

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Путков Андрей Евгеньевич**

**Электронное строение и структура рентгеновских  
фотоэлектронных спектров диоксидов актиноидов  $AnO_2$   
(An = Th, Pa, Cm – Lr)**

1.4.13 – Радиохимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

Тетерин Юрий Александрович

Москва – 2023

## Содержание

Список используемых сокращений	5
Введение	7
Глава 1. Обзор литературы	16
1.1. Оксиды актиноидов	16
1.2. Матрицы для захоронения ВАО	17
1.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений актиноидов	19
1.4. Основные механизмы возникновения сложной структуры в спектрах РФЭС соединений актиноидов и связь ее параметров с их физико-химическими свойствами	21
1.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES, EXAFS) и ее значение в исследовании соединений актиноидов	29
1.6. Релятивистский метод дискретного варьирования расчета электронного строения вещества	33
1.7. Выводы из обзора литературы	42
Глава 2. Экспериментальная и расчетная часть	43
2.1. Получение кристаллической пленки ThO <sub>2</sub>	43
2.2. Регистрация и калибровка спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO <sub>2</sub>	44
2.3. Обработка спектров РФЭС AnO <sub>2</sub> (An = Th, Cm, Bk)	45
2.4. Регистрация спектров РСП и обработка EXAFS-спектров кристаллической пленки ThO <sub>2</sub> и муратаитовой керамики с торием	45
2.5. Расчет электронного строения AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cm – Lr) методом РДВ	48
Глава 3. Структура спектров РФЭС и РСП кристаллической пленки ThO <sub>2</sub> и строение ближайшего окружения ионов тория в муратаитовой керамике	52
3.1. Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO <sub>2</sub>	52
3.1.1. Структура спектра РФЭС валентных электронов кристаллической пленки ThO <sub>2</sub>	53

3.1.2. Структура спектров РФЭС остовных электронов кристаллической пленки ThO <sub>2</sub>	55
3.2. Спектры РСП кристаллической пленки ThO <sub>2</sub> и муратаитовой керамики с торием	59
3.2.1. EXAFS-спектр и радиальная структурная функция ионов тория в кристаллической пленке ThO <sub>2</sub>	60
3.2.2. Строение ближайшего окружения ионов тория в муратаитовой керамике	61
Глава 4. Электронное строение диоксидов CmO <sub>2</sub> и BkO <sub>2</sub> , результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС и особенности характера химической связи	65
4.1. Электронное строение Cm(Bk)O <sub>2</sub>	65
4.2. Электронные конфигурации и эффективные заряды ионов Cm(Bk) в Cm(Bk)O <sub>2</sub>	69
4.3. Схемы МО и спектры РФЭС валентных электронов Cm(Bk)O <sub>2</sub>	69
4.4. Участие Cm(Bk) 5f-электронов в химической связи в Cm(Bk)O <sub>2</sub>	75
4.5. Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в Cm(Bk)O <sub>2</sub>	77
Глава 5. Электронное строение и моделирование спектров РФЭС валентных электронов PaO <sub>2</sub> , CfO <sub>2</sub> – LrO <sub>2</sub> в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ	80
5.1. Электронное строение AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)	80
5.2. Электронная конфигурации и эффективные заряды ионов An в AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)	82
5.3. Схемы МО и гистограммы спектров РФЭС валентных электронов AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)	83
5.4. Участие An 5f-электронов в химической связи в AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)	88
5.5. Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)	89
5.6. Энергии связи An 4f-электронов в AnO <sub>2</sub> (An = Pa, Es – Lr)	90

Глава 6. Общие закономерности и особенности формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )	93
6.1. Энергии электронов валентных АО атомов $An$ ( $An = Th - Lr$ ) и кислорода в основном состоянии	93
6.2. Особенности электронного строения $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )	95
6.3. Эффективные заряды ионов $An$ в $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )	99
6.4. Спектры РФЭС валентных и остовных электронов $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )	100
6.5. Вклад электронов ВМО и ВВМО в химическую связь в $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )	104
Основные результаты и выводы	108
Список литературы	109
Благодарность	123

## Список используемых сокращений

An – актиноиды

$e$  – элементарный электрический заряд

$E_b$  – энергия связи электронов

$\Delta E_b$  – химический сдвиг

$\Delta E_{ms}$  – мультиплетное расщепление

$\Delta E_{sat}$  – энергия сателлита относительно основной линии

$\Delta E_{sl}$  – спин-орбитальное расщепление

FT – Фурье-трансформанта

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (далекая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

I – интенсивность

HERFD – high energy resolution fluorescence detected

$r$  – расстояние от атома поглотителя до рассматриваемой координационной сферы

S – сателлит

XANES – X-ray absorption near edge structure (ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

$\sigma$  – сечение фотоэффекта

$\sigma^2$  – фактор Дебая-Уоллера

АО – атомная орбиталь

ВАО – высокорadioактивные отходы

ВМО – внутренняя валентная молекулярная орбиталь

ВЗМО – верхняя заполненная молекулярная орбиталь

ВМО – внешняя валентная молекулярная орбиталь

$\Gamma$  – ширина линии спектра РФЭС на ее полувысоте

ДВ – метод дискретного варьирования

ДОРЭ – дифракция обратно рассеянных электронов

МО – молекулярная орбиталь

НДВ – нерелятивистский метод дискретного варьирования

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

РАО – радиоактивные отходы

РДВ – релятивистский метод дискретного варьирования

РСП – рентгеновская спектроскопия поглощения

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

## Введение

Результаты исследования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи диоксидов актиноидов необходимы для развития ядерно-химических технологий, так как сведения о свойствах оксидов актиноидов используются на всех этапах получения атомной энергии – от поиска и разработки урановых месторождений до трансмутации элементов в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) и захоронения радиоактивных отходов (РАО). Оксиды актиноидов также используются в качестве радиоизотопных источников энергии и мишеней при синтезе сверхтяжелых элементов.

Благодаря научно-техническому прогрессу в настоящее время созданы дорогостоящие прецизионные рентгеновские спектрометры и источники рентгеновского излучения, включая синхротроны. Традиционной информацией при использовании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при изучении вещества являются энергии связи электронов основных уровней и интенсивности их линий. В случае соединений переходных элементов (в частности, 3d-, 4f-, 5f-элементов) трудно получить корректную информацию об энергиях связи основных электронов и интенсивностях их линий. Это связано с тем, что спектры РФЭС электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~1250 эВ, обычно используемом для исследования электронного строения, содержат сложную структуру. Особенно это относится к низкоэнергетическому диапазону энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ. Поэтому этот диапазон ограниченно используется при исследовании вещества методом РФЭС. Однако, характеристики сложной структуры спектров РФЭС валентных и основных электронов коррелируют с различными физико-химическими свойствами (строением ближайшего окружения, длиной связи, степенью окисления ионов, числом неспаренных электронов, характером химической связи и др.) рассматриваемых веществ. Поэтому установление корреляции характеристик сложной структуры спектров РФЭС со свойствами

соединений актуально. Использование характеристик сложной структуры спектров значительно расширяет границы и возможности применения метода РФЭС как физико-химического метода исследования. В настоящей работе основное внимание уделено расшифровке сложной структуры спектров РФЭС электронов низкоэнергетической области (в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ) и установлению корреляции параметров сложной структуры с различными физико-химическими свойствами диоксидов актиноидов.

Для расшифровки структуры спектров РФЭС валентных электронов диоксидов актиноидов необходимы сведения о механизмах возникновения сложной структуры спектров основных электронов и результаты расчета электронного строения в релятивистском приближении. Поскольку в отличие от внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) образование внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) в диоксидах актиноидов носит локальный характер, в настоящей работе расчеты электронного строения выполнены в кластерном приближении релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ), предложенным D.E. Ellis et al. [1]. С целью упрощения использования метода РДВ при расчетах в настоящей работе требовалось создать «оконную» версию («RDVwin1.0» [2\*]) компьютерной программы для расчета молекул и кластеров методом РДВ.

Согласие экспериментальных и теоретических спектров РФЭС, полученных ранее на основе расчета электронного строения методом РДВ диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [3–7], позволяет предположить, что рассчитанные спектры РФЭС валентных электронов диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) будут соответствовать экспериментальным спектрам. Это дает возможность с учетом характеристик известных спектров РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ) [3–8] установить общие закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС и особенностей характера химической связи в ряду диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).



Настоящая работа выполнялась в рамках **научного направления**, которое занимается анализом фундаментальных закономерностей формирования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи соединений актиноидов на основе результатов расшифровки сложной структуры рентгеновских спектров и релятивистских расчетов.

**Цель настоящей работы** состояла в установлении общих закономерностей формирования электронного строения и сложной структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных электронов диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) с учетом литературных данных для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получить прецизионные экспериментальные спектры РФЭС в диапазоне энергий от 0 до  $\sim 1320$  эВ кристаллической пленки  $ThO_2$  с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) толщиной  $\sim 250$  нм и спектры EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) L<sub>III</sub>-края поглощения Th образцов кристаллической пленки  $ThO_2$  и муратаитовой керамики с торием  $(Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Zr, Th)O_x$ .

2. Создать «оконную» версию («RDVwin1.0») компьютерной программы для проведения расчетов методом РДВ электронного строения и структуры спектров РФЭС валентных электронов диоксидов актиноидов.

3. Используя результаты расчета методом РДВ, построить количественные схемы валентных молекулярных орбиталей (МО), а также рассчитать и построить гистограммы спектров РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) с учетом сечений фотоэффекта.

4. Провести сравнение структуры рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до  $\sim 50$  эВ диоксидов  $Cm(Bk)O_2$ .

5. В релятивистском приближении методом РДВ рассчитать эффективные заряды ионов An на основе величин состава MO и значения величин заселенностей перекрытия связей по Малликену для различных MO в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cm – Lr).

6. Провести анализ общих закономерностей формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов актиноидов в ряду AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr).

**Объектами исследования** в работе служили: диоксиды актиноидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, Pa, Cm – Lr); спектры РФЭС валентных электронов Cm(Bk)O<sub>2</sub>, известные из литературы [8]; кристаллическая пленка ThO<sub>2</sub> и муратаитовая керамика с торием.

#### **Научная новизна и значение полученных результатов**

Впервые релятивистским методом дискретного варьирования проведены расчеты электронного строения AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cm – Lr) и рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов этих диоксидов. Проанализированы общие закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и особенностей химической связи в ряду диоксидов актиноидов AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr) с учетом ранее известных экспериментальных и рассчитанных методом РДВ спектров диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, U – Am).

Были получены следующие оригинальные результаты:

1. На основе результатов EXAFS-спектроскопии подтверждено, что ионы тория в муратаитовой керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами, что важно для захоронения РАО.

2. На основе результатов расчетов (РДВ) построены схемы MO для диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cm – Lr), которые необходимы для понимания электронного строения и природы химической связи.

3. Найдено, что сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ диоксидов  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  обусловлена главным образом образованием МО. Это является одним из экспериментальных доказательств образования ВМО в  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ .

4. Впервые с учетом сечений фотоэффекта рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ) и построены их гистограммы, которые необходимы для понимания сложной структуры экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов этих диоксидов.

5. В релятивистском приближении (РДВ) установлено, что в ряду  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ) An бр- и O 2s-орбитали не являются атомными, а эффективно (наблюдается в эксперименте) участвуют в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей, что характеризует особенность природы химической связи в этих диоксидах.

6. Впервые в релятивистском приближении (РДВ) на основе величин состава МО рассчитаны эффективные заряды ионов An в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ), значения которых меньше +4, принимаемого в ионном приближении, что свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь.

7. На основании рассчитанных (РДВ) величин заселенностей перекрывания связей по Малликену для различных МО в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ) найдено, что электроны ВМО ослабляют связь на ~30%, обусловленную электронами ВМО.

### **Практическая значимость работы**

1. Создана «оконная» версия («RDVwin1.0» [2\*]) компьютерной программы, позволяющей проводить расчеты электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, релятивистским методом дискретного варьирования.

2. Результаты расчетов электронного строения методом РДВ и схемы МО диоксидов актиноидов необходимы для понимания характера химической связи и для расшифровки сложной структуры рентгеновских

(фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ).

3. Расшифровка сложной структуры спектров РФЭС валентных и остовных электронов диоксидов актиноидов расширяет возможности применения метода РФЭС при изучении свойств соединений актиноидов (степени окисления ионов, строения их ближайшего окружения, характера химической связи и др.).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Сложная структура спектра РФЭС валентных электронов кристаллической пленки  $ThO_2$  связана главным образом с образованием МО. Ионы Th в муратаитовой керамике находятся в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода.

2. В  $Cm(Bk)O_2$  в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование ВМО и ВВМО.  $Cm(Bk)$  5f- и 6p-электроны непосредственно участвуют в химической связи в  $Cm(Bk)O_2$ . Сложная структура в экспериментальных спектрах РФЭС в  $Cm(Bk)O_2$  в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ связана с образованием ВМО, а в диапазоне энергий связи от ~15 эВ до ~50 эВ – ВВМО.

3. В  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование ВМО и ВВМО.  $An$  5f- и 6p-электроны непосредственно участвуют в химической связи в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ). В экспериментальных спектрах РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) должна наблюдаться сложная структура, связанная с образованием ВМО и ВВМО.

4. В ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ )  $An$  5f и O 2p АО преимущественно участвуют в образовании ВМО,  $An$  6p АО и O 2s – в образовании ВВМО, а  $An$  6d, 7s, 7p АО – в образовании как ВМО, так и ВВМО. В диоксидах  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) наблюдается высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь, значения эффективного заряда ионов  $An$  меньше +4. Электроны ВВМО в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

## **Методология и методы исследований**

Проанализированы закономерности формирования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи диоксидов актиноидов в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) на основе результатов расшифровки сложной структуры спектров РФЭС для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ) и расчетов методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0». Строение ближайшего окружения ионов тория, иммобилизованных в муратаитовой керамике, и ионов тория в кристаллической пленке  $ThO_2$  определено из EXAFS-спектров.

## **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Мерой достоверности результатов расчетов электронного строения диоксидов актиноидов методом РДВ является степень их согласия с экспериментальными данными. В частности, удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ), наблюдаемое в настоящей работе и другими авторами [3–7], подтверждает достоверность результатов, полученных методом РДВ.

Так, в настоящей работе для получения спектров РФЭС диоксид  $ThO_2$  был специально приготовлен в виде кристаллической пленки и охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), EXAFS. Также установлено удовлетворительное согласие между теоретическим и экспериментальным спектрами РФЭС. Из EXAFS-спектра кристаллической пленки  $ThO_2$  найдено, что ион тория имеет строение ближайшего окружения и длины связей, согласующиеся с данными РФА.

Достоверность экспериментальных результатов исследования обеспечена использованием современного апробированного оборудования и методик для получения экспериментальных результатов, а также программ их обработки.

**Личный вклад автора** заключается в создании «оконной» версии («RDVwin1.0») программы для расчета электронного строения молекул и кластеров релятивистским методом дискретного варьирования; критическом обзоре литературных данных; участии в проведении экспериментальных работ по получению спектров РСП (рентгеновской спектроскопии поглощения) и РФЭС, расшифровке сложной структуры EXAFS-спектров и спектров РФЭС изученных образцов; участии в расчетах и анализе результатов расчетов электронного строения  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) с использованием программы «RDVwin1.0»; участии в обобщении и систематизации результатов, а также подготовке основных публикаций по выполненной работе.

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались и докладывались на следующих конференциях: Всероссийская школа молодых ученых «КоМУ-2020» (Ижевск, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, 2021); XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «КоМУ-2021» (Ижевск, 2021); 45<sup>th</sup> Scientific basis for nuclear waste management symposium (Virtual Conference, 2021); 64-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2021); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022» (Москва, 2022); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022).

**Публикации.** Основные результаты диссертации отражены в 19 научных работах, в том числе в 6 статьях, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, которые индексируются международными базами данных (RSCI, Web of Science и Scopus), в 1 свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также в 12 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной и расчетной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3 – 6), выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 123 страницах, содержит 26 рисунков и 20 таблиц, в списке цитируемой литературы 120 наименований.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Оксиды актиноидов

Оксиды актиноидов играют важную роль при обращении с исходным и облученным ядерным топливом, а также при захоронении высокоактивных отходов (ВАО). Диоксиды урана и плутония в настоящее время используются в качестве топлива для ядерных реакторов. Диоксид тория может быть использован для получения смешанного ядерного топлива, а также для наработки делящегося изотопа  $^{233}\text{U}$ . Кроме того, оксиды актиноидов (в частности, оксиды плутония, кюрия и др.) используются в качестве мишени при синтезе сверхтяжелых элементов [9,10]. Оксиды часто исследуются первыми, что связано с легкостью их получения и тем, что они часто являются промежуточными соединениями при получении других соединений актиноидов.

Следует отметить, что физико-химические свойства соединений главным образом определяются их электронным строением. В работах [11–13] на основании результатов релятивистских расчетов было изучено электронное строение диоксидов актиноидов только в диапазоне энергий связи от 0 до  $\sim 10$  эВ. Расчеты диоксидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) [3–7] методом РДВ позволили расшифровать сложную структуру спектров РФЭС этих соединений в диапазоне энергий связи электронов от 0 до  $\sim 50$  эВ и построить схемы МО этих соединений. Найдено, что в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) сложная структура в спектрах РФЭС в диапазонах энергий связи электронов от 0 до  $\sim 15$  эВ и от  $\sim 15$  до  $\sim 50$  эВ обусловлена главным образом образованием ВМО и ВВМО соответственно. При этом наблюдается эффективное участие  $\text{An } 5f$ - и  $6d$ -электронов в химической связи. Поэтому исследование электронного строения диоксидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Cm} - \text{Lr}$ ) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до  $\sim 50$  эВ и его связи с физико-химическими свойствами этих веществ, представляет собой фундаментальную научную задачу. Кроме того, особый интерес представляет анализ общих фундаментальных закономерностей формирования



электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи в ряду диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

В литературе имеются данные о получении диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th - Cf$ ) (см. Главу 2). Диоксиды актиноидов  $AnO_2$  имеют кристаллическую решетку типа флюорита  $CaF_2$  ( $An = Th - Cf$ ). Ближайшее окружение ионов  $An$  в  $AnO_2$  отражает кластер  $AnO_8$  ( $An = Th - Cf$ ) группы симметрии  $D_{4h}$ , представляющий собой куб, в центре которого находится ион актиноида, а вершины образуют восемь ионов кислорода (см. рис. 1.1 б на примере  $UO_2$ ).

## 1.2. Матрицы для захоронения ВАО

Одной из важнейших проблем ядерной энергетики является разработка способов обращения с высокорadioактивными отходами (ВАО), которые представляют долговременную опасность из-за больших периодов полураспада и высокой токсичности актиноидов. В настоящее время основной технологией захоронения ВАО является иммобилизация в стекломатрицы [14]. Стекла являются метастабильными образованиями и со временем будут кристаллизоваться, что может увеличить выщелачивание радионуклидов. В настоящее время ведется поиск кристаллических матриц для надежного удержания долгоживущих радионуклидов.

В природе найдены собственные минералы урана и тория, а также минералы, содержащие эти элементы в качестве изоморфных примесей возрастом до 1 млрд лет, демонстрирующие высокую степень удерживания урана и тория, а также продуктов их распада. К таким минералам относятся цирконолит ( $CaZrTi_2O_7$ ), пироклор/бетафит [ $(Ca, U)(Ti, Nb, Ta)_2O_{7-x}$ ], перовскит ( $CaTiO_3$ ), циркон ( $ZrSiO_4$ ), браннерит/торутит [ $(U, Th)Ti_2O_6$ ] и др. [15–18]. В настоящее время изучено большое количество пригодных для иммобилизации актиноидов матриц на титанатной, цирконатной, титанатно-цирконатной, алюминатной, ферритной и др. основе [15]. Основными требованиями к матрицам для иммобилизации РАО является устойчивость по отношению к выщелачиванию радионуклидов подземными водами при больших дозах облучения, механическая прочность, совместимость с

вмещающей породой хранилища и др. Для иммобилизации актиноидов особенный интерес проявляется к керамике на основе муратаита, точнее на основе фаз полисоматической серии пирохлор-муратаит. Их структура включает ячейки типа флюорита [15] и образована чередующимися пирохлоровыми и муратаитовыми блоками, имеющими зональное строение зерен с концентрированием радионуклидов в центральной части зерен. Поэтому при использовании керамики на основе муратаита наблюдается чрезвычайно низкая скорость выщелачивания радионуклидов подземными водами даже при повышенных температурах [15]. Для такой керамики характерно конгруэнтное плавление, что позволяет синтезировать ее кристаллизацией из расплава [15].

Определение степени окисления актиноидов в матрице имеет важное значение для прогноза надежности иммобилизации, поскольку с ней коррелирует скорость выщелачивания актиноидов. Известно, что актиноиды в высших степенях окисления выщелачиваются с более высокой скоростью по сравнению с An (IV) [19]. Высокая потенциальная эффективность иммобилизации актиноидов в титанатно-цирконатной керамике на основе муратаита по отношению к выщелачиванию подземными водами может быть обусловлена тем, что оксиды четырехвалентных актиноидов An(IV), выщелачивание которых затруднительно, также имеют кристаллическую решетку типа флюорита, и происходит изоморфное замещение элементов в матрице на актиноид и иммобилизация актиноидов таким образом.

В литературе имеются сведения об установлении степеней окисления тория и урана, иммобилизованных в титанатно-цирконатной керамике на основе муратаита. Из результатов анализа спектров РФЭС найдено, что в приповерхностном слое уран примерно в равных количествах присутствует в степенях окисления U(IV) и U(V) [19], в то время как из результатов анализа спектров РСП для всего объема керамики доминирующим является состояние U(IV) [20]. На основании результатов спектроскопии РФЭС и РСП найдено, что ионы тория в керамике находятся в степени окисления +4

[19,20]. Однако, исследование строения локального окружения тория и урана, иммобилизованных в титанатно-цирконатной керамике, по-прежнему актуально, поскольку это позволит ответить на вопрос, в каких позициях в кристаллической решетке керамики будут находиться актиноиды. Это является немаловажным фактором для прогноза скорости их выщелачивания.

В настоящей работе проведено исследование титанатно-цирконатной керамики с иммобилизованным в ней торием, состоящей из фаз полисоматической серии пироклор-муратаит.

### **1.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений актиноидов**

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) лежит явление внешнего фотоэффекта, которое заключается в эмиссии фотоэлектронов из образца при воздействии на него мягкого рентгеновского излучения. Метод РФЭС позволяет определить энергию связи электронов в исследуемом материале исходя из закона сохранения энергии [21–24]:

$$h\nu = E_f^j - E_i^0 + E_k + \varphi_{sp}, \quad (1.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота воздействующего на образец электромагнитного излучения,  $E_f^j$  – энергия конечного состояния электронной системы после фотоэмиссии электрона,  $E_i^0$  – энергия начального состояния,  $E_k$  – кинетическая энергия фотоэлектрона,  $\varphi_{sp}$  – постоянная, характеризующая материал спектрометра. Энергия связи ( $E_b$ ) вылетевшего электрона, равная  $E_b = E_f^j - E_i^0$ , может быть определена из выражения:

$$E_b = h\nu - E_k - \varphi_{sp}, \quad (1.2)$$

Спектр РФЭС представляет собой зависимость числа фотоэлектронов ( $N$ ) за промежуток времени ( $t$ ) от их энергии связи  $E_b$  (эВ). Поскольку энергия связи электронов – отрицательная величина, для спектров по оси абсцисс обычно приводят значения ее модуля, а по оси ординат – относительные единицы.

Поскольку при известных  $h\nu$  и  $E_k$  энергия связи  $E_b$  может быть определена только с точностью до постоянной  $\varphi_{sp}$ , то на практике калибровку спектров РФЭС проводят относительно, например, энергии связи С 1s-электронов диффузионного масла на поверхности образца,  $E_b(\text{C } 1s) = 285.0$  эВ [24–26]. Применяются и другие виды калибровок: относительно уровня Ферми, энергии уровня элемента образца и др.

Спектр РФЭС соединения состоит из ряда линий, положение которых определяется энергиями связи электронов  $E_b$ , характерных для данного элемента. Однако, при образовании соединений энергия связи электронов изменяется на величину  $\Delta E_b$ , которая называется химическим сдвигом и, как правило, увеличивается с ростом степени окисления элемента. Кроме того, величина химического сдвига изменяется в зависимости от природы окружения, в частности, актиноидов в соединениях. На основе результатов анализа спектров РФЭС соединений тория со степенью окисления +4, показано, что химический сдвиг Th 4f<sub>7/2</sub>-электронов изменяется в пределах нескольких эВ [27].

Когда кинетическая энергия фотоэлектрона высока и плотность конечного состояния фотоэлектрона практически равна единице, интенсивность  $I$  (площадь) линий в спектре РФЭС пропорциональна произведению числа электронов  $n$  в оболочке на сечение их фотоэффекта  $\sigma$ .

$$I \sim n\sigma, \quad (1.3)$$

По формуле 1.3 в настоящей работе рассчитывались гистограммы теоретических спектров РФЭС  $\text{AnO}_2$  (см. Главы 4, 5). Метод РФЭС является количественным и позволяет исходя из энергий связи и площадей пиков фотоэлектронов определять мольное соотношение элементов, входящих в состав приповерхностных слоев исследуемого образца.

В спектрах РФЭС соединений актиноидов в диапазоне энергий связи электронов 0 – ~1250 эВ наблюдается сложная структура. Отмечается [27], что параметры сложной структуры в спектрах РФЭС валентных и остовных электронов коррелируют с физико-химическими свойствами соединений

актиноидов (степенью окисления актиноида, строением ближайшего окружения и длинами связей до ближайших ионов, числом неспаренных  $5f$ -электронов, природой и характером химической связи и др.). В частности, в спектрах РФЭС соединений актиноидов проявляются линии электронов ВМО, ВВМО, мультиплетное расщепление, связанное с наличием неспаренных  $5f$ -электронов, динамический эффект, многоэлектронное возбуждение и другие эффекты [27].

#### **1.4. Основные механизмы возникновения сложной структуры в спектрах РФЭС соединений актиноидов и связь ее параметров с их физико-химическими свойствами**

##### **1.4.1. Образование МО**

В спектрах РФЭС соединений актиноидов, в частности, оксидов, нитратов, фторидов, в диапазоне энергий связи электронов от 0 до  $\sim 50$  эВ наблюдается сложная структура [27]. Для диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ) опубликованы экспериментальные спектры РФЭС валентных и остовных электронов [8]. Для  $Sf_2O_3$  приведены данные спектров РФЭС валентных и остовных электронов [8], а для  $Es_2O_3$  – только спектр  $Es$   $4f$ -электронов [28]. В работе [8] некоторые особенности необычайной структуры спектров валентных электронов авторы пытались объяснить в ионном приближении, поскольку полностью игнорировали влияние кислорода на структуру спектра РФЭС валентных электронов. Однако, было замечено, что, например, для  $UO_2$  ширина ( $\Gamma$ ) на полувысоте линии  $O$   $1s$ -электронов ( $E_b = 529.9$  эВ) равна  $\Gamma \sim 1.2$  эВ. В то время как соответствующая ширина линии  $O$   $2s$ -электронов ( $E_b \sim 22.4$  эВ) – около  $\sim 3$  эВ, и эта линия имеет структуру [4]. Если бы уровень  $O$   $2s$ -электронов был атомным, ширина линии  $\Gamma(O\ 2s)$  была бы меньше ширины  $\Gamma(O\ 1s)$  в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \Delta \tau \sim \hbar, \quad (1.4)$$

где  $\Delta E$  – естественная ширина уровня, с которого удален фотоэлектрон,  $\Delta \tau$  – время жизни дырочного состояния образовавшегося иона и  $\hbar$  – постоянная

Планка. Из соотношения (1.4) следует, что время жизни дырки ( $\Delta\tau$ ) уменьшается с увеличением абсолютного значения энергии уровня. Поэтому для линий атомного спектра должно наблюдаться уменьшение их ширины с уменьшением энергии связи электронов. Следовательно, наблюдаемое уширение линии O 2s-электронов можно объяснить участием O 2s АО в образовании ВВМО. Это является одним из экспериментальных доказательств образования ВВМО в диоксиде UO<sub>2</sub>.

Для расшифровки сложной структуры в спектрах валентных электронов диоксидов актиноидов в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ необходимы результаты релятивистских теоретических расчетов. В работах [29,30] проведен расчет электронного строения фрагментов кристаллической решетки AnO<sub>2</sub> – кластеров AnO<sub>8</sub> (An = Th, U – Bk) в нерелятивистском приближении методом дискретного варьирования. На основе результатов расчетов на качественном уровне показано, что сложная структура в спектрах РФЭС в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ связана с образованием МО. Уже из результатов нерелятивистских расчетов отмечен высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь этих соединений, в частности, найдено, что An 5f- и 6d-орбитали смешиваются с атомными O 2s-, 2p-орбиталями кислорода. Показано, что An 6s-, 6p- и O 2s-электроны не являются атомными, а участвуют в химической связи. Также наблюдается вклад вакантных в ионном приближении An 7s, 7p АО в химическую связь. Однако, результаты нерелятивистских расчетов не позволили расшифровать структуру спектров РФЭС AnO<sub>2</sub> (An = Th, U – Bk) в диапазоне энергий связи электронов от ~15 до ~50 эВ. Поэтому для расшифровки сложной структуры спектров РФЭС соединений актиноидов в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ необходимы результаты релятивистских расчетов.

В приближении самосогласованного поля неэмпирического релятивистского метода РДВ проведены расчеты электронного строения AnO<sub>2</sub> (An = Th, U – Am) [3–7]. Результаты этих расчетов находятся в

удовлетворительном согласии с экспериментом и позволили на количественном уровне расшифровать сложную структуру спектров РФЭС  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) в диапазоне энергий от 0 до 50 эВ, а также необходимы для расшифровки сложной структуры других экспериментальных рентгеновских спектров (эмиссионных, оже-, резонансной эмиссии валентных электронов, поглощения, конверсионных и др.) [3–7,31,32]. Показано, что сложная структура спектров валентных электронов связана главным образом с образованием МО. На количественном уровне рассчитан состав ВМО и ВВМО. Найдено, что в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) ВМО образованы главным образом An 5f, 6d, 7s, 7p и O 2p АО, а ВВМО образованы в основном An 6p- и O 2s-электронами [3–7]. На основе результатов расчетов в релятивистском приближении показано меньшее смешивание An 6s-электронов с АО кислорода в диоксидах актиноидов по сравнению с расчетами в нерелятивистском приближении. Это связано со сдвигом An 6s-уровней в область больших значений энергии связи при учете релятивистских эффектов. На рис. 1.1 приведен экспериментальный спектр РФЭС валентных электронов диоксида урана (а) и строение ближайшего окружения U в  $\text{UO}_2$  (б). Под экспериментальным спектром приведена гистограмма рассчитанного спектра (РДВ) (черным отмечен вклад U 5f-электронов, красным – U 6p-электронов в интенсивность), обозначены МО.

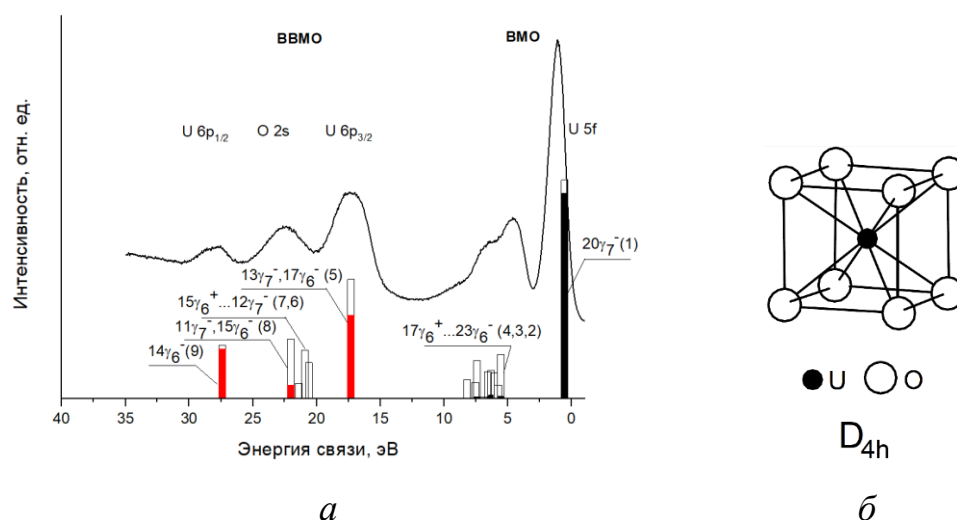


Рисунок 1.1. Экспериментальный и рассчитанный спектры РФЭС валентных электронов  $\text{UO}_2$  (а); строение ближайшего окружения U в  $\text{UO}_2$  (б).

Линия со стороны низких энергий связи электронов полосы ВМО в  $AnO_2$  ( $An = U - Am$ ) является достаточно узкой и обусловлена в большой степени  $An$  5f-электронами, слабо участвующими в химической связи. Их сечение фотоэффекта существенно превышает сечения фотоэффекта других электронов в  $An$  и  $O$  [33]. Традиционно предполагалось, что перед химическим связыванием  $An$  5f-электроны могут промотироваться на  $An$  6d-оболочки. Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ )  $An$  5f-электроны делокализованы в пределах зоны ВМО и непосредственно участвуют в химической связи [3–7], а также могут частично терять свой f-характер. Наличие заполненных  $Th$  5f-состояний в  $ThO_2$  показано на основании относительной интенсивности спектра РФЭС электронов ВМО [34], химических сдвигов линий рентгеновских  $L_{\alpha 1-}$ ,  $L_{\beta 2,4-}$ ,  $L_{\beta 1,5-}$ ,  $L_{\gamma 1}$ -эмиссионных спектров [35], а также результатов расчета методом РДВ [3]. Факт непосредственного участия  $An$  5f-электронов в химической связи в  $AnO_2$  ( $An = Th, U$ ) согласуется также с данными резонансной рентгеновской  $O_{4,5}(An)$ -эмиссионной спектроскопии [32,36].

Важной характеристикой спектров РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) является отношение интенсивности полосы электронов ВМО к ВВМО ( $I_{ВМО/ВВМО} = I_{ВМО}/I_{ВВМО}$ ). В работах [3–7,27] было проведено сравнение величин экспериментальных относительных интенсивностей линий электронов ВМО ( $I_{ВМО/ВВМО}^э$ ) с соответствующими рассчитанными значениями ( $I_{ВМО/ВВМО}^р$ ), полученными методом РДВ ( $I_{рДВ}$ ) и в атомном приближении ( $I_{ат.}$ ) для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [27]:

$$I_{ат.} = \frac{n_{5f}\sigma_{5f} + n_{6d}\sigma_{6d} + n_{7s}\sigma_{7s} + \nu n_{O2p}\sigma_{O2p}}{n_{6p}\sigma_{6p} + \nu n_{O2s}\sigma_{O2s}}, \quad (1.5)$$

где  $n_{nl}$  и  $\sigma_{nl}$  – целое число электронов и соответствующее сечение фотоэффекта, а  $\nu$  – число атомов кислорода ( $\nu = 2$  для  $AnO_2$ ).

На основании сравнения теоретических и экспериментальных величин относительных интенсивностей линий электронов ВМО ( $I_{ВМО/ВВМО}^р$  и  $I_{ВМО/ВВМО}^э$ ) предполагается, что в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ )  $An$  5f-электроны



непосредственно участвуют в химической связи, а также в  $AnO_2$  ( $An = U - Am$ ) могут частично терять свой f-характер за счет промотирования электронов на An 6d-оболочки при образовании валентных МО в  $AnO_2$  [4–7,27]. Различия значений  $\Gamma_{ВМО/ВВМО}$  и  $\rho_{ВМО/ВВМО}$  обусловлено ошибкой измерения, а также нефелоуксетическим эффектом. Следует отметить, что  $\rho_{ВМО/ВВМО}$  является важной характеристикой степени окисления актиноида в оксиде и чистоты образца. В частности, из результатов сравнения  $\Gamma_{ВМО/ВВМО}$  и  $\rho_{ВМО/ВВМО}$  в спектрах РФЭС  $AmO_2$  можно предположить о наличии в образце  $AmO_2$  примеси  $Am_2O_3$  [7].

Структура полосы ВВМО в спектрах РФЭС отражает локальное окружение актиноида в соединениях [27]. В частности, на рис. 1.2 приведены спектры РФЭС  $\gamma-UO_3$  (а) и строение ближайшего окружения урана в этом соединении (б). В  $\gamma-UO_3$  уран окружен шестью ионами кислорода, два из которых располагаются в аксиальном направлении, а четыре – в экваториальном (рис. 1.2 б). Как уже отмечалось, в  $UO_2$  ион урана находится в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода. Различная геометрия окружения урана в  $UO_2$  и  $\gamma-UO_3$  приводит к различной структуре ВМО и ВВМО в этих оксидах (рис. 1.1 а, рис. 1.2 а). В отличие от спектра  $UO_2$ , спектр  $\gamma-UO_3$  не содержит линию U 5f-электронов, слабо участвующих в химической связи, а в области U 6p<sub>3/2</sub>-электронов вместо одиночной линии наблюдается дублетная структура и др. Это подтверждается результатами теоретических расчетов, а также результатами расшифровки экспериментальных  $O_{4,5}(U)$ -эмиссионных спектров высокого разрешения [37,38]. Образование ВВМО в оксидах урана подтверждается также данными O KLL-оже-спектроскопии [39,40]. В настоящее время развиты подходы к изучению геометрии окружения и измерению длин связей в оксидах актиноидов на основе характеристик сложной структуры спектров электронов ВВМО [27].

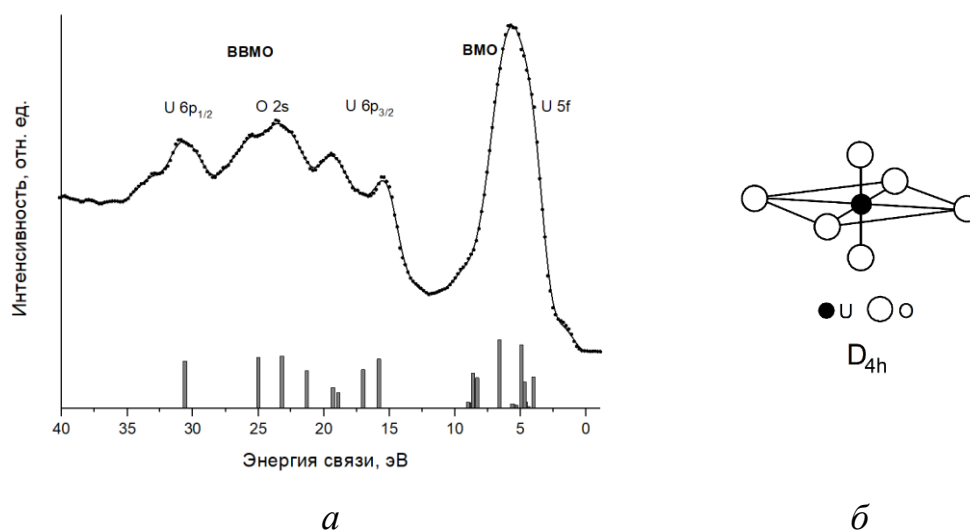


Рисунок 1.2. Экспериментальный и рассчитанный спектры РФЭС валентных электронов  $\gamma$ - $\text{UO}_3$  (а) и строение ближайшего окружения U в  $\gamma$ - $\text{UO}_3$  (б) [27].

#### 1.4.2. Спин-орбитальное расщепление

Спин-орбитальное расщепление линий не проявляется для s-электронов ( $l = 0$ ). Для электронов с другими значениями орбитального квантового числа ( $l$ ) происходит расщепление линии на две компоненты: с  $j = l + s$  и  $j = l - s$ , где  $s$  – спиновое квантовое число. Интенсивность этих компонент пропорциональна статистическим весам конечных состояний, равным  $2j + 1$ . Например, для p-электронов будет наблюдаться дублет (линии  $p_{1/2}$  и  $p_{3/2}$  состояний) с соотношением интенсивностей, равным  $\frac{1}{2}$ :

$$\frac{I(p_{1/2})}{I(p_{3/2})} = \frac{2 \cdot \frac{1}{2} + 1}{2 \cdot \frac{3}{2} + 1} = \frac{1}{2}, \quad (1.6)$$

Найдено, что в спектрах РФЭС  $\text{AnO}_2$  (Th, U – Am) [3–7] (на примере  $\text{UO}_2$ , рис. 1.1 а) отношение интенсивностей (площадей) линий  $6p_{1/2}$ - и  $6p_{3/2}$ -электронов не равно 1:2, а равно  $\sim 1:6$ , что подтверждает связь сложной структуры в диапазоне энергий связи электронов от  $\sim 15$  до  $\sim 50$  эВ с образованием ВМО.

### 1.4.3. Мультиплетное расщепление

Мультиплетное расщепление в спектрах РФЭС остовных электронов соединений актиноидов наблюдается при наличии неспаренных  $An$  5f-электронов [27]. Оно обусловлено обменным взаимодействием между изначально имевшимися неспаренными электронами в валентной оболочке иона и неспаренным электроном остовой оболочки, возникающем в результате фотоэмиссии, что и приводит к усложнению структуры спектра остовного электрона. В первом приближении величина мультиплетного расщепления  $\Delta E_{ms}$  может быть найдена из выражения [41]:

$$\Delta E_{ms} = \frac{2S+1}{2l+1} G^l(n's, nl), \quad (1.7)$$

если взаимодействие происходит между электронами остовой ( $n's$ ) и валентной ( $nl$ ) оболочками, а  $G^l(n's, nl)$  – атомный обменный интеграл Слэтера.

Величина мультиплетного расщепления несет важную информацию о степени окисления актиноида в соединении, а также о магнитных свойствах вещества [27].

### 1.4.4. Многоэлектронное возбуждение (shake-up-, shake-down-процессы)

Процесс эмиссии фотоэлектронов остовных оболочек ионов в соединениях может сопровождаться дополнительными возбуждениями электронов в пределах как ВМО [24], так и ВВМО [42]. При этом со стороны больших энергий связей от основных линий возникают shake-up-спутники, а со стороны меньших энергий связей – shake-down-спутники (рис. 3.3 б). Многоэлектронное возбуждение сопровождает спектры РФЭС практически всех остовных электронов оксидов актиноидов [27].

### 1.4.5. Динамический эффект

Сложная структура в спектрах РФЭС остовных электронов может наблюдаться также в случае возникновения дополнительного двухдырочного состояния к основному конечному состоянию иона после эмиссии

фотоэлектрона. Эти состояния взаимодействуют между собой (конфигурационное взаимодействие), что может приводить к усложнению структуры спектра. С наибольшей вероятностью динамический эффект проявляется в том случае, когда разности энергий уровней электронов, участвующих в процессе, кратны между собой, а сами уровни имеют одно и то же главное квантовое число. Например, в  $\text{ThO}_2$   $E_b(\text{Th } 5p) \approx 2E_b(\text{Th } 5d)$  (см. Главу 3). В результате фотоэмиссии Th 5p-электрона образуются конечные состояния с вакансией на 5p-уровне, а также происходит переход двух электронов с 5d-уровня на 5p- и 5f-уровни соответственно, что приводит к возникновению второго конечного двухдырочного состояния ( $5d^8$ ). Образовавшиеся два конечных состояния взаимодействуют между собой, вследствие чего спектр РФЭС Th 5p-электронов заметно усложняется. Вместо спин-дублета возникает более сложная структура (рис. 3.3 в).

В литературе имеются сведения об усложнении структуры в спектрах РФЭС An 4p-, 4d-, 5s-, 5p- и др. электронов оксидов актиноидов вследствие динамического эффекта [27].

#### **1.4.6. Спектры оже-электронов**

Структура спектра РФЭС может значительно усложняться вследствие накладывания на него линий оже-электронов (рис. 3.3 е). Кинетическая энергия оже-электронов, в отличие от фотоэлектронов, не зависит от энергии возбуждающего излучения. Поэтому можно варьировать положение оже-линий в спектре, используя другую энергию возбуждающего излучения (например, вместо  $\text{AlK}_\alpha$ - использовать  $\text{MgK}_\alpha$ -излучение).

#### **1.4.7. Плазмоны**

В спектрах РФЭС металлов с высокоэнергетической стороны от основных линий может возникать интенсивная серия сателлитов, обусловленных возбуждением плазмонов – коллективных колебаний электронов [24]. Относительная энергия таких сателлитов  $\Delta E_\omega = nh\nu$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) кратна энергии плазмона  $h\nu$ , а их интенсивность падает с ростом  $n$ .

#### **1.4.8. Зарядка образца**

Зарядка чаще всего возникает вследствие эмиссии фотоэлектронов с непроводящих образцов. При этом происходит уширение линий и изменение их энергии. Для компенсации положительного заряда образца в спектрометр встроена система нейтрализации заряда.

Таким образом, изучение механизмов возникновения сложной структуры в спектрах валентных и остовных электронов и установление корреляции параметров такой структуры с физико-химическими свойствами диоксидов актиноидов будут способствовать расширению возможности применения метода РФЭС при изучении свойств (степени окисления ионов, строения их ближайшего окружения, характера химической связи и др.) соединений актиноидов.

#### **1.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES, EXAFS) и ее значение в исследовании соединений актиноидов**

Рентгеновский спектр поглощения (РСП) представляет собой зависимость коэффициента поглощения  $\mu(E)$  рентгеновского излучения в веществе от энергии кванта поглощенного излучения  $E$  вблизи края поглощения какого-либо химического элемента, содержащегося в веществе. Отличие метода РСП от РФЭС состоит в том, что результаты метода РСП отражают объем образца, а метод РФЭС чувствителен к приповерхностным слоям (глубина выхода фотоэлектронов 3–5 нм). Важной особенностью метода РСП является возможность исследования строения ближайшего окружения атомов в аморфных и растворенных веществах.

В спектре РСП наблюдается скачок (край поглощения), который является характеристическим для определенного химического элемента. В диапазоне нескольких десятков эВ после скачка наблюдается область XANES (X-ray absorption near edge structure) – ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения. Далее в диапазоне от нескольких десятков до сотен эВ наблюдаются осцилляции, которые характеризуют

область EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) – далекую тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения [43].

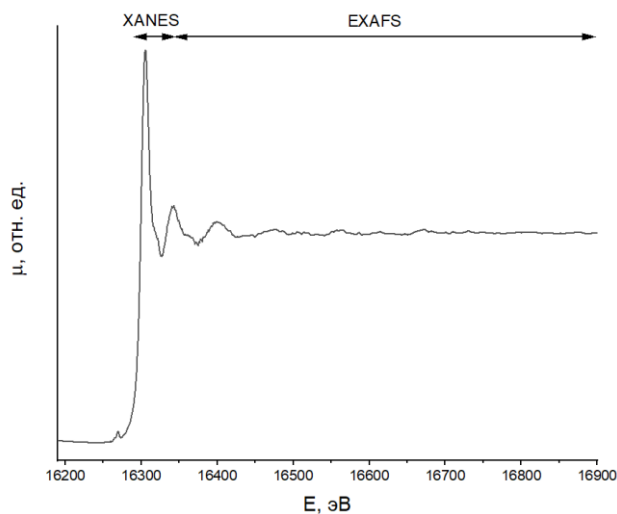


Рисунок 1.3. Рентгеновский спектр поглощения вблизи  $L_{III}$ -края тория в  $ThO_2$ . Отмечены области XANES и EXAFS.

Спектр области XANES отражает электронные переходы на незаполненные состояния. Кроме того, в зависимости от степени окисления элемента, поглотившего рентгеновское излучение, положение края поглощения несколько различается. Как правило, при повышении степени окисления элемента в веществе, край поглощения сдвигается в более высокоэнергетическую область.

Количественная интерпретация спектров XANES основана на результатах теоретических расчетов и сравнительно сложна, поскольку большое влияние на структуру оказывает многократное рассеяние низкоэнергетических фотоэлектронов [44]. Таким образом, из спектров XANES можно извлечь важную информацию об элементе, степени его окисления в веществе и др. Более современный вариант XANES – HERFD-XANES (HERFD – High Energy Resolution Fluorescence Detected) отличается большим разрешением за счет попадания сигнала от образца на один или несколько кристаллов-анализаторов, что позволяет избирательно регистрировать определенную эмиссионную линию. Основным достоинством HERFD-XANES по отношению к традиционному XANES

является высокая чувствительность к примесям других степеней окисления элемента. Это является серьезным подспорьем для исследования соединений актиноидов, в частности, урана и плутония, поскольку в исследуемом образце эти элементы могут проявлять сразу несколько степеней окисления.

На основании расшифровки структуры спектров HERFD-XANES были подтверждены результаты исследований методом РФЭС [27], что оксид урана  $U_4O_9$  преимущественно содержит U(IV) и U(V), а  $U_3O_8$  – U(V) и U(VI) [45]. Метод HERFD-XANES также применялся для исследования окислительно-восстановительных реакций урана, протекающих на поверхности наночастиц магнетита [46], и последовательного окисления  $UO_2$  до  $UO_3$  с образованием промежуточных продуктов  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_3O_8$  [47]. Кроме того, спектроскопия HERFD-XANES была использована для исследования коллоидных частиц. В частности, показано, что при осаждении из растворов, содержащих Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) в широком диапазоне pH образуются частицы  $PuO_2$ , содержащие исключительно Pu(IV) [48–50]. Также найден высокий характер ковалентности связи, а также заметное участие 5f-электронов в химической связи в диоксидах тория [51] и урана [52] из результатов установления механизма формирования HERFD-XANES  $M_4$ -края соответствующих актиноидов.

В области EXAFS осциллирующая структура в спектре обусловлена интерференцией первичной волны фотоэлектрона с вторичными волнами, возникающими при рассеянии на атомах окружения. В гармоническом приближении для EXAFS-функции получена формула:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{S_0^2 N_i}{kr_i^2} |f_i(k, \pi)| \sin(2kr_i + \varphi_i(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2r_i/\lambda(k)}, \quad (1.8)$$

где суммирование производится по всем окружающим координационным сферам.  $N_i$  – число атомов в  $i$ -ой сфере,  $S_0^2$  – коэффициент уменьшения амплитуды,  $r_i$  – расстояние до  $i$ -ой координационной сферы,  $f_i(k, \pi)$  – амплитуда рассеяния назад атомами  $i$ -ой сферы фотоэлектрона с волновым вектором  $k$ ,  $\sigma_i^2$  – фактор Дебая-Уоллера,  $\varphi_i$  – фазовый сдвиг за счет

движения электрона в потенциале соседних атомов,  $\lambda$  – длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения.

Функция  $\chi(k)$  может быть выделена также и из экспериментального спектра (рис. 3.7 а). Однако на практике для удобства моделирования строения ближайшего окружения исследуемого элемента проводят процедуру Фурье-преобразования произведения  $\chi(k)$  с взвешивающим коэффициентом  $k$ ,  $k^2$  и  $k^3$ . В результате получают радиальную структурную функцию, в которой положение пиков определяется расстоянием до соответствующих координационных сфер целевого атома с точностью до фазовых сдвигов при рассеянии фотоэлектронов (рис. 3.7 б).

Таким образом, сравнивая экспериментальные и модельные EXAFS-спектры, можно извлечь информацию о  $N_i$ ,  $r_i$  и  $\sigma_i^2$  для каждой координационной сферы.

Метод EXAFS-спектроскопии в настоящий момент используется для изучения строения ближайшего окружения актиноидов в координационных соединениях, образцов в растворах и в коллоидном состоянии. Он был успешно использован для уточнения строения ближайшего окружения в наночастицах диоксидов тория [53], урана [54] и плутония [53]. Методом EXAFS-спектроскопии впервые установлено локальное окружение америция в комплексах с модифицированным по верхнему ободу карбамоилметилфосфиноксидными заместителями каликс[4]ареном (Calix-CMPO). Это позволило объяснить повышение значения коэффициента распределения в случае экстракции  $\text{Am}^{3+}$  раствором Calix-CMPO в 1,2-дихлорэтаноле из раствора 2-адамантил-2-сульфанилэтановой (AdH) кислоты по сравнению с раствором азотной кислоты [55\*].

Кроме того, EXAFS-спектроскопия может быть применена для определения степени окисления актиноида в образце, поскольку известно, что актиноиды в зависимости от их степени окисления имеют разную геометрию окружения в соединениях.



## 1.6. Релятивистский метод дискретного варьирования расчета электронного строения вещества

В нерелятивистском приближении электронное строение молекулы или кластера в каком-либо из возможных стационарных состояний описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi' = E\Psi', \quad (1.9)$$

где  $\Psi'$  – волновая функция, которая зависит от координат всех входящих в молекулу или кластер электронов, а  $\hat{H}$  – гамильтониан (1.10), который включает операторы кинетической энергии электронов (первый член), кинетической энергии ядер (второй член), кулоновского взаимодействия ядро-ядро (третий член), электрон-электрон (четвертый член) и электрон-ядро (пятый член). Гамильтониан  $\hat{H}$  в атомной системе единиц выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^M \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}}, \quad (1.10)$$

где  $M_{\alpha}$  – отношение массы ядра с номером  $\alpha$  к массе электрона,  $Z_{\alpha}$  – заряд ядра с номером  $\alpha$ ,  $R_{\alpha\beta}$  – расстояние между ядрами  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между электронами  $i$  и  $j$ ,  $R_{\alpha i}$  – расстояние между ядром  $\alpha$  и электроном  $i$ .

Как известно, решение уравнения (1.9) для многочастичных систем (в частности, молекул и кластеров) сопряжено с непреодолимыми вычислительными трудностями. Поэтому для решения такой квантовохимической задачи необходимо прибегать к некоторым приближениям. В частности, существенно облегчает решение уравнения Шредингера для сложных систем приближение Борна-Оппенгеймера, в котором предполагается, что скорость движения ядер намного меньше по сравнению со скоростью движения электронов [56]. В рамках этого приближения членами в гамильтониане (1.10), соответствующими и оператору кинетической энергии ядер (первый член) и межъядерному отталкиванию (третий член) можно пренебречь. Кроме того, часть современных неэмпирических методов использует, так называемое,

«одноэлектронное приближение», в котором каждый электрон находится в усредненном поле, создаваемом другими электронами и ядрами. В случае неподвижных ядер, эффективный гамильтониан системы  $H_{eff}$  в атомной системе единиц представляет собой сумму гамильтонианов, зависящих от координат только одного электрона (одноэлектронных гамильтонианов), и записывается в виде:

$$H_{eff} = \sum_{i=1}^N H_{eff}(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{eff}^{(i)}(r_i), \quad (1.11)$$

где первый член отражает сумму кинетических энергий электронов, а второй член отражает сумму потенциалов, отражающих взаимодействие каждого электрона с усредненным полем остальных электронов и ядер.

В таком случае волновая функция в уравнении (1.9) будет функцией координат электронов и будет параметрически зависеть от координат ядер. И многоэлектронное уравнение Шредингера можно свести к системе одноэлектронных уравнений:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{(i)}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (1.12)$$

Уравнение Шредингера позволяет проводить расчеты электронного строения элементов в нерелятивистском приближении. Однако, для изучения электронного строения актиноидов необходимы результаты расчетов релятивистскими методами.

Для расчетов электронного строения кластеров перспективным является релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ). Этот метод предложен D.E. Ellis et al. [1] и основан на решении релятивистского стационарного уравнения Дирака-Слэтера [57]. В приближении Дирака-Фока используется представление многоэлектронной волновой функции в виде детерминанта (учет антисимметризации волновой функции):

$$\Phi(r_1, \dots, r_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1(r_1)\chi_1(\sigma_1), \dots, \psi_N(r_N)\chi_N(\sigma_N)\}, \quad (1.13)$$

Уравнение Дирака-Фока имеет вид аналогичный нерелятивистскому уравнению (1.12) с тем отличием, что гамильтониан в одноэлектронном приближении записывается в следующем виде [1]:

$$H = c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V(r), \quad (1.14)$$

где  $p = -i\hbar\nabla$ , а в потенциале  $V(r)$  учитывается кулоновское  $V_C(r)$  и обменное  $V_x(r)$  взаимодействия:

$$V(r) = V_C(r) + V_x(r), \quad (1.15)$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I_j & 0 \\ 0 & -I_j \end{pmatrix},$$

$\sigma_j$  представляет собой  $2 \times 2$  спиновые матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$
 а  $I$  – единичная матрица

$2 \times 2$ . Кулоновский потенциал  $V_C(r)$  есть сумма ядерного и электронного вкладов:

$$V_C(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r - r'|}, \quad (1.16)$$

где  $|r - R_{\alpha}|$  – расстояние между электроном и ядром  $\alpha$ , а  $\rho(r')$  – плотность заряда и в атомной системе единиц равна:

$$\rho(r') = \sum_{occ} \varphi_i^*(r') \varphi_i(r'), \quad (1.17)$$

где суммирование ведется по всем заполненным состояниям.

Однако, обменное взаимодействие  $V_x(r)$  многоэлектронной системы в приближении Дирака-Фока зависит от координат двух электронов и требует вычисления большого количества парных интегралов. Для преодоления этой проблемы в приближении Дирака-Слэтера обменный потенциал, зависящий от координат всех электронов в системе, заменяется на локальный  $V_{X_{\alpha}}(r)$ . Такая идея была впервые предложена Слэтером [58] и легла в основу так называемых  $X_{\alpha}$ -методов. В этом случае предполагается, что электрон взаимодействует с суммарной обменной плотностью остальных электронов, а коэффициент  $\alpha$  изменяется в пределах от  $\frac{2}{3}$  до 1:

$$V_{X_{\alpha}}(r) = -3\alpha \left( \frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.18)$$

Идея, в которой внешний потенциал, действующий на электронную подсистему, является однозначным функционалом ее электронной

плотности, легла в основу «теории функционала плотности» (DFT – Density Functional Theory). Основы этой теории заложены в работах [59,60].

Поскольку в уравнении Дирака-Слэтера на волновую функцию действуют матрицы  $4 \times 4$ , базисные функции для решения уравнения Дирака-Слэтера также являются четырехкомпонентными. Решение уравнения Дирака-Слэтера представляет собой комбинацию двух проекций спина и различных орбитальных компонент: к состояниям  $p$ -типа через малые компоненты примешиваются  $s$ - и  $d$ -, к состояниям  $d$ -типа примешиваются  $p$ - и  $f$ - и т.д. Общепринятые обозначения релятивистских волновых функций  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$ ,  $f_{7/2}$  указываются в соответствии с значениями  $l$  и  $j$  для основных компонент:

$$\Phi_{nkm} = \begin{bmatrix} \frac{P_{nk}(r)}{r} Y_{km}(\theta, \varphi, s) \\ i \frac{Q_{nk}(r)}{r} Y_{-km}(\theta, \varphi, s) \end{bmatrix}, \quad (1.19)$$

где  $Y_{km}$  – вектор, связывающий сферическую гармонику  $Y_{l\mu}(\theta, \varphi, s)$  и спиновую функцию  $\xi_v(s)$  при следующих значениях  $k$ :

$$k = \begin{cases} -(j + \frac{1}{2}) = -(l + 1) \text{ для } j = l + \frac{1}{2}, \\ j + \frac{1}{2} = l \text{ для } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}, \quad (1.20)$$

Радиальная часть находится численно в оригинальной программе РДВ, а угловая – аналитически. Из базисных АО, полученных в результате решения уравнения Дирака-Слэтера, в дальнейшем будут построены волновые функции для молекулярных орбиталей, которые представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей (приближение МО ЛКАО):

$$\Psi_i(r) = \sum_j \Phi_j(r) C_{ij}, \quad (1.21)$$

где  $C_{ij}$  – коэффициенты и суммирование ведется по всем АО атомов кластера.

Следует отметить, что применение расширенного базиса – включение вакантных орбиталей атомов кластера в линейную комбинацию, увеличивает точность представления МО и позволяет проводить анализ возбужденного

состояния системы. Например, в известных из литературы [3–7] расчетах электронного строения фрагментов кристаллической решетки  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) помимо остовных АО  $An$ , в базис были включены  $An 6s, 6p, 6d, 5f, 7s, 7p$  АО.

Коэффициенты разложения и энергии МО рассчитываемого кластера находятся аналогично нерелятивистскому случаю при решении секулярного уравнения:

$$\vec{H}\vec{C} = \epsilon\vec{S}\vec{C}, \quad (1.22)$$

где  $\vec{H}$ ,  $\vec{S}$ ,  $\vec{C}$  – матрицы гамильтониана, интегралов перекрывания и коэффициентов разложения. Матричные элементы гамильтониана и интеграла перекрывания в оригинальной программе РДВ вычисляются как сумма в точках рассчитываемого кластера:

$$H_{ij} = \sum_k^N \omega(r_k) \Psi_i^*(r_k) \{-\nabla^2 + V_C + V_{xc}\} \Psi_j(r_k), \quad (1.23)$$

$$S_{ij} = \sum_k^N \omega(r_k) \Psi_i^*(r_k) \Psi_j(r_k), \quad (1.24)$$

где  $r_k$  – одна из  $N$  точек, в которых происходит численное интегрирование,  $V_{xc}$  – обменно-корреляционный потенциал. Обычно число точек в окрестности каждого атома достигает нескольких тысяч. Итерационная процедура метода РДВ построена по сходимости атомных конфигураций.

Следует отметить, что помимо обменной энергии, которую можно вычислить при помощи уравнения (1.18), имеется и корреляционный вклад, зависящий от обеих компонент спиновой плотности. В оригинальной программе РДВ имеется возможность использования обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}(r)$  Гуннарссона-Лундквиста [61]. Фактически, формула для обменно-корреляционного потенциала Гуннарссона-Лундквиста приводит к замене  $\alpha = 2/3$  в уравнении (1.18) на плавную функцию, зависящую от радиуса области, охватывающей единичный заряд. Поэтому частичный учет корреляций наблюдается и в формуле (1.18) в зависимости от значения  $\alpha$ .

Отличительной особенностью метода РДВ является процедура численного диофантова интегрирования [62], осуществляемая в трехмерном пространстве по набору точек, распределенных с плотностью  $\mu(r)$ :

$$\mu(r) = \sum_s \mu_s(r_s), \quad (1.25)$$

$$\mu_s(r_s) = \frac{A_s}{4\pi r_s^2 [1 + \exp \beta(r_s - r_{0s})]}, \quad (1.26)$$

где суммирование идет по атомам кластера;  $r_s$  – расстояние от данного атома до точки  $r$ ;  $\beta$ ,  $r_{0s}$  – параметры;  $A_s$  – нормированный множитель, выбираемый из условия:

$$\sum_s \int \mu_s(r) dr = N, \quad (1.27)$$

Следует отметить, что релятивистские расчеты, в целом, оказываются более трудоемкими по сравнению с нерелятивистскими. В связи с этим, важным является учет симметрии рассчитываемого кластера. Для этого необходимо от базисных волновых функций, полученных в результате решения уравнения Дирака-Слэтера перейти к «симметризованным», которые соответствуют определенным неприводимым представлениям группы симметрии рассчитываемого кластера. В случае релятивистских расчетов используются так называемые «двойные» группы симметрии [57,63]. После такого перехода каждая базисная МО представляется в виде суммы не всех АО, а только тех, которые соответствуют определенному неприводимому представлению. Таким образом, решение уравнения (1.22) сводится к решению более простых – для каждого неприводимого представления.

В случае расчетов заряженных кластеров могут возникать определенные трудности. Если рассчитываемый кластер не является чисто ионным соединением, то заряд этого кластера, рассчитываемый в ионном приближении, отличается от реального. Не учитывание этого эффекта может привести к плохой сходимости итерационного процесса. Для преодоления этих трудностей в оригинальной программе РДВ возможна процедура перенормировки заселенностей валентных орбиталей «крайних» атомов [64–

66]. К примеру, фрагменты кристаллической решетки  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) – кластеры  $AnO_8^{12-}$  представляют собой куб, в центре которого находится ион  $An$ , а вершины образуют восемь ионов кислорода. Эффективный заряд иона кислорода  $Q_{эфф}(O)$ , полученный на каждой итерации, в соответствии со стехиометрией соединения определяется как:

$$Q_{эфф}(O) = \frac{Q_{эфф}(An)}{2}, \quad (1.28)$$

Кроме того, в оригинальной программе РДВ реализован еще один метод моделирования граничных условий для фрагмента кристаллической решетки так называемый «метод расширенного кластера». Суть метода заключается в увеличении рассчитываемого фрагмента кристаллической решетки, т.е. к рассчитываемому кластеру – «ядру» решетки добавляется «оболочка». Необходимо, чтобы «крайние» ионы металлов в «оболочке» имели всех, по крайней мере, ближайших соседей. Несмотря на то, что размеры рассчитываемого кластера при этом существенно возрастают, на каждой итерации зарядовые плотности ионов и потенциалы в «оболочке» заменяются на соответствующие характеристики, полученные для кристаллографически эквивалентных ионов из «ядра» кластера. На примере  $AnO_2$  ( $An = Th$  [67\*],  $U$  [4],  $Pu$  [6],  $Am$  [7]) показано, что для расшифровки сложной структуры в спектре валентных электронов достаточно использовать результаты расчета «минимального» кластера  $AnO_8$  (рис. 1.1 б), поскольку на основании результатов расчетов кластеров  $An_{13}O_{56}$  ( $An = Th, U, Pu$ ) и  $An_{63}O_{216}$  ( $An = Th, U, Pu, Am$ ) установлено, что с увеличением их размера происходит превращение дискретных уровней в зонную структуру. Таким образом, для анализа электронного строения диоксидов актиноидов можно использовать результаты расчетов малых кластеров  $AnO_8$ , поскольку количество ВМО и ВВМО в них на порядок меньше, чем в больших по размеру кластерах  $An_{13}O_{56}$  и  $An_{63}O_{216}$  (рис. 1.4).

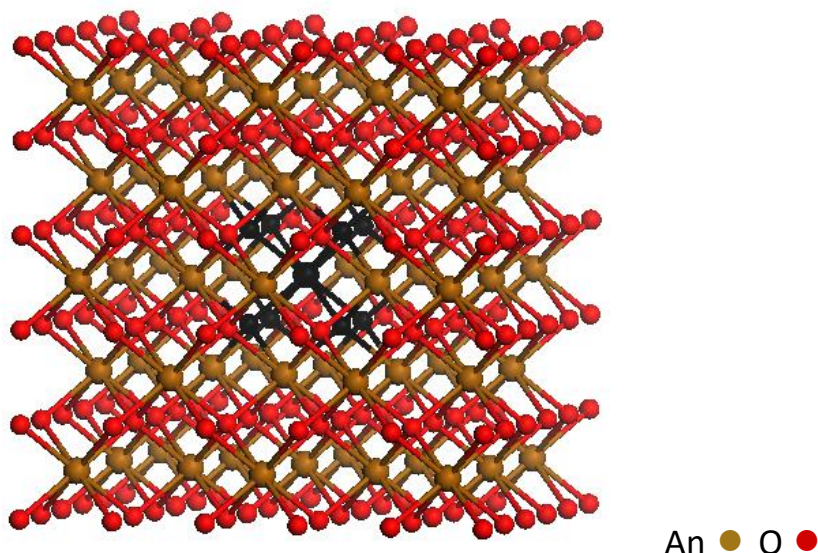


Рисунок 1.4. Структура кластера  $An_{63}O_{216}$ . Черным цветом обозначен кластер  $AnO_8$  (ион An расположен в центре фрагмента).

Как уже отмечалось в разделе 1.4, метод дискретного варьирования успешно был использован для расшифровки сложной структуры рентгеноэлектронных спектров валентных электронов соединений актиноидов. В работах [29,30] в нерелятивистском приближении осуществлено моделирование фрагментов кристаллической решетки  $AnO_2$  – кластеров  $AnO_8$  ( $An = Th, U - Bk$ ). В релятивистском приближении (РДВ) проведены расчеты электронного строения кластеров  $AnO_8$  ( $An = Th, U - Am$ ). Построены количественные схемы молекулярных орбиталей  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [3–7], которые необходимы для понимания природы химической связи и расшифровки рентгеновских спектров (РФЭС, рентгеновской эмиссии, оже-, резонансной эмиссии валентных электронов, поглощения, конверсии и др.). Результаты расчетов методом РДВ находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом и позволили на количественном уровне объяснить механизмы возникновения сложной структуры в спектрах РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) в диапазоне энергий 0 – 50 эВ, а также находятся в согласии с другими экспериментальными рентгеновскими спектрами: рентгеновской эмиссии, оже-, резонансной эмиссии валентных электронов, поглощения, конверсии и др. (см. Главу 1).



На основе результатов расчетов электронного строения методом РДВ с учетом значений сечений фотоэффекта [33,68] построены гистограммы теоретических спектров РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [3–7], которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными спектрами РФЭС этих соединений. Кроме того, рассчитаны эффективные заряды ионов  $An$  в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) и величины заселенностей перекрытия для различных МО в  $UO_2$  (см. Главу 6). Найдено, что эффективные заряды  $An$  в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) меньше +4, принимаемого в ионном приближении, что свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь, а электроны ВМО в  $UO_2$  на ~32% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО [4].

Следует отметить, что показана эффективность метода дискретного варьирования в моделировании рентгеновских спектров поглощения в области XANES L<sub>III</sub>-края америция в  $AmO_2$  [69]. Методом РДВ было рассчитано также электронное строение  $Cs_2AnCl_4$  ( $An = U - Pu$ ) [70–72], а также кластеров и молекул, симметрия которых отлична от  $D_{4h}$ , в частности, кластеров  $ThF_8$  ( $C_2$ ) [73],  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  ( $D_{2h}$ ) [74]. Результаты расчетов электронного строения в релятивистском приближении согласуются с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Альтернативой кластерным методам являются зонные подходы [75], в которых учитывается трансляционная симметрия идеального кристалла и решением уравнения Шредингера (в нерелятивистском приближении) являются функции блоховского вида [76]. Недостатком стандартных зонных подходов является проблема с описанием локализованных состояний, например  $An$  5f-, из-за чего возникают сложности с моделированием электронного строения моттовских полупроводников, в частности,  $UO_2$ ,  $PuO_2$  [77]. Моттовскими полупроводниками также являются  $NiO$  и  $CoO$ , что согласуется с результатами расчетов электронного строения этих соединений кластерным методом дискретного варьирования [65].

## 1.7. Выводы из обзора литературы

1. Особенности электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) в настоящий момент остаются не изученными, поскольку в литературе не найдены результаты расчетов электронного строения этих соединений в релятивистском приближении в диапазоне энергий от 0 до ~50 эВ.

2. В литературе не найдены экспериментальные спектры РФЭС диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ).

3. Результаты расчетов электронной структуры методом РДВ  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) необходимы для определения плотности состояний валентных электронов в диапазоне от 0 до ~50 эВ, расчета спектров РФЭС валентных электронов, построения схем МО, понимания природы и характера химической связи, а также для расшифровки сложной структуры рентгеновских (фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров этих соединений.

4. Исследование механизмов формирования сложной структуры в спектрах РФЭС позволит расширить границы применения метода РФЭС для исследования физико-химических свойств соединений актиноидов (строения ближайшего окружения актиноида, степени окисления, числа неспаренных  $An$  5f-электронов и др.).

5. В литературе не найдены результаты исследования общих фундаментальных закономерностей формирования электронного строения, физико-химических свойств и характера химической связи в ряду диоксидов актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

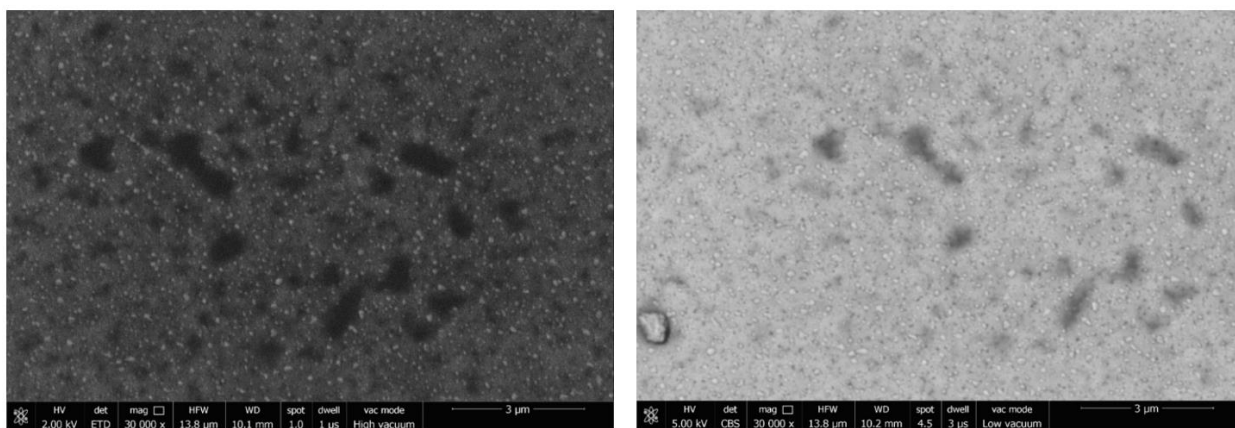
6. Исследование физико-химических свойств актиноидов (прежде всего строения ближайшего окружения, степени окисления), иммобилизованных в кристаллической матрице, является важным для прогноза скорости их выщелачивания. В литературе не найдены результаты исследований строения ближайшего окружения актиноидов, иммобилизованных в титанатно-цирконатной керамике на основе муратаита.

## Глава 2. Экспериментальная и расчетная часть

### 2.1. Получение кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>

Кристаллическая пленка ThO<sub>2</sub> с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) размером 9×9×2 мм<sup>3</sup> (кристаллическая пленка ThO<sub>2</sub>) получена методом реактивного магнетронного напыления с использованием установки Omicron в JRC Карлсруэ (Германия) Т. Гудером (Т. Gouder), Р. Элоирди (R. Eloirdi), А. Зайберт (А. Seibert) [67\*]. Источником тория служила мишень из металлического тория. В качестве распыляющего газа был использован аргон при  $p(\text{Ar}) = 5.9 \times 10^{-4}$  мбар, а реактивного газа – кислород при  $p(\text{O}_2) = 7 \times 10^{-6}$  мбар. Напыление пленки проводилось в течение 60 мин при температуре подложки из кремния ~600°C, что должно обеспечивать толщину пленки в пределах от 140 до 360 нм [67\*].

Полученный образец был изучен Я. Фарнаном (I. Farnan), Д. Лампронти (G. Lampronti) и А. Попелем (A. Popel) методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в вариантах детектирования вторичных электронов (рис. 2.1 а), дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) (рис. 2.1 б) и рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2.2) [67\*].



*a*

*б*

Рисунок 2.1. СЭМ изображения поверхности пленки ThO<sub>2</sub>, полученные в вариантах регистрации вторичных (а) и дифракции обратно рассеянных электронов (б).

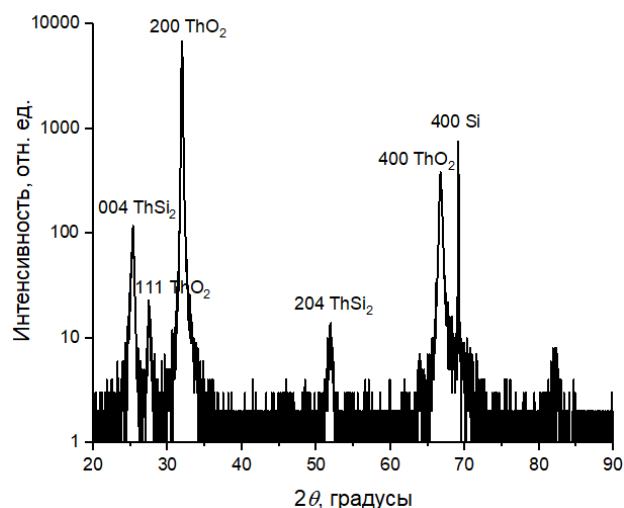


Рисунок 2.2. Дифрактограмма (РФА) кристаллической плёнки  $\text{ThO}_2$ .

Найдено, что поверхность плёнки достаточно плотно покрыта зёрнами диаметром около 0.1 мкм (рис. 2.1 а, б). Из результатов обработки дифрактограммы подтверждено, что плёнка имеет преимущественную ориентацию в кристаллографической плоскости (001) с незначительной долей ориентации (111) и двумя слабыми отражениями, которые можно отнести к силициду тория, вероятнее всего образованного на границе между подложкой и плёнкой (рис. 2.2).

Таким образом, образец представляет собой пластинку из кремния, покрытую кристаллической пленкой  $\text{ThO}_2$ .

## 2.2. Регистрация и калибровка спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки $\text{ThO}_2$

В настоящей работе впервые для кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  были зарегистрированы спектры РФЭС валентных и остовных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до 1320 эВ. Спектры были получены на спектрометре Kratos Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Великобритания) с использованием  $\text{AlK}_\alpha$  (1486.6 эВ) возбуждающего монохроматизированного рентгеновского излучения и нейтрализатора для компенсации заряда образца в вакууме  $5 \times 10^{-7}$  Па при комнатной температуре. Спектры РФЭС были зарегистрированы после очистки поверхности пленки ионами  $\text{Ar}^+$  (2 кВ, 50 мкА) под углом  $45^\circ$  по отношению к нормали к поверхности образца в

течение 50 сек. Разрешение спектрометра, измеренное как полная ширина на полувысоте ( $\Gamma$ ) линии Au  $4f_{7/2}$ -электронов, не превышала 0.7 эВ.

Величины энергий связи электронов  $E_b$ (эВ) кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  приведены в шкале, в которой энергия связи C  $1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца равна 285.0 эВ.

### **2.3. Обработка спектров РФЭС $\text{AnO}_2$ ( $\text{An} = \text{Th}, \text{Sm}, \text{Bk}$ )**

Спектры  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  валентных электронов были ранее [8] зарегистрированы на спектрометре Hewlett-Packard 5950A с использованием монохроматизированного  $\text{AlK}_\alpha$  (1486.6 эВ) рентгеновского излучения и применением низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образца при комнатной температуре и давлении  $5 \times 10^{-7}$  Па. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au  $4f_{7/2}$ -электронов, равно 0.55 эВ. В соответствии с данными работы [8] образцы  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  были приготовлены в виде тонких ( $\sim 3$  нм) пленок площадью 3 мм  $\times$  7 мм на платиновой подложке. В настоящей работе фон в спектрах РФЭС кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$ , а также  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ , связанный с неупруго рассеянными электронами, вычитался по методу, предложенному Ширли [78]. Разложение спектров на компоненты производилось с использованием компьютерной программы SPRO [79]. В качестве аппроксимирующих функций для всех компонент использованы смешанные функции Гаусса и Лоренца  $\text{GL}(40)$  и  $\text{GL}(60)$ . Погрешности при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов  $\Gamma$  (эВ) равны  $\pm 0.05$  эВ ( $\text{ThO}_2$ ),  $\pm 0.1$  эВ ( $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ ) и  $\pm 0.2$  эВ соответственно, а при измерении относительных интенсивностей –  $\pm 5\%$  (кристаллическая пленка  $\text{ThO}_2$ ),  $\pm 10\%$  ( $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ ).

### **2.4. Регистрация спектров РСП и обработка EXAFS-спектров кристаллической пленки $\text{ThO}_2$ и муратаитовой керамики с торием**

Муратаитовая керамика с торием была синтезирована плавлением в электропечи в стеклоуглеродных тиглях при  $1550^\circ\text{C}$  из смеси, в масс. %: 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{CaO}$ , 50  $\text{TiO}_2$ , 10  $\text{MnO}_2$ , 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{ZrO}_2$  и 10  $\text{ThO}_2$ . Образец

охарактеризован результатами рентгенофазового анализа (РФА) [20], данными сканирующей электронной микроскопии (с энергодисперсионным анализатором) и РФЭС [19].

Рентгеновские спектры  $L_{III}$ -края поглощения тория получены в режиме регистрации квантового выхода рентгеновской флуоресценции (кристаллическая пленка  $\text{ThO}_2$ ) и в режиме пропускания (муратаитовая керамика) на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» [80] (рис. 3.4). Образец кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  был установлен непосредственно под пучком синхротронного излучения, образец муратаитовой керамики предварительно был смешан с целлюлозой, растерт, а затем спрессован в таблетку.

Для получения синхротронного излучения использовался электронный пучок с энергией 2.5 ГэВ при токе 80 – 100 мА. Интенсивность падающего излучения регистрировалась с помощью ионизационной камеры, заполненной азотом. В качестве детектора флуоресценции использовался кремниевый фотодиод с лавинным усилением производства фирмы FMB Oxford (Великобритания), который располагался под углом  $90^\circ$  к падающему пучку. В качестве детекторов пропускания использовались ионизационные камеры, заполненные аргоном. Сечение пучка, проходящего через образец, составляло  $1 \text{ мм}^2$ . В качестве монохроматора использовали моноблочный кристалл кремния с прорезью, создающей две отражающие плоскости Si (220).

Калибровка экспериментальных рентгеновских спектров поглощения пленки  $\text{ThO}_2$  и муратаитовой керамики с торием проводилась с учетом энергий связи Th  $4f_{7/2}$ - и Th  $2p_{3/2}$ -электронов металлического тория, равных 335.2 эВ и 16300.3 эВ [81], и найденных методом РФЭС энергий связи Th  $4f_{7/2}$ -электронов  $E_b(\text{Th } 4f_{7/2})$  в пленке и керамике, равных 334.4 эВ (см. раздел 3.1.2) и 334.0 эВ [19]. С учетом этих данных выбраны края поглощения  $E_0$  в

спектрах РСП пленки ThO<sub>2</sub> и керамики, равные 16299.5 эВ и 16299.1 эВ соответственно.

Предполагалось, что в образцах керамики и пленки ThO<sub>2</sub> состав и строение первой координационной сферы ионов Th одинаковые. Поэтому обработку полученных спектров проводили с использованием программы Athena [82] в одной и той же последовательности: выделение фона, нормировка на величину скачка в спектре поглощения L<sub>III</sub>-края тория, выделение атомного поглощения  $\mu_0$ , проведение процедуры Фурье-преобразования с взвешивающим коэффициентом  $k^3$  в диапазоне  $k = 2 \div 10 \text{ \AA}^{-1}$ . С использованием первой производной Th L<sub>III</sub>-края поглощения выбирали, а затем варьировали пороговую энергию ионизации  $E_0$ .

Значение нормированной функции  $\chi(k)$  рассчитывали по формуле (2.1):

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (2.1)$$

Число независимых параметров ( $N_{ind}$ ) рассчитывалось по формуле (2.2):

$$N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi}, \quad (2.2)$$

где параметры  $\Delta k$  и  $\Delta r$  отражают число независимых точек в  $k$  и  $R$ -пространствах соответственно. Для снижения числа варьируемых параметров для обоих комплексов был зафиксирован коэффициент уменьшения амплитуды  $S_0^2 = 0.9$ .

Моделирование осуществляли путем минимизации функции (2.3):

$$\chi^2 = \chi_v^2 = \frac{N_{ind}}{v N_{pts}} \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))^2}{\varepsilon_i^2}, \quad (2.3)$$

где  $N_{pts}$  – количество точек в моделируемой области,  $\chi_{th}(R_i)$  и  $\chi_{data}(R_i)$  – рассчитанный и экспериментальный EXAFS-сигнал соответственно.

Качество моделирования определяли с помощью R-фактора ( $R_f$ ).

Значение  $R_f$  вычислялось по формуле (2.4):

$$R_f = \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[Re(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2 + [Im(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2}{[Re(\chi_{data}(R_i))]^2 + [Im(\chi_{data}(R_i))]^2}, \quad (2.4)$$

где  $N_{pts}$  – количество точек в моделируемой области,  $\chi_{th}(R_i)$  и  $\chi_{data}(R_i)$  – рассчитанный и экспериментальный EXAFS-сигнал соответственно. Отметим, что достоверность результата моделирования тем выше, чем меньше значение  $R_f$ .

Моделирование спектров осуществлялась в R-пространстве с использованием программы Artemis [82].

## **2.5. Расчет электронного строения $AnO_2$ ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) методом РДВ**

Для удобства ввода информации и работы с оригинальной программой (D.E. Ellis et al.), позволяющей проводить расчет электронного строения молекул и кластеров методом РДВ [1,83], создана ее «оконная» версия (программа «RDVwin1.0» [2\*]).

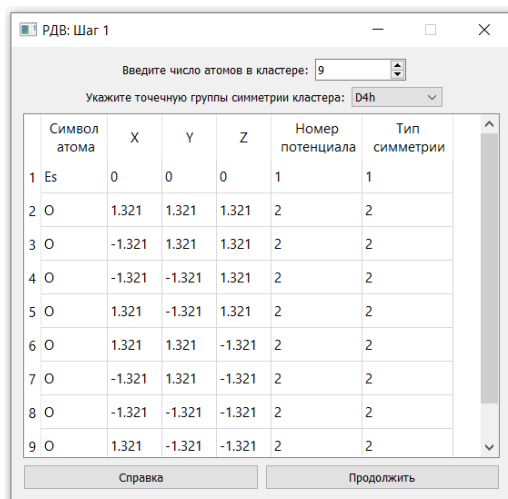
Код программы «RDVwin1.0» написан на языке Python 3.6 с использованием модуля PyQt5.

Для расчета электронного строения молекулы или кластера следует:

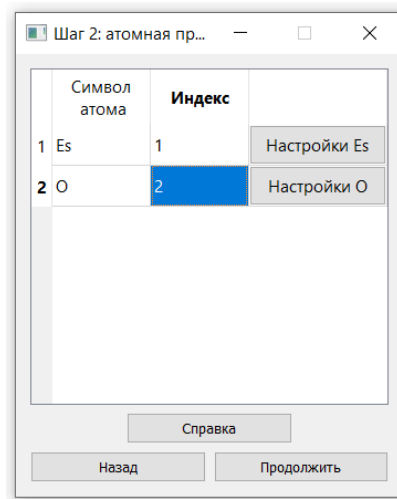
1. Запустить программу «RDVwin1.0». Появится стартовое окно «РДВ: шаг 1» (рис. 2.3 а).
2. В стартовом окне указать точечную группу симметрии рассчитываемого кластера, координаты атомов и информацию об их эквивалентности.
3. В стартовом окне нажать на кнопку «Продолжить». Появится второе окно «Шаг 2: атомная программа» (рис. 2.3 б).
4. Во втором окне указать числа атомов в формульной единице вещества. При необходимости можно изменить значения параметров для расчета энергий атомных орбиталей.
5. Во втором окне нажать на кнопку «Продолжить». Будет выполнен расчет энергий орбиталей атомов всех химических элементов в кластере по уравнению Дирака-Слэтера, а также при помощи оригинальной программы симметризации будет построен симметризованный базис, учитывающий симметрию кластера.



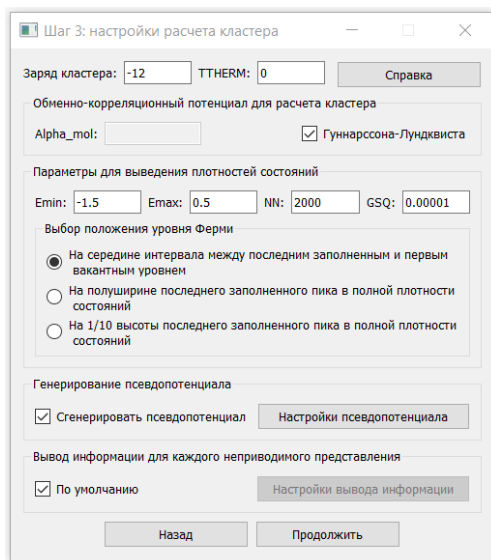
Появится третье окно «Шаг 3: настройки расчета кластера» (рис. 2.3 в).



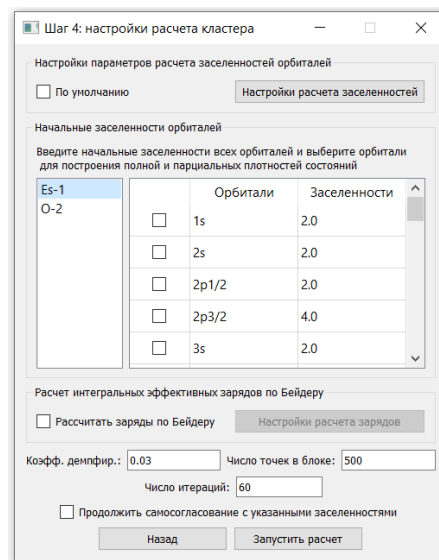
а



б



в



г

Рисунок 2.3. Внешний вид окон программы «RDVwin1.0» и значения параметров для расчета электронного строения  $\text{EsO}_2$ .

- В третьем окне указать заряд кластера и выбрать обменно-корреляционный потенциал. Можно ввести значения параметров, необходимых для построения полной и частичной плотностей состояний, для генерирования псевдопотенциала и изменить информацию, выводимую для каждого неприводимого представления указанной в стартовом окне точечной группы симметрии.
- В третьем окне нажать на кнопку «Продолжить». Появится четвертое окно «Шаг 4: настройки расчета кластера» (рис. 2.3 г).

8. В четвертом окне ввести значения параметров для расчета заселенностей орбиталей, а также начальные заселенности всех орбиталей в кластере, значение коэффициента демпфирования, число точек в блоке симметрии, число итераций. В случае выбора орбиталей для построения полной и парциальной плотностей состояний будет также выведен состав МО (доли АО в МО).

9. В четвертом окне нажать на кнопку «Запустить расчет».

Ближайшее окружение An в AnO<sub>2</sub> отражает кластер AnO<sub>8</sub> (An = Th – Cf) точечной группы симметрии D<sub>4h</sub>, представляющий собой куб, в центре которого находится ион актиноида, а вершины образуют восемь ионов кислорода. В Табл. 2.1 приведены значения длин связей An – O (r<sub>An-O</sub>), которые были использованы для расчета электронного строения AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr) методом РДВ, а также значения длин связей An – O (r<sub>An-O</sub> (II), r<sub>An-O</sub> (Г)), найденные путем сложения ионных радиусов An (r<sub>An<sup>4+</sup> ион</sub>) [84] и O.

Таблица 2.1. Величины ионных радиусов r<sub>An<sup>4+</sup></sub> (Å) актиноидов и длин связей r<sub>An-O</sub> (Å) в AnO<sub>2</sub>. Значения, найденные в настоящей работе в результате экстраполяции, приведены в скобках; Z – заряд ядра An.

Z	AnO <sub>2</sub>	r <sub>An<sup>4+</sup> ион</sub> , Å [84]	r <sub>An-O</sub> (II) <sup>1)</sup> , Å	r <sub>An-O</sub> , Å	r <sub>An-O</sub> (Г) <sup>1)</sup> , Å
90	ThO <sub>2</sub>	0.99	2.39	2.425[85]	2.44
91	PaO <sub>2</sub>	0.96	2.36	2.385[86]	2.41
92	UO <sub>2</sub>	0.93	2.33	2.373[87]	2.38
93	NpO <sub>2</sub>	0.92	2.32	2.354[88]	2.37
94	PuO <sub>2</sub>	0.90	2.30	2.337[89]	2.35
95	AmO <sub>2</sub>	0.89	2.29	2.329[69]	2.34
96	CmO <sub>2</sub>	0.88	2.28	2.323[90]	2.33
97	BkO <sub>2</sub>	(0.87)	2.27	2.310[91]	2.32
98	CfO <sub>2</sub>	(0.86)	2.26	2.299[92]	2.31
99	EsO <sub>2</sub>	(0.85)	2.25	(2.288)	2.30
100	FmO <sub>2</sub>	(0.84)	2.24	(2.279)	2.29
101	MdO <sub>2</sub>	(0.83)	2.23	(2.267)	2.28
102	NoO <sub>2</sub>	(0.82)	2.22	(2.259)	2.27
103	LrO <sub>2</sub>	(0.81)	2.21	(2.248)	2.26

<sup>1)</sup> Значения длин связей An – O (r<sub>An-O</sub> (II), r<sub>An-O</sub> (Г)), найденные путем сложения ионных радиусов An (r<sub>An<sup>4+</sup> ион</sub>) [84] и O. Для расчета r<sub>An-O</sub> (II) использовано значение ионного радиуса O по Полингу (1.40 Å) [84], для расчета r<sub>An-O</sub> (Г) – по Гольдшмидту (1.45 Å) [84].

Длины связей An – O (r<sub>An-O</sub>) в кристаллической решетке AnO<sub>2</sub> (An = Es – Lr) найдены в результате экстраполяции известных экспериментальных

величин для  $AnO_2$  ( $An = Th - Cf$ ) и согласуются со значениями, найденными в результате сложения ионных радиусов  $An$  и  $O$  (Табл. 2.1). Действительно, значения  $r_{An - O}$  находятся между величинами длин связи, полученными с учетом иона радиуса кислорода по Полингу ( $\Pi$ ) и Гольдшмидту ( $\Gamma$ ).

Для расчета электронного строения кластеров  $AnO_8^{12-}$  ( $An = Pa, Cm - Lr$ ) методом РДВ при помощи программы «RDVwin1.0» использовался расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных в результате решения уравнения Дирака-Слэтера для конфигураций основного состояния изолированных атомов  $An$  (Табл. 6.2) и  $O$  ( $1s^2 2s^2 2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^2$ ). Этот базис в атомах  $An$  включал помимо заполненных, также  $7p_{1/2}$ ,  $7p_{3/2}$ ,  $6d_{3/2}$ ,  $6d_{5/2}$  состояния. Релятивистский базис, учитывающий симметрию кластера, был получен при помощи оригинальной программы симметризации, использующей матрицы неприводимых представлений большинства двойных групп, полученных в работе [63] и матрицы преобразований, приведенные в [93]. То есть с помощью техники проекционных операторов из обычных АО были построены их линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям двойной группы  $D_{4h}$  [1]. Для вычисления матричных элементов секулярного уравнения проводилось численное диофантово интегрирование по набору из 22000 точек, распределенных в пространстве кластера. Это обеспечивало сходимость энергий молекулярных орбиталей лучше, чем на 0.1 эВ. Учет стехиометрии соединения и перераспределения заряда в кристалле в процессе самосогласования производился с использованием процедуры перенормировки заселенностей валентных АО ионов актиноида и кислорода, поскольку кластеры  $AnO_8^{12-}$  являются фрагментами кристалла  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

### **Глава 3. Структура спектров РФЭС и РСП кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> и строение ближайшего окружения ионов тория в муратаитовой керамике**

В настоящей главе на примере ThO<sub>2</sub> приведены результаты, подтверждающие основной механизм возникновения сложной структуры (образование MO) в экспериментальных спектрах РФЭС валентных электронов AnO<sub>2</sub> (An = Th, Cm, Bk) в диапазоне энергий связи 0 – ~50 эВ. Для этого впервые в широком диапазоне энергий связи (0 – ~1250 эВ) изучены спектры РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>, а также приведены результаты исследования сложной структуры РСП областей XANES и EXAFS этого диоксида. На основе характеристик EXAFS-спектров также изучено строение ближайшего окружения ионов тория, иммобилизованных в муратаитовой керамике.

При подготовке данной главы диссертационной работы использованы публикации автора [67\*,94\*–97\*], в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

#### **3.1. Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>**

Спектроскопия РФЭС ранее применялась для исследования диоксида тория, образовавшегося на поверхности металла [8,32], а также порошков [3,34] и пленки ThO<sub>2</sub> [98].

В настоящей работе впервые в широком диапазоне энергий связи (0 – ~1320 эВ) зарегистрированы спектры РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>.

Проведен количественный элементный анализ методом РФЭС для поверхностного слоя исследуемого образца толщиной в несколько нанометров (~5 нм). Он основан на том, что интенсивность линий пропорциональна количеству определенных атомов в исследуемом образце.

Использовалось следующее соотношение:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{k_j}{k_i}, \quad (3.1)$$

где  $\frac{n_i}{n_j}$  – относительная концентрация исследуемых атомов,  $\frac{S_i}{S_j}$  – относительная интенсивность (площадь) спектров остовных электронов,  $\frac{k_j}{k_i}$  – относительный фактор атомной чувствительности. Были использованы следующие факторы атомной чувствительности относительно C 1s: 1.00 (C 1s); 2.81 (O 1 s); 31.52 (Th 4f<sub>7/2</sub>). Эти факторы атомной чувствительности входят в программное обеспечение используемого в настоящей работе спектрометра.

В пределах погрешности измерения элементный состав пленки (Th<sub>1.00</sub>O<sub>1.95</sub>) соответствовал ThO<sub>2</sub>.

### **3.1.1. Структура спектра РФЭС валентных электронов кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>**

На рис. 3.1 приведен спектр РФЭС кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ. В этом спектре наблюдаются линии валентных и остовных электронов тория и кислорода, линии адсорбированных на поверхности углеводородов, O KLL- и C KLL-оже-спектры, а также слабоинтенсивные линии аргона при 10.5 (Ar 3p), 24.3 (Ar 3s), 243.4 (Ar 2p<sub>3/2</sub>), 245.6 (Ar 2p<sub>1/2</sub>) и 321.3 эВ (Ar 2s). Аргон сорбируется на поверхности пленки в процессе ее очистки.

Следует отметить, что на дифрактограмме (РФА) кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> (рис. 2.2) наблюдаются линии ThSi<sub>2</sub>, в то время как в спектре РФЭС линии кремния отсутствуют. Это связано с тем, что методом РФЭС исследуются поверхностные слои образца ThO<sub>2</sub>, в которых отсутствует кремний.

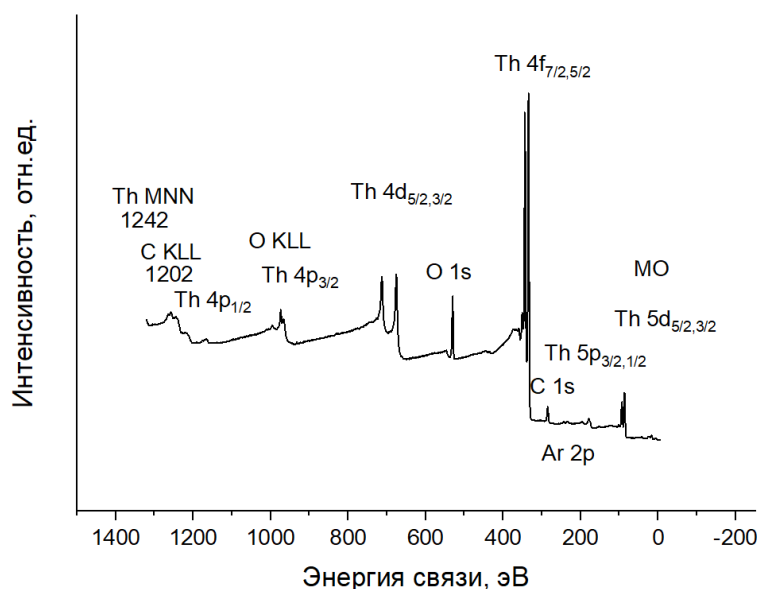


Рисунок 3.1. Спектр РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  после очистки ее поверхности ионами аргона.

Ранее на основе теоретических и экспериментальных данных было показано, что в  $\text{ThO}_2$  в диапазоне энергий электронов от 0 до ~50 эВ происходит образование молекулярных орбиталей [3]. На рис. 3.2 приведены экспериментальный спектр РФЭС валентных электронов кристаллической пленки и гистограмма теоретического спектра  $\text{ThO}_2$ , построенная ранее с учетом результатов расчета состава МО методом РДВ [3], в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ. Наблюдается удовлетворительное согласие экспериментального и теоретического спектров, что подтверждает образование МО. Найдено, что структура в области спектра от 0 до ~15 эВ связана с электронами ВМО, которые образованы из Th 5f-, 6d-, 7s-, 7p- и O 2p-орбиталей. Линии, которые наблюдаются при 4.5 эВ и 6.5 эВ, обусловлены в основном Th 6p-, 5f- и O 2p- и Th 6d-, 5f- и O 2p-электронами соответственно. Существенный вклад в интенсивность полосы ВМО вносят электроны Th 5f-состояний, которые отсутствуют в основном состоянии атома Th, а также Th 6d-электроны. Это связано в том, что значения сечений фотоэффекта для этих электронов значительно больше [99], чем для O 2p-электронов.

В области спектра от  $\sim 15$  до  $\sim 50$  эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВВМО, которые возникают из-за сильного перекрытия Th бр и O 2s АО ближайших ионов. Наблюдаемые при 16.7 эВ, 22.2 эВ и 25.5 эВ линии обусловлены в основном Th  $6p_{3/2}$ - и O 2s-, O 2s- и Th  $6p_{1/2}$ - и O 2s- электронами соответственно. Линия при 41.8 эВ связана в основном с Th 6s-электронами, которые в малой степени участвуют в образовании ВВМО. Поэтому, уровень Th 6s можно рассматривать как квазиатомный.

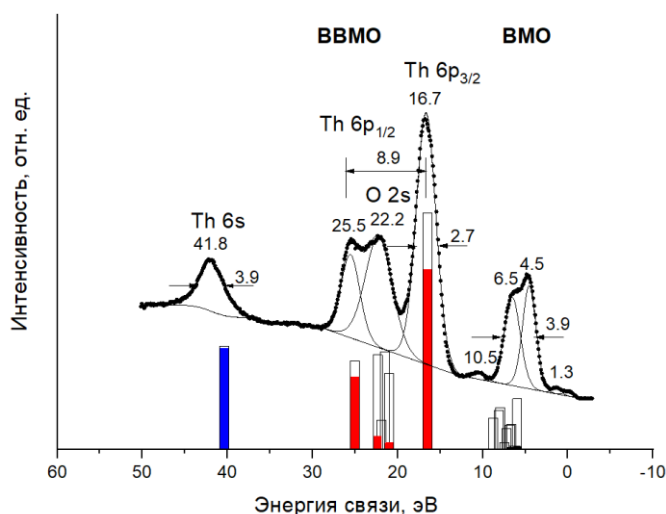


Рисунок 3.2. Экспериментальный спектр РФЭС валентных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  и гистограмма рассчитанного спектра РФЭС (вклад в интенсивность Th 5f-электронов отмечен черным, Th бр-электронов – красным, Th 6s-электронов – синим).

### 3.1.2. Структура спектров РФЭС остовных электронов кристаллической пленки $\text{ThO}_2$

Для исследования влияния различных механизмов (мультиплетное расщепление, многоэлектронное возбуждение, динамический эффект и др.) на структуру спектра валентных электронов в  $\text{ThO}_2$  были изучены спектры остовных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$ . Энергии связи электронов приведены в Табл. 3.1.

Таблица 3.1. Энергии связи  $E_b^{1)}$  (эВ), ширины линий  $\Gamma^{2)}$  (эВ) и сечения фотоэффекта  $\sigma^{3)}$  при  $h\nu = 1486.6$  эВ.

Th <sub>nli</sub> O <sub>nli</sub>	ThO <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	ThO <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	Th <sub>мет.</sub> <sup>6)</sup>	Th <sub>теор.</sub> <sup>7)</sup>	$\sigma^{3)}$
Th6p <sub>3/2</sub>	16.7 (2.7)	16.5	16.1	17.3	4.99
Th6p <sub>1/2</sub>	25.5 (2.6)	25.5	24.0	25.8	1.78
Th6s	41.8 (3.9)	41.9	40.9	41.4	2.20
Th5d <sub>5/2</sub>	86.4 (1.6)	86.3	84.9	87.3	42.8
Th5d <sub>3/2</sub>	93.3 (2.1)	93.3	92.0	94.1	29.3
Th5p <sub>3/2</sub>	175.2 (2.7) 178.6 (2.4) 195.8 (9.7)	175.1 178.6 194.1	176.7	180.8	27.9
Th5p <sub>1/2</sub>	234.2 (8.4)	233.4	233.3	232.0	8.96
Th5s	[288.7] <sup>8)</sup>			290.2	9.39
Th4f <sub>7/2</sub>	334.4 (1.5)	334.3	332.6	335.0	323
Th4f <sub>5/2</sub>	343.7 (1.5)	343.6	341.9	344.4	253
Th4d <sub>5/2</sub>	675.3 (4.8)	675.6	674.7	676.6	223
Th4d <sub>3/2</sub>	712.6 (4.8)	712.7	711.9	713.7	148
Th4p <sub>3/2</sub>	966.5 (8.0)	966.7	965.9	967.2	102
Th4p <sub>1/2</sub>	1168.1(13)			1171	24.5
O2p	~5.7 (3.9)	~5.8	-	-	0.27
O2s	~22.2 (3.7)	~22.0	-	-	1.91
O1s	530.1 (1.4)	530.2	-	-	40

<sup>1)</sup> Экспериментальные величины энергий связи приведены в шкале, в которой  $E_b(C\ 1s) = 285.0$  эВ для насыщенных углеводородов; <sup>2)</sup> величины  $\Gamma$ (эВ) приведены в скобках; <sup>3)</sup> сечения фотоэффекта (килобарн на атом) [68]; <sup>4)</sup> данные для кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>, полученные в настоящей работе; <sup>5)</sup> порошок ThO<sub>2</sub> [34]; <sup>6)</sup> энергии для металлического Th [100] уменьшены на 0.5 эВ; <sup>7)</sup> результаты работы [99]; <sup>8)</sup> величина, оцененная с учетом данных этой таблицы и работы [81].

Найдено, что в спектре кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> линия Th 4f<sub>7/2</sub>-электронов наблюдается узкой при энергии связи  $E_b(\text{Th } 4f_{7/2}) = 334.4$  эВ (рис. 3.3 з), что на 1.8 эВ больше соответствующей величины для металлического тория [100]. Это позволяет использовать линию Th 4f<sub>7/2</sub>-электронов для построения энергетической схемы МО ThO<sub>2</sub>. В спектрах Th 6s-, 5d-электронов с высокоэнергетической стороны от основной линии наблюдается сложная структура (рис. 3.3 а, б). Эта структура связана с shake-up-сателлитами и должна наблюдаться в спектрах всех электронов и других оболочек. Shake-up-сателлиты также наблюдаются в спектрах Th 4f- и 4d-электронов (рис. 3.3 з, д). Структура спектра Th 4p<sub>3/2</sub>-электронов накладывается на спектр O KLL-оже-электронов кислорода (рис. 3.3 е).



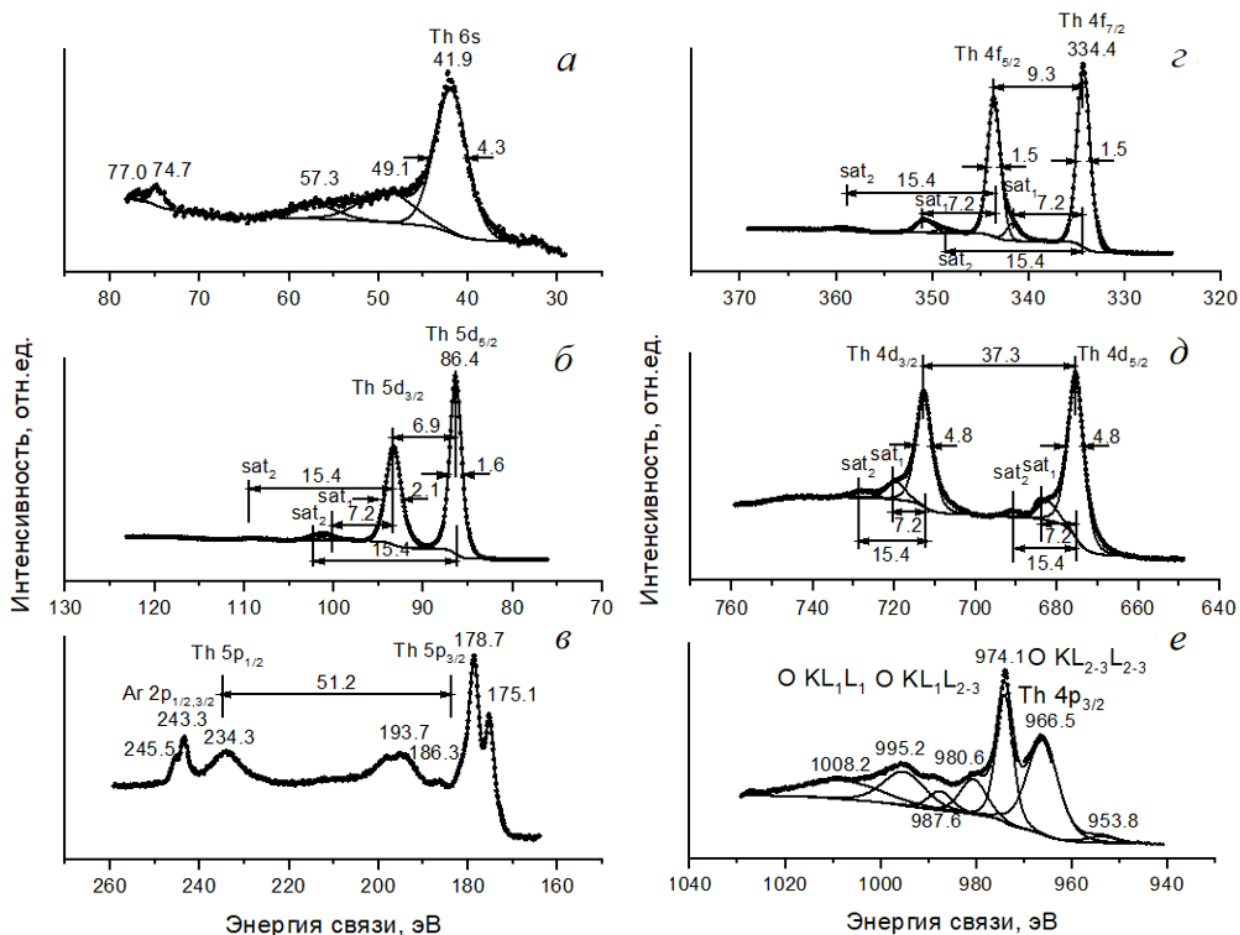


Рисунок 3.3. Структура спектров РФЭС основных электронов  $\text{ThO}_2$ : *a* – Th 6s; *б* – Th 5d; *в* – Th 5p, *г* – Th 4f; *д* – Th 4d; *е* – Th 4p<sub>3/2</sub>.

Поскольку интенсивность shake-up-спутников в спектрах РФЭС основных электронов  $\text{ThO}_2$  невелика по сравнению с интенсивностями основных линий, а интенсивность таких спутников падает с уменьшением энергии связи электронов, то можно предположить на примере  $\text{ThO}_2$ , что вклад shake-up-спутников в усложнение структуры спектров РФЭС валентных электронов в ряду диоксидов актиноидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) должен быть небольшим. Кроме того, мультиплетное расщепление не должно вносить вклад в усложнение структуры спектров РФЭС валентных электронов в  $\text{ThO}_2$ , поскольку в нем отсутствуют неспаренные валентные электроны.

Спектры РФЭС Th 5p-электронов (рис. 3.3 *в*) и Th 5s-электронов вместо ожидаемых дублета и синглета также содержат сложную структуру. Так как энергия связи Th 5p-электронов вдвое превышает энергию связи Th 5d-

электронов, то предполагается, что сложная структура Th 5p-электронов обусловлена главным образом динамическим эффектом в результате взаимодействия конечных состояний Th  $5p^{1-}$  и Th  $5d^2-5f^{1+}$  (знак минус соответствует вакансии, а плюс – переходу электрона на соответствующую орбиталь).

Линия Th 5s-электронов практически не наблюдается в спектре. Интенсивность спектра Th 5s-электронов должна быть значительно выше интенсивности спектра Th 6s-электронов, поскольку сечение фотоэффекта Th 5s-электронов более чем в четыре раза превышает соответствующее значение для Th 6s-электронов [68]. Однако, спектр Th 5s-электронов не наблюдается ни для металлического Th<sub>мет</sub> [100], ни для ThO<sub>2</sub> в отличие от спектра РФЭС Th 6s-электронов.

В литературе найдено, что линия спектра Th 5s-электронов должна наблюдаться при ~290 эВ [81]. Поскольку для ThO<sub>2</sub> энергия связи Th 5s-электронов приблизительно равна сумме энергий связи Th 5p- и 5d-электронов [99], можно предположить, что усложнение структуры спектра Th 5s-электронов происходит вследствие динамического эффекта (взаимодействия между основным конечным состоянием Th  $5s^{1-}$  и дополнительным конечным состоянием с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном – Th  $5p^1-5d^1-5f^{1+}$ ). Такое конфигурационное взаимодействие в конечном состоянии приводит к столь сложной структуре, что существенно усложняет накопление спектра РФЭС Th 5s-электронов [101]. Аналогичное «размытие» структуры An 5s-электронов наблюдается во всех изученных спектрах РФЭС диоксидов актиноидов AnO<sub>2</sub> (Th, U – Bk) [8].

Поскольку механизмы усложнения структуры, характерные для спектров остовных электронов, в спектрах валентных электронов ThO<sub>2</sub> проявляются слабо, можно утверждать, что в спектрах РФЭС диоксидов актиноидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, U – Bk) в диапазоне энергий связи 0 – ~50 эВ сложная структура обусловлена в основном образованием МО.

Данные о сложной структуре спектров остовных электронов необходимы для расшифровки структуры спектров валентных электронов и создания количественной схемы МО для ThO<sub>2</sub>.

В результате можно заключить, что сложная структура валентных электронов диоксидов актиноидов в большой степени связана с образованием МО.

### 3.2. Спектры РСП кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> и муратаитовой керамики с торием

В работе впервые получены спектры РСП L<sub>III</sub>-края поглощения Th кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> и муратаитовой керамики с торием. Методом EXAFS-спектроскопии впервые изучено окружение Th в муратаитовой керамике (см. Главу 2).

В структуре полисомов муратаита имеются блоки решетки пирохлорового типа, структура которых производна от флюоритовой ячейки, как и у ThO<sub>2</sub>,  $a = 4.9 \text{ \AA}$  [15]. Для корректной расшифровки EXAFS-спектра образца керамики с Th в качестве эталона использован EXAFS-спектр кристаллической пленки ThO<sub>2</sub>. Строение ближайшего окружения ионов Th в ThO<sub>2</sub> и нормализованные рентгеновские спектры поглощения пленки ThO<sub>2</sub> и муратаитовой керамики приведены на рис. 3.4.

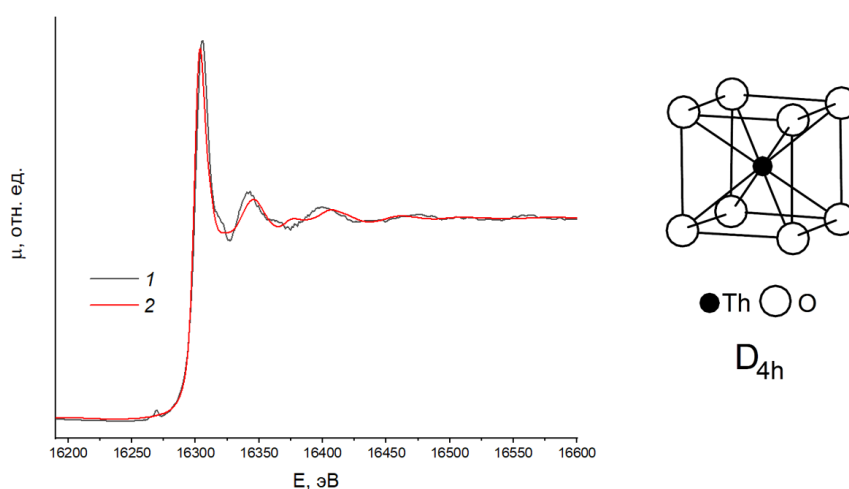


Рисунок 3.4. Нормализованные спектры РСП Th L<sub>III</sub>-края поглощения кристаллической пленки (1) и муратаитовой керамики (2), а также строение ближайшего окружения ионов Th в ThO<sub>2</sub>.

### 3.2.1. EXAFS-спектр и радиальная структурная функция ионов тория в кристаллической пленке ThO<sub>2</sub>

EXAFS-спектр Th L<sub>III</sub>-края поглощения кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> и радиальная структурная функция ионов тория  $F(R) = |FT(k^3\chi(k))|$  (модуль Фурье-трансформанты) приведены на рис. 3.5. Из EXAFS-спектров найдено, что ионы тория находятся в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода, длина связи  $r_{\text{Th-O}}$  равна  $2.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , а вторую и третью координационные сферы образуют 12 ионов Th и 24 иона O с длинами связи  $3.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$  и  $4.65 \pm 0.02 \text{ \AA}$  соответственно (Табл. 3.2). Эти результаты находятся в согласии с литературными данными для диоксида тория [102].

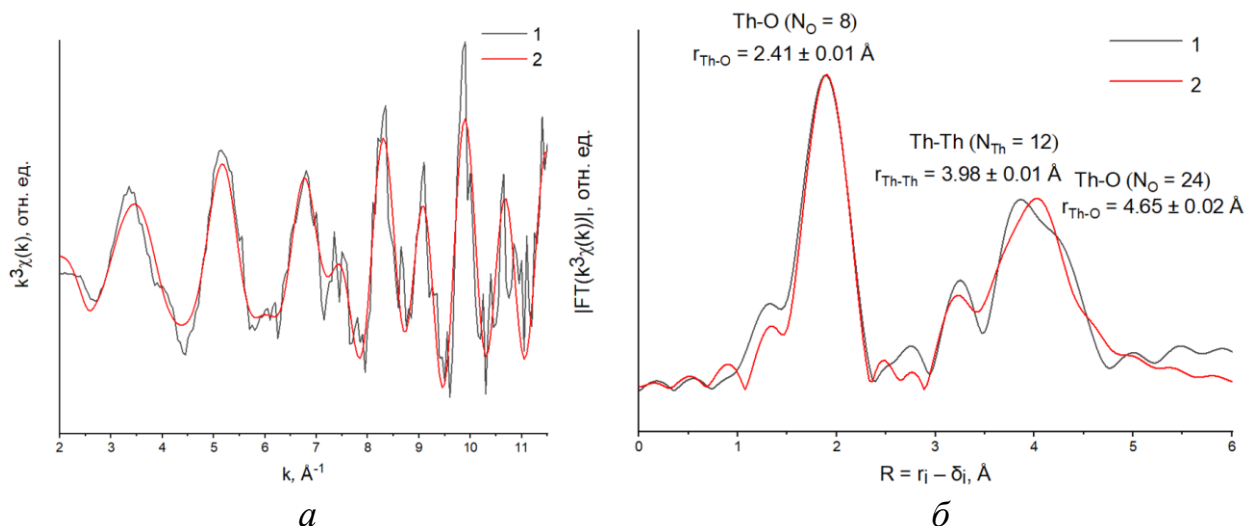


Рисунок 3.5. EXAFS-спектр и радиальная структурная функция ионов тория  $F(R)$  в кристаллической пленке ThO<sub>2</sub>: эксперимент (1) и моделирование (2);  $r_i$  – длина связи,  $\text{Å}$ ;  $\delta_i$  – линейная по  $k$  часть фазового сдвига, где  $k$  – волновой вектор,  $\text{Å}^{-1}$ .

Таблица 3.2. Результаты исследования методом EXAFS-спектроскопии строения ближайшего окружения ионов Th в пленке ThO<sub>2</sub><sup>1)</sup>.

№	Элементы	$N$	$r, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$\Delta E_0, \text{эВ}$	$R_f$
1	O	8	$2.41 \pm 0.01$	$0.005 \pm 0.001$	$5.51 \pm 1.16$	0.0006
2	Th	12	$3.98 \pm 0.01$	$0.005 \pm 0.001$		
3	O	24	$4.65 \pm 0.02$	$0.004 \pm 0.002$		

<sup>1)</sup>№ – номер сферы,  $N$  – число ионов,  $r$  – расстояние от ионов Th до ионов координационной сферы,  $\sigma^2$  – фактор Дебая-Уоллера,  $\Delta E_0$  – изменение края поглощения,  $R_f$  – R-фактор. Интервалы:  $k = 2 \div 10 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R = 1.5 \div 4.6 \text{ \AA}$ .

В соответствии с дипольными правилами отбора спектр РСП  $\text{ThO}_2$  в области XANES должен отражать главным образом переходы  $\text{Th } 2p_{3/2} \rightarrow \text{Th } 6d_{3/2}$  и  $\text{Th } 2p_{3/2} \rightarrow \text{Th } 6d_{5/2}$ . На рис. 3.6 приведены спектры РФЭС и XANES Th L<sub>III</sub>-края поглощения в  $\text{ThO}_2$  в единой шкале, где энергии связи  $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$  эВ и  $E_b(\text{O } 2s) = 21.6$  эВ, интенсивности линий в спектрах не нормализованы. Вертикальными линиями под экспериментальными спектрами РФЭС и РСП  $\text{ThO}_2$  отмечены рассчитанные (РДВ) плотности состояний заполненных (сплошные линии) и вакантных (штриховые линии) Th 6d-состояний для основного состояния  $\text{ThO}_2$  [3]. Рассчитанные энергии (РДВ) сдвинуты вправо на 3 эВ.

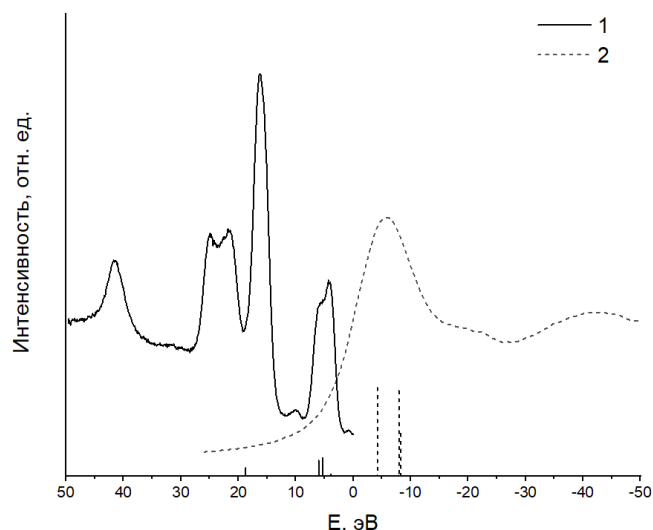


Рисунок 3.6. Спектры РФЭС (1) и РСП Th L<sub>III</sub>-края поглощения кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  (XANES) (2).

Из результатов сравнения спектра XANES  $\text{ThO}_2$  и парциальной плотности состояний Th 6d-электронов (РДВ) найдено, что результаты расчетов вакантных состояний методом РДВ для основного состояния  $\text{ThO}_2$  находятся в качественном согласии с экспериментальным спектром поглощения.

### 3.2.2. Строение ближайшего окружения ионов тория в муратаитовой керамике

EXAFS-спектр Th L<sub>III</sub>-края поглощения муратаитовой керамики с торием и радиальная структурная функция ионов тория  $F(R) = |\text{FT}(k^3\chi(k))|$  приведены на рис. 3.7. Из результатов EXAFS-спектроскопии найдено, что в

состав первой координационной сферы ионов тория в керамике входят 8 ионов кислорода, длина связи Th-O равна 2.37 Å (Табл. 3.3). Это позволяет предположить, что в муратаитовой керамике ионы тория, как и в пленке ThO<sub>2</sub>, находятся в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода (симметрия D<sub>4h</sub>). Это согласуется с результатами исследования данной керамики методом РФЭС [19]. При моделировании второй координационной сферы предполагалось, что ионы тория не входят в ее состав, поскольку пик при ~3 Å, наблюдающийся на графике радиальной структурной функции F(R) для керамики (рис. 3.7 б), отсутствует на графике ThO<sub>2</sub> (рис. 3.5 б). Лучшее согласие результатов моделирования и эксперимента получается, когда вторая координационная сфера образована 12 ионами титана (рис. 3.7 б). Такое число ионов согласуется с составом второй координационной сферы ионов Th в ThO<sub>2</sub>, ячейки которого имеются в структуре муратаита. В этом случае первый максимум соответствует КЧ<sub>Th</sub> = 8 с длиной связи r<sub>Th-O</sub> = 2.37 ± 0.03 Å (Табл. 3.3). Такая длина связи согласуется с длиной связи r<sub>Th-O</sub> в пленке ThO<sub>2</sub> (2.41 Å) (Табл. 3.2). В предположении, что вторая координационная сфера образована 12 ионами титана, наблюдается наибольшее согласие значения ΔE<sub>0</sub> (Табл. 3.3) со значением, найденным при моделировании спектра ThO<sub>2</sub> (Табл. 3.2). Удовлетворительное согласие с экспериментом получается при замене ионов титана на ионы марганца и железа (Табл. 3.3). Моделирования, проведенные в предположении, что вторая координационная сфера ионов тория при ~3.5 Å<sup>-1</sup> образована металлами Zr, Al и Ca керамики, ухудшают согласие модельных и экспериментального спектров. Это приводит к увеличению R-фактора и меньшему соответствию величины ΔE<sub>0</sub> (Табл. 3.3) с найденным при моделировании спектра ThO<sub>2</sub> (Табл. 3.2). При моделировании строения второй координационной сферы согласие рассчитанного и экспериментального спектров уменьшается в ряду (в скобках величина R<sub>f</sub>): Ti (0.008) ≈ Fe (0.004) ≈ Mn (0.004) > Ca (0.014) > Al (0.034) > Zr (0.101).

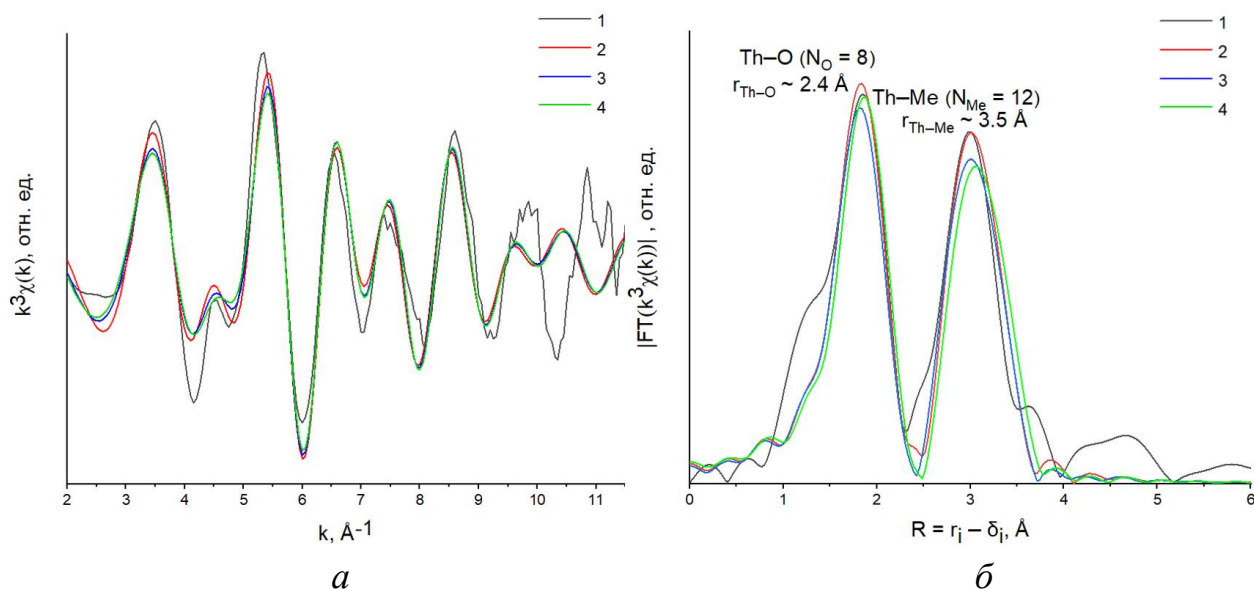


Рисунок 3.7. EXAFS-спектр (а) и радиальная структурная функция ионов тория  $F(R)$  (б) в муратаитовой керамике: эксперимент (1) и результаты моделирования в предположении, что вторая координационная сфера тория образована 12 ионов титана (2), железа (3), марганца (4);  $r_i$  – длина связи, Å;  $\delta_i$  – линейная по  $k$  часть фазового сдвига, где  $k$  – волновой вектор, Å<sup>-1</sup>.

Таблица 3.3. Результаты исследования методом EXAFS-спектроскопии строения ближайшего окружения ионов Th в муратаитовой керамике с различными ионами во второй координационной сфере.

Элементы	№	Элементы	$N$	$r$ , Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta E_0$ , эВ	$R_f$
Ti	1	O	8	2.37±0.03	0.010±0.004	2,51±3,46	0.008
	2	Ti	12	3.56±0.04	0.014±0.003		
Fe	1	O	8	2.37±0.02	0.010±0.002	0.52±2.66	0.004
	2	Fe	12	3.50±0.03	0.016±0.002		
Mn	1	O	8	2.37±0.02	0.010±0.003	1.11±2.93	0.004
	2	Mn	12	3.51±0.03	0.016±0.002		
Ca	1	O	8	2.37±0.04	0.009±0.004	1.95±3.70	0.014
	2	Ca	12	3.59±0.04	0.015±0.004		
Al	1	O	8	2.32±0.04	0.009±0.004	-5.26±3.36	0.034
	2	Al	12	3.70±0.06	0.005±0.004		
Zr	1	O	8	2.37±0.05	0.008±0.006	-0.05±0.05	0.101
	2	Zr	12	3.84±0.03	0.013±0.004		

№ – номер сферы,  $N$  – число ионов,  $r$  – расстояние от ионов тория до ионов соответствующей координационной сферы,  $\sigma^2$  – фактор Дебая-Уоллера,  $\Delta E_0$  – изменение края поглощения,  $R_f$  – R-фактор). Во всех моделированиях использовали интервалы:  $k = 2 \div 10$  Å<sup>-1</sup>,  $R = 1.5 \div 3.4$  Å.

Таким образом, на основе анализа сложной структуры спектров РФЭС остовных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  подтверждено, что структура спектров валентных электронов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Вк}$ ) главным образом связана с образованием МО. Из результатов расшифровки EXAFS спектра образца муратаитовой керамики с торием найдено, что ионы тория окружены восемью (симметрия  $D_{4h}$ ) ионами кислорода, а вторая координационная сфера ионов тория может быть образована 3d-металлами (Me).



## **Глава 4. Электронное строение диоксидов CmO<sub>2</sub> и BkO<sub>2</sub>, результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС и особенности характера химической связи**

В данной главе приведены результаты расчетов методом РДВ электронного строения и сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов Cm(Bk)O<sub>2</sub> в диапазоне энергий связи 0 – ~50 эВ и результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров валентных электронов этих диоксидов.

При подготовке данной главы диссертационной работы использованы публикации автора [103\*–110\*], в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

### **4.1. Электронное строение Cm(Bk)O<sub>2</sub>**

Валентные электронные конфигурации основного состояния атомов Cm и Bk – Cm 6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>7</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>0</sup> и Bk 6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>9</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>0</sup> соответственно. Эти оболочки Cm(Bk) могут участвовать в образовании валентных МО в их диоксидах. Впервые полностью релятивистским методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0» проведены расчеты электронного строения диоксидов кюрия и берклия. Найдено, что в диоксидах Cm(Bk)O<sub>2</sub> в диапазоне от 0 до ~50 эВ образуются ВМО и ВВМО (Табл. 4.1, Табл. 4.2). Установлено, что в основном в образовании МО участвуют Cm(Bk) 6p, 6d, 5f АО, незаполненные в атомах кюрия и берклия Cm(Bk) 7s и 7p АО участвуют в меньшей степени. В отличие от результатов проведенных ранее расчетов нерелятивистским методом X<sub>α</sub>-дискретного варьирования (X<sub>α</sub>-ДВ) найдено, что Cm(Bk) 6s АО практически не участвует в химической связи [30]. В состав ВМО входят главным образом Cm(Bk) 5f, 6d, 7s, 7p и O 2p АО и в меньшей степени заполненные Cm(Bk) 6p и O 2s АО. ВВМО образованы главным образом заполненными Cm(Bk) 6p и O 2s АО.

При переходе от ThO<sub>2</sub> [3] к CmO<sub>2</sub> и BkO<sub>2</sub> наблюдается увеличение плотности заполненных состояний Cm(Bk) 5f-электронов. В CmO<sub>2</sub> 22γ<sub>7</sub><sup>-</sup> орбиталь (ВМО) является вакантной, а в BkO<sub>2</sub> – верхней наполовину

заполненной (ВЗМО), которую можно рассматривать как квазиатомную орбиталь, заселенную 0.91 Вк 5f- и 0.09 О 2p-электронами. Остальные Вк 5f-электроны в ВкО<sub>2</sub> делокализованы практически в пределах зоны ВМО. Также найдено, что 5.06 См 5f-электронов  $21\gamma_7^+$ ,  $24\gamma_6^-$  и  $20\gamma_7^-$  ВМО локализованы вблизи уровня Ферми, а 1.78 См 5f-электронов делокализованы, в основном, в пределах зоны ВМО. Делокализованные См(Вк) 5f-электроны вносят существенный вклад в химическую связь в См(Вк)О<sub>2</sub> за счет перекрывания главным образом См(Вк) 5f с О 2p АО.

Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что См(Вк) 5f АО в основном принимают участие в образовании ВМО, а См(Вк) 6p, 6d, 7s, 7p АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. Важным фактом является участие См(Вк) 6p и О 2s АО в химической связи. В наибольшей степени перекрывание См(Вк)  $6p_{3/2}$  и О 2s АО соседних ионов наблюдается для «разрыхляющих»  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и «связывающих»  $15\gamma_6^-$ ,  $11\gamma_7^-$  (8) ВВМО (рис. 4.1). При увеличении атомного номера Z в ряду актиноидов возрастает величина спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{sl}(\text{См(Вк)6p})$  и энергии связи An  $6p_{1/2}$ -электронов по отношению к соответствующей энергии связи О 2s-электронов (см. Главу 6 рис. 6.1). Поэтому, смешивание См(Вк)  $6p_{1/2}$  и О 2s АО соседних ионов для «разрыхляющей»  $16\gamma_6^-$  (6) и «связывающей»  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО происходит в незначительной степени, чем для соответствующих орбиталей в ThO<sub>2</sub> [3] и UO<sub>2</sub> [4]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффекты ковалентности в См(Вк)О<sub>2</sub> являются значительными и приводят к сильному перекрыванию с орбиталями кислорода не только См(Вк) 6d, но и См(Вк) 6p, 5f АО.

По сравнению с диоксидами легких актиноидов [3–7] мало меняется структура МО, содержащих См(Вк) 6d, 7s и 7p АО в См(Вк)О<sub>2</sub>. Эти орбитали вместе с О 2s и О 2p АО образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются МО, содержащие An 5f АО.

Таблица 4.1. Состав (доли) и энергии  $E_0^{1)}$  (эВ) МО кластера  $\text{SmO}_8$  ( $D_{4h}$ )

для  $r_{\text{Sm-O}} = 0.2323$  нм и сечения фотоэффекта  $\sigma_i^{2)}$ .

МО		- $E_0$ , эВ	Состав МО													
			См									О				
			6s	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	7s	5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	7p <sub>1/2</sub>	7p <sub>3/2</sub>	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	
$\sigma_i$ 1.24	0.93	1.44	0.64	0.57	0.12	5.50	5.14	0.06	0.08	0.96	0.07	0.07				
ВМО	22 $\gamma_7^+$	-10.05					0.84						0.05	0.09	0.02	
	21 $\gamma_7^+$	-9.67			0.43	0.40							0.05	0.03	0.09	
	25 $\gamma_6^+$	-9.67			0.43	0.40							0.05	0.01	0.11	
	24 $\gamma_6^+$	-7.60											0.06	0.02	0.05	
	28 $\gamma_6^-$	-6.84								0.01	0.90		0.04	0.03	0.02	
	23 $\gamma_6^+$	-6.05				0.41	0.45							0.04	0.10	
	20 $\gamma_7^+$	-6.04				0.41	0.45							0.04	0.10	
	27 $\gamma_6^-$	-5.16										0.91	0.03		0.05	
	24 $\gamma_7^-$	-5.10										0.92	0.03		0.05	
	23 $\gamma_7^-$	-1.72							0.06	0.76			0.01	0.08	0.09	
	26 $\gamma_6^-$	-1.15								0.91				0.08	0.01	
	25 $\gamma_6^-$	-1.11								0.91				0.01	0.07	
	22 $\gamma_7^-$	-1.11								0.92				0.02	0.06	
	ВВМО	21 $\gamma_7^-$ <sup>3)</sup>	0.00							0.75	0.12				0.01	0.12
		24 $\gamma_6^-$	0.14							0.82	0.01				0.01	0.15
		20 $\gamma_7^-$	0.14							0.82	0.01				0.01	0.16
		23 $\gamma_6^-$	1.89												0.32	0.68
		19 $\gamma_7^-$	1.89												0.32	0.68
		22 $\gamma_6^+$	2.11												0.16	0.84
		19 $\gamma_7^+$	2.11												0.15	0.85
		21 $\gamma_6^+$	2.13												0.65	0.35
		22 $\gamma_6^-$	2.34							0.12	0.03				0.15	0.66
18 $\gamma_7^-$		2.34							0.13	0.02				0.27	0.54	
18 $\gamma_7^+$		2.42												0.05	0.93	
17 $\gamma_7^+$		2.45												0.49	0.50	
20 $\gamma_6^+$		2.45												0.48	0.51	
21 $\gamma_6^-$		2.67												0.84	0.06	
17 $\gamma_7^-$		2.95							0.14	0.10				0.29	0.47	
16 $\gamma_7^-$		3.10							0.02	0.01			0.05	0.21	0.70	
20 $\gamma_6^-$		3.11							0.02	0.01			0.05	0.11	0.80	
19 $\gamma_6^-$		3.49												0.27	0.67	
15 $\gamma_7^-$		3.92							0.03	0.03				0.18	0.76	
18 $\gamma_6^-$		3.92							0.03	0.03				0.17	0.77	
16 $\gamma_7^+$	3.93												0.57	0.33		
14 $\gamma_7^-$	3.94							0.05	0.02				0.58	0.35		
19 $\gamma_6^+$	3.96												0.02	0.86		
15 $\gamma_7^+$	3.97												0.32	0.57		
18 $\gamma_6^+$	4.09												0.01	0.32		
14 $\gamma_7^+$	4.70							0.06					0.32	0.61		
17 $\gamma_6^+$	4.71							0.06	0.08				0.28	0.58		
ВВМО	17 $\gamma_6^-$	15.02												0.38	0.01	
	13 $\gamma_7^-$	15.03												0.39	0.01	
	12 $\gamma_7^-$	16.88												0.99		
	13 $\gamma_7^+$	17.33												0.94	0.01	
	16 $\gamma_6^+$	17.33												0.95		
	12 $\gamma_7^+$	17.33												0.95		
	16 $\gamma_6^-$	17.36												0.94		
	15 $\gamma_6^+$	17.96												0.93		
	15 $\gamma_6^-$	18.93												0.58		
	11 $\gamma_7^-$	18.93												0.58	0.01	
14 $\gamma_6^-$	28.38												0.01	0.01		
14 $\gamma_6^+$	48.92	1.00												0.01		

<sup>1)</sup> Величины энергий уменьшены по абсолютному значению (сдвинуты вверх) на 24.41 эВ;

<sup>2)</sup> сечения фотоионизации  $\sigma_i$  (килобарн на один электрон), полученные в работе [33];

<sup>3)</sup> число заполнения для всех заполненных орбиталей равно 2.

Таблица 4.2. Состав (доли) и энергии  $E_0^{(1)}$  (эВ) МО кластера  $VkO_8$  ( $D_{4h}$ )

для  $\Gamma_{Vk-O} = 0.2310$  нм и сечения фотоэффекта  $\sigma_i^{(2)}$ .

МО		- $E_0$ , эВ	Состав МО													
			Вк								О					
			6s	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	7s	5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	7p <sub>1/2</sub>	7p <sub>3/2</sub>	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	
$\sigma_i$ 1.22	0.89	1.40	0.64	0.57	0.11	5.68	5.27	0.04	0.06	0.96	0.07	0.07				
ВМО	22 $\gamma_7^+$	-9.55					0.84							0.05	0.08	0.03
	25 $\gamma_6^+$	-9.17				0.43	0.40							0.05	0.01	0.11
	21 $\gamma_7^+$	-9.17				0.43	0.40							0.05	0.03	0.09
	24 $\gamma_6^+$	-7.10						0.87						0.06	0.02	0.05
	28 $\gamma_6^-$	-6.33									0.90			0.04	0.03	0.03
	23 $\gamma_6^+$	-5.56				0.41	0.45								0.04	0.10
	20 $\gamma_7^+$	-5.55				0.41	0.45								0.04	0.10
	27 $\gamma_6^-$	-4.59										0.92		0.03		0.05
	24 $\gamma_7^-$	-4.52									0.92		0.03			0.05
	23 $\gamma_7^-$	-0.61								0.04	0.74			0.01	0.10	0.11
	26 $\gamma_6^-$	-0.05									0.90				0.10	
	25 $\gamma_6^-$	-0.00								0.01	0.90				0.01	0.08
	22 $\gamma_7^{-3)}$	0.00									0.91				0.02	0.07
	21 $\gamma_7^-$	1.21									0.13				0.01	0.16
	24 $\gamma_6^-$	1.32			0.01					0.70	0.02				0.01	0.22
	20 $\gamma_7^-$	1.33			0.01					0.74	0.02			0.01	0.01	0.21
	23 $\gamma_6^-$	2.49													0.32	0.68
	19 $\gamma_7^-$	2.50													0.32	0.68
	22 $\gamma_6^+$	2.72													0.16	0.84
	19 $\gamma_7^+$	2.73													0.15	0.85
	21 $\gamma_6^+$	2.74													0.65	0.35
	18 $\gamma_7^+$	3.03					0.01								0.05	0.95
	20 $\gamma_6^+$	3.07													0.48	0.51
	17 $\gamma_7^+$	3.07				0.01									0.49	0.50
	22 $\gamma_6^-$	3.08			0.03					0.19	0.03				0.15	0.60
18 $\gamma_7^-$	3.08			0.03					0.19	0.03				0.26	0.49	
21 $\gamma_6^-$	3.32									0.10	0.01			0.84	0.05	
17 $\gamma_7^-$	3.66								0.18	0.11				0.29	0.42	
16 $\gamma_7^-$	3.74			0.01					0.03	0.01		0.04		0.22	0.69	
20 $\gamma_6^-$	3.75			0.01					0.03	0.01		0.05		0.11	0.79	
19 $\gamma_6^-$	4.15		0.01								0.04		0.01	0.26	0.68	
16 $\gamma_7^+$	4.55					0.10							0.01	0.58	0.31	
15 $\gamma_7^-$	4.57								0.04	0.03				0.18	0.75	
18 $\gamma_6^-$	4.57								0.04	0.03				0.16	0.77	
19 $\gamma_6^+$	4.58				0.07	0.04							0.01	0.02	0.86	
15 $\gamma_7^+$	4.59				0.06	0.05							0.01	0.31	0.57	
14 $\gamma_7^-$	4.60							0.06	0.06	0.02				0.56	0.36	
18 $\gamma_6^+$	4.78							0.06					0.01	0.32	0.61	
14 $\gamma_7^+$	5.33				0.06	0.08								0.28	0.58	
17 $\gamma_6^+$	5.35				0.06	0.08								0.29	0.57	
ВВМО	17 $\gamma_6^-$	15.84			0.52							0.02		0.42	0.01	0.03
	13 $\gamma_7^-$	15.85			0.52							0.02		0.42	0.01	0.03
	12 $\gamma_7^-$	17.50							0.01	0.01				0.98		
	13 $\gamma_7^+$	17.96					0.05							0.95		
	16 $\gamma_6^+$	17.96				0.03	0.02							0.95		
	12 $\gamma_7^+$	17.97				0.03	0.03							0.94		
	16 $\gamma_6^-$	18.03		0.01							0.05			0.94		
	15 $\gamma_6^+$	18.62						0.07						0.93		
	15 $\gamma_6^-$	19.69			0.43							0.02		0.53	0.01	0.01
	11 $\gamma_7^-$	19.70			0.43							0.01		0.55	0.01	
14 $\gamma_6^-$	30.09		0.98										0.01		0.01	
14 $\gamma_6^+$	51.38	1.00														

<sup>1)</sup> Величины энергий уменьшены по абсолютному значению (сдвинуты вниз) на 24.07 эВ;

<sup>2)</sup> сечения фотоионизации  $\sigma_i$  (килобарн на один электрон), полученные в работе [33];

<sup>3)</sup> верхняя заполненная МО (1 электрон), число заполнения для всех остальных заполненных орбиталей равно 2.

## 4.2. Электронные конфигурации и эффективные заряды ионов Cm(Vk) в Cm(Vk)O<sub>2</sub>

На основе величин состава МО, найденных из результатов расчетов в релятивистском приближении, впервые определены валентные электронные конфигурации и эффективные заряды ионов Cm(Vk) в Cm(Vk)O<sub>2</sub>, значения которых существенно ниже +4 *e*, принимаемого в ионном приближении (Табл. 4.3).

Таблица 4.3. Валентные электронные конфигурации атомов и ионов Cm(Vk) и эффективные заряды ионов Cm(Vk) ( $Q_{\text{эфф}}(\text{Cm}(\text{Vk}))$ ) в Cm(Vk)O<sub>2</sub>.

AnO <sub>2</sub>	Валентные электронные конфигурации Cm(Vk)		$Q_{\text{эфф}}(\text{Cm}(\text{Vk}))$ в Cm(Vk)O <sub>2</sub> , + <i>e</i>
	Атомы Cm(Vk)	Ионы Cm(Vk) в Cm(Vk)O <sub>2</sub>	
<sup>96</sup> CmO <sub>2</sub>	Cm6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Cm6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 5f <sup>6.84</sup> 6d <sup>1.56</sup> 7s <sup>0.26</sup> 7p <sup>0.54</sup>	+ 0.80
<sup>97</sup> VkO <sub>2</sub>	Vk6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	Vk6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 5f <sup>7.91</sup> 6d <sup>1.56</sup> 7s <sup>0.26</sup> 7p <sup>0.52</sup>	+ 0.75

Значения величины такого небольшого эффективного заряда Cm(Vk) в Cm(Vk)O<sub>2</sub> находятся в согласии с данными для химических сдвигов линий актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС других диоксидов актиноидов [5,6,27]. Так, для Pu 4f<sub>7/2</sub>-электронов при переходе от металлического Pu к PuO<sub>2</sub> наблюдается сдвиг, равный ΔE<sub>b</sub> = 4.0 эВ [6]. Известно, что возникновение вакансии на квазиостовном уровне в CeO<sub>2</sub> приводит к сдвигу линий, например, Ce 3d-электронов на ~16.0 эВ [111]. Поэтому, если бы эффективный заряд ионов Cm(Vk) был равен +4, сдвиг бы наблюдался на десятки эВ.

## 4.3. Схемы МО и спектры РФЭС валентных электронов Cm(Vk)O<sub>2</sub>

На основе результатов расчетов методом РДВ с учетом экспериментальных данных [8] впервые построены количественные схемы МО Cm(Vk)O<sub>2</sub> (рис. 4.1). На схемах слева и справа приведены АО Cm(Vk) и O соответственно, а в центре – МО. Вакантные МО обозначены штриховыми линиями, а заполненные МО – сплошными. Над линиями приведен вклад различных АО (в %), слева приведены экспериментальные значения энергий связи электронов, а справа – обозначения МО в соответствии с результатами расчетов методом РДВ и номерами этих МО для простоты обсуждения.

Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней, которые можно измерить экспериментально (ЭВ). Разности энергий АО Cm, Bk и O получены из данных работы [99]. Величины  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  найдены с учетом рассчитанных энергий связи  $17\gamma_6^-$  ВВМО в спектрах РФЭС в настоящей работе и экспериментальных энергий связи Cm(Bk)  $4f_{7/2}$ -электронов в Cm(Bk)O<sub>2</sub> [8].

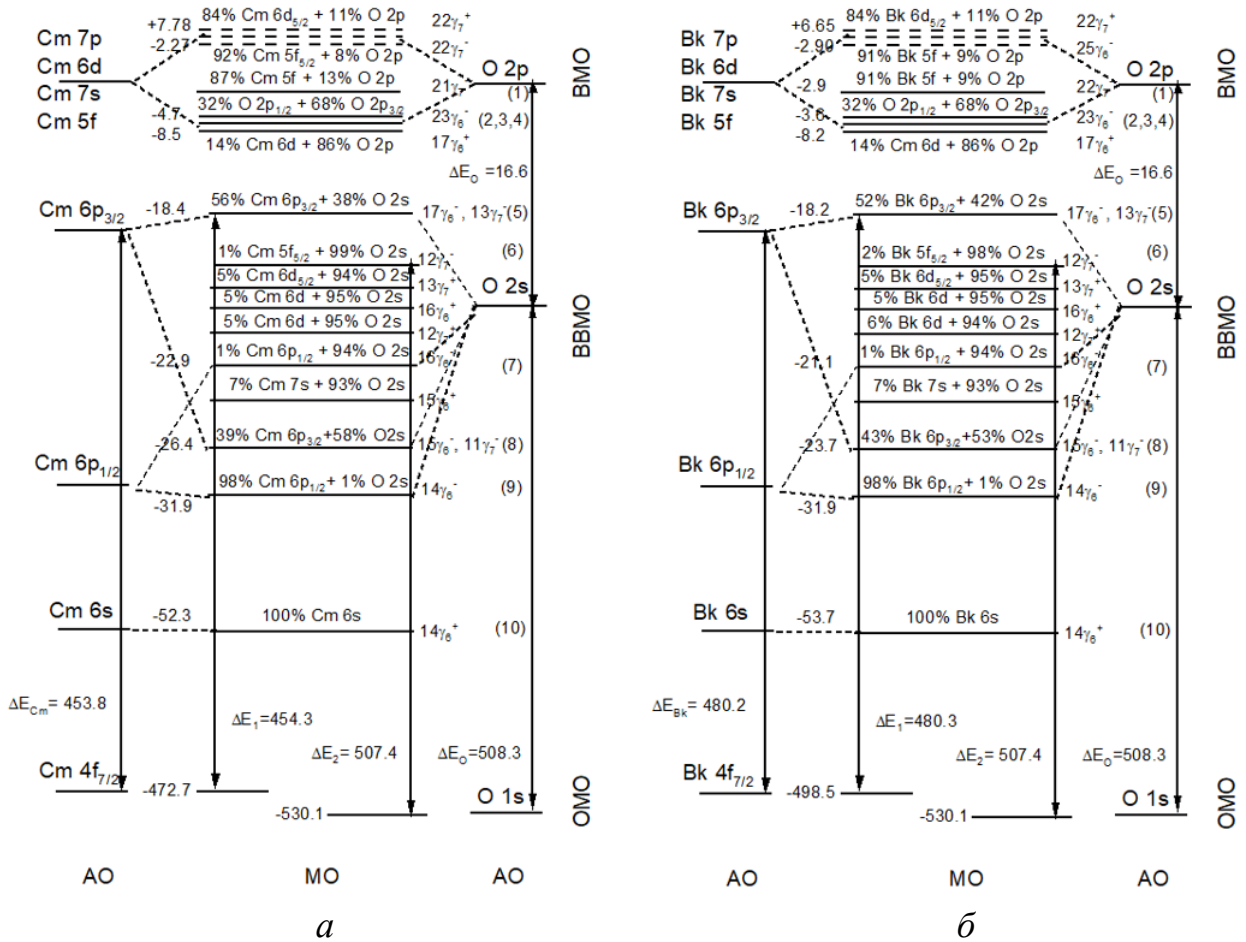


Рисунок 4.1. Схемы МО CmO<sub>2</sub> (а) и BkO<sub>2</sub> (б). Энергетический масштаб не выдержан.

На схемах МО Cm(Bk)O<sub>2</sub> можно выделить формальные «разрыхляющие»  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $16\gamma_6^-$  (6) и «связывающие»  $15\gamma_6^-$ ,  $11\gamma_7^-$  (8) и  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО. Они попарно соединены штриховыми линиями.  $12\gamma_7^-$ ,  $13\gamma_7^+$ ,  $12\gamma_7^+$ ,  $16\gamma_6^+$  и  $15\gamma_6^+$  (7) ВВМО являются квазиатомными и обусловлены главным образом O 2s АО.

Схемы МО позволяют не только понять природу формирования химической связи в Cm(Bk)O<sub>2</sub>, но и лежат в основе расшифровки структуры

других рентгеновских (эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров, как показано для  $\text{ThO}_2$  [3,32],  $\text{UO}_2$  [38,112],  $\text{PuO}_2$  [6].

На основе величин заселенностей МО валентных электронов с учетом значений сечений фотоэффекта для  $\text{Sm}(\text{Bk})$  [33] и  $\text{O}$  [68] впервые рассчитаны интенсивности линий в спектрах РФЭС валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  (Табл. 4.4, Табл. 4.5) и построены их гистограммы (рис. 4.2). Согласие этих гистограмм с экспериментальными спектрами РФЭС  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  [8] с учетом результатов исследований структуры спектров РФЭС валентных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  (Глава 3) и литературных данных для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) [3–7] свидетельствует о том, что структура в спектрах РФЭС  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  в диапазоне энергий связи электронов  $0 - \sim 50$  эВ обусловлена в основном образованием МО.

Спектры РФЭС валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  в диапазоне от  $0$  до  $\sim 50$  эВ можно разделить на две части (Табл. 4.4, Табл. 4.5, рис. 4.2). В первой части спектра от  $0$  до  $\sim 15$  эВ наблюдается структура. Она связана с электронами ВМО, которые образованы в основном из  $\text{Sm}(\text{Bk}) 5f, 6d, 7s, 7p$  и  $\text{O } 2p$  АО соседних ионов. Существенный вклад в интенсивность полосы ВМО вносят  $\text{Sm}(\text{Bk}) 5f$ -электроны поскольку они обладают наибольшими значениями сечений фотоэффекта по сравнению с другими электронами, входящими в состав ВМО [68], а также из-за высоких плотностей  $\text{Sm}(\text{Bk}) 5f$ -состояний в  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ . Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что  $\text{Sm}(\text{Bk}) 5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи. Предполагается, что сателлиты  $S(1)$  в спектрах РФЭС валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  могут быть связаны с многоэлектронным возбуждением, мультиплетным расщеплением, а также с примесями в образце в случае  $\text{BkO}_2$  (рис. 4.2).

Во второй части спектра наблюдается структура электронов ВВМО, состоящая из пяти компонент ( $5 - 9$ ). Основной вклад в образование ВВМО в  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  вносят главным образом  $\text{Sm}(\text{Bk}) 6p_{3/2}$ - и  $\text{O } 2s$ -орбитали, а сателлит  $S(2)$  может быть связан с многоэлектронными процессами.

Таблица 4.4. Характеристики спектра РФЭС валентных электронов  $\text{SmO}_2$  и кластера  $\text{SmO}_8$  ( $D_{4h}$ ) для  $r_{\text{Sm-O}} = 0.2323$  нм и плотность  $\rho_i$  ( $e^-$ ) состояний  $\text{Sm } 5f$ - и  $\text{Sm } 6p$ -электронов.

МО		-E <sup>3</sup> , эВ	Рентгеноэлектронный спектр			Плотность $\rho_i$ Sm 6p-, 5f-состояний в ед. $e^-$ (электронах)			
			Энергия <sup>4</sup> , эВ	Интенсивность, %		5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>
			Экспер.	Теория	Экспер.				
ВМО	21 $\gamma_7^{-1}$	3.38		17.9		1.50	0.24		
	24 $\gamma_6^-$	3.52	4.7 (2.7)	17.3	65.6	1.64	0.02		0.02
	20 $\gamma_7^-$	3.52		17.3		1.64	0.02		
	23 $\gamma_6^-$	5.27		0.1					
	19 $\gamma_7^-$	5.27		0.1					
	22 $\gamma_6^+$	5.49		0.1					
	19 $\gamma_7^+$	5.49		0.1					
	21 $\gamma_6^+$	5.51		0.1					
	22 $\gamma_6^-$	5.72		3.4		0.24	0.06		0.08
	18 $\gamma_7^-$	5.72		3.4		0.26	0.04		0.08
	18 $\gamma_7^+$	5.80		0.1					
	17 $\gamma_7^+$	5.83		0.1					
	20 $\gamma_6^+$	5.83		0.1					
	21 $\gamma_6^-$	6.05		1.8			0.18		
	17 $\gamma_7^-$	6.33		4.9		0.28	0.20		
	16 $\gamma_7^-$	6.48		0.7		0.04	0.02		0.02
	20 $\gamma_6^-$	6.49		0.7		0.04	0.02		0.02
	19 $\gamma_6^-$	6.87		0.1				0.02	
	15 $\gamma_7^-$	7.30		1.3		0.06	0.06		
	18 $\gamma_6^-$	7.30		1.3		0.06	0.06		
	16 $\gamma_7^+$	7.31		0.3					
	14 $\gamma_7^-$	7.32		1.5		0.10	0.04		
	19 $\gamma_6^+$	7.34		0.3					
	15 $\gamma_7^+$	7.35		0.3					
	18 $\gamma_6^+$	7.47		0.1					
	14 $\gamma_7^+$	8.08		0.4					
	17 $\gamma_6^+$	8.09		8.5 (2.1)	0.4	3.2			
Sat <sub>1</sub>			11.2 (1.9)		0.4				
$\Sigma I_i^{(2)}$				74.2	69.2	5.86	0.96	0.02	0.22
ВВМО	17 $\gamma_6^-$	18.40	18.4 (3.6)	3.4	11.9				1.12
	13 $\gamma_7^-$	18.41		3.4					1.10
	12 $\gamma_7^-$	20.26		1.1			0.02		
	13 $\gamma_7^+$	20.71		1.0					
	16 $\gamma_6^+$	20.71		1.0					
	12 $\gamma_7^+$	20.71		1.0					
	16 $\gamma_6^-$	20.74	22.9 (3.5)	0.9	8.6			0.02	
	15 $\gamma_6^+$	21.34		0.9					
	15 $\gamma_6^-$	22.31	26.4 (3.5)	2.7	2.7				0.78
	11 $\gamma_7^-$	22.31		2.7					0.78
	14 $\gamma_6^-$	31.76	31.9 (4.3)	3.4	6.7			1.96	
	Sat <sub>2</sub>		35.7 (2.5)		0.9				
	$\Sigma I_i^{(2)}$				21.5	30.8		0.02	1.98
14 $\gamma_6^+$	52.30		~4.3						

<sup>1</sup>) Число заполнения для всех орбиталей равно 2; <sup>2</sup>) суммарные величины плотности состояний  $\text{Sm } 5f$ -,  $6p$ -электронов и интенсивностей линий; <sup>3</sup>) величины рассчитанных энергий сдвинуты в область отрицательных значений (вниз) на 3.38 эВ так, чтобы энергия 17  $\gamma_6^-$  МО была равна 18.4 эВ; <sup>4</sup>) в скобках приведены значения ширины линий в эВ.



Таблица 4.5. Характеристики спектра РФЭС валентных электронов ВкО<sub>2</sub> и кластера ВкО<sub>8</sub> (D<sub>4h</sub>) для r<sub>Вк-О</sub> = 0.2310 нм и плотность ρ<sub>i</sub> (e<sup>-</sup>) состояний Вк 5f- и Вк 6p-электронов.

МО	-E <sup>3)</sup> , эВ	Рентгеновский фотоэлектронный спектр			Плотность ρ <sub>i</sub> Вк 5f-, 6p-состояний в ед. e <sup>-</sup> (электронах)				
		Энергия <sup>4)</sup> , эВ	Интенсивность, %		5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	
		Экспер.	Теория	Экспер.					
ВМО	22 γ <sub>7</sub> <sup>-1)</sup>	2.36	2.9(2.8)	8.1	16.4		0.91		
	21 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	3.57		15.7		1.40	0.26		
	24 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	3.68		14.6		1.48	0.04		0.02
	20 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	3.69		14.6		1.48	0.04		0.02
	23 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	4.85		0.1					
	19 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	4.86		0.1					
	22 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	5.08		0.1					
	19 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	5.09		0.1					
	21 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	5.10		0.1					
	18 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	5.39		0.1					
	20 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	5.43		0.1					
	17 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	5.43		0.1					
	22 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	5.44		4.5		0.38	0.06		0.06
	18 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	5.44		4.5		0.38	0.06		0.06
	21 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	5.68		1.8			0.20		
	17 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	6.02	5.6(2.8)	5.4	37.2	0.36	0.22		
	16 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	6.10		0.9		0.06	0.02		0.02
	20 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6.11		0.9		0.06	0.02		0.02
	19 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6.51		0.1				0.02	
	16 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	6.91		0.3					
	15 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	6.93		1.4		0.08	0.06		
	18 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6.93	8.2(2.8)	1.4	12.1	0.08	0.06		
	19 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	6.94		0.3					
	15 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	6.95		0.3					
	14 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	6.96		1.6		0.12	0.04		
	18 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	7.14		0.1					
14 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	7.69		0.3						
17 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	7.71	10.8(2.4)	0.3	12.5					
Sat <sub>1</sub>	.	13.1 (2.4)		4.3					
ΣI <sub>i</sub> <sup>2)</sup>			77.9	82.5	5.88	1.99	0.02	0.20	
ВВМО	17 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	18.20	18.2 (2.8)	2.8	4.3				1.04
	13 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	18.21		2.8					1.04
	12 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	19.86		1.2		0.02	0.02		
	13 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	20.32	21.1 (3.4)	0.9	4.3				
	16 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	20.32		0.9					
	12 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	20.33		0.9					
	16 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	20.39		0.8				0.02	
	15 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	20.98		0.8					
	15 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	22.05	23.7 (3.5)	2.5	5.2				0.86
	11 γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	22.06		2.5					0.86
	14 γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	32.45	33.9(2.6)	2.9	2.4			1.96	
	Sat <sub>2</sub>		37.3(2.8)		1.3				
ΣI <sub>i</sub> <sup>2)</sup>			19.0	17.5	0.02	0.02	1.98	3.80	
14 γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	53.74		~ 3.1						

<sup>1)</sup> Верхняя заполненная МО (1 электрон), число заполнения для всех остальных орбиталей равно 2;

<sup>2)</sup> суммарные величины плотности состояний Вк 5f-, 6p-электронов и интенсивностей линий; <sup>3)</sup> величины рассчитанных энергий сдвинуты в область отрицательных значений (вниз) на 2.36 эВ так, чтобы энергия 17 γ<sub>6</sub><sup>-</sup> МО была равна 18.2 эВ; <sup>4)</sup> в скобках приведены значения ширины линий в эВ.

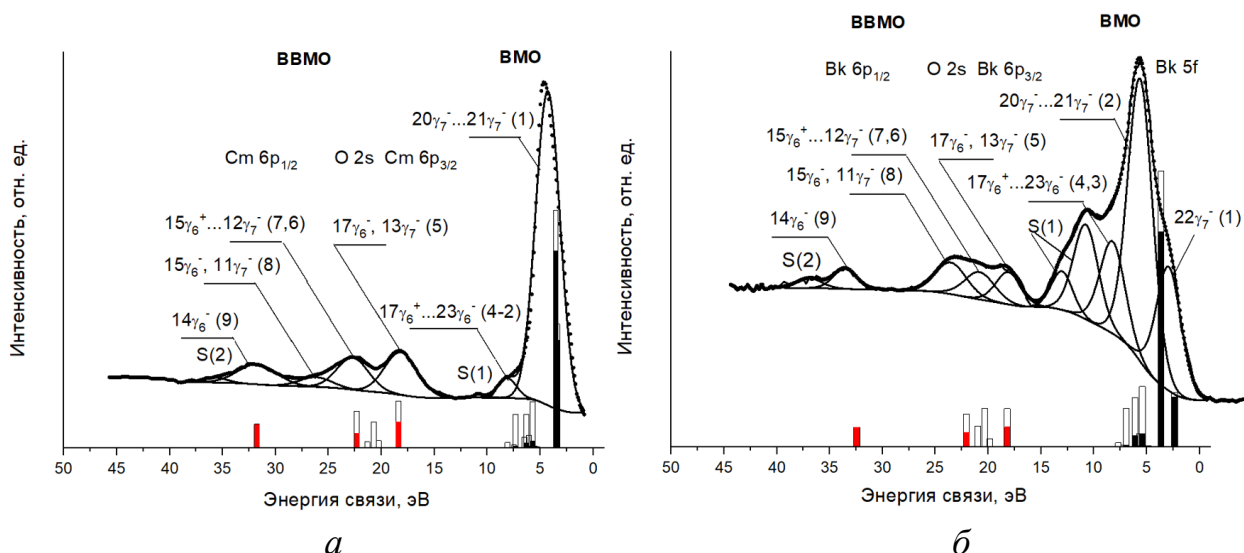


Рисунок 4.2. Экспериментальные спектры РФЭС валентных электронов  $\text{SmO}_2$  (а) и  $\text{BkO}_2$  (б). Показано разделение спектров на отдельные компоненты. Обозначены МО (так же, как и на рис. 4.1) и сателлиты (S), а внизу приведены гистограммы рассчитанных спектров (РДВ) (черным отмечен вклад  $\text{Sm(Bk)} 5f$ -электронов, красным –  $\text{Sm(Bk)} b$ -электронов в интенсивность).

Для более строгого сравнения теоретических и экспериментальных величин энергий связи электронов необходимо использовать рассчитанные величины для переходного состояния [113]. Однако, величины энергий связи валентных электронов, рассчитанные для переходного состояния, отличаются от соответствующих величин для основного состояния приблизительно постоянным сдвигом в область больших по абсолютной величине энергий [114]. Поэтому в настоящей работе для сравнения рассчитанных и экспериментальных значений энергий связи электронов в спектрах  $\text{Sm(Bk)O}_2$  теоретические значения были увеличены по абсолютной величине в соответствии с данными Табл. 4.4 и 4.5.

В Табл. 4.6 приведены рассчитанные и экспериментальные величины ширины зон ВМО и ВВМО ( $\Gamma_{\text{ВМО}}$ ,  $\Gamma_{\text{ВВМО}}$ ), а также интенсивности  $I_{\text{ВМО}}$  и  $I_{\text{ВВМО}}$  (%) спектров электронов ВМО и ВВМО диоксидов кюрия и берклия. Из данных Табл. 4.6 и рис. 4.2 следует, что наблюдается удовлетворительное

согласие между рассчитанными и экспериментальными характеристиками спектров РФЭС валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ .

Таблица 4.6. Теоретические и экспериментальные значения ширины зон  $\Gamma$  (эВ) и интенсивности  $I$  (%) ВМО и ВВМО для  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ .

Ширина ( $\Gamma$ ) и интенсивность ( $I$ ) зон ВМО и ВВМО	$\text{SmO}_2$		$\text{VкO}_2$	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
$\Gamma_{\text{ВМО}}$	4.71	3.8	5.35	5.3 <sup>1)</sup>
$\Gamma_{\text{ВВМО}}$	13.36	13.5	14.25	15.7
$I_{\text{ВМО}}$	77.8	69.2	80.4	79.1 <sup>1)</sup>
$I_{\text{ВВМО}}$	22.2	30.8	19.6	20.9

<sup>1)</sup> Величины измерены без учета сателлитов  $S(1)$  в спектре РФЭС  $\text{VкO}_2$  (см. Главу 6).

#### 4.4. Участие $\text{Sm}(\text{Vк})$ 5f-электронов в химической связи в $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$

Следует отметить, что в  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$   $\text{Sm}(\text{Vк})$  5f-электроны могут возбуждаться на  $\text{Sm}(\text{Vк})$  6d-уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать, не теряя своего f-характера. Потеря f-характера 5f-электронами при образовании валентных МО в  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$  должна приводить к уменьшению интенсивности полосы электронов ВМО.

В Табл. 4.7 приведены:

- величины отношения интенсивностей зон ВМО и ВВМО ( $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) в спектрах валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ , рассчитанные в атомном приближении ( $I_{\text{ат.}}$ ) с использованием уравнения (1.5);
- величины  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , найденные из результатов расчетов методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ) для электронных конфигураций ионов  $\text{Sm}(\text{Vк})$  в  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ ;
- величины  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , найденные из экспериментальных спектров РФЭС ( $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) валентных электронов  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$ .

Для  $\text{Sm}(\text{Vк})\text{O}_2$  интенсивность спектра электронов ВМО выше интенсивности спектра электронов ВВМО. Это связано с большим вкладом в образование ВМО  $\text{Sm}(\text{Vк})$  5f-электронов, имеющих высокие значения сечений фотоэффекта.

Таблица 4.7. Теоретические значения  $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}^{1)}$  (отн. ед.) и экспериментальные  $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$  (отн. ед.) величины отношения интенсивностей линий электронов ВМО и ВВМО в спектрах РФЭС  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ .

Диоксид	$n_{5f}$	$n_{6d}$	$n_{7s}$	$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$		$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}^2)$
				$I_{\text{ат.}}$	$I_{\text{РДВ}}$	
${}_{96}\text{SmO}_2$	7	1	2	3.41	-	-
	6	2	2	3.03	-	2.22
	6.84	1.56	0.26	-	3.45	-
${}_{97}\text{BkO}_2$	9	0	2	4.57	-	4.71
	8	1	2	4.11	-	-
	7	2	2	3.70	-	3.78 <sup>2)</sup>
	7.93	1.56	0.26	-	4.10	-

<sup>1)</sup> Рассчитаны для конфигураций нейтральных атомов  $\text{Sm}(\text{Bk})$  ( $I_{\text{ат.}}$ ) при различном заполнении оболочек ( $n_{nl}$ ), а также для конфигураций ионов  $\text{Sm}(\text{Bk})$  в  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$ , найденных из результатов расчетов методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ); <sup>2)</sup> рассчитано с учетом вычтенных интенсивностей  $S(1)$  (рис. 4.2, б) из спектра ВМО.

Рассчитанное по формуле (1.5) отношение интенсивности полосы ВМО к ВВМО ( $I_{\text{ат.}}$ ) для  $\text{SmO}_2$ , равно 3.41, согласуется с величиной 3.45, полученной из результата расчета методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ) (Табл. 4.7). Соответствующее экспериментальное отношение интенсивностей полосы ВМО к ВВМО ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) равно 2.22 и меньше значений 3.41 и 3.45. Такое различие может быть связано с потерей f-характера  $\text{Sm}$  5f-электронами при образовании химической связи, а также с промотированием  $\text{Sm}$  5f-электронов на  $\text{Sm}$  6d-оболочки при образовании валентных МО в  $\text{SmO}_2$ . Вероятнее всего, это различие связано с «обрезанием» экспериментального спектра с низкоэнергетической стороны и погрешностью измерения интенсивностей (рис. 4.2 а).

Экспериментальное значение  $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$  для  $\text{BkO}_2$ , равно 4.71, близко по величине рассчитанному в атомном приближении ( $I_{\text{ат.}}$ ) значению 4.57 и выше значения 4.10 для конфигурации иона  $\text{Bk}$ , полученного из результата расчета методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ). Однако, если предположить, что сателлиты  $S(1)$  высокой интенсивности (рис. 4.2), которые наблюдались только в спектре  $\text{BkO}_2$  и не наблюдались в спектрах диоксидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{U} - \text{Sm}$ ) принадлежат примесям, то относительная интенсивность спектра ВМО равна

~3.78. Эта величина ближе к значению 4.10, найденному из расчета (РДВ). Поэтому, высокое экспериментальное значение  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}^3 = 4.71$  может быть вызвано примесью в образце  $\text{Vк}_2\text{O}_3$ . Таким образом, на примере  $\text{VкO}_2$  показано, что  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$  является важной характеристикой степени окисления ионов  $\text{An}$  в  $\text{AnO}_2$  (Th – Lr) и чистоты образца.

Эти данные согласуются с предположением о том, что в  $\text{См(Vк)O}_2$  5f-электроны непосредственно участвуют в химической связи и могут частично терять свой f-характер за счет промотирования  $\text{См(Vк)}$  5f-электронов на  $\text{См(Vк)}$  6d-оболочки при образовании валентных МО в  $\text{См(Vк)O}_2$ , а также нефелоауксетического эффекта.

#### **4.5. Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в $\text{См(Vк)O}_2$**

Методом дискретного варьирования были рассчитаны величины заселенностей перекрывания АО по Малликену для оценки вклада электронов различных МО в ковалентную составляющую химической связи в  $\text{См(Vк)O}_2$ . Расчеты проведены как методами РДВ, так и методом НДВ (нерелятивистский метод дискретного варьирования) и представлены в Табл. 4.8. Расчеты методом НДВ проведены д.х.н. М.В. Рыжковым.

Найдено, что вклад в заселенность связей  $\text{См(Vк)}$  5f – O 2p,  $\text{См(Vк)}$  7s – O 2p,  $\text{См(Vк)}$  6d – O 2p,  $\text{См(Vк)}$  7p – O 2s в  $\text{См(Vк)O}_2$  значительно увеличивается при релятивистском расчете, что характеризует усиление связи. В релятивистском приближении связи  $\text{См(Vк)}$  6s – O 2s, 2p и  $\text{См(Vк)}$  6p – O 2s, 2p имеют меньший разрыхляющий характер, чем в нерелятивистском. Это связано с тем, что в релятивистском приближении величина энергии  $\text{См(Vк)}$  6s- и  $\text{См(Vк)}$  6p<sub>1/2</sub>-электронов существенно увеличивается по абсолютному значению по сравнению с величиной, рассчитанной в нерелятивистском приближении. Найдено (РДВ), что наибольший вклад в усиление связи в  $\text{См(Vк)O}_2$  вносят электроны  $\text{См(Vк)}$  6d – O 2p,  $\text{См(Vк)}$  7p – O 2p,  $\text{См(Vк)}$  6d – O 2s и  $\text{См(Vк)}$  5f – O 2p. Электроны ВМО усиливают связь, а электроны ВВМО ослабляют связь в  $\text{См(Vк)O}_2$  и их

общие вклады в заселенность равны 404 и 396 и -115 и -112, соответственно. Наибольший вклад в ослабление связи вносят электроны  $Sm(Vk) 6p - O 2p$ . Таким образом, в  $Sm(Vk)O_2$  в совокупности электроны ВВМО на ~29% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Таблица 4.8. Заселённости перекрывания для  $Sm(Vk)O_2$  (на один лиганд,  $\times 10^3$ ), полученные методами РДВ и НДВ.

Связи в $AnO_2$ ( $An = Sm, Vb$ )	РДВ <sup>1)</sup>				НДВ	
	Частичная		Полная		$SmO_2$	$VbO_2$
	$SmO_2$	$VbO_2$	$SmO_2$	$VbO_2$		
$An 5f_{5/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	-1; -5	-1; -4				
$An 5f_{7/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	21; 19	20; 14	34	29	26	22
$An 5f_{5/2} - O2s$	-3	-2				
$An 5f_{7/2} - O2s$	6	5	3	3	2	1
$An 7p_{1/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	13; 10	13; 10				
$An 7p_{3/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	2; 37	2; 37	62	62	66	64
$An 7p_{1/2} - O2s$	13	13				
$An 7p_{3/2} - O2s$	19	18	32	31	18	21
$An 7s - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	9; 19	9; 19	28	28	2	2
$An 7s - O2s$	20	20	20	20	26	26
$An 6d_{3/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	4; 73	4; 72				
$An 6d_{5/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	57; 55	56; 54	189	186	164	164
$An 6d_{3/2} - O2s$	13	14				
$An 6d_{5/2} - O2s$	23	23	36	37	32	32
$\Sigma^{(6)}_{ВМО}$	404	396	404	396	336	332
$An 6p_{1/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	-4; -10	-4; -9				
$An 6p_{3/2} - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	-21; -40	-21; -39	-75	-73	-94	-82
$An 6p_{1/2} - O2s$	-3	-3				
$An 6p_{3/2} - O2s$	-20	-19	-23	-22	-34	-32
$An 6s - O2p_{1/2}; O2p_{3/2}$	-5; -11	-5; -11	-16	-16	-37	-37
$An 6s - O2s$	-1	-1	-1	-1	-6	-5
$\Sigma^{(2)}_{ВВМО}$	-115	-112	-115	-112	-171	-156

<sup>1)</sup> Частичный и полный вклады; <sup>2)</sup> полный вклад электронов ВМО и ВВМО.

На основе сравнения интенсивностей и энергетического положения линий в теоретических и экспериментальных спектрах РФЭС валентных электронов  $Sm(Vb)O_2$ , а также  $ThO_2$  (см. главу 3), можно отметить, что рассчитанные спектры удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами РФЭС валентных электронов этих диоксидов. Эти результаты согласуются с соответствующими данными для

$AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [3–7], ранее полученными другими авторами. В совокупности полученные общие результаты позволяют предположить, что рассчитанные методом РДВ спектры РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) будут удовлетворительно отражать реальные экспериментальные спектры РФЭС таких диоксидов.

## Глава 5. Электронное строение и моделирование спектров РФЭС валентных электронов $\text{PaO}_2$ , $\text{CfO}_2$ – $\text{LrO}_2$ в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ

В данной главе приведены результаты расчетов методом РДВ, полученные с использованием программы «RDVwin1.0», электронного строения и спектров РФЭС валентных электронов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$ ) в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ.

При подготовке данной главы диссертационной работы использованы публикации автора [115\*–118\*], в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Найдено, что в диоксидах  $\text{AnO}_2$  ( $\text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$ ) в диапазоне от 0 до ~50 эВ образуются валентные МО, в формировании которых участвуют в основном  $\text{An}$  6p, 6d, 5f, 7s, 7p и O 2s, 2p АО. Показано, что в наибольшей степени в образовании МО участвуют  $\text{An}$  6p, 6d, 5f АО,  $\text{An}$  7s и 7p АО участвуют в меньшей степени, а  $\text{An}$  6s АО слабо участвуют в образовании МО в рассматриваемых диоксидах. Эти данные свидетельствуют о значительной степени ковалентности связи в диоксидах актиноидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$ ).

### 5.1. Электронное строение $\text{AnO}_2$ ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$ )

Валентные электронные конфигурации атомов  $\text{An}$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Cm} - \text{Lr}$ ) в основном состоянии приведены в Табл. 5.1.

Таблица 5.1. Валентные электронные конфигурации атомов  $\text{An}$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$ ) в основном состоянии [27].

An	Валентные электронные конфигурации An
Pa	$6s^2 6p^6 5f^2 6d^1 7s^2$
Cf	$6s^2 6p^6 5f^{10} 7s^2$
Es	$6s^2 6p^6 5f^{11} 7s^2$
Fm	$6s^2 6p^6 5f^{12} 7s^2$
Md	$6s^2 6p^6 5f^{13} 7s^2$
No	$6s^2 6p^6 5f^{14} 7s^2$
Lr	$6s^2 6p^6 5f^{14} 6d^1 7s^2$



Из Табл. 5.1 следует, что валентными являются  $6s$ ,  $6p$ ,  $6d$ ,  $5f$ ,  $7s$  АО An ( $An = Pa, Cf - Lr$ ). Эти орбитали наряду с  $O 2s$ ,  $2p$  АО могут участвовать в образовании МО в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ).

В настоящей работе впервые проведены расчеты электронного строения  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) методом РДВ с использованием программы «RDVwin1.0». Найдено, что в диоксидах  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) в диапазоне от 0 до  $\sim 50$  эВ образуются ВМО и ВВМО. Установлено, что в состав ВМО входят в основном недозаполненные An  $5f$ ,  $6d$ ,  $7s$ ,  $7p$  и  $O 2p$  АО и в меньшей степени заполненные An  $6p$  и  $O 2s$  АО. ВВМО образованы главным образом заполненными An  $6p$  и  $O 2s$  АО. Найдено, что An  $6s$  АО является квазиатомной и принимает слабое участие в образовании МО.

В ряду  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) наблюдается увеличение плотности заполненных состояний An  $5f$ -электронов. В  $PaO_2$  – верхняя наполовину заполненная ( $VЗМО$ )  $20\gamma_7^-$  ВМО является квазиатомной и заселена 0.93 Pa  $5f$ -электронами (рис. 5.1 а), остальные Pa  $5f$ -электроны делокализованы главным образом в пределах зоны ВМО. Кроме того, высокая плотность An  $5f$ -состояний вблизи уровня Ферми наблюдается в ряду  $AnO_2$  ( $An = Cf - Md$ ), после чего в  $NoO_2$  и  $LrO_2$  она заметно снижается (рис. 5.1). Так, в  $CfO_2$  – верхняя полностью заполненная ( $VЗМО$ )  $25\gamma_6^-$  ВМО также является квазиатомной и образована 0.83 Cf  $5f$  АО (рис. 5.1 б), а вблизи уровня Ферми находятся 4.84 Cf  $5f$ -электрона. В  $NoO_2$   $26\gamma_6^-$  ВЗМО оказывается образованной из 0.02 No  $5f$  и 0.98 O  $2p$  АО, вблизи уровня Ферми находятся 1.42 No  $5f$ -электрона, а у  $LrO_2$   $23\gamma_7^-$  ВЗМО оказывается образованной из 0.11 Lr  $5f$ , 0.01 O  $2s$  и 0.88 O  $2p$  АО, при этом вблизи уровня Ферми находится 0.41 Lr  $5f$ -электрон. При переходе от  $PaO_2$  и  $CfO_2$  к  $LrO_2$  наблюдается увеличение плотности An  $5f$ -состояний вблизи дна зоны ВМО. Так, в  $PaO_2$  и  $CfO_2$  нижняя заполненная  $17\gamma_6^+$  ВМО не содержит An  $5f$  АО, а в  $LrO_2$  нижняя заполненная  $14\gamma_7^-$  ВМО является квазиатомной и образована 0.97 Lr  $5f$  и 0.03 O  $2p$  АО. В  $LrO_2$  в середине и у дна зоны ВМО находятся 12.66 Lr  $5f$ -электронов. При этом в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) наблюдается делокализация

An 5f-электронов главным образом в пределах зоны ВМО. Делокализованные An 5f-электроны вносят существенный вклад в химическую связь в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr) за счет перекрывания в основном An 5f с O 2p АО.

Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr) An 5f АО главным образом принимают участие в образовании ВМО, а An 6p, 6d, 7s, 7p АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. Важным фактом является участие An 6p и O 2s АО в химической связи в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr). Как и в Cm(Bk)O<sub>2</sub>, особенно большое перекрывание An 6p<sub>3/2</sub> и O 2s АО соседних атомов наблюдается для «разрыхляющих» 17γ<sub>6</sub><sup>-</sup>, 13γ<sub>7</sub><sup>-</sup> (5) и «связывающих» 15γ<sub>6</sub><sup>-</sup>, 11γ<sub>7</sub><sup>-</sup> (8) ВВМО (см. рис. 5.1). При этом «разрыхляющая» 16γ<sub>6</sub><sup>-</sup> (6) и «связывающая» 14γ<sub>6</sub><sup>-</sup> (9) ВВМО в PaO<sub>2</sub> содержат 0.08 и 0.90 Pa 6p<sub>1/2</sub> АО, соответственно, а в AnO<sub>2</sub> (An = Cf – Lr) 16γ<sub>6</sub><sup>-</sup> (6) и 14γ<sub>6</sub><sup>-</sup> (9) МО являются квазиатомными O 2s и An 6p<sub>1/2</sub> и включают в свой состав 0.01 и 0.99 6p<sub>1/2</sub> АО, соответственно. Это связано с ростом величины спин-орбитального расщепления ΔE<sub>sl</sub>(An 6p) и с увеличением энергии связи An 6p<sub>1/2</sub>-электронов по отношению к соответствующей энергии связи O 2s-электронов при увеличении атомного номера Z в ряду актиноидов An = Pa, Cf – Lr (рис. 6.1). Таким образом, эффекты ковалентности в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr) являются значительными и приводят к сильному перекрыванию с орбиталями кислорода не только An 6d, но и An 6p, 5f АО.

По сравнению с диоксидами легких актиноидов [3–7] мало меняется структура МО, содержащих An 6d, 7s и 7p АО в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr). Эти орбитали вместе с O 2s и O 2p АО образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются МО, содержащие An 5f АО.

## **5.2. Электронные конфигурации и эффективные заряды ионов An в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)**

На основе состава МО, найденных из результатов расчетов в релятивистском приближении, впервые определены валентные электронные конфигурации и эффективные заряды ионов An в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr),

значения которых существенно ниже + 4 e, принимаемого в ионном приближении (Табл. 5.2).

Таблица 5.2. Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An и эффективные заряды ионов An ( $Q_{эфф}(An)$ ) в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ).

$AnO_2$	Валентные электронные конфигурации		$Q_{эфф}(An)$ в $AnO_2, + e$
	Атомы An	Ионы An в $AnO_2$	
${}_{91}PaO_2$	$Pa6s^26p^65f^26d^17s^2$	$Pa6s^26p^65f^{1.81}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.39}$	+ 0.92
${}_{98}CfO_2$	$Cf6s^26p^65f^{10}7s^2$	$Cf6s^26p^65f^{9.38}6d^{1.40}7s^{0.24}7p^{0.54}$	+ 0.46
${}_{99}EsO_2$	$Es6s^26p^65f^{11}7s^2$	$Es6s^26p^65f^{10.39}6d^{1.38}7s^{0.22}7p^{0.54}$	+ 0.47
${}_{100}FmO_2$	$Fm6s^26p^65f^{12}7s^2$	$Fm6s^26p^65f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}$	+ 0.42
${}_{101}MdO_2$	$Md6s^26p^65f^{13}7s^2$	$Md6s^26p^65f^{12.44}6d^{1.30}7s^{0.24}7p^{0.54}$	+ 0.50
${}_{102}NoO_2$	$No6s^26p^65f^{14}7s^2$	$No6s^26p^65f^{13.44}6d^{1.28}7s^{0.24}7p^{0.58}$	+ 0.46
${}_{103}LrO_2$	$Lr6s^26p^65f^{14}6d^17s^2$	$Lr6s^26p^65f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}$	+ 0.81

Величины такого небольшого эффективного заряда ионов An в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) согласуются с данными РФЭС диоксидов кюрия и берклия (см. Главу 4), а также других диоксидов актиноидов (см. Главу 6). Наибольший эффективный заряд An для  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) наблюдается у протактиния и равен +0.92 e, что свидетельствует о наиболее высоком вкладе ионной составляющей в химическую связь в  $PaO_2$  по сравнению с  $AnO_2$  ( $An = Cf - Lr$ ). Величины такого небольшого эффективного заряда актиноидов в диоксидах должны приводить к химическим сдвигам линий An  $4f_{7/2}$  в спектрах РФЭС на единицы эВ в высокоэнергетическую область по отношению к металлам, как это наблюдается, в частности, в спектрах РФЭС диоксидов тория [3], плутония [6] и др.

### 5.3. Схемы МО и гistogramмы спектров РФЭС валентных электронов $AnO_2$ ( $An = Pa, Cf - Lr$ )

На основе результатов расчетов методом РДВ впервые построены количественные схемы МО (рис. 5.1) и с учетом значений сечений фотоэффекта для электронов An [33] и O [68] рассчитаны гistogramмы спектров РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) (рис. 5.2). Схемы МО и гistogramмы этих диоксидов приведены в единой энергетической шкале, в которой энергия связи электронов квазиатомной  $12\gamma_7^-$  ВВМО (O 2s-электронов) равна 21.60 эВ. В этой шкале экспериментальное значение энергии связи O 1s-

электронов в  $AnO_2$  должно равняться 529.9 эВ [8]. Величина 21.6 эВ ( $12\gamma_7^-$  ВВМО) получена с учетом разности энергий O 1s- и O 2s-электронов в атоме кислорода, которая равна 508.3 эВ [99]. Такая единая калибровка рассчитанных и экспериментальных спектров РФЭС позволяет проводить построение гистограмм рассчитанных спектров РФЭС  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) и сравнивать с гистограммами диоксидов  $AnO_2$ , для которых получены экспериментальные спектры.

Схемы МО  $AnO_2$  ( $An = Pa, Es - Lr$ ) (рис. 5.1) аналогичны приведенным на рис. 4.1 (см. Главу 4). Разности энергий уровней An и O рассчитаны в соответствии с данными работ [119] и [99]. Значения энергии связи An  $4f_{7/2}$ -электронов в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Es - Lr$ ) найдены на основе интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин энергии связи An  $4f_{7/2}$ -электронов в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Cf$ ) (см. Главу 6). Энергия связи Cf  $4f_{7/2}$ -электронов принята равной экспериментальной энергии связи Cf  $4f_{7/2}$ -электронов в  $Cf_2O_3$  [8], увеличенной на единицу по абсолютной величине.

Среди ВВМО  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ), как и для  $Sm(Bk)O_2$ , можно выделить формально «разрыхляющие»  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $16\gamma_6^-$  (6) и «связывающие»  $15\gamma_6^-$ ,  $11\gamma_7^-$  (8) и  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО, которые попарно соединены штриховыми линиями. Отметим, что  $16\gamma_6^-$  (6) МО в  $LrO_2$  практически не содержит Lr  $6p_{1/2}$  АО, поэтому на схеме она не отмечена, как формально «разрыхляющая». Как и для  $Sm(Bk)O_2$  можно также отметить квазиатомные  $12\gamma_7^-$ ,  $13\gamma_7^+$ ,  $12\gamma_7^+$ ,  $16\gamma_6^+$  и  $15\gamma_6^+$  (7) ВВМО, обусловленные в основном O 2s АО кислорода.

Схемы МО для  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) позволяют понять природу формирования химической связи в этих диоксидах, а также лежат в основе расшифровки структуры других рентгеновских (эмиссионных, поглощения и др.) спектров  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ), как показано для  $ThO_2$  [32],  $UO_2$  [31],  $PuO_2$  [6] и др.

На рис. 5.2 приведены гистограммы спектров РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ).

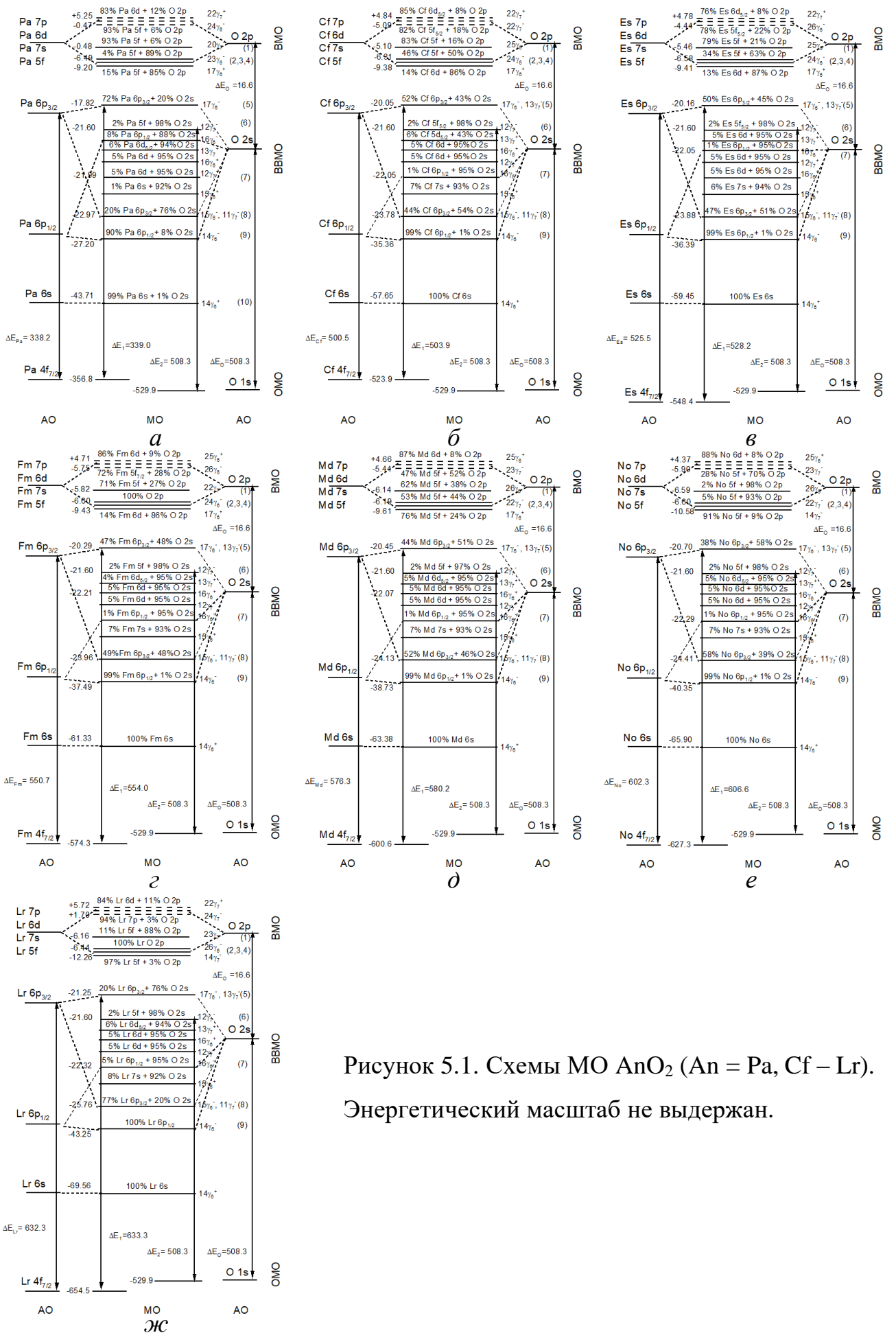


Рисунок 5.1. Схемы МО AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr). Энергетический масштаб не выдержан.

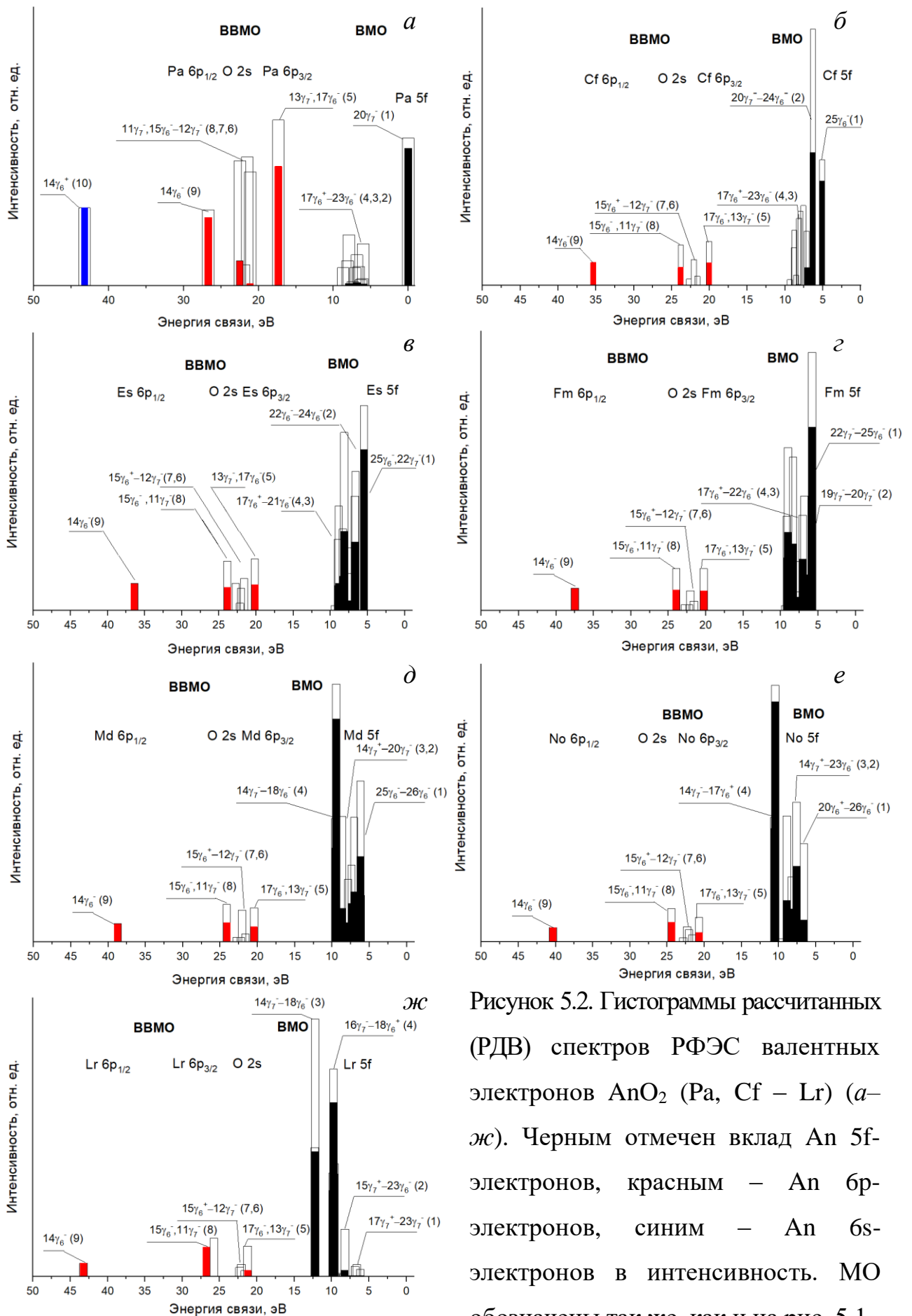


Рисунок 5.2. Гистограммы рассчитанных (РДВ) спектров РФЭС валентных электронов AnO<sub>2</sub> (Pa, Cf – Lr) (а–ж). Черным отмечен вклад An 5f-электронов, красным – An 6p-электронов, синим – An 6s-электронов в интенсивность. МО обозначены так же, как и на рис. 5.1.

До сих пор не удалось зарегистрировать экспериментальные спектры РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) из-за малой доступности  $An$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) и их высокой активности. В литературе имеются лишь данные об энергиях связи некоторых валентных и остовных электронов  $Cf_2O_3$  [8]. Поскольку рассчитанные гистограммы спектров РФЭС валентных электронов  $Cm(Bk)O_2$  согласуются с экспериментальными спектрами [8] (см. Главу 4), можно предположить, что с учетом результатов исследований структуры спектров РФЭС валентных электронов кристаллической пленки  $ThO_2$  (Глава 3) и литературных данных для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Am$ ) [3–7], рассчитанные гистограммы спектров  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) должны отражать реальную структуру экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов в диапазоне от 0 до ~50 эВ этих диоксидов.

Гистограммы спектров РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) в диапазоне от 0 до ~50 эВ можно разделить на две части (рис. 5.2). В первой части гистограмм от 0 до ~15 эВ наблюдается структура. Эта структура связана с электронами ВМО, образованными в основном из  $An 5f$ ,  $6d$ ,  $7s$ ,  $7p$  и  $O 2p$  АО соседних атомов.

Из гистограмм следует, что  $An 5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи. Они делокализованы практически в пределах зоны ВМО и вносят значительный вклад в интенсивность полосы ВМО, поскольку имеют наибольшие значения сечений фотоэффекта по сравнению с другими электронами, входящими в состав ВМО [68].

На гистограммах в диапазоне энергий связи электронов от ~15 до ~50 эВ наблюдается структура электронов ВВМО. Видно, что основной вклад в образование ВВМО  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) вносят главным образом  $An 6p_{3/2}$ - и  $O 2s$ -орбитали.

В работе [8] отсутствует экспериментальный спектр РФЭС  $Cf_2O_3$  валентных электронов, приведены лишь энергии связи ( $E_b$ ) некоторых валентных и остовных электронов в шкале, в которой энергия связи  $C 1s$ -электронов равна 283.9 эВ. Для области спектра валентных электронов  $E_b(Cf$

$\epsilon_{p_{3/2}} = 19.4$  эВ,  $E_b(\text{Cf } 6p_{1/2}) = 34.9$  эВ,  $E_b(\text{O } 2s) = 24.7$  эВ. Энергия связи остовных O 1s-электронов  $E_b(\text{O } 1s) = 530.3$  эВ. С учетом разности энергий связи O 1s- и O 2s-электронов в атоме кислорода, равной 508.3 эВ [99], линия O 2s-электронов должна наблюдаться при 22.0 эВ. Отличие этого значения от экспериментального значения энергии связи O 2s-электронов, равного 24.7 эВ, можно объяснить образованием ВМО в  $\text{Cf}_2\text{O}_3$ . В единой энергетической шкале относительно энергии связи O 1s-электронов, равной 529.9 эВ, экспериментальные значения энергий связи валентных электронов в  $\text{Cf}_2\text{O}_3$ , как и следовало ожидать сдвинуты в более низкоэнергетическую область по сравнению с  $\text{CfO}_2$  на  $\sim 1$  эВ.

#### **5.4. Участие An 5f-электронов в химической связи в $\text{AnO}_2$ (An = Pa, Cf – Lr)**

В Табл. 5.3 приведены величины теоретической относительной интенсивности линий ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) в спектрах РФЭС  $\text{AnO}_2$  (An = Pa, Cf – Lr). Эти интенсивности рассчитаны для конфигураций нейтрального атома An ( $I_{\text{ат.}}$ ) по формуле (1.5) при различном заполнении оболочек ( $n_{nl}$ ), а также для конфигураций ионов An в  $\text{AnO}_2$  (An = Pa, Cf – Lr), найденных из результатов расчетов методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ).

Из приведенных в Табл. 5.3 данных следует, что для  $\text{AnO}_2$  (An = Pa, Cf – Lr) величины относительной интенсивности спектра электронов ВМО ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ), найденные методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ), сопоставимы с соответствующими величинами, рассчитанными в атомном приближении ( $I_{\text{ат.}}$ ). Однако, величины  $n_{5f}$ ,  $n_{6d}$  и  $n_{7s}$  для различных состояний атомов An и для конфигурации ионов An в  $\text{AnO}_2$  (An = Pa, Cf – Lr) значительно отличаются. В последнем случае наблюдается уменьшение величины  $n_{5f}$ , увеличение  $n_{6d}$  и значительное падение  $n_{7s}$  по сравнению с соответствующим значением для основного состояния атома. Эти данные согласуются с предположением о том, что в  $\text{AnO}_2$  (Pa, Cf – Lr) An 5f-электроны непосредственно участвуют в химической связи и могут частично терять свой f-характер за счет



промотирования электронов на An 6d-оболочки при образовании валентных МО в AnO<sub>2</sub> (Pa, Cf – Lr).

Таблица 5.3. Теоретические ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , отн. ед.) величины отношения интенсивностей линий электронов ВМО и ВВМО в спектрах РФЭС AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr).

Оксид	n <sub>5f</sub>	n <sub>6d</sub>	n <sub>7s</sub>	$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$	
				I <sub>ат.</sub>	I <sub>РДВ</sub>
<sup>91</sup> PaO <sub>2</sub>	2	1	2	0.82 <sup>1)</sup>	0.79
	1	2	2	0.53	
	1.81	1.64	0.24		
<sup>98</sup> CfO <sub>2</sub>	10	0	2	5.36	5.08
	9	1	2	5.91	
	8	2	2	4.46	
	9.38	1.40	0.24		
<sup>99</sup> EsO <sub>2</sub>	11	0	2	6.27	5.93
	10	1	2	5.79	
	9	2	2	5.30	
	10.39	1.38	0.22		
<sup>100</sup> FmO <sub>2</sub>	12	0	2	7.26	6.96
	11	1	2	6.74	
	10	2	2	6.22	
	11.44	1.32	0.24		
<sup>101</sup> MdO <sub>2</sub>	13	0	2	8.33	8.00
	12	1	2	7.77	
	11	2	2	7.21	
	12.44	1.30	0.24		
<sup>102</sup> NoO <sub>2</sub>	14	0	2	9.48	9.08
	13	1	2	8.89	
	12	2	2	8.29	
	13.44	1.28	0.24		
<sup>103</sup> LrO <sub>2</sub>	14	1	2	10.10	9.87
	13	2	2	9.46	
	13.89	1.52	0.34		

<sup>1)</sup> В первой строке приведено значение величины I<sub>ат.</sub> для конфигурации атома An в основном состоянии, в последней – величины I<sub>РДВ</sub> для конфигурации иона An в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr), найденной методом РДВ.

### 5.5. Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf – Lr)

Для расчета вклада электронов различных МО в ковалентную составляющую химической связи в работе методом РДВ (с использованием программы «RDVwin1.0») были рассчитаны величины заселенностей

перекрывания АО по Малликену для различных МО в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) (см. Главу 6 Табл. 6.6). Найдено, что наибольший вклад в усиление связи в  $AnO_2$  вносят электроны  $An\ 6d - O\ 2p$ . Значительный вклад в усиление связи в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) вносят электроны  $Pa\ 7p - O\ 2p$ ,  $Pa\ 6d - O\ 2s$ ,  $Pa\ 5f - O\ 2p$ . Электроны ВМО усиливают связь, а электроны ВВМО ослабляют связь в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ). В разрыхление связи наибольший вклад вносят электроны  $An\ 6p - O\ 2p$ . В результате найдено, что в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) в совокупности электроны ВВМО на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

### 5.6. Энергии связи $An\ 4f$ -электронов в $AnO_2$ ( $An = Pa, Es - Lr$ )

Для оценки энергий связи  $An\ 4f_{7/2}$ -электронов в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Es - Lr$ ) интерполяцией и экстраполяцией известных экспериментальных величин энергии связи для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ) необходимо было провести новую единую калибровку известных экспериментальных спектров. Такая калибровка была проведена относительно энергии связи  $O\ 1s$ -электронов  $E_b(O\ 1s) = 529.9$  эВ, поскольку при этой энергии связи в пределах ошибки измерения ( $\pm 0.1$  эВ) должна наблюдаться линия  $O\ 1s$ -электронов в шкале, в которой для энергии связи  $C\ 1s$ -электронов насыщенных углеводородов принято значение  $E_b(C\ 1s) = 285.0$  эВ. Значение  $E_b(Cf\ 4f_{7/2})$  в  $CfO_2$  получено в результате оценки с учетом данных РФЭС для  $Cf_2O_3$  [8] путем увеличения на 1 эВ и составило 523.9 эВ. Энергии связи  $An\ 4f_{7/2}$ -электронов (с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ) и величины спин-орбитального расщепления ( $\Delta E_{sl}$ )  $An\ 4f$ -электронов (с погрешностью  $\pm 0.3$  эВ) в  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) получены интерполяцией и экстраполяцией приведенных в единой шкале новых экспериментальных величин энергии связи для  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Cf$ ) с использованием уравнений (5.1, 5.2) и отражены на рис. 5.3 и в Табл. 6.1:

$$E_b(An\ 4f_{7/2}) = 0.21255 Z^2 - 16.43351 Z + 92.16, \quad (5.1)$$

$$\Delta E_{sl}(An\ 4f) = 0.95 Z - 76.425, \quad (5.2)$$

где  $E_b$  – энергия связи электронов,  $\Delta E_{sl}$  – величина спин-орбитального расщепления,  $Z$  – атомный номер актиноида, а  $R^2 = 0.99991$  ( $R$  – коэффициент корреляции).

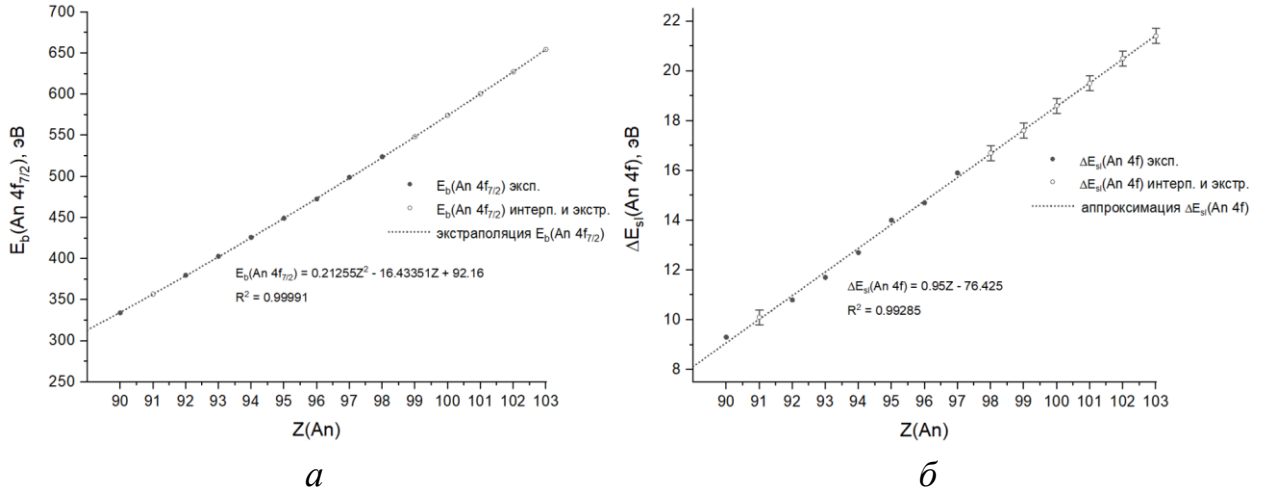


Рисунок 5.3. Зависимости энергии связи An  $4f_{7/2}$ -электронов ( $E_b(\text{An } 4f_{7/2})$ , эВ) (а) и величины спин-орбитального расщепления An  $4f$ -электронов ( $\Delta E_{sl}(\text{An } 4f)$ , эВ) (б) от заряда ядер An ( $Z$ ) в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ). • – экспериментальные величины, приведенные относительно  $E_b(\text{O } 1s)$ ; ◦ – значения, полученные в результате интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин.

Доверительная погрешность ( $\Delta_{\gamma,t}$ ) найденных в результате интерполяции и экстраполяции энергий связи ( $E_b$ )  $4f_{7/2}$ -электронов и величин спин-орбитального расщепления ( $\Delta E_{sl}$ ) An  $4f$ -электронов была оценена для вероятности  $\gamma = 0.99$  по уравнению (5.3):

$$\Delta_{\gamma,t} = \pm t_{\gamma,f} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (y(Z)_{\text{теор.}} - y(Z)_{\text{эксп.}})^2}, \quad (5.3)$$

где  $t_{\gamma,f}$  – значение случайной величины (распределение Стюдента) для доверительной вероятности  $\gamma$  и числа степеней свободы  $f$ ,  $n$  – число измерений,  $y(Z)_{\text{теор.}}$  и  $y(Z)_{\text{эксп.}}$  – рассчитанные по уравнениям (5.1), (5.2) и экспериментальные значения измеряемой величины соответственно.

В результате на основе известных экспериментальных спектров РФЭС для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$ ), откалиброванных относительно  $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$

эВ, в данной работе впервые определены величины энергии связи An 4f-электронов (с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ) и спин-орбитального расщепления (с погрешностью  $\pm 0.3$  эВ) для AnO<sub>2</sub> (Pa, Cf – Lr).

Таким образом, с учетом результатов расчетов методом РДВ AnO<sub>2</sub> (Pa, Cf – Lr) получены данные об электронном строении, сложной структуре спектров РФЭС валентных электронов и природе химической связи в этих диоксидах, построены схемы МО. Эти данные необходимы для нахождения общих закономерностей формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи в ряду диоксидов актиноидов AnO<sub>2</sub> (Th – Lr), а также для корректной расшифровки других рентгеновских (эмиссионных, поглощения, резонансных, конверсионных и др.) спектров AnO<sub>2</sub>.

## **Глава 6. Общие закономерности и особенности формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr)**

В данной главе с учетом результатов для AnO<sub>2</sub> (An = Th, U – Am) [3–7], полученных ранее на кафедре радиохимии МГУ имени М.В. Ломоносова, проведен анализ общих закономерностей формирования электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи диоксидов актиноидов в ряду AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr).

При подготовке данной главы диссертационной работы использованы публикации автора [67\*,103\*,104\*,115\*,116\*,120\*], в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

### **6.1. Энергии электронов валентных АО атомов An (An = Th – Lr) и кислорода в основном состоянии**

Методом РДВ рассчитаны величины энергий электронов валентных орбиталей для атомов актиноидов An в основном состоянии  $6s^2 6p^6 5f^m 6d^m 7s^2 7p^0$  ( $m = 0, 1, 2$ ) (An = Th – Lr) [27] (рис. 6.1). Для сравнения приведены энергии электронов кислорода O, также рассчитанные методом РДВ для конфигурации O  $2s^2 2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^2$ :  $E(O 2p_{3/2}) = 9.48$  эВ,  $E(O 2p_{1/2}) = 9.52$  эВ,  $E(O 2s) = 24.06$  эВ. Эти результаты находятся в согласии с данными энергий связи электронов актиноидов, найденных в релятивистском приближении [99,119].

В релятивистском приближении для энергии электронного уровня  $E_{nlj}$ , где  $n, l, s, j = l \pm s$  – квантовые числа, водородоподобного атома с зарядом ядра  $Z$  и одним электроном с зарядом  $\bar{e}$  можно написать выражение [23]:

$$E_{nlj} = -\frac{\mu \bar{e}^4 (Z - \delta_1)^2}{2\hbar^2 n^2} \left[ 1 + \frac{(Z - \delta_2)^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (6.1)$$

где  $\mu$  – приведенная масса,  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ,  $\delta_1$  – константа полного экранирования,  $\delta_2$  – константа внутреннего экранирования,  $\alpha = \frac{\bar{e}^2}{\hbar c}$  – постоянная тонкой структуры,  $c$  – скорость света.

Из формулы 6.1 следует, что если орбиталь имеет атомный характер, то зависимость энергии этой орбитали ( $E_{nlj}$ ) от заряда ядра ( $Z$ ) пропорциональна  $Z^2$ . Из рис. 6.1 видно, что энергии An 7s и 7p АО слабо изменяются для всего ряда Th – No, что характеризует их валентный характер. В несколько большей степени наблюдаются изменения для An 6d, 5f и 6p<sub>3/2</sub> АО, за исключением Lr, что также характеризует их валентный характер. Эти АО могут участвовать в образовании валентных МО в диоксидах актиноидов. Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что энергия An 6s АО изменяется от 45.90 эВ для Th до 70.68 эВ для Lr, что подтверждает ее квазиатомный характер.

Для эффективного образования МО необходимо выполнение трех условий:

1. Возможность перекрытия АО центрального атома и атомов окружения по симметрии.
2. Близость АО центрального атома и атомов окружения по энергии.
3. Расстояние между взаимодействующими соседними атомами должно быть достаточным для того, чтобы перекрытие АО было эффективным (наблюдаемым в опыте).

Из этих условий следует, что кластер AnO<sub>8</sub> (симметрия D<sub>4h</sub>), отражающий ближайшее окружение атома актиноида в AnO<sub>2</sub>, приближенно может соответствовать всему ряду от ThO<sub>2</sub> до LrO<sub>2</sub>. Вследствие близости по энергии An 7p-, 6d-, 7s-, 5f- и O 2p-, а также An 6p- и O 2s-орбиталей (рис. 6.1) в ряду AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr) можно ожидать эффективное образование МО из этих АО. Поскольку энергии O 2p<sub>3/2,1/2</sub> и O 2s уровней равны 9.48, 9.52 и 24.06 эВ соответственно, не следует ожидать существенного участия An 6s АО (в ряду Th – Lr энергии 6s изменяются в пределах от 45.66 до 70.68 эВ) в образовании молекулярных орбиталей с АО кислорода. То же можно ожидать и для An 6p<sub>1/2</sub> АО второй половины ряда актиноидов.

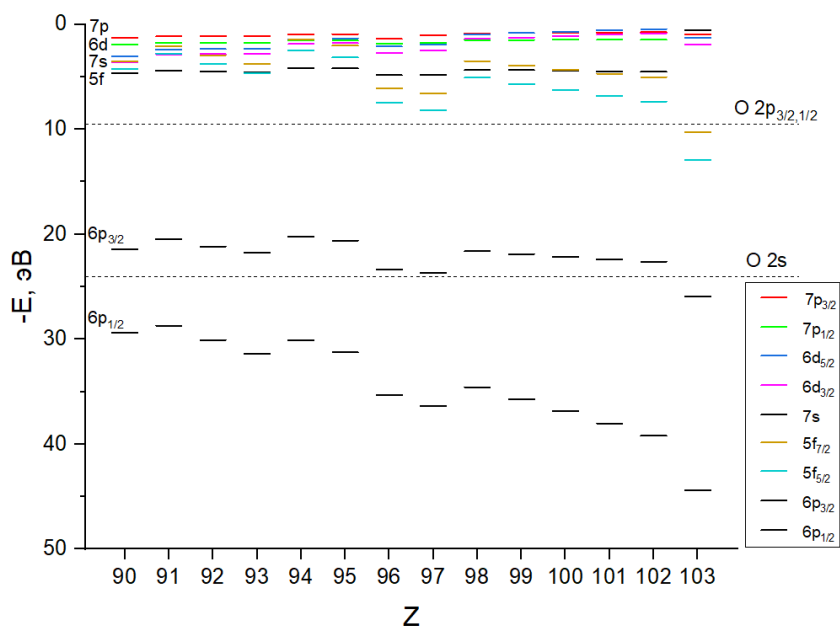


Рисунок 6.1. Энергии ( $-E$ , эВ) валентных  $6p$ ,  $5f$ ,  $7s$ ,  $7p$  ( $6s$  не приведена) АО актиноидов ( $An$ ) в зависимости от  $Z$  (заряда ядра  $An$ ), рассчитанные методом РДВ для конфигураций основных состояний  $An 6s^2 6p^6 5f^m 6d^m 7s^2 7p^0$  ( $m = 0, 1, 2$ ). Для сравнения приведены энергии АО кислорода для конфигурации  $O 2s^2 2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^2$ .

## 6.2. Особенности электронного строения $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )

Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ )  $An 5f$  и  $O 2p$  АО преимущественно участвуют в образовании ВМО,  $An 6p$  АО и  $O 2s$  – в ВВМО, а  $An 6d$ ,  $7s$ ,  $7p$  АО участвуют в образовании как ВМО, так и в ВВМО. Следует отметить, что состав ВМО с участием  $An 6d$ ,  $7s$  и  $7p$  АО в  $AnO_2$  мало изменяется в ряду диоксидов актиноидов от  $ThO_2$  до  $LrO_2$ .

Для сравнения состава ВВМО в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) рассмотрен состав «разрыхляющих»  $17\gamma_6^-$  и  $13\gamma_7^-$  (5) и «связывающих»  $15\gamma_6^-$  и  $11\gamma_7^-$  (8) ВВМО, образованных главным образом  $An 6p_{3/2}$  и  $O 2s$  АО, а также «разрыхляющей»  $16\gamma_6^-$  (7) и «связывающей»  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО, образованных в основном  $An 6p_{1/2}$  и  $O 2s$  АО. Найдено, что с увеличением атомного номера  $Z$  актиноида в ряду диоксидов от  $ThO_2$  до  $LrO_2$  вклад  $An 6p_{3/2}$  АО в «разрыхляющую»  $17\gamma_6^-$  (5) ВВМО уменьшается, а вклад этой АО в «связывающую»  $15\gamma_6^-$  (8) ВВМО растет (рис. 6.2). В результате для  $ThO_2$

«разрыхляющая»  $17\gamma_6^-$  (5) ВВМО содержит 76% An  $6p_{3/2}$  АО и 13% O  $2s$  АО, а «связывающая»  $15\gamma_6^-$  (8) ВВМО содержит только 14% An  $6p_{3/2}$  АО и 84% O  $2s$  АО. С другой стороны, для  $\text{LrO}_2$  «разрыхляющая»  $17\gamma_6^-$  (5) ВВМО содержит только 20% An  $6p_{3/2}$  АО и 76% O  $2s$  АО, а «связывающая»  $15\gamma_6^-$  (8) ВВМО содержит 77% An  $6p_{3/2}$  АО и 20% O  $2s$  АО (рис. 6.2).

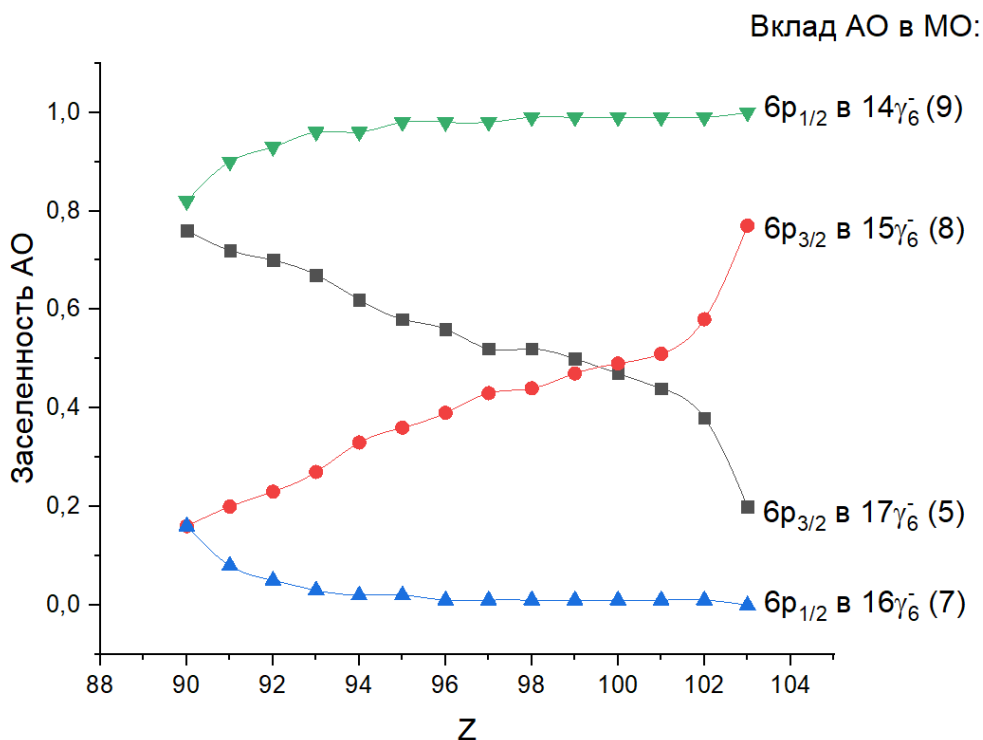


Рисунок. 6.2. Вклад An  $6p_{1/2}$  и  $6p_{3/2}$  АО в МО (5 – 9) в  $\text{AnO}_2$  (Th – Lr).

При переходе в ряду от  $\text{ThO}_2$  к  $\text{LrO}_2$  наблюдается уменьшение величин вклада An  $6p_{1/2}$  АО в «разрыхляющую»  $16\gamma_6^-$  (7) ВВМО до 0% и увеличение такого вклада в «связывающую»  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО до 100%. Начиная с середины ряда наблюдается слабое образование  $16\gamma_6^-$  (7) и  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО. Основной причиной этого является увеличение разности энергий An  $6p_{1/2}$  и O  $2s$  АО (рис. 6.2).

В Табл. 6.1 приведено (где это возможно) сравнение теоретических (РДВ) и экспериментальных (РФЭС) энергий связи электронов. Для сравнения рассчитанных и экспериментальных величин энергий связи валентных электронов диоксидов  $\text{AnO}_2$  (An = Th – Lr) все рассчитанные и экспериментальные спектры, полученные в настоящей работе и известные из литературы, были приведены к единой энергетической шкале, в которой



рассчитанная величина энергии O 2s-электронов квазиатомной  $E(12\gamma_7^- \text{ MO}) = 21.6$  эВ, а экспериментальное значение  $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$  эВ и  $\Delta E_b(\text{O } 1s \text{ и O } 2s) = 508.3$  эВ.

Таблица 6.1. Рассчитанные (РДВ) и экспериментальные (РФЭС) энергии связи  $E^1$  (эВ) валентных и остовных электронов в  $\text{AnO}_2$ .

$z\text{AnO}_2$		ВМО		ВВМО						ОМО		Лит.
		ВЗМО <sup>2)</sup>	$17\gamma_6^+$ (4)	$17\gamma_6^-$ , $13\gamma_7^-$ (5)	$16\gamma_6^-$ (7)	$12\gamma_7^-$ (6)	$15\gamma_6^-$ , $11\gamma_7^-$ (8)	$14\gamma_6^-$ (9)	$14\gamma_6^+$ (10)	An4f <sub>7/2</sub>	$\Delta E_{sl}(\text{An } 4f)^{3)}$	
90ThO <sub>2</sub>	расч.	6.44	9.26	16.98	21.39	21.60	22.79	25.50	40.84			[34]
	экс.	4.1	9.0	16.5	21.6	21.8	23.5	25.3	41.6	334.1	9.3	
91PaO <sub>2</sub>	расч.	0.48	9.20	17.82	21.62	21.60	22.97	27.20	43.71			
	интер	-	(9.0) <sup>4)</sup>	(16.7)	(20.8)	(22.1)	(23.4)	(26.7)	(44.3)	(356.8 ± 0.4)	(10.1 ± 0.3)	
92UO <sub>2</sub>	расч.	1.61	9.26	18.38	21.77	21.60	23.09	28.49	45.90			[4]
	экс.	1.1	8.9	17.2	20.0	22.3	23.3	28.0	46.9	379.7	10.8	
93NpO <sub>2</sub>	расч.	3.07	9.33	18.77	21.94	21.60	23.25	29.66	47.88			[5]
	экс.	1.9	9.1	17.2	21.0	21.9	25.7	29.1	46.9	402.8	11.7	
94PuO <sub>2</sub>	расч.	4.01	9.31	19.21	21.95	21.60	23.38	31.18	50.45			[6]
	экс.	2.4	9.6	17.7	19.9	22.2	24.3	29.9	49.9	425.9	12.7	
95AmO <sub>2</sub>	расч.	4.67	9.32	19.50	22.01	21.60	23.49	32.27	52.30			[7]
	экс.	3.1	9.7	18.2	20.3	21.9	25.0	31.7	50.7	449.1	14.0	
96CmO <sub>2</sub>	расч.	4.72	9.43	19.74	22.08	21.60	23.65	33.10	53.64			
	экс.	4.7	9.4	18.2	22.5	22.5	25.3	34.6	-	472.5	14.7	
97BkO <sub>2</sub>	расч.	4.10	9.45	19.94	22.13	21.60	23.79	34.19	55.48			
	экс.	4.1	9.4	18.7	22.1	22.8	25.4	34.4	-	498.9	15.9	
98CfO <sub>2</sub> 5)	расч.	5.10	9.38	20.05	22.05	21.60	23.78	35.36	57.65			
	экстр	-	-	20.0	-	21.6	25.3	35.5	-	523.9 ± 0.4	(16.7 ± 0.3)	
99EsO <sub>2</sub>	расч.	5.46	9.41	20.16	22.05	21.60	23.88	36.39	59.45			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(37.1)	-	(548.4 ± 0.4)	(17.6 ± 0.3)	
100FmO <sub>2</sub> 2	расч.	5.82	9.43	20.29	22.21	21.60	23.96	37.49	61.33			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(38.4)	-	(574.3 ± 0.4)	(18.6 ± 0.3)	
101MdO <sub>2</sub> 2	расч.	6.14	9.61	20.45	22.25	21.60	24.13	38.73	63.38			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(39.7)	-	(600.6 ± 0.4)	(19.5 ± 0.3)	
102NoO <sub>2</sub>	расч.	6.59	10.58	20.71	22.29	21.60	24.41	40.35	65.90			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(40.1)	-	(627.3 ± 0.4)	(20.5 ± 0.3)	
103LrO <sub>2</sub>	расч.	6.16	12.26	21.25	22.32	21.60	25.76	43.25	69.56			
	экстр	-	-	-	-	21.6	-	(42.2)	-	(654.5 ± 0.4)	(21.4 ± 0.3)	

<sup>1)</sup> Энергии в шкале, в которой  $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$  эВ; <sup>2)</sup> ВЗМО – верхняя заполненная МО; <sup>3)</sup>  $\Delta E_{sl}(\text{An } 4f)$  – величины спин-орбитального расщепления; <sup>4)</sup> в скобках приведены величины, полученные в результате интерполяции и экстраполяции соответствующих экспериментальных данных (см. рис. 5.3); <sup>5)</sup> энергии связи для CfO<sub>2</sub> оценены с учетом данных для Cf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8].

Найдено, что экспериментальные и полученные экстраполяцией или интерполяцией (значения приведены в скобках) величины связи валентных электронов находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими рассчитанными значениями. В основном различия связаны с

экспериментальной ошибкой измерения спектров, разделением линий на отдельные компоненты и их калибровкой. Это согласуется с предположением, что рассчитанные спектры РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  ( $An = Pa, Cf - Lr$ ) должны удовлетворительно отражать структуру предполагаемых экспериментальных спектров. Как отмечалось ранее, впервые с малой погрешностью ( $\pm 0.4$  эВ) определены энергии связи  $An 4f_{7/2}$ -электронов.

Слабая зависимость энергий электронов МО (5 – 8) от  $Z$  (рис. 6.3 *a*), содержащих  $An$  бр и  $O 2s$  АО, подтверждает тот факт, что  $An$  бр и  $O 2s$  АО имеют валентный характер.

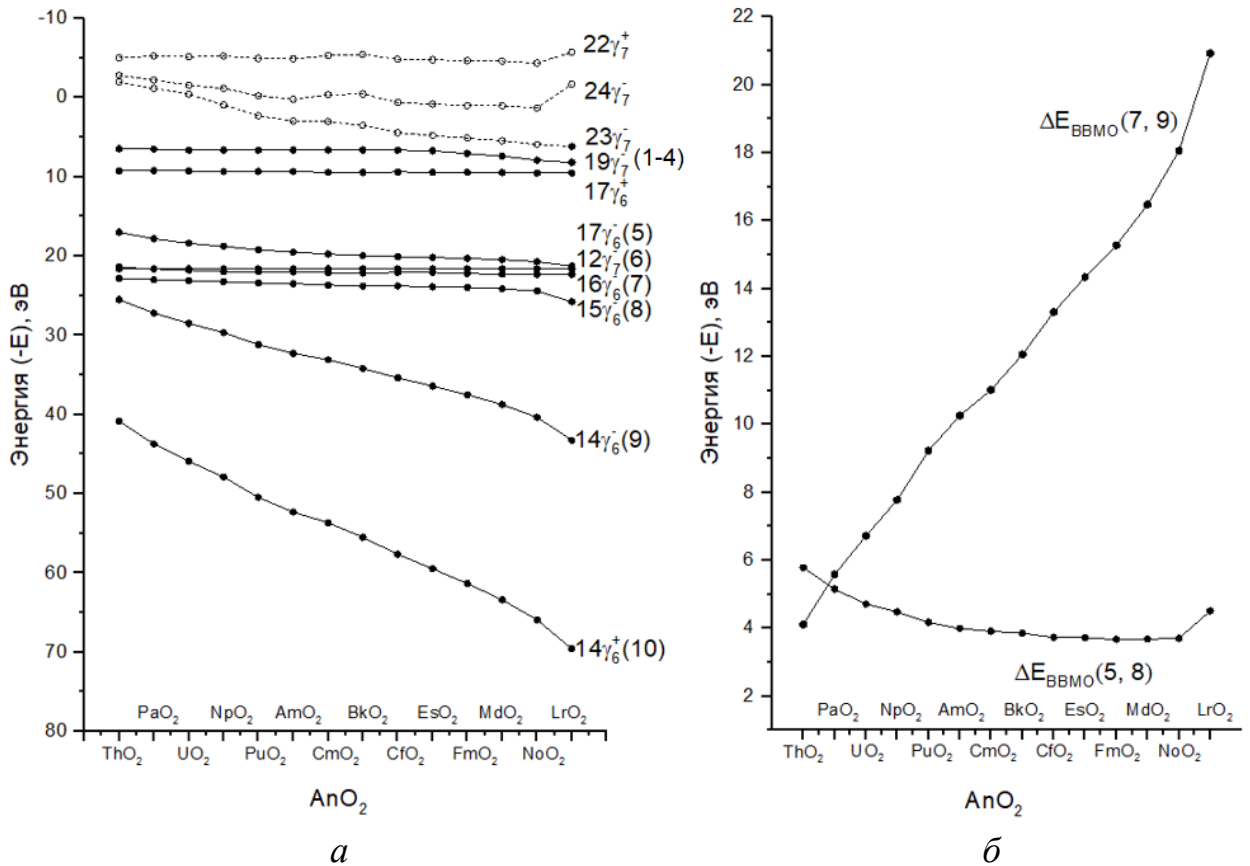


Рисунок 6.3. Рассчитанные энергии связи валентных электронов (-E, эВ) в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ):  $\circ$  - вакантные МО,  $\bullet$  - заполненные МО, (1 – 4) – заполненная зона ВМО (*a*). В скобках приведены номера МО такие же, как и на рис. 5.1. Энергии МО приведены в шкале, в которой  $E(12\gamma_7^- \text{ МО } (6)) = 21.60$  эВ, а экспериментальное значение  $E_b(O 1s) = 529.9$  эВ и  $\Delta E_b(O 1s, O 2s) = 508.3$  эВ. Разности энергий  $\Delta E_{VBMO}(5, 8)$ ,  $\Delta E_{VBMO}(7, 9)$  (*б*).

Увеличение энергии  $14\gamma_6^-$  (9) МО с ростом  $Z$  связано с возрастанием величины спин-орбитального расщепления An бр-электронов (рис. 6.3 а). Значительное увеличение энергии  $14\gamma_6^+$  (10) МО характеризует квазиатомный характер этой орбитали.

Разность энергий  $17\gamma_6^-$  (5) и  $15\gamma_6^-$  (8) ВВМО ( $\Delta E_{5-8}$ ) при увеличении  $Z$  сначала уменьшается, а затем в конце значительно увеличивается (рис. 6.3 б). Одной из причин изначального уменьшения разности энергий этих ВВМО (от  $\text{ThO}_2$  до  $\text{NoO}_2$ ) является возрастание по абсолютной величине энергии An бр<sub>3/2</sub> АО и ее приближение к значению энергии O 2s АО с увеличением  $Z$ . Одной из причин возрастания разности энергий ВВМО (5) и (8) при переходе от  $\text{NoO}_2$  к  $\text{LrO}_2$  является то, что энергия An бр<sub>3/2</sub> АО резко возрастает и становится ниже значения энергии O 2s АО. Кроме того, уменьшение длины связи  $r_{\text{An-O}}$  при переходе от  $\text{NoO}_2$  к  $\text{LrO}_2$  должно вносить вклад в увеличение рассматриваемой разности энергий.

### 6.3. Эффективные заряды ионов An в $\text{AnO}_2$ (An = Th – Lr)

Проанализированы эффективные заряды ионов An (рис. 6.4), найденные для электронных конфигураций ионов An на основе величин состава МО в ряду  $\text{AnO}_2$  (Th – Lr) с учетом литературных данных [2–6] для  $\text{AnO}_2$  (Th, U – Am) (Табл. 6.2). Найдено, что для всех ионов An (An = Th – Lr) в  $\text{AnO}_2$  (Th – Lr) эффективный заряд существенно меньше +4, принимаемом в ионном приближении, что согласуется с величинами химических сдвигов линий An 4f-электронов в спектрах РФЭС диоксидов по сравнению с металлами.

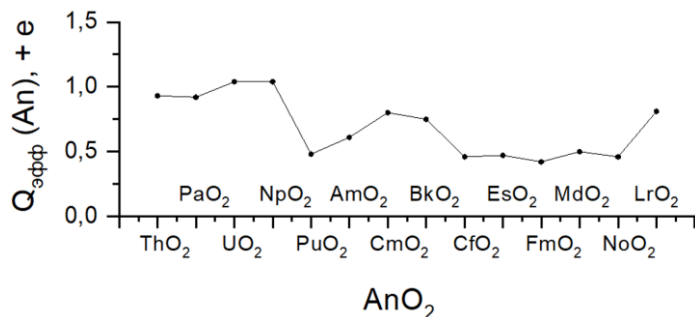


Рисунок 6.4. Эффективные заряды ионов актиноидов ( $Q_{\text{эфф}}(\text{An}), +e$ ) в  $\text{AnO}_2$  (An = Th – Lr).

Таблица 6.2. Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An и эффективные заряды ионов актиноидов ( $Q_{эфф}(An)$ ) в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

$AnO_2$	Валентные электронные конфигурации An		$Q_{эфф}(An)$ в $AnO_2, + e$
	Атомы An	Ионы An в $AnO_2$	
${}_{90}ThO_2$	$Th6s^26p^66d^27s^2$	$Th6s^26p^{5.91}5f^{0.70}6d^{1.68}7s^{0.26}7p^{0.52}$	+ 0.93
${}_{91}PaO_2$	$Pa6s^26p^65f^26d^17s^2$	$Pa6s^26p^{5.81}5f^{1.81}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.39}$	+ 0.92
${}_{92}UO_2$	$U6s^26p^65f^36d^17s^2$	$U6s^26p^{5.84}5f^{2.84}6d^{1.46}7s^{0.24}7p^{0.42}$	+ 1.04
${}_{93}NpO_2$	$Np6s^26p^65f^46d^17s^2$	$Np6s^26p^{5.84}5f^{3.84}6d^{1.36}7s^{0.24}7p^{0.52}$	+ 1.04
${}_{94}PuO_2$	$Pu6s^26p^65f^67s^2$	$Pu6s^26p^{5.26}5f^{5.26}6d^{1.54}7s^{0.22}7p^{0.50}$	+ 0.48
${}_{95}AmO_2$	$Am6s^26p^65f^77s^2$	$Am6s^26p^{5.98}5f^{6.19}6d^{1.50}7s^{0.22}7p^{0.50}$	+ 0.61
${}_{96}CmO_2$	$Cm6s^26p^65f^76d^17s^2$	$Cm6s^26p^{6.84}5f^{6.84}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$	+ 0.80
${}_{97}BkO_2$	$Bk6s^26p^65f^97s^2$	$Bk6s^26p^{7.91}5f^{7.91}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$	+ 0.75
${}_{98}CfO_2$	$Cf6s^26p^65f^{10}7s^2$	$Cf6s^26p^{5.98}5f^{9.38}6d^{1.40}7s^{0.24}7p^{0.54}$	+ 0.46
${}_{99}EsO_2$	$Es6s^26p^65f^{11}7s^2$	$Es6s^26p^{10.39}5f^{10.39}6d^{1.38}7s^{0.22}7p^{0.54}$	+ 0.47
${}_{100}FmO_2$	$Fm6s^26p^65f^{12}7s^2$	$Fm6s^26p^{11.44}5f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}$	+ 0.42
${}_{101}MdO_2$	$Md6s^26p^65f^{13}7s^2$	$Md6s^26p^{5.98}5f^{12.44}6d^{1.30}7s^{0.24}7p^{0.54}$	+ 0.50
${}_{102}NoO_2$	$No6s^26p^65f^{14}7s^2$	$No6s^26p^{13.44}5f^{13.44}6d^{1.28}7s^{0.24}7p^{0.58}$	+ 0.46
${}_{103}LrO_2$	$Lr6s^26p^65f^{14}6d^17s^2$	$Lr6s^26p^{13.89}5f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}$	+ 0.81

Найдено, что наиболее ионный характер химической связи следует ожидать в  $AnO_2$  (Th – Np, Cm), а наиболее ковалентный – в  $AnO_2$  (Pu, Cf – No).

#### 6.4. Спектры РФЭС валентных и остовных электронов $AnO_2$ ( $An = Th - Lr$ )

В настоящей работе проведен сравнительный анализ рассчитанных гистограмм спектров РФЭС ( $ThO_2 - LrO_2$ ) и исследованы общие закономерности формирования сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ). Спектры РФЭС валентных электронов  $AnO_2$  (Th – Lr) можно условно разделить на две области (см. рис. 3.2 на примере  $ThO_2$ ). В области спектра от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВМО. Интенсивность этой полосы, как отмечалось ранее, во многом связана с An 5f- и 6d-электронами, а увеличение интенсивности электронов ВМО в ряду  $ThO_2 - LrO_2$  обусловлено в основном ростом An 5f-заполненных состояний. Во второй области спектра от ~15 до ~50 эВ наблюдается структура, которая возникает из-за сильного перекрытия An бр и O 2s АО ближайших ионов и, как правило,

относительно хорошо разрешена. Также в высокоэнергетической области спектров ВВМО наблюдается линия электронов квазиатомной  $14\gamma_6^+$  МО, которую можно рассматривать как линию An  $6s$ -электронов.

В работе рассчитаны экспериментальные значения ширины зон ( $\Gamma$ ) ВМО и ВВМО.  $\Gamma(\text{ВМО})$  в экспериментальных спектрах  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{U} - \text{Cm}$ ) и  $\Gamma(\text{ВВМО})$  в спектрах  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$ ) измерялись как разности крайних экспериментальных максимумов. В спектрах  $\text{Th}(\text{Bk})\text{O}_2$   $\Gamma(\text{ВМО})$  рассчитывалась как разность максимумов линий, аппроксимирующих ВМО (спутники  $S(1)$  в спектре  $\text{BkO}_2$  (см. рис. 4.2 б) не учитывались). Из результатов расчетов методом РДВ найдено, что в спектрах РФЭС наблюдается возрастание значения ширины всей валентной зоны в ряду  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) (Табл. 6.3). Сравнение теоретических и экспериментальных значений ширины зон ВМО и ВВМО (рис. 6.5, Табл. 6.3), а также значений относительной интенсивности ВМО (рис. 6.6, Табл. 6.4) проводилось без учета вклада  $14\gamma_6^+$  МО.

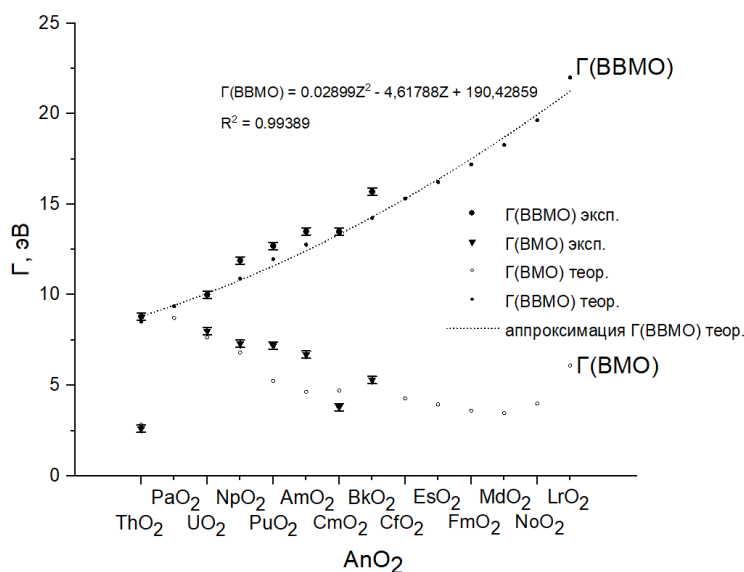


Рисунок 6.5. Ширина зон ( $\Gamma$ ) для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) без учета вклада  $14\gamma_6^+$  МО: рассчитанные величины  $\Gamma$  для ВМО ( $\circ$ ) и ВВМО ( $\bullet$ ); экспериментальные значения  $\Gamma$  для ВМО ( $\blacktriangledown$ ) и ВВМО ( $\bullet$ ),  $Z$  – заряд ядра An,  $R$  – коэффициент корреляции.

Найдено, что теоретические значения ширины зон ВМО и ВВМО находятся в согласии с экспериментом (рис. 6.5, Табл. 6.3). Уменьшение

величины ширины зоны ВМО в ряду  $An = Pa - Lr$  связано со сдвигом парциальной плотности  $An$  5f-состояний ко дну зоны ВМО. Наблюдаемое увеличение ширины зоны электронов ВВМО без учета вклада  $14\gamma_6^+$  МО в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) с ростом атомного номера  $Z$  в большой степени связано с возрастанием величины спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{sl}(An \text{ бр})$   $An$  бр-электронов.

Таблица 6.3. Теоретические и экспериментальные значения ширины зон  $\Gamma$ (ВМО) и  $\Gamma$ (ВВМО) и рассчитанные величины ширины полной валентной зоны  $\Gamma$ (вал.) без учета вклада  $14\gamma_6^+$  МО для  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ )

	$\Gamma$ (ВМО), эВ		$\Gamma$ (ВВМО), эВ		$\Gamma$ (вал.), эВ
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	
ThO <sub>2</sub>	2.82	2.6	8.52	8.8	19.06
PaO <sub>2</sub>	8.72	-	9.38	-	26.72
UO <sub>2</sub>	7.65	8.0[4]	10.11	10.0[4]	26.88
NpO <sub>2</sub>	6.82	7.3	10.89	11.9[5]	27.15
PuO <sub>2</sub>	5.25	7.2	11.97	12.7[6]	27.47
AmO <sub>2</sub>	4.65	6.7	12.77	13.5[7]	27.6
CmO <sub>2</sub>	4.71	3.8	13.36	13.5	28.38
BkO <sub>2</sub>	5.35	5.3 <sup>1)</sup>	14.25	15.7	30.09
CfO <sub>2</sub>	4.28	-	15.31	-	30.26
EsO <sub>2</sub>	3.95	-	16.23	-	30.93
FmO <sub>2</sub>	3.61	-	17.20	-	31.67
MdO <sub>2</sub>	3.47	-	18.28	-	32.59
NoO <sub>2</sub>	3.99	-	19.64	-	33.76
LrO <sub>2</sub>	6.10	-	22.0	-	37.09

<sup>1)</sup> Измерена без учета спутников S(1)

Для оценки степени потери f-характера  $An$  5f-электронами при образовании валентных МО в диоксидах  $AnO_2$  проведено сравнение относительных интенсивностей электронов зоны ВМО, рассчитанной для различных конфигураций. Установлено, что теоретические (РДВ) и экспериментальные значения относительных интенсивностей ВМО находятся в удовлетворительном согласии друг с другом (рис. 6.6). Значительное отклонение экспериментальной величины  $I_{ВМО/ВВМО}$  от теоретической для  $CmO_2$ , вероятнее всего, связано с «обрезанием» экспериментального спектра с низкоэнергетической стороны (см. раздел 4.4).

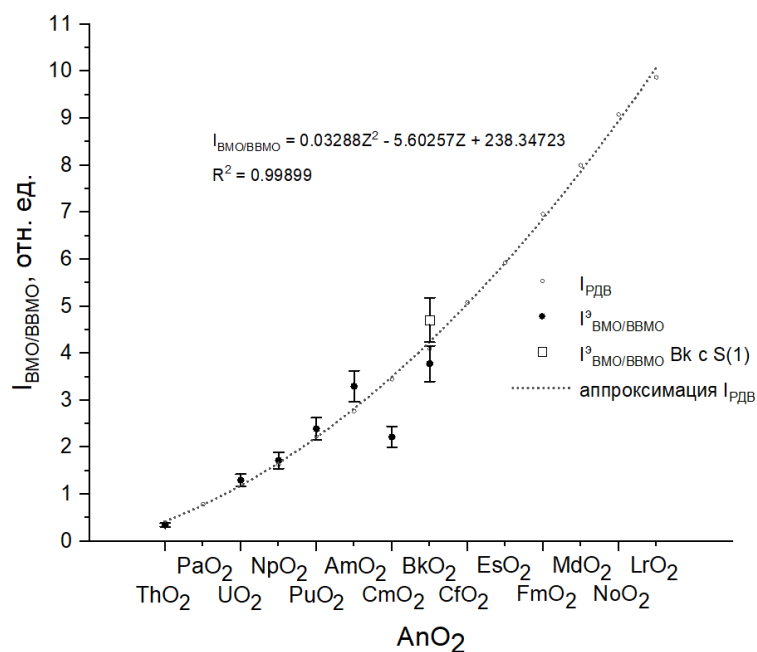


Рисунок 6.6. Теоретические (РДВ,  $\circ$ ) и экспериментальные ( $\bullet$ ) значения  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$  (отн. ед.) в спектрах РФЭС  $\text{AnO}_2$ . Для  $\text{BkO}_2$  данные приведены с ( $\bullet$ ) и без ( $\square$ ) учета интенсивностей линий  $S(1)$  (см. рис. 4.2 б),  $R$  – коэффициент корреляции.

В Табл. 6.4 приведены теоретические значения относительных интенсивностей ВМО ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) в атомном приближении ( $I_{\text{ат.}}$ ) и рассчитанные методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ) для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ), а также экспериментальные значения ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) только для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$ ).

На основе сравнения рассчитанных и экспериментальных значений относительных интенсивностей ВМО ( $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) можно заключить, что  $\text{An}$   $5f$ -электроны принимают как непосредственное участие в химической связи, так и могут частично терять  $f$ -характер за счет промотирования  $\text{An}$   $5f$ -электронов на  $\text{An}$   $6d$ -оболочки при образовании валентных МО в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ), а также за счет нефелоуксетического эффекта. Поскольку для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Pu}$ ) значения  $I_{\text{РДВ}}$  находятся в согласии с  $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , можно предположить, что в ряду  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) нефелоуксетический эффект проявляется слабо. Это позволяет использовать значения сечений фотоэффекта электронов в атомах  $\text{An}$  и  $\text{O}$  для расчета методом РДВ интенсивностей линий в спектрах РФЭС  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ). Причины

отличий экспериментальных значений ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) в  $\text{AnO}_2$  (Am, Cm, Bk) от  $I_{\text{РДВ}}$  рассмотрены ранее (см. Главы 1, 4). Из результатов сравнения значений  $I_{\text{РДВ}}$  и  $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$  для  $\text{AnO}_2$  (Am, Cm, Bk) следует, что  $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$  является важной характеристикой степени окисления ионов An в  $\text{AnO}_2$  (An = Th – Lr) и наличия примесей в образце.

Таблица 6.4. Значения теоретических ( $\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , отн. ед.) и экспериментальных ( $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ , отн. ед.) величин относительной интенсивности ( $I_{\text{ВМО/ВВМО}}$ ) электронов зоны ВМО в спектрах РФЭС  $\text{AnO}_2$ . Теоретические интенсивности рассчитаны для конфигураций нейтрального атома An ( $I_{\text{ат.}}$ ) при различном заполнении оболочек ( $n_{nl}$ ), а также для конфигураций ионов An в  $\text{AnO}_2$ , найденных из результатов расчетов методом РДВ ( $I_{\text{РДВ}}$ ).

Оксид	$n_{5f}$	$n_{6d}$	$n_{7s}$	$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$		$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$		Оксид	$n_{5f}$	$n_{6d}$	$n_{7s}$	$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$		$\Gamma_{\text{ВМО/ВВМО}}$
				$I_{\text{ат.}}$	$I_{\text{РДВ}}$							$I_{\text{ат.}}$	$I_{\text{РДВ}}$	
${}_{90}\text{ThO}_2$	0	2	2	0.20 <sup>1)</sup>	-	-		${}_{97}\text{BkO}_2$	9	0	2	4.57	-	-
	1	1	2	0.41	0.40	0.35[27]			8	1	2	4.14	4.09	(3.78) <sup>2)</sup>
									7	2	2	3.72	-	-
${}_{91}\text{PaO}_2$	2	1	2	0.67	0.79	-		${}_{98}\text{CfO}_2$	10	0	2	5.51	-	-
	1	2	2	0.43	-	-			9	1	2	5.02	5.17	-
									8	2	2	4.53	-	-
${}_{92}\text{UO}_2$	3	1	2	1.15	1.30	1.30[4]		${}_{99}\text{EsO}_2$	11	0	2	6.04	-	-
	2	2	2	0.87	-	-			10	1	2	5.59	5.73	-
									9	2	2	5.14	-	-
${}_{93}\text{NpO}_2$	4	1	2	1.63	1.63	1.72[5]		${}_{100}\text{FmO}_2$	12	0	2	7.25	-	-
	3	2	2	1.30	-	-			11	1	2	6.73	6.94	-
	2	3	2	0.99	-	-			10	2	2	6.21	-	-
${}_{94}\text{PuO}_2$	6	0	2	2.39	-	-		${}_{101}\text{MdO}_2$	13	0	2	8.31	-	-
	5	1	2	2.06	2.23	2.39[6]			12	1	2	7.75	7.99	-
	4	2	2	1.73	-	-			11	2	2	7.19	-	-
${}_{95}\text{AmO}_2$	7	0	2	3.05	-	-		${}_{102}\text{NoO}_2$	14	0	2	9.47	-	-
	6	1	2	2.71	2.77	3.30[7]			13	1	2	8.87	9.08	-
	5	2	2	2.33	-	-			12	2	2	8.27	-	-
${}_{96}\text{CmO}_2$	7	1	2	3.41	3.45	2.22		${}_{103}\text{LrO}_2$	14	1	2	10.04	9.88	-
	6	2	2	3.03	-	-			13	2	2	9.44	-	-

<sup>1)</sup> В первой строке значение  $I_{\text{ат.}}$  приведено для основного состояния нейтрального атома; <sup>2)</sup> рассчитано с учетом вычтенных интенсивностей  $S(1)$  (рис. 4.2 б) из спектра ВМО.

### 6.5. Вклад электронов ВМО и ВВМО в химическую связь в $\text{AnO}_2$ (An = Th – Lr)

На основе рассчитанных в работе методом РДВ величин заселенностей перекрытия по Малликену для различных МО в  $\text{AnO}_2$  (An = Th, Pa, Np – Lr) и учета литературных данных для  $\text{UO}_2$  [4] проведена оценка вклада



электронов различных МО в ковалентную составляющую химической связи. В результате найдено, что электроны ВМО усиливают связь, а электроны ВВМО ослабляют связь в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) (рис. 6.7, Табл. 6.5). Наибольший вклад в усиление связи в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) вносят электроны  $An\ 6d - O\ 2p$ , а для начала ряда –  $An\ 5f - O\ 2p$ . При увеличении  $Z$  в целом происходит ослабление  $An\ 5f - O\ 2p$  и  $An\ 5f - O\ 2s$  связей, что, в частности, связано с увеличением (сдвиг вниз) энергии  $An\ 5f$ -уровней относительно  $O\ 2p$ -состояний. Вклады  $An\ 7p - O\ 2p$  и  $An\ 7p - O\ 2s$ , а также  $An\ 7s - O\ 2p$  и  $An\ 7s - O\ 2s$  в усиление связи остаются существенными и зависят в меньшей степени от  $Z$ . Общий вклад электронов ВМО уменьшается с увеличением  $Z$  и изменяется от +440 до +352. Уменьшение происходит в основном за счет ослабления участия  $An\ 5f$ - и  $An\ 6d$ -электронов в химической связи. Величины вкладов  $An\ 6d$ -,  $7s$ - и  $7p$ -электронов в заселенности связей в  $AnO_2$  мало изменяются при увеличении  $Z$  в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ). Это согласуется с тем, что уровни этих электронов вместе с  $O\ 2s$ - и  $O\ 2p$ -уровнями образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются  $An\ 5f$ -состояния при увеличении  $Z$ .

Найдено, что наибольший вклад в ослабление связи в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) вносят электроны  $An\ 6p_{3/2} - O\ 2p$ . При увеличении  $Z$  в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) происходит ослабление  $An\ 6p_{1/2} - O\ 2p$  и  $An\ 6p_{1/2} - O\ 2s$  связей, что, в частности, связано с увеличением (сдвиг вниз) энергии  $An\ 6p_{1/2}$ -уровней относительно  $O\ 2s$ - и  $2p$ -состояний вследствие роста величины спин-орбитального расщепления  $An\ 6p$ -электронов в ряду  $An = Th - Lr$ .

Таким образом, на основании анализа величин заселенностей перекрывания по Малликену для различных МО в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) найдено, что в этих диоксидах в совокупности электроны ВВМО на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

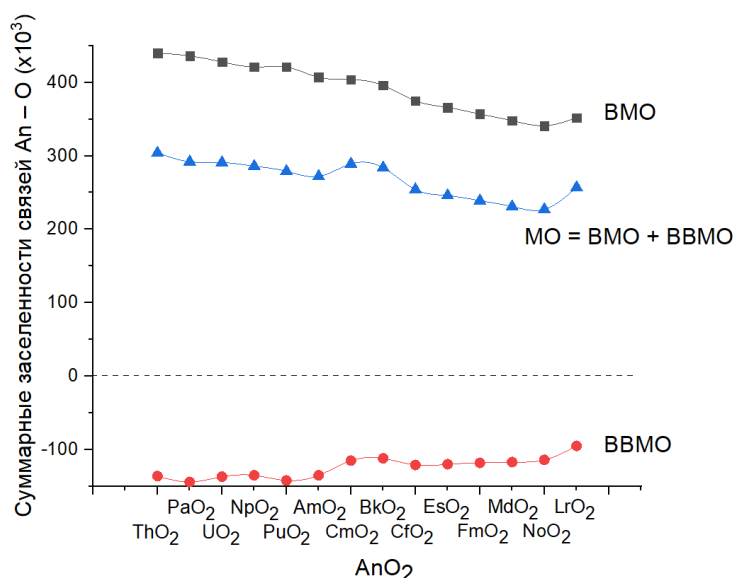


Рисунок 6.7. Суммарные заселенности (на один лиганд,  $\times 10^3$ ) связей BMO, BBMO и MO = BMO + BBMO для AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr).

Таблица 6.5. Заселенности связей для AnO<sub>2</sub> (на один лиганд,  $\times 10^3$ ), полученные в релятивистских (РДВ) расчетах кластеров AnO<sub>8</sub>.

Связи в AnO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	PaO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	NpO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub>	AmO <sub>2</sub>	CmO <sub>2</sub>	BkO <sub>2</sub>	CfO <sub>2</sub>	EsO <sub>2</sub>	FmO <sub>2</sub>	MdO <sub>2</sub>	NoO <sub>2</sub>	LrO <sub>2</sub>
An5f <sub>5/2</sub> – O2p	25	25	17	11	5	-3	-6	-5	-7	-5	-4	-3	-2	-2
An5f <sub>7/2</sub> – O2p	34	47	44	42	58	56	40	34	38	30	23	15	5	-2
An5f <sub>5/2</sub> – O2s	5	4	2	0	-4	-5	-3	-2	-4	-3	-3	-2	-2	-1
An5f <sub>7/2</sub> – O2s	6	8	7	6	8	8	6	5	5	3	2	0	-2	-2
An7p <sub>1/2</sub> – O2p	22	17	19	20	20	20	23	23	21	21	21	21	23	22
An7p <sub>3/2</sub> – O2p	37	24	28	32	36	37	39	39	41	43	46	46	49	31
An7p <sub>1/2</sub> – O2s	14	14	14	14	13	13	13	13	12	12	12	12	11	14
An7p <sub>3/2</sub> – O2s	21	22	22	21	18	17	19	18	14	12	9	9	8	19
An7s – O2p	25	23	24	25	20	21	28	28	22	22	23	24	25	39
An7s – O2s	22	21	21	21	22	21	20	20	20	20	20	20	20	15
An6d <sub>3/2</sub> – O2p	79	80	79	79	76	75	77	76	71	69	68	67	67	75
An6d <sub>5/2</sub> – O2p	116	116	116	115	109	107	114	110	101	100	98	96	96	106
An6d <sub>3/2</sub> – O2s	13	13	13	13	15	15	13	14	16	16	16	17	17	14
An6d <sub>5/2</sub> – O2s	21	22	22	22	25	25	23	23	25	26	26	26	26	24
Σ <sup>1)</sup> <sub>BMO</sub>	440	436	428	421	421	407	404	396	375	366	357	348	341	352
An6p <sub>1/2</sub> – O2p	-19	-20	-18	-18	-18	-17	-14	-13	-13	-13	-11	-11	-12	-10
An6p <sub>3/2</sub> – O2p	-67	-73	-70	-69	-74	-71	-61	-60	-65	-66	-66	-66	-65	-55
An6p <sub>1/2</sub> – O2s	-5	-2	-4	-4	-4	-3	-3	-3	-3	-2	-2	-2	-2	-2
An6p <sub>3/2</sub> – O2s	-23	-25	-23	-23	-25	-24	-20	-19	-22	-22	-22	-22	-21	-16
An6s – O2p	-20	-22	-21	-20	-20	-19	-16	-16	-17	-16	-16	-15	-14	-12
An6s – O2s	-2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0
Σ <sup>1)</sup> <sub>BBMO</sub>	-136	-144	-137	-135	-142	-135	-115	-112	-121	-120	-118	-117	-114	-95
Σ <sup>1)</sup> <sub>MO</sub>	304	292	291	286	279	272	289	284	254	246	239	231	227	257

<sup>1)</sup> Общие вклады BMO, BBMO и MO.

Таким образом, с учетом рассчитанных методом РДВ эффективных зарядов, слабых зависимостей энергий орбиталей (5 – 8) от Z, высоких заселенностей связей An 7p – O 2s, 2p, An 7s – O 2s, 2p, An 6d – O 2s, 2p, An 6p – O 2s, 2p в AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr) и найденных из экспериментальных

спектров РФЭС величин химических сдвигов  $An\ 4f_{7/2}$ -электронов в  $AnO_2$  ( $An = Th, U - Bk$ ) найдено, что в спектрах РФЭС валентных электронов в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) сложная структура обусловлена в основном ВМО (в диапазоне энергий связи электронов  $0 - \sim 15$  эВ) и ВВМО (в диапазоне энергий связи электронов  $\sim 15 - \sim 50$  эВ). Показан высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ). Найдено, что отношение интенсивностей линий электронов ВМО к ВВМО ( $I_{ВМО/ВВМО}$ ) является важной характеристикой степени окисления  $An$  в  $AnO_2$  и наличия примесей в образце. На основании расчета заселенностей связей по Малликену найдено, что в  $AnO_2$  ( $Th - Lr$ ) электроны ВВМО на  $\sim 30\%$  ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО. Установленные общие закономерности формирования электронного строения и сложной структуры спектров РФЭС необходимы для понимания особенностей и характера химической связи и корректной расшифровки рентгеновских (фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, резонансных, конверсионных и др.) спектров  $AnO_2$  ( $Th - Lr$ ).

## Основные результаты и выводы

1. Создана «оконная» версия («RDVwin1.0») программы для расчета электронного строения молекул и кластеров любых элементов, включая актиноиды, релятивистским методом дискретного варьирования.

2. На основе результатов анализа сложной структуры спектров РФЭС валентных и остовных электронов кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  и результатов расчетов электронного строения  $\text{Sm}(\text{Bk})\text{O}_2$  методом РДВ подтверждено, что сложная структура спектров валентных электронов диоксидов актиноидов главным образом связана с образованием МО.

3. На основе результатов EXAFS-спектроскопии для кристаллической пленки  $\text{ThO}_2$  и муратаитовой керамики с торием установлено, что ионы тория в керамике находятся в устойчивой фазе по отношению к выщелачиванию природными водами. Эти ионы Th расположены в центре куба, вершины которого образуют восемь ионов кислорода (симметрия  $D_{4h}$ ).

4. Рассчитаны электронное строение, структура спектров РФЭС валентных электронов и построены схемы МО  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ), которые необходимы для понимания природы химической связи в диоксидах актиноидов и расшифровки сложной структуры рентгеновских (фотоэлектронных, эмиссионных, поглощения, резонансных, конверсионных и др.) спектров  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ). В релятивистском приближении установлено участие  $\text{An } 5f$ , бр АО в химической связи в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Pa}, \text{Sm} - \text{Lr}$ ).

5. С учетом литературных данных для  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Am}$ ) установлено, что в ряду  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) возникают ВМО и ВВМО, значения эффективных зарядов ионов  $\text{An}$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) меньше +4. Это свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь в этих диоксидах. Показано, что в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) электроны ВВМО на ~30% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

## Список литературы

1. Rosen A., Ellis D.E. Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 62, № 8. P. 3039–3049.
- 2\*. Тетерин Ю.А., **Путков А.Е.** Программа для расчета электронного строения молекул и кластеров релятивистским методом дискретного варьирования. Оконная версия. «RDVwin1.0». СВИДЕТЕЛЬСТВО о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619892. НИЦ «Курчатовский институт», 26 мая 2022 г.
3. Teterin A. Yu, Ryzhkov M.V., Teterin Y.A., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E. Valence electronic state density in thorium dioxide // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2008. Vol. 23, № 2. P. 34–42.
4. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Farnan I. The nature of the chemical bond in  $\text{UO}_2$  // *Int. J. Quantum Chem.* 2019. Vol. 119, № 24. e26040.
5. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Enina D.A. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bond nature in  $\text{NpO}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89. 035102.
6. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov St.N. Electronic structure and chemical bonding in  $\text{PuO}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. 245108.
7. Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bonding in  $\text{AmO}_2$  // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2015. Vol. 30, № 2. P. 83–98.
8. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // *Phys. Rev. B.* 1977. Vol. 15, № 6. P. 2929 – 2942.
9. Oganessian Yu.Ts., Yeremin A.V., Popeko A.G., Bogomolov S.L., Buklanov G.V., Chelnokov M.L., Chelnokov M.L., Chepigin V.I., Gikal B.N., Gorshkov V.A., Gulbekian G.G., Itkis M.G., Kabachenko A.P., Lavrentev A.Yu., Malyshev O.N., Rohac J., Sagaidak R.N., Hofmann S., Saro S., Giardina G.,

Morita K. Synthesis of nuclei of the superheavy element 114 in reactions induced by  $^{48}\text{Ca}$  // *Nature*. 1999. Vol. 400, № 6741. P. 242 – 245.

10. Oganessian Yu.Ts., Utyonkov V.K., Lobanov Yu.V., Abdullin F.Sh., Polyakov A.N., Sagaidak R.N., Shirokovsky I.V., Tsyganov Yu.S., Voinov A.A., Gulbekian G.G., Bogomolov S.L., Gikal B.N., Mezentsev A.N., Iliev S., Subbotin V.G., Sukhov A.M., Subotic K., Zagrebaev V.I., Vostokin G.K., Itkis M.G. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the  $^{249}\text{Cf}$  and  $^{245}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}$  fusion reactions // *Phys. Rev. C*. 2006. Vol. 74, № 4. 044602.

11. Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E. Density functional theory studies of the electronic structure of solid state actinide oxides // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 2. P. 1063–1096.

12. Petit L., Svane A., Szotek Z., Temmerman W.M., Stocks G.M. Electronic structure and ionicity of actinide oxides from first principles calculations // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. 045108.

13. Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L. Covalency in the actinide dioxides: Systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. 033101.

14. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Борисенко В.П., Дементьева И.И., Блохин П.А., Самойлов А.А. Разработка алгоритма оценки радионуклидного состава остеклованных ВАО ФГУП «ПО Маяк» для цели их безопасного захоронения // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 3(4). С. 102–110.

15. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов // *Успехи Химии*. 2016. Vol. 85, № 9. P. 962–994.

16. Sinclair W., Ringwood A.E. Alpha-recoil damage in natural zirconolite and perovskite // *Geochem. J.* 1981. Vol. 15. P. 229–243.

17. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group // *Phys. Chem. Mineral.* 1988. Vol. 16. P. 2–20.

18. Lumpkin G.R. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 289. P. 136–166.

19. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovskaya O.I., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Yudinsev S.V., Myasoedov B.F. Study of titanate Zirconate Ceramics Based on the Phases of the Murataite-Pyrochloric Series Containing Th and U by XPS // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62. P. 599–607.
20. Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.I. Characterization of modified murataite based ceramics as a perspective hosts for actinides, fission, and corrosion products of HLW // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 529. 151958.
21. Немощкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976, 336 с.
22. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1987, 598 с.
23. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, 493 с.
24. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984, 256 с.
25. Тетерин Ю.А., Нефедов В.И., Чурбанов М.Ф., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Зорин Е.В. Рентгеноэлектронное исследование стекол на основе Те-W-O и Те-W-La-O // *Неорг. матер.* 2007. Т. 43, N 8. С. 991-1000.
26. Тетерин А.Ю., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Яржемский В.Г., Сверчков С.Е., Денкер Б.И., Галаган Б.И., Исхакова Л.Д., Булатов Л.И., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Гурьянов А.Н., Нефедов В.И., Дианов Е.М. Рентгеноэлектронные исследования зарядового состояния атома Вi и Al в стеклах, люминесцирующих в инфракрасной области // *Доклады Российской Академии Наук.* 2008. Т.423, N 2. С. 185 – 189.
27. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. Structure of X-ray photoelectron spectra of light actinide compounds // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. P. 541 – 580.

28. Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R. Photoelectron spectrometry of the actinides from Ac to Es // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1988. Vol. 47, № C. P. 215–226.
29. Gubanov V.A., Rosén A., Ellis D.E. Electronic structure and bonding in ThO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub> // *Solid State Commun.* 1977. Vol. 22. P. 219–223.
30. Gubanov V.A., Rosén A., Ellis D.E. Electronic structure and chemical bonding in actinide oxides: Monoxides and dioxides of Np, Pu, Am, Cm and Bk // *J. Phys. Chem. Solids*. 1979. Vol. 40, № 1. P. 17–28.
31. Тетерин Ю.А. Структура рентгеновских электронных, эмиссионных и конверсионных спектров и молекулярные орбитали соединений урана // *Журн. структ. химии*. 1998. Vol. 39, № 6. P. 1037–1046.
32. Teterin A.Yu., Ryzhkov M.V., Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Reich T., Molodtsov S.L. Emission of ThO<sub>2</sub> valence electrons upon excitation with synchrotron radiation near the O<sub>4,5</sub>(Th) resonance absorption threshold // *Radiochemistry*. 2009. Vol. 51, № 6. P. 560–566.
33. Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B. Photoionization cross-sections of ground and excited valence levels of actinides // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2012. Vol. 27, № 2. P. 103–106.
34. Тетерин Ю.А., Баев А.С., Гагарин С.Г., Климов В.Д. // Структура рентгеноэлектронных спектров соединений тория // *Радиохимия*. 1985. Т. 27, № 1. С. 3–13.
35. Макаров Л.Л., Каразия Р.И., Батраков Ю.Ф., Чибисов Н.П., Масевич А.Н., Зайцев Ю.М., Удрис А.И., Шишкунова Л.В. Химические эффекты в L-спектрах Th. Признаки существования связанного 5f-состояния в соединениях Th (IV) // *Радиохимия*. 1978. Т. 1. С. 116 – 124.
36. Teterin Yu.A., Terekhov V.A., Ivanov K.E. Investigation of the structure of X-Ray O<sub>4,5</sub>(U)-emission spectra of uranium in oxides UO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -UO<sub>3</sub> // 9. Конгрес физичара Југославије. Друштво математичара и физичара Црне Горе. Друштво физичара Србије. Петровац на Мору. Црне Горе. 29–31.05.1995. С. 797.



37. Тетерин Ю.А., Терехов В.А., Иванов К.Е. Внутренние валентные молекулярные орбитали и структура рентгеновских  $O_{4,5}(U)$ -эмиссионных спектров урана в оксидах  $UO_2$  и  $\gamma-UO_3$  // Докл. АН. 1995. Т. 345, №3. С. 356–359.
38. Teterin Yu.A., Terekhov V.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Utkin I.O., Lebedev A.M., Vukchevich L. // Inner valence molecular orbitals and structure of X-Ray  $O_{4,5}$  (Th,U) emission spectra in thorium and uranium oxides // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. Vol. 96. P. 229–236.
39. Teterin Yu.A., Ivanov K.E., Teterin A.Yu., Lebedev A.M., Utkin I.O., Vukchevich L. Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy study of the density of oxygen states in bismuth, aluminum, silicon and uranium oxides // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. Vol. 101 – 103. P. 401 – 405.
40. Teterin Yu.A., Ivanov K.E., Teterin A.Yu., Lebedev A.M., Vukchevich L. The study of oxygen states in the oxides of uranium and other elements using auger and X-Ray photoelectron spectroscopy // Proc. of the Yugoslav nuclear society Conference (YUNSC'96) Belgrade, October 6 – 9, 1996. Ed. D.P. Antic. Belgrade: VINCA INS, YNS, 1997. P. 449 – 452.
41. Van Vleck J.H. The Dirac vector model in complex spectra // Phys. Rev., 1934, Vol. 45, N 5. P. 405 – 419.
42. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Lebedev A.M., Utkin I.O. The XPS spectra of cerium compounds containing oxygen // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. Vol. 88 – 91. P. 275 – 279.
43. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. Ответ. редактор Борисов С.В. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003, 329 с.
44. Солдатов А.В. От спектроскопии EXAFS к спектроскопии XANES: новые возможности исследования материи // Соросовский образовательный журнал. 1998. Т. 12. С. 101 – 104.
45. Kvashnina K.O., Butorin S.M., Martin P., Glatzel P. Chemical state of complex uranium oxides // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. 253002.

46. Pidchenko I., Kvashnina K.O., Yokosawa T., Finck N., Bahl S., Schild D., Polly R., Bohnert E., Rossberg A., Göttlicher J., Dardenne K., Rothe J., Schäfer T., Geckeis H., Vitova T. Uranium redox transformations after U(VI) coprecipitation with magnetite nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, № 4. P. 2217–2225.
47. Leinders G., Bes R., Pakarinen J., Kvashnina K., Verwerft M. Evolution of the uranium chemical state in mixed-valence oxides // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 12. P. 6784–6787.
48. Kvashnina K.O., Romanchuk A.Y., Pidchenko I., Amidani L., Gerber E., Trigub A.L., Rossberg A., Weiss S., Popa K., Walter O., Caciuffo R., Scheinost A.C., Butorin S.M., Kalmykov S.N. A novel metastable pentavalent plutonium solid phase on the pathway from aqueous plutonium (VI) to PuO<sub>2</sub> nanoparticles // *Angew. Chemie.* 2019. Vol. 131, № 49. P. 17722 – 17726.
49. Gerber E., Romanchuk A.Y., Pidchenko I., Amidani L., Rossberg A., Hennig C., Vaughan G.B.M., Trigub A., Egorova T., Bauters S., Plakhova T., Hunault M.O.J.Y., Weiss S., Butorin S.M., Scheinost A.C., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. The missing pieces of the PuO<sub>2</sub> nanoparticle puzzle // *Nanoscale.* 2020. Vol. 12, № 35. P. 18039 – 18048.
50. Gerber E., Romanchuk A.Y., Weiss S., Kuzenkova A., Hunault M.O.J.Y., Bauters S., Egorov A., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. To form or not to form: PuO<sub>2</sub> nanoparticles at acidic pH // *Environ. Sci.: Nano.* 2022. Vol. 9. P. 1509 – 1518.
51. Butorin S.M., Kvashnina K.O., Vegelius J.R., Meyer D., Shuh D.K. High-resolution X-ray absorption spectroscopy as a probe of crystal-field and covalency effects in actinide compounds // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2016. Vol. 113, № 29. P. 8093–8097.
52. Butorin S.M., Modin A., Vegelius J.R., Meyer D., Shuh D.K. Probing chemical bonding in uranium dioxide by means of high-resolution X-ray absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* Vol. 120, № 51. P. 29397–29404.

53. Bonato L., Virot M., Dumas T., Mesbah A., Dalodière E., Dieste Blanco O., Wiss T., Le Goff X., Odorico M., Prieur D., Rossberg A., Venault L., Dacheux N., Moisy P., Nikitenko S.I. Probing the local structure of nanoscale actinide oxides: a comparison between PuO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> nanoparticles rules out PuO<sub>2+x</sub> hypothesis // *Nanoscale Adv.* 2020. Vol. 2, № 1. P. 214–224.
54. Gerber E., Romanchuk A.Y., Weiss S., Bauters S., Schacherl B., Vitova T., Hübner R., Shams Aldin Azzam S., Detollenaere D., Banerjee D., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. Insight into the structure–property relationship of UO<sub>2</sub> nanoparticles // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8, № 4. P. 1102–1110.
- 55\*. **Putkov A.E.**, Vasiliev A.N., Zubavichus Y.V., Teterin Yu.A., Ivanov K.E., Trigub A.L., Kovalev V.V., Vatsouro I.M. XAS study of americium complexes with calixarene bearing carbamoylmethylphosphine oxide moieties // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31, № 2. P. 188–190.
56. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Ann. Phys.* 1927. Vol. 389, № 20. P. 457–484.
57. Бёте Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965, 333 с.
58. Slater J.C. A simplification of the Hartree-Fock method // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 81, № 3. P. 385–390.
59. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
60. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
61. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13, № 10. P. 4274–4298.
62. Conroy H. Molecular Schrodinger equation. VIII: A new method for the evaluation of multidimensional integrals // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. P. 5307–5318.

63. Pyykko P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 Point Groups // *Acta Academiae Aboensis*. B. 1983. Vol. 43, № 2. P. 1–50.
64. Ryzhkov M.V., Medvedeva N.I., Gubanov V.A. Substitution of Pb by Ag as a way to obtain new high temperature superconductors: a quantum chemical point of view // *J. Phys. Chem. Solids*. 1995. Vol. 56, № 9. P. 1231–1237.
65. РЫЖКОВ М.В., Губанов В.А. Расчеты фотоэлектронных спектров и эффектов релаксации в NiO и CoO X<sub>α</sub>-методом дискретного варьирования // *Журн. неорганической химии*. 1981. Т. 26. С. 1471–1475.
66. Ryzhkov M.V., Gubanov V.A., Bytzman M.P., Hagström A.L., Kurmaev E.Z. The electronic structure, X-ray photoelectron and emission spectra of YOF // *J. Electron. Spectr. Related Phenom.* 1980. Vol. 18. P. 227–233.
- 67\*. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Тетерин Ю.А., РЫЖКОВ М.В., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO<sub>2</sub> // *Радиохимия*. 2022. Т. 64, № 2. С. 133–142 (*Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Structure of the XPS spectra of a ThO<sub>2</sub> crystal film // *Radiochemistry*. 2022. V. 64, № 2. P. 133 – 142*).
68. Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B. Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for X-ray line energies in the range 0.132–4.509 keV targets:  $1 \leq Z \leq 100$  // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1979. Vol. 23, № 5. P. 443–505.
69. Nishi T., Nakada M., Itoh A., Suzuki C., Hirata M., Akabori M. EXAFS and XANES studies of americium dioxide with fluorite structure // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 374, № 3. P. 339–343.
70. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Suglobov D.M. Valence XPS structure and chemical bond in Cs<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2016. Vol. 31, № 1. P. 37–50.
71. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Suglobov D.M. Electronic structure and chemical

- bond nature in  $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$  // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2017. Vol. 32, № 1. P. 1–9.
72. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Suglobov D.M. Electronic structure and chemical bond nature in  $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$  // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2015. Vol. 30, № 2. P. 99–112.
73. Тетерин А.Ю., Рыжков М.В., Тетерин Ю.А., Вукчевич Л., Терехов В.А., Маслаков К.И., Иванов К.Е. Природа химической связи в  $\text{ThF}_4$  // Радиохимия. 2009. Т. 51, N 6. С. 481–488.
74. Hirata M., Monjyushiro H., Sekine R., Onoe J., Nakamatsu H., Mukoyama T., Adachi H., Takeuchi K. Valence electronic structure of uranyl nitrate  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1997. Vol. 83, № 1. P. 59–64.
75. Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В. Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987. 336 с.
76. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
77. Ryzhkov M.V., Kupryazhkin A.Y. First-principles study of electronic structure and insulating properties of uranium and plutonium dioxides // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 384, № 3. P. 226–230.
78. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, № 12. P. 4709–4714.
79. Кучеров А.П. Вычисление величин, характеризующих спектральные полосы // Журнал прикладной спектроскопии. 1984. Т. 41, № 1. С. 79–82.
80. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2009. Vol. 603, № 1–2. P. 95–98.
81. Bearden J.A., Burr A.F. Reevaluation of X-ray atomic energy levels // Rev. Mod. Phys. 1967. Vol. 39, № 1. P. 125–142.

82. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* 2005. Vol. 12. P. 537–541.
83. Ellis D.E., Goodman G.L. Self-consistent Dirac–Slater calculations for molecules and embedded clusters // *Int. J. Quantum Chem.* 1984. Vol. 25, № 1. P. 185–200.
84. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия в 3 ч. М.: Мир, 1969.
85. Keller C. Thorium. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Teil CI.* Berlin-Heidelberg-New-York: Springer, 1978.
86. Roberts L. E. J. and Walter A. J. *Physico-Chimie Du Protactinium*, ed. by Bouissieres G. and Mixart R. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1966.
87. Рафальский Р.П., Алексеев В.А., Ананьева Л.А. Фазовый состав синтетических и природных окислов урана // *Геохимия.* 1979. № 11. С. 1601–1615.
88. Lander G.H., Mueller M.H. Magnetically induced lattice distortions in actinide compounds // *Phys. Rev. B.* 1974. Vol. 10. P. 1994–2003.
89. Chikalla T.D., McNeilly C.E., Skavdahl R.E. The plutonium-oxygen system // *J. Nucl. Mater.* 1964. Vol. 2. P. 131–141.
90. Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H. Evidence for quadrivalent curium: X-ray data on curium oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, № 6. P. 1707–1708.
91. Baybarz R. D. The berkelium oxide system // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30, № 1963. P. 1769–1773.
92. Baybarz R.D., Haire R.G., Fahey J.A. On the californium oxide system // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. Vol. 34. P. 557–565.
93. Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K. Quantum theory of angular momentum. Singapore: World Scientific, 1988, 439 p.

- 94\*. **Путков А.Е.** Интерпретация структуры спектра РФЭС эпитаксиальной пленки диоксида тория // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 12–23 апреля 2021.
- 95\*. **Путков А.Е.** Исследование локального окружения тория, иммобилизованного в титано-цирконатную керамику на основе муратаита // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022». XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 11–22 апреля 2022.
- 96\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Тригуб А.Л., Юдинцев С.В., Стефановская О.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Исследование муратаитовой керамики с торием методом РСП // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 443.
- 97\*. **Putkov A.E.**, Teterin Yu.A., Trigub A.L., Yudintsev S.V., Stefanovskaya O.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. XAS study of murataite-based ceramics and crystalline film of ThO<sub>2</sub> // *Mendeleev Commun.* 2023. Vol. 33. P. 135–137.
98. Cakir P., Eloirdi R., Huber F., Konings R.J.M., Gouder T. An XPS and UPS study on the electronic structure of ThO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) thin films // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 42. P. 24497–24503.
99. Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. Dirac-Fock photoionization parameters for HAXPES applications // *At. Data Nucl. Data Tables.* 2018. Vol. 119. P. 99–174.
100. Fuggle J.C., Burr A.F., Watson L.M., Fabian D.J., Lang W. X-ray photoelectron studies of thorium and uranium // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1974. Vol. 4, № 2. P. 335–342.
101. Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е. Влияние многоэлектронных эффектов на структуру рентгеновских

фотоэлектронных спектров Th 5p- и 5s-электронов ThO<sub>2</sub> // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114, выпуск 10. С. 661–668.

102. Yamashita T., Nitani N., Tsuji T., Inagaki H. Thermal expansions of NpO<sub>2</sub> and some other actinide dioxides // J. Nucl. Mater. 1997. Vol. 245, № 1. P. 72–78.

103\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектров РФЭС валентных электронов и природа химической связи в CmO<sub>2</sub> // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 309–320 (*Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. The valence XPS structure and the nature of chemical bond in CmO<sub>2</sub> // Radiochemistry. 2021. V. 63, № 4. P. 401 – 412*).

104\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение и природа химической связи в BkO<sub>2</sub> // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 908–915 (*Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic structure and nature of chemical bonds in BkO<sub>2</sub> // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95, № 6. P. 1169–1176*).

105\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде кюрия // XII конференция молодых ученых "КоМУ-2020". Ижевск. 15 октября 2020. С. 151–153.

106\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи в BkO<sub>2</sub> // Материалы XIII-ой Всероссийской школы-конференции молодых ученых "КоМУ-2021". Ижевск. 18–22 октября 2021. С. 41–42.

107\*. **Putkov A.E.**, Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. XPS spectrum structure of BkO<sub>2</sub> // 45<sup>th</sup>



Symposium on scientific basis for nuclear waste management (SBNWM2021). Virtual Conference. October 24–28 2021. P. 61.

108\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде берклия // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Московская область, Долгопрудный. 29 ноября–3 декабря 2021. С. 46.

109\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение  $\text{SmO}_2$  // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 43.

110\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Спектр РФЭС валентных электронов  $\text{VcO}_2$  // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 45.

111. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. The electronic structure and the nature of the chemical bond in  $\text{CeO}_2$  // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry. 2018. Vol. 20, № 23. P. 16167–16175.

112. Teterin Yu.A., Utkin I.O., Teterin A.Yu., Reich T., Hillibrecht F.U., Molodtsov S.L., Varyahalov A.Yu., Gudat V. Resonant photoemission of the valence electrons from  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_3$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  using synchrotron radiation excitation near the  $\text{Th(U)}5d$ -absorption edge // Proc. of the 5th International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2004), Belgrade, Serbia and Montenegro, Sep. 27 – 30, 2004. Ed. D.P. Antic. Belgrade: VINCA INS, YNS, 2005, P. 249 – 252.

113. Slater J.C., Johnson K.H. Self-consistent-field  $X\alpha$  cluster method for polyatomic molecules and solids // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, № 3. P. 844–853.

114. Teterin Yu.A., Gagarin S.G. Inner valence molecular orbitals and the structure of X-ray photoelectron spectra // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. P. 825–847.
- 115\*. Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра  $\text{PaO}_2$  // *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67, № 2. С. 817 – 824 (*Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Chemical bond nature and structure of X-ray photoelectron spectrum of  $\text{PaO}_2$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67, № 6. P. 881–887).*
- 116\*. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение диоксида  $\text{CfO}_2$  // *Журн. структ. химии.* 2021. Т. 62 № 12. С. 1963 – 1974 (*Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic structure of dioxide  $\text{CfO}_2$  // *Journal of Structural Chemistry.* 2022. V. 62, № 12. P. 1846–1856).*
- 117\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Электронное строение  $\text{PaO}_2$  // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 42.
- 118\*. **Путков А.Е.**, Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Природа химической связи в  $\text{CfO}_2$  // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 41.
119. Huang K.-N., Aoyagi M., Chen M.H., Crasemann B., Mark H. Neutral-atom electron binding energies from relaxed-orbital relativistic Hartree-Fock-Slater calculations  $2 \leq Z \leq 106$  // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1976. Vol. 18, № 3. P. 243–291.
- 120\*. **Путков А.Е.**, Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Общие закономерности

формирования электронного строения в ряду  $AnO_2$  ( $An = Th - Cf$ ) // X  
Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022».  
Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022. С. 44.

### **Благодарность**

Автор выражает глубокую благодарность руководителю Ю.А. Тетерину; коллегам С.Н. Калмыкову, М.В. Рыжкову, А.Ю. Тетерину, К.И. Маслакову, В.Г. Петрову, К.Е. Иванову, С.В. Юдинцеву, А.Л. Тригубу, Е.В. Храмову и всем тем, кто советами и участием помог выполнить данную работу. Также автор выражает искреннюю благодарность официальным оппонентам – Г.В. Сидоренко, С.Е. Винокурову и А.А. Волыхову.