрязнения Великих озёр хлоридами [3]

ставленном на рис. 27.1 распределении энергии в солнечном спектре чётко обозначен энергетический обмен в слоях атмосферы земли в разных спектральных участках, соответственно наличию  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ .

Однако, за последние полвека в результате проведения крупных глобальных технологических программ в области промышленности, загрязнение водоёмов промышленными отходами и качество водоёмов резко возросло. Так, в 1964 г. правительства США и Канады сообщили, что северные озёра (Эри, Онтарио, часть реки Св. Лаврентия) загрязнены до такой степени бытовыми и промышленными отходами, что это может нанести ущерб здоровью людей [3].

В течение десятков лет детально изучалось загрязнение Великих озёр хлоридами и сульфатами. Динамика загрязнения за 1850-1970 годы представлена на рис. 26.2, 26.3; загрязнение резко увеличивается с годами.



Рис. 26.3. Тенденция загрязнения Великих озёр сульфатами [3]

Кроме того, снижается доля растворённого кислорода в природных водах (рис. 26.4). Вследствие этого в прошлом столетии озеро Эри считали мёртвым или умирающим озером.

В [3] была рассмотрена и проблема загрязнения озёр фосфором, хотя состоялась жёсткая дискуссия по поводу того, что “фосфаты обвиняются в загрязнении озёр без праведного суда”. Тем не менее, было установлено максимально допустимое содержание фосфора в озёрах. На рис. 26.5 представлено трофическое состояние некоторых озёр в зависимости от средней глубины.

### 26.3. Радиоактивные элементы в водоёмах

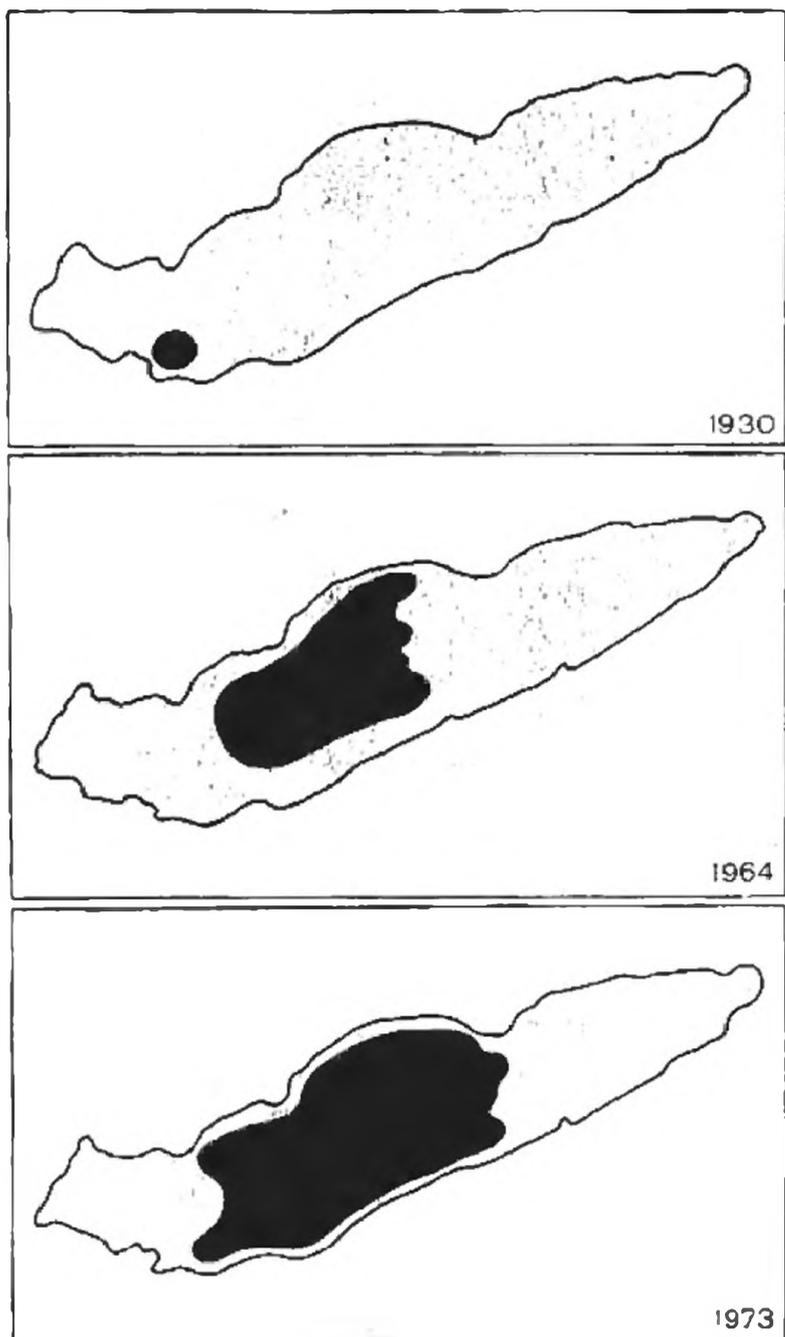


Рис. 26.4. Значительное снижение содержания кислорода в озере Эри в конце лета (тёмные области) [3]

В связи с развитием ядерной энергетики следует добавить загрязнение окружающей среды – водоёмов, почвы, воздушного пространства – радиоактивными отходами при использовании ядерного топлива. Хотя многие ориентируются на микроколичества радиоактивных и лантанидных отходов производства в связи с жёсткими правилами безопасности при работе с ними, тем не менее, эта тема остаётся злободневной [3].

Использование радиоактивных элементов и лантанидов в науке, технологии, военной промышленности сыграли революционную роль и служат на пользу человечества. Интенсивное развитие радиохимической промышленности приводит к загрязнению окружающей среды, что стимулирует создание нового научного направления – защита окружающей среды от загрязнения радиоактивными элементами. Идеология этого важнейшего направления и

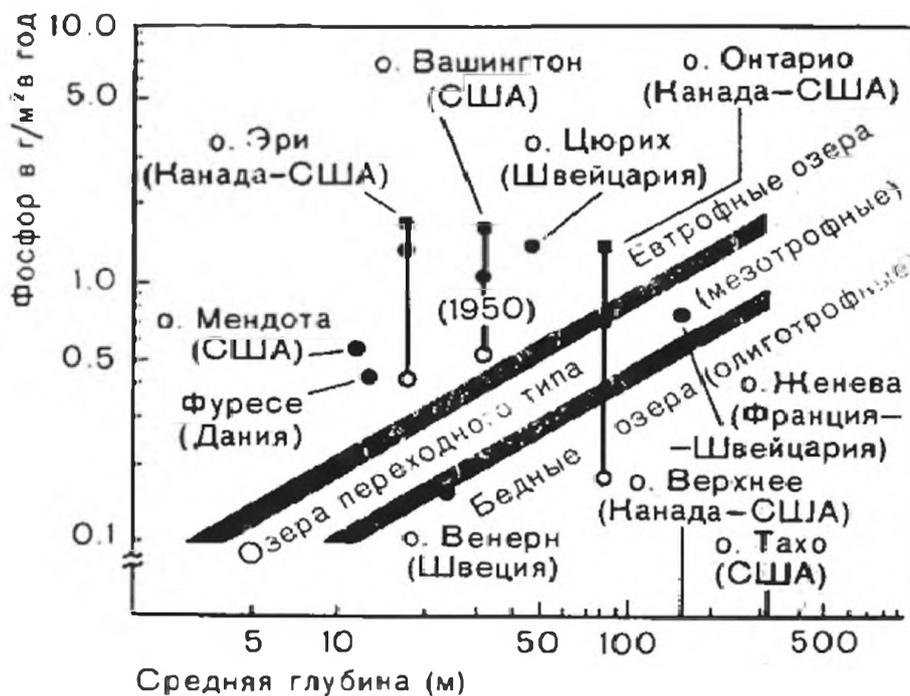


Рис. 26.5. Функция нагрузки озёр фосфором в США, Канаде, Франции, Швеции, Швейцарии, Дании [3]

основные достижения активно обсуждались на международных конференциях (Италия 1989 г., Франция 1997 г. [4, 5]).

В понятие “окружающая среда и её использование” включаются три направления, основанные на физической химии актинидов и лантанидов - загрязнение воды, земли, воздуха:

1. **вода:** гидратные ионы актинидов и лантанидов в водоёмах в результате заражения окружающей среды при всё более активном использовании атомной энергии;
2. **земля:** геология и геохимия - разработка и добыча актинидов и лантанидов в минералах;
3. **воздух:** токсикология – летучие радиоактивные соединения.

Ниже приведены некоторые результаты, доложенные на конференции во Франции [4].

Использование залежей апатитов, содержащих лантаниды  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и уран U: методом лазерной спектроскопии изучены структурные модификации и разработана стратегия использования апатитных залежей в технологии [6].

Изучение свойств материалов в геологических условиях под давлением является центральной задачей геологии, и одним из методов является линейная флуоресцентная спектроскопия. Например, исследовался стеклянный композит и катион  $\text{Eu}(\text{III})$ , который координируется в основном не с мостиковыми атомами кислорода в композите. Энергия связи европия в мостиковых структурах  $\text{O}-\text{Eu}-\text{O}$  меньше, чем в немостиковых, что и отражается в спектрах. Это изменение отражает координацию изучаемого материала, например, силикатов [7].

При разделении актинидов и лантанидов в водных растворах, в частности, Am и Ln, методом Cyanex301 в присутствии макроколичества лантанидов достигнута высокая селективность для Am. Факторы разделения Am/Ln равны: Am/La 300, Am/Eu 200, Am/Tm 10 [8].

Изучена люминесценция урана в апатитах [9]. Установлено, в частности, существование уранильных аквакомплексов на поверхности минералов и тонких плёнках вторичных уранильных минералов. Обнаружен уран в валентной форме  $U^{4+}$ .

Растворение  $PuO_2$  - важнейший этап использования ядерного топлива. Предполагается, что использование сонохимического метода должно способствовать процессу растворения. Однако не исключается, что изменение температуры существенно влияет на процессы растворения, поэтому температурные эффекты более важны, чем сонохимические [10].

Отметим также уникальные работы в области актинидов, представленные на конференции 19-s Journées des actinides [5].

Авторы [11] отмечают, что при взаимодействии  $AmO_2$  с  $UO_2$  при высокой температуре можно было бы ожидать, что получится  $(Am_{0.5}U_{0.5})O_2$ . Однако получен оксид  $Am^{4+}U^{5+}O_4$ ; объяснение такого неожиданного результата связано, по нашему мнению, с разницей электронных структур атомов Am и U: наполовину заполненная стабильная конфигурация  $f^7$  в электронной структуре  $f^7s^2$  атома Am, но менее стабильная конфигурация урана U ( $5f^36d7s^2$ ).

Образование актинильных ионов является одной из важнейших характеристик химии актинидов [12]. Двойные связи в  $O=An=O$  доминируют, индуцируют большой градиент электрического поля, в результате чего в водной среде стимулируются процессы гидратации и формирования наносистем за счёт водородных связей  $OH_2 \cdots (O=An=O)^{2+} \cdots H_2O$ .

Авторы [12] проанализировали и изучили методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $Np^{237}$  стабильность четырёх нептунильных форм. Эксперименты проводились в некомплексующих водных растворах  $HClO_4$  и тетрабутилфосфате. Авторы пришли к следующим выводам:

Np(VII): Существование  $NpO_2^{3+}$  дискутируется;

Np(VI): Существование  $NpO_2^{2+}$  установлено;

Np(V): Существование  $NpO_2^+$  и димеров ( $NpO_2^+ + NpO_2^+$ ) установлено.

На основании этих результатов нельзя исключить возможность образования в водных растворах нептуниевых оксидных наносистем за счёт донорно-акцепторного взаимодействия, обусловленного разными зарядами  $(NpO_2^{3+} \cdots NpO_2^{2+})$   $(NpO_2^{2+} \cdots NpO_2^+)$   $(NpO_2^{3+} \cdots NpO_2^+)$

Изучено кластерирование смешанных актинидных оксидов [13]. На примере оксидов U и Pu изучены термодинамические свойства такого оксида  $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{1.98}$  в температурном интервале 200 – 1000 К.

Синтезировано соединение четырёхвалентного плутония  $[Pu(OH)(NO_3)_3(H_2O)_2]_2 \cdot 5H_2O$ , исследованы его структурные свойства

[14]. Кристалл состоит из дискретных биядерных комплексов  $[Pu_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_4]_2$  с расстояниями  $R_{Pu-O} = 2.399-2.519 \text{ \AA}$ ;  $2.255-2.365 \text{ \AA}$ ;  $2.406-2.435 \text{ \AA}$ . Плутоний образует связи:

- с нитратным атомом кислорода;
- с гидроксильным атомом кислорода;
- с кислородными атомами молекулы воды.

Пять кристаллизационных молекул воды образуют связи с молекулами воды в координационной сфере плутония и с нитратными кислородными атомами. Трёхмерный остов укрепляется водородными связями.

На основе этих экспериментальных данных в рамках структурно-термодинамической модели [15] рассчитаны энергии связей Pu-O (рис. 26.6). Установлено, что атомы Pu в димере связаны двумя атомами кислорода гидроксильных групп с энергией связи  $E(Pu---O-H) = 226 \text{ кДж/моль}$ , с суммарным значением для двух связей  $452 \text{ кДж/моль}$ .

В координационной сфере кристалла 6 связей Pu-O-NO<sub>2</sub> с нитратными атомами кислорода. Энергии связей  $219 \text{ кДж/моль}$  и суммарное значение для 6 связей Pu-O-NO<sub>2</sub> равно  $1314 \text{ кДж/моль}$ .

Энергия взаимодействия с молекулой воды Pu-OH<sub>2</sub> равна  $243.6 \text{ кДж/моль}$  и суммарный эффект для 4 связей равен  $974 \text{ кДж/моль}$ .

Была рассчитана энтальпия гидратации лантанидных и актинидных акваионов [16]. Установлена одинаковая тенденция в изменении ионных радиусов трёхвалентных лантанидов и актинидов.

#### 26.4. Гидратные наноионы актинидов

В водной среде при комнатной температуре формируются кластеры  $(H_2O)_y$ . Свойства гидратированных акваионов актинидов зависят от электронной структуры атомов актинидов, степени окисления ионов  $An^{2+}$ ,  $An^{3+}$ ,  $An^{4+}$ , а также их взаимодействия со свободными молекулами воды и кластерами. Таким образом, в водных растворах могут формироваться разнообразные по размеру нанокластеры и наносистемы. Что касается валентности актинидов, а также и лантанидов, в водных растворах ионы  $An^{3+}$  и  $Ln^{3+}$  наиболее стабильны. В результате кооперативных процессов за счёт водородных связей и агрегации  $(H_2O)_x$

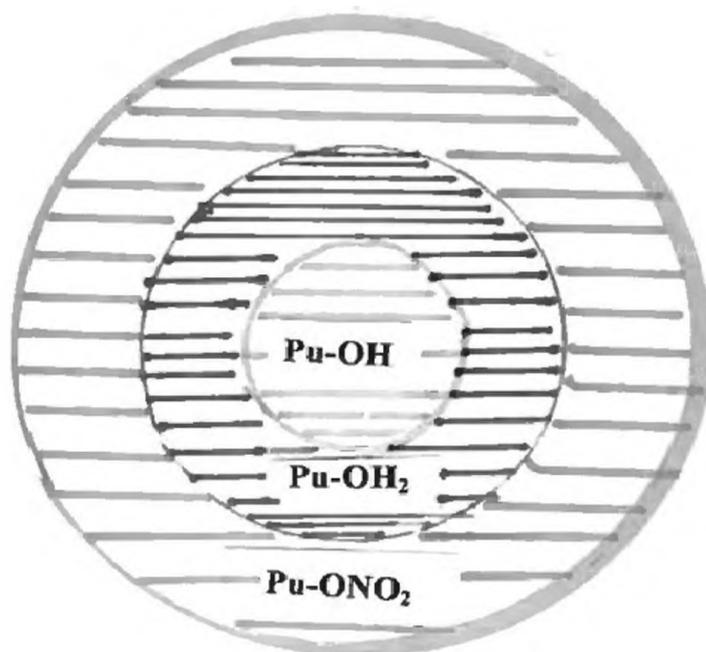
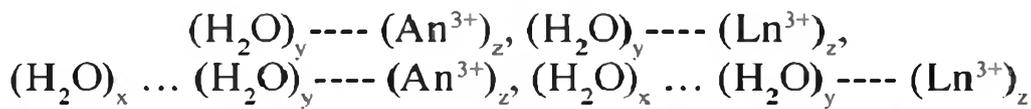


Рис. 26.6. Моделирование наносистем  $[Pu_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_4]_2$



могут формироваться ассемблированные наносистемы разного размера. Предполагается, что небольшая доля воды не связана в кластеры [17].

### 26.5. Статистический зарядовый порядок в водной среде: структура и энергии связей в аквананочастицах f-элементов

Когда рассматривается структура жидкости, под названием {структура} имеется в виду другое понимание по сравнению с твёрдым телом. Тем не менее, часто процесс упорядочения в жидкости сопоставляют с твёрдым телом. В твёрдом теле атомное упорядочение описывается в терминах решёточной симметрии и усреднённых позиций, в которых расположены атомы в единичной ячейке. Такое описание неприменимо для жидкости. В жидкости осуществляется статистический короткий порядок, который появляется при абсолютно произвольном размещении.

В жидкости короткодействующий порядок понимается в том смысле, что при фиксированном в данный момент положении, частицы становятся близко расположенными, причём не полностью произвольным способом.

Такие локально упорядоченные образования могут содержать и удерживать некоторые свойства кристаллических структур, но такое подобие становится всё слабее с увеличением расстояния и обычно исчезает на расстоянии нескольких молекулярных диаметров. В результате, так называемую “структуру” в жидкости можно схематически разделить на зоны. В качестве примера рассмотрено взаимодействие  $U^{3+} \dots OH_2$ . Такое взаимодействие можно подразделить на 4 зоны (рис. 26.7). Зона А соответствует первой оболочке сольватации, в которой молекулы воды связаны с катионом,

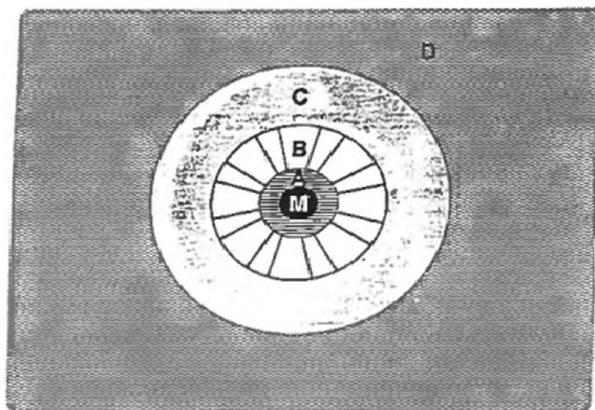


Рис. 26.7. Псевдоструктура катиона  $U^{3+}$  в водной среде:

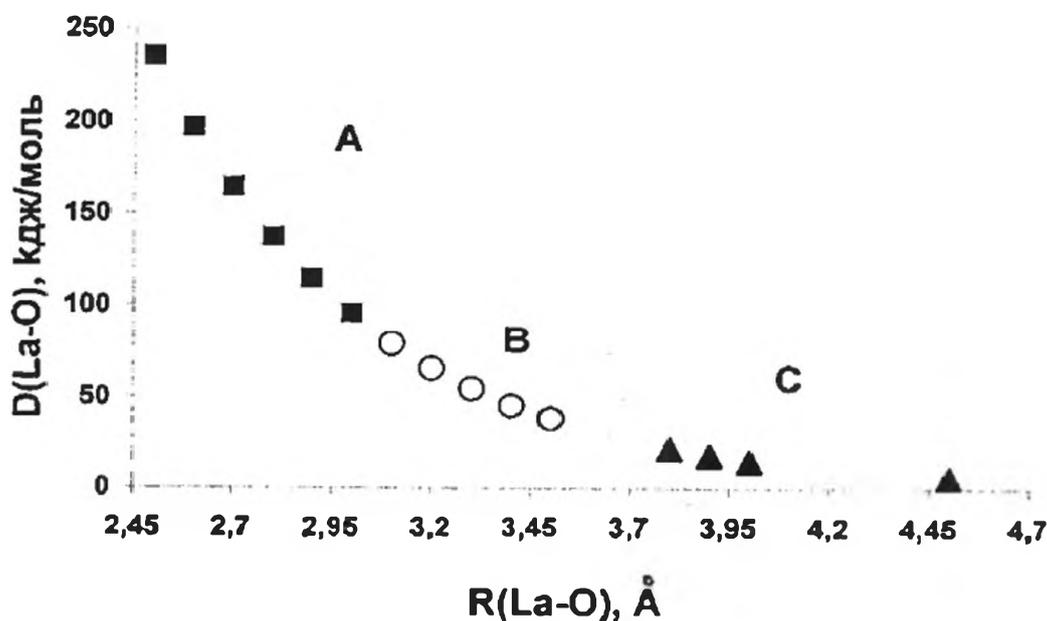


Рис. 26.8. Ожидаемые тенденции в изменении энергии связей La-O в  $La_2O_3$

а химическая связь образуется за счёт переноса электронной плотности от атома кислорода к иону урана.

$U^{3+} \dots OH_2$ :            Зона А:  $R=2.58 \text{ \AA}$ . Зона В:  $R=4 \text{ \AA}$ . Зона С:  $R=6 \text{ \AA}$ .

Доля ковал. вклада    0.36                            0.017                            0.0043

В зоне В кислородные атомы заряжены более отрицательно по сравнению с первой координационной сферой. Электронная плотность от этих кислородных атомов будет переноситься на кислородные атомы зоны А. Можно заключить, что через первую координационную сферу А молекулы воды второй координационной сферы осуществляют взаимодействие с катионом. Такое взаимодействие способствует осуществлению порядка во второй координационной сфере. Говоря другими словами, вторая сфера "не забывает катион" и через первую координационную сферу взаимодействует с ним. Здесь показана и третья координационная сфера С. Это неупорядоченная область, в которой перенос электронной плотности незначительный. При переходе зон  $A \rightarrow B \rightarrow C$  энергии связей  $U^{3+} \dots OH_2$  уменьшаются соответственно увеличению расстояний. При этом уменьшается и доля ковалентного вклада. Таким образом, в физической химии твёрдого тела рассматриваются наноструктурированные системы, а в водной среде по аналогии существуют нестабильные, динамические, короткоживущие нанобразования. Подобная закономерность ожидается и для лантанидов. В зависимости от расстояния La-O можно выделить 3 энергетические зоны, как показано на рис. 26.8.

## 26.6. Кластеризованные наносистемы в водоёмах

Вода является одной из самых универсальных жидкостей, молекулы которой образуют кластеры [17, 18]. Можно считать, что кластеры воды

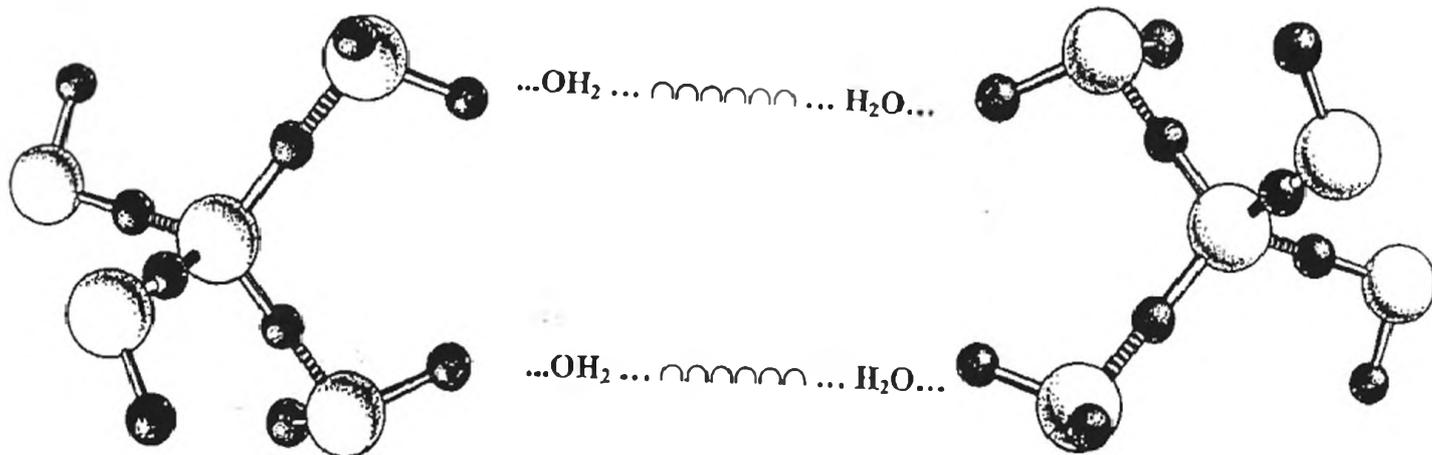


Рис. 26.9. Кластеры из 5 молекул воды и их ассемблирование водородными связями в наносистемы

являются первыми известными наносистемами, которые изучались с 70-х годов, когда понятие “нанохимия” ещё не сформировалось. Было установлено, что широкий рамановский спектр О-Н связи в молекуле воды в жидкой фазе растянут в области  $3200/3600 \text{ см}^{-1}$ . Спектр состоит из множества перекрывающихся пиков, как от изолированных молекул воды, так и от молекул, связанных в кластеры и наночастицы. Эти кластеры стабилизируются водородными связями.

На рис. 26.9 представлены такие кластеры, состоящие из пяти молекул воды и стабилизированные водородными связями (большие светлые кружки-атомы кислорода, малые тёмные – водорода). При нормальных условиях 80 процентов молекул воды связаны в кластеры. Однако при повышении температуры происходит процесс их диссоциации на отдельные молекулы. На представленном рисунке показаны разные расстояния  $R(\text{O}-\text{H})$ . В [18], однако, отмечается, что под давлением 9 ГПа возникает новая форма воды с симметричными водородными связями, когда атом водорода равноудалён от двух атомов кислорода, т. е. связи гибридизуются.

Можно предположить, что некоторая доля молекул воды из 20 процентов, не связанных в кластеры, принимают участие в их ассемблировании (рис. 26.9).

### 26.7. Динамика изменения энергий связи между молекулами воды

Измеренная энергии связи  $E(\text{H} \dots \text{OH}_2) = 90 \pm 2 \text{ кал/моль}$ ,  $R = 0.96 \text{ \AA}$  [19]. Рассчитанные здесь энергии связей для расстояний 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5, 7, 8, 9,  $10 \text{ \AA}$  приведены на диаграмме на рис. 26.10. Увеличение расстояний соответствует уменьшению энергии связей и соответственно уменьшению стабильности образующихся водных кластеров и наносистем.

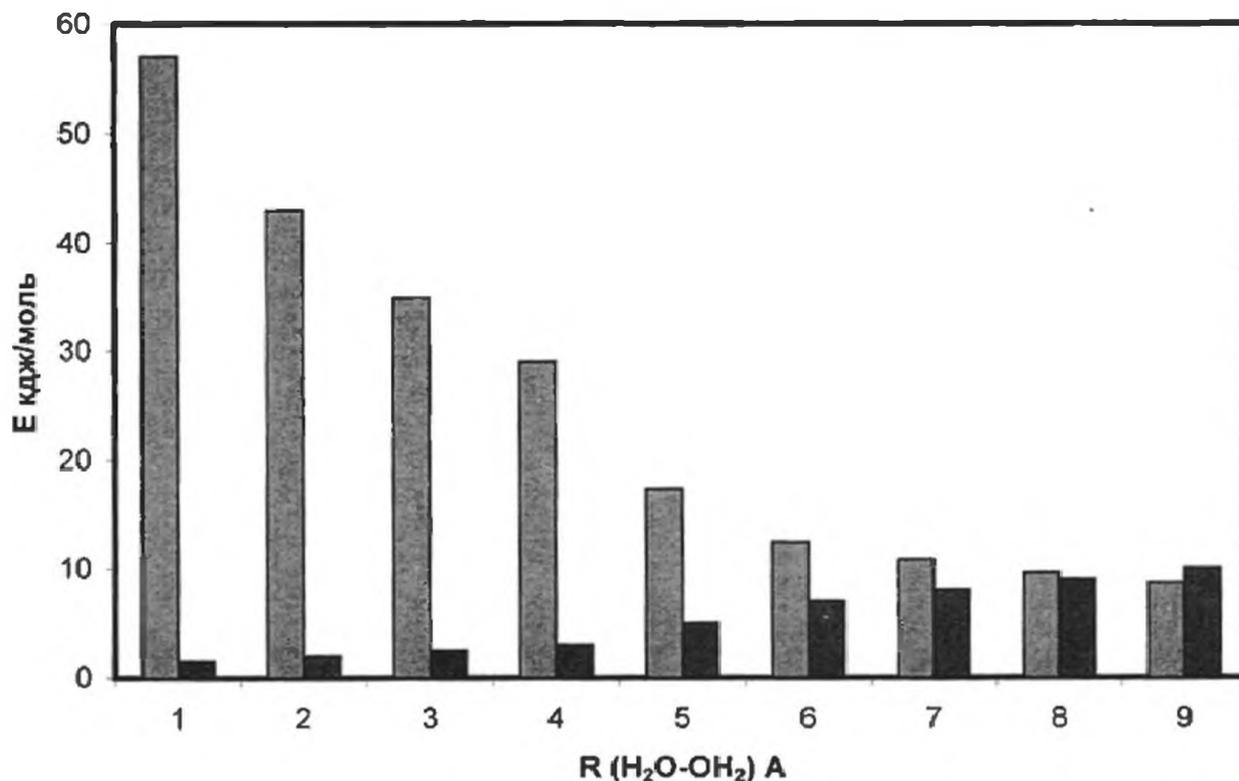
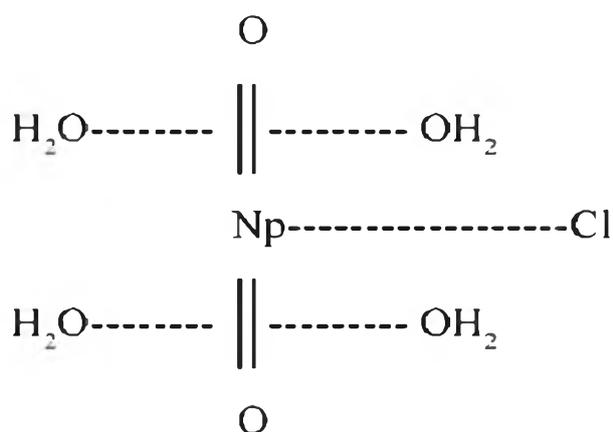


Рис.26.10. Динамика изменения энергии связей  $E(\text{H}_2\text{O} \dots \text{OH}_2)$  в зависимости от расстояния  $R(\text{H}_2\text{O} \dots \text{OH}_2)$

### 26.8. Наносистемы в водоёмах и на границе раздела вода-воздух

В связи с технологическим прогрессом и загрязнением окружающей среды вода перестаёт быть чистой средой. Водная поверхность и глубинные воды отличаются по степени чистоты. Так, в [18, с. 285] проанализированы форма и состав водных агрегатов на границе вода-воздух (рис. 26.11), загрязнённых поверхностно-активными веществами ПАВ, которые содержат амфифильные молекулы на границе раздела фаз. Эти соединения содержат гидрофильную (полярную) группу, притягивающуюся к воде на одном конце, и гидрофобную (углеводородный хвост) на другом. Такие структуры, называемые мицеллами, могут рассматриваться как наночастицы в зависимости от их размера от 2 до 10 нм.



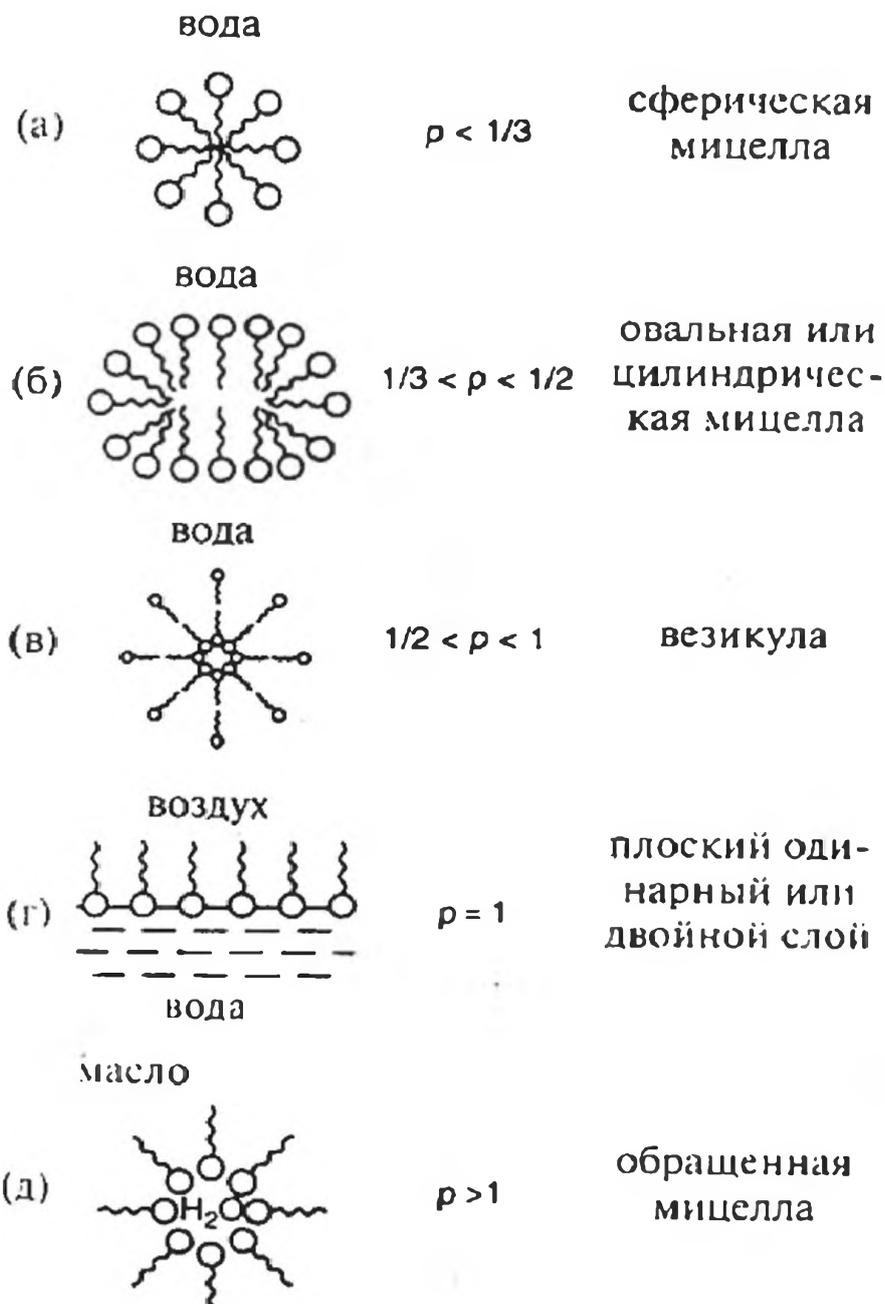


Рис. 26.11. Схема структур, образованных амфифильными молекулами на границе раздела фаз вода-масло или вода-воздух для различных значений параметра упаковки  $\rho$ .

Молекулы ПАВ характеризуются безразмерным параметром упаковки  $\rho$ , который определяется как отношение объёма  $V_T$  к  $A_h$  - площади полярной головы, и  $L_T$  - длине хвоста:

$$\rho = V_T / A_h L_T$$

Не исключается ассемблирование мицелл одной упаковки или разных упаковок за счёт водородных связей, например, мицеллы сферическая  $\leftrightarrow$  овальная, сферическая  $\leftrightarrow$  везикула и т.д. Изучалось взаимодействие и свойства аква- и хлоридных комплексов с ионами  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$ ,  $Np^{4+}$ ,  $Np^{3+}$  [8]. Определены числа гидратации  $N$  и расстояния  $R$ :

$$UO_2^{2+} (N=5.3) R = 2.41 \text{ \AA}; NpO_2^{2+} (N=5.0) R = 2.50 \text{ \AA};$$

$$Np^{4+} (N=11.2) R = 2.40 \text{ \AA}; Pu^{3+} (N=10.2) R = 2.51 \text{ \AA}$$

В [20] отмечается, что в многочисленных работах, касающихся взаимодействия хлоридов с актинидами, в случае внутрисферного или внешнесферного образования комплексов много противоречий. В [21] методом XAFS было показано, что взаимодействие  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{3+}$  с ионом  $\text{Cl}^-$  слабое и зависит от концентрации хлора. Результирующее число координированных хлоридов приводит к образованию моно-, ди- и более высокосферных хлорных комплексов в растворах. Следовательно, нельзя исключить их самосборку в водной среде. Для сравнения можно привести взаимодействие  $\text{Cl}^-$  с аквакомплексом  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  с образованием хлоридного комплекса  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}_2^+$ , в котором расстояние  $\text{La}-\text{Cl}$  примерно 5 Å.

### 26.9. Динамическая и структурная модификация акваионов в воде

Ещё в ранней литературе [17] экспериментально, а для некоторых акваионов и теоретически, была проанализирована динамика изменения числа координированных молекул воды и симметрия образующихся водных комплексов (рис. 26.12):

1.  $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  An =  $\text{Fm}^{3+}$  -  $\text{Lr}^{3+}$  симметрия  $O_h$ ;
2.  $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  An =  $\text{Ac}^{3+}$  -  $\text{Am}^{3+}$  симметрия  $D_{3h} - C_{3v}$ ;
3.  $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  An =  $\text{Cm}^{3+}$  -  $\text{Es}^{3+}$  симметрия  $D_3$

Таким образом, установлено образование актинидных акваионов разной симметрии. Следовательно, и в водной среде за счёт взаимодействия кати-

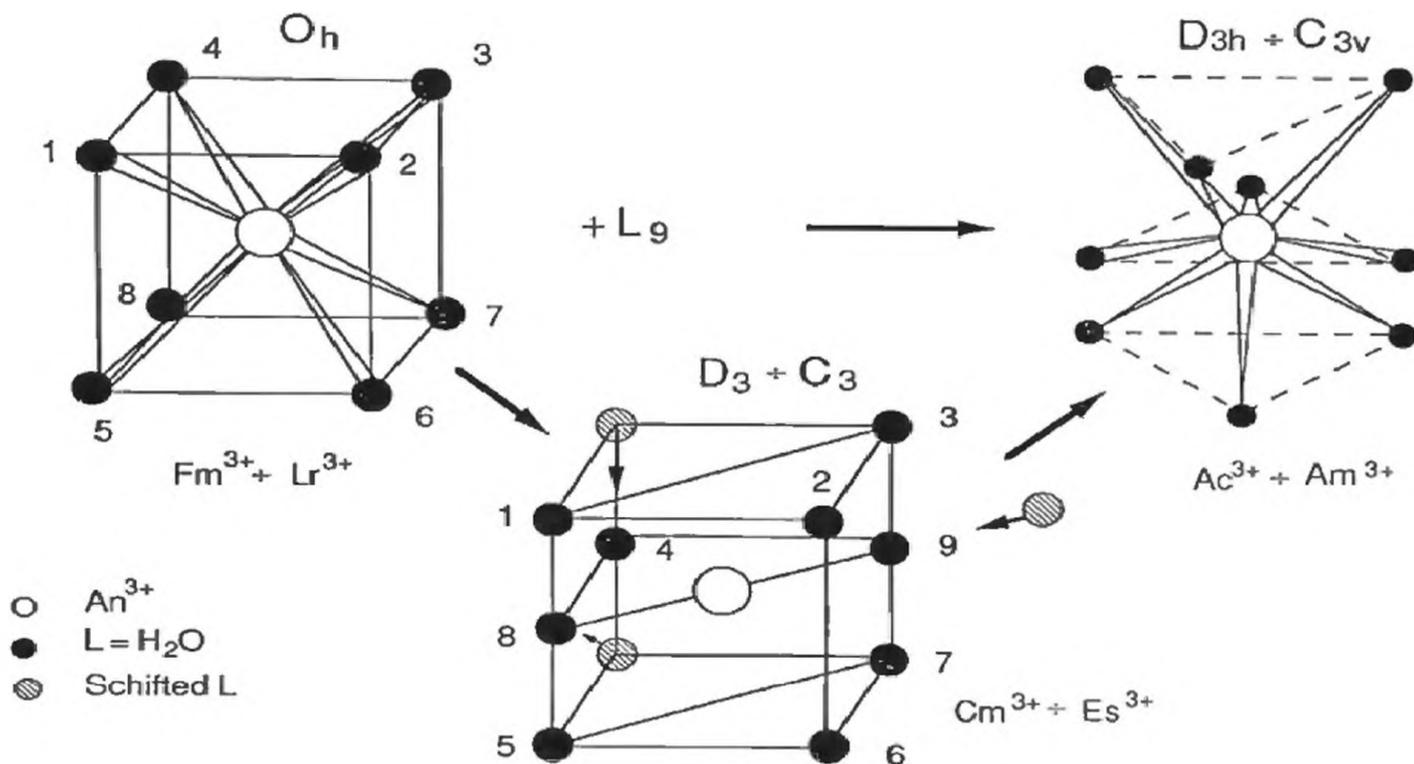


Рис. 26.12. Акваионы актинидов, их симметрия, число координированных молекул воды и динамика образующихся комплексов как основа процесса ассемблирования и формирования наносистем в водной среде

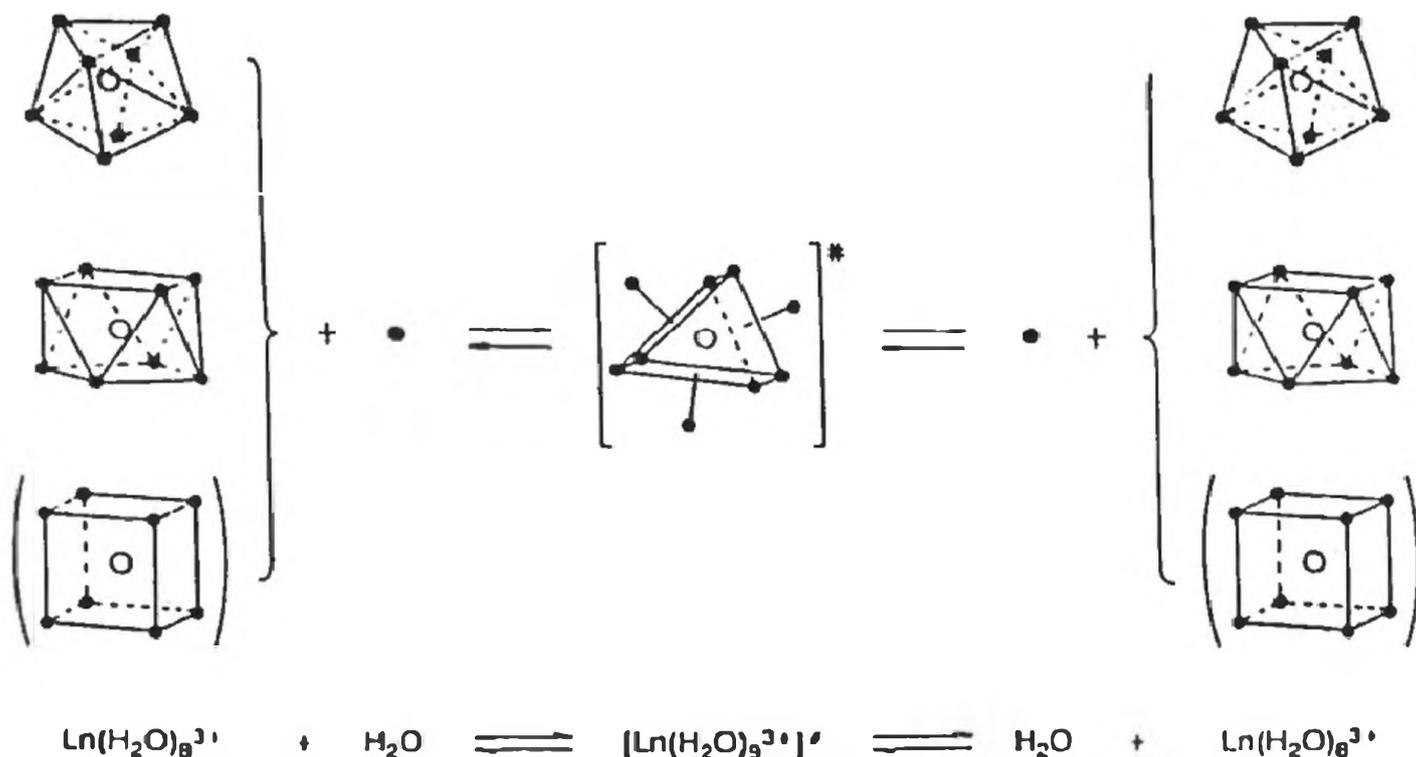


Рис. 26.13. Динамические процессы в воде: обмен лигандами в ионах тяжёлых лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$

онов актинидов 1-3 с молекулами воды будут формироваться наноструктуры с разным временем жизни. В водной среде происходят динамические процессы изменения координационных чисел и образования водородных связей (рис. 26.13). Они изучены ещё в ранней литературе [17].

### 26.10. Наноструктурирование ионов металлов в чистой и загрязнённой сульфатами воде

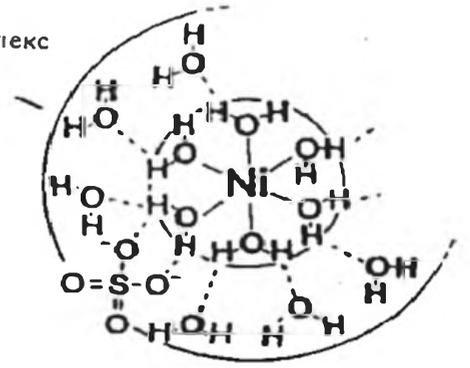
Взаимодействие ионов металла с молекулами воды специфично для каждого из них и зависит от их электронной структуры. В литературе изучено и сопоставлено модельное структурное описание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах, загрязнённых сульфатами [17]. Эта модель здесь используется, поскольку подобные исследования для радиоактивных элементов не проводились.

Рис. 26.14 демонстрирует упорядоченную структуру  $\text{Ni}^{2+}$  в растворах. Большие ионные радиусы лантанидов и актинидов соответственно расширяют упорядоченную сферу ионов в растворах и приводят к большим координационным числам. Сопоставление акваионов 3d и 4f элементов продемонстрировано на примере  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  (рис. 26.15) [17].

### 26.11. Коллоидные наночастицы оксидов актинидов и загрязнение воздушной среды

Оксиды актинидов со структурой флюорита – перспективные материалы в нанохимии. Они являются сверхпроводниками и характеризуются

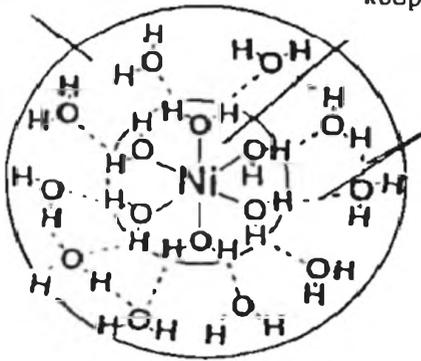
Внешнесферный комплекс  
Ni<sup>2+</sup> и сульфата



Внешнесферная  
координация в воде

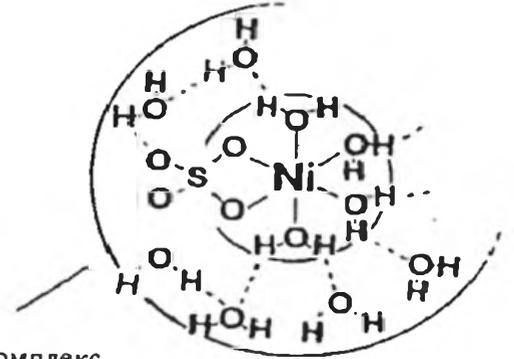
Внутрисферная  
координация в воде

Н-связи



аква ион Ni<sup>2+</sup>  
в воде

Раствор



Внутрисферный комплекс  
Ni<sup>2+</sup> и сульфата

Рис. 26.14. Модельное представление ионов металла в водном и сульфатном растворах

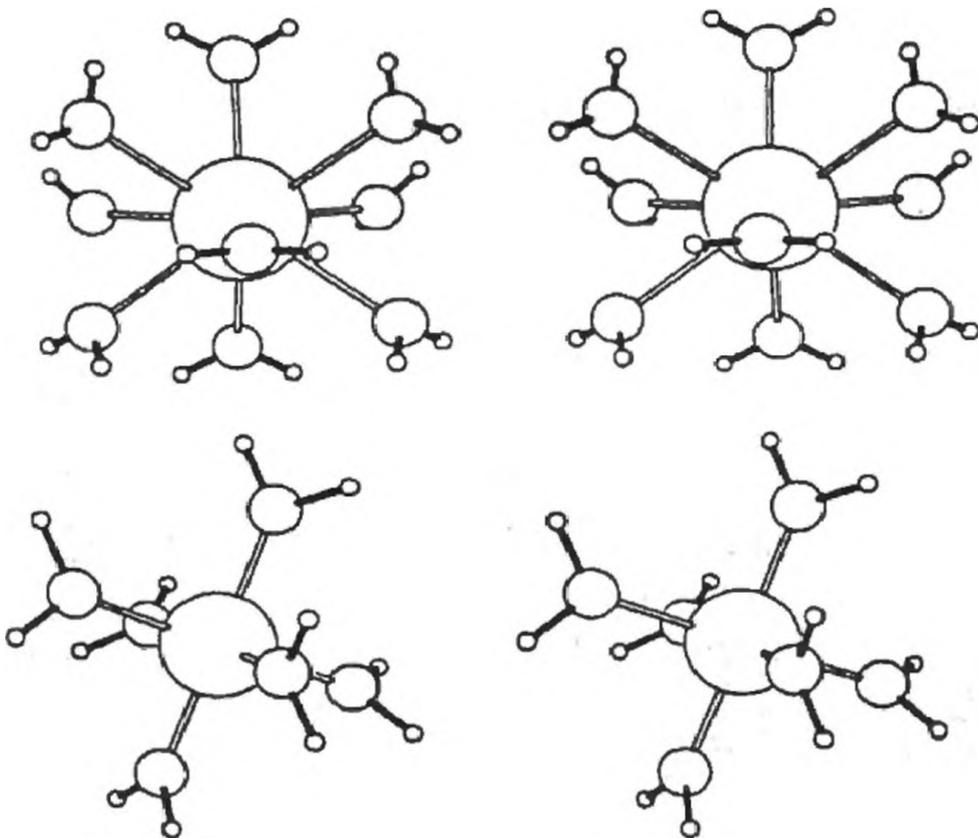
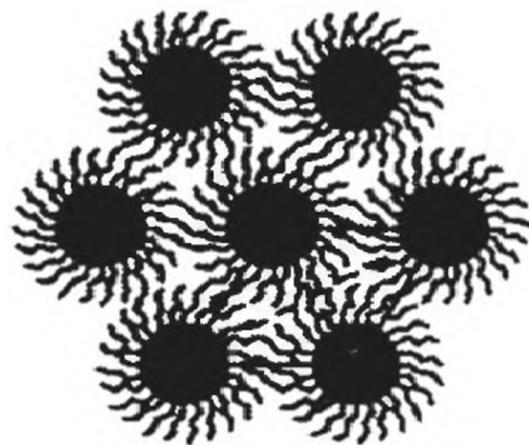
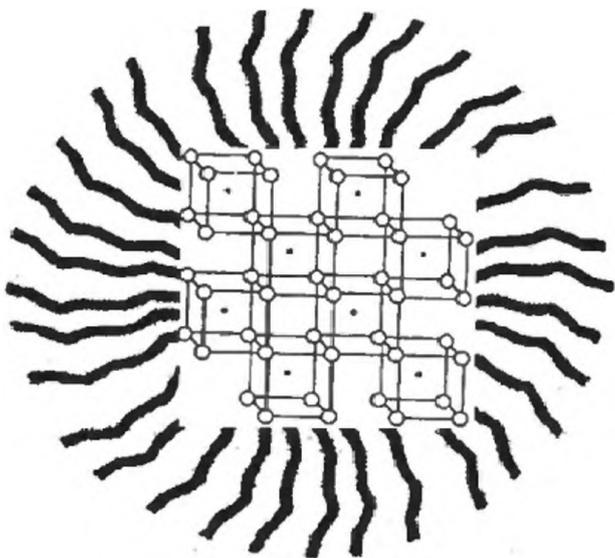


Рис. 26.15. Стереорепрезентация акваионов Ho(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> в сопоставлении с Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>



*Рис. 26.16. Коллоидные актинидные наночастицы со структурой флюорита*

высокой ионной проводимостью. В оксидных наночастицах, образованных на основе прекурсоров с флюоритной структурой, можно выделить две подсистемы – кислородную и металлическую. Металлическая подрешётка подвижна при высокой температуре (0.5 Т плавления), а кислородная подрешётка подвижна при более низкой температуре  $T < 300$  °С. Актинидные наночастицы имеют внешнесферную оболочку, способствующую образованию водородных связей (рис. 26.16).

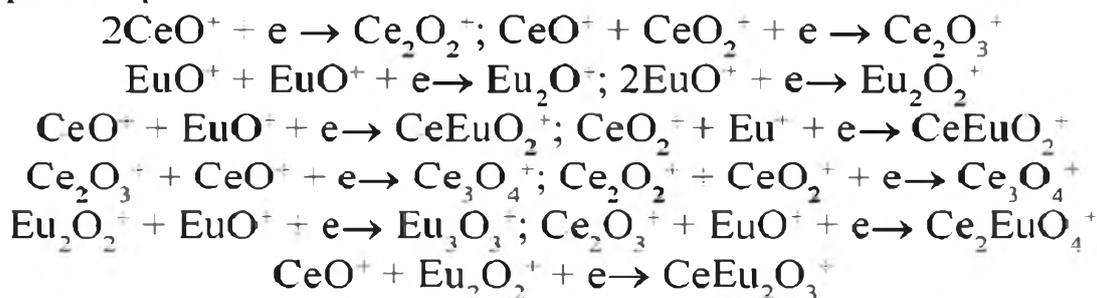
### *26.12. Актиниды и лантаниды в газообразном состоянии*

Многие оксиды актинидов существуют в газовой фазе и их термодинамические свойства изучены. В [22] отмечается, что испарение оксидных f-систем непосредственно не связано с электронной структурой f-элементов и что эта связь скорее косвенная.

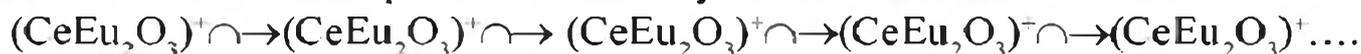
Изменение стехиометрии бинарных оксидов актинидов намного больше, чем лантанидных. После Np наивысшие бинарные оксиды в твёрдой фазе - диоксиды. Такая стехиометрия характерна для актинидов от Th до Cf. Бинарные оксиды выше, чем диоксиды, существуют для протактиния, урана и нептуния. Оксиды трансплутониевых элементов предпочитают структуру полупторных оксидов при более высоких температурах – выше 1000 °С. Такие оксиды существуют от Pu до Es. Полупторные оксиды характерны также и для лантанидов. Из диоксидов лантанидов известен  $\text{CeO}_2$ .

Процессы испарения оксидов изучались масс-спектральным методом [23]. Установлено, что в газовой фазе существуют многоатомные оксидные системы (табл. 26.1). Отметим, что в значительной части оксидов валентность смешанная. Такие оксиды из 20 и более атомов в ранней литературе рассматривались как кластеры; они близки по свойствам к наносистемам.

В [23] предполагалось образование "полиоксидов", т.е. наносистем в рамках современных представлений, которое осуществляется на основе быстрых элементарных процессов:



Иницируемая реакция происходит, когда соединение лантанида бомбардируется быстрыми атомами ксенона. При этом образуются катионы  $\text{Ln}^+$  и  $\text{LnO}^+$ . Реакция происходит между катионами  $\text{Ln}^+$  и  $\text{LnO}^+$ :



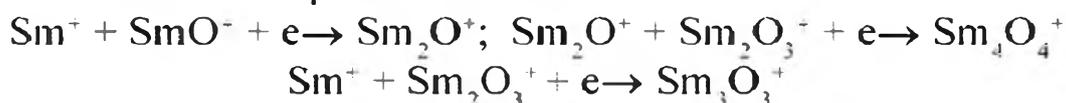
Донорно-акцепторное взаимодействие ...O...Ce...O...Ce... между оксидами способствует самосборке. При этом увеличивается число атомов в ансамблях, но уменьшается их время жизни. В таких ансамблях может быть до 30 атомов.

Таблица 26.1.

Газообразные оксиды лантанидов, измеренные массспектральным методом: нет пиков - ; измерено !; неудовлетворительно x

Серия	Z	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
$\text{LnO}$	2	!	!	!	!	!	!	!		!	!	!	!
$\text{LnO}_2$	4	-	!	-	-	-	-		-	-	-	-	-
$\text{Ln(OH)}_2$	2	!	!	!	!	-	-	!		!	!	-	!
$\text{Ln}_2\text{O}$	1	-	-	-	-	x	!	-	-	-	-	-	-
$\text{Ln}_2\text{O}_2$	2	!	!	!	!	x	!	!	!	!	!	!	-
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	3	!	!	!	!	-	-	!	!	!	!	!	!
$\text{Ln}_3\text{O}_3$	2	-	-	-	-	-	!	-	-	-	-	-	-
$\text{Ln}_3\text{O}_4$	2 2/3	!	!	!	!	x	-	!	!	!	!	!	!
$\text{Ln}_4\text{O}_4$	2	-	-	-	-	-	!	-	-	-	-	!	-
$\text{Ln}_4\text{O}_5$	2 1/2	-	-	-	-	-	-	!	-	-	-	-	!
$\text{Ln}_4\text{O}_6$	3	!	!	!	!	-	-	!	!	!	x	-	!
$\text{Ln}_5\text{O}_6$	2 2/5	!	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	!
$\text{Ln}_5\text{O}_7$	2 4/5	!	!	!	!	-	-	x	x	!	-	-	!
$\text{Ln}_5\text{O}_8$	3 1/5	!	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	!
$\text{Ln}_6\text{O}_6$	2 2/3	!	!	!	-	-	-	x	-	!	-	-	!
$\text{Ln}_6\text{O}_9$	3	!	-	!	-	-	-	x	-	!	-	-	!
$\text{Ln}_7\text{O}_{10}$	2 6/7	!	-	!	-	-	-	x	-	!	-	-	!
$\text{Ln}_8\text{O}_{11}$	2 3/4	!	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	!
$\text{Ln}_8\text{O}_{12}$	3	!	-	-	-	-	-	x	-	!	-	-	-
$\text{Ln}_9\text{O}_{13}$	2 8/9	!	-	-	-	-	-	x	-	!	-	-	!

Квантово-химическая интерпретация катион-катионных взаимодействий между так называемыми активными катионами  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и др. была разработана в [24]. Показано, что катион-катионное взаимодействие осуществляется, если незаполненная акцепторная орбита в одном катионе лежит ниже по энергии, чем заполненная донорная орбита в другом. Например, если в результате исходной иницируемой реакции образуется ион  $\text{Sm}^+$  с электронной конфигурацией  $f^7$ , то вследствие её устойчивости донорные свойства  $\text{Sm}^+$  в реакциях типа



невелики и значительно меньше, чем в аналогичных реакциях с  $\text{EuO}^-$ . Ионы  $\text{Sm}^+$  обладают повышенной способностью к образованию стабильной, наполовину заполненной оболочки. В последующих реакциях она оказывается инертной к процессам окисления.

Таким образом, количественный критерий способности лантанидов и актинидов к образованию полиоксидов в газовой фазе должен включать в себя ряд энергетических процессов для нейтральных атомов Ln и An и катионов  $\text{Ln}^+$  и  $\text{An}^+$  [23, 24]: чем меньше энергия перехода атомов и их однозарядных ионов из основного состояния в нижайшие возбуждённые, тем больше тенденция к образованию полиоксидов:



Из этих данных можно сделать заключение о возможной стабильности полиоксидов как плутония, так и самария в газовой фазе.

Была принята гипотеза, что при высоких температурах полоторные оксиды испаряются до монооксидов соответственно изменению электронной конфигурации  $f^6s^2 - f^5ds^2$ . Известно, что стабильность монооксидов  $\text{AnO}$  в газообразном состоянии невелика и существенно изменяется вдоль серии. Следовательно, соответственно рассматриваемой в этой главе проблеме загрязнения окружающей *воздушной среды* можно заключить, что при работе с оксидами актинидов и лантанидов вероятность её загрязнения существенна. Существование широкого класса оксидов лантанидов, их состав и валентность Ln просуммированы в табл. 26.1.

## 26.12. Полиядерные комплексы и гидролитическая полимеризация

В [25] выдвинута идея существования гидролизных полиядерных комплексов актинидов. Были получены гидролизные комплексы тория. Среди них можно выделить  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ ;  $\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$ ;  $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ;  $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$ ;  $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ ;  $\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ . Они стабильны при 25 °C и содержат соответствен-

но 4, 8, 20, 34, 36 атомов. Их возможное ассемблирование, которое нельзя исключить,



приведёт к зарядово-упорядоченному состоянию, стабилизирующему наноструктуру за счёт донорно-акцепторного взаимодействия с числом атомов  $34 + 36 = 70$ ,  $70 + 34 = 104$ ,  $104 + 36 = 140$ .

В заключение этой части отметим пристальное внимание учёных к проблеме загрязнения окружающей среды. Конференции на эту тему и обмен мнениями способствуют решению этой жизненно важной задачи [26-27]. В последнее время появились также обзоры и монографии, посвященные всему комплексу рассмотренных проблем, в частности, экспериментальному, теоретическому и геохимическому исследованию сорбции актинидов на различных поверхностях [28], изучению мобильности и миграции радионуклидов и их радиоэкологического поведения [29, 30]. Следует упомянуть и работы по изучению использования наноструктур для иммобилизации радионуклидов [31, 32].

## Литература

1. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Material systems and Applications / Eds. Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang. 2003. V. 3
2. Лаутер Е.А. // Наука и человечество. Международный ежегодник. Москва: "Знание", 1978. С. 86
3. Валантайн Ж. // Наука и человечество. Международный ежегодник. Москва: "Знание", 1978. С. 123
4. Int. Conf. on f-elements. Abstract Book / Eds. P. Porcher, J. Hols. France: European Rare Earth and Actinide Society. 1997
5. 19emes Journees des Actinides (Madonna di Campiglio, Trento, Italy): Proc. of Rep., 1989
6. Reisfeld R., Gaft M., Boulon G. // Intern. Conf. on f-elements. Abstract Book / Eds. P. Porcher, J. Hols. France: European Rare Earth and Actinide Society. 1997. P. 592
7. Lochhead M.J., Bray K.L. // Ibid. P. 596
8. Liu D., Yang Y., Zhang L., Xu Q. // Ibid. P. 598.
9. Panczer G., Gaft M., Reisfeld R., Shoval S., Reisfeld R. // Ibid. P. 605.
10. Juillet F., Adnet J.M., Gasgnier M. // Ibid. P. 613.
11. Kanellakopoulos B., Mayer K., Povietzka B. // 19emes Journees des Actinides (Madonna di Campiglio, Trento, Italy): Proc. of Rep., 1989. P. 203.
12. Xe L., Jove J., Madic C., Litters J., Gal J. // Ibid. P. 205.
13. Beauvy M., Larroque J., Surle F., Cecila G. // Ibid. P. 207.
14. Rebizant J., Apostolidis C., Boehm M., Hoffman G. // Ibid. P. P32.
15. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М: Наука, 2009.

16. *David F., Fourest B.* // 19emes Journees des Actinides (Madonna di Campiglio, Trento, Italy): Proc. of Rep., 1989. Thesis C11. P. 153.
17. *Martell A.E., Hancock R.D.* Metal complexes in aqueous solutions. New York, London: Plenum Press, 1975.
18. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. Серия: Мир материалов и технологий. Издательство: Техносфера, 2005.
19. Handbook of Chemistry and Physics. 63<sup>rd</sup> ed. CRC PRESS, 1982-1983. P. F-197
20. *Allen P.G., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M., Reich T.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 25.
21. *Grigoriev H., Siekerski S.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5400
22. *Haire R.G., Eyring L.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 18, -Lantanides /Actinides: Chemistry ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, G. R. Lander. 1994, Elsevier Science BV
23. *Selbin J.* // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 147. P. 131
24. *Монова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990
25. *Rizkalla E.N., Choppin G.R.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Actinides-Lanthanides: Chemistry / Eds. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander. Elsevier Science BV, 1994. V. 18. P. 529
26. Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in Geosphere: Proc. 4th Intern. Conf. Charleston 1993 // Radiochim. Acta. 1994. V. 66/67. P. 1
27. Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in Geosphere: Proc. 5th Intern. Conf. Saint-Malo France. 1995. // Radiochim. Acta. 1996. V. 74. P. 1
28. *Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T., Schmidt M.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1016
29. *Poinssot C., Geckeis H.* Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear industry. Elsevier, 2012
30. *Walther C., Denecke M.A.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 995
31. *Кривовичев С.В., Тананаев И.Г.* // Рос. хим. ж. 2005. Т. 49. С. 115
32. *Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 444-445. P. 457

## ГЛАВА 27. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СМЕШАННО-ВАЛЕНТНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ НАНОСИСТЕМ И ИХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

**В** этой главе мы возвращаемся к 60-м – 70-м годам прошлого столетия, когда ни нанохимия, ни супрамолекулярная химия ещё не утвердились в науке как новые направления. Однако уже тогда были синтезированы соединения актинидов – тория, урана и других – с большим числом лигандов и катионов, например, необычно большое число атомов урана и кислорода в оксидах – в сумме включающих до 40 атомов. Можно с уверенностью сказать теперь, что эти данные и забытые работы являются зарождением нанохимии актинидов. В этой главе мы возвращаемся к давнему прошлому как к основе зарождения нанохимии оксидов актинидов, смешанной валентности актинидов. Исследования в области химии многоатомных оксидов урана заложили основу создания новой нанохимической науки в радиохимии.

Очевидно, что зарождение этой новой области науки было не случайным и стимулировалось развитием ядерной энергетики, т.к. именно урановые оксиды начали использоваться в качестве ядерного топлива. Диоксиды актинидов продолжают оставаться и теперь перспективным ядерным топливом [1], к которому проявляется значимый научный интерес и проводятся технические разработки в широком масштабе от макро- до наносистем. К сожалению, на сегодняшний день нет ни одной работы в области нанотехнологии трансурановых элементов. Поэтому здесь на уровне наносистем проектируются исследования свойств актинидов с целью дальнейшего применения и развития в области радиохимии.

Большие монокристаллы  $UO_2$  эксплуатируются многие годы. Реакторы на быстрых нейтронах заправляются топливом  $MOX = (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ . Поскольку в ядерном топливе присутствуют и другие актиниды (Pu, Am, Cm, Bk, Cf), они взаимодействуют с  $UO_2$ . Это взаимодействие зависит, прежде всего, от фазового состояния и валентности взаимодействующих систем. Здесь сопоставлены фазовые диаграммы оксидов U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, изменение валентности их оксидов вдоль серии в зависимости от температуры, переход от «актинидных» свойств U, Pu, Am к «лантанидным» свойствам Cm.

Эти исследования мы рассматриваем как основу для прогнозирования нанохимических свойств актинидных оксидов как принципиально важных систем в ядерной технологии, которые на сегодняшний день не изучались. Оксиды урана  $UO_{2+x}$  и  $UO_{2-x}$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_3$ , всесторонне изучены и описаны в предыдущей главе.

## Фазовые соотношения и структурные исследования

Фазовая диаграмма урана на основе  $U_x + O_y$  даёт полную информацию о валентности урановых оксидов. Отношение  $2O_y / U_x$  определяет валентность урана в оксидах.

**Смешанно-валентный оксид  $UO_{2+x}$ - $UO_{2.67}$**  [2]. Восстановление высших урановых оксидов при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию коричневого смешанно-валентного диоксида, который теряет кислород только выше  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  в высоком вакууме. При охлаждении  $UO_{2+x}$  разлагается на  $UO_2$  модифицируется в  $UO_{1.994}$  при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  и  $UO_{1.7}$  при  $2300\text{ }^\circ\text{C}$ . Далее вплоть до  $UO_{1.65}$  при монотектической температуре  $2425\text{ }^\circ\text{C}$  образуется  $U$ - $UO_2$ . При более высокой температуре плавления  $UO_2$  ( $2865\text{ }^\circ\text{C}$ ) изменяется в отношении чисел атомов  $U$  к  $O$  уменьшается. Затем  $UO_2$  в нагретом на воздухе кислороде трансформируется в  $U_3O_8$  через образование нескольких фаз, включая флюоритную  $UO_{2+x}$  и/или  $U_4O_9$  [3-5] (рис. 27.1).

Реакционная способность  $UO_2$  исключительно высокая. Смещение кислородных атомов (рис. 27.2) в решётке  $UO_2$ , локализованных в положениях  $+(1/4\ 1/4\ 1/4)$ , способствует внедрению дополнительного кислородного атома в положении  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ , как это отмечается в [5].

Оксид  $UO_2$  кристаллизуется в структуре флюорита с изотопным колебанием как урана, так и кислорода. При высокой температуре, однако, сильные

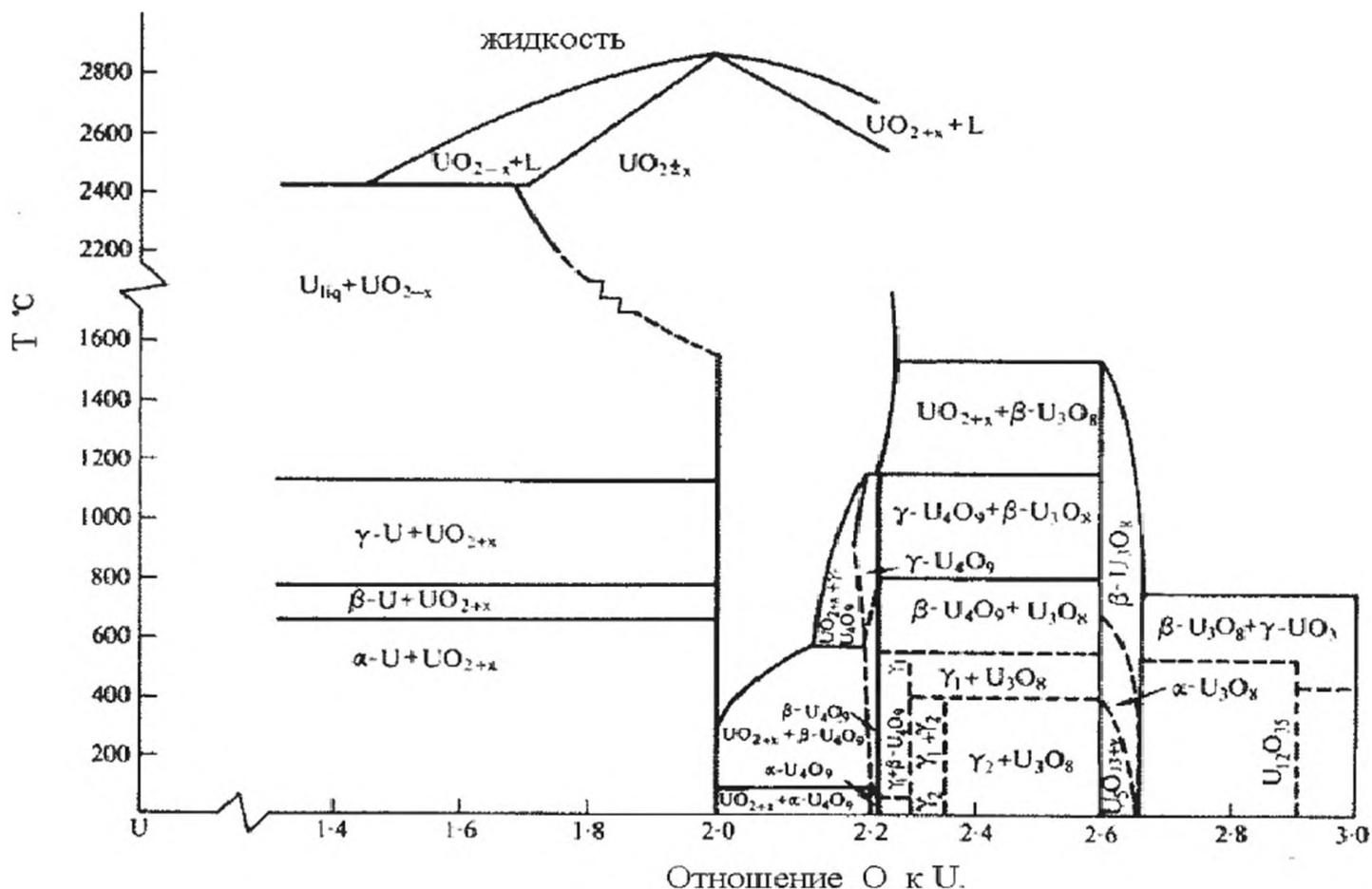


Рис. 27.1. Фазовая диаграмма уран-кислород [1]

изотопные колебания кислородных атомов происходят вдоль кубических диагоналей в направлении к центру куба. Флюоритная фаза  $UO_{2+x}$  также кристаллизуется в кубической решётке. При этом избыточный кислород распределяется свободно на рёбрах центров  $00\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}00$  или в центрах  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  решётки флюорита. При следующем внедрении атомов кислорода соседние атомы кислорода слабо связаны и смещаются, чтобы минимизировать решёточное напряжение. При перестройке структуры, например, при внедрении дополнительного атома кислорода в центр куба решётки атомы кислорода из положения  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  смещаются вдоль кубических диагоналей (рис. 27.2). Интенсивность изменения дифракционного изображения показывает лишние атомы кислорода в  $UO_{2+x}$ . Они занимают положения свободно распределённые по всей структуре. Хотя пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  ещё остается неизменной, но это скорее соответствует статистической решётке, полученной суперпозицией всех ячеек в структуре.

Фаза  $UO_{2+x}$  сильно зависит от температуры, а величина  $x$  в  $UO_{2+x}$  увеличивается от нуля при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  до  $0.17$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Выше  $1123\text{ }^\circ\text{C}$  величина  $x$  медленно увеличивается с температурой вплоть до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Примерно при составе оксида  $UO_{2.23}$  неупорядоченная фаза переходит в упорядоченную  $U_4O_{9-y}$  с числом атомов урана в элементарной ячейке флюоритной решётки, равной  $4^3 = 256$ .

Принципиально важная особенность оксида  $UO_2$  – взаимодействие с другими оксидами, например, с  $ZrO_2$  (рис. 27.3) [6]. Здесь приводится такой пример, чтобы подчеркнуть разницу в ионных радиусах  $U^{4+}$  и  $Zr^{4+}$ , которая видна на диаграмме 27.3. Моноклинный  $ZrO_2$  модифицируется к кубической форме на контакте с ураном при плавлении продуктов.

Изучены и более сложные фазовые диаграммы оксидов урана с оксидами лигандов. Фаза флюорита  $(U, La^{3+})O_{2+x}$  существует в широком интервале отношений  $U - La^{3+}$  от  $(U, La^{3+})O_{2-x}$  до  $(U, La^{3+})O_{2+x}$  (рис. 27.4). Никакой растворимости  $LaO_{1.5}$  в  $U_3O_8$  и урановых оксидах в гексагональных и моноклинных оксидах лантанидов не наблюдалось. Растворимость  $UO_{2+x}$  в кубических оксидах лантанидов мала и уменьшается с увеличением температуры. Наблюдалось некоторое упорядочение фазы  $UO_3 \cdot 6 LaO_{1.5}$ .

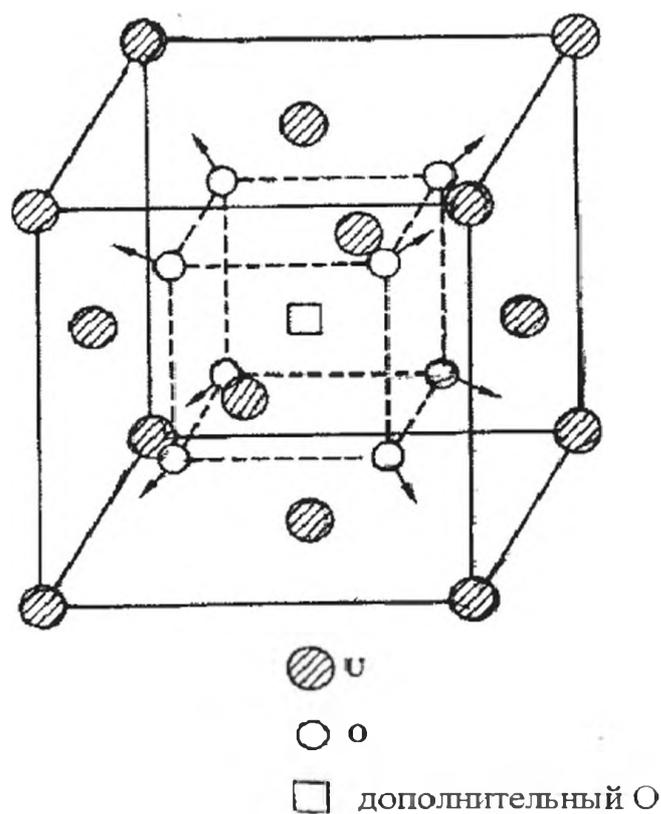


Рис. 27.2. Механизм формирования нанооксидов на основе  $UO_2$ . Внедряемый атом показан в виде квадрата [5]

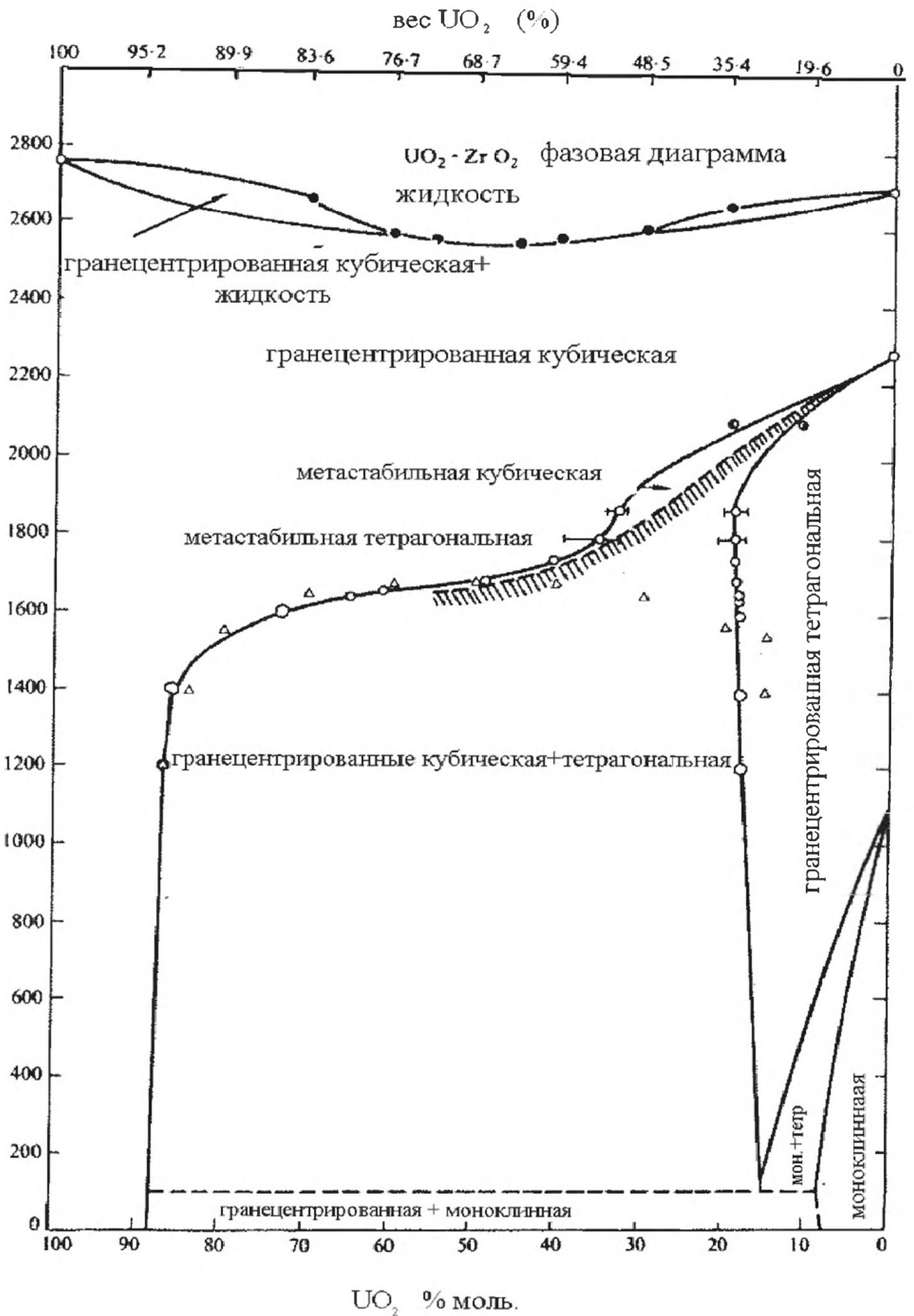


Рис. 27.3. Фазовая диаграмма  $UO_2 - ZrO_2$  [6]

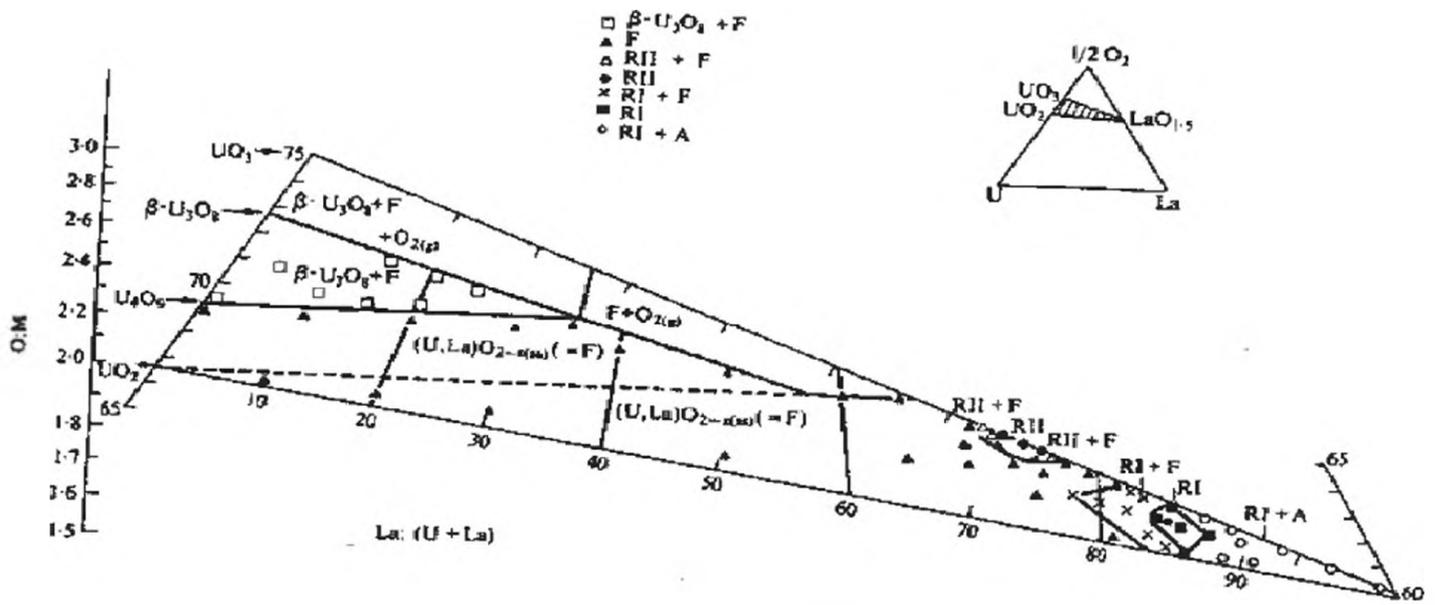


Рис. 27.4. Фазовая диаграмма U-La-O.  $\text{UO}_3 - \text{UO}_2 - \text{LaO}_{1.5}$  в области температур  $1250^\circ\text{C}$  [7].

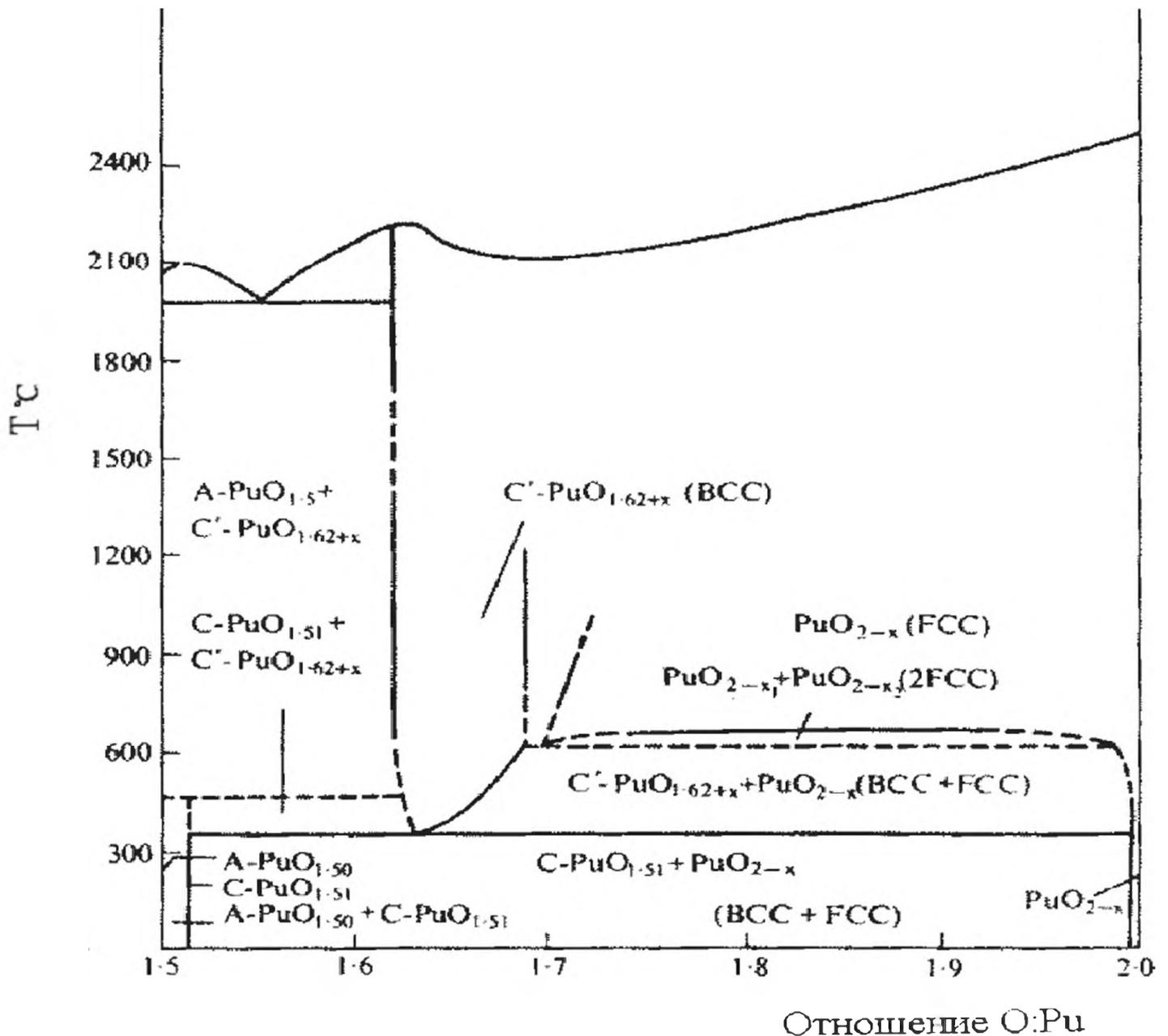


Рис. 27.5. Фазовая диаграмма Pu - кислород [8-10]

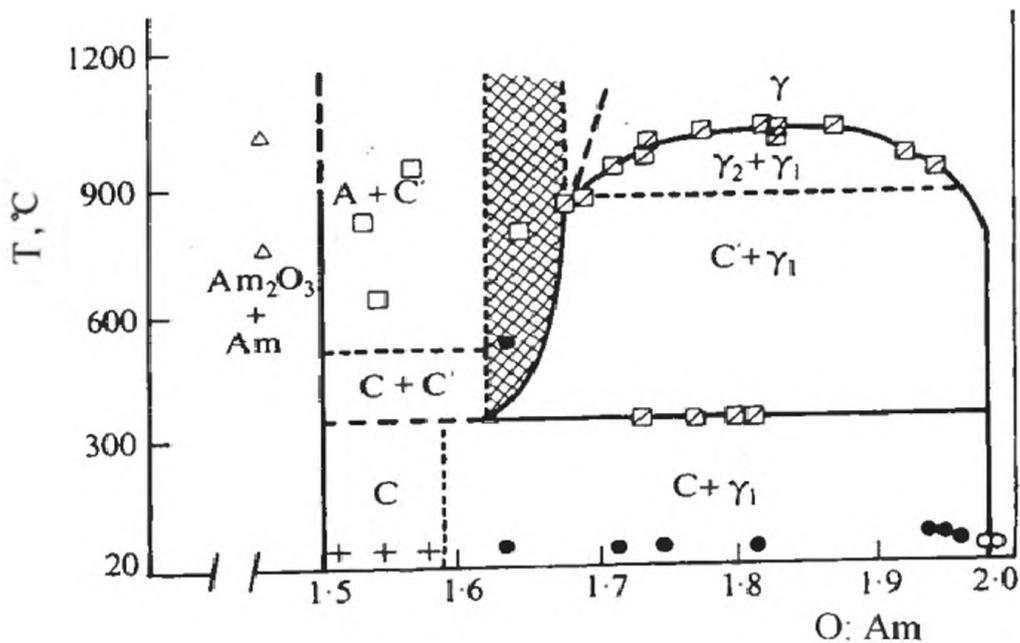
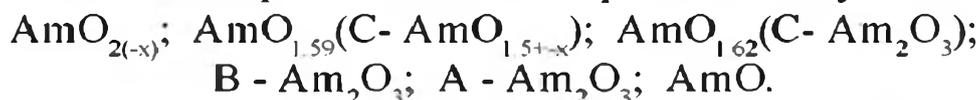


Рис. 27.6. Фазовая диаграмма Am – кислород [11]

Фазовые диаграммы оксидов дальних актинидов – плутония, америция, кюрия (рис. 27.5 - 27.7) – резко отличаются от фазовых диаграмм оксидов урана.

При нагревании Pu до 1200 °C образуется  $PuO_{2-x}$ . Поскольку  $Pu^{3+}$  имеет больший радиус, чем  $Pu^{4+}$ , потеря атома кислорода  $PuO_2$  связана с расширением решетки. При нагревании  $PuO_2$  до 1700 °C и давлении 10 атм или при 400 °C и 70 атм кислорода не происходит никаких существенных изменений с параметрами решётки или с отношением O/Pu. Не происходит никакого окисления под действием озона, азота или кислорода на оксид  $PuO_2$  в широком температурном интервале от 500 до 1000 °C. Образуются только оксиды, отмеченные на диаграмме. Очевидно, что фазовые диаграммы урана и плутония принципиально отличаются.

В системе Am – кислород были синтезированы следующие оксиды:



Измерены параметры решёток – кубический  $AmO_2$ , гексагональный A -  $Am_2O_3$ , моноклинный B -  $Am_2O_3$ , а также C -  $AmO_{1.5+(-x)}$  кубический и  $AmO$  – кубический.

Были описаны соединения O:Am:  $AmO_{1.59}(C-AmO_{1.5+x}); AmO_{1.62}(C-Am_2O_3); B-Am_2O_3; A-Am_2O_3$  и  $AmO$ . Фазовое состояние системы америций-кислород вплоть до 1200 °C приводится на диаграмме рис. 27.6. При температуре выше и составе  $1.7 \leq O; Am \leq 2.0$  образуются кислород-дефицитные фазы  $AmO_{2(-x)}$ . При температуре ниже 700 °C образуются фазы от  $AmO_2$  до  $AmO_{1.98}$ .

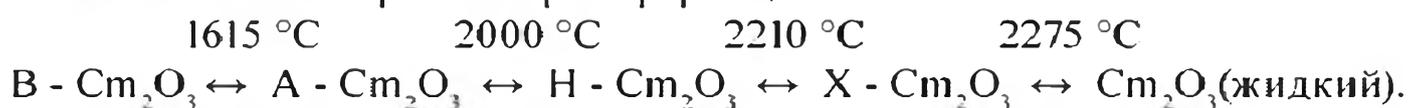
При уменьшении отношения O:Am образуется объёмноцентрированная кубическая фаза в интервале от  $AmO_{1.50}$  до  $AmO_{1.59}$ . Она стабильна при комнатной температуре. При температуре выше 350 °C фазовая область расширяется:  $1.62 \leq O; Am \leq 1.68(C-AmO_{1.62+x})$ . При более высоких отношениях O:Am фаза  $AmO_{2-x}$  существует вплоть до 1020 °C, в то время как при более



Кюрий-кислородные системы  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  уникальны в актинидной серии в том плане, что только они характерны и для лантанидных полуметаллических оксидов. Метастабильная фаза  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  ( $\text{C-CmO}_{1.5}$ ) синтезируются из  $\text{CmO}_2$  при 600-700 °С в высоком вакууме или при восстановлении водородом. Фаза  $\text{C-Cm}_2\text{O}_3$  способна включить в состав избыток кислорода в решётке  $\sigma$ -фазы без изменения структуры. Фаза переходит в моноклинную структуру  $\text{B-Cm}_2\text{O}_3$  при 900 °С на воздухе.

Оксид  $\text{B-Cm}_2\text{O}_3$  термодинамически стабилен при комнатной температуре. При 1615 °С он трансформируется обратимо в гексагональную структуру  $\text{A-Cm}_2\text{O}_3$  [13].

Две дополнительные трансформации происходят при 2000 и 2110 °С вследствие образования новых высокотемпературных фаз  $\text{H-Cm}_2\text{O}_3$  –  $\text{X-Cm}_2\text{O}_3$ . С учетом температуры плавления 2275 °С [14] была сформулирована зависимость обратной трансформации:



Добавки  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  оказывают существенное влияние на процессы трансформации  $\text{Cm}_2\text{O}_3$ . Тем самым, стала ещё более очевидной аналогия свойств кюрия со свойствами лантанидов.

Свойства оксидов кюрия изучались на ультрамалых образцах, как и для других дальних актинидов. Следовательно, этот анализ применим и в области нанохимии дальних актинидов.

## Литература

1. Keller C. // Comprehensive Inorganic Chemistry. Actinides / Eds. J.C. Bailar et al. Oxford-Wiley Pergamon Press, 1973. V. 5. P. 219.
2. Latta R.E., Fryxell R.E. // J. Nucl. Mat. 1970. V. 35. P. 195.
3. Imris P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 2135.
4. Landsperesky H., Vachuska J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2767.
5. Willis B.T.M. // J. Physique (Paris). 1964. V. 25. P. 431.
6. Cohen J., Schaner B.E. // J. Nucl. Mat. 1963. V. 9. P.18.
7. Diehl H.G., Keller C. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. P. 621.
8. Keller C. // Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Transurane. Band 4. N. 71. Weinheim/Bergstr: Verlag Chemie, 1972.
9. Sari C., Benedict U., Blank H. Report EUR-3563e. 1967.
10. Riley B. // Sci. Ceram. 1970. V. 5. P. 83.
11. Sari C., Zamorani E. // J. Nucl. Mat. 1970. V. 37. P. 324.
12. Keller C. The Chemistry of the Transuranium Elements. Weinheim: Verlag Chemie, 1971.
13. Gibby R.L., McNelly C.E., Chikalla T.D. // J. Nucl. Mat. 1970. V. 34. P. 299.
14. Smith P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 241.

## *Заключение*

В настоящее время опубликованы обзоры по нанохимии многих элементов, но они не касаются двух семейств – лантанидов и актинидов. Наша работа посвящена наноструктурированию лантанидов и актинидов. В ней отражены как сложности, возникающие при изучении их наносистем, так и необходимость этого изучения в связи с развитием ядерной энергетики, охраной окружающей среды и заманчивыми перспективами практического использования нанохимии лантанидов в технологии будущего.