

ספקטרא ראמן של קומפלקסים  
כלורידיים של אורניום

חבור לשם קבלת תואר מוסמך M.Sc.  
במדעי הטבע

מאת

עטרה זילברשטיין

הוגש לפקולטה למתמטיקה ומדעי הטבע  
האוניברסיטה העברית ירושלים

פברואר 1972

אדר חש"ב

ספקטרא ראמן של קומפלקסים  
כלורידיים של אורניום

חיבור לשם קבלת תואר מוסמך *M.Sc.*  
במדעי הטבע

מאת  
עטרה זילברשטיין

הוגש לפקולטה למתמטיקה ומדעי הטבע  
האוניברסיטה העברית ירושלים

פברואר 1972

אדר תשל"ב

עבודה זו נעשתה בהדרכתו של

פרופ' יעקב שמיר

המחלקה לכימיה אי-אורגנית ואנליטית

האוניברסיטה העברית, ירושלים.

תודתי נתונה לפרופ' יעקב שמיר על עזרתו  
הרבה והררכתו המסורה בביצוע עבודה זו.

כמו כן, נתונה תודתי להנהלת המרכז למחקר  
גרעיני, נחל-שורק, שאיפשרה את ביצוע העבודה.

תוכן הענינים

עמוד

1	פרק א': מבוא . . . . .
1	הקדמה . . . . .
1	תרכובות אורניום כלור . . . . .
5	פרק ב': סינתיזות . . . . .
5	1. שיטת העבודה . . . . .
5	2. הכנת הקומפלקסים . . . . .
7	3. הכנת $UCl_6$ ו- $UCl_5$ כתוצר לזאי . . . . .
9	4. סיכום . . . . .
13	פרק ג': ספקטרא ראמן . . . . .
13	1. מבוא . . . . .
21	2. תיאור המכשיר . . . . .
21	3. ספקטרום ראמן של הקומפלקסים . . . . .
40	4. קבועי כח . . . . .
41	סיכום . . . . .
44	ספרות . . . . .

פרק א': מבוא.

יסודות האקטינידים עליהם נימנה האורניום, והלנטנידים, בהם הקליפות האלקטרוניות 5f ו- 4f מלאות, נוטים ליצור הלידים וקומפלקסי הלידים (1).

קיום מצבי חימצון גבוהים יותר ויציבים באקטינידים, בהשוואה לקושי הרב בחמצון הלנטנידים המתאימים, מחייס למיסוך החלש יותר של אלקטרוני 5f באקטינידים. מכיוון שהרדיוסים האטומיים של זוגות לנטנידים ואקטינידים מתאימים, שונים, אורביטלי 5f רחוקים יותר מהגרעין מאשר אורביטלי 4f, וכך מחפשים מרחבית לעבר תחום האורביטלים 6d ו- 7s. זה מהאים לכך שאורביטלי 4f, אף על פי שהם בעלי עדיפות אנרגטית לקשר קולנטי, אינם קשורים מכיוון שחפיפתם עם אורביטלי קשר של אטום אחר קטנה מדי.

גורמים אלה אינם מסבירים באופן משביע רצון את הקלות היחסית לחימצון האקטינידים, ויתכן שהגורם העיקרי הוא המטען הגרעיני האפקטיבי הקטן יותר המופעל על אלקטרוני 5f באקטינידים, בהשוואה לזה המופעל על אלקטרוני 4f של הלנטנידים המתאימים, ואשר נובע ממיסוך אלקטרוני 5f מהגרעין על-ידי הקליפות הנוספות 4f ו- 5d.

תרכובות אורניום - כלור

1. אורניום (VI)

אורניום הקסכלוריד הוא האקטיניד - כלוריד השש-ערכי היחיד הידוע. חישובים תרמודינמיים מראים שהקסכלורידים נוספים של

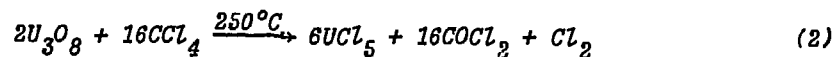
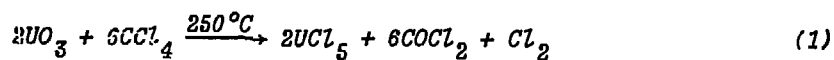
אקטינידים כמו  $Np$  ו-  $Pu$  אינם יכולים להחקיים. אפילו הפנטכלוריד של  $Np$  והסטר-כלוריד של  $Pu$  אינם ידועים עדיין <sup>(2,1)</sup>.

לאורניום הקסכלוריד סימטריה הקסגונלית<sup>(1)</sup>; עם  $\alpha_0 = 10.97 \text{ \AA}$ ,  $C_0 = 6.04 \text{ \AA}$ , ששת אטומי הכלור אשר יוצרים אוקטאדר ביחס לאטום האורניום נמצאים כל אחד במרחק של  $2.42 \text{ \AA}$  ממנו.

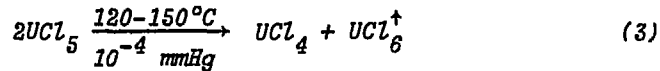
## 2. אורניום (V)

הספרות הקשורה לכימית האורניום החמש-ערכי דלה בהשוואה לנתוני הרבים עבור מצבי חמצון אחרים של אורניום כמו  $IV$ ,  $III$  ו-  $VI$  <sup>(3)</sup>. העדר האינפורמציה אינו מפתיע בגלל הנטייה של  $U(V)$  לעבור דיספרופורציונציה ל-  $U(IV)$  ול-  $U(VI)$ , והמהירות הגדולה של חמצון  $U(V)$  ל-  $U(VI)$ . למרות אי יציבות, תרכובות אורניום חמש-ערכי הן בעלות חשיבות כימית וספקטרוסקופית. הקונפיגורציה האלקטרונית של מצב היסוד,  $5f^1$  עושה את  $U(V)$  איזואלקטרוני עם תרכובות יציבות יותר  $Pa(IV)$  ו-  $Np(VI)$ .

אורניום פנטכלוריד מתקבל כתוצר לוואי במספר ריאקציות להכנת סטרא-כלורידים בטמפרטורות גבוהות, כמו מתכת אורניום עם כלור, וחמוצות אורניום עם אדי פחמן סטרא-כלורי <sup>(2)</sup>:



התוצר עובר פירוק חרמי לאורניום סטרא-כלוריד ולכלור. כמו-כן, אורניום פנטכלוריד עובר דיספרופורציונציה תרמית בואקום ב-  $120-150^\circ C$ :



מתוך מדידות בקרני  $X$  (4) נמצא שהאורניום פנטכלוריד יוצר גבישים מונוקליניים ומבנהו *cubic close packing (ccp)* של אטומי כלור בו אטומי האורניום תופשים חמישית מהחורים האוקטה-דרליים. קבועי הסריג שנמצאו:  $a = 7.99\text{\AA}$ ,  $b = 10.69\text{\AA}$ ,  $c = 8.48\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.5^\circ$ . יחידת התא מכילה שתי יחידות של  $UCl_5$ . כל שני אוקטהדרים יוצרים יחידה דימרית של  $U_2Cl_{10}$  (שני דימרים ליחידת תא). קונפיגורציה דימרית כזו דומה מאד לאלה שנמצאו עבור  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$  (5) ו-  $MoCl_5$ .

אורכי הקשרים עבור אטומי הכלור שאינם מגשרים בדימר הם: 2.43, 2.43, 2.44 ו-  $2.44\text{\AA}$ . נתונים אלה מתאימים לנתונים שנמצאו עבור המוליקולה האוקטהדרלית  $UCl_6$   $2.42 \pm 0.1\text{\AA}$ . באטומי הכלור המגשרים המרחקים הם 2.67 ו-  $2.70\text{\AA}$ .

קומפלקסים של  $U(V)$  אשר מתקבלים ישירות מתחמוצות אורניום הם  $UCl_5 \cdot SOCl_2$ ,  $UCl_5 \cdot PCl_5$  ו-  $UCl_5 \cdot (Cl_2C=CCLCOCl)$ . לא ידוע אם הקומפלקס  $UCl_5 \cdot PCl_5$  קיים כ-  $PCl_4^+ UCl_6^-$  במצב המוצק, אך זה יהא, מכיוון ש-  $PCl_5$  יכול לעבור בקושי רב קואורדינציה לאטום אורניום. משערים שהקומפלקס הדומה  $UCl_5 \cdot SOCl_2$  קיים גם כן בצורה היונית  $SOCl^+ UCl_6^-$  (6).

קומפלקסיט אחרים של אורניום חמש-ערכי מתקבלים מתמיסות  $U(V)$



בחיוניל-כלוריד אשר הינן יציבות להידרוליזה ולדיספרופורציונציה.

3. אורניום (IV)

האקטינידים יוצרים קומפלקסים הקסכלורידים ארבע-ערכיים מהסוג  $M_2^I M^{(IV)} Cl_6$  (כאשר  $M^I = Cs, Me, N$ ). קומפלקסים אלה מתקבלים ישירות מריאקציה של אורניום טטרא-כלוריד עם הכלורידים המתאימים בתמיסת חומצה מלחית.

המבנים הגבישיים של קומפלקסים אלה ידועים. בכולם יון האורניום בוקף אוקטהדרלית על ידי ששה אטומי כלור. המרחק  $U-Cl$  ב-  $Cs_2UCl_6$  הוא  $2.75 \text{ \AA}$ . מלח הצזיום הוא טריגונלי  $a = b = 7.492 \text{ \AA}$  ויחידת התא מכילה מוליקולה אחת. במלח הטטרא-מחיל אמוניום ארבע מוליקולות ליחידת תא.

אורניום טטרא-כלוריד עצמו הוא טטראגונלי עם  $a_0 = 8.30$  ו-  $c_0 = 7.49 \text{ \AA}$ . שני זוגות של ששה אטומי כלור נמצאים במרחקים  $2.41 \text{ \AA}$  ו-  $3.09 \text{ \AA}$  מאטום האורניום (7).

פרק ב': סינתזות.

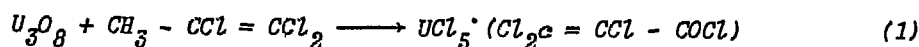
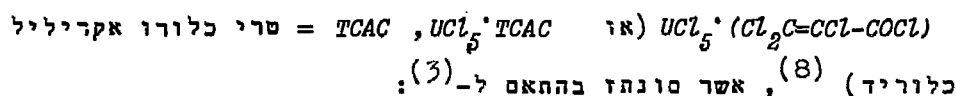
1. שיטת העבודה.

רוב התרכובות שסונתזו רגישות לחמצן ולארי המים שבאוויר. משום כך היה צורך להכניסם באוירה איגרטית. העבודה בוצעה בחוך שקי כפפות ( *glove bags* ) אשר בהן היה  $P_2O_5$  לייבוש ודרכן זרם חנקן יבש. לפני כל ריאקציה רוקן שק הכפפות בואקום גמוך ומולא בחנקן יבש מספר פעמים לשם השגת יובש מקסימלי. מערכת הואקום בה הוכן האורניום הקסלוריד תחואד בהמשך.

2. הכנת הקומפלכסים.

(א) קומפלכסים חמש-ערכיים.

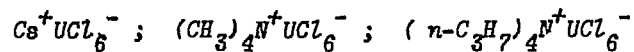
חמו' המוצא להכנת הקומפלכסים החמש-ערכיים היה



תערובת של 20 גר' (כ-0.02 מול)  $U_3O_8$  ("Matthey Specure")

בעודף הקסכלורופרופן (175 מ"ל, 1.24 מול), חוממה בעזרת כריח חימום ל-  $100^\circ C$  בחוך כלי המחובר למעבה אשר בקצהו מבחנת יבוש שבחוכה  $CaCl_2$ . הריאקציה נעשית אקזותרמית בסמפרטורה זו והרתיחה מהירה חוך יציאת עשן לבן. כרית החימום סולקה כרי לשמור על טמפרטורה קבועה. כאשר החמיסה נעשתה אדומה-כהה (אחרי כ-45 דקות) סוננה (מאורניום סטרכלוריד שנוצר גם כן בתהליך זה) בעודה חמה בחוך שק הכפפות היבש. לחוך התמיסה הנקיה בועבע חנקן יבש ובקירור

התגבשו גבישים אדומים. הגבישים סוננו חוץ שטיפה בפחמן טטרא-  
כלורי מספר פעמים ויובשו בואקום. נקודת היתוך -  $149^{\circ}\text{C}$ .

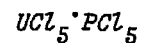


לתוך תמיסות  $\text{UCL}_5 \cdot \text{TCAC}$  בתיונל-כלוריד באוירה חנקן יבש,

הוכנסו בהתאמה המלהים:  $\text{CsCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  ו-  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ .  
ביחס מולרי של 1:1 (3).  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  יובש קודם לכן בתנור ואקום.

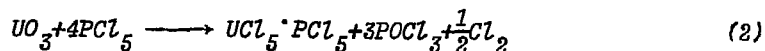
התמיסות נצבעו בצהוב. ערבוב התמיסות נעשה ע"י בעבוע חנקן

יבש עד לשיקוע המוצקים עם נידוף תיונל כלוריד. התרכובות  
סוננו ויובשו בואקום. צבעם - צהוב בהיר במלחי הצזיום והטטרא-  
מתיל אמוניום, וצהוב כהה במלח הטטרא-פרופיל אמוניום.



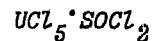
הקומפלקס הוכן בהתאם ל-(9). חומר המוצא היה אורניום

טרי-אוקסיד (B.D.H. Laboratory Chemicals) שעורבב עם  $\text{PCL}_5$  :



התערובת (10 גר'  $\text{UO}_3$  ו-30 גר'  $\text{PCL}_5$ ) עורבבה באמצעות טסירד

מגנטי בתוך כלי המחובר למעבה אשר בקצהו מבחנת ייבוש. עם  
התקדמות הריאקציה קורר הכלי באמבט קרח תוך ערבוב. נחקבלה משחה  
בצבע ארום-כחום שסוננה באוירת חנקן יבש ויובשה בואקום.



הקומפלקס הוכן בהתאם לשיטה שתוארה ב-(10), ע"י רפלקס של

אורניום טריאוקסיד (6 גר') בעודף תיונל כלוריד (200 מ"ל) במשך  
6 ימים. התמיסה סוננה במטרה להוציא אורניום טריאוקסיד שלא הגיב.

לחוך החמיסה הנקיה בועבע חנקן יבש כרי לנדף עורף תיוניל כלוריד.  
שקעו גבישים בצבע חום אשר סוננו באוירת חנקן ויובשו בואקום.

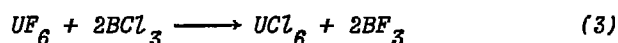
(ב) קומפלכסים ארבע-ערכיים.

סונתזו הקומפלכסים  $Cs_2UCl_6$  ו-  $[(CH_3)_4N]_2UCl_6$  (12,11)

לחומר המוצא  $UCl_4$  (A.D. Mackay) ב-  $6M HCl$  הוכנסו המלחים  $CsCl$   
ו-  $(CH_3)_4NCl$ . הקומפלכסים שקעו בהוספת חומצה מלחית מרוכזת, סוננו  
ויובשו בואקום. צבעם ירוק-בהיר.

3. הכנת  $UCl_5$  ו-  $UCl_6$  כתוצר לוואי.

הכנת אורניום הקטכלוריד נעשתה לפי השיטה המתוארת ב-(13):

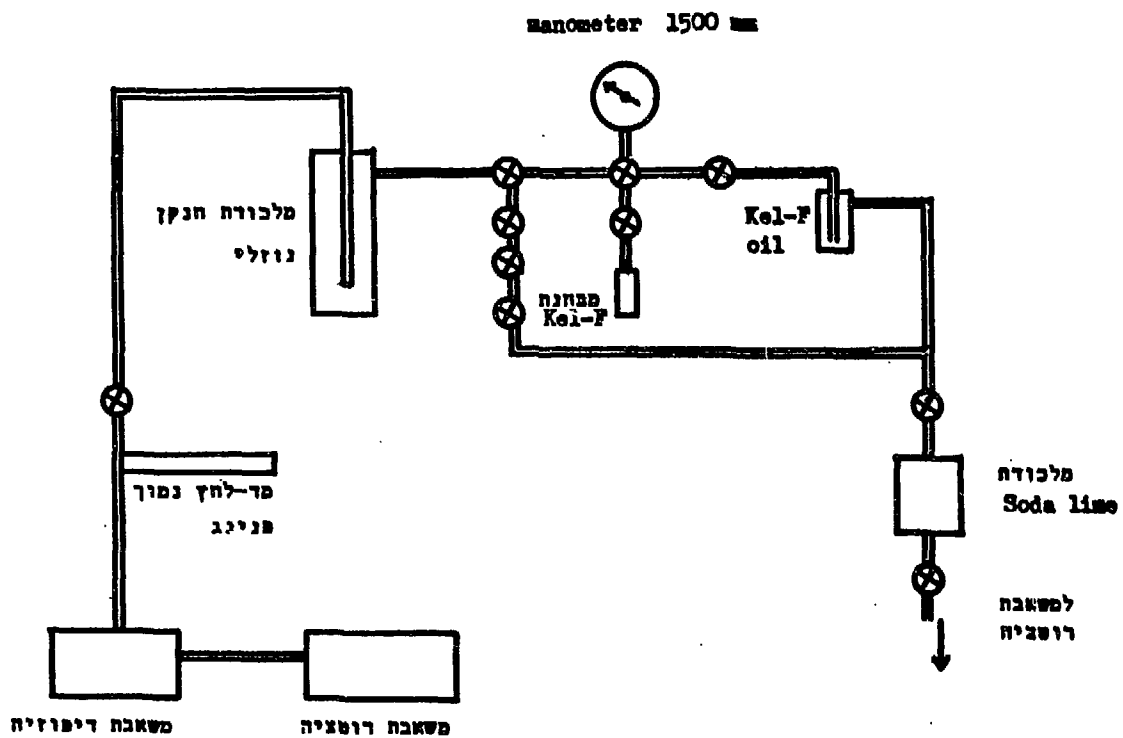


הריאקציה נעשתה במערכת ואקום עשויה מתכת, אשר מתוארת בציור  
מס' 1. אורניום הקספלואוריד הוכנס לחוך מבחנת  $KeL-F$  מקוררת בחנקן  
נוזלי על ידי קונדנסציה. גז  $BCl_3$  (Matheson) בעודף גדול הוכנס  
גם כן על ידי קונדנסציה. לחץ ה-  $BCl_3$  היה גדול פי 6 מלחץ  $UF_6$   
כלי הריאקציה חומם לטמפרטורת החדר. נוצרה תערובת בצבע חום  
ושחור. בגמר הריאקציה הורחקו עודף  $BCl_3$  ו-  $BF_3$  על ידי נידוף  
במשאבת רוטציה ( $10^{-3} mm Hg$ ).

סובלימציה של  $UCl_6$ .

התערובת הוכנסה לכלי סובלימציה לחוך אוירת חנקן. הכלי  
רוקן במשאבת רוטציה עד ללחץ של כ-140 מיקרון, וחומם במים רותחים  
תוך קירור המעבה במי ברז. אורניום הקסכלוריד עבר סובלימציה  
לקירות המעבה. אורניום פנטכלוריד נשאר בכלי הסובלימציה.

### דיאגרמה של מערכת הוואקום



ציור מס' 1.

4. סיכום.

במהלך העבודה הוכנו עשרה קומפלכסים שונים של אורניום, בהם האורניום נמצא בדרגת חמצון שונות - 4, +5, ו-6. מס' הקואורדינציה שלו בכל הקומפלכסים, כולל אלה של  $UCl_5 \cdot PCl_5$  ו-  $UCl_5 \cdot SOCl_2$  כפי שנראה בהמשך, הוא שש. הסידור הגיאומטרי עבור תרכובות בעלות מספר קואורדינציה שש הוא המבנה בעל הסימטריה -  $Oh$ , כאשר אטום האורניום נמצא במרכז אוקטאדר וששת אטומי הכלור נמצאים בקדקודים. הל הקומפלכסים הם מוצקים צבעוניים, בלתי יציגים באויר, פרט לארבע-ערכיים, רגישים ללחות ונוטים להתפרק.

במטרה לבדוק את נקיונם נבדקו נקודות ההיתוך:

I טבלה

תרכובת	צבע	נק' היתוך (°C)	Reference
$UCl_6$	ירוק-שחור	118	(1)
$UCl_5$	חום כהה	327	(2,4)
$UCl_5 \cdot TCAC$	אדום-כתום	147	(3)
$UCl_5 \cdot PCl_5$	כתום	154	(9)
$UCl_5 \cdot SOCl_2$	חום כהה		
$CsUCl_6$	צהוב בהיר	360	(14)
$(CH_3)_4NUCl_6$	צהוב בהיר	345	(14)
$(n-C_3H_7)_4NUCl_6$	צהוב		
$Cs_2UCl_6$	ירוק בהיר	425	(15)
$[(CH_3)_4N]_2UCl_6$	ירוק בהיר	150	(15)

כמו-כן נבדק ספקטרום הבליעה האלקטרוני בחחוס האינפרא-אדום הקרוב של מספר קומפלכסים, ציורים (2) ו-(3). המדידות נעשו בספקטרופוטומטר מסוג Cary 14. החוצאות אישרו את הנתונים שנקבעו בעבודות (3) ו-(14).

בספקטרום האינפרא אדום הקרוב של  $UCL_5 \cdot PCL_5$  בחיוניל-כלוריד קיימת קבוצת פסים אופיינית סביב  $6850 \text{ cm}^{-1}$ : זוג פסים בעל עוצמה גבוהה ב-  $\pm 90 \text{ cm}^{-1}$  מהפיק המרכזי (ב-  $6760 \text{ cm}^{-1}$  ו-  $6940 \text{ cm}^{-1}$ ), וזוג פסים בעל עוצמה נמוכה יותר ב-  $\pm 120 \text{ cm}^{-1}$  מהפיק המרכזי (ב-  $6730 \text{ cm}^{-1}$  ו-  $6970 \text{ cm}^{-1}$ ). זוג פסים בעל עוצמה חלשה אינו נראה בספקטרום זה, אך מופיע בקומפלכסים המכילים את היון האוקטאדרלי  $UCL_6^-$  ונמצא בסביבות  $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$  ב-  $UCL_5 \cdot TCAC$ ,  $UCL_5 \cdot SOCl_2$  ועוד.

קבוצות פסים מסוג זה מופיעות בכל הקומפלכסים המכילים קבוצת אוקטארליה  $UCL_6^-$  או  $UCL_6^{2-}$ .

שלושת זוגות הפסים מתייחסים לתנודות ויברציה אי זוגיות

(*Ungerade*) של היון  $UCL_6^-$ :

$$\nu_3 (T_{1u}) = 300 \text{ cm}^{-1}$$

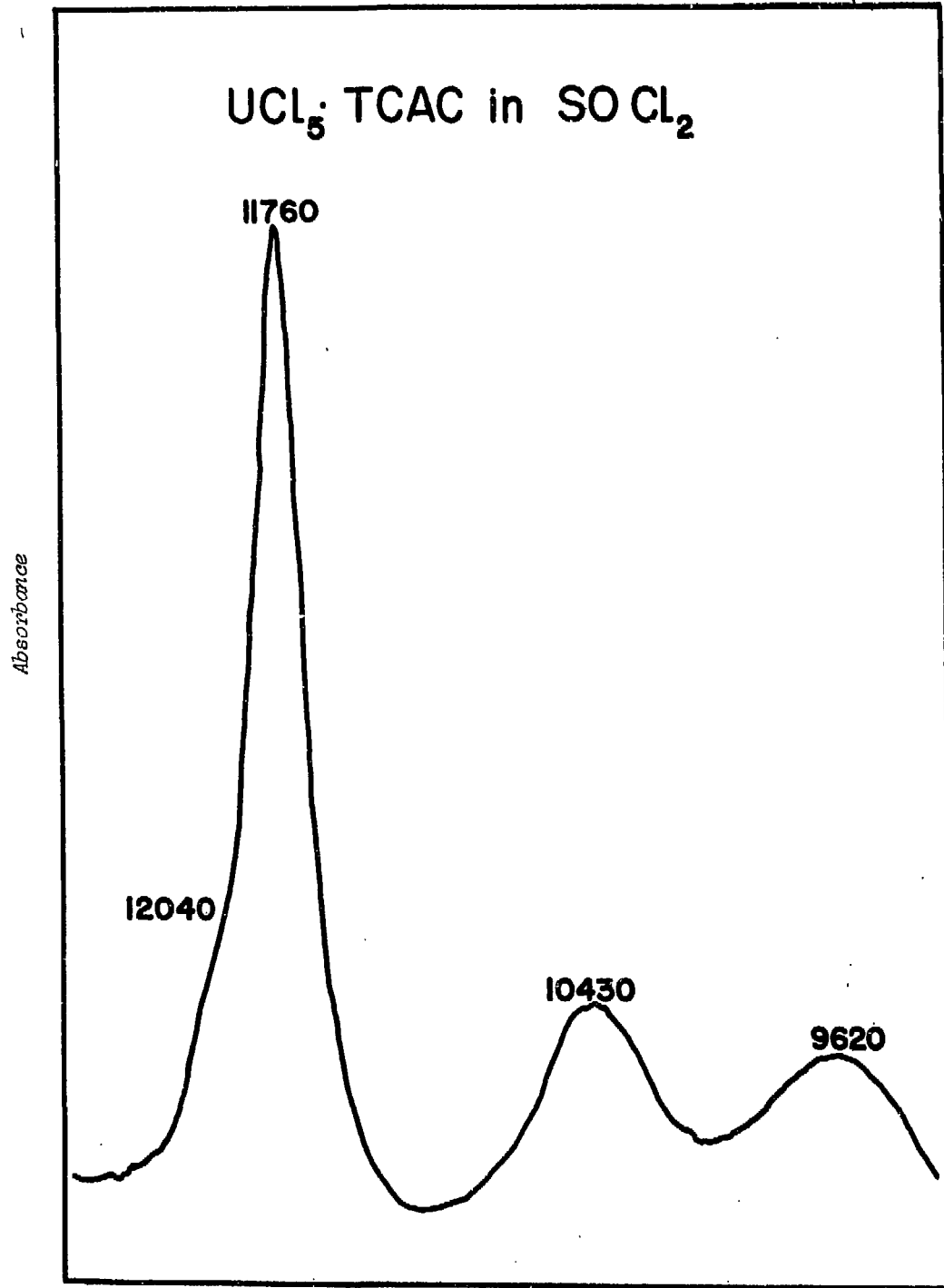
$$\nu_4 (T_{1u}) = 120 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_6 (T_{2u}) = 90 \text{ cm}^{-1}$$

כלומר, נראה כאן הצימוד בין המצבים האלקטרוניים לבין תנודות

ויברציה אי זוגיות.

קביעות אלה מתאשרות עם נתוני  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  ו-  $\nu_6$  של  $UCL_6^-$ .



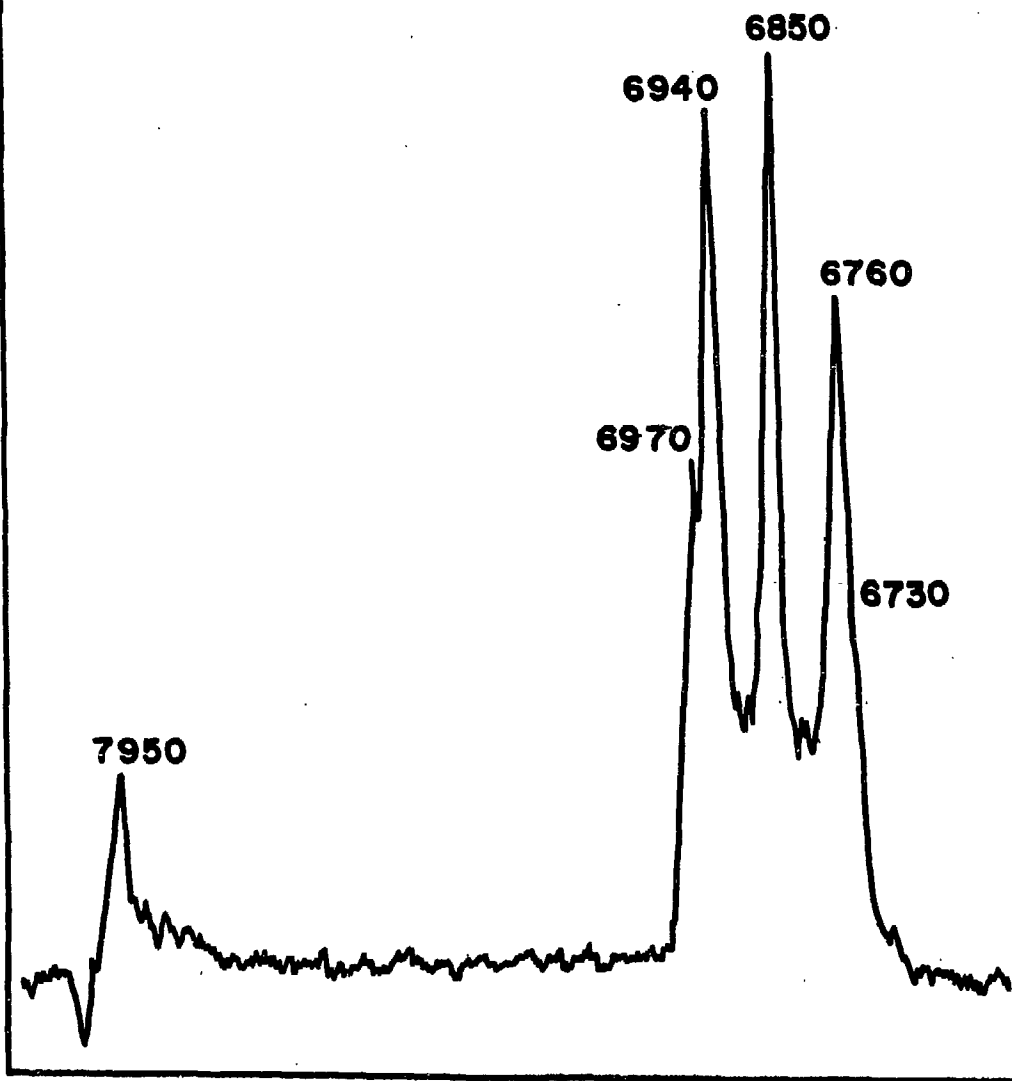
wavelength (cm<sup>-1</sup>)

צ'ור מס' 2



$UCl_5 \cdot PCl_5$  in  $SOCl_2$

Absorbance



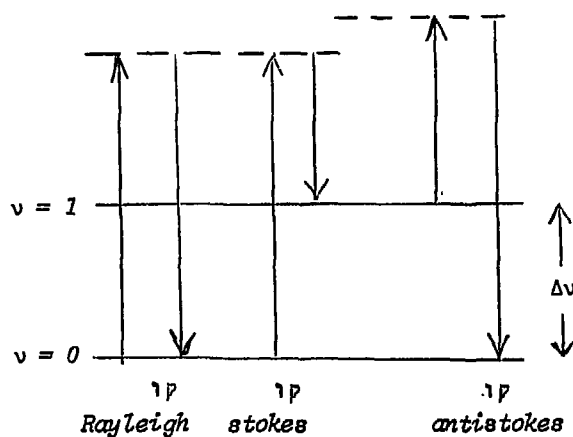
wavelength (cm<sup>-1</sup>)

ציר מס' 3.

פרק ג': ספקטרא ראמן

1. מבוא

כאשר קרינה אלקטרומגנטית בעלת תכולת אנרגיה  $h\nu$  מקרינה מוליקולה, האנרגיה יכולה לעבור דרך החומר, להיבלע על ידו או להתפזר (16-19). באפקט Tyndall הקרינה מתפזרת על-ידי חלקיקים (עשן או ערפל). בפיזור Rayleigh המוליקולות מפזרות את האור. בשני המקרים לא חל כל שינוי באורך הגל של הפוטונים. אפקט ראמן הוא סוג אחר של פיזור. כאן, פוטונים של קרינה מעוררת עוברים אינטראקציה עם מוליקולות המידגם. אנרגיות הפוטונים המתפזרים גבוהות יותר או נמוכות יותר ביחס לפוטונים המעוררים, ומתאימות להפרשי האנרגיה ברמות הויברציוניות והרוטציוניות של המוליקולה. בליעת אינפרא-אדום גם כן תלוייה באותן רמות ויברציה ורוטציה. בעוד אשר לטפקטרום ראמן ואינפוא-אדום דמיון זה, הם אינם זהים. מכיוון שכללי הברירה והעצמות היחסיות של הקוים שונים בהרבה מקרים. למשל, כאשר למוליקולה יש מרכז סימטריה, כל הויברציות אשר הן אנטיסימטריות ביחס למרכז הסימטריה אינן אקטיביות בראמן (לדוגמא,  $CO_2$ ). רק ויברציות המתיחה הסימטרית נותנת פס באפקט ראמן.



$v=0$  ו- $v=1$  מייצגות את רמות אנרגיה הויברציה של המוליקולה. כאשר פושון עובר אינטראקציה עם מוליקולה במצב היסוד ( $v=0$ ), המוליקולה עוברת לרמה

אנרגיה גבוהה יותר, אשר אינה יציבה בסמפרטורת החדר.  
מכיוון שהמוליקולה אינה יכולה להשאר ברמה זו, היא יכולה לפזר פוטון ולחזור למצב היסוד (פיזור ריילי), או לרדת לרמת ויברציה מעוררת כמו  $v = 1$ . במקרה זה אנרגיית הפוטון המפוזר  $h\nu_T$  שווה לאנרגיית הפוטון המעורר  $h\nu_0$  פחות הפרש האנרגיה בין  $v = 1$  ו- $v = 0$  :

$$h\nu_T = h\nu_0 - h\Delta v \quad (1)$$

$$\Delta v = - (v_T - v_0)$$

לכן אורך הגל של הפוטון המפוזר גדול מזה של האור הפוגע. קוי ראמן באורכי גל גדולים יותר (או חדירויות נמוכות יותר) מאשר של הקרינה הפוגעת נקראים קוי *stokes* ( $\Delta v$  שלילי).

האפשרות האחרונה היא שהמוליקולה הנמצאת ברמה מעוררת ( $v = 1$ ) עולה לרמה לא יציבה גבוהה יותר על-ידי אינטראקציה עם פוטון מעורר.

במקרה זה המוליקולה יכולה לפזר פוטון ולחזור למצב היסוד

( $v = 0$ ): אנרגיית הפוטון המפוזר:

$$h\nu_T = h\nu_0 + h\Delta v \quad (2)$$

$$\Delta v = + (v_T - v_0)$$

לקו הספקטראלי הנראה יש אורך גל קצר יותר (או חדירות גבוהה יותר) מזה של הקרינה הפוגעת והוא נקרא קוי *antistokes* ( $\Delta v$  חיובי).  
בסמפרטורת החדר רוב המוליקולות נמצאות במצב היסוד ולא במצב המעורר, לכן קוי *antistokes* הם בעלי עוצמה נמוכה יותר משל קוי *stokes*.

פולריזביליות

כדי שויברציה מוליקולרית תהיה אקטיבית בראמן חייב לחול שינוי במומנט הדיפול המושרה -  $\mu$  , אשר נובע משינוי בפולריזביליות של המוליקולה -  $\alpha$  :

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

$\vec{E}$  - וקטור שדה חשמלי, הגורם למומנט דיפול מושרה  $\mu$  .

בהפרדה לקואורדינטות קרטזיות מקבלים:

$$\mu_x = \alpha E_x ; \mu_y = \alpha E_y ; \mu_z = \alpha E_z \quad (4)$$

$\mu_x, \mu_y, \mu_z$  - מרכיבי מומנט הדיפול המושרה.

משואה (4) שימושיה למערכות סימטריות. מכיוון שרוב המוליקולות אינן בעלות מבנה ספירי סימטרי, הפולריזביליות  $\alpha$  תהיה שונה בכיווני  $x, y, z$  . מוליקולה כזו היא אנאיזוטרופית ועבורה חיכתה המשואה הבאה:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (5)$$

מערכת כזו של מקדמי פולריזביליות היוצרת יחס ליניארי בין וקטורים היא טנסור. טנסור הפולריזביליות הוא טנסור סימטרי, כלומר:

$$\alpha_{xx} = \alpha_{xx} ; \alpha_{yz} = \alpha_{zy} ; \alpha_{xy} = \alpha_{yx} \quad (6)$$

כמו כן, עבור טנסורים סימטריים, אפשר לבחור שרף  $\alpha'_{x'x'}$  ,  $\alpha'_{y'y'}$  - ו-  $\alpha'_{z'z'}$  שונים מאפס בסידרת קואורדינטות מסוימת  $x', y', z'$  .

$$\begin{aligned}\mu_{x'} &= \alpha_{x'x} E_{x'} \\ \mu_{y'} &= \alpha_{y'y} E_{y'} \\ \mu_{z'} &= \alpha_{z'z} E_{z'}\end{aligned}\quad (7)$$

שלושת הצירים האלה מהווים את הצירים הראשיים של הפולריזביליות. שרטוט  $1/\sqrt{\alpha}$  בכל כיוון מהראשית נותן משטח - אליפסואיר הפולריזביליות, אשר ציריו הם  $x', y', z'$ . במוליקולה אנאיזוטרופית כל שלושת צירי האליפסואיר שונים באורכם.

בעור אשר לאליפסואיר יכולה להיות סימטריה גבוהה יותר מזו של המוליקולה, כל אלמנטי הסימטריה השייכים למוליקולה ישתייכו גם לאפליפסואיר. אם אליפסואיר הפולריזביליות משתנה בגודלו, צורתו או הכוונתו כתוצאה מויברציה מוליקולרית או רוטציה, מקבלים ספקטרום ראמן.

#### יחס הרפולריזציה

אם כיוון החקרמות הקרינה הפוגעת הוא ציר ה- $z$  וכיוון ההסתכלות מאונך לציר  $x$  במישור  $xy$ , אזי אור טבעי לא מקוטב ניהן להפרדה לשני מרכיבים מקוטבים - קרינה מקוטבת המפוזרת במקביל למישור  $xy$  -  $I_{\parallel}$ , וקרינה מקוטבת המפוזרת במאונך למישור  $xy$  -  $I_{\perp}$ .

יחס הרפולריזציה מוגדר כיחס בין עצמות הקרינה האלה:

$$\rho_n = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (8)$$

מיצוע על פני כל כיווני אליפטואיד הפולריזביליות מראה שעבור

אור טבעי לא מקוטב  $\rho_n$  ניתן על ידי:

$$\rho_n = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{6\beta^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2} \quad (9)$$

$\bar{\alpha}$  - החלק האיזוטרופי או הספירי של הפולריזביליות, מוגדר כממוצע

שלושת מרכיבי הפולריזביליות הראשיים:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{x'x'} + \alpha_{y'y'} + \alpha_{z'z'}) \quad (10)$$

$\beta$  - החלק האנאיזוטרופי של הפולריזביליות.

הערך המקסימלי של  $\rho_n$  הוא  $6/7$  והוא קיים כאשר  $\bar{\alpha} = 0$ . קוי

ראמן אשר עבורם  $\rho_n = 6/7$  הם *depolarized* ומתאימים לויברציות שאינן סימטריות לחלוטין.

קוי ראמן אשר עבורם  $6/7 < \rho_n < 1$  הם קויים מקוטבים (*polarized*)

ומתאימים לויברציות סימטריות לחלוטין.

### מספר הויברציות

לכל אטום במוליקולה יש שלוש דרגות חופש (אפשרויות תנועה

לאורך צירי  $x, y, z$ ). במוליקולה בעלת  $N$  אטומים קיימים  $3N$

אופני תנודה נורמליים. ללא השרנסלציות והרוטציות יש  $3N-6$

ויברציות טהורות (במוליקולה ליניארית יש רק שתי רוטציות ולכן

$3N-5$  ויברציות). על סמך שיקולי סימטריה ושימוש בתורת החבורות

ניתן לחשב את מספר הויברציות במוליקולה נתונה, כמה מהן פעילות

בספקטרום ראמן, בספקטרום האינפרא-אדום, ובשני סוגי הספקטרא גם יחד.

מספר התנודות המשתייכוה לכל סוג ויברציה ניתן לחישוב בשימוש בטבלת האופיים והמשוואה הבאה (16, 20):

$$N\dot{i} = \frac{1}{Ng} \sum n_e \Xi(R) \chi_i(R) \quad (11)$$

$N\dot{i}$  - מספר התנודות עבור ויברציה מסוג  $i$ .

$n_e$  - מספר האיברים בכל מחלקה.

$Ng$  - מספר האיברים בחבורה, כלומר סכום ערכי  $n_e$ .

$\chi_i(R)$  - האופי בטבלת האופיים של ויברציה מסוג  $i$  ואופרטור  $R$ .

$\Xi(R)$  ניתן ע"י:

$$\Xi(R) = (U_R - 2) (1 + 2\cos \phi) \quad (12)$$

עבור רוטציות  $(I, C_p)$  *proper*.

$$\Xi(R) = U_R (-1 + 2\cos \phi) \quad (13)$$

עבור רוטציות  $(i, S_p, \sigma)$  *improper*.

רוטציות *proper* - סיבוב דרך הזווית  $\pm\phi$  ביחס לציר הסימטריה.

רוטציות *improper* - סיבוב המלווה שיקוף במישור המאונך לציר הסיבוב.

מספר האטומים אשר נשארים ללא שינוי בפעולת אופרטור סימטריה  $R$

נתון ע"י  $U_R$ .

עבור מוליקולה מסוג  $MX_6$  בעלת שבעה אטומים מספר הויברציות:

$$3N - 6 = 21 - 6 = 15$$

מתוך משוואה (11) מקבלים שבמוליקולה  $MX_6$  ויברציה אחת מסוג

$A_{1g}$ , ויברציה אחת מסוג  $E_g$  (בעלת ניוון כפול), שתי ויברציות

מסוג  $F_{1u}$  (ניוון משולש), ויברציה אחת מסוג  $F_{2g}$  (ניוון משולש),

וויברציה אחת מסוג  $F_{2u}$  (ניוון משולש):

$$1 \times 1 + 1 \times 2 + 2 \times 3 + 1 \times 3 + 1 \times 3 = 15$$

שאר התנודות אסורות.

סוגי הויברציה אשר תורמים לשינוי במומנט הדיפול הם אקטיביים בספקטרום האינפרא-אדום וניתנים לקביעה על-ידי המשואה הבאה:

$$N\dot{z}(M) = \frac{1}{Ng} \sum n_e \chi_n(R) \chi_z(R) \quad (14)$$

$\chi_n(R)$  - אופי מומנט הדיפול עבור אופרטור  $R$ :

$$\chi_M(R) = \pm 1 + 2\cos\phi \quad (15)$$

$\phi$  - זווית הסיבוב במשך פעולת האופרטור.

הסימן החיובי הוא עבור רוטציות *proper* והסימן השלילי עבור רוטציות *improper*.

$N\dot{z}(M)$  - מספר הפעמים בהם מופיע האופי  $\chi_z(R)$  של סוג הויברציה.

עבור מוליקולות בעלות סימטריה  $O_h$  ניתן לקבוע מתוך משואה (14)

שק הויברציה מסוג  $F_{1u}$  מותרת בספקטרום האינפרא-אדום.

סוגי הויברציה אשר תורמים לשינוי בפולריזביליות המוליקולה הם

אקטיביים בספקטרום ראמן ונקבעים על-ידי המשואה הבאה:

$$N\dot{z}(\alpha) = \frac{1}{Ng} \sum n_e \chi_\alpha(R) \chi_z(R) \quad (16)$$

$\chi_\alpha(R)$  - אופי הפולריזביליות של אופרטור  $R$ :

$$\chi_\alpha(R) = 2 \pm 2\cos\phi + 2\cos 2\phi \quad (17)$$

$N\dot{z}(\alpha)$  - מספר הפעמים בהם מופיע אופי סוג הויברציה ב- $\chi_\alpha(R)$ .



מתוך משואה (16) ניתן לקבוע שעבור מוליקולות  $MX_6$  בעלות סימטריה  $Oh$ , הנורות הויברציה  $A_{1g}$ ,  $E_g$  ו- $F_{2g}$  מותרות בספקטרום ראמן.

הויברציה שאינה אקטיבית בספקטרום ראמן ואינפרא-אדום היא  $F_{2u}$ , ניתנת לקביעה מתוך אוברטונים ופסי קומבינציה שמופיעים בראמן או באינפרא-אדום. אלה הם פסים בעלי עוצמה תלשה יוחר ובספקטרום ראמן הם מעטים במספר בדרך כלל.

כדי לקבל את אקטיביות פסי הקומבינציה נלקחות המכפלות הישירות של אופיי הויברציה במקום אופי בודד של זיברציה.

בחישוב כללי הברירה עבור אוברטונים, השיטה משתנית עבור ויברציות מנוונות ובלתי מנוונות. בויברציות לא מנוונות נלקחה המכפלה הישירה כדי לקבל את האוברטון הראשון והשני.

פסי הקומבינציה המותרים בספקטרום האינפרא-אדום:

$$\left. \begin{array}{l} v_1 + v_3 \\ v_1 + v_4 \end{array} \right\} (A_{1g} \times F_{1u})$$

$$\left. \begin{array}{l} v_2 + v_3 \\ v_2 + v_4 \end{array} \right\} (E_g \times F_{1u})$$

$$v_2 + v_6 \quad (E_g \times F_{2u})$$

$$\left. \begin{array}{l} v_3 + v_5 \\ v_4 + v_5 \end{array} \right\} (F_{1u} \times F_{2g})$$

פטי הקומבינציה המותרים בספקטרום ראמן:

$$\begin{array}{ll} \nu_1 + \nu_1 (A_{1g} \times A_{1g}) & \nu_2 + \nu_2 (E_g \times E_g) \\ \nu_1 + \nu_2 (A_{1g} \times E_g) & \nu_5 + \nu_5 (F_{2g} \times F_{2g}) \\ \nu_1 + \nu_5 (A_{1g} \times F_{2g}) & \nu_6 + \nu_6 (F_{2u} \times F_{2u}) \end{array}$$

## 2. תיאור המכשיר

מכשיר הראמן מורכב משני חלקים עיקריים:

א. לייזר הליום-ניאון מוצרת 125 *Spectra Physics Model* אשר מספק קרינה באורך גל של  $6328 \text{ \AA}$ .

ב. מכשיר לגילוי קרינה *Spex 1400 II double monochromator* עליו מורכב מכפילור (*Photomultiplier*) ורשם המשרטט את עוצמת האור המפוזר כפונקציה של אורך הגל (*Scattering Intensity vs. Wavelength*).

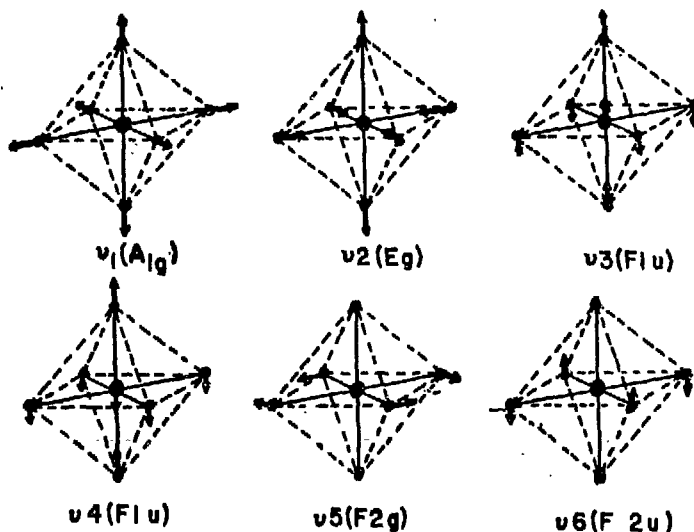
כל הדוגמאות שנבדקו היו במצב מוצק, בחוך אפולוח זכוכית. מיקום הדוגמה היה כזה שקרן האור המפוזרת מן הדוגמה היחה ניצבת לקרן הפוגעת וכוונה אל חריץ המונוכרומוטור בעזרת מערכת עדשות ומראות. לפני ואחרי כל מדידה נעשה כיוול המכשיר על-ידי הרצח ספקטרום של ניאון.

## 3. ספקטרום ראמן של הקומפלכסים

כפי שכבר צויין, אפשרות הסידור של קומפלכסים בעלי מספר קואורדינציה שש הוא מבנה בעל סימטריה *Oh*. כמו-כן חושב מספר

הויברציות הפעילות בספקטרום ראמן עבור סימטריה זו. קיים הבדל בין ויברציות מתיחה (*stretching*) לבין ויברציות כיפוף (*bending*). בויברציות מתיחה קבוע הכח גדול יותר בדרך כלל מאשר בויברציות כיפוף, לכן יופיעו ויברציות המתיחה באנרגיות גבוהות יותר מאשר ויברציות הכיפוף.

שש אופני הויברציה מתוארים באופן הבא:



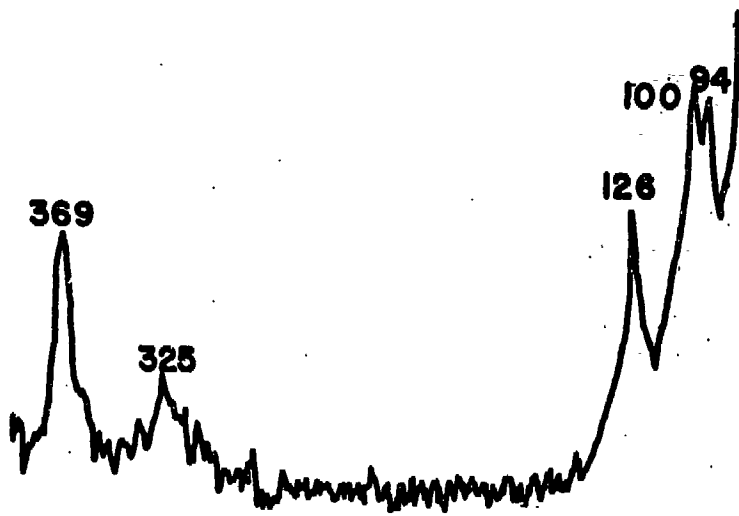
#### ציור מס' 4.

$v_3$ ,  $v_2$ ,  $v_1$  הן ויברציות מתיחה,  $v_6$ ,  $v_5$ ,  $v_4$  - ויברציות כיפוף.

מכיוון שהמבנה האוקטהדרלי הוא בעל סימטריה גבוהה, לא נקבל

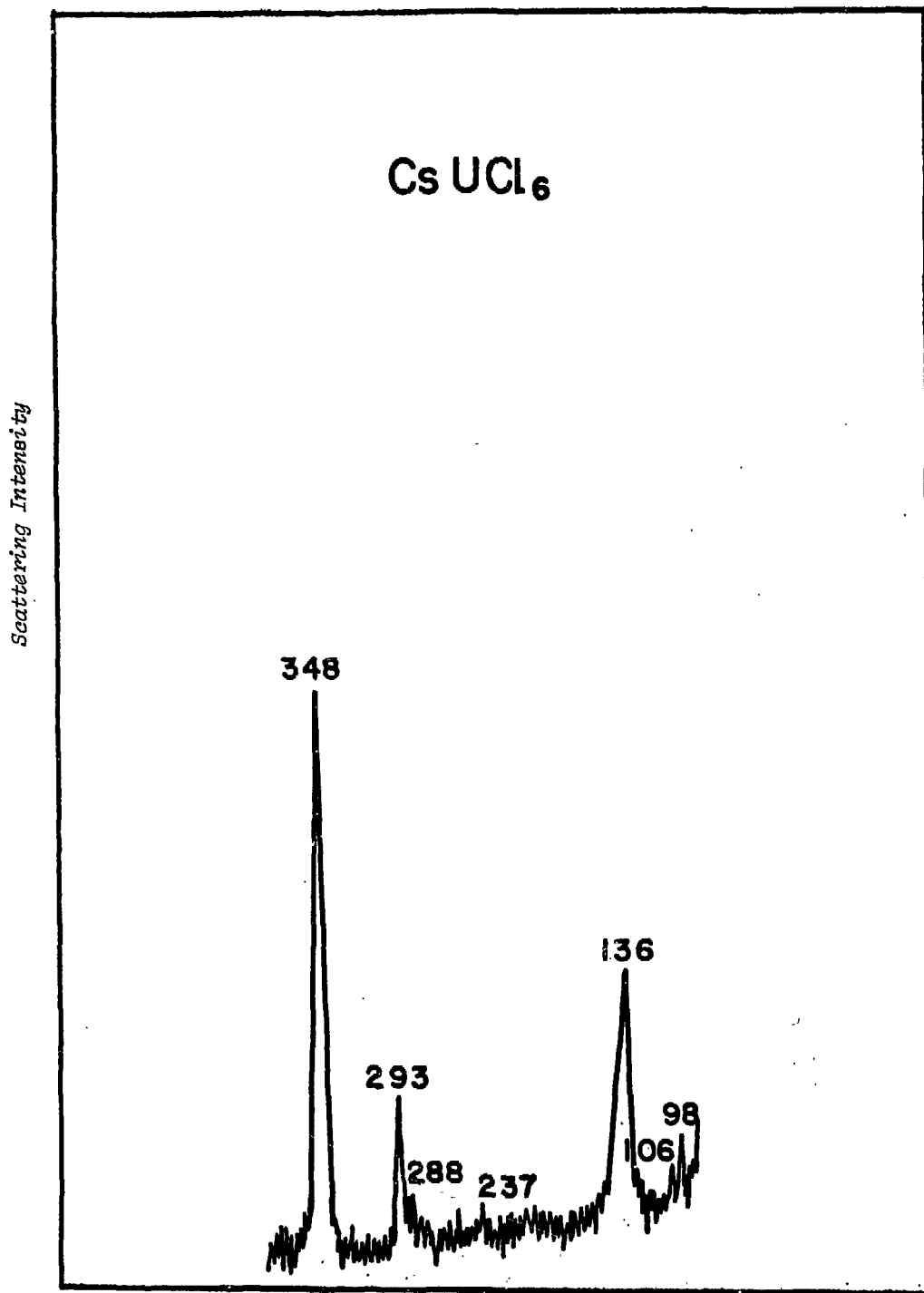
$3N-6$  ויברציות שונות, כי בגלל הסימטריה חלק מהן מנוון.

Scattering Intensity

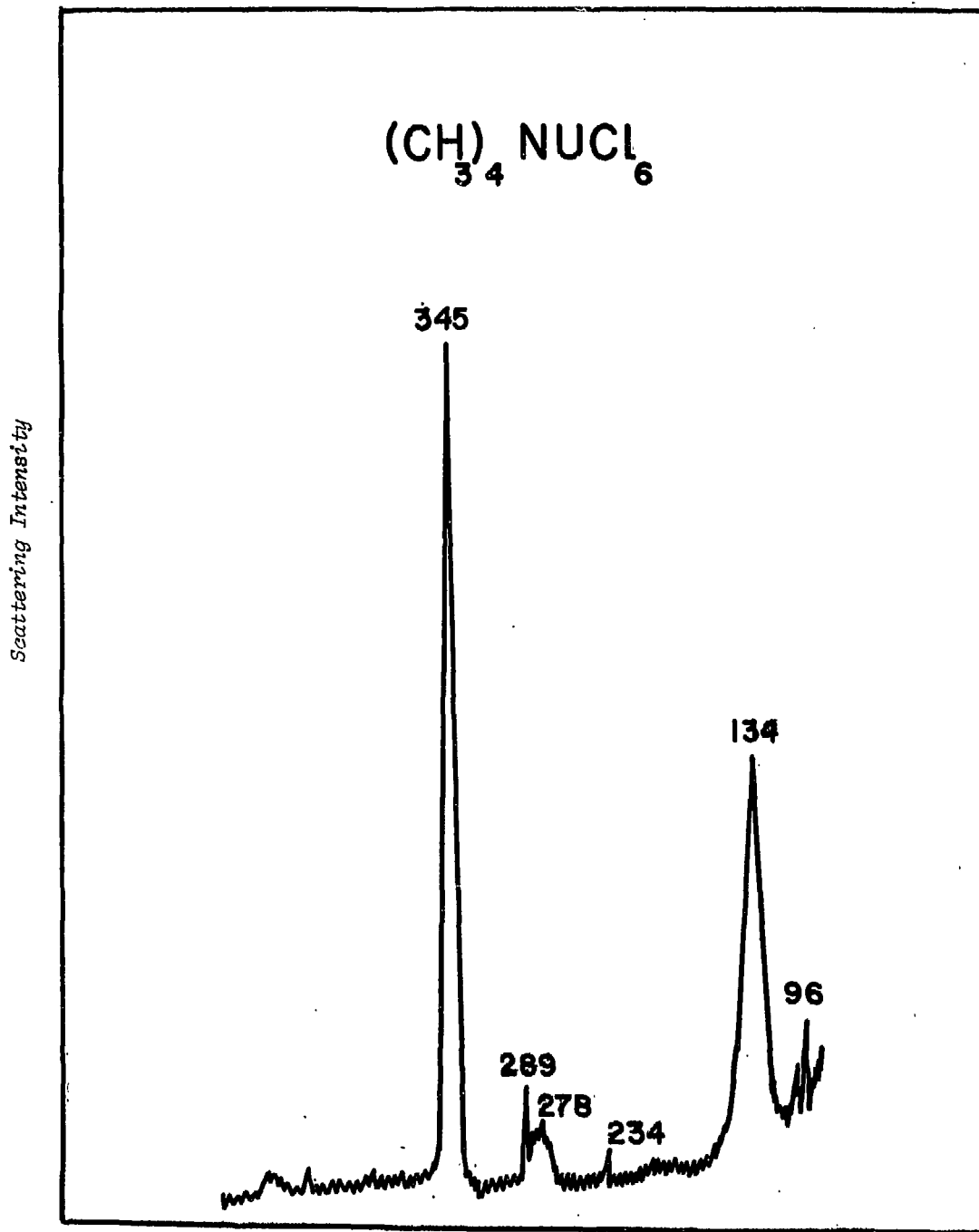


wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

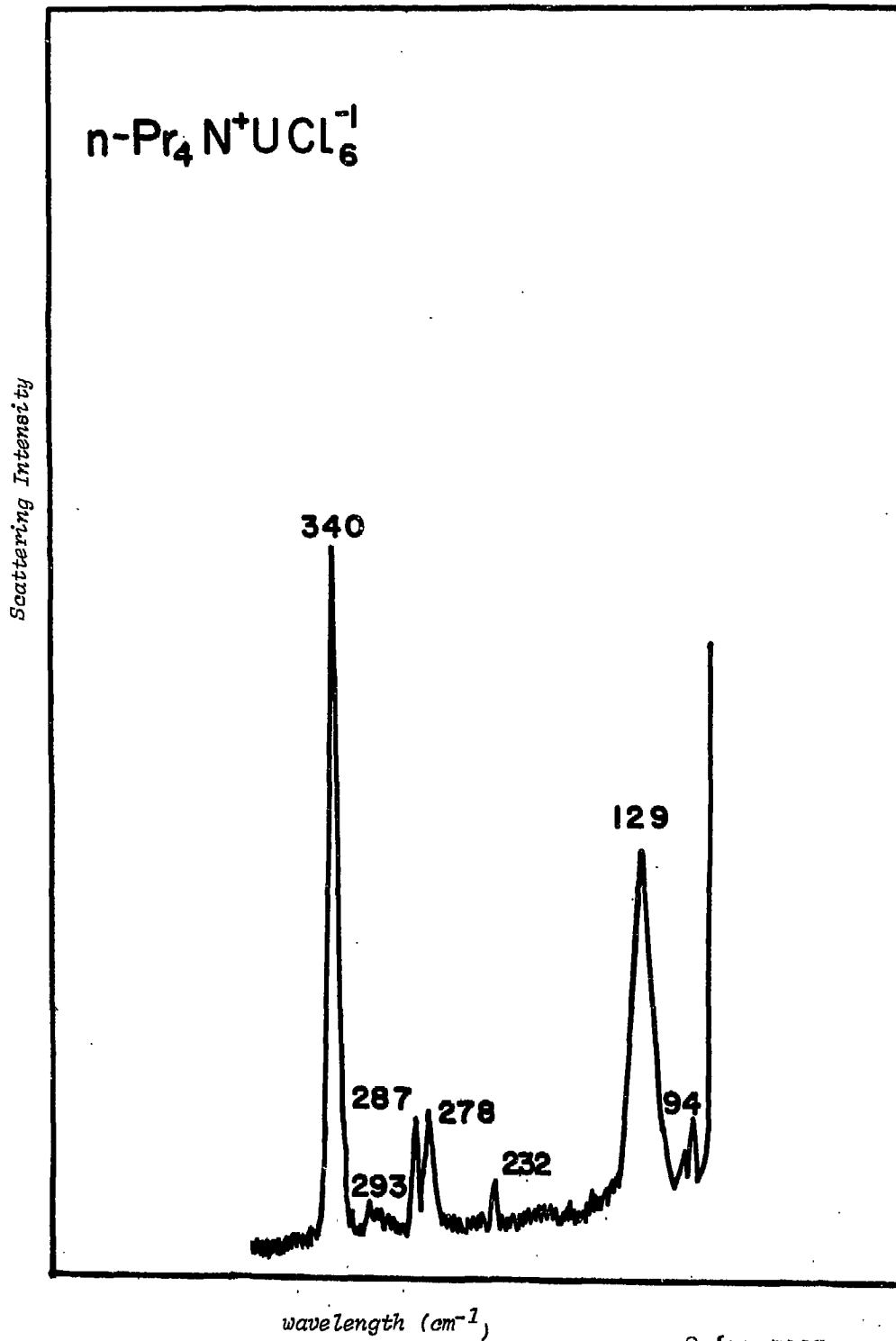
צ'ור מס 5



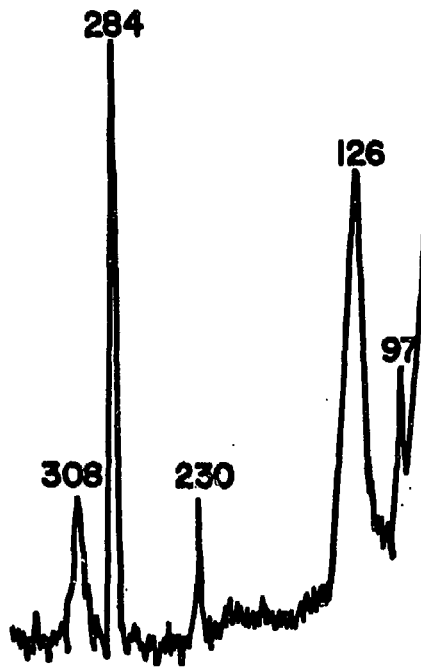
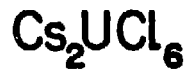
wavelength (cm<sup>-1</sup>)



צילור מס' 7



Scattering Intensity



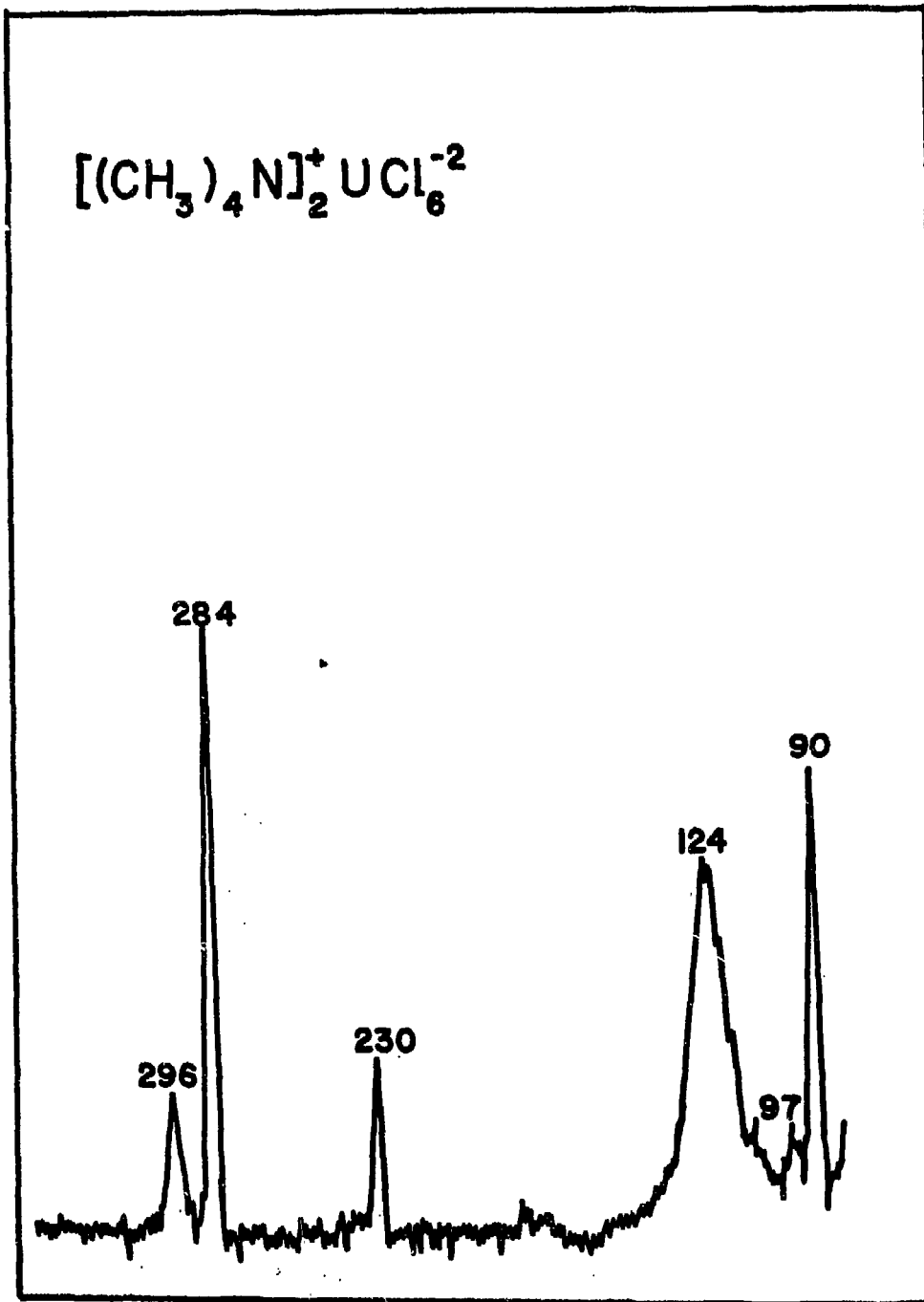
wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

צירוף מס' 9.





Scattering Intensity



wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

צילום מס' 10

I טבלה

הרכובה	$\nu_1 (a_{1g})$	$\nu_2 (e_g)$	$\nu_5 (t_{1g})$	$\nu_6 (t_{2u})$
$UCl_6$	369 (s)	325 (w)	127 (m)	90
$Cs^+ UCl_6^-$	348 (s)	293 (w) 287	136 (m)	96
$(CH_3)_4N^+ UCl_6^-$	345 (s)	289 (w) 278	134(m)	95
$(n-C_3H_7)_4N^+ UCl_6^-$	339 (s)	277 (w) 287	129(m)	91
$Cs_2^+ UCl_6^{2-}$	284 (s)	230 (w)	126(m)	89
$[(CH_3)_4N]_2^+ UCl_6^{2-}$	284 (s)	230 (w)	123(m)	87

(s) - strong; (m) - medium; (w) - weak

II טבלה

	$\nu_3 (t_{1u})$	$\nu_4 (t_{1u})$	$\nu_6 (t_{2u})$	ref.
$U Cl_6^-$	312, 309	121, 122	92, 96	(3), (14)
$U Cl_6^{2-}$	269	144	86	(21)

בכל ההרכובות שנבדקו ניראו שלושת הקוים המצופים מספקטרא ראמן עבור סימטריה  $Oh$ , ציורים (5) - (10).

בטבלה I מסוכמים הנתונים הספקטרוסקופיים עבור ההרכובות  $UCl_6$  והקומפלקסים הארבע-ערכיים והחמש-ערכיים של אורניום.

הערכים היחידים אשר היו ידועים עבור  $\nu_1$  של  $UCl_6^{2-}$  ו-  $UCl_6^{2-}$   $300\text{ cm}^{-1}$  ו-  $299\text{ cm}^{-1}$  בהתאמה (3). אלה התקבלו מתוך ספקטרום אלקטרוני. החוצאות שהתקבלו בעבודה זו שונים משני ערכים אלה. הערך  $300\text{ cm}^{-1}$  עבור  $\nu_1$  של  $UCl_6^{2-}$  נראה נמוך מדי, בעיקר כאשר משוים לנתוני  $UF_6$  ו-  $UF_6^{2-}$  (טבלה III), אשר בשניהם  $\nu_1 > \nu_3$ , ואם  $\nu_3$  עבור  $UCl_6^{2-}$  הוא  $312\text{ cm}^{-1}$ , אזי הערך  $300\text{ cm}^{-1}$  נמוך מדי. הנתונים המספריים שהתקבלו  $345 - 348\text{ cm}^{-1}$  מחאימים יותר להפרשים בין  $\nu_1$  ו-  $\nu_3$  אשר קיימים גם בהקסלהידים אחרים של מחכות מעבר ( $W$  ו-  $Re$ ).

בטבלה II מסוכמים נתוני הויברציות האקטיביות באינפרא-אדום אשר נקבעו מתוך הספקטרום הנראה של  $UCl_6^{2-}$  ו-  $UCl_6^{2-}$  וחלקם התקבלו ישירות במדידות I.R.

הערך המתייחס ל-  $\nu_6$  (שהוא  $92\text{ cm}^{-1}$  עבור הקומפלקס  $Pr_4N^+UCl_6^{2-}$ ) מחאים לערך המחושב עבור קומפלקס זה ( $91\text{ cm}^{-1}$ ) מתוך  $\nu_6 = \sqrt{2} \nu_5$ . ערכי  $\nu_6$  אלה הם ערכיט מקורבים המחושבים מתוך קבועי כח (22) כפי שנראה בהמשך.

כמו כן ערך  $\nu_6$  ( $86\text{ cm}^{-1}$ ) עבור  $UCl_6^{2-}$  מחאים לערך המחושב.

המעברים הנראים ב- U.V. ובספקטרום הנראה של  $UCl_6^{2-}$  הם ויברציוניים באופיים. המעברים האלקטרוניים שנובעים מתוך קונפיגורצית  $f^2$  בשדה אוקטאדרי הם אטורים, אך מקבלים עצמה על-ידי "ערבוב" ויברציוני עם התנודות הנורמליות  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  ו-  $\nu_6$  (*ungerade*). לכן קוים קוונטיים ויברציוניים מופיעים יחד עם מעברים אלקטרוניים טהורים, ואכן מוצאים שלש ויברציות המונחות

על פסים אלקטרוניים. יתר על כן, תלות עצמה הפס בסמפרטורה מדאה (23) שהתדירויות הויברציוניות במצבים האלקטרוניים המעוררים שונות מעט מהערכים במצב היסוד של היון.

השוואה בין ערכי  $\nu_3$  (תדירות מתיחה) של  $UCL_6^-$  ו-  $UCL_6^{2-}$  מראה את הירידה במתיחה הקשר הקוולנטי  $U-Cl$  המצופה מהופעת אלקטרון אנטי-קושר או אנטי-קושר חלש לאורביטלי האורניום ב-  $UCL_6^{2-}$ . ערכי תדירויות המתיחה  $\nu_1$  ו-  $\nu_2$  שהתקבלו מתוך ספקטרום ראמן מאשרים גם כן את העליה בתדירות שיש לצפות לה עם עליית מצב החמצון של האורניום (24).

$$UCL_6 > UCL_6^- > UCL_6^{2-}$$

לעומת זאת, לשינוי מצב החמצון של האורניום אין השפעה על תדירות הכפיפה -  $\nu_5$  בספקטרום ראמן וזה ניראה בנתונים.

השפעת שינוי הקטיון קטנה מאד כאשר עוברים מ-  $C_8^+$  ל-  $(CH_3)_4N^+$  בקומפלקסים החמש-ערכיים, אך כאשר הקטיון הוא  $(n-C_3H_7)_4N^+$ , כלומר רדיוסו גדל באופן ניכר, יש ירידה ניכרת בכל התדירויות האקטיביות בראמן. בקומפלקסים הארבע-ערכיים של אורניום, גם אין היסטיתדירות במעבר מ-  $C_8^+$  ל-  $(CH_3)_4N^+$ . מכאן, שלגודל הקטיון יש השפעה על ערכי התדירות.

עצמות הקוים מופיעות ביחס הקיים בקבוצות בעלות סימטריה  $Oh$ :

$$\nu_1 \gg \nu_5 > \nu_2$$

ברוב הספקטרא מופיעים מספר קוים נוספים בתחום  $90-100\text{ cm}^{-1}$ , הגורמים לקוים אלה, להיסטי תדירויות ולפיצולי קוים, ידועים. הם קיימים בספקטרום במצב המוצק, ובקומפלכסי הלידים מופיעים באותו תחום תדירויות הכפיפה של מתכת-הלוגן  $\nu_6, \nu_5, \nu_4$ .

הכוחות החזקים בתוך המולקולות אשר קיימים במצבים המוצק והנוזל בהשוואה למצב הגזי הם הסיבה להיסטים החלשים בתדירויות (בהנחה שאין שינויי מבנה עם שינוי הפזה).

הקוים בתחום הנמוך של מספרי הגל נגרמים על ידי ויברציות בסריג, כלומר, תנועות טרנסלטוריות ועיוותים של המוליקולה בסריג. ויברציות אלה יכולות ליצור קוי קומבינציה עם הויברציות המוליקולריות ולגרום להיסטי תדירויות בתחומי תדירות גבוהים יותר. סיבוך נוסף קיים אם יחידת ההא של הסריג מכילה יותר ממוליקולה אקוילנטיה אחת. במקרה זה הויברציות במוליקולות האינדיוידואליות יכולות לעבור צימוד אחת עם השניה. צימוד תוך-מוליקולרי זה יכול לגרום להיסטים בתדירות ולפיצול קוים.

סיבה נוספת לריבוי מספר הקוים הניראים במצב המוצק היא סימטריה הסביבה (*site symmetry*) של המוליקולה ביחידת הא. כאשר המוליקולה מופיעה בתוך גביש סימטריה הסביבה קובעת את כללי הברירה. לעתים קרובות קוים אטוריים במצב הגזי מופיעים במצב המוצק וויברציות מנוונות במצב הגזי מתפצלות במוצק (24).

את פיצול הויברציה  $\nu_2$  בקומפלכסים החמש-ערכיים של אורניום ניתן לייחס לסימטריה הסביבה. הויברציה  $e_g$  בעלת הניוון הכפול מתפצלת לשניים.

טבלה III

הקספלוואורידים

	$UF_6$	$UF_6^-$		$WF_6$	$WF_6^-$	$ReF_6$	$ReF_6^-$	$ReF_6^{2-}$
$\nu_1$	667	609		771		755		
$\nu_2$	535			673		596		
$\nu_5$	201	145		315		246		
$\nu_3$	623	503		711	594	715	627	541
$\nu_4$	184	150		258		257		
ref.	(27,28,29)	(30)		(28,31)	(32)	(33,34)	(32)	(32)

הקסכלורידים

	$UCl_6$	$UCl_6^-$	$UCl_6^{2-}$	$WCl_6$	$WCl_6^-$	$WCl_6^{2-}$	$ReCl_6$	$ReCl_6^{2-}$
$\nu_1$	369	345	284	410			404	346
$\nu_2$	325	290	230	315			286	275
$\nu_5$	127	134	126	164			168	159
$\nu_3$		303(14)	269(21)		329	308		313
$\nu_4$						160		172
ref.	(44)			(25)	(35)	(36)	(26)	(37)

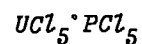
מחוך השואה עם נתונים אחרים של הקסכלורידים והקספלוואורידים של מתכות מעבר מהשורה השלישית W ו- Re במצבי חמצון +4, +5, ו- +6, ניראה שקיימת התאמה עם הנתונים שקיבלנו עבור הקסכלורידים של אורניום.

כפי שניתן לצפות ערכי התדירויות של  $UF_6$  גבוהים מאלו של  $UCl_6$ . קיימת עליה בתדירות הויברציה במעבר מכלור לפלואור בגלל הסיבה שהקשר בין אורניום ופלואור חזק יותר.

הערכים של  $WCl_6$  (25) ו-  $ReCl_6$  (26) גבוהים במקצת מאלה של  $UCl_6$ , גם כן כפי שיש לצפות במעבר מאורניום ל-  $W$  ו-  $Re$  (24).

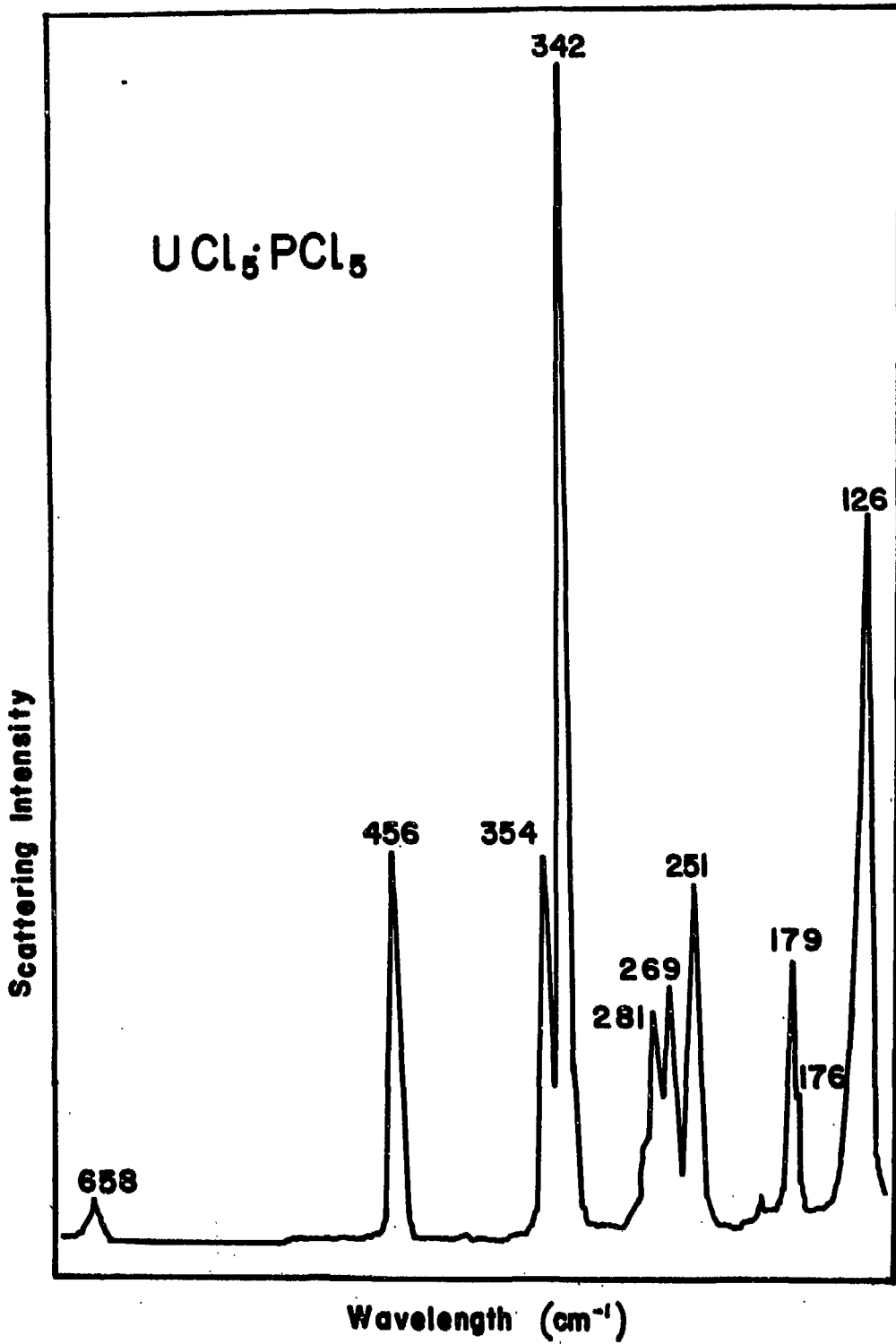
בהקסהלידים חמש-ערכיים  $MX_6^-$  לא ניתן להשוות את הנתונים שקיבלנו עם אלה של  $W$  ו-  $Re$  מחוסר נתוני ראמן שלהם. ערכי  $UF_6^-$  נמצאים בהתאמה לאלה של  $UCl_6^-$  בדומה להתאמה בין  $UF_6$  ו-  $UCl_6$ . שוב ניראת העליה בתדירות הויברציה עם המעבר מכלור לפלואור.

מתוך ההקסהלידים הארבע-ערכיים  $MX_6^{2-}$  קיימים נתוני ראמן רק עבור  $ReCl_6^{2-}$  (37). הערכים קרובים לאלה של  $UCl_6^{2-}$  וגם כאן קיימת עליה בתדירות הויברציה במעבר מאורניום לרניום כפי שקיים בהקסלורידים המוליקולריים.

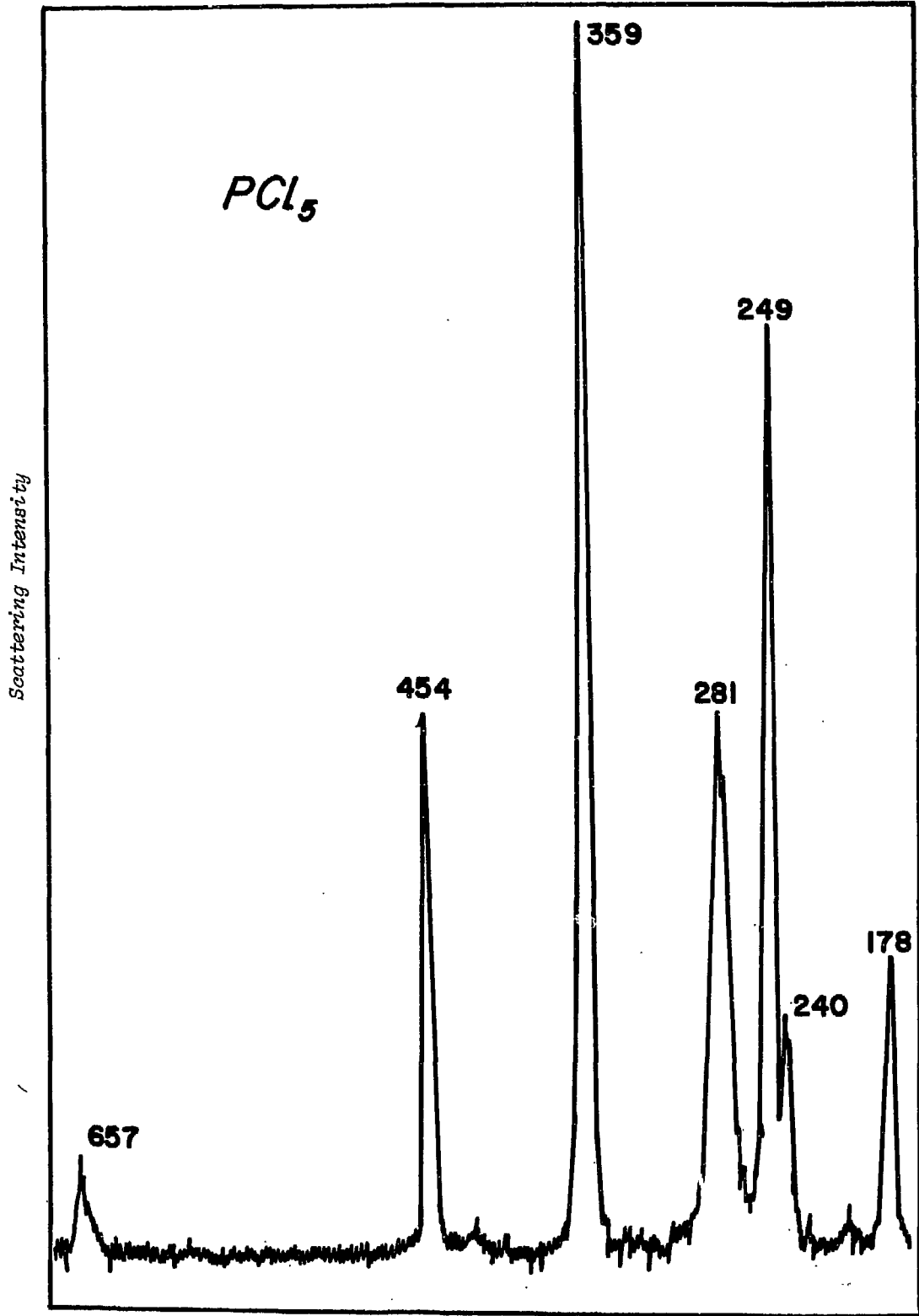


קומפלקס זה יכול להתקיים בשלושה מבנים - שניים מהם יוניים, והשלישי - מוליקולרי.

המבנים היוניים האפשריים הם  $PCl_4^+ UCl_6^-$  או  $UCl_4^+ PCl_6^-$ . היון  $PCl_4^+$  הוא בעל סימטריה טטראדרלית ( $Td$ ). כל ארבע התדירויות פעילות בראמן,  $\nu_3$  ו-  $\nu_4$  פעילות גם באינפרא-אדום (38).



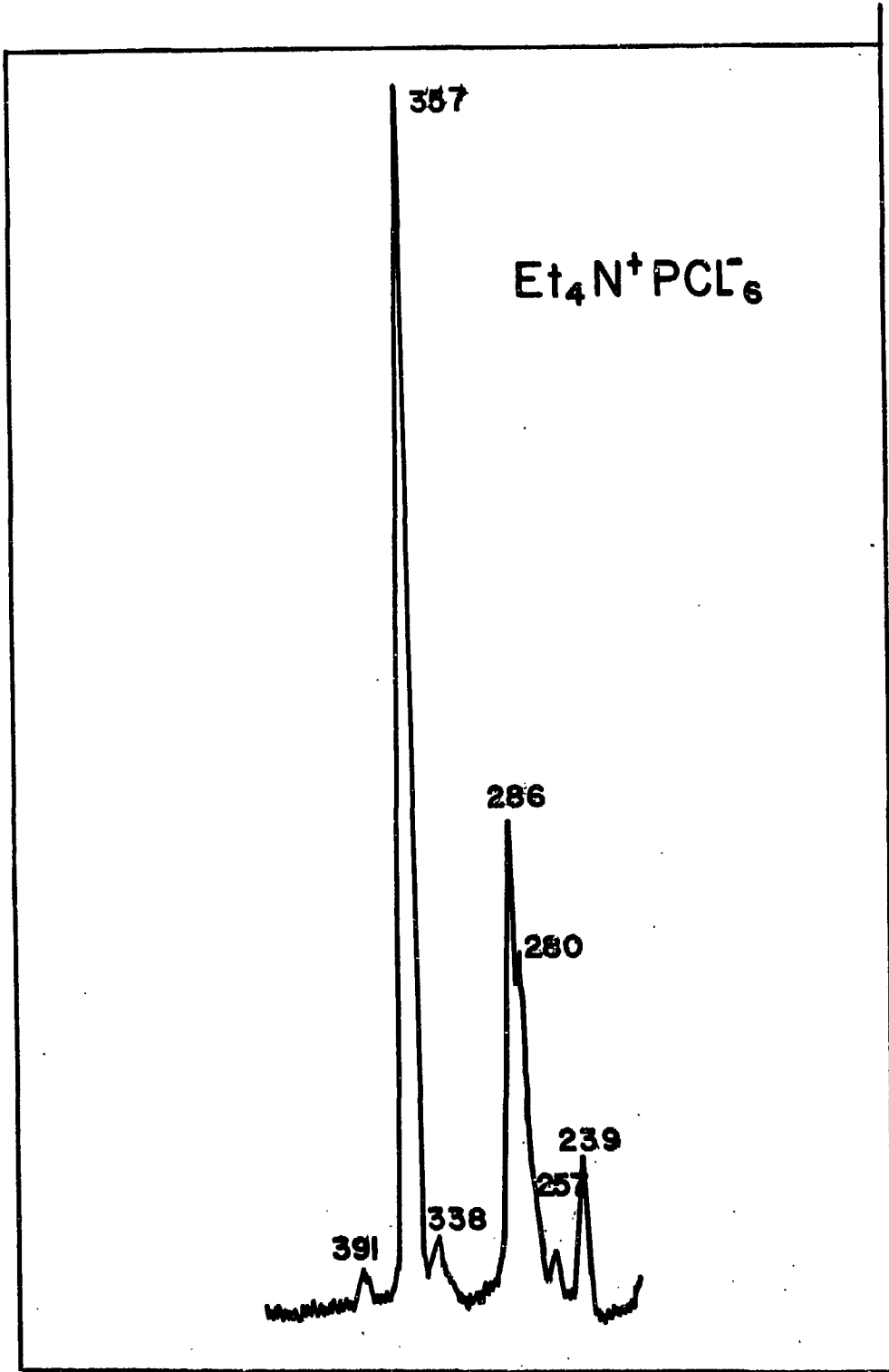




wavelength (cm<sup>-1</sup>)

ציור מס' 12.

Scattering Intensity



wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

ציור מס' 13

$UCl_6^-$  הוכח כשייך לחבורת הסימטריה  $Oh$  (3 קוי ראמן).  
 ל-  $PCL_6^-$  סימטריה זהה לזו של  $UCl_6^-$ . עבור  $UCl_4^+$  לא ידועים  
 נחונים ספקטרוסקופיים.

כדי להבחין בין שני המבנים היווניים היה צורך לא רק לקבל את  
 מספר קוי ראמן אשר יכול להיות זהה בשני המבנים (אם אמנם  $UCl_4^+$   
 שייך גם כן לחבורת הסימטריה  $Td$ ), אלא גם לדעת את ערכי התדירויות  
 המדויקים.

תדירויות  $UCl_6^-$  היו נחונות מחוץ בדיקת הקומפלכסים הקודמים.  
 תדירויות  $PCL_4^+$  התקבלו מחוץ עבודה שנעשו על  $2PCL_5 \cdot SnCl_4$  (39)  
 ועל  $PCL_4^+ICl_2^-$  (40) ומופיעות בטבלה IV.

טבלה IV

	$2PCL_5 \cdot SnCl_4$	$PCL_4^+ICl_2^-$
$\nu_3$	$656 \text{ cm}^{-1}$	$645, 651 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_1$	456	450
$\nu_4$	248	245
$\nu_2$	178	177

כמו כן, נבדק הספקטרום של  $PCL_5$  מוצק אשר עבר סובלימציה.  
 (ציור מס' 12).  $PCL_5$  מופיע במצב המוצק כ-  $PCL_4^+PCL_6^-$  (41).  
 ערכי התדירויות של  $PCL_5$  נקבעו בעבודה שנעשה בשנת 1969 (42)  
 ונמצאו קרובים לאלה שנבדקו בעבודה זו. הערכים נחונים בטבלה V.

מכיוון שהיה ספק לגבי קביעותיהם של  $\nu_4(PCL_4^+)$  ו-  $\nu_5(PCL_6^-)$  שערכיהם קרובים מאד ( $240\text{ cm}^{-1}$  ו-  $249\text{ cm}^{-1}$ ), סונחה התרכובת  $(C_2H_5)_4N^+PCL_6^-$  (43), (44), (45), ונקבעו שלש התדירויות של  $PCL_6^-$  אשר אישרו את הקביעות הקודמות ב-  $PCL_5$ .

במקרה של קומפלקס בעל מבנה מוליקולרי  $UCL_5 \cdot PCL_5$  היה מתקבל ספקטרום מסובך אשר קשה היה להשוותו לנתונים ידועים.

מחוך הנתונים בטבלה V (ציורים 11, 12, 13), רואים שתדירויות הויברציה של  $UCL_6^-$  בקומפלקס מהאשרות עם אלה שנמצרו בקומפלקסים המש-ערכיים אחרים של אורניום ( $CsUCL_6$  ועוד).

חוצאות אלה מאשרות את ההנחה שהקומפלקס  $UCL_5 \cdot PCL_5$  קיים במבנה היוני-  $PCL_4^+UCL_6^-$  במצב המוצק.

V טבלה

	$(42)PCL_5$	$PCL_5$	$PCL_6^-$	$UCL_6^-$	$UCL_5 \cdot PCL_5$
$\nu_3(PCL_4^+)$	642	657			658
$\nu_7(PCL_4^+)$	460	454			456
$\nu_4(PCL_4^+)$	252-255	249			251
$\nu_2(PCL_4^+)$	179-182	178			179
$\nu_1(PCL_6^-)$	354	359	357		
$\nu_2(PCL_6^-)$	264-273	281	280, 286		
$\nu_5(PCL_6^-)$	240-243	240	239		
$\nu_1(UCL_6^-)$				339	342, 354
$\nu_2(UCL_6^-)$				277, 287	269, 281
$\nu_5(UCL_6^-)$				129	126

4. קבועי כח.

קבועי כח חושבו עבור  $UCL_6$ ,  $UCL_6^{1-}$ ,  $UCL_6^{2-}$  באמצעות שיטת המטריצות F-G של Wilson (22,19). המשוואות הסקולריות עבור החדירויות

$$: \quad \nu_1 \quad \nu_2 \quad \nu_5 \quad \nu_6 - 1$$

$$\begin{aligned} a_{1g} (\nu_1) & \quad m\lambda_1 = f_r + f'_{rr} + 4f_{rr} \\ e_g (\nu_2) & \quad m\lambda_2 = f_r + f'_{rr} - 2f_{rr} \\ f_{2g} (\nu_5) & \quad m\lambda_5 = 4(f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha}) \\ f_{2u} (\nu_6) & \quad m\lambda_6 = 2(f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha}) \end{aligned}$$

כאשר:  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$

$f_r$  - קבוע הכח למתיחה הקשר.

$f_\alpha$  - קבוע הכח לזווית שבין הקשרים.

$f_{rr}$  - אינטראקציה בין שני מאוונכים אחד לשני.

$f'_{rr}$  - אינטראקציה בין שני  $\Delta r$  אשר נמצאים על אותו ישר.

$f_{\alpha\alpha}$  - אינטראקציה בין שני  $\Delta\alpha$  מאוונכים אחד לשני.

$f'_{\alpha\alpha}$  - אינטראקציה בין שני  $\Delta\alpha$  הנמצאים באותו מישור.

טבלה VI

	$UCL_6$	$CsUCL_6$	$Me_4NUCL_6$	$n-Pr_4NUCL_6$	$Cs_2UCL_6$	$(Me_4N)_2UCL_6$
$f_{rr} (md/\text{\AA})$	0.105	0.123	0.122	0.133	0.097	0.097
$f_r + f'_{rr}$	2.41	2.03	1.98	1.85	1.29	1.29
$f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha}$	0.084	0.096	0.093	0.086	0.083	0.079

מתוך הנתונים ניתן לראות שקבועי הכח הקשורים בכיפוף הקשרים  $f_\alpha$  ו-  $f'_{\alpha\alpha}$  נמוכים מאלה הקשורים במתיחת הקשרים, מכיוון שמתיחת הקשרים צורכת אנרגיה גבוהה יותר.

קיימת גם השפעה של עליית הערכיות על קבועי הכח  $f_{rr} + f'_{rr}$  של מתיחת הקשרים. קבועי הכח של הכיפוף  $f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha}$  אינם מושפעים משינוי הערכיות כפי שניתן לצפות.

לגודל הקטיון גם כן השפעה על קבועי הכח, כמו על התדירויות. קיימת ירידה בקבועי הכח  $f_{rr} + f'_{rr}$  עם עליית גודל הקטיון של  $UCI_6^-$ , וכמו כן לגבי  $f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha}$  בו הידידה מופיעה גם ב-  $UCI_6^{2-}$ .

אם  $f_\alpha$  ו-  $f'_{\alpha\alpha}$  קבועי הכח הקשורים לאינטראקציה שבין זוויות הקשרים שוים בגודלם, מקבלים:

$$m\lambda_5 = 4(f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha})$$

$$m\lambda_6 = 2(f_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha})$$

$$\lambda_5 = 2\lambda_6$$

$$\nu_5 = \sqrt{2}\nu_6$$

מכאן מתקבלים הנתונים המקודבים שחושבו עבור התדירויות  $\nu_6$ .

### סיכום.

במהלך העבודה הוכנו שמונה קומפלכסי כלורידים של אורניום במספר קואורדינציה שש, ובשלשה מצבי חמצון +4, +5 ו-+6.

נעשה לראשונה ספקטרום ראמן בעזרת לייזר He-Ne של כל הקומפלכסים ונקבעו חריטריות הויברציה שלהם בהחאם לסימטריה  $O_h$ . כמו-כן דווח לראשונה ספקטרא ראמן של ההכסכלורידים כפונקציה של הערכיות.

נעשה נסיון לשרידת ספקטרום ראמן של התרכובת  $UCL_5$  אשר התקבלה כחוצר לואי בסינתזיה של  $UCL_6$ , אשר קיימה במצב המוצק בצורה הדימריה  $U_2CL_{10}$ .

הצגת מוליקולה דימריה  $M_2X_{10}$  (סימטריה  $D_{2h}$ ) בשימוש קואורדינטות קרטזיות (אחרי הוצאת דרגות החפש הטרנסלטוריות והרוטציוניות) ניתנת ע"י:

$$\Gamma = 6a_{1g}(R) + 4b_{1g}(R) + 3b_{2g}(R) + 2b_{3g}(R) + 2a_u(\text{inactive}) + 4b_{1u}(I.R.) + 4b_{2u}(I.R.) + 5b_{3u}(I.R.)$$

נלומר, 15 ויברציות אקטיביות בדאמן ו-13 באינפרא-אדום,

ואשר חלק מהם יכול להיות מנוון.

בספקטרום ראמן של  $UCL_5$  אשר התקבל אחרי סובלימציה של  $UCL_6$  מתערובת הכלורידים, ואשר יתכן שלא היה נקי לחלוטין נתקבלו הקוים הבאים:

( $w$ ) 91, ( $w$ ) 101, ( $w$ ) 126, ( $m$ ) 157, ( $m$ ) 228, ( $s$ ) 249,  
( $s$ ) 284, ( $w$ ) 312, ( $w$ ) 364, ( $w$ ) 463, ( $s$ ) 401.

את הקוים  $91\text{ cm}^{-1}$  ו- $101\text{ cm}^{-1}$  ניתן לייחס לויברציות טריג. הקוים החלשים  $126\text{ cm}^{-1}$  ו- $364\text{ cm}^{-1}$  מוכיחים עקבות  $UCL_6$  ( $v_1$  ו- $v_5$ ) בחמר. מתוך הספקטרום שהתקבל אין לקבוע בצורה חד משמעית את מבנה

המוליקולה. אמנם יש לצפות לטימטריה  $D_{2h}$  בדומה למוליקולות הדימרים במצב המוצק  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$  ו-  $WCl_5$  (46), אך אין הוכחה לכך מספקטרום זה.

קומפלקס נוסף שלא ניתן היה לקבוע את ספקטרום ראמן שלו באופן חד משמעי הוא  $UCl_5 \cdot SOCl_2$ . זהו קומפלקס צבוע (חום כהה) אשר קיומו הוכח בספקטרום האלקטרוני. בספקטרום ראמן נתקבלו שני שיאים:  $370\text{ cm}^{-1}$  ו-  $330\text{ cm}^{-1}$ , אשר גבוהים במקצת מהערכים שהתקבלו ב-  $UCl_6^-$  עבור התדירויות  $\nu_1$  ו-  $\nu_2$  ( $348\text{ cm}^{-1}$  ו-  $290\text{ cm}^{-1}$  ב-  $CsUCl_6$ ), אך יש להניח מתוך יחסי העצמות שאלה אמנם התדירויות  $\nu_1$  ו-  $\nu_2$  של  $UCl_5 \cdot SOCl_2$ , אם נכון הרבר, זוהי הוכחה קלושה שקומפלקס זה קיים בצורה היונית  $SOCl^+ UCl_6^-$  במצב המוצק.



REFERENCES

1. D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Willy-Interscience, 1965.
2. J.J. Katz and E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, Dover, 1951.
3. J. Selbin, J.D. Ortego and G. Gritzner, *Inorg. Chem.*, 7, 976 (1968).
4. G.S. Smith, Q. Johnson and R.E. Elson, *Acta Cryst.*, 22, 300 (1967).
5. A. Zalkin and D.E. Sands, *Acta Cryst.*, 11, 615 (1958).
6. A.E. Comyns, "The Coordination Chemistry of Uranium", A Critical Review, U.K.A.E.A. Report A.E.R.E. 2320, Harwell, England, (1957).
7. R.L. Mooney, *Acta Cryst.*, 2, 189 (1949).
8. R.E. Panzer and J.F. Suttle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 13, 244 (1960).
9. R.E. Panzer and J.F. Suttle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 229 (1961).
10. D.G. Karraker, *Inorg. Chem.*, 3, 1618 (1965).
11. C.H. Hutchison and G.A. Candela, *J. Chem. Phys.*, 27, 707 (1957).
12. G.A. Candela, C.A. Hutchison and W.B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, 30, 246 (1959).
13. T.A. O'Donnell, D.F. Stewart and P. Wilson, *Inorg. Chem.*, 5, 1438 (1966).
14. K.W. Bagnall, D. Brown and J.G.H. DuPreez, *J. Chem. Soc.*, 2063 (1964).
15. J.R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 283 (1957).
16. N.B. Colthup, C.H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New-York and London, 1964.
17. H.A. Szymanski, *Raman Spectroscopy*, Plenum Press, New-York, 1967.
18. P.J. Hendra and P.M. Stratton, *Chem. Rev.*, 49, 3, 325 (1969).
19. N. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Willy and Sons, Inc. New-York, London, 1963.

20. A.G. Meister, F.F. Cleveland and M.J. Murray, *Am. J. Phys.*, 11, 239 (1943).
21. L.A. Woodward, M.J. Ware, *Spectrochim. Acta*, A24, 921 (1968).
22. H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 30, 968 (1959).
23. R.A. Satten, D.J. Young and D.M. Druen, *J. Chem. Phys.* 33, 1140 (1960).
24. D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1967.
25. W. VanBronswyk, R.J.H. Clark and L. Maresca, *Inorg. Chem*, 8, 1395 (1969).
26. H. Selig, A. Silberstein and J. Shamir, (to be published).
27. J. Gaunt, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1122 (1953).
28. T.G. Burke, D.F. Smith and A.H. Neilsen, *J. Chem. Phys.*, 20, 447 (1952).
29. H.H. Claassen, B. Weinstock and J.G. Malm, *J. Chem. Phys.*, 25, 426 (1956).
30. M.J. Reisfeld and G.A. Crosby, *Inorg. Chem.* 4, 65 (1965).
31. K.N. Tanner and A.B.F. Duncan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1164 (1951).
32. R.D. Peacock and D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 2762 (1959).
33. J. Gaunt, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 209 (1954).
34. H.H. Claassen, J.G. Malm and H. Selig, *J. Chem. Phys.*, 36, 2890 (1962).
35. D.M. Adams, J. Chatt, J.M. Davidson and J. Gerratt, *J. Chem. Soc.*, 2189 (1963).
36. D.M. Adams, H.A. Gebbie and R.D. Peacock, *Nature*, 199, 278 (1963).
37. L.A. Woodward and M.J. Ware, *Spectrochim. Acta*, 20, 711 (1964).
38. H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Berlin, Springer, 1966.
39. P. Reich and W. Wieker, *Z. Naturforschung* 23B, 739 (1968).

40. *J. Shamir and R. Rafaeloff (to be published).*
41. *G.L. Carlson, Spectrochim, Acta, 19, 1291 (1963).*
42. *K. Livingston and G.A. Ozin, J. Chem. Soc., 2840 (1969).*
43. *Von V. Gutmann and F. Mairinger, Z. Anorg. Chem., 289, 279 (1957).*
44. *Von L. Kolditz and D. Hass, Z. Anorg. Chem., 294, 191 (1958).*
45. *I.R. Beattie, T. Gilson and K. Livingston, J. Chem. Soc., 712 (1967).*
46. *R.A. Walton and B.J. Brisdon, Spectrochim. Acta, 23A, 2489 (1967).*