

16 F₅

VIII 2610

1952

UF_3 , UF_4 , UF_5 (misc-eval.)

Gilpatrick L.O., Baldock R.,

Sites J.R.,

U.S. Atomic Energy Comm.,

ORNL-1376, 1952, 3-14

CA. 1953, 12074d

U, B, 10

mem 68-42

VF₅
3967

1965
Reisfeld M.J., Crosby G.A.,

и.н.
Допосредка

Inorg. Chem., 1965, 4, p. 65

225

VF₅ и.н.



UF₅
4231

1969
Selbin J., Ortego J. D.,

u.n.
Допосрелва

Chem. Rev., 1969, 69, p. 657.

224

UF₅ u.n.



1970

2045

(91964j) Thermodynamic properties of pentafluorides at high temperatures. IV. Pentafluorides of 5f elements. Galkin, N. P.; Tumanov, Yu. N.; Butylkin, Yu. P. (USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1970, 44(11), 3030-2 (Russ). Vibrational frequencies of the two most probable structural forms of UF_5 , NpF_5 , and PuF_5 were calcd. by extrapolation from data on the fluorides of lower at. wt. elements. The calcd. frequencies were used to calc. the entropy and free energy of the fluorides in the ideal gas state at 1 atm. pressure and temps. in the range 298-3200°K.

Harry Watts

② III

② II

C. H. 1971

74.18

A

U_{F5}
Суд. пост.

1981

820631 Vibrational spectra of uranyl and osmyl complexes. Kharitonov, Yu. Ya.; Knyazeva, N. A. (USSR). *Kolebatel'nye Spektry Neorg. Khim.* 1971, 219-59 (Russ). Edited by Kharitonov, Yu. Ya. "Nauka": Moscow, USSR. Theoretical anal. was made of uranyl and osmyl complex vibrations. The force field was detd. for the pentafluooranilate ion. Vasil Babamov

U-конт.

ОЗ-конт.

С.А. 14.11.85. 12

UF₅
4230

Selbin J., Ballhausen C. J., 1972
Durrett D. G.,

u.n.
Допосредва

Inorg. Chem., 1972, 11, p. 510.

226

UF₅ u.n.



L-UF₅; B-UF₅

1973

132390t Chemistry of uranium fluorides and oxide fluorides.
II. Preparation and vibrational spectra of α - and β -uranium
pentafluoride. Jacob, E. (Inst. Kernverfahrenstech., Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Ger.). *Z. Anorg.*
Allg. Chem. 1973, 400(1), 45-50 (Ger). By shaking a satd. soln.

U.K.

Чекст

of UF₅ in anhyd. HF with HBr 2 hr at 20° β -UF₅ was obtained
which was converted to α -UF₅ by heating 12 hr at 200° in the
presence of UF₅ (80 torr at 20°). Characteristic differences were
obsd. in the ir and Raman spectra of α - and β -UF₅.

CA 1973

79, 22

UF₅
1622

Boring M., Wood J.H., 1974
Moskowitz J.W.,

u.n.
Дополнения

J. Chem. Phys., 1974, 61, p. 3800

123

UF₅ u.n.



UFs
1522

Bernstein L.S., Abramowitz S.,
Levin I.W., 1976

М.Н.
Дорогуба

J. Chem. Phys., 1976, 64,
p. 3228

340

UFs М.Н. ●

60219.3702

Ch, Ph, TC

40892

UF₅ (Fe) (Do)

7576

3973

УДК 669.75

Beauchamp J.L. Properties and reactions
of uranium hexafluoride by ion cyclotron
resonance spectroscopy. "J. Chem. Phys.",
1976, 64, N 2, 718-723 (англ.)

0554 пмк

541 541

546

ВИНИТИ

UF₅

XU - 14464

1976

85:114161p The predicted infrared spectrum and the structure of the isolated uranium pentafluoride molecule. Krohn, Burton J.; Person, Willis B.; Overend, John (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). *J. Chem. Phys.* 1976, 65(3), 969-76 (Eng). The ir absorption spectrum of UF₅ was calcd. by using force consts. transferred from UF₆ to predict the wavenos. and by using the F atom polar tensor from MeF to predict the intensities. Calcs. were made for several assumed geometrical configurations of UF₅. Comparison of the predicted spectra with the recently obsd. spectrum, in the UF-stretching region, of the photolysis product of UF₆ isolated in an Ar matrix suggests strongly that the structure is square pyramidal (C_{4v})

✓ i' cur. nrc
1

C.A. 1976 85 N 16

with the U atom above the F atom equatorial plane. Although the model for the intensities is simple, the calcd. spectrum is expected to predict the correct order of magnitude of the intensities of the fundamentals, 1st overtones, and binary combination bands of UF_5 , and the approximate wavenos. for the expected absorption. Some comparisons are given between the calcs. for the several structures of UF_5 and obsd. spectra of other XF_5 mols., including PF_5 , BrF_5 , and IF_5

1976.

UF₅-

(3Б166) Предсказанный инфракрасный спектр и структура изолированной молекулы UF₅. Krohn Burton J., Person Willis B., Overend John. The predicted infrared spectrum and the structure of the isolated UF₅ molecule. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 3, 969—976 (англ.)

Вычислен ИК-спектр поглощения в области основных колебаний UF₅ на основе силовых коэф., известных для UF₆, и значения полярного тензора для атома F в CH₃F для определения интенсивностей. Вычисления проведены для нескольких принятых геометрич. конфигураций UF₅. Сравнение расчетных спектров с недавно полученными в области вал. кол. UF при фотолизе UF₆ и последующей изоляции продукта в Ar-матрице показывает, что UF₅ имеет квадратно-пирамидальную структуру (C_{4v}) с атомом U, находящимся над экваториальной плоскостью атомов F. Хотя примененная мо-

4976/1-54

и.к.
спектр
д; геом.

Л. 1977 N 3

(43)

структ

PF₅; BrF₅; UF₅

(41)

Емелин

дель для вычисления интенсивностей проста, вычисленный спектр, по-видимому, предсказывает правильный порядок величин интенсивностей основных колебаний, первых обертонов и двойных составных полос UF_5 , а также их частот. Проведено сравнение результатов вычислений для нескольких структур UF_5 и наблюдаемых спектров ряда молекул XF_5 , напр. PF_5 , BgF_5 и JF_5 .

Резюме

WF₅ (Li, calc. noem.) 1976.

XVIII-1083
Krohn B. J., Person W. B.,
Overend J.,

J. Chem. Phys., 1976, 65 (3),
969-76

The predicted infrared spectrum and the  structure"

C.A. 1976. 85 n16. 114161p. 10 

UF₅ (2i, rev. conj.) ¹⁹⁷⁶ XVIII-1083
Krohn B. J, Person W. B, Overend
J. Chem. Phys, 1976, 65, n3, 969-976 (acc.)

The predicted infrared spectrum
and the structure of the isolated
UF₅-molecule.

Pu Xue, 1976, 35166

61119.8761
Ch, TC

40892
UF₅ (смерть)

1976
#4-15656

Kunze K.R., Hauge R.H., Hamill D.,
Margrave J.L.
Infrared matrix study of reactions of UF₄
with fluorine.
"J.Chem.Phys.", 1976, 65, N 5, 2026-2027

(англ.)

(см. UF₄, IV)

0750 гмк

706 720

742

ВИНИТИ

60319.4770

Ph, Ch, TC, MGU

96201

UF₅кв. мех.
расста
X

1976

U-11826

Maylotte D.H., Peters R.L.St., Mess-
mer R.P. Theoretical calculations of the
electronic structure and optical transi-
tions of UF₆ and UF₅. "Chem. Phys. Lett",
1976, 38, N 1, 181-184 (англ.)

(рем. UF₆, III)

0581 БИЖ

562 563

572

ВИНИТИ

UF₅

#3-12616

1976

UF₆

и.к. спектры

(1) 18

9 Д330. Колебательные спектры UF_6 и UF_5 в матрицах. Paine Robert T., McDowell Robin S., Asprey Iarned B., Jones Llewellyn H. Vibrational spectroscopy of matrix-isolated UF_6 and UF_5 . «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 7, 3081—3083 (англ.)

Исследованы ИК-спектры и спектры комб. рас. ($1300-180\text{ см}^{-1}$) молекулы UF_6 , изолированной в матрицах из Ar, Xe и CO при 10° K . Дано отнесение полос. Рядом с полосой ν_1 обнаружено несколько более слабых сателлитов, положение интенсивность и ширина которых зависят от матрицы и т-ры. Появление этих полос связывается с понижением симметрии молекулы при взаимодействии с матрицей и с различием типов ориентации молекулы в решетке матрицы. При фотолизе UF_6 УФ-радиацией зарегистрирован ИК-спектр молекулы UF_5 . Исследована зависимость эффективности фотолиза от спектрального состава излучения.

В. М. Шрайбер

фр 1976 №9

117X-525-525

B9

UF₅-

1976

1 Д166. Предсказанный инфракрасный спектр и структура изолированной молекулы UF₅. Krohn Burton J., Person Willis B., Overend John. The predicted infrared spectrum and the structure of the isolated UF₅ molecule. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 3, 969—976 (англ.)

сильн. пост.

И

С использованием значений силовых постоянных молекулы UF₆ и производных дипольного момента по смещениям атома F в молекуле CH₃F вычислены частоты и интенсивности основных полос и частоты первых обертонов и составных тонов ИК-спектра молекулы UF₅. Расчеты выполнены для различных геометрич. конфигураций UF₅. Путем сравнения вычисленных спектров со спектром молекулы UF₅, полученной при фотоллизе UF₆ в матричной изоляции, установлена симметрия C_{4v} для UF₅ как наиболее вероятная. М. Р. Алиев.

Ф. 1947 № 1

UF₅

Compton R.N.

1974

"J. Chem. Phys." 1974,
66(10), 4478-85,

Aē
A(UF₅-F)



(cur. UF₆) III

UF₅

Hildenbrand D. L.

1977

Do; J

Comm. N 12 Bureau
Hildenbrand

"J. Chem. Phys.", 1977,
66 (11), 4788-94.

C. U. Arthur 1/9/76

(see. UF₄) I

UF₅-

оттиски

5786

1978

6 Б155. Силовые постоянные и структура мономеров UF₅. Jones Llewellyn H., Ekberg Scott. Potential constants and structure of the UF₅ monomer. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 6, 2591—2595 (англ.)

Измерены ИК- и КР-спектры продуктов фотолиза (Hg-дуга высокого давления) гексафторида урана в аргоновой (1:400—1000) и неоновой (1:500) матрицах ($T=4,2-24$ К). При изучении КР-спектра матрица напылялась в импульсном режиме. В ИК-спектре Ar-матрицы в области вал. кол. уран—фтор после 15 мин. фотолиза, кроме полосы $\nu_3(F_2)UF_6=619,3$ см⁻¹ наблюдались две новые — 584 и 561 см⁻¹, отнесенные к колебаниям $\nu_7(E)$ и $\nu_2(A_1)UF_5$ в предположении симметрии C_{4v} . При более длительном облучении (<45 мин.) рядом с указанными полосами появлялись менее интенсивные пики, связываемые с различными местами захвата молекулы UF₅. После фотолиза матрицы в течение 12 час. появлялась слабая полоса 646 см⁻¹, отнесенная к $\nu_1(A_1)UF_5$ (в неоне — 649 см⁻¹). Небольшой выход UF₅ при фотолизе объясняется экранированием УФ-излучения поверхн. слоями матрицы, содержащими

Д. Сед. п.
1

Х, № 1978

UF_5 и UF_6 . В неоновой матрице к колебаниям ν_7 и ν_2 были отнесены полосы 592,6 и 572,2 см^{-1} . Полученные результаты (положение и относит. интенсивность полос) и оценки силовых постоянных взаимодействия связей, связей с углом и углов, сделанные авторами на основании данных по молекуле UF_6 , использованы для расчета силового поля и частот колебаний молекулы UF_5 . Предсказываемые частоты колебаний $UF_5(C_{4v})$ равны (в см^{-1}): $\nu_1(A_1)=648$, $\nu_2(A_1)=572$, $\nu_3(A_1)=129$, $\nu_4(B_1)=515$, $\nu_5(B_1)=99$, $\nu_6(B_2)=201$, $\nu_7(F)=593$, $\nu_8(E)=201$, $\nu_9(E)=182$, величина угла $F_{\text{акс}} UF_{\text{рад}}=101^\circ$. Исходя из величины $r(U-F)$ в UF_6 по правилу Баджера оценены $r(U-F)_{\text{акс}}$ и $r(U-F)_{\text{рад}}$ в UF_5 (соотв. 2,00 и 2,02, А).

В. М. Ковба

UF₅

omnuck 5786

1974

87: 191499y Potential constants and structure of the uranium pentafluoride monomer. Jones, Llewellyn H.; Ekberg, Scott (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(6), 2591-5 (Eng). Three IR-active UF stretching modes were obsd. for UF₅ isolated in Ar and Ne matrixes. From the frequencies and their relative intensities the structure and U-F force consts. were estd. It is quite clear that the mol. has C_{4v} symmetry, the axial bond

Li. K. Cherkif
C.A. No. 5

has the same strength as the UF bonds in UF₆, the radial bonds are somewhat weaker, and the axial-radial UF, UF' angle is $\approx 101^\circ$.

C.A., 1977, 87, N29

UF₅

immuc 5494 1977

Mathur B.P. et al.

Rothe E.W.

(Aē)

J. Chem. Phys., 1977,

67, 377 - 81

U F₅

1977

Rothe, E. W.

(A₂)

From Energy Res Abstr. 1977,
2(21), Abstr. No. 52659.

cc. Mo F₆ - III

UF5
2786

Ischenko A.A., Strand T.G., 1978
Dennikov A.V., Spiridonov V.P.,

u.n.
Dopovseba

J. Mol. Structure, 1978, 43,
p. 227

60

UF5 u.n. ●

UF₅

1979

Jones L. H. et al

Do

J. Chem. Phys., 1979, 71,
N11, 4764-65

CU UF₆ ; III

VF₅
2896

Jones L.H., Ekberg S.A., 1979

и.н.
Доповерба

J. Chem. Phys., 1979, 71, p.4765.

318

VF₅ и.н.



UFS
2037

Demidov A.V., Ivanov A.A., 1979
Ivashkevich L.S., Ischenko A.A.,
Spiridonov V.P., Almlöf J.,
Strand T.G.,

и.н.
Допроверка

Chem. Phys. Lett. , 1979,
64 , p. 528.

341

UFS и.н.



UF₅

omitted 79/16

1979

90: 212592c Laser flash photolysis of uranium(VI) fluoride: the 17 μm infrared spectrum of the transient uranium fluoride (UF₅) molecule. Kim, K. C.; Fleming, R.; Seitz, D.; Reisfeld, M. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 62(1), 61-3 (Eng). UF₅ mols. were produced from laser photolysis of very low pressure samples of UF₆ in a long path cell. The partial IR absorption spectrum of the initially formed UF₅ mol. was recorded in the 14- μm region. The extent of internal vibrational excitation of the formed mol. and its lifetime are discussed from anal. of the absorption decay curve and the measured spectral contour.

U. R. Chakrab

⑦ UF₆ (U. R. Chakrab)

□

C.A. 1979, 90, N25

UF₅

Оттиски 8208 1979

11 Д1099. ИК-спектр изолированных молекул UF₅ в области 580—630 см⁻¹. Kim K. C., Fleming R., Seitz D. The infrared absorption spectrum of the isolated UF₅ molecule in the 580—630 cm⁻¹ region. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, № 3, 471—474 (англ.)

В нескольких точках интервала 16—17 мк исследована кинетика образования молекул UF₅ и разрушения UF₆ под действием излучения импульсного КгF-лазера. Фотолиз UF₆ в газовой фазе проводился при давлении меньше чем $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., в качестве источника зондирующего излучения использовался перестраиваемый полупроводн. лазер. По результатам измерений построен спектр поглощения UF₅ в области 580—630 см⁻¹.

Спектр
поглощения

Ф. 1979, 111

Невысокая точность измеренных сечений поглощения ($\pm 50\%$) объясняется трудностью учета поглощения, обусловленного колебательно-возбужденными молекулами UF_6 , образующимися при рекомбинации UF_5 и атомов F. В полученном спектре зарегистрированы две полосы поглощения, положение которых плохо согласуется с литературными данными по ИК-спектру UF_5 в Ne-матрице. Наблюдаемое отношение интенсивностей двух полос поглощения позволяет предположить, что молекула UF_5 в газовой фазе имеет симметрию C_{4v} .

Ю. М. Л.

UF₅

Литература 8208

1979

22 Б213. Инфракрасный спектр поглощения молекулы UF₅ в области 580—630 см⁻¹. Kim K. C., Fleming R., Seitz D. The infrared absorption spectrum of the isolated UF₅ molecule in the 580—630 cm⁻¹ region. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, № 3, 471—474 (англ.)

В спектральной области 16—17 мкм измерен спектр поглощения нестабильной молекулы UF₅, полученной импульсным лазерным фотолизом UF₆ в газовой фазе при низком давлении. На основании полученных данных о контуре полос и интенсивностях сделан предположительный вывод о предпочтительности симметрии C_{4v} для молек. структуры UF₅ по сравнению с D_{3h}.

О. Г. Гаркуша

спектр
поглощения

и

21949, 222

1979

UF_5 (UK chemp)

Kim K.C., Fleming R., Seitz D.,

Chem. Phys. Lett. 1979, 63(3), 471-4.

The infrared absorption spectrum
of the isolated UF_5 in the 58-
630 cm^{-1} region.

C.A. 1979, 91, N8, 65667W

10



UF₅

Никерман М. И
и др.

1979

(Ae⁻)

Докл. АН СССР, 1979,
247 (1), 151-155

(см. ALF₄⁻; I)

1979

UF₅

Электр.
строение

18 Б41. Электронное строение UF₅. Rosen A, Fricke B. The electronic structure of UF₅. 3rd International Conference on the Electronic Structure of the Actinides, Grenoble, Aug. 30—Sept. 1, 1978. «J. phys.» (France), 1979, 40, № 4, colloq. 4, 197 (англ., франц.)
Выполнены нерелятивистские (методом Хартри—Фока—Слейтера) и релятивистские (методом Дирака—Слейтера) расчеты электронного строения молекулы UF₅ (симметрия C_{4v}). Проведено сопоставление полученного расположения одноэлектронных уровней с результатами расчетов X α -методом рассеянных волн (использующим потенциал «маффин—тин»). М. М. Гофман

2. 1979 № 18

UF₅

Электр.
Структур

1979

9 Д173. Электронное строение UF₅. Rosén A., Fricke B. The electronic structure of UF₅. (Abstract). 3rd International Conference on the Electronic Structure of the Actinides, Grenoble, Aug. 30-Sept. 1, 1978. «J. phys.» (France), 1979, 40, № 4, colloq. 4, 197 (англ. и франц.)

Методами Хартри—Фока—Слэтера и Дирака—Слэтера в релятив. и нерелятив. приближениях рассчитаны одноэлектронные энергии и энергии ионизации UF₅. Принята симметрия C_{4v} с атомом U в центре молекулы. Полученные результаты сопоставлены с данными расчетов методом ССП X α рассеянных волн в ячеечном приближении.

Резюме

9.1979, №3

UF₅-

ommuca 7576

1979

factet.

γ, εi
confusion

90: 157354z Electronic structure of uranium pentafluoride. Rosen, Arne; Fricke, Burkhard (Dep. Phys., Chalmers Univ. Technol., Goeteborg, Swed.). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 61(1), 75-8 (Eng). Non-relativistic and relativistic self-consistent Hartree-Fock-Slater and Dirac-Slater models were used to calc. one-electron energy levels and ionization energies for UF₅. The calcns. were done for an assumed structure of C_{4v} symmetry with the U atom at the center of mass of the mol. The spacing and level ordering are compared with calcns. (D. H. Maylotte, et al., 1976) done with the multiple-scattering Xα method. Connections with the multiphoton isotope-sepn. scheme of UF₆ are discussed.

C.A. 1979. 90 N 20

UF₅-

11 Б43. Электронное строение UF₅. Rosen Arne, Fricke Burkhard. Electronic structure of UF₅. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 61, № 1, 75—78 (англ.)

1979

Электр.
Смещение

В рамках нерелятивистского метода Хартри — Фока — Слейтера и релятивистского метода Дирака — Слейтера рассчитано электронное строение молекулы UF₅. Вычисления матричных элементов в обоих расчетах проводили дискретным вариационным методом. Во всех случаях использовались базис численных атомных орбиталей и процедура самосогласования по заряду. Геометрия UF₅ соответствовала симметрии C_{4v} с атомом U в центре масс молекулы. Результаты расчетов сопоставлены с данными расчета UF₅ нерелятивистским X_α-методом рассеянных волн (X_α-РВ). При переходе от расчета методом X_α-РВ к нерелятивистским и релятивистским расчетам методом Хартри — Фока — Слейтера порядок следования МО в UF₅ не меняется, но происходит последовательное уширение зоны валентных МО. При этом в релятивистском случае нижние МО являются более сильно связанными, чем это следует из нерелятивистского расчета. По разностям орбит. энергий проведена оценка энергий первых разрешенных оптич. переходов в UF₅. Значение первого потенциала ионизации 9,7 эв, рассчитанное в приближении переходного состояния, согласуется с эксперим. величиной 11,29 эв.

Величина 75-76

2.1979, 111

И. А. Тополь

UF₅

кв. мех.
расчет.
структур

Ф. 1980. №2

2 Д124. Неэмпирическое изучение электронной структуры и геометрии UF₅ с использованием релятивистских эффективных ~~основных~~ потенциалов. Ab initio studies of the electronic structure and geometry of UF₅ using relativistic effective core potentials. Wadt Willard R., Hay P. Jeffrey. «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, 101, № 18, 5198—5206 (англ.)

Электронная структура низлежащих состояний UF₅ рассчитана неэмпирич. методом ССП с использованием релятивистского эффективного основного потенциала (ЭОП) урана и нерелятивистского ЭОП фтора. Геометрия основного состояния оптимизировалась путем расчетов ограниченным методом Хартри — Фока для открытых оболочек отдельно для симметрии C_{4v} и D_{3h}. В расчетах с учетом спин-орбитального взаимодействия получено, что бипирамидальная структура (D_{3h}) на 1 ккал/моль энергетически выгоднее, чем квадратно-пирамидальная (C_{4v}). На потенц. кривых для структур симметрии C₃ обнаружены барьеры высотой ~5 ккал/моль. Энергии низлежащих f—f-переходов рассчитывались методом улучшенных виртуальных орбиталей. Найдено 6 слабых f—f-переходов с энергиями 2—15·10³ см⁻¹. Приведены

1379

карты распределения орбитальной электронной плотности. Обсуждаются природа связи в UF_5 , характер однократно занятых $f=AO$, влияние спин-орбитального взаимодействия на различные свойства этой молекулы.

О. В. Сизова



1979

UF₅

91: 146248n Ab initio studies of the electronic structure and geometry of uranium pentafluoride using relativistic effective core potentials. Wadt, Willard R.; Hay, P. Jeffrey. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101(18), 5198-206 (Eng). Ab initio calcns. on the low-lying electronic state of UF₅ are presented using a relativistic effective core potential (ECP) for U and a nonrelativistic ECP for F. The ground-state geometry of UF₅ was optimized at the SCF level using a double- ζ quality Gaussian basis set. Without spin-orbit coupling the square pyramidal structure (C_{4v}) was calcd. to be 1 kcal/mol lower than the trigonal bipyramid (D_{3h}), which was subject to a Jahn-Teller distortion. Inclusion of spin-orbit effects reversed the ordering with the D_{3h} structure 1 kcal/mol lower than the C_{4v}. The two geometries are connected by a monotonic C_{2v} path, so that UF₅ will be fluxional. The ramifications of this fluxional behavior are considered. Improved virtual orbital calcns. show that UF₅ has a series of weak low-lying ($2-15 \times 10^3$ cm⁻¹) f-f transitions. The results of the photofragment spectra of UF₆ are discussed in light of these calcns.

ph. mix.
factor,
complex.

C.A. 1079, 918

(7576)

ЭМН-40К 7576

1979

UF₅

6 Д202. Электронное строение UF₅. Rosén Ar-
ne, Fricke Burkhard. Electronic structure of UF₅.
«Chem. Phys. Lett.», 1979, 61, № 1, 75—78 (англ.)

Электр.
строение

Нерелятивистским и релятивистским самосогласован-
ными методами Хартри—Фока—Слэтера (ХФС) и Ди-
рака—Слэтера (ДС) рассчитаны одноэлектронные уров-
ни энергии и энергии ионизации для UF₅. Принята
симметрия C_{4v} с расположением атома U в центре масс
молекулы. Релятив. гамильтониан задавался в виде
 $h = c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V(r)$, где $V(r)$ — оператор потенц. энер-
гии, разбивающийся на кулоновскую и обменную части;
последняя определялась методом Х α с $\alpha = 0,70$. Волн.
ф-ция молекулы определялась вариационным методом и ап-
проксимировалась линейной комбинацией орбиталей сим-
метрии, построенных из численных атомных ф-ций.
Матричные элементы операторов и перекрывания рас-
считывались дискретным вариационным методом. Получен-

Ф.1979.196

ные результаты сопоставлены с данными расчетов методом $X\alpha$ рассеянных волн (РВ) в ячеечном приближении. Обнаружено, что методы $X\alpha$ РВ, ХФС и ДС приводят к одинаковому порядку для большинства уровней. При этом в ХФС и ДС валентная зона шире, чем в $X\alpha$ РВ. Низшие валентные уровни в ДС расположены глубже, чем в ХФС, а для высшего занятого уровня b_2 и валентных справедливо обратное. Варьирование положения U в молекуле при сохранении симметрии и длин связей U—F привело к изменению энергий одноэлектронных уровней на 0,1—0,4 эв. Кратко обсуждена связь полученных результатов с многофотонной схемой разделения изотопов с помощью UF_6 .

В. Л. Лебедев

UF₅
2345

1979
Fuji K., Miyake C., Imoto S.,

M.N.
Dopceva

J. Nucl. Sci. Technol., 1979, 16, p.207.

271

UF₅ M.N.



UF₅⁻

UF₆

(Ae⁻)

COMMUNIC 10053

1980

(93: 156618p Mass spectrometric determination of enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. III. Heat of formation of pentafluorouranate (UF₅⁻) and electron affinity of uranium pentafluoride. Sidorov, L. N.; Skokan, E. V.; Nikitin, M. I.; Sorokin, I. D. (Chem. Dep., Moscow State Univ., 117234 Moscow, USSR). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1980, 35(3-4), 215-24 (Eng). Mass spectrometry was used to study ion-mol. equil. in the satd. vapors of the two-component systems MF-UF₄ (where M is Na or K), contg. the neg. ions F⁻, UF₅⁻ and UF₆⁻. The electron affinities of UF₅ and UF₆ are 3.3 ± 0.16 and 4.89 ± 0.25 eV resp. and the heats of the following reactions are: $F^- + UF_4 \rightarrow UF_5^-$, 98.0 ± 0.3 kcal mol⁻¹; $AlF_3 + UF_5^- \rightarrow AlF_4^- + UF_4$, 22.3 ± 0.3 kcal mol⁻¹; and $UF_6 + UF_5^- \rightarrow UF_4 + UF_6^-$, -3.4 ± 0.2 kcal mol⁻¹, resp. These data and literature values are used to calc. the heat of formation of the UF₅⁻ ion and the heats of dissocn. of the alkali metal fluorouranates into neutral and charged particles.

(+1) → UF₅⁻
(ΔH_f)

C.A. 1980, 93, N16

⊗ (+2)

~~NaUF_n~~ NaUF_n } ΔH_f gaseous
KUF_n

WF_5^-

1980

Sidorov L. N., et al

(AlF_5^-)

Adv. Mass Spectrom. Vol. 8A.
Proc. 8th Int. Conf., Oslo,
1979, London, 1980, 462-67.

● (see AlF_4^-) I

UF5

ommueu 9264 | 1980

Kim K.C., et al.

(check
nonious.)
Di

J. Mol. Struct., 1980

60, 205 - 213

UF₅

(Osmunda 11089)

1980.

Kim K.C., et al.

отрагов.

нрп пороуе

UF₆

J. Chem. Phys., 1980,
73 (11), 5605-10.

Laser photolysis ● of UF₆ ...

1980

UF₅-

92: 206430y Spectra and modelling of laser-induced emission from multiple-photon ($\lambda = 248,4$ nm) irradiation of uranium hexafluoride. Rice, W. W.; Wampler, F. B.; Oldenberg, R. C.; Lewis, W. B.; Tice, J. J.; Pack, R. T. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA), *J. Chem. Phys.* 1980, 72(5), 2948-58 (Eng). The laser-induced emission from KrF-laser irradiation of gaseous, room temp. UF₆ was studied as a function of time, wavelength, pressure, and laser fluence. Spectra (200-900 nm) are presented at several sampling times. One group of 17 emission peaks (650-900 nm) is assigned to the $31^6 \rightarrow 11^7$ transition in UF₆. A possible kinetic mechanism is presented that is qualitatively consistent with the time-resolved emission data over the exptl. pressures and laser fluences investigated.

(over)

CA 1980 92 N24

U F₅

1980

Sidorov L. N., et al.

(A⁻)

Atto. Mass. Spectrum.
1980, 84, 462-7.



coll. Al F₄⁻ ~~1~~ 1

UF⁺

Do

1981

13 Б964. Термохимия ионов галогенидов урана. Реакции U⁺ с CH₃F, SiF₄, CH₃Cl и CCl₄. Armen-trout P. B., Beauchamp J. L. Thermochemistry of uranium halide ions. Reactions of U⁺ with CH₃F, SiF₄, CH₃Cl, and CCl₄. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, № 26, 4103—4105 (англ.)

Образование ионных продуктов в р-циях ионов U⁺ с молекулами CH₃F, SiF₄, CH₃Cl и CCl₄ при столкновении ионного пучка с газовой мишенью анализировалось с помощью квадрупольного масс-филтра. Ионы U⁺ генерировались в источнике с поверхн. ионизацией из продуктов диссоциации UF₄. Р-ции с метил-галогенидами, приводящие к образованию UX⁺, экзотермичны как для X=F так и для X=Cl. Реакции с тетрагалогенидами приводят к образованию как UX⁺ так и UX₂⁺, причем для CCl₄ указанные процессы экзотермичны, а для SiF₄ — эндотермичны. Из данных для р-ции SiF₄ получены оценки $D^0(U^+ - F) = 113 \pm 12$ ккал/моль и $\Delta H_f^0(UF^+) = 177 \pm 13$ ккал/моль. А. И. Маергойз

Х. 1982, 19, N13.



Karve R. S., et al.

и.к. спектр; $\nu_{i(UF_5)}$

разложение
 UF_6 в смеси

Chem. Phys. Lett.,
1981, 78 (2), 273-76.

$UF_6 + SF_6$
при лазерном
возбуждении.

Sensitized multiphoton
dissociation
 UF_6 in $SF_6 + UF_6$ mix...

UF₅

Lomnick 11793 1981

95: 159142f The absorption spectrum of laser-produced uranium pentafluoride molecules in the 350-700 nm region. Kim, K. C.; Laguna, G. A. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1981, 82(2), 292-5 (Eng). UF₅ was generated by laser photolysis of UF₆ in an absorption cell, and the low-resoln. absorption features in the 350-700 nm region of the UF₅ photodissociation products were characterized.

M. Cherkov

P, A. 1981, 95, N18.

1981

2 Б241. Спектр поглощения в области 350—700 нм молекул UF_5 , полученных при лазерном фотолизе. Kim K.-C., Laguna G. A. The absorption spectrum of laser-produced UF_5 molecules in the 350—700 nm region. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 82, № 2, 292—295 (англ.)

Измерен спектр поглощения низкого разрешения в области 350—700 нм молекул UF_5 (I), полученных при флеш-фотолизе молекул UF_6 (II) в фотолитич. ячейке с помощью лазера KrF с $\lambda=248$ нм. В отсутствие хорошего разрешения частоты «чистых» электронных переходов не могут быть локализованы из наблюдаемых широких полос вибронных переходов. Полосы переноса заряда для I сильно перекрыты полосами переноса заряда II, лежащими ~ 400 нм. Серия неразрешенных полос в области 400—700 нм соответствует низколежащим $f-f$ -переходам урана в I. При добавлении O_2 к II наблюдается падение интенсивности полос поглощения I.

И. А. Гарбузова

И. А. Гарбузова

спектр
полюзации

г. 1982, 1945, №2.

UF₅

ОТТИКА 11793

1981

1 Д604. Спектр поглощения образованных с помощью лазерного излучения молекул UF₅ в области 350—700 нм. The absorption spectrum of laser-produced UF₅ molecules in the 350—700 nm region. Kim K. C., Laguna G. A. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 82, № 2, 292—295 (англ.)

Методом импульсного фотовозбуждения исследованы спектры поглощения (в области 350—700 нм) газообразного UF₅, образующегося в процессе фотодиссоциации UF₆ в смеси с N₂ под действием лазерного облучения при $\lambda=248$ нм. Показано, что при $\lambda_{\max}=400$ нм величина сечения поглощения UF₅ составляет $\approx 1 \cdot 10^{-18}$ см², что примерно на два порядка превышает величину сечения поглощения UF₆ на данной длине волны. Изучено тушение возбужденного UF₅ добавками O₂. Установлено, что реакционно-способные молекулы UF₅ участвуют в процессе индуцированной лазерным излучением полимеризации.

Т. А. Ш.

Спектр
поглощения.

р. 1982, 18, №1.

UF₅

1981

96: 112788b Laser-induced emission spectrum of uranium pentafluoride. Rice, W. W.; Wampler, F. B.; Oldenborg, R. C.; Lewis, W. B.; Tiee, J. J.; Pack, R. T. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Proc. Int. Conf. Lasers* 1980 (Pub. 1981), 727-30 (Eng). The laser-induced emission from KrF-laser irradiation of gaseous, room temp. UF₆ was studied as a function of time, wavelength, pressure, and laser fluence. One group of 17 UF₆ emission peaks was identified.

Спектр

лазера.

испуск.

С. А. 1982, 96, N 14.

UF₅

1982

6 Л249. Детектирование радикалов UF₅, образующихся при фотодиссоциации молекул UF₆ под действием излучения 266 нм, путем лазерной многофотонной ионизации с использованием однократного лазерного импульса. «Single shot» laser multiphoton ionization detection of UF₅ following the 266 nm photodissociation of UF₆. Chou J. S., Sumida D., Stuke M., Wittig C. «Laser Chem.», 1982, 1, № 1, 1—7 (англ.)

Продemonстрирована возможность детектирования радикалов UF₅, образующихся при фотодиссоциации молекул ~~UF₆~~ под действием излучения 266 нм, на основе метода масс-спектрометрии с лазерной многофотонной ионизацией (МФИ) с использованием однократного лазерного импульса. Во времяпролетном масс-спектре МФИ радикалов UF₅ при $\lambda=450$ нм и $E=3$ мДж присутствуют ионы U⁺, UF⁺ и UF₂⁺. При таких условиях

ср. 1984, 18, № 6

ионизуется только 0,1% радикалов UF_5 . Предложены пути дальнейшего увеличения чувствительности метода. Отмечено, что благодаря таким достоинствам метода, как высокие чувствительность и селективность, он может эффективно использоваться для детектирования продуктов фотолиза в экспериментах по изотопич. селективной диссоциации молекул UF_6 . В. А. Елохин

Коммюнике с УФС

1982

/ 98: 62304) A force field study of some uranyl pentafluoride complexes. Mohan, S.; Kumar, K. G. Ravi (Div. Appl. Sci., Perarignar Anna Univ. Technol., Madras, 600 044 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1982, 20(8), 662-4 (Eng). A normal coordinate anal. of some uranyl pentafluoride complexes was carried out following Wilson's F-G matrix method, on the basis of D_{5h} point group using a general quadratic potential function and a set of potential consts. The compliance consts. and the vibrational mean amplitudes are also presented. The values of these mol. consts. evaluated by the kinetic const. method are in the expected range, and a systematic set of these consts. is presented for the 1st time.

Chem. NCM.

C. A. 1983, 98, N8.

UF₅

1982

Pyaterko A.T., Guesarov
A.T., et al.

He

Zh. Fiz. Khim. 1982,
56 (8), 1906-1909.

(cer. UF₆; III)

УФ-5

1982

2 Д599. Лазерная многофотонная ионизация молекул и ее применение. Laser multiphoton ionization of molecules and application. Stuke M. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1982, 86, № 9, 837—841 (англ.)

Кратко описано применение метода лазерной многофотонной ионизации (ЛМИ) молекул для регистрации радикалов UF_5 в процессах лазерного разделения изотопов и формирования ионных пучков органич. молекул (на примере индолина). Более подробно описаны исследования ЛМИ MoF_6 и WF_6 в газовой фазе сфокусированным излучением ArF -лазера (193 нм). Зарегистрировано появление одно- и двухзарядных ионов металлов, причем для WF_6 линия иона W^{2+} была доминирующей в спектре при интенсивностях лазерного излучения несколько гигаватт на квадратный сантиметр. Сделан вывод о возможности разработки на основе ЛМИ чистого источника ионов вольфрама. Библ. 33. С. Литке

лазерная
многофотон-
ионизация

(+2)

рр. 1983, 18, ~ 2

UF₅

1984

Pyatenko A.T., Gusa-
rov A.B., et al.

He;

Zh. Fiz. Krim. 1984,
58 (5), 1280.

(see UF₆⁻; III)

UF5

[Om. 21 633]

1985

Dore P., Schisano M.²
et al.,

cremp,
degn me -
pome -
notuaguel

Chem. Phys. Lett.,
1985, 116, N 6, 521 -

524.

UF₅ (sH)

1987

108: 83170c Heat of formation of gaseous uranium pentafluoride
Bondarenko, A. A.; Korobov, M. V.; Sidorov, L. N.; Karasev, N. M.
(Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1987, 61, 2593-8 (Russ). High-temp. mass spectroscopy was used to determine the equilibrium $UF_4(s) + UF_6(g) \rightleftharpoons 2UF_5(g)$. The heat of reaction ΔH_r° is -1907.6 ± 5.1 kJ/mol. The derived heat of formation of UF_5 is -1907.6 ± 5.1 kJ/mol. The bond energy (UF_4-F) is 380.8 ± 9.0 kJ/mol.

UF₄-F (D₀)

① ~~17~~ UF₄-F (D₀) *Zh. Fiz. Khim.*,
1987, 2593-8

C.A. 1988, 108, N10.

UF₅

1989

110: 221693a Micro-Raman spectroscopy of selected solid uranium oxide fluoride ($U_xO_yF_z$) compounds. Armstrong, D. P.; Jarabek, R. J.; Fletcher, W. H. (Oak Ridge Gaseous Diffus. Plant, Oak Ridge, TN 37831-7271 USA). *Appl. Spectrosc.* 1989, 43(3), 461-8 (Eng). Micro-Raman spectroscopy to examine the spectra of solid samples of α -UF₅, β -UF₅, UF₆, 3 types of UO₂F₂, the powder residue from a static UF₆ release, and γ -UO₃. The spectra are presented and compared to previous literature values, with new features indicated where appropriate. With the implied constraint of proper sample handling, micro-Raman spectroscopy is a useful technique for the ready identification of U fluorides, oxyfluorides, and oxides.

Kp;

(CKP)

② ☒

UF₆, UO₂F₂ (Kp) (CKP)

c.A. 1989, 110, N 24

UF_5^-

1989

(2.)

Kuznetsov S. V.,
Korobov M. V. et al.
Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Process. 1989.

91, N 3, C. 283-293.

(Cell. VF_5^- ; III)

UF5

1994

Hunt Rodney D., Thompson Craig,
et al.,

u.n.

Inorg. Chem., 1994, 33, 42,
p. 388-391.

(all. UF₄; III)

UF₅

1997

126: 321325a Structure and Bond Nature of the UF₅ Monomer. Onoe, J.; Nakamatsu, H.; Mukoyama, T.; Sekine, R.; Adachi, H.; Takeuchi, K. (Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako, Japan 351-01). *Inorg. Chem.* 1997, 36(9), 1934-1938 (Eng), American Chemical Society. The structure and bond nature of the ground state of the UF₅ monomer have been investigated by means of relativistic and nonrelativistic discrete-variational (DV) X α MO methods. The non-relativistic calcn. provides less than half of the U-F bond overlap population obtained by the relativistic calcn. for the monomer with the C_{4v} geometry which was detd. exptl. Comparison of the U-F bond overlap population and valence level structures between the C_{4v} and D_{3h} geometries indicates that the stability of the D_{3h} monomer is almost equal to that of the C_{4v} one. Furthermore, it is confirmed that an intermediate structure (C_{2v}) between the two geometries shows similar values of effective charge, orbital, and bond overlap populations. This suggests that the energy barrier between the D_{3h} and C_{4v} geometries is very small and the geometry of the UF₅ monomer is fluxional between the C_{4v} and D_{3h} symmetries. This is consistent with the previous results reported for calcns. using the Hartree-Fock method with relativistic effective core potentials [Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5198]. The flexibility of the UF₅ structure originates from the fact that the U 5f AOs, which play a major role in the U-F bonding interactions, spread with wide angular distributions of the electrons in hybridization with the U 6d AO.

структура
и энергии
связи, мео.
расчет

C.A. 1997,
126, N 24