

Структура рентгеноэлектронных спектров соединений легких актинидов[†]

Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин

*Институт общей и ядерной физики Российского научного центра «Курчатовский институт»
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (095) 196–0531*

Обобщены результаты исследований методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) строения внешних и внутренних электронных оболочек соединений легких актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf) в диапазоне энергий связи (E_b) электронов 0–1250 эВ. Обсуждены закономерности формирования тонкой структуры в спектрах РЭС этих соединений, проанализированы механизмы ее возникновения и рассмотрена зависимость параметров тонкой структуры от степени окисления актинидов, строения их ближайшего окружения, магнетизма, природы химической связи, а также вторичных электронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов. Экспериментально доказано образование внешних ($E_b = 0–15$ эВ) и внутренних валентных ($E_b = 15–50$ эВ) молекулярных орбиталей, в частности из полностью заселенных $An6p$ - и Lns -орбиталей соседних атомов актинидов (An) и лигандов (L) в рассматриваемых соединениях. Использование характеристик тонкой структуры наряду с величинами энергий связи электронов и интенсивности линий позволяет существенно расширить применение метода РЭС при исследовании строения вещества.

Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	588
II. Соединения тория	590
III. Соединения урана	596
IV. Соединения нептуния	609
V. Соединения плутония	614
VI. Общие закономерности формирования тонкой структуры в спектрах РЭС соединений актинидов	618
VII. Заключение	625

I. Введение

К актинидам (An) относятся $An5f$ -переходные элементы, следующие за актинием, с атомными номерами (Z) в диапазоне $90 \leq Z \leq 103$. Эти элементы условно можно разделить на две группы: легкие актиниды (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm), весьма доступные для широкого изучения рентгеновскими спектральными методами, и тяжелые актиниды (Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr), в меньшей степени доступные для таких исследований, что связано в основном с небольшим периодом полураспада наиболее долгоживущих изотопов актинидов (табл. 1). Электронная конфигурация атомов актинидов

может быть выражена общей формулой $\{Rn\}5f^m6d^m7s^2$, где $\{Rn\}$ — электронная конфигурация радона, $0 \leq n \leq 14$, $m = 0, 1$. В основном состоянии актиниды, за исключением тория, протактиния, урана, нептуния, кюрия и, возможно, лоуренсия, не содержат $An6d$ -электроны ($m = 0$), однако переход одного или двух электронов с $An5f$ - на $An6d$ -орбиталю требует незначительной энергии. В соединениях актиниды могут проявлять различную валентность.^{1–4}

Атомная энергия в настоящее время широко используется в науке и технике. Постоянный рост потребности в исходном сырье стимулирует разработки экономичных ядерно-химических технологий, применяемых на всех этапах получения атомной энергии — от добычи руд до трансмутации продуктов выгоревшего ядерного топлива,^{1–7} а также для решения возникающих экологических проблем с использованием рентгеноспектральных методов.^{8–16} Несмотря на то что в последние десятилетия широко исследован ряд промышленно важных соединений актинидов (Th, U, Pu), многие аспекты, связанные с физико-химическими свойствами этих веществ, все еще остаются неясными.^{1–4} Поэтому изучение электронной структуры соединений актинидов и установление связи ее характеристик с их свойствами представляет собой весьма актуальную задачу. Кроме того, в последние годы наметились пути исследования электронной

Ю.А.Тетерин. Доктор физико-математических наук, профессор, начальник Лаборатории прецизионной спектроскопии ИОЯФ РНЦ «Курчатовский институт». Телефон: (095)196–9252, e-mail: teterin@ignph.kiae.ru
Область научных интересов: строение молекул и природа химической связи.

А.Ю.Тетерин. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Горячей радиохимической лаборатории того же института. Телефон: (095)196–9028, e-mail: ateterin@tochka.ru
Область научных интересов: рентгеноэлектронная спектроскопия и квантовая химия.

Дата поступления 10 февраля 2003 г.

[†]Посвящается академику Анатолию Петровичу Александрову в связи со 100-летием со дня его рождения.

Таблица 1. Электронные конфигурации и периоды полураспада ($T_{1/2}$) наиболее долгоживущих изотопов актинидов.^{1–3}

Изотоп	Электронная конфигурация	Z	$T_{1/2}$ (см. а)
²²⁷ Ac	6d7s ²	89	21.8
²³² Th	6d ² 7s ²	90	1.41 · 10 ¹⁰
²³¹ Pa	5f ² 6d7s ²	91	3.28 · 10 ⁴
²³⁸ U	5f ³ 6d7s ²	92	4.47 · 10 ⁹
²³⁷ Np	5f ⁴ 6d7s ²	93	2.14 · 10 ⁶
²⁴⁴ Pu	5f ⁶ 7s ²	94	8.1 · 10 ⁷
²⁴³ Am	5f ⁷ 7s ²	95	7380
²⁴⁷ Cm	5f ⁷ 6d7s ²	96	1.64 · 10 ⁷
²⁴⁷ Bk	5f ⁹ 7s ²	97	1380
²⁴⁹ Cf	5f ¹⁰ 7s ²	98	350
²⁵⁴ Es	5f ¹¹ 7s ²	99	277 сут
²⁵⁷ Fm	5f ¹² 7s ²	100	100 сут
²⁵⁸ Md	(5f ¹³ 7s ²) ^b	101	54 сут
²⁵⁹ No	(5f ¹⁴ 7s ²) ^b	102	~ 1.5 ч
²⁶⁰ Lr	(5f ¹⁴ 6d7s ² или 5f ¹⁴ 7s ² 7p) ^b	103	~ 3 мин

^a В тех случаях, где размерность не указана, периоды полураспада даны в годах. ^b Предполагаемые электронные конфигурации.

структуры и свойств соединений трансактинидных элементов с атомными номерами в диапазоне $104 \leq Z \leq 118$.^{17, 18}

Разработка прецизионных рентгеноэлектронных спектрометров^{19–23} и развитие экспресс-методик расчета электронной структуры, таких как Х₂-методы,^{24–28} и параметров структуры спектров^{29–35} позволили в последние десятилетия проводить исследования электронной структуры соединений актинидов методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) на качественно новом уровне. Результаты исследований показали, что информацию о физико-химических свойствах этих веществ могут предоставить не только спектры электронов внутренних глубоколежащих оболочек^{29, 36, 37} и внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО),^{38–44} но и спектры электронов внутренних валентных МО (ВВМО).^{38, 45–48} При этом имеют значение не только химические сдвиги энергетических уровней электронов и интенсивности их линий. Полезные сведения о физико-химических свойствах соединений и вторичных процессах, сопровождающих фотоэмиссию электронов, могут быть также получены из характеристик тонкой структуры спектров как внешних, так и внутренних электронов.^{20–23, 49–56} Это особенно важно в случаях, когда не удается надежно измерить энергии связи и интенсивности линий электронов тех или иных уровней в веществе. В спектрах соединений актинидов сложная тонкая структура наблюдается в диапазоне энергий связи (E_b) электронов практически всех оболочек $\sim 0 \leq E_b \leq 1250$ эВ. Этот энергетический диапазон обычно используют при исследовании соединений методом РЭС. Тонкая структура предоставляет информацию о степени окисления актинидов в соединениях (Th,^{23, 57–64} U,^{39, 40, 60–78} Np,^{79–81} Pu,^{29, 64, 79, 81–86} Am,^{29, 79, 87, 88} Cm, Bk, Cf^{79, 81, 87, 88}), об их магнитных свойствах (Th,^{44, 58, 89} U,^{43, 44, 55, 89–91} Np,^{44, 55, 89, 90}), о строении соединений (Th,^{55, 58} U,^{26, 38, 45, 47, 48, 55, 66, 92–97} Np,^{55, 80} Pu,^{29, 55, 82} Am,^{29, 79} Cm, Bk, Cf⁷⁹), о природе химической связи (Th,^{37, 52, 53, 55, 58, 98–100} U,^{26, 40, 47, 48, 52, 53, 55, 66, 92–94, 98, 101–112} Np,^{41, 51–53, 55, 80, 81, 87–90, 113–115} Pu,^{29, 37, 41, 52, 53, 55, 82, 87–91, 115, 116} Am,^{29, 37, 79, 81, 87–89, 91} Cm, Bk, Cf^{79, 81, 87, 88}), о вторичных электронных процессах, сопровождающих эмиссию фотоэлектронов (Th,^{55, 58, 117–120} U,^{47, 55, 56, 103–105, 117} Np,^{55, 56, 79, 80} Pu,^{29, 55, 79, 82, 121} Am,^{29, 79} Cm, Bk, Cf⁷⁹), и других свойствах. Поэтому анализ причин возникновения тонкой спектральной структуры и установление корреляции ее характеристик со свойствами рассматри-

ваемых соединений, являющиеся одними из основных целей настоящего обзора, весьма актуальны.

В спектрах РЭС соединений легких актинидов четко проявляются полосы внешних валентных МО (Th,^{39, 58} U,^{38, 40, 65, 66, 70, 111, 122} Np,^{41, 80, 89} Pu,^{41, 82, 83, 89} Am,^{79, 88, 89} Cm, Bk, Cf^{79, 88}); внутренних валентных МО (Th,^{53, 58} U,^{47, 53, 66, 93, 94, 102, 104, 109, 110, 123} Np,^{36, 53, 80, 113} Pu,^{36, 53, 82} Am,²⁹ Cm, Bk, Cf⁵³); мультиплетное расщепление линий, обусловленное наличием в ионах актинидов неспаренных An5f-электронов (Th,^{55, 58} U,⁵⁵ Np,⁸⁰ Pu,⁸² Am,²⁹ Cm, Bk, Cf⁷⁹); динамический эффект, который связан с гигантскими переходами Костера–Кронига в пределах внутренних и валентных оболочек, сопровождающими фотоэмиссию внутренних электронов (Th,^{56, 62, 119, 120, 124} U,^{47, 56, 66} Np,^{55, 56, 80} Pu,^{29, 82} Am,²⁹ Cm, Bk, Cf^{54, 55}); многоэлектронное возбуждение, обусловленное одновременным возбуждением валентных электронов в процессе эмиссии фотоэлектрона, что приводит к появлению в спектрах РЭС спутников со стороны высоких энергий связи от основных линий (так называемые «shake up»-спутники) (Th,^{117, 118, 125} U,^{52, 66, 105} Np,^{79, 80} Pu,^{29, 82, 85, 126} Am,^{29, 127, 128} Cm, Bk, Cf⁷⁹), и другие эффекты.

Несмотря на то что разные механизмы возникновения тонкой структуры в спектрах электронов различных оболочек реализуются одновременно, для электронов конкретной оболочки вероятность одного из этих механизмов, как правило, существенно больше, чем других.^{52, 54, 55} Поэтому для экспериментального изучения какого-либо механизма возникновения тонкой структуры используют соединения тех элементов, в спектрах отдельных электронных оболочек которых данный механизм проявляется с наибольшей вероятностью.

Интерпретация структуры спектров РЭС актинидов и их соединений в большинстве случаев основывается на результатах теоретических расчетов (U,^{24–26, 31, 32, 42, 55, 93, 129–137} Th,^{124, 125, 129} Np,^{33, 36, 136} Pu,^{33, 36, 138} Am,^{33, 35, 138} Cm, Bk, Cf^{35, 137, 138}). Однако такие расчеты, как правило, трудоемки, и их проводят при наличии экспериментальных рентгеноэлектронных спектров. Поэтому на практике при анализе спектров РЭС новых соединений часто используют в качестве эталонов спектры, хорошо изученные экспериментально и теоретически.

Рентгеноэлектронная спектроскопия является наиболее адекватным методом исследования физико-химического состояния актинидов. Его используют для оценки степени окисления актинидов, их электронной конфигурации, степени участия электронов в химической связи на поверхности твердых тел (Th,⁷⁹ U,^{139, 140} Pu^{141, 142}), в сплавах и других материалах (Th,¹⁴³ U,^{144–147} Pu,^{82, 146} Am, Cm, Bk, Cf⁷⁹), а также для определения радионуклидов в окружающей среде. Этот метод применяют в количественном элементном анализе актинидных материалов;¹⁴⁸ его успешно использовали при определении элементного и ионного состава топливосодержащих масс с Чернобыльской АЭС,^{9, 91, 149, 150} а также при изучении природы и строения новообразований на них,^{10, 150, 151} при исследовании механизмов взаимодействия ураниловой группы (UO₂²⁺) с кальцитом и диабазом,^{12, 152–157} гуминовыми кислотами,^{11, 157–160} апатитом^{161, 162} и биосорбентами,⁹¹ при изучении восстановления ионов U⁶⁺ до U⁴⁺ микроорганизмами^{163, 164} и влияния видимого света на распад уранилцитратного комплекса;¹⁶⁵ при исследовании элементного и ионного состава крайне опасных для жизни человека⁸ «горячих» частиц, содержащих U, Cs,^{15, 166–169} Sr^{15, 170–172} и Ru,^{13, 14, 173–175} которые были получены в процессе имитации аварии на атомной электростанции в лабораторных условиях. Вместе с другими рентгеноспектральными методами¹⁶ рентгеноэлектронная спектроскопия^{11, 152, 158, 161} эффективно используется для решения задач, связанных с переносом радионуклидов в окружающей среде.

При интерпретации рентгеноэлектронных спектров, в частности соединений актинидов, исследуемый диапазон энергий связи электронов (0–1250 эВ), как отмечалось ранее⁵⁴ для соединений лантанидов, условно можно разделить на три области. Первая — от 0 до ~15 эВ; здесь наблюдается спектральная структура, обусловленная в основном электронами An5f-оболочки и ВМО. Вторая область — от ~15 до ~50 эВ — содержит структуру, которая в большой степени связана с электронами ВВМО и характеристики которой коррелируют со степенью участия электронов An6p- и Lns-атомных орбиталей (АО) в химической связи и со строением ближайшего окружения иона актинида. Третья область — от ~50 до 1250 эВ — отражает тонкую спектральную структуру внутренних (остовных) электронов (ОМО), механизмы возникновения которой могут быть различными.

В настоящем обзоре рассматривается главным образом тонкая структура рентгеноэлектронных спектров соединений легких актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf), наблюдаемая в диапазоне энергий связи 0–1250 эВ, а также механизмы возникновения такой структуры и зависимость ее характеристик от физико-химических свойств соединений и природы химической связи в них. При этом мы попытаемся ответить на следующие вопросы.

1. Каковы механизмы и общие закономерности возникновения тонкой структуры в спектрах РЭС соединений актинидов?

2. Как параметры рассматриваемой тонкой структуры коррелируют со свойствами соединений актинидов и природой химической связи в них?

3. Какая новая количественная и качественная информация о физико-химических свойствах соединений актинидов может быть получена из параметров тонкой структуры их спектров РЭС?

Для простоты при обсуждении тонкой структуры спектров РЭС в области энергий связи валентных электронов в настоящей работе наряду с молекулярными используются атомные обозначения.

II. Соединения тория

Поскольку торий имеет электронную конфигурацию $\{Rn\}6d^27s^2$ (см. табл. 1), следует ожидать, что наиболее простая структура спектров РЭС должна наблюдаться в случае соединений четырехвалентного тория. Это объясняется тем, что Th^{4+} не содержит неспаренных электронов (электронная конфигурация $\{Rn\}5f^0$). Заполнение An5f-оболочки с ростом атомного номера актинидов приводит к усложнению структуры их спектров из-за мультиплетного расщепления, которое, как отмечалось ранее, обусловлено присутствием в ионе актинида неспаренных валентных электронов и, как следствие, возникновением сложного по структуре конечного состояния такого иона в результате фотоэмиссии внешнего или внутреннего электрона.

В настоящем разделе представлены результаты анализа спектров РЭС тория^{57, 120, 176, 177} и его соединений^{52, 55, 59–62, 64, 118, 119, 125, 177} в частности ThO_2 ,^{53, 58, 61, 98, 99, 117} ThF_4 ,^{53, 58, 98, 99} $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$,^{53, 58} $Th(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Th(OH)_4$, $Th(CO_3)_2 \cdot nH_2O$,⁵⁵ $ThSiO_4 \cdot nH_2O$,^{61, 63} выполненного с целью изучения их тонкой структуры и зависимости ее характеристик от степени окисления тория, строения этих соединений и природы химической связи в них. Эта информация необходима и для интерпретации структуры спектров соединений более тяжелых актинидов, содержащих неспаренные An5f-электроны.

1. Спектры валентных электронов

В спектрах РЭС соединений тория (рис. 1, 2) вблизи малых энергий связи (для металлов — вблизи уровня Ферми) наблюдается полоса со слабо разрешенной структурой, которая обусловлена электронами ВМО. Она в большой степени отражает участие в химической связи $Th6d^{27s^2}$ - и Lnp -электронов тория и окружающих его лигандов L в соединениях. Полуширина этих полос для ThO_2 , $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ и ThF_4 составляет 3.3, 2.5 и 3.7 эВ соответственно^{55, 58} (см. рис. 2).

В области энергий связи ~10–50 эВ наблюдается структура, обусловленная $Th6s$ -, $Th6p$ - и Lns -электронами. Эта структура более сложная, чем та, которую следовало бы ожидать для суммарного атомного спектра отдельных элементов, входящих в состав рассматриваемых соединений. Так, величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{sl}) уровня $Th6p$ -электронов, найденные из спектров, заметно различаются для оксида (9.0 эВ), фторида (7.2 эВ), металлического (7.9 эВ) и атомарного Th (9.2 эВ) (табл. 2, 3).^{55, 57, 58, 62, 178, 179} Для ThO_2 и ThF_4 такое изменение в разности энергий связи $Th6p_{3/2}$ - и $Th6p_{1/2}$ -электронов нельзя объяснить наложением $Th6p$ -линии на соседние линии, относящиеся к лигандам. В подобных случаях сдвиг компонент ториевого дублета должен быть противоположным и кажущаяся величина расщепления этого уровня для ThO_2 должна быть меньше, чем для ThF_4 . Из многочисленных экспериментальных данных известно, что в низкоэнергетическом диапазоне спин-орбитальное расщепление внутренних уровней мало зависит от химического окружения.^{21, 23}

Возникновение дополнительной структуры в области спектров O2s- и F2s-электронов нельзя объяснить и присутствием в оксиде ThO_2 и фториде ThF_4 атомов лигандов в различных степенях окисления. В таком случае соответствующая структура должна была бы наблюдаться и в спектрах O1s- и F1s-электронов. Это обусловлено тем, что величина химического сдвига мало зависит от энергии связи остовных электронов в диапазоне E_b до ~1000 эВ.^{21, 23} Спектры O1s- и F1s-электронов ThO_2 и ThF_4 состоят из одиночных линий с шириной на полувысоте, равной 1.4 и 1.7 эВ соответственно.⁵⁸

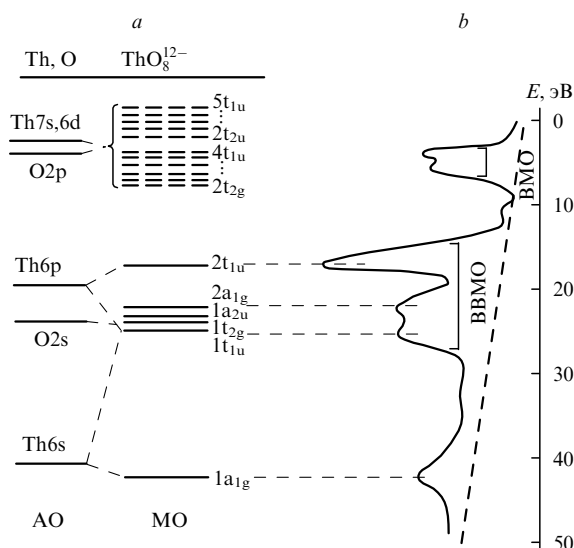


Рис. 1. Схема формирования МО в кластере ThO_8^{12-} (группа симметрии O_h) (a) и рентгеноэлектронный спектр оксида ThO_2 (b).^{58, 62} Штриховая линия на рис. 1, b — фон.

Таблица 2. Энергии связи (E_b) и сечения фотоионизации (σ) для тория и его соединений.⁶²

Орбиталь Th, L (n_l)	E_b , эВ								$\sigma(\text{Th, L})^a$
	ThF ₄	Th(SO ₄) ₂ · n H ₂ O	Th(NO ₃) ₄ · n H ₂ O	Th(OH) ₄	Th(CO ₃) ₂ · n H ₂ O	ThO ₂	Th _{metal} (см. ⁵⁷)	Th _{theor} (см. ¹⁷⁸)	
ВМО	8.3	7.3	5.6	5.6	5.2	5.8			—
Th6p _{3/2}	18.4	18.8	18.4	17.5	17.2	16.5	16.6	24.8	0.37
Th6p _{1/2}	25.6	—	—	—	—	25.5	24.5	34.0	0.13
Th6s (см. ^b)	44.5	44.6, 50.8	43.7	42.6	41.9, 50.1	41.9	41.4	53.5	0.16
Th5d _{5/2}	88.5	88.2	87.8	86.8	86.7	86.3	85.4	95.6	3.15
Th5d _{3/2}	95.5	95.2	94.8	93.8	93.6	93.3	92.5	102.7	2.15
Th5p _{3/2} (см. ^b)	177.8,	177.3,	176.7,	—	—	175.1,	—	—	—
	181.0,	181.1,	180.0,	179.2,	179.0,	178.6	177.2	197.6	2.05
	197.9	198.6	198.9	197.0	198.8	194.1			
Th5p _{1/2}	236.7	—	237.0	234.8	236.6	233.4	233.8	244.1	0.66
Th5s	288.7	289.1	289.0	289.7	289.0	288.7	—	307.4	0.70
Th4f _{7/2}	336.6	336.3	335.8	335.0	334.8	334.3	333.1	343.6	23.94
Th4f _{5/2}	345.9	345.7	345.2	344.2	344.0	343.6	342.4	352.8	18.81
Th4d _{5/2}	678.4	677.9	677.1	676.4	676.1	675.6	675.2	678.0	16.31
Th4d _{3/2}	715.5	715.0	714.8	713.9	713.6	712.7	712.4	715.0	10.82
Th4p _{3/2} (см. ^b)	967.5, 969.5	969.2	—	969.2	966.6	966.7	966.4	969.8	7.46
O2s		25.4	26.7	22.5	24.9	22.0			0.14
O1s		532.5	533.3	532.0	531.8	530.2			2.93
F2s	29.8								0.21
F1s	685.5								4.43
N1s			407.7						1.80
S2p _{3/2}		169.7							1.68
S2s		233.4							1.43
Cl1s				289.0					1.00

^a Величины σ даны в единицах, используемых в работе ⁶²: 13.6 барн (б) на 1 атом. ^b Приведены значения E_b , отвечающие максимумам линий в области энергий связи соответствующих электронов.

Наиболее сложная тонкая структура в низкоэнергетической области спектров РЭС наблюдается для соединений тория, содержащих органические лиганды. В этом случае на

Таблица 3. Разности энергий связи (ΔE_i) электронов различных оболочек тория и лигандов.⁵⁵

Соединение	$\Delta E_i = E_k - E_l$, эВ					
	6p _{3/2} — — 6p _{1/2}	6p _{3/2} — — 6s _{1/2} (см. ^a)	6p _{3/2} — — 4f _{7/2}	6s _{1/2} — — 4f _{7/2} (см. ^a)	5d _{5/2} — — 4f _{7/2}	L2s — — L1s (см. ^b)
ThO ₂	9.0	25.4	317.8	292.4	248.0	508.2, 506.2
Th(CO ₃) ₂ · · n H ₂ O	—	24.7	317.6	292.9	248.1	506.9
Th(OH) ₄	—	25.1	317.5	292.4	248.2	509.5
Th(NO ₃) ₄ · · n H ₂ O	—	25.3	317.4	292.1	248.0	506.6
Th(SO ₄) ₂ · · n H ₂ O	—	25.8	317.5	291.7	248.1	507.1
ThF ₄	7.2	26.1	318.2	292.1	248.1	655.7
Th _{metal} (см. ⁵⁷)	7.9	24.8	316.5	291.7	247.7	—
Th _{theor} (см. ¹⁷⁸)	9.2	28.7	318.8	290.1	248.0	—

^a Использованы энергии связи, соответствующие наиболее интенсивным максимумам спектров Th6s-электронов. ^b Приведены разности ΔE_i для кислорода и фтора.

спектр электронов тория накладывается структура, связанная с электронами ВВМО лигандов. (Для некоторых соединений эти МО также показаны на рис. 2.)

На основании данных РЭС в работах ^{51, 55, 58, 59, 101, 102} с учетом результатов теоретических расчетов ^{129, 137, 180, 181} было сделано предположение, что одной из основных причин возникновения сложной тонкой структуры в спектрах РЭС изученных соединений тория является эффективное (наблюдаемое экспериментально) образование в них ВВМО, обусловленных в основном атомными Th6p- и L2s-оболочками.

Изложенное выше можно проиллюстрировать на примере спектра слабосвязанных электронов диоксида ThO₂. Ближайшее окружение атома тория в последнем можно моделировать кластером ThO₈¹²⁻ (группа симметрии O_h), длина связи Th—O ($R_{\text{Th—O}}$) в котором составляет 0.241 нм (рис. 3, см. рис. 1).⁵⁴ Результаты теоретического расчета, выполненного для основного состояния этого кластера в приближении нерелятивистского ограниченного по спину метода ССП X_α-ДВ,¹⁸⁰ представлены на рис. 3 таким образом, чтобы их можно было качественно сравнить с экспериментальными данными. Из рис. 3 следует, что система МО может быть условно разделена на две группы: внешние валентные и внутренние валентные орбитали.

Группа внешних валентных орбиталей состоит из незанятых ВМО 2t_{2u}—6t_{1u} и заполненных ВМО 2t_{2g}—4t_{1u}, которые содержат заселенные Th5f-состояния, в то время как в свободных атомах тория Th5f-электронов не имеется. Авторы работ ^{99, 100} экспериментально показали, что относительно высокая интенсивность линий рентгеноэлектронных спектров ThO₂ и ThF₄ в области энергий электронов ВМО в значительной степени связана с присутствием в этих соеди-

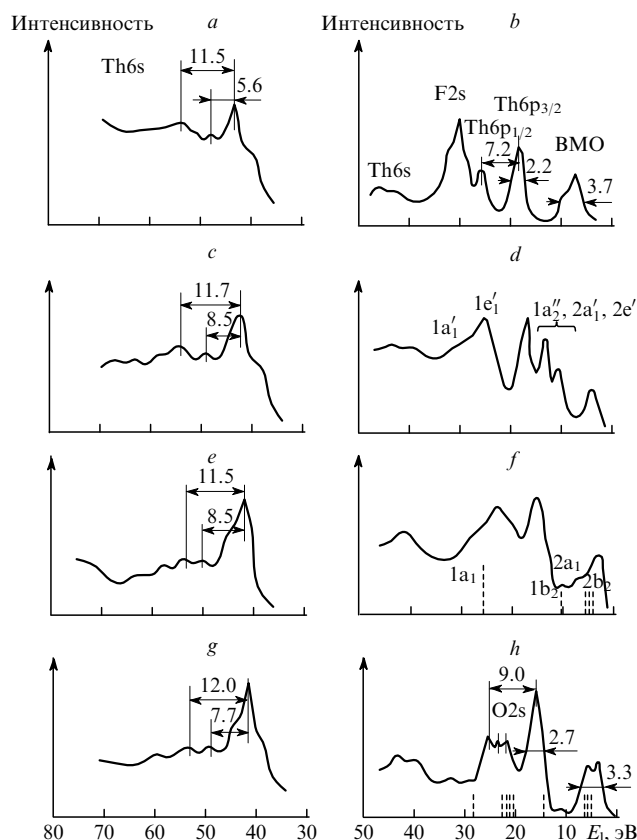


Рис. 2. Спектры РЭС соединений тория в области энергий слабо-связанных электронов. *a, b* — ThF_4 ; *c, d* — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *e, f* — $\text{Th}(\text{OH})_4$; *g, h* — ThO_2 . В спектрах Th6s-электронов (*a, c, e, g*) заметно проявляется динамический эффект с образованием конечных состояний типа $\text{Th}6s^1 6p^6 6d^0 \rightleftharpoons \text{Th}6s^2 6p^4 6d^1$; вертикальными штриховыми отрезками под спектром *h* показаны энергии МО кластера ThO_8^{12-} (группа симметрии O_h);¹⁸⁰ вертикальные штриховые отрезки под спектром *f* — экспериментальный спектр H_2O ;¹⁹ обозначения МО лиганда NO_3^- (группа симметрии D_{3h}) приведены над спектром *d*.

нениях заполненных Th5f-состояний. Это согласуется с результатами исследования оксида и галогенидов тория методом рентгеновской $L_{\alpha_1, \beta_{2,4}}(\text{Th})$ -эмиссионной спектроскопии.¹⁸²

К другой группе молекулярных орбиталей следует отнести ВВМО $1a_{1g}, 1t_{1u}, 1t_{2g}, 1a_{2u}, 2a_{1g}, 2t_{1u}$. Анализ показывает, что если ВМО в основном состоят из незаполненных валентных Th5f-, Th7s-, Th6d-, Th7p- и O2p-атомных орбиталей, то ВВМО в большой степени содержат полностью занятые внутренние валентные Th6s-, Th6p- и O2s-АО. Например, орбитали пары ВВМО $1t_{1u}$ и $2t_{1u}$, одну из которых можно рассматривать как связывающую ($1t_{1u}$), а другую — как разрыхляющую ($2t_{1u}$), имеют состав 18% Th6p, 68% O2s и 55% Th6p, 27% O2s соответственно (см. рис. 3). Значительное смешивание Th6s- и O2s-АО наблюдается при образовании пары ВВМО $1a_{1g}$ и $2a_{1g}$. Однако для оксидов урана показано,^{123, 180} что учет релятивистских эффектов при расчете приводит к заметному уменьшению такого смешивания. При этом должно происходить в основном отщепление Th6p_{1/2}-компоненты от Th6p_{3/2}-уровня ($\Delta E_{sl} = 7.9$ эВ), что позволяет использовать данные нерелятивистского расчета при интерпретации спектров слабо-связанных электронов актинидов в соединениях.

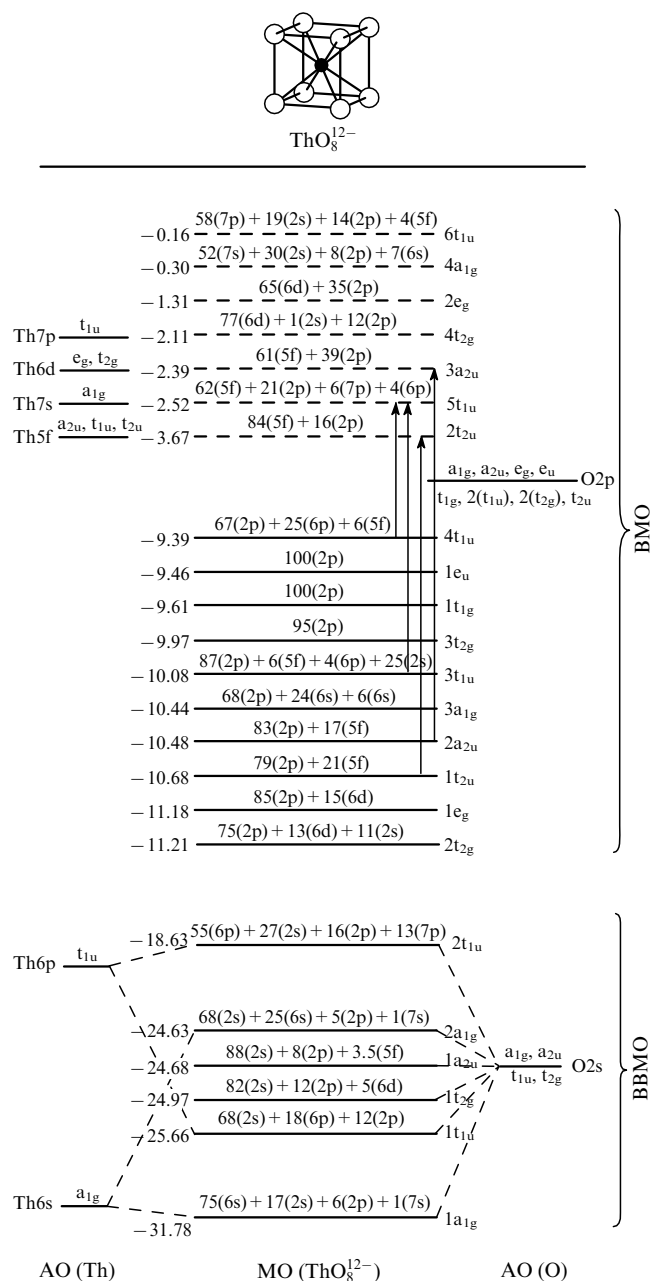


Рис. 3. Состав (%) и структура МО кластера ThO_8^{12-} (группа симметрии O_h) при $R_{\text{Th-O}} = 0.241$ нм (расчет методом X_α -ДВМ).¹⁸⁰ Незанятые МО показаны горизонтальными штриховыми линиями; АО и связанные с ними ВВМО здесь и далее соединены штриховыми линиями. Стрелки — наиболее вероятные электронные «shake up»-переходы, сопровождающие фотоэмиссию внутреннего электрона (энергетический масштаб не выдержан).

Энергии электронов заполненных ВМО относительно мало различаются ($-11.21 \div -9.39$ эВ) и лежат в диапазоне 1.82 эВ. Энергии внутренних валентных МО изменяются в более широком интервале и образуют типичную для данного кластера энергетическую структуру. Это дает возможность строить качественные структурные схемы для ВВМО различных модельных кластеров (см. рис. 1, 3).

Экспериментальные данные для ThO_2 представлены на рис. 4, где проведено их качественное сравнение с результатами теоретических расчетов и показаны разности энергий связи валентных и внутренних (остовных) электронов для

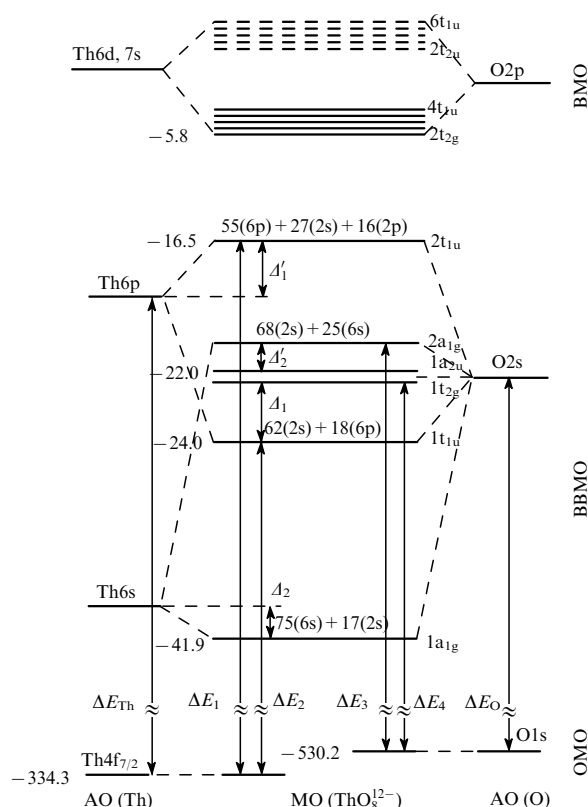


Рис. 4. Схема МО кластера ThO_8^{12-} (группа симметрии O_h), моделирующего структуру ближайшего окружения атома тория в диоксиде ThO_2 .

Химические сдвиги уровней при образовании МО из АО не отражены. Схема построена на основании спектра РЭС и результатов расчета.¹⁸⁰

отдельных атомов и кластера ThO_8^{12-} , которые могут быть экспериментально определены.

Как видно из рис. 4, образование молекулярных орбиталей из Th6p- и O2s-АО может привести к относительному сдвигу уровня 2t_{1u}-электронов в область малых энергий связи по сравнению с энергией Th6p-электронов на величину Δ'_1 . Образование BBMO из Th6s- и O2s-АО может вызвать относительный сдвиг уровня 1a_{1g}-электронов в область больших энергий связи по сравнению с энергией Th6s-электронов металла на величину Δ_2 . Отметим, что при образовании МО возможны и другие значительные эффекты, влияющие на сдвиги этих уровней, например изменение эффективного заряда на ядре. Такие смещения уровней, связанные с образованием МО, довольно надежно можно определить, сопоставляя разности энергий различных валентных и внутренних уровней ΔE_i ($i = 1-4$), ΔE_{Th} и ΔE_{O} (см. рис. 4), найденные из спектров РЭС соединений тория (см. табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что при переходе от металлического тория к его соединениям меньше всего изменяются величины разностей энергии связи (ΔE_i) внутренних Th4f_{7/2}- и Th5d_{5/2}-электронов. Существенные отклонения в значениях ΔE_i наблюдаются для формальных величин $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Th}6p_{3/2} - \text{Th}6p_{1/2})$ и $\Delta E_1(\text{Th}6p_{3/2} - \text{Th}4f_{7/2})$, характеризующих изменения энергий валентных электронов. Эти результаты согласуются с предположением об участии по крайней мере атомных оболочек Th6p_{3/2}- и O2s-электронов в образовании BBMO 2t_{1u}, имеющей формально разрыхляющий характер.

Образование внутренних валентных МО в оксиде ThO_2 и фториде ThF_4 подтверждается данными рентгеновской

O_{4,5}(Th)-эмиссионной спектроскопии.^{99, 100, 183-186} Дополнительную информацию о состоянии валентных электронов диоксида и тетрафторида тория можно получить из рентгеновских O_{4,5}(Th)-¹⁸⁷⁻¹⁹⁰ и M_{3,4,5}(Th)-абсорбционных спектров.¹⁹¹

2. Электронная структура лигандов

Спектры РЭС в области энергий слабосвязанных электронов для соединений $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{OH})_4$ (см.⁵⁵) можно приближенно представить как суммарные спектры кластеров с центральным атомом тория и лигандов NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и H_2O (см. рис. 2).

Для качественной оценки вклада лигандов в усложнение структуры общего спектра соединений тория в низкоэнергетической области рассмотрим структуру их спектров на примере группы NO_3^- .

Низкоэнергетическую область спектра $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приближенно можно представить как суперпозицию спектров тория, участвующего в химическом связывании с атомами кислорода, лиганда NO_3^- и H_2O (см. рис. 2, c, d). Экспериментальный рентгеноэлектронный спектр воды (группа симметрии C_{2v}),^{19, 55} отражающий систему ее МО, показан на рис. 2, f вертикальными штриховыми отрезками. Структуру спектра электронов лиганда NO_3^- (группа симметрии D_{3h}) с $R_{\text{N-O}} = 0.121$ нм удобно проиллюстрировать схемой МО (рис. 5), которая построена на основании результатов расчета, выполненного в приближении полуэмпирического метода CNDO/2. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в спектре РЭС

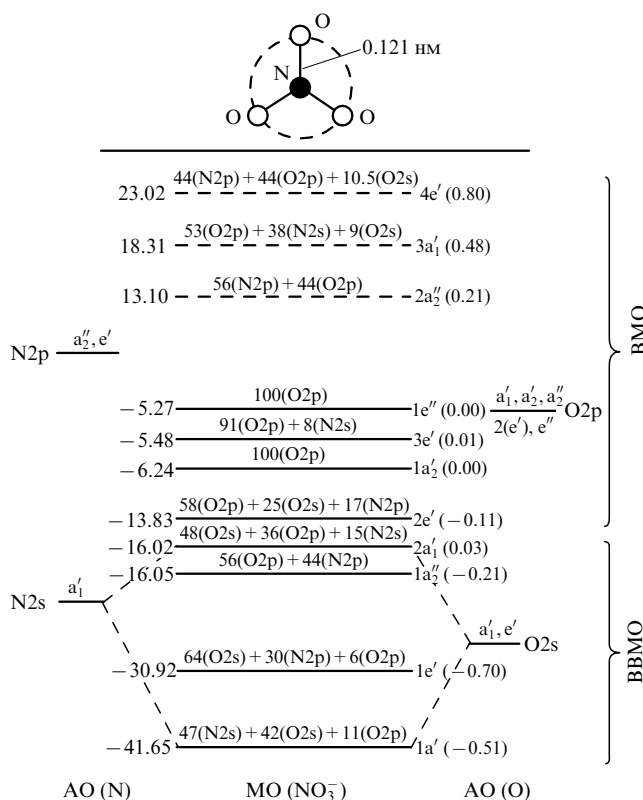


Рис. 5. Состав (%) и структура МО лиганда NO_3^- (группа симметрии D_{3h}) (расчет методом CNDO/2).⁵⁸

В скобках приведены величины резонансной энергии ($E_{\text{N-O}}^{\text{a.e.}}$, а.е.; см.^{52, 53}). Незанятые МО показаны горизонтальными штриховыми линиями (энергетический масштаб не выдержан).

которого в области энергий слабосвязанных электронов никеля наблюдается только полоса внешних валентных электронов вблизи малых E_b (см.⁵⁵). За исключением линий тория в области валентной полосы, структуры спектров азотнокислых никеля и тория имеют много общего. Молекулярные орбитали лиганда NO_3^- показаны на рис. 2, *d* над спектрами азотнокислого тория. Вклады электронов различных МО в ковалентное связывание в лиганде NO_3^- (см.⁵⁸) оценены на основании величин резонансной энергии $E_{\text{N-O}}^{\text{a}}$ (измеренной в а.е.),^{52, 53} которая характеризует долю ковалентного связывания в химической связи; соответствующие значения такой энергии указаны в скобках на рис. 5.

Как видно из рис. 5, энергии заполненных МО лиганда NO_3^- располагаются в интервале протяженностью 36.38 эВ, практически перекрывающем диапазон энергий МО кластера ThO_8^{12-} , и их учет позволяет удовлетворительно описать дополнительную структуру, наблюдаемую в экспериментальном спектре РЭС азотнокислого тория (см. рис. 2, *d*). Такая структура ВВМО должна возникать и в спектрах соединений, содержащих группы CO_3^{2-} и SO_4^{2-} (симметрия D_{3h} и T_d соответственно).⁵²

Полученные результаты свидетельствуют о том, что спектры сложных лигандов изученных соединений тория имеют характерную структуру, обусловленную электронами ВМО и ВВМО и простирающуюся в интервале энергий протяженностью ~ 35 эВ. Такая структура может быть использована при идентификации этих веществ. Кроме того, в низкоэнергетической области рассматриваемых спектров может возникать дополнительная структура, обусловленная вторичными электронными и другими процессами. Поскольку эти процессы отражаются на структуре спектров внутренних электронов, механизмы их проявления проще изучать по спектрам таких электронов.

3. Спектры внутренних электронов соединений тория

При проведении количественного элементного и ионного анализа различных веществ методом РЭС с целью установления их стехиометрического состава и определения степени окисления входящих в них ионов обычно используют наиболее интенсивные одиночные, относительно узкие линии электронов их внутренних уровней. При таких исследованиях соединений тория самой подходящей для этого является компонента дублета (обусловленного спин-орбитальным расщеплением) $\text{Th}4f_{7/2}$ -электронов.^{58, 60, 117, 121, 125}

Тонкая структура спектров внутренних электронов тория («shake up»-спутники), связанная с многоэлектронным возбуждением, отражает состав молекулярных орбиталей и их распределение по энергии. Многоэлектронное возбуждение обусловлено образованием дополнительных к основному конечных состояний иона тория в результате одновременного с фотоэмиссией внутреннего электрона перехода (возбуждения) валентных электронов с заполненных орбиталей на незаполненные ВМО («shake up»-процесс^{21–23, 49}). Это приводит к возникновению «shake up»-спутников со стороны больших энергий связи электронов от основных линий спектров. Такие спутники присутствуют в спектрах электронов всех валентных и внутренних уровней, однако при уменьшении энергии связи электронов их интенсивность падает (см., например, работу¹⁹² для LnNbO_4). Наиболее явно такие спутники наблюдаются в спектрах $\text{Th}4f$ -, $\text{Th}5d$ -электронов (рис. 6). Поскольку при фотоэмиссии электронов с внутренних уровней иона металла одновременно могут происходить процессы возбуждения электронов с занятых МО, имеющих в основном характер лигандов, и их перехода на пустые МО, в которые значительный вклад вносят АО металла (см. рис. 3), говорят, что эти спутники обусловлены переносом заряда от лиганда L к металлу M: $\text{Ln}l \rightarrow \text{M}n'l'$, где

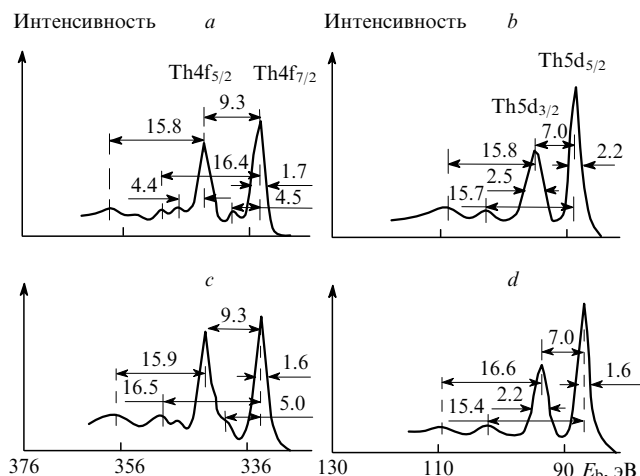


Рис. 6. Спектры РЭС соединений тория в области энергий связи $\text{Th}4f$ - (*a*, *c*) и $\text{Th}5d$ -электронов (*b*, *d*).⁵⁵
a, *b* — ThF_4 ; *c*, *d* — ThO_2 .

n (n') и l (l') — главное и орбитальное квантовые числа соответственно.²³ Такие возбуждения, удовлетворяющие монополярным правилам отбора $\Delta l = \Delta s = 0$ (s — спиновое квантовое число), для ThO_8^{12-} показаны на рис. 3 стрелками. Простая двухуровневая теоретическая модель^{22, 23, 118, 193} позволяет рассчитать интенсивность спутника, которая связана с изменением парциальной электронной плотности металла на заполненной МО до и после фотоэмиссии электрона с его внутреннего уровня. На основании этой модели показано, что с увеличением вклада электронной плотности металла на данной заполненной МО и с уменьшением величины ее изменения при фотоэмиссии внутреннего электрона интенсивность спутника снижается. Расстояние на энергетической шкале от спутников до основной линии зависит от ионно-ковалентного характера химической связи в соединении. В случае соединений 3d-металлов при возрастании ионного характера связи это расстояние увеличивается, а интенсивность спутников уменьшается.¹⁹³ Спектры, содержащие «shake up»-спутники, типичны для данного конкретного соединения тория и отражают его степень окисления и стехиометрический состав. Аналогичная спутниковая структура четко прослеживается и в спектрах $\text{Th}5d$ -электронов (см. рис. 6).

Отметим также, что, несмотря на усложнение структуры спектров соединений тория в области энергий связи $\text{Th}4f$ -, $\text{Th}5d$ -электронов за счет проявления эффектов многоэлектронного возбуждения, наблюдаемые основные линии — относительно узкие. Соотношение интенсивностей отдельных компонент дублетов близко к теоретическим значениям, а величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{so}) постоянны для различных соединений и для $\text{Th}4f$ - и $\text{Th}5d$ -электронов составляют 9.3 и 7.0 эВ соответственно. Подобная спектральная картина в области энергий электронов отдельных оболочек обычно наблюдается для соединений переходных элементов в тех случаях, когда в спектрах рассматриваемых электронов металла слабо проявляются мультиплетное расщепление и динамический эффект.^{22, 23, 193}

Значения энергий связи $\text{Th}6s$ -электронов, приведенные в разных работах,^{20, 57, 58} различаются. Такое расхождение в результатах можно объяснить ошибкой измерений, обусловленной относительно малым сечением фотоионизации для $\text{Th}6s$ -электронов и неожиданно широким энергетическим интервалом (~ 40 эВ), в котором возникает сложная тонкая структура спектров этих электронов. Наиболее интенсивный

максимум в спектре Th6s-электронов ThO₂ наблюдается при $E_b \approx 42$ эВ (см. рис. 2, г).

На основании теоретических расчетов^{129, 137, 180} было сделано предположение, что Th6s-оболочка может в заметной степени участвовать в образовании МО в соединениях тория. В связи с этим для ряда соединений тория в работах^{55, 58} были получены и проанализированы спектры РЭС в области энергий связи Th6s-электронов (см. рис. 2). В диапазоне ~ 40 эВ в указанных спектрах наблюдается структура, которая не может быть обусловлена только участием Th6s-электронов в химической связи. Такое участие могло привести к сдвигу линии Th6s-электронов или возникновению спектральной структуры в пределах нескольких электрон-вольт. Поскольку изученные соединения диамагнитны и не содержат неспаренных электронов, мультиплетное расщепление в их спектрах РЭС проявляться не должно. Максимумы, наблюдаемые при таких же относительных энергиях, как и в спектрах Th4f-, Th5d-электронов, видимо, можно отнести к «shake up»-спутникам в тех случаях, когда интенсивность соответствующих им линий не превосходит $\sim 10\%$.

Аналогичные рассуждения справедливы и для структуры спектров Th5p-электронов (рис. 7). В этих спектрах вместо ожидаемого дублета, обусловленного спин-орбитальными взаимодействиями, наблюдается значительно более сложная тонкая структура. Величина спин-орбитального расщепления $\Delta E_{so}(\text{Th5p}) = 47$ эВ, а энергии связи (см. табл. 2) таковы: $E_b(\text{Th5p}_{3/2}) = 182$ эВ и $E_b(\text{Th5p}_{1/2}) = 229$ эВ.²⁰ Однако в спектрах соединений тория в области ~ 200 эВ присутствует четко выраженная дополнительная полоса, а линии Th5p_{1/2}-электронов уширены (см. рис. 7). Такие изменения в спектрах электронов довольно глубоколежащих оболочек не могут быть вызваны расщеплением в кристаллическом поле. Более того, расщепления порядка нескольких электрон-вольт наблюдаются и в спектрах Th4p_{3/2}-электронов.⁵⁵ Эти спектры усложняются за счет возникновения в данной области дополнительных широких полос, связанных с электронами ОКЛЛ оже-переходов в атомах кислорода. Наиболее индивидуально сложная тонкая структура проявляется в спектре Th4p_{3/2}-электронов тетрафторида тория, не содержащего атомов О.⁵⁵

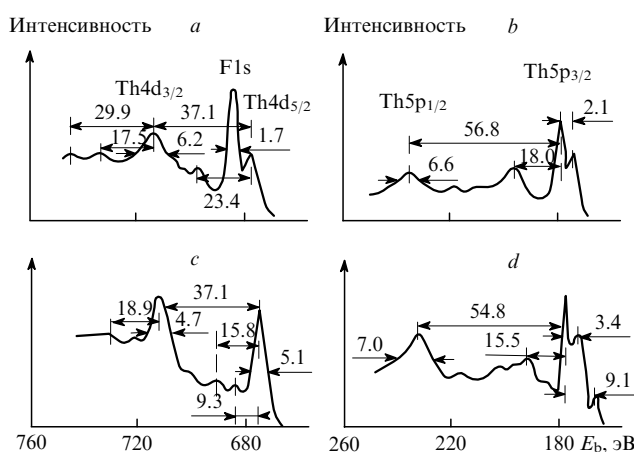


Рис. 7. Спектры РЭС соединений тория в области энергий связи Th4d- (a, c) и Th5p-электронов (b, d).⁵⁸

a, b — ThF₄; c, d — ThO₂. В спектрах Th5p-электронов обоих соединений отчетливо проявляется динамический эффект, приводящий к образованию конечных состояний $\text{Th5p}^5\text{d}^{10}(\text{6s}^2\text{6p}^6)5\text{f}^0 \rightleftharpoons \text{Th5p}^6\text{d}^8(\text{6s}^2\text{6p}^6)5\text{f}^1$.

В спектрах РЭС тория и его соединений возможно сильное проявление динамического эффекта, обусловленного гигантскими переходами Костера–Кронига электронов в пределах внутренних и внешних оболочек в процессе фотоэмиссии электрона из атома или иона. Это приводит к образованию нескольких конечных состояний иона, и в результате вместо отдельных линий в спектре появляется сложная тонкая структура. Для соединений тория соотношения между энергиями различных внутренних и внешних электронных уровней благоприятны для возникновения такого эффекта при фотоэмиссии внутренних электронов из атома Th. Действительно, поскольку значения энергий различных электронов связаны друг с другом соотношениями $E_b(\text{Th6s}) \approx 2 E_b(\text{Th6p})$; $E_b(\text{Th5d}) \approx 2 E_b(\text{Th6s})$; $E_b(\text{Th5p}) \approx 2 E_b(\text{Th5d})$; $E_b(\text{Th4f}) \approx 2 E_b(\text{Th5p})$; $E_b(\text{Th4d}) \approx 2 E_b(\text{Th4f})$; $E_b(\text{Th4p}) \approx E_b(\text{Th4d}) + E_b(\text{Th5s})$, а динамический эффект имеет резонансную природу,⁵⁵ его вероятность для соединений тория довольно высока (см. табл. 2). Динамический эффект приводит к дополнительному двухдырочному конечному состоянию (помимо основного однодырочного состояния), возникающему в результате перехода электронов с промежуточного полностью заселенного уровня на уровень с дыркой, которая образовалась в результате фотоэмиссии электрона из атома, и на ближайший низкоэнергетический незаполненный уровень в молекуле рассматриваемого соединения. При этом двухдырочное состояние должно иметь такое же орбитальное квантовое число L , что и основное однодырочное конечное состояние, и близкую к нему энергию.^{119, 120, 194} По оценкам,^{119, 124} для соединений Th^{4+} с наибольшей вероятностью могут возникать после фотоэмиссии внутреннего электрона следующие однодырочные и двухдырочные конечные состояния: $\text{Th6s}^1\text{6p}^6\text{6d}^0 \rightleftharpoons \text{Th6s}^2\text{6p}^4\text{6d}^1$ (см. рис. 2); $\text{Th5p}^5\text{5d}^{10}(\text{6s}^2\text{6p}^6)5\text{f}^0 \rightleftharpoons \text{Th5p}^6\text{5d}^8(\text{6s}^2\text{6p}^6)5\text{f}^1$ (см. рис. 7, табл. 2); $\text{Th5s}^1\text{5p}^6\text{5d}^{10}(\text{6s}^2\text{6p}^6) \rightleftharpoons \text{Th5s}^2\text{5p}^5\text{5d}^9(\text{6s}^2\text{6p}^6)5\text{f}^1$. Предполагается также,^{55, 58} что динамический эффект проявляется и в спектрах Th4p_{3/2}-электронов. Его можно объяснить, например, образованием конечных состояний типа $\text{Th4p}^5\text{4d}^{10}\text{5s}^2(\text{5p}^6\text{5d}^{10}\text{6s}^2\text{6p}^6) \rightleftharpoons \text{Th4p}^6\text{4d}^9\text{5s}^1(\text{5p}^6\text{5d}^{10}\text{6s}^2\text{6p}^6)7\text{p}^1$.

Структуру спектров Th5s-электронов, обусловленную динамическим эффектом, трудно наблюдать из-за наложения на нее спектра Cls-электронов,^{55, 58} однако теоретически показано, что в области энергий связи этих электронов такая структура должна проявляться.^{124, 194}

Из рассмотренных примеров следует, что, с одной стороны, возникновение тонкой структуры затрудняет получение традиционной информации об энергиях связи внутренних электронов и об интенсивностях их линий, а с другой — параметры тонкой структуры предоставляют существенную дополнительную информацию об электронной структуре, природе химической связи и вторичных электронных процессах, сопровождающих фотоэмиссию электронов из ионов.

К настоящему времени методом РЭС исследован ряд технологически важных соединений тория. Несмотря на то что во всех изученных соединениях торий формально четырехвалентен, на основании величин энергий связи найдено, что его степень окисления увеличивается в такой последовательности: ThO₂, Th(CO₃)₂ · n H₂O, Th(OH)₄, Th(NO₃)₄ · 4 H₂O, Th(SO₄)₂ · n H₂O, ThF₄.^{55, 58} Это приводит к возрастанию энергии связи Th4f_{7/2}-электронов на величину $\Delta E_b = 1.8$ эВ. Следовательно, в рассматриваемом ряду соединений тория существенно усиливается ионный характер химической связи.

В заключение этого раздела отметим, что понимание механизмов возникновения тонкой структуры в спектрах РЭС соединений тория в большой степени способствует получению наиболее подробной и достоверной информации о свойствах этих соединений и характере химической связи в них.

III. Соединения урана

Наиболее подробно изучены методом РЭС соединения урана в твердой фазе.^{45, 47, 53, 55, 57, 65, 66, 75, 78, 93, 94, 177, 195–198} В работах^{199–201} исследованы также газообразные молекулы UF_6 , $\text{U}(\text{BH}_4)_4$, $\text{U}(\text{BH}_3\text{Me})_4$, $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$. Кроме того, методом фотоэлектронной спектроскопии изучены в газовой фазе молекулы UF_4 , UCl_4 и ThF_4 , ThCl_4 (см.^{179, 202}). Большое внимание уделялось и теоретическому анализу электронной структуры таких соединений.^{53, 55, 123, 129–132, 203–206} Рентгеноэлектронная спектроскопия является наиболее адекватным методом определения степени окисления и ионного состава урана в оксидах и других соединениях, в частности рудах.⁶⁶ Знание степени окисления урана в рудах особенно важно при подземном выщелачивании.^{207, 208} Авторы работ^{47, 65, 66, 92–94} исследовали соединения урана методом РЭС с целью разработки неdestructивного метода определения степени окисления урана в минералах и установления ионного состава последних на основании характеристик тонкой структуры их рентгеноэлектронных спектров.

1. Оксиды урана

а. Спектры U5f-электронов

При исследованиях оксидов урана методом РЭС было замечено,^{38–40, 45, 53, 65–68, 76, 77, 93, 111, 190, 209, 210} что тонкая структура спектров UO_2 и UO_3 в области энергий слабосвязанных электронов ($E_b = 0–50$ эВ) существенно различается (рис. 8). Поскольку ион U^{6+} в триоксиде $\gamma\text{-UO}_3$ имеет электронную конфигурацию $\{\text{Rn}\}5f^0$, а ион U^{4+} в диоксиде UO_2 — электронную конфигурацию $\{\text{Rn}\}5f^2$, в спектре РЭС последнего (см.^{40, 45, 65–68, 93, 209}) в отличие от спектра $\gamma\text{-UO}_3$ присутствует относительно узкая интенсивная линия при $E_b = 1.9$ эВ, принадлежащая мало участвующим в химической связи U5f-электронам. Кроме того, наблюдаются некоторые различия в структуре полос, относящихся к электронам BMO и BBMO диоксида и триоксида урана (см. рис. 8).

Рентгеноэлектронные спектры в области энергий слабосвязанных электронов (от 0 до ~ 50 эВ), участвующих в образовании МО, практически отражают зонную структуру и представляют собой полосы шириной в несколько электрон-вольт. Линия вблизи нуля энергии связи в спектре диоксида урана, содержащего неспаренные U5f-электроны, имеет ширину на полувысоте $\Gamma \approx 1.4$ эВ, что характерно для остовных электронов (см. рис. 8). В спектрах оксидов U_4O_9 , U_2O_5 и U_3O_8 интенсивность U5f-линии уменьшается (рис. 9).

Поскольку отношение сечений фотоионизации $\sigma(\text{U}6d)/\sigma(\text{U}5f)$ значительно меньше единицы,²⁰³ в спектрах РЭС линия U6d-электронов должна быть заметно менее интенсивной, чем линия несвязанных U5f-электронов. Для иона U^{4+} , имеющего электронную конфигурацию $\{\text{Rn}\}5f^2$, $\sigma(\text{U}5f_{5/2})/[3\sigma(\text{U}4f_{7/2})] = 0.0213$,³⁵ что почти вдвое меньше соответствующей экспериментальной относительной интенсивности⁶⁵ $I = I(\text{U}5f)/I(\text{U}4f_{7/2})$ для UO_2 , равной 0.0383 (рис. 10).

Разница в энергиях, соответствующих линии U5f-электронов и полосе электронов BMO, составляет ~ 4.2 эВ, что позволяет достаточно надежно определить интенсивность первой из них. Для получения зависимости интенсивности (I_1) линии U5f-электронов от числа атомов кислорода (кислородного коэффициента x) в оксидах UO_x , найденной как отношение интенсивностей линий U5f-электронов и U4f_{7/2}-электронов без учета интенсивности «shake up»-спутников, был изучен ряд синтетических оксидов урана.^{65, 66} Зависимость относительной интенсивности I_1 линии, наблюдаемой в спектрах РЭС оксидов UO_x вблизи нуля энергии связи электронов и предположительно обусловленной несвязан-

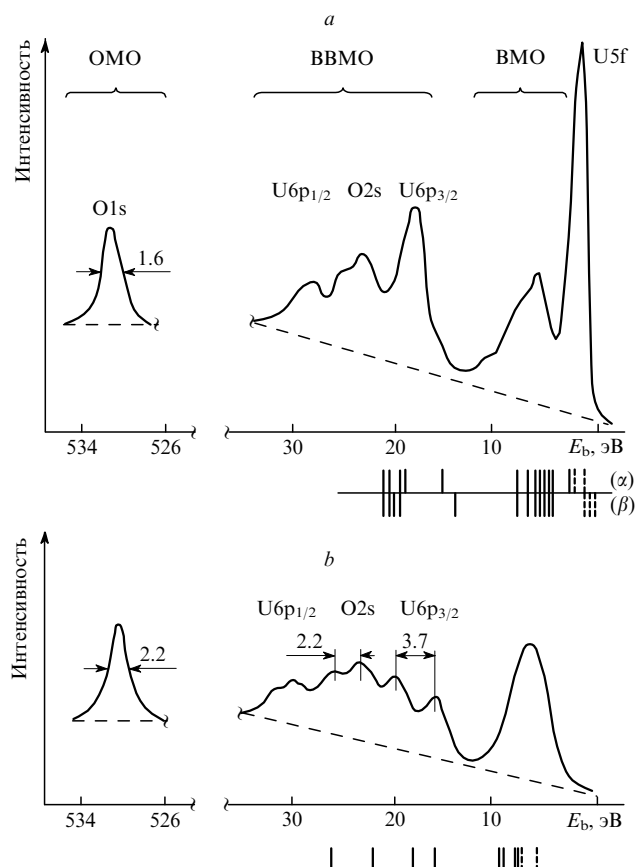


Рис. 8. Спектры РЭС оксидов урана UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$ в области энергий слабосвязанных электронов и O1s-электронов.^{53, 93} а — UO_2 , б — $\gamma\text{-UO}_3$. Интенсивности линий электронов различных оболочек не приведены к единой шкале. Штриховые линии — фон. Вертикальными отрезками под спектрами показаны уровни энергий, рассчитанные в нерелятивистском приближении спин-неограниченного (а) и спин-ограниченного (б) методов ССП $X_\alpha\text{-PB}$.⁹³

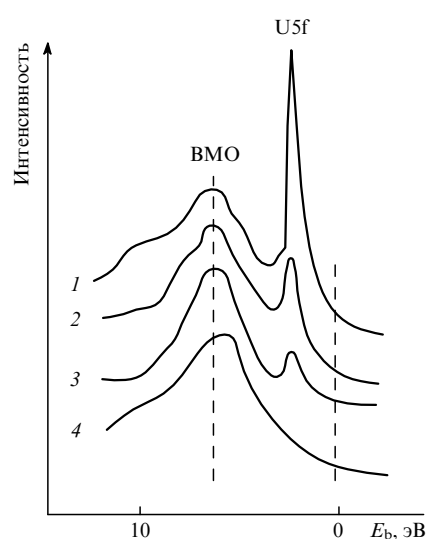


Рис. 9. Спектры РЭС синтетических оксидов урана в области энергий связи U5f-электронов и BMO.⁶⁵ 1 — $\text{UO}_{2.06}$; 2 — U_2O_5 ; 3 — U_3O_8 ; 4 — $\gamma\text{-UO}_3$.

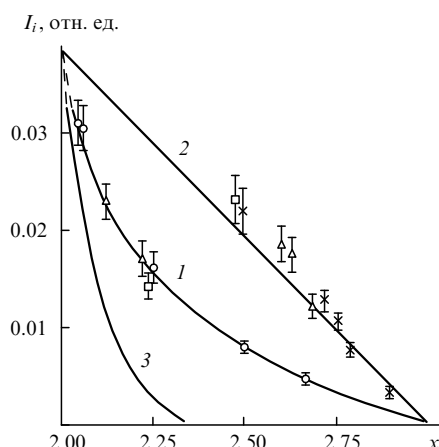


Рис. 10. Зависимость относительной интенсивности (I_i) линии U5f-электронов в спектрах РЭС синтетических и природных оксидов урана UO_x от кислородного коэффициента x .^{65, 66}

I_1 — I_1 , вычисленная по уравнению (1); I_2 — I_2 , вычисленная по уравнению (2); I_3 — I_3 , вычисленная по уравнению (6); точки — экспериментальные данные: кружки — синтетические оксиды; треугольники и квадраты — настураны; крестики — смеси UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$.

ными U5f-электронами, от кислородного коэффициента x для синтетических оксидов может быть записана следующим образом (см. рис. 10):

$$I_1 = 5.4x^{-7.2}. \quad (1)$$

На основании экстраполяции кривой зависимости I_1 от x найдено значение относительной интенсивности $I_1 = 0.0383$ для UO_2 . Это позволяет построить аналогичную зависимость для смесей оксидов UO_2 и UO_3 , полученных в результате гомогенизации. Указанная зависимость описывается выражением⁶⁶

$$I_2 = -0.0383x + 0.1148. \quad (2)$$

Значения относительной интенсивности I_2 линии U5f-электронов для образцов механических смесей оксидов UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$ удовлетворительно укладываются на эту прямую (см. рис. 10).

Поскольку неспаренные электроны ответственны за парамагнетизм молекул, представлялось интересным сравнить зависимости от кислородного коэффициента x интенсивности наблюдаемой в спектрах РЭС линии U5f-электронов и магнитной восприимчивости (χ) оксидов UO_x . При увеличении x в диапазоне $2 < x \leq 3$ удельная магнитная восприимчивость уменьшается^{55, 90, 211} и соответствующая зависимость имеет вид (рис. 11)

$$\chi = (55.8x^{-0.95} - 19.6) \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}. \quad (3)$$

Аналогичные результаты по магнетизму получены в работе²¹². Сделано заключение, что наиболее вероятной электронной конфигурацией урана в диоксиде UO_2 ($\mu_{\text{эф}} = 3.2 \text{ мБ}$) является $\{\text{Rn}\}5f^2$ или $\{\text{Rn}\}5f^16d^1$, а триоксид UO_3 обладает очень слабым температурно независимым парамагнетизмом, которым в данном случае можно пренебречь.²¹²

Для синтетических оксидов удельная магнитная восприимчивость χ связана с относительной интенсивностью I_1 следующим образом⁹¹ (рис. 12):

$$\chi = 62.3 \cdot 10^{-6} I_1^{0.579} \text{ г}^{-1}. \quad (4)$$

В этом случае при уменьшении x величина I_1 растет быстрее, чем магнитная восприимчивость (см. рис. 10–12).

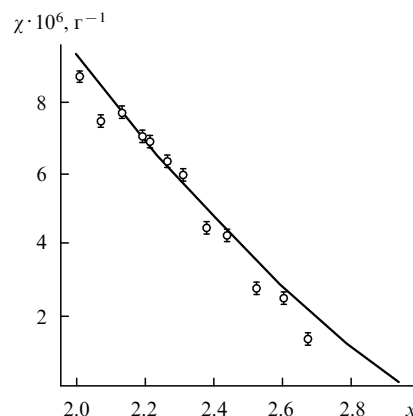


Рис. 11. Зависимость удельной магнитной восприимчивости (χ) синтетических оксидов UO_x от кислородного коэффициента x (см. уравнение (3)), построенная по данным работы²¹¹.

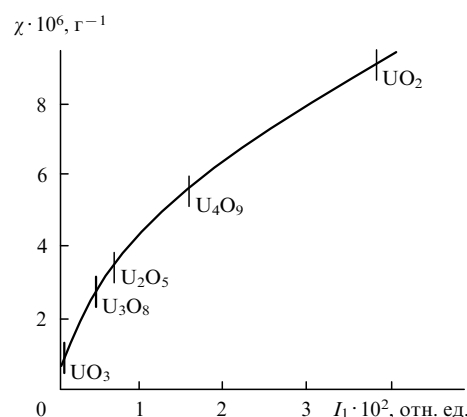


Рис. 12. Зависимость удельной магнитной восприимчивости (χ) синтетических оксидов UO_x от относительной интенсивности I_1 линии U5f-электронов в спектре РЭС (см. уравнение (4)).^{65, 211} Корректировка на диамагнетизм не проведена.

Отмечено,²¹² что при последующем уменьшении кислородного коэффициента x от 2 до 1.835 магнитная восприимчивость оксидов UO_x падает от $8.74 \cdot 10^{-6}$ до $8.38 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$. К сожалению, изменение интенсивности линии U5f-электронов при удалении атома кислорода, например с помощью аргонной пушки, с поверхности UO_2 не изучено количественно.

Для смесей оксидов зависимость величины χ от интенсивности I_2 близка к линейной^{44, 55} (рис. 13):

$$\chi = 730 \cdot 10^{-6} I_2^{1.35} \text{ г}^{-1}. \quad (5)$$

Естественно ожидать, что если интенсивность рассматриваемой линии обусловлена несвязанными неспаренными U5f-электронами, то при повышении концентрации UO_2 в смеси магнитная восприимчивость должна возрастать пропорционально величине I_2 .

Из рассмотренных зависимостей следует, что линия вблизи нуля энергии связи электронов в спектрах РЭС оксидов UO_x может быть отнесена к неспаренным U5f-электронам, причем конфигурация иона U^{4+} в диоксиде UO_2 — $\{\text{Rn}\}5f^2$ (см.⁵⁵). Связь между величинами χ и I не такая простая, какую можно было бы ожидать, если бы магнитные свойства оксидов урана определялись только полным спином U5f-электронов. Кроме того, из полученных результатов

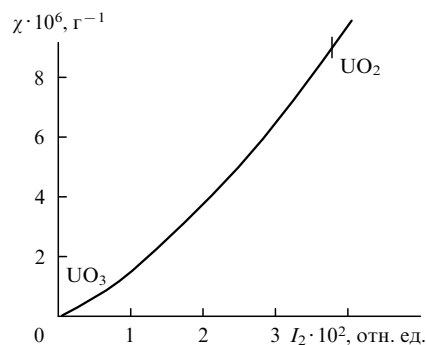


Рис. 13. Зависимость удельной магнитной восприимчивости (χ) синтетических оксидов UO_x ($2 \leq x \leq 3$) от относительной интенсивности I_2 линии U5f-электронов в спектре РЭС смесей оксидов (см. уравнение (5)).⁵⁵ Корректировка на диамагнетизм не проведена.

следует, что синтетические оксиды не являются простыми смесями UO_2 и UO_3 . Например, зависимость интенсивности I_1 от величины x не может быть объяснена в предположении, что оксиды UO_x содержат только ионы U^{4+} и U^{6+} (см. рис. 10). Эту зависимость можно объяснить, если предположить, что в данных оксидах присутствуют и ионы U^{5+} (см.^{65,66}). Наличие ионов U^{5+} в сложных оксидах согласуется с результатами работ по рентгеноэлектронной спектроскопии⁷⁴ и рентгеновской спектроскопии вблизи $L_{III}(\text{U})$ -края поглощения оксидов UO_{2+x} (см.¹⁸²). В этом случае разность $\Delta I = I_2 - I_1$ характеризует уменьшение содержания ионов U^{4+} в оксидах UO_x при возрастании x и появление ионов U^{5+} . Приближенное выражение для изменения относительной интенсивности I_3 в зависимости от содержания ионов U^{4+} имеет вид

$$I_3 = I_2 - 2(I_2 - I_1) = 2I_1 - I_2. \quad (6)$$

Из рис. 10 следует, что при увеличении x от 2 до 2.35 ионы U^{4+} в UO_x исчезают. Это согласуется с данными рентгеноструктурного исследования, указывающими на то, что в синтетических оксидах урана при $x \rightarrow 2.38$ структура с параметрами решетки диоксида UO_2 , содержащего восьмикоординированный уран (рис. 14), практически отсутствует.²¹³

Приведенные выше зависимости (см. рис. 10) позволяют оценить относительное содержание различных ионов урана в оксидах (табл. 4). Например, из данных табл. 4 следует, что

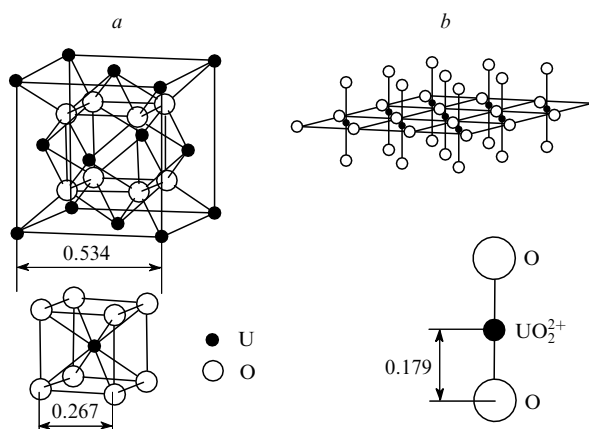


Рис. 14. Кристаллическая структура и ближайшее окружение ионов урана в оксидах.^{5,7}
а — UO_2 , б — $\gamma\text{-UO}_3$. Длины связей даны в нм.

Таблица 4. Энергии связи (E_b , эВ), разности энергий связи (ΔE_i , эВ) и относительное содержание ионов урана (k , %) в синтетических оксидах урана.^{65,66}

Параметр	UO_2	U_4O_9	U_2O_5	U_3O_8	$\gamma\text{-UO}_3$
$E_b(\text{U5f})$	1.9	2.1	2.0	2.1	—
$E_b(\text{BMO})$	6.1	6.2	6.0	6.0	6.2
$E_b(\text{U6p}_{3/2})$	—	—	14.4, ^b	—	—
	—	15.7,	15.8,	16.0,	15.7,
	18.0	17.8,	18.0,	18.2,	—
		19.3	19.6	19.4	19.4
$\Delta E_i(\text{U6p}_{3/2})^a$	—	3.6	3.8	3.4	3.7
$E_b(\text{U6p}_{1/2})$	28.5	28.4,	28.9,	29.2,	28.9,
		31.1	31.2	31.1	30.4
$E_b(\text{O2s})$	23.3,	23.5,	23.5,	23.2,	23.3,
	24.8	25.6	25.7	26.0	25.5
$\Delta E_i(\text{O2s})$	—	2.1	2.2	2.8	2.2
$E_b(\text{O1s})$	530.5	530.8,	530.5,	530.5,	—
		532.0	531.5	531.5	531.4
$\Delta E_i(\text{O1s})$	—	1.2	1.0	1.0	—
$k(\text{U}^{4+})$	65	9	—	—	—
$k(\text{U}^{5+})$	29	66	50	33	—
$k(\text{U}^{6+})$	6	25	50	67	100

^a Разность $\Delta E_i(\text{U6p}_{3/2})$ для состояния U^{6+} . ^b Энергия, соответствующая дополнительному максимуму.

оксиды U_2O_5 и U_3O_8 содержат в основном ионы, близкие по спектральным характеристикам к U^{5+} и U^{6+} , в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 соответственно. Это не свидетельствует о нарушении стехиометрического состава таких оксидов, поскольку речь идет о формальной степени окисления ионов, которую определяют из спектральных характеристик, отражающих формальное число несвязанных U5f-электронов. Дополнительную информацию о распределении по энергии U5f-электронов урана в оксидах можно получить из их рентгеновских спектров вблизи $\text{O}_{4,5}(\text{U})$ -,^{187,189} $\text{M}_{III,IV,V}(\text{U})$ -¹⁹¹ и $L_{III}(\text{U})$ -краев²¹⁴ поглощения. Методом высокотемпературной фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе изучены²¹⁵ частицы U , UO и UO_2 и на основании результатов расчета их электронной структуры в приближении релятивистского метода Хартри–Фока–Слетера проведено отнесение линий спектров к электронам некоторых оболочек.

6. Структура спектров U6p–O2s-электронов

В области энергий связи U6p–O2s-электронов ($E_b = \sim 12 - 35$ эВ) вместо ожидаемого суммарного атомного спектра, обусловленного дублетом U6p-электронов с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{so}(\text{U6p}) = 10.0$ эВ и линией O2s-электронов, наблюдается более сложная тонкая спектральная структура (см. рис. 8). Такая структура в спектре триоксида $\gamma\text{-UO}_3$ выражена более явно, чем в спектре диоксида урана.^{38,45,51,53,65,66,93} В отличие от спектра UO_2 , в спектре $\gamma\text{-UO}_3$ в области энергий связи U6p_{3/2}-электронов ($\sim 12 - 21$ эВ) отчетливо видны две компоненты. В области энергий связи U6p_{1/2}-электронов рассматриваемых оксидов ($\sim 27 - \sim 35$ эВ) также наблюдаются две компоненты. Наличие двух компонент в спектре U6p_{3/2}-электронов было объяснено⁴⁵ для кислородсодержащих соединений U^{6+} расщеплением уровня U6p_{3/2}-электронов иона U^{6+} в асимметричном электрическом кристаллическом поле ионов лигандов ближайшего окружения, возникающем при переходе от симметричной структуры диоксида UO_2 к асимметричной плоской структуре триоксида $\gamma\text{-UO}_3$ (см. рис. 14,б).

Структура, содержащая по крайней мере два максимума, наблюдается также в области энергий связи O2s-электронов

($\sim 21 - \sim 27$ эВ). В спектре РЭС γ - UO_3 эти максимумы отстоят друг от друга на 2.2 эВ. Авторы работы⁴⁵ относят их к различным ионам кислорода, располагающимся в аксиальном и экваториальном положениях относительно центрального атома в ураниловых соединениях, содержащих ион U^{6+} . Однако появление двух максимумов в данной области спектра оксида UO_2 , как отмечается в работах^{66, 92, 93, 103, 104} (см. табл. 4), нельзя объяснить таким образом, поскольку все ионы кислорода в этом оксиде химически эквивалентны (см. рис. 14,а). Следует ожидать,^{21, 23} что сдвиги линий O2s- и O1s-электронов должны быть сопоставимы по величине. Однако в спектре UO_2 наблюдается одна относительно узкая линия O1s-электронов, а в спектре γ - UO_3 из-за неэквивалентности двух ионов кислорода эта линия уширена на 0.6 эВ (см. рис. 8). Такая одиночная линия присутствует и в спектрах некоторых комплексов урана.²¹⁶ На основании этого сделано заключение,^{66, 92, 93, 103, 104} что два максимума, наблюдаемые в спектре оксида γ - UO_3 в области энергии связи O2s-электронов, не могут быть отнесены к ионам кислорода различных типов в этом оксиде, как предполагалось ранее.⁴⁵

Из результатов сравнения величин разностей энергий связи низкоэнергетических ($E_b \approx 12 - 35$ эВ) и остовных электронов в металлическом уране (имеющего практически атомный спектр в этой области) и его оксидах следует, что при образовании химической связи между атомами урана и кислорода спектры РЭС металла и оксидов в рассматриваемой области существенно различаются (табл. 5). Так, уровень энергии, характерный для $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов в спектре UO_2 , сдвинут по сравнению со спектром металлического урана относительно уровня $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов в область слабых энергий связи на величину $\Delta E = 2.3$ эВ. Для γ - UO_3 соответствующий сдвиг высокоэнергетической компоненты составляет 2.4 эВ, а низкоэнергетической — 6.1 эВ. Отметим, что это позволяет наблюдать сдвиги низкоэнергетических линий не только для γ - UO_3 , но и для UO_2 , ион урана в котором имеет симметричное окружение.

Основываясь на результатах исследования причин и механизмов возникновения тонкой структуры в спектрах РЭС соединений актинидов и других элементов^{38–40, 45, 52, 65, 79} и на данных теоретических расчетов,^{24, 25, 92, 93, 129–131, 137, 180, 217} авторы работ^{66, 92, 93, 103, 104, 112} предположили, что появление тонкой структуры в области $E_b \approx 12 - 35$ эВ в спектрах изученных оксидов урана обусловлено электронами внутренних

валентных МО, состоящих в большей степени из заполненных $\text{U}6p$ - и $\text{O}2s$ -АО соседних атомов. С этим согласуются данные о структуре спектров внутренней конверсии оксидов урана в указанной области энергий,^{218–221} структуре рентгеноэлектронных спектров галогенидов урана,^{26, 43, 44, 47, 53, 55, 69, 70, 82, 98, 101, 102, 105, 109, 200, 201} а также результаты расчетов.^{31, 122, 123, 132–134, 202, 222–233} Образование ВВМО в оксидах урана подтверждается данными рентгеновской $\text{O}_{4,5}(\text{U})$ -эмиссионной^{185, 234} и $\text{O}1\text{L}_{1,2}\text{U}1\text{L}_{1,2}\text{U}$ -оже-спектроскопии.^{235, 236}

Энергетическую структуру спектра в области энергий связи $\text{U}6s$ -, $\text{U}6p$ - и $\text{O}2s$ -электронов можно проиллюстрировать с помощью схемы, отражающей в нерелятивистском приближении образование ВВМО в триоксиде γ - UO_3 (рис. 15). На этом рисунке показаны изменения в системе ВВМО при переходе от кластера UO_2^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) к кластеру $[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}). Для сравнения приведен спектр оксида γ - UO_3 в данной области энергий связи. Из схемы следует, что спектры РЭС в рассматриваемом энергетическом диапазоне отражают распределение электронов в оксидах по квазиатомным и молекулярным орбиталям. Парциальный вклад $\text{U}6p$ -АО и $\text{O}2s$ -АО в каждую из МО характеризует существенное перекрывание указанных АО урана и кислорода. Несмотря на то что эти результаты были получены в нерелятивистском приближении, они позволили провести отнесение спектральных линий в области энергий связи $\text{U}6p_{3/2}$ - и $\text{O}2s$ -электронов. Однако для полного описания электронной структуры γ - UO_3 нужны расчеты в релятивистском приближении (см. раздел VI).

Анализ структуры спектров оксидов UO_2 и γ - UO_3 , обусловленной электронами МО в диапазоне энергий связи $\sim 0 - 35$ эВ, позволяет предположить, что тонкая структура в спектрах оксидов U_4O_9 , U_2O_5 и U_3O_8 в этой энергетической области может быть представлена как суперпозиция спектров простых оксидов. Показано,⁶⁶ что при увеличении кислородного коэффициента x все в большей степени проявляется структура в области энергий связи $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов, относящаяся к ураниловой группе UO_2^{2+} . При этом в области энергий связи $\text{O}2s$ -электронов возникает дополнительная линия, а интенсивность $\text{U}5f$ -линии падает.

Таблица 5. Разности энергий связи (ΔE_i) электронов различных оболочек урана и лигандов.⁵⁵

Соединение, элемент	$\Delta E_i = E_k - E_l$, эВ					
	$6p_{3/2} - 6p_{3/2} - 6p_{1/2}$	$6p_{3/2} - 6s_{1/2}$	$6p_{3/2} - 4f_{7/2}$	$6s_{1/2} - 4f_{7/2}$	$5d_{5/2} - 4f_{7/2}$	$L2s_{1/2} - L1s_{1/2}$
		(см. ^а)		(см. ^а)		(см. ^б)
UO_2	10.5	27.6, 29.4	362.9	335.3, 333.5	283.6	507.2, 505.7
UO_2 (см. ⁵⁷)	10.6	27.8	362.5	334.7	283.8	507.9
UF_4	—	28.2	362.6	334.4	283.6	655.6
UF_4 (см. ⁷⁰)	11.7	—	362.8	—	—	655.4
γ - UO_3	—	—	363.0, 366.7	—	284.0	505.9, 508.1
U_{metal}	10.0	—	360.6	—	283.0	—
U (см. ⁵⁷)	10.0	27.1	360.6	333.5	283.2	—
U_{theor} (см. ¹⁷⁸)	10.4	31.0	360.9	329.9	283.0	—

^а Использованы величины E_b , соответствующие наиболее интенсивным максимумам спектров $\text{U}6s$ -электронов. ^б Приведены разности ΔE_i для кислорода и фтора.

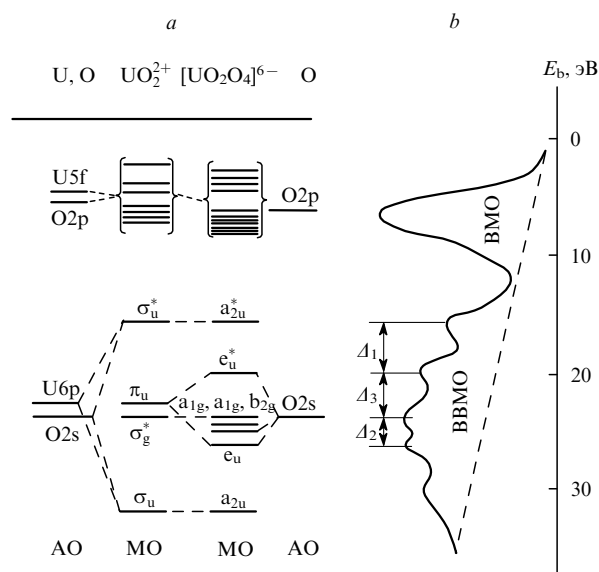


Рис. 15. Схема формирования МО в кластерах UO_2^{2+} и $[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$ (группы симметрии $D_{\infty h}$ и D_{4h} соответственно) по данным работ^{25, 26, 102} (а) и рентгеноэлектронный спектр оксида γ - UO_3 (b). Штриховая линия на рис. 15, b — фон.

в. Спектры РЭС синтетических оксидов урана в области энергий связи остовных электронов

В работах ^{47, 55, 66, 103, 105, 108, 109, 210, 215, 229} проанализированы спектры РЭС оксидов UO_x в диапазоне энергий связи электронов остовных уровней ($E_b \approx 40 - 1250$ эВ), в котором наблюдаются линии $\text{U}4p$ -, $\text{U}4d$ -, $\text{U}4f$ -, $\text{U}5s$ -, $\text{U}5p$ -, $\text{U}5d$ -, $\text{U}6s$ -электронов.

Результаты исследований представлены в табл. 6 и на рис. 16–18. При увеличении кислородного коэффициента x в синтетических оксидах UO_x в интервале $2 < x \leq 3$ энергия связи внутренних электронов возрастает на $\sim 0 - 1.5$ эВ (см. табл. 6). Это связано с увеличением степени окисления урана при переходе от UO_2 к $\gamma\text{-UO}_3$. Все изученные спектры в этой области энергий имеют сложную тонкую структуру, что в отдельных случаях не позволяет с хорошей точностью определить по ним значения энергии связи и интенсивности линий, относящихся к электронам некоторых уровней. Несмотря на это, как уже отмечалось ранее, для различных оксидов сама структура спектров является характеристической, что может быть использовано для их идентификации и изучения свойств.

Таблица 6. Энергии связи (E_b , эВ), ширина линий на полувысоте (Γ , эВ), величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{sl} , эВ), расстояние от основных линий до спутников (ΔE_{Sat} , эВ) и их относительная интенсивность (I_{Sat}/I_0 , %) для синтетических оксидов урана.⁶⁶

Параметр	UO_2 (см. ^а)	U_4O_9	U_2O_5	U_3O_8	$\gamma\text{-UO}_3$
$E_b(\text{U}4f_{7/2})$	380.9	381.4	381.6	381.9	382.4
$\Gamma(\text{U}4f_{7/2})$	2.1	2.8	2.6	2.1	1.5
$E_b(\text{U}4f_{5/2})$	391.8	392.3	392.5	392.6	393.1
$\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}4f)$	10.9	10.9	10.9	10.7	10.7
ΔE_{Sat}	—	4.2,	—	3.8,	3.9,
	6.9	6.7	7.8	7.3	9.5
I_{Sat}/I_0 (см. ^б)	25	10	10	10	29
$E_b(\text{U}4d_{5/2})$	739.3	740.4	740.6	740.4	741.0
$\Gamma(\text{U}4d_{5/2})$	5.9	9.8	5.9	5.1	5.1
$E_b(\text{U}4d_{3/2})$	781.6	782.2	782.7	782.4	783.3
$\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}4d)$	42.3	41.8	42.1	42.0	42.3
$E_b(\text{U}5d_{5/2})$	97.3	97.7	97.9	98.0	98.4
$\Gamma(\text{U}5d_{5/2})$	2.5	2.7	2.9	2.0	1.8
$E_b(\text{U}5d_{3/2})$	105.5	106.4	105.9	106.6	107.1
$\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}5d)$	8.2	8.7	8.0	8.6	8.7
ΔE_{Sat}	—	4.6	3.0,	4.2	3.8,
	7.1	—	5.4	—	7.8
$E_b(\text{U}5p_{3/2})$ (см. ^с)	197.4	—	197.5	198.2	199.1
$\Gamma(\text{U}5p_{3/2})$	7.8	—	7.0	6.8	7.4
$E_b(\text{U}4p_{3/2})$ (см. ^с)	1046.7	—	—	—	1048.0
$\Gamma(\text{U}4p_{3/2})$	7.4	—	—	—	6.6
$E_b(\text{U}6s)$ (см. ^д)	46.5,	—	—	—	47.5,
	—	—	—	—	50.4,
	75.0	—	—	—	74.4

^а Энергии связи приведены для $\text{UO}_{2.06}$. ^б Отношение интенсивности I_{Sat} спутника к интенсивности I_0 основной линии. ^с Энергии связи измерены как средневзвешенные сложной линии. ^д Энергии связи наиболее интенсивных составляющих линий.

г. Спектры $\text{U}4f$ -электронов

В спектрах РЭС оксидов урана в области энергий связи $\text{U}4f$ -электронов наблюдаются «shake up»-спутники.^{66, 105, 151, 237, 238} Из этих спектров, так же как и из спектров $\text{U}5f$ -электронов, следует, что оксиды U_2O_5 и U_3O_8 содержат ионы урана двух типов.⁶⁶ Однако эти оксиды не являются

механическими смесями двух простых оксидов UO_2 и UO_3 , а представляют собой сложные фазы, в решетках которых присутствуют взаимосвязанные ионы урана и кислорода двух типов.⁵⁵

Судя по спектральным характеристикам, эти сложные оксиды содержат ионы U^{5+} и U^{6+} . В таком приближении авторы работ ^{55, 66}, разлагая линии $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов указанных оксидов на две компоненты (рис. 16), количественно оценили относительный вклад каждого из ионов в их состав: U_2O_5 и U_3O_8 содержат ионы U^{5+} и U^{6+} в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 соответственно, что согласуется со спектрами РЭС $\text{U}5f$ -электронов этих оксидов. Кроме того, соотношение интенсивности компонент $\text{U}4f_{7/2}$ -линий и величины энергий связи $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов, найденные из разложения указанных линий (для U_2O_5 — 381.5 и 382.3 эВ; для U_3O_8 — 381.5 и 382.4 эВ), также подтверждают эти выводы.

Данные о содержании ионов двух типов в рассматриваемых оксидах ^{55, 66} согласуются с результатами исследования их спектров РЭС,^{38, 60, 105} магнитных свойств²¹¹ и для U_3O_8 — с данными PCA.⁵ Оксиды UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$ содержат ионы U^{4+} и U^{6+} соответственно,^{55, 66} что также согласуется с результатами PCA.⁵

Разности энергий связи, отвечающих спутникам и основным линиям $\text{U}4f$ -электронов в спектрах РЭС, отражают энергетическую структуру МО и являются характеристическими для конкретных оксидов (см. рис. 16). Так, в спектре UO_2 расстояние на энергетической шкале от низкоэнергетического спутника до основной $\text{U}4f_{7/2}$ -линии составляет

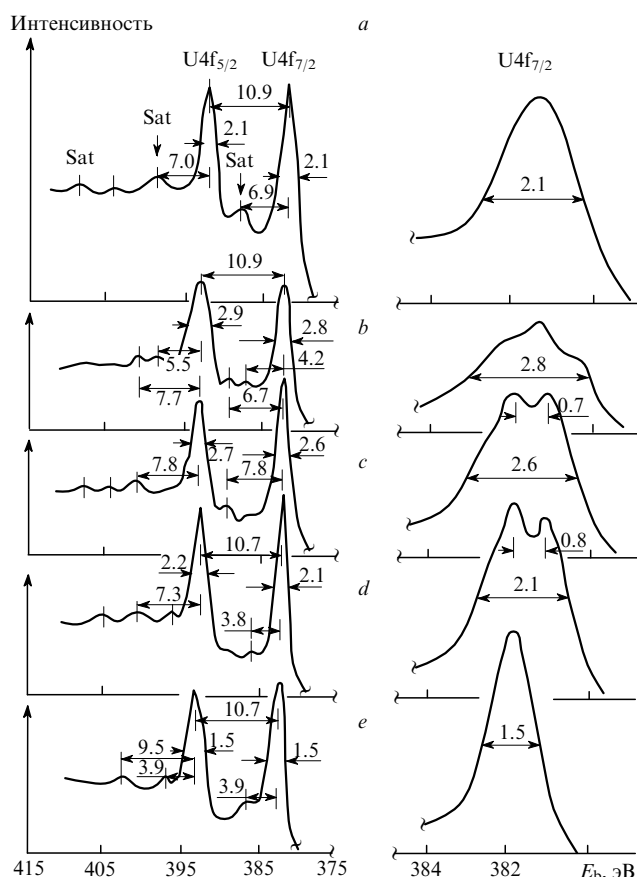


Рис. 16. Спектры РЭС синтетических оксидов урана в области энергий связи $\text{U}4f$ -электронов.⁶⁶ *a* — UO_2 , *b* — U_4O_9 , *c* — U_2O_5 , *d* — U_3O_8 , *e* — $\gamma\text{-UO}_3$; Sat — спутник. Для наглядности отдельно показаны линии $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов.

6.9 эВ, а в спектре γ - UO_3 два спутника отстоят на 3.9 и 9.5 эВ от основной $\text{U}4f_{5/2}$ -компоненты дублета. В спектрах других оксидов наблюдается более сложная спутниковая структура, которая в определенном приближении может быть соотнесена со спектральной спутниковой структурой в спектрах UO_2 и γ - UO_3 .

д. Спектры $\text{U}5d$ -, $\text{U}4d$ -электронов

В спектрах изученных оксидов в области энергий связи $\text{U}5d$ -электронов^{55, 66, 103, 104} вместо ожидаемого дублета, обусловленного спин-орбитальным расщеплением, проявляется более сложная тонкая структура. Так, наблюдается уширение $\text{U}5d_{3/2}$ -компоненты по сравнению с $\text{U}5d_{5/2}$ -линией, причем при переходе от UO_2 к UO_3 разность энергий связи указанных электронов увеличивается. Это не связано с изменением величины спин-орбитального расщепления ($\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}5d) = 8.6$ эВ для металлического U^{57}) при повышении степени окисления урана, а обусловлено в первую очередь мультиплетным расщеплением. Поскольку ион U^{6+} в γ - UO_3 не содержит неспаренных электронов, в спектре РЭС в области энергий связи $\text{U}5d$ -электронов такое расщепление проявляться не должно. Поэтому значение $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}5d) = 8.7$ эВ ближе к истинной величине спин-орбитального расщепления (см. табл. 6). Другими причинами разного уширения линий дублета $\text{U}5d$ -электронов могут являться наложение «shake up»-спутников на $\text{U}5d_{3/2}$ -компоненту и динамический эффект.

В спектрах более глуболежащих $\text{U}4d$ -электронов линии спин-дублета значительно шире, чем линии $\text{U}4f$ -электронов,^{55, 238} что затрудняет разложение $\text{U}4d$ -линии на отдельные компоненты в случае сложных оксидов. Несмотря на это, измеренные величины спин-орбитального расщепления $\text{U}4d$ -уровня для диоксида и триоксида урана одинаковы и составляют 42.3 эВ ($\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}4d) = 42.3$ эВ для металлического U^{57}). Наблюдаемое изменение величины ΔE_{sl} для сложных оксидов связывают со структурой, обусловленной присутствием урана в различных степенях окисления.

е. Спектры $\text{U}6s$ -, $\text{U}5p$ -, $\text{U}4p$ -электронов

Спектры РЭС урана и его соединений в области энергий связи $\text{U}6s$ -электронов имеют сложную структуру.^{55, 56, 106} Так, спектры UO_2 и γ - UO_3 вместо ожидаемой одиночной относительно узкой линии содержат сложную тонкую структуру в интервале энергий связи протяженностью до ~40 эВ (см. рис. 17).⁵⁶

Наблюдаемая спектральная структура в области энергий связи $\text{U}6s$ -электронов имеет много общего со структурой спектров РЭС $\text{Th}6s$ -электронов (см. рис. 2). Поэтому было высказано предположение,^{55, 56} что эта структура в большой степени обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $\text{U}6s^1 6p^6 5f^m 6d^m \rightleftharpoons \text{U}6s^2 6p^4 5f^m 6d^{m+1}$, поскольку $E_b(\text{U}6s) \approx 2 E_b(\text{U}6p)$. С этим качественно согласуются и результаты расчета³² спектра $\text{U}6s$ -электронов в предположении, что уран находится в состоянии U^{6+} .

Аналогичный анализ причин возникновения тонкой структуры в спектрах проведен в работах^{56, 66} и для $\text{U}5p$ -, $\text{U}4p_{3/2}$ -электронов (см. рис. 17, 18). Ее проявление в спектрах оксидов урана в области энергий связи $\text{U}5p$ -электронов приводит к расщеплению линии $\text{U}5p_{3/2}$ -электронов и сильному размытию $\text{U}5p_{1/2}$ -компоненты дублета ($\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}5p) = 65$ эВ²⁰). Подобная картина наблюдается и в области энергий связи $\text{U}4p_{3/2}$ -электронов⁵⁶ (см. рис. 17). Сравнение величин расщепления основных компонент спектров $\text{U}6s$ -, $\text{U}5p$ - и $\text{U}4p_{3/2}$ -электронов показало, что при увеличении энергии связи электронов от ~50 до ~1000 эВ эти значения изме-

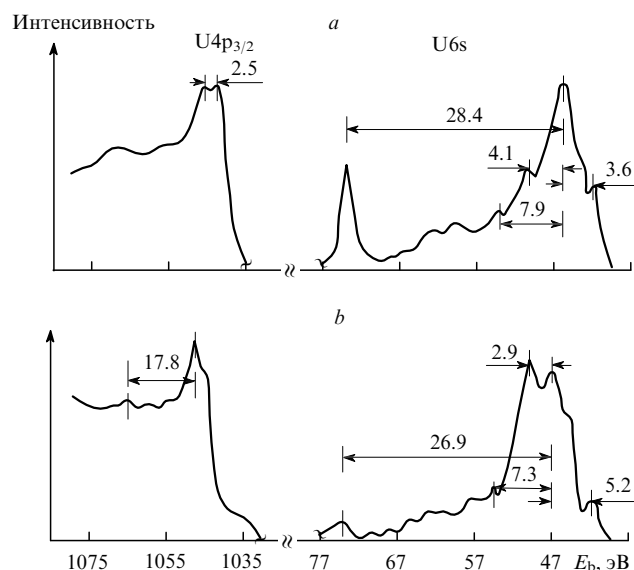


Рис. 17. Спектры РЭС оксидов урана в области энергий связи $\text{U}6s$ - и $\text{U}4p$ -электронов.⁵⁶
а — UO_2 , б — γ - UO_3 .

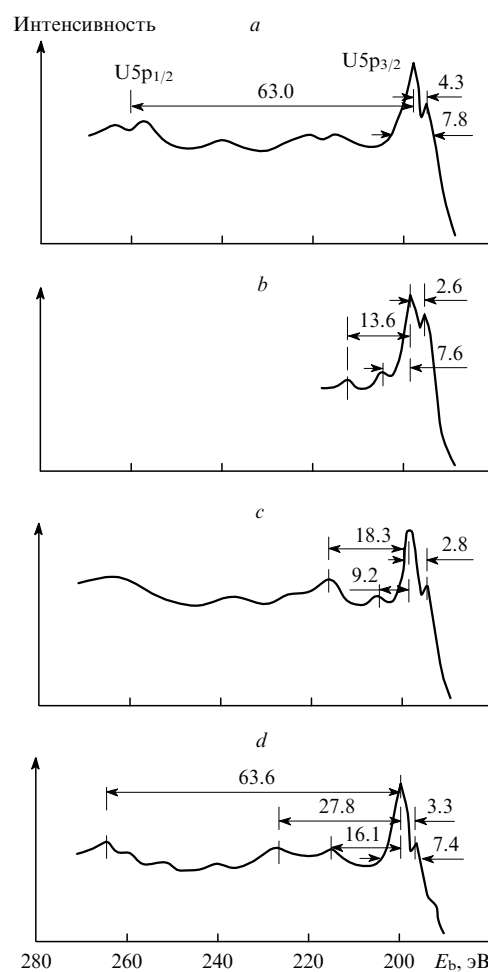


Рис. 18. Спектры РЭС оксидов урана в области энергий связи $\text{U}5p$ -электронов.^{56, 66}
а — UO_2 , б — U_2O_5 , в — U_3O_8 , д — γ - UO_3 ; $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U}5p) = 65$ эВ.²⁰

няются мало и поэтому тонкая структура не может быть связана главным образом с влиянием кристаллического поля, как предполагалось в работе⁷⁹ для электронов некоторых оболочек.

Поскольку тонкая спектральная структура в области энергий связи внутренних электронов диоксида тория, не имеющего неспаренных Th5f-электронов, во многом похожа на структуру спектров соответствующих электронов диоксида урана, высказано предположение,^{56,66} что в спектрах U5p- и U4p-электронов UO_x такая структура не может быть в большой степени обусловлена мультиплетным расщеплением и многоэлектронным возбуждением, а является в основном следствием динамического эффекта, в результате которого образуются конечные состояния типа $\text{U}5p^5d^{10}(6s^26p^6)5f^n \rightleftharpoons \text{U}5p^65d^8(6s^26p^6)5f^{n+1}$ и $\text{U}4p^54d^{10}(4f^{14})5s^2(5p^65d^{10}6s^26p^6)5f^nnp^0 \rightleftharpoons \text{U}4p^64d^9(4f^{14})5s^1(5p^65d^{10}6s^26p^6)5f^nnp^1$ соответственно.^{55,56} На эту структуру накладываются сателлиты, обусловленные многоэлектронным возбуждением, что приводит к еще большему усложнению рассматриваемых спектров.

2. Ураниловые соединения

Ураниловые соединения содержат группу UO_2^{2+} , координированную в экваториальной плоскости четырьмя, пятью или шестью атомами лиганда L (L = O, F, Cl, Br и др.).^{239–241} Длина связи U—O ($R_{\text{U-O}}$) в группе UO_2^{2+} этих соединений, как правило, меньше расстояний от атомов урана до соседних атомов лиганда, расположенных в экваториальной плоскости.^{7,53,71–73,240–243} В последние годы исследователи уделяют все большее внимание расчету электронной структуры ураниловых соединений,^{24,26–28,36,42,93,102,123,130,204,233} что стимулировано появлением большого числа работ, посвященных рентгеноэлектронным спектрам таких соединений.^{26,42–48,55,82,94–97,102,109,216,244} Отметим, что только активная группа AnO_2^{n+} (An = U, Np, Pu, Am и др.) имеет почти линейную структуру, а молекула газообразного ThO_2 изогнута под углом $122 \pm 2^\circ$ (см.²⁴⁵).

Методом РЭС изучен ряд ураниловых соединений (табл. 7) с целью установления взаимосвязи характеристик тонкой структуры спектров со строением и природой химической связи в этих соединениях.^{47,55} Для подтверждения их стехиометрического состава и строения проанализированы спектры всех элементов, входящих в исследуемые молекулы. Для идентификации линий в спектрах РЭС ураниловых соединений в области энергий слабосвязанных электронов изучены также спектры лигандов на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{OAc})$, Na_2CO_3 , CsCl .

а. Спектры ураниловых соединений в области энергий слабосвязанных электронов

В спектрах РЭС высокосимметричных соединений U^{4+} (см. рис. 14), например UO_2 (см. рис. 8) и UF_4 (рис. 19), содержащих не участвующие в химической связи U5f-электроны, вблизи нуля энергии связи наблюдается, как уже отмечалось, относительно узкая линия.

В спектрах ураниловых соединений, содержащих U^{6+} , например $\gamma\text{-UO}_3$ (см. рис. 8) и UO_2F_2 (см. рис. 19), такая линия не проявляется. Отсутствие линии U5f-электронов в спектрах РЭС соединений уранила непосредственно подтверждает, что уран в них шестивалентен.^{96,98} О наличии в таких соединениях группы UO_2^{2+} может свидетельствовать, в частности, структура спектра РЭС в области энергий связи U6p- и O2s-электронов. Так, во фториде UF_4 ион урана находится в относительно симметричном окружении атомов фтора (группа симметрии D_{4h}). В этом случае, так же как и для UO_2 , в спектре РЭС U6p_{3/2}-электронов наблюдается одиночная линия (см. рис. 19). Окружение урана в молекуле

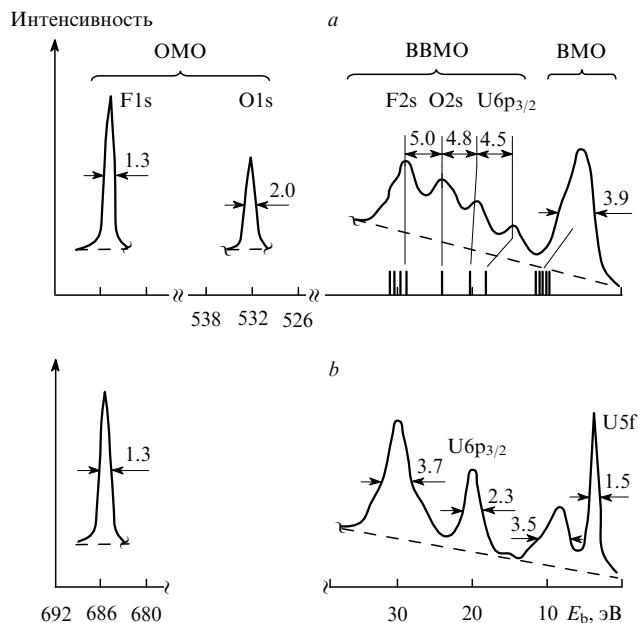


Рис. 19. Спектры РЭС соединений урана.⁹⁸

a — UO_2F_2 , *b* — UF_4 . Вертикальные отрезки под спектром *a* — результаты нерелятивистского расчета ($X_\alpha\text{-DV}^{102}$) электронной структуры кластера $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$ (группа симметрии D_{6h}) при $R_{\text{U-O}} = 0.174$ нм, $R_{\text{U-F}} = 0.243$ нм. Штриховые линии — фон.

UO_2F_2 менее симметрично (группа симметрии D_{6h}), и в рассматриваемом спектральном диапазоне проявляются две компоненты линии U6p_{3/2}-электронов. Тонкая структура в спектрах UO_2F_2 и UF_4 наблюдается во всем диапазоне энергий связи U6p-электронов и O2s-, F2s-электронов (см. рис. 19^{246–248}). Так, линии O2s- и F2s-электронов в спектрах РЭС этих соединений существенно шире соответствующих линий O1s- и F1s-электронов и имеют тонкую структуру. Разность энергий связи $\Delta E_i(6p_{3/2} - 4f_{7/2}) = 362.6$ эВ для UF_4 заметно больше аналогичной величины $\Delta E_i = 360.6$ эВ для металлического урана (табл. 8, см. также табл. 5). Это согласуется с предположением, что линия U6p_{3/2}-электронов в спектре UF_4 не атомная, а обусловлена электронами МО, имеющей разрыхляющий характер. На этом основании авторы работ^{47,55,246–248} предположили, что структура спектров UF_4 и UO_2F_2 в области низкоэнергетических электронов связана в основном с эффективным образованием в указанных соединениях BBMO, состоящих в значительной степени из U6p-, O2s- и F2s-АО. Для UO_2F_2 это качественно согласуется с результатами расчета электронной структуры кластера $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$ (группа симметрии D_{6h}).^{246–248}

Структура низкоэнергетической области спектра $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ сложнее, чем соответствующая структура в спектре UO_2F_2 , из-за проявления в этом диапазоне энергий связи линий Cs5p-, Cs5s-электронов (рис. 20). Линия Cl3s-электронов, принадлежащих расположенным в экваториальной плоскости атомам хлора, наблюдается в области энергий связи U6p-электронов, что характеризует большее участие Cl3s-АО в образовании BBMO с U6p_{3/2}-АО, чем в случае F2s- и U6p_{3/2}-АО фтора и урана.^{26,47}

Результаты расчета в нерелятивистском приближении метода ССП $X_\alpha\text{-PB}^{26}$ электронной структуры кластера $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (группа симметрии D_{4h}), который отражает строение ближайшего окружения молекул $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, позволяют качественно интерпретировать спектр низкоэнергетических электронов рассматриваемого соединения (см. рис. 20). Интервал энергий BMO, в основном состоящих из

Таблица 7. Энергии связи электронов (E_b , эВ), их разности (ΔE_i , эВ), длины связей в группах UO_2^{2+} (R_{U-O} , нм), расстояния от основных линий до спутников (ΔE_{sat} , эВ) и их относительные интенсивности (I/I_0 , %).⁴⁷

Соединение	$E_b(BMO)$ (см. ^a)	$E_b(U6p_{3/2})$	$\Delta E_i(U6p_{3/2})$	R_{U-O} (см. ^b)	$E_b(O2s)$	$\Delta E_i(O2s)$	$E_b(U6p_{1/2})$ (см. ^c)	$E_b(U6s)$ (см. ^a)	$E_b(O1s)$	$E_b(U5d_{5/2})$	$E_b(U5d_{3/2})$	ΔE_{sat} (см. ^d)	I/I_0	$E_b(U5p_{3/2})$ (см. ^c)
UF ₄	9.0	20.1						48.3		99.1	107.1	7.0	10	195.9, 199.8, 203.0
UO ₂ F ₂	6.7	15.6, 20.1	4.5	0.174	22.3, 24.9	2.6		49.3	532.4	99.2	107.9	4.1	5	200.2
K ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃	5.1	14.6, 19.8	5.2	0.172	22.7, 24.4	1.7	28.8, 31.2	47.1	531.4	98.1	106.5	3.4	20	195.0, 198.5, 200.6
UO ₂ (OAc) ₂ · 2H ₂ O	6.0	15.6, 19.8	4.2	0.174	23.3, 25.3	2.0	28.4, 31.4	49.0	532.3	98.8	107.4	3.6	8	199.8, 205.4
NaUO ₂ (OAc) ₃	5.8	15.1, 20.0	4.9	0.173	22.3, 25.1	3.0	28.6	48.2	532.2	98.5	107.3	3.8	19	199.5
CsUO ₂ (OAc) ₃	5.6	15.2, 20.1	4.9	0.173				49.5	532.1	98.4	106.9	3.4	20	193.8, 199.8, 204.0
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	6.4	19.9	4.0	(≤0.175)	26.0, 27.5	1.5	29.0, 31.4	48.0	533.6	99.2	107.7	3.2	20	202.2, 204.1
CsUO ₂ (NO ₃) ₃	6.9	20.1	3.5	(≤0.176)	24.6, 27.2	2.6	29.9, 32.2	49.0	533.9	99.5	108.1	3.5	20	200.2, 203.0
RbUO ₂ (NO ₃) ₃	6.5	20.3	3.5	(≤0.176)	25.8, 27.3	1.5	29.7, 32.5	50.3	533.6	99.9	107.9			200.4
UO ₂ (DMSO) ₃ (ClO ₄) ₂	6.0	17.1, 20.9	3.8	0.176	25.6, 27.4	1.8	30.2, 32.5	46.7	532.4	98.8	107.6	2.5	20	190.8, 199.8, 204.9
K ₄ UO ₂ (OO) ₃ · 5H ₂ O	4.9	14.5, 19.5	5.0	0.172	24.9, 26.7	1.8	30.7		531.5	97.2	106.1	3.4	20	190.7, 198.4
CaUO ₂ O ₂	5.2	15.7, 17.2	1.5	0.191	21.6		29.2, 30.0		530.2	97.6	106.3	4.0	10	195.3, 199.0
K ₃ UO ₂ F ₅	6.7	15.5, 19.5	4.0	0.175	22.6, 24.5	1.9	30.0, 33.0	47.6	531.9	99.2	107.8	2.4	8	197.4, 200.3
Cs ₃ UO ₂ F ₅	5.9	15.3, 19.3	4.0	0.175				50.7	531.6	98.9	107.4	2.8	5	191.8, 198.4
Cs ₂ UO ₂ Cl ₄	5.6	15.4, 19.8	4.4	0.174	24.5, 26.5	2.0	30.9, 32.8	48.2	531.6	98.1	106.9	3.3	20	
Cs ₂ UO ₂ Br ₄	4.6	15.2, 19.8	4.6	0.173			30.8, 32.9	49.9	532.4	97.8	106.9	3.7	20	199.4, 203.7

Соединение	$E_b(U5p_{1/2})$ (см. ^a)	$E_b(U4f_{7/2})$	ΔE_{sat} (см. ^d)	$E_b(U4f_{5/2})$	I/I_0	$E_b(U4d_{5/2})$	$E_b(U4p_{3/2})$ (см. ^c)	$L(nl_i)$	$E_b[L(nl_i)]$	$L(nl_f)$	$E_b[L(nl_f)]$
UF ₄	264.5	382.7	7.3	393.5	20	741.2	783.6				
UO ₂ F ₂	264.1	383.4	3.5	394.1	10	741.5	784.0			F2s, 1s	29.9, 685.3
K ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃	263.8	382.1	3.7	392.9	18	740.6	782.7	K3p _{3/2} , 3s, 2s	16.9, 32.8, 377.4		
UO ₂ (OAc) ₂ · 2H ₂ O	261.4	382.7	3.7	393.6	12	741.3	783.9				
NaUO ₂ (OAc) ₃	264.6	382.6	3.6	393.5	20	740.1	783.1	Na2p _{3/2} , 2s, 1s	30.5, 63.5, 1071.6		
CsUO ₂ (OAc) ₃		382.4	3.5	393.3	18		782.8	Cs5p _{3/2} , 5s, 4s	11.0, 23.9, 230.2		
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O		383.1	3.3	394.0	18	741.9	784.8			N1s	407.8
CsUO ₂ (NO ₃) ₃	264.7	383.3	3.5	394.1	16		783.6	Cs5p _{3/2} , 5s	10.8, 24.1	N1s	407.9
RbUO ₂ (NO ₃) ₃		383.0	3.4	393.8	18	742.0	784.0	Rb4p _{3/2} , 4s	14.2, 29.7	N1s	407.8
UO ₂ (DMSO) ₃ (ClO ₄) ₂		382.9	2.8	393.6	17	741.4	783.5	S3p, 2s	12.0, 230.8	Cl3s, 2p _{3/2}	15.0, 208.1
K ₄ UO ₂ (OO) ₃ · 5H ₂ O	266.9	381.3	4.2	392.2	17	739.6	781.8	K3p _{3/2} , 3s, 2s	17.2, 33.1, 377.5		
CaUO ₂ O ₂	261.0	381.6	3.7	392.4	8	740.4	782.8	Ca3p _{3/2} , 3s	25.0, 44.2		
K ₃ UO ₂ F ₅	262.8	383.2	2.4	394.1	7	741.8	784.0	K3p _{3/2} , 3s	17.1, 33.1	F2s, 1s	28.5, 684.2
Cs ₃ UO ₂ F ₅		382.8	2.8	393.6	5		783.1	Cs5p _{3/2} , 5s	10.3, 23.3	F2s, 1s	28.1, 683.8
Cs ₂ UO ₂ Cl ₄		382.1	3.7	393.0	15		783.1	Cs5p _{3/2} , 5s	10.2, 23.6	Cl3s, 2p _{3/2}	15.8, 198.8
Cs ₂ UO ₂ Br ₄		381.7	3.7	392.5	25		783.3	Cs5p _{3/2} , 5s	10.3, 23.7	Br4s, 3d _{5/2}	26.4, 69.1

^a Средневзвешенные значения энергий связи. ^b Получены в результате оценки длин связей в группах UO_2^{2+} на основании зависимости (8). В скобках даны значения с точностью ± 0.002 нм. ^c Значения E_b , отвечающие максимумам линий в области энергий связи соответствующих электронов. ^d Значения ΔE_{sat} для наиболее интенсивных спутников.

Таблица 8. Симметрия окружения UO_2^{2+} в соединениях, разности энергий связи (ΔE_i , A_i , эВ) электронов различных уровней, длины связей $\text{U}-\text{O}_{\text{ак}}$ ($R_{\text{U}-\text{O}}$, нм) в UO_2^{2+} и расстояния от атомов урана до экваториальных атомов лигандов ($R_{\text{U}-\text{L}}$, нм).⁹⁴

Соединение	Кластер	Группа	$n_{\text{O}}/n_{\text{L}}$ (см. ^а)	ΔE_1	ΔE_2	A'_1	A_1	A'_2	A_2	$R_{\text{U}-\text{O}}$ (см. ^{б,с})	$R_{\text{U}-\text{L}}$ (см. ^{б,с})	Симметрия окружения UO_2^{2+} (см. ^{б,д})
$\gamma\text{-U}$ (1)	UO_8^{12-}	O_h		360.6	—	—	—	—	—		0.297 ^с	
UO_2 (2)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	362.9 ^г	—	2.3	2.9	—	—	0.237		
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ (3)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	365.9	364.4	5.3	6.1	3.8	—	0.191	0.229	S_6
$\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (4)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	(367.0) ^г	363.2	(6.4)	7.4	2.6	4.1	0.180	0.250	$D_{3h}(C_3)$
$\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (5)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	(367.2)	362.7	(6.6)	8.0	2.1		0.178(2)	0.248(1)	$D_{3h}(C_3)$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	(367.4)	363.2	(6.8)	7.4	2.6	3.5	<u>0.176(7)</u> ^h	0.248(5)	C_{2v}
$\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (7)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	367.5	362.3	6.9	7.6	1.7	3.0	(0.175)	(0.260)	
$\text{UO}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (8)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	367.1	362.9	6.5	7.2	2.3	3.1	0.172	<u>0.250</u>	$C_{2v}(C_2)$
$\text{NaUO}_2(\text{OAc})_3$ (9)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	367.5	362.6	6.9	—	2.0	3.5	0.171	<u>0.249</u>	$D_{3h}(C_3)$
$\text{CsUO}_2(\text{OAc})_3$ (10)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	367.2	362.3	6.6	8.0	1.7	3.5	(0.178)	(0.261)	
$\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (11)	$[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$	D_{6h}	2:6	366.8	361.8	6.2	7.9	1.2	3.3	(0.182)	(0.270)	
$\text{UO}_2(\text{DMSO})_5(\text{ClO}_4)_2$ (12)	$[\text{UO}_2\text{O}_5]^{8-}$	D_{5h}		365.8	362.0	5.2	5.9	1.4	3.1	(0.192)	(0.266)	
UO_2F_2 (13)	$[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$	D_{6h}	2:6	367.8	363.3	7.2	—	2.7	3.2	0.174(2)	0.243(2)	S_6
UF_4 (14)	UF_8^{4-}	D_{4d}		362.6 ^г	—	2.0	2.5	—	—		<u>0.229(3)</u>	
$\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (15)	$[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$	D_{5h}	2:5	367.7	363.7	7.1	—	3.1	3.5	0.176(3)	0.224(3)	D_{5h}
$\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (16)	$[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$	D_{5h}	2:5	367.5	363.5	6.9	—	2.9	3.5	(0.175)	(0.239)	D_{5h}
$\gamma\text{-UO}_3$ (17)	$[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$	D_{4h}	2:4	366.7	363.0	6.1	7.1	2.4	3.2	0.179(6)	0.230(5)	
$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (18)	$[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	D_{4h}	2:4	366.7	362.3	6.1	7.4	—	—	0.181	0.262	$D_{4h}(D_{2h})$
$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ (19)	$[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2-}$	D_{4h}	2:4	366.5	361.9	5.9	7.6	—	—	0.169	0.281	D_{4h}

Примечание. Параметры ΔE_1 , ΔE_2 , A'_1 , A_1 , A'_2 , A_2 представлены на рис. 23. При их получении использованы значения ΔE_{U} ($\Delta E(\text{U}6p_{3/2}) = 360.6$ эВ, $\Delta E(\text{U}6p_{1/2}) = 350.6$ эВ), $\Delta E_{\text{O}} = 508.1$ эВ, $\Delta E_{\text{F}} = 655.3$ эВ, $\Delta E(\text{U}6p_{3/2} - \text{O}2s) = 2.1$ эВ. Величины ΔE_1 и ΔE_2 измерены с точностью ± 0.2 эВ; A'_1 , A_1 , A'_2 , A_2 — ± 0.3 эВ. ^а Отношение числа атомов кислорода, находящихся в аксиальном положении ($\text{O}_{\text{ак}}$), к числу атомов лигандов, расположенных в экваториальной плоскости. ^б Данные работ^{240–242}. ^с Приведенные в скобках значения $R_{\text{U}-\text{O}}$ измерены с точностью ± 0.002 нм, $R_{\text{U}-\text{L}}$ — ± 0.004 нм. ^д Экспериментальные результаты. ^е Длина связи между ближайшими атомами урана в металлическом $\gamma\text{-U}$ (см.²⁴³). ^г Для UO_2 и UF_4 разности ΔE_i и A_i показаны на рис. 24. ^з В скобках даны величины ΔE_1 , полученные на основании зависимостей (9), (10). ^h Подчеркнуты средние значения $R_{\text{U}-\text{O}}$ и $R_{\text{U}-\text{L}}$.

$\text{U}5f$ -, $\text{U}6d$ -, $\text{O}2p$ - и $\text{Cl}3p$ -АО, — 3.9 эВ, что сопоставимо с экспериментальной шириной этих линий в спектре, равной 3.2 эВ. В этом соединении эффективно образуются ВВМО из $\text{U}6p$ -, $\text{O}2s$ - и $\text{Cl}3s$ -АО.

Тонкая структура, обусловленная электронами ВВМО, наблюдается в низкоэнергетической области спектров РЭС и

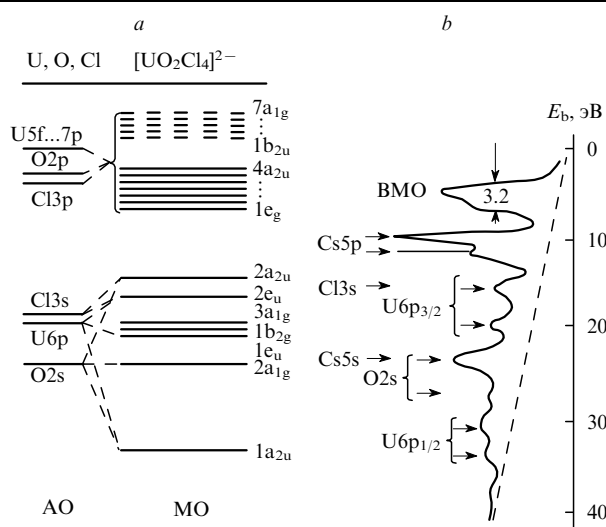


Рис. 20. Схема МО в кластере $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (группа симметрии D_{4h}), построенная по данным расчета методом $X_\alpha\text{-PW}$ (а), и спектр РЭС $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (б).^{26,47}

Штриховая линия на рис. 20, б — фон.

других ураниловых соединений (рис. 21).⁴⁷ Линия вблизи нуля энергии связи, соответствующая не участвующим в химической связи $\text{U}5f$ -электронам, для всех этих соединений не проявляется. Это качественно согласуется с известным фактом, что уран в этих соединениях шестивалентен.

Полосы в спектрах ураниловых соединений, обусловленные электронами ВМО, имеют ширину на полувысоте $\sim 3\text{--}4$ эВ и слаборазрешенную структуру (см. рис. 21). Энергии связи этих электронов в кислородсодержащих соединениях урана, измеренные как средневзвешенные компонент, находятся в диапазоне $\sim 5\text{--}6$ эВ (см. табл. 7). Если в качестве лигандов присутствуют фтор и группа NO_3 , эти величины несколько выше (~ 7 эВ).

Спектры рассматриваемых соединений в области энергий связи электронов ВВМО в некоторых случаях усложняются за счет наложения на них линий, принадлежащих электронам ионов щелочных металлов. Однако эти линии могут быть относительно легко идентифицированы.

б. Структура ВВМО и строение ураниловых соединений

На начальном этапе изучения ураниловых соединений методом РЭС было обнаружено,^{45,47,55,65,66,92,93,104} что величина расщепления линий в области энергий связи $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов ($\Delta E(\text{U}6p_{3/2})$) зависит от длины связи $R_{\text{U}-\text{O}}$ в группе UO_2 (рис. 22). Предполагалось,⁴⁵ что такое расщепление обусловлено кристаллическим полем.

Зависимость величины $\Delta E(\text{U}6p_{3/2})$ от $R_{\text{U}-\text{O}}$, представленная на рис. 22, может быть записана так:

$$\Delta E(\text{U}6p_{3/2}) = -1.59 + 0.138(R_{\text{U}-\text{O}} - 0.149)^{-1}. \quad (7)$$

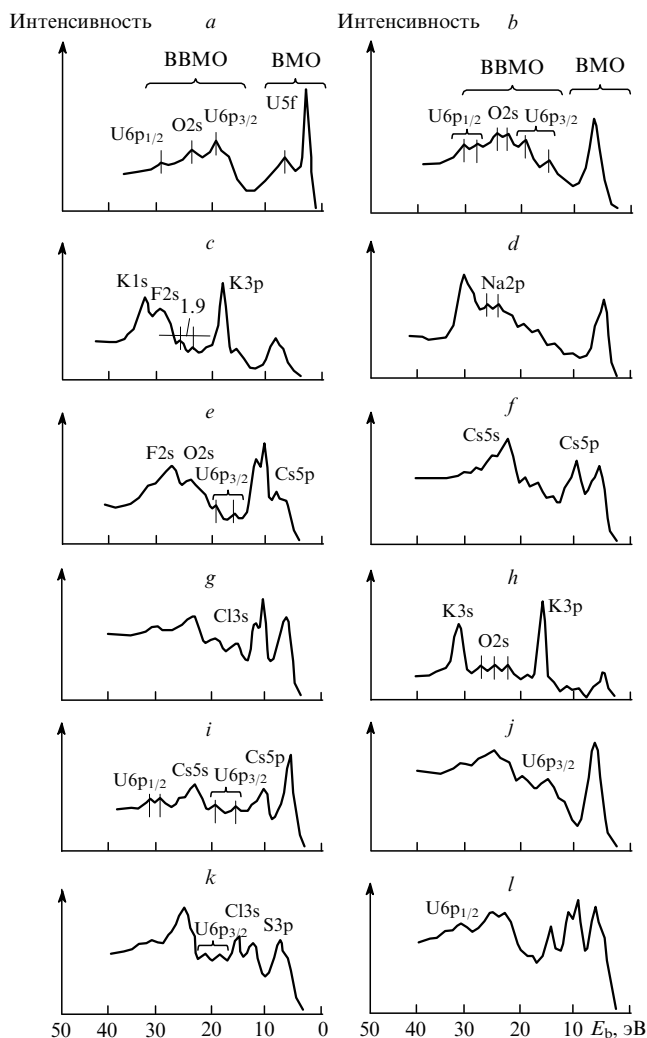


Рис. 21. Низкоэнергетическая область спектров РЭС кислородсодержащих соединений урана.^{26, 47}

a — UO_2 , *b* — $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *c* — $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, *d* — $\text{NaUO}_2(\text{OAc})_3$, *e* — $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, *f* — $\text{CsUO}_2(\text{OAc})_3$, *g* — $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, *h* — $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, *i* — $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$, *j* — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *k* — $\text{UO}_2(\text{DMSO})_5(\text{ClO}_4)_2$, *l* — $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$.

Следовательно, выражение для $R_{\text{U}-\text{O}}$ имеет вид

$$R_{\text{U}-\text{O}} = 0.149 + 0.138[\Delta E(\text{U}6p_{3/2}) + 1.59]^{-1}. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно использовать для оценок длин связей $R_{\text{U}-\text{O}}$ в группе UO_2^{2+} рассматриваемых соединений (см. табл. 7).

Данные экспериментальных и теоретических исследований позволяют глубже понять природу возникновения сложной тонкой структуры в области энергий слабосвязанных электронов в спектрах РЭС соединений урана и проанализировать эту структуру с несколько иных позиций.^{94, 96, 97, 107–109, 245} Так, сравнение величин E_b слабосвязанных электронов для различных соединений урана не дает наглядного представления о зависимости спектральных характеристик этих веществ от их свойств и строения. Действительно, энергии связи $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов в основном мало изменяются при переходе от одного соединения к другому (см. табл. 7). В связи с этим для установления закономерностей формирования структуры ВВМО были рассмотрены разности энергий связи валентных и внутренних электронов (ΔE_i) в указанных соединениях (см. табл. 8).

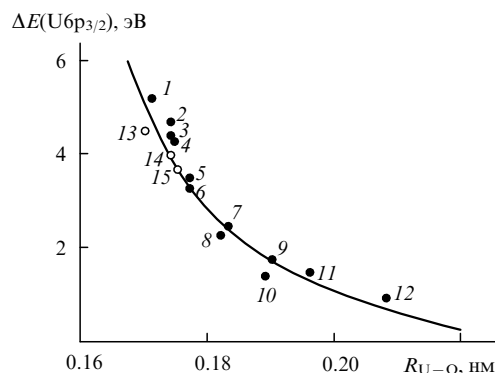


Рис. 22. Зависимость величины расщепления $\Delta E_b(\text{U}6p_{3/2})$ от длины связи $R_{\text{U}-\text{O}}$ в группе UO_2^{2+} (см. уравнение (7)) для ряда соединений урана.

1 — UO_2CO_3 , 2 — $\text{LiUO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{NaUO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5 — $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$, 6 — $\gamma\text{-UO}_2(\text{OH})_2$, 7 — $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$, 8 — $\text{LiU}_3\text{O}_{10}$, 9 — Li_2UO_4 , 10 — $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$, 11 — CaUO_4 , 12 — Cr_2UO_6 , 13 — UO_2F_2 , 14 — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15 — $\gamma\text{-UO}_3$; светлые кружки — данные работы⁵⁵; темные кружки — данные работы⁴⁵.

Данные табл. 8 удобно проиллюстрировать схемой уровней энергии МО кластера $[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$ (группа симметрии D_{6h}), отражающего ближайшее окружение большого ряда кислородсодержащих ураниловых соединений (рис. 23), на которой показаны разности энергий связи ΔE_U , $\Delta E_1 - \Delta E_6$, ΔE_O , ΔE_L . Значения ΔE_i для металлического урана и его соединений могут быть измерены экспериментально, что позволяет в свою очередь получить величины Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 и Δ'_1 , Δ'_2 , Δ'_3 , количественно характеризующие тип МО (связывающие, разрыхляющие, несвязывающие) и степень участия в их образовании соответствующих АО соседних атомов (см. рис. 23). Это дает возможность экспериментально определить структуру МО соединений урана.

Как следует из рассмотренных результатов, в некотором приближении можно считать, что атомы лигандов, расположенных в аксиальном положении и в экваториальной плоскости относительно атома урана, различным образом влияют на структуру спектров РЭС слабосвязанных электронов ураниловых соединений. Таким образом, можно получить экспериментальные зависимости характеристик структуры спектров в данной области как от длины связи $R_{\text{U}-\text{O}}$ в группе UO_2^{2+} , так и от расстояния $R_{\text{U}-\text{L}}$ между атомом урана и лигандами L, располагающимися в экваториальной плоскости (рис. 24).

Для того чтобы проиллюстрировать эффективность образования ВВМО в соединениях урана, на рис. 24 приведены также величины ΔE_U и ΔE_1 для оксида UO_2 . Из этого рисунка видно, что при образовании химической связи в соединениях урана происходит значительный относительный сдвиг верхней ВВМО $2a_{2u}$ в область слабых энергий связи (более чем на 7.0 эВ). Эта величина на полтора порядка выше экспериментальной ошибки измерения и может служить одним из убедительных и надежных доказательств эффективного образования ВВМО в соединениях урана. Зависимость, представленная на рис. 24,а, имеет вид:

$$\Delta E_1 = 356.07 + 0.55(R_{\text{U}-\text{O}})^{-1.75}, \quad (9)$$

следовательно,

$$R_{\text{U}-\text{O}} = \frac{0.55}{(\Delta E_1 - 356.07)^{0.571}}, \quad (10)$$

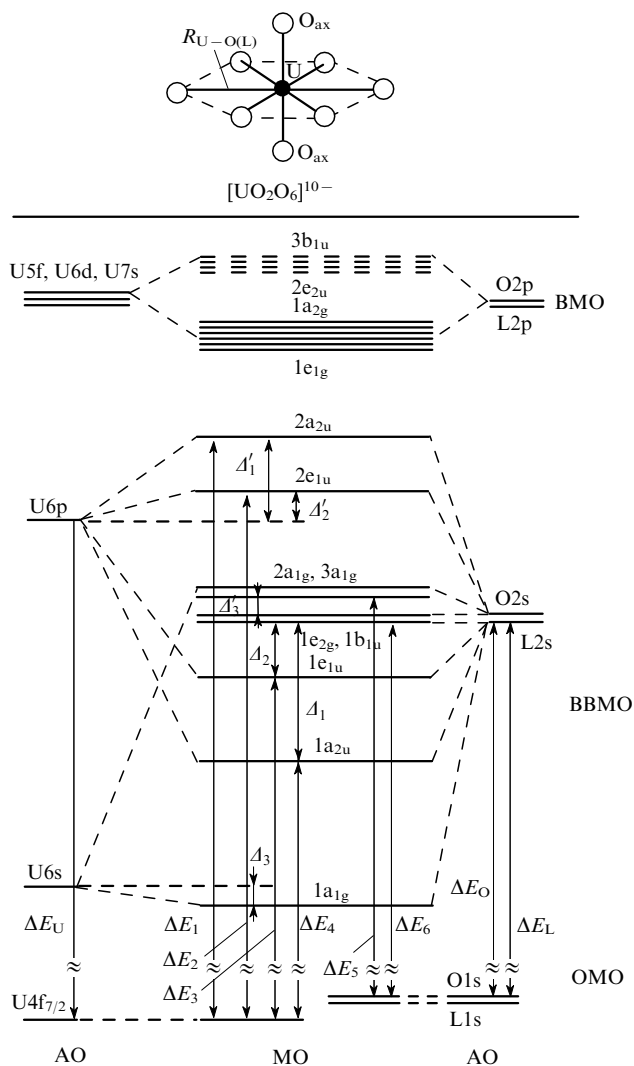


Рис. 23. Схема уровней энергии МО в кластере $[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$ (группа симметрии D_{6h}), построенная с учетом экспериментальных данных и результатов расчета.^{26, 48}

Химические сдвиги уровней энергии при образовании кластера из отдельных атомов не показаны. Стрелки — разности энергий, которые могут быть получены из экспериментальных спектров.

где ΔE_1 дана в эВ, а $R_{\text{U-O}}$ — в нм. Уравнения (9) и (10) были использованы для определения величин ΔE_1 и длин связей в ураниловых группах некоторых соединений (см. табл. 8).

При построении для высокоэнергетической компоненты спектра экспериментальной зависимости относительной энергии связи $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов от длины связи $R_{\text{U-L}}$ в ураниловых соединениях необходимо учитывать несколько факторов (см. рис. 24, б). Во-первых, структура ближайшего окружения атома урана в соединении должна описываться одним и тем же кластером, в частности $[\text{UO}_2\text{L}_6]^{10-}$ (группа симметрии D_{6h}). Во-вторых, лиганды должны быть одинаковыми. В данном случае в качестве лиганда L выступает атом кислорода и влияние заместителей при нем не учитывается.

Для таких соединений зависимость относительной энергии электронов (ΔE_2) от длины связи $R_{\text{U-L}}$ имеет вид

$$\Delta E_2 = 343.84(R_{\text{U-L}})^{-0.039}, \quad (11)$$

и можно получить выражение

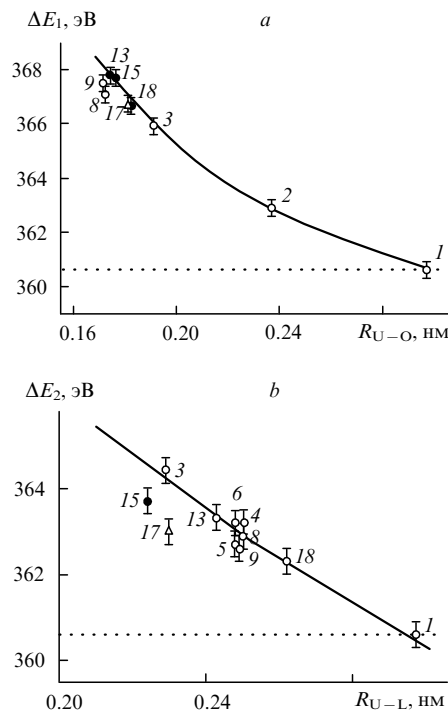


Рис. 24. Зависимости (см. уравнения (9), (11)) относительных энергий связи ΔE_i ($\text{U}6p_{3/2}$ – $\text{U}4f_{7/2}$) от длин связей $R_{\text{U-O}_{\text{ax}}}$ (а) и расстояний от атома урана до атома лиганда в экваториальной плоскости $R_{\text{U-L}}$ (б) в ураниловых соединениях (точки — экспериментальные данные, кривые — расчет).^{48, 94}

Теоретическая кривая на рис. 24, б — кислородсодержащие соединения ($\text{L} = \text{O}$) симметрии D_{6h} . Здесь и на рис. 25 номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 8; светлые кружки — кислородсодержащие лиганды; темные кружки — F, Cl; треугольник — $\gamma\text{-UO}_3$.

$$R_{\text{U-L}} = \left(\frac{383.84}{\Delta E_2} \right)^{25.71}, \quad (12)$$

позволяющее по величине ΔE_2 определить среднее расстояние от атома урана до атомов кислорода, находящихся в экваториальной плоскости. Для сравнения на рис. 24, б приведены данные для ураниловых соединений, в экваториальной плоскости которых располагаются лиганды, не содержащие кислорода ($\text{L} = \text{Cl}, \text{F}$). Как и следовало ожидать, некоторые из точек существенно отклоняются от основной кривой (см. рис. 24, б). Более полная зависимость^{96, 97, 109} величин ΔE_i от $R_{\text{U-O}}$ в группе UO_2^{2+} , отражающая изменение энергий ВВМО и качественно согласующаяся с результатами теоретических расчетов,^{26, 102} представлена на рис. 25. Предложены также соотношения,⁹⁵ позволяющие на основании величины расщепления линии $\text{U}6p_{3/2}$ -электронов ΔE определить расстояния от иона урана до ближайшего иона лиганда в аксиальном и экваториальном положениях в ураниловых соединениях:

$$R_{\text{U-O}} = b_1 \ln \left(\frac{a_1}{c_1 + \Delta E} \right), \quad (13)$$

$$R_{\text{U-L}} = b_2 \ln \left(\frac{a_2}{c_2 - \Delta E} \right), \quad (14)$$

где $a_1 = 157$ эВ, $a_2 = 348$ эВ, $b_1 = b_2 = 0.069$ нм, $c_1 = 8.57$ эВ, $c_2 = 15.0$ эВ.

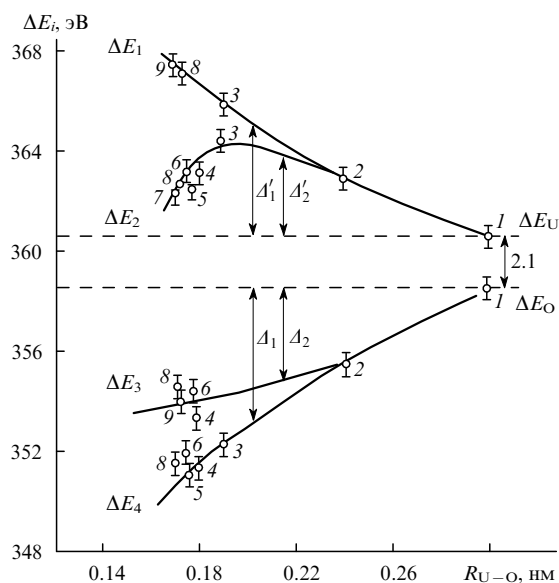


Рис. 25. Экспериментальная зависимость разностей энергий связи остовных и валентных электронов, соответствующих $\Delta E_1(2a_{2u})$, $\Delta E_2(2e_{1u})$, $\Delta E_3(1e_{1u})$ и $\Delta E_4(1a_{2u})$ кластера $[\text{UO}_2\text{O}_6]^{10-}$ (группа симметрии D_{6h}).¹⁰⁹ Обозначения ΔE_i см. на рис. 23.

Отметим, что для дифторида уранила (UO_2F_2) образование ВВМО подтверждено данными рентгеновской $\text{O}_{4,5}(\text{U})$ -эмиссионной спектроскопии.^{246–248}

в. Спектры РЭС остовных электронов

Спектры РЭС остовных электронов ураниловых соединений во многом имеют сходство с соответствующими спектрами триоксида урана. Приведенные выше рассуждения о природе возникновения тонкой структуры в спектрах оксидов урана в большой степени справедливы и для структуры спектров ураниловых соединений в области энергий связи внутренних электронов.

Наиболее часто при определении степени окисления урана в соединениях используют линию $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов. Для оксидов UO_2 и $\gamma\text{-UO}_3$ разность энергии связи $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов составляет 1.5 эВ. Следовательно, на основании энергий связи электронов внутренних уровней в принципе можно сделать заключение о степени окисления урана в том или ином соединении, однако такое определение степени окисления не всегда корректно. Например, для $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащего U^{6+} , энергия связи $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов меньше, чем соответствующая величина для фторида UF_4 , в котором уран формально четырехвалентен (см. табл. 7). Это свидетельствует о том, что при определении степени окисления урана в соединениях необходимо использовать всю совокупность данных по энергиям связи валентных и внутренних электронов и тонкой структуре соответствующей области спектров.

Как отмечалось для оксидов, степень окисления урана может быть установлена на основании структуры «shake up»-спутников. Структура, обусловленная многоэлектронным возбуждением, наиболее отчетливо наблюдается в спектрах $\text{U}4f$ - и $\text{U}5d$ -электронов.⁴⁷ Следует отметить, что в спектрах ураниловых соединений низкоэнергетические «shake up»-спутники проявляются со стороны больших (на $\sim 3\text{--}4$ эВ) энергий связи от основных линий дублета $\text{U}4f$ -электронов с интенсивностью $\sim 20\%$ (см. табл. 7). Величина спин-орби-

тального расщепления уровня $\text{U}4f$ -электронов для различных ураниловых соединений практически постоянна и в среднем равна 10.9 эВ (для металлического урана $\Delta E_{sl}(\text{U}4f) = 10.8$ эВ).⁵⁷ Заметим, что в спектрах соединений, содержащих ионы U^{4+} , спутники наблюдаются на расстоянии ~ 7 эВ от основных линий.

В отличие от спектра оксида UO_2 , в спектрах ураниловых соединений линии $\text{U}5d$ -электронов являются более узкими. Это, видимо, связано с тем, что в спектре оксида UO_2 , содержащего неспаренные $\text{U}5f$ -электроны, в области энергий связи $\text{U}5d$ -электронов проявляется мультиплетное расщепление. Средняя величина спин-орбитального расщепления $\text{U}5d$ -уровня, найденная из спектров ураниловых соединений ($\Delta E_{sl}(\text{U}5d) = 8.6$ эВ), хорошо согласуется с соответствующим значением для металлического урана (8.6 эВ).⁵⁷ Возникающие в области энергий связи $\text{U}5d$ -электронов «shake up»-спутники несколько усложняют спектры рассматриваемых соединений, но практически не влияют на определение величины спин-орбитального расщепления.

В области энергий связи $\text{U}5p$ -электронов наблюдается сложная тонкая структура, вследствие чего сильно подавляется интенсивность $\text{U}5p_{1/2}$ -компоненты.⁴⁷ Для оксидов урана возникновение такой тонкой структуры было объяснено^{47,55,56} проявлением в указанной области динамического эффекта, в результате которого образуются конечные состояния типа $\text{U}5p^5 5d^{10}(6s^2 6p^6)5f^0 \rightleftharpoons \text{U}5p^6 5d^8(6s^2 6p^6)5f^1$. Данные, полученные для ураниловых соединений, не противоречат такому предположению.

В работе⁴⁷ впервые была подробно изучена структура спектров $\text{U}4p_{3/2}$ -электронов ураниловых соединений, которая во всех случаях оказалась подобной структуре спектров $\text{U}5p$ -электронов. Эти данные находятся в согласии со сделанным на основании спектров оксидов урана предположением, что структура в спектрах $\text{U}4p_{3/2}$ -электронов обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $\text{U}4p^5 4d^{10} 4f^{14} 5s^2(5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6)5f^0 \rightleftharpoons \text{U}4p^6 4d^9 4f^{14} 5s^1(5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6)5f^0 n p^1$.

В области энергий связи $\text{U}4d$ -электронов также наблюдается тонкая структура, которая является характерной для различных соединений.⁵⁵ Линии дублета в спектрах более узкие, чем в случае соединений четырехвалентного урана. Средняя величина спин-орбитального расщепления ($\Delta E_{sl}(\text{U}4d)$), определенная из исследованных спектров ураниловых соединений, составляет 42.4 эВ, что несколько превосходит значение 42.1 эВ, найденное для металлического урана.⁵⁷

На основании спектров $\text{U}6s$ -электронов оксидов высказано предположение, что конечные состояния, описываемые конфигурациями $\text{U}6s^1 6p^6 5f^0 6d^0$ и $\text{U}6s^2 6p^4 5f^0 6d^1$, могут возникать с сопоставимой вероятностью при фотоэмиссии $\text{U}6s$ -электронов из соединений урана.⁵⁶ Это приводит к образованию спектральной структуры протяженностью ~ 40 эВ. Структура спектров $\text{U}6s$ -электронов характерна для различных ураниловых соединений и может использоваться при их идентификации.

Экспериментальные результаты по энергиям связи внутренних и валентных электронов и параметры тонкой структуры спектров РЭС в совокупности позволяют однозначно определить степень окисления урана в соединении, а также сделать заключение о строении ближайшего окружения центрального иона урана и о природе химической связи между ним и соседними атомами лигандов. Практически разработана методика определения количественного элементного и ионного состава соединений урана и степени окисления других входящих в них ионов на основе характеристик тонкой структуры спектров РЭС в области энергий связи внутренних и валентных электронов.^{47,53,55,94}

3. Настураны

Для изучения условий образования урановых месторождений, их поиска и экономичной разработки большое значение имеет определение относительного содержания ионов урана в различной степени окисления и структурного фазового состава природных оксидов урана (настуранов).²⁰⁸ В связи с этим в работах^{65,66} была изучена возможность использования метода РЭС для решения указанных задач. Кислородные коэффициенты природных оксидов UO_x определяли в соответствии со стандартной методикой,⁶ образцы минералов были взяты из коллекции авторов работы⁶⁶.

Структура спектров РЭС изученных настуранов UO_x в области энергий слабосвязанных электронов имеет много общих черт с соответствующей структурой спектров сложных синтетических оксидов.⁶⁶ Так, для всех образцов настуранов вблизи нуля энергии связи наблюдается относительно узкая линия U5f-электронов, не принимающих непосредственного участия в образовании химической связи. В области энергий связи U6p- и O2s-электронов присутствует структура, частично обусловленная электронами ВВМО настуранов. В этой области спектров могут проявляться линии оксида свинца PbO (Pb5d_{5/2}-, Pb_{3/2}-электроны — 19.5 и 21.8 эВ соответственно; Pb6s-электроны — 9.5 эВ).⁵⁵ Возможность наличия примесей свинца в природных оксидах и усложнение структуры, связанное с появлением линий электронов Pb, учитывается при идентификации максимумов спектра. В области энергий O2s-электронов могут также наблюдаться дополнительные линии от атомов кислорода оксидов сопутствующих элементов и адсорбированных на поверхности оксида молекул воды. Несмотря на такие возможные усложнения спектров природных оксидов урана, их наиболее информативные области (0–4 и 10–20 эВ) практически не содержат линий элементов возможных примесей.

Линия несвязанных U5f-электронов в спектрах изученных природных оксидов урана имеет небольшую ширину и легко может быть выделена из общего спектра. Относительная интенсивность этой линии изменяется при увеличении кислородного коэффициента x в интервале $2.13 \leq x \leq 2.24$ так же, как и в случае синтетических оксидов (см. рис. 10), затем наблюдается ее скачкообразный рост, и в интервале $2.47 \leq x \leq 2.68$ она снижается по такому же закону, как и для смесей оксидов UO_2 и $\gamma-UO_3$ (см. рис. 10).

Установленные для синтетических оксидов зависимости интенсивности линий U5f-электронов, не участвующих в химической связи, от величины x позволяют определить ионный состав изученных настуранов (табл. 9) в предположении, что природные оксиды могут содержать три типа ионов: U^{4+} , U^{5+} и U^{6+} . На основании полученных в таком приближении результатов можно сделать заключение, что при увеличении кислородного коэффициента x в интервале $2.13 \leq x \leq 2.24$ содержание U^{4+} в настуранах резко убывает. При дальнейшем увеличении x в интервале $2.47 \leq x \leq 2.68$ концентрация ионов U^{4+} возрастает, а концентрация ионов U^{6+} уменьшается. При этом в указанном диапазоне x настураны не содержат ионов U^{5+} .

В спектрах электронов ВВМО, связанных с U6p- и O2s-АО, в интервале энергий связи 10–20 эВ наблюдается ряд максимумов, среди которых на основании величин разностей энергий связи остовных и внутренних валентных электронов можно выделить линии, относящиеся к ВВМО оксидов U^{4+} , U^{5+} и U^{6+} . Эти данные с учетом зависимостей (9) и (10) позволяют оценить длины связи R_{U-O} в настуранах (см. табл. 9).

Из анализа структуры спектров природных оксидов урана в области энергий связи U6p–O2s-электронов, так же как и из интенсивностей линий несвязанных U5f-электронов, следует, что в настуранах можно выделить несколько струк-

Таблица 9. Энергии связи (E_b , эВ), их разности (ΔE_i , эВ), ширина линий на полувысоте (Γ , эВ), относительное содержание ионов урана (k , %) и длины связей (R_{U-O} , $R_{U-O(L)}$, нм) в настуранах.⁶⁶

Параметр	$UO_{2.13}$	$UO_{2.23}$	$UO_{2.24}$	$UO_{2.47}$ (см. ^a)	$UO_{2.47}$ (см. ^a)	$UO_{2.60}$	$UO_{2.63}$	$UO_{2.68}$
$E_b(U5f)$	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9
$E_b(BMO)$	6.2	6.3	6.2	6.1	6.2	6.1	6.2	6.1
$E_b(U6p_{3/2})$	—	—	—	14.0,	14.0,	—	14.1,	14.0,
	15.4,	15.5,	14.4,	15.7,	16.0,	14.7,	16.0,	16.1,
	17.3,	17.5,	18.0,	18.2,	18.2,	17.7,	18.0,	17.9,
	19.0	19.5	19.6	20.5	20.6	19.8	19.5	19.9
$\Delta E_i(U6p_{3/2})$	3.6	4.0	5.2	4.8	4.6	5.1	3.5	3.8
$E_b(U6p_{1/2})$	28.6,	28.7,	28.7,	28.3,	28.5,	28.8,	28.9,	28.7,
	30.1	31.2	30.7	30.5	30.2	30.6	30.9	30.1
$E_b(O2s)$	22.8,	22.8,	22.9,	23.0,	23.5,	22.9,	23.0,	23.0,
	25.4	25.1	25.6	25.0	26.0	25.9	25.6	25.5
$\Delta E_i(O2s)$	2.6	2.3	2.7	2.0	2.5	3.0	2.6	2.5
$E_b(O1s)$	530.5,	530.8,	—	—	530.5,	530.5,	—	—
	531.7	532.1	532.0	531.7	532.0	532.0	532.1	531.3
$\Delta E_i(O1s)$	1.2	1.3	—	—	1.5	1.5	—	—
$E_b(U4f_{7/2})$	381.4	381.6	381.7	381.9	381.5	381.9	381.7	381.8
$\Gamma(U4f_{7/2})$	2.9	2.7	2.6	2.7	2.0	2.7	2.5	2.9
$k(U^{4+})^b$	33	12	2	60	60	49	37	32
$k(U^{5+})^b$	54	65	74	—	—	—	—	—
$k(U^{6+})^b$	13	23	24	40	40	51	63	68
$R_{U-O}(U^{6+})^c$	—	—	—	0.168,	0.168,	—	0.169,	0.170,
	0.180	0.181	0.172	0.183	0.186	0.174	0.186	0.187
$R_{U-O}(U^{4+})^c$	0.223	0.227	0.236	0.240	0.240	0.230	0.236	0.234
$R_{U-O(L)}(U^{6+})^c$	0.241	0.250	0.252	0.268	0.270	0.255	0.250	0.257

^a Образцы получены из разных месторождений. ^b Ошибка в измерении k — $\pm 10\%$. ^c Ошибка в измерении $R_{U-O}(U^{n+})$ ($n = 4, 6$) составляет ± 0.002 нм, $R_{U-O(L)}(U^{6+})$ — ± 0.004 нм.

турных фаз, содержащих ионы U^{4+} , U^{5+} и U^{6+} (см. табл. 9). К такому же выводу можно прийти на основании данных о структуре спектров их внутренних электронов.⁶⁶ Например, из структуры спектров U4f-электронов следует, что настураны содержат ионы урана в различной степени окисления. Это видно как из формы основных линий U4f-электронов, так и из структуры «shake up»-сателлитов, которая не является суперпозицией отдельных сателлитов линий U4f-электронов U^{4+} и U^{6+} , а имеет более сложный характер.

Разделение линий U4f_{7/2}-электронов на компоненты позволило определить относительные концентрации ионов урана в различной степени окисления, близкие к тем, которые были найдены из интенсивностей линий несвязанных U5f-электронов (см. рис. 10, табл. 9). Энергии связи U4f_{7/2}-электронов, приведенные в этой таблице, получены как средневзвешенные величины для электронов рассмотренных компонент, характеризующие ионы урана в различной степени окисления. Эти значения, как и ожидалось, увеличиваются при возрастании концентрации ионов U^{6+} в образцах. Значительное уширение линии U4f_{7/2}-электронов по сравнению с более узкими линиями, наблюдаемыми для отдельных оксидов UO_2 и $\gamma-UO_3$, само по себе является важным признаком того, что настураны содержат ионы урана в различной степени окисления.

Линии дублетов U5d-, U4d-электронов настуранов шире, чем соответствующие линии в спектрах синтетических оксидов урана. При возрастании содержания ионов U^{6+} в образцах настуранов увеличиваются (на ~ 1.0 эВ) энергии связи их U5d-, U4d-электронов, которые измерены как средневзвешенные величины различных состояний ионов. Более сложная по сравнению со спектрами синтетических оксидов урана структура наблюдается также в спектрах U4p_{3/2}-, U5p-, U6s-электронов настуранов. Все эти данные подтверждают, что настураны не имеют полного сходства ни со сложными синтетическими оксидами, ни со смесями простых оксидов

урана, а представляют собой сложные структурные фазы. Из полученных результатов следует, что изученные настураны UO_x при $2.13 \leq x \leq 2.24$ по своим свойствам ближе к бертоллидам, а при $2.47 \leq x \leq 2.68$ — к дальтонидам.⁵

Исследования методом РЭС широкого круга технологически важных соединений урана показали, что параметры тонкой структуры их спектров отражают свойства этих соединений, характер химической связи в них и вторичные электронные процессы, сопровождающие фотоэмиссию электронов.

IV. Соединения нептуния

В последние годы большое внимание уделяется исследованию физико-химических свойств соединений нептуния.^{1, 3, 239, 249, 250} Методом РЭС изучены диоксид нептуния NpO_2 ,^{41, 79} монокристаллы $Cs_3NpO_2Cl_4$ и $Cs_2NpO_2Cl_4$,^{51, 53, 80} соединения $Cs_2NpO_2(OAc)_3$, $NaNpO_2(OAc)_3$ и $RbNpO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.⁵⁵ Ряд работ посвящен установлению корреляции параметров тонкой структуры спектров внешних и внутренних электронов со степенью окисления нептуния в соединениях,^{44, 80, 81} с магнитными свойствами,^{44, 89, 90} с природой химической связи в них,^{36, 41, 51–53, 55, 81, 87–90, 115} со вторичными электронными процессами.^{55, 56} Расчет электронной структуры кластера NpO_2^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) с $R_{Np-O} = 0.171$ нм¹¹⁵ выполнен в нерелятивистском приближении метода X_α -PB, а кластер $[NpO_2Cl_4]^{2-}$ (группа симметрии D_{4h}) с $R_{Np-O} = 0.171$ нм, $R_{Np-L} = 0.262$ нм рассчитан в релятивистском приближении метода X_α -ДВ.³⁶

В работах^{51, 53, 55, 56, 80, 114, 115} проанализированы спектры РЭС ряда нептуниловых соединений (табл. 10) с целью установления связи спектральной структуры с их свойствами и строением, а также характером химической связи в них. Одна из основных задач заключалась в том, чтобы подтвердить предположение об образовании в соединениях нептуния

Таблица 10. Энергия связи (E_b)⁵⁵ и сечения фотоионизации (σ) соединений нептуния.²⁰³

Орбиталь Np, L (n_l)	E_b , эВ							σ (см. ^{d, e})
	$NaNpO_2(OAc)_3$ (см. ^a)	$Cs_2NpO_2Cl_4$ (см. ^a)	$RbNpO_2(NO_3)_2$ (см. ^b)	$Cs_2NpO_2(OAc)_3$ (см. ^b)	$Cs_3NpO_2Cl_4$ (см. ^b)	NpO_2 (см. ^c) ⁷⁹	Np_{theor} (см. ^d) ¹⁷⁸	
Np5f	3.4	3.3	2.9	2.3	2.5	—	7.4	0.52
BMO (см. ^f)	5.9	5.3	5.4	4.3	4.9	—	—	—
Np6p _{3/2}	15.7,	15.5,	—	—	15.7,	—	—	—
	20.2	20.0	19.3	18.9	18.6	17.5	24.6	0.39
Np6p _{1/2}	—	30.6	—	30.4	30.0	29.3	36.2	0.14
Np6s	50.5	50.2	49.8	49.7	48.7	—	57.2	0.17
Np5d _{5/2}	102.7	102.4	101.5	100.8	101.1	100.9	107.1	3.62
Np5d _{3/2}	112.2	112.1	—	109.9	110.0	—	120.4	2.46
Np5p _{3/2} (см. ^f)	207.6	208.7	205.5	206.9	207.3	206.3	220.8	2.31
Np5p _{1/2}	—	—	—	—	—	—	280.7	0.68
Np5s (см. ^g)	—	338.7	335.4, 344.1	335.1, 344.2	335.2, 343.9	—	349.3	0.75
Np4f _{7/2}	405.2	404.6	403.6	403.0	403.4	402.5	408.4	29.18
Np4f _{5/2}	417.0	416.4	415.3	414.6	415.2	414.3	420.9	22.91
Np4d _{5/2}	771.8	771.4	770.7	769.6	770.3	771.2	779.6	17.44
Np4d _{3/2}	816.7	816.0	815.8	814.8	815.4	816.1	824.9	11.44
Np4p _{3/2}	1087.5	1087.4	1086.9	1086.0	1086.1	—	1096.6	7.83
O2s	24.2,	—	—	—	—	23.8	—	0.14
	26.0	25.8	27.0	27.2	26.2	—	—	—
O1s	532.0	531.9	531.5, 533.1	531.5	532.3	529.7	—	2.93
Cl1s	288.8	—	—	288.3	—	284.5	—	1.00
N1s	—	—	407.1	—	—	—	—	1.80

^a Состояние нептуния — Np^{6+} . ^b Состояние нептуния — Np^{5+} . ^c Состояние нептуния — Np^{4+} . ^d Для атомарного нептуния. ^e Величины σ получены при 1487 эВ и даны в единицах 13.6 б на оболочку атома. ^f Средневзвешенные значения E_b электронов компонент тонкой структуры.

^g Величины E_b , отвечающие наиболее интенсивным линиям тонкой структуры в области энергий связи соответствующих электронов.

внутренних валентных МО, которое было сделано на основании структуры спектров РЭС соединений тория и урана.

1. Спектры в области энергии слабосвязанных электронов

Структура спектров РЭС нептуниловых соединений в низкоэнергетической области во многом схожа с соответствующей структурой в спектрах ураниловых соединений. Поскольку указанные соединения помимо нептуния содержат другие элементы, в низкоэнергетической области их спектров проявляется дополнительная структура, обусловленная электронами этих элементов, что значительно усложняет интерпретацию тонкой структуры спектров соединений нептуния. Так, в спектрах монокристаллов $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ и $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ в данной области энергий на линии нептуния накладываются линии цезия и хлора, а также их сателлиты, проявляющиеся со стороны высоких энергий от основных линий (рис. 26). В спектрах других соединений нептуния также наблюдаются дополнительные линии (рис. 27). Для сравнения на рис. 27 приведены спектры NaOAc и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

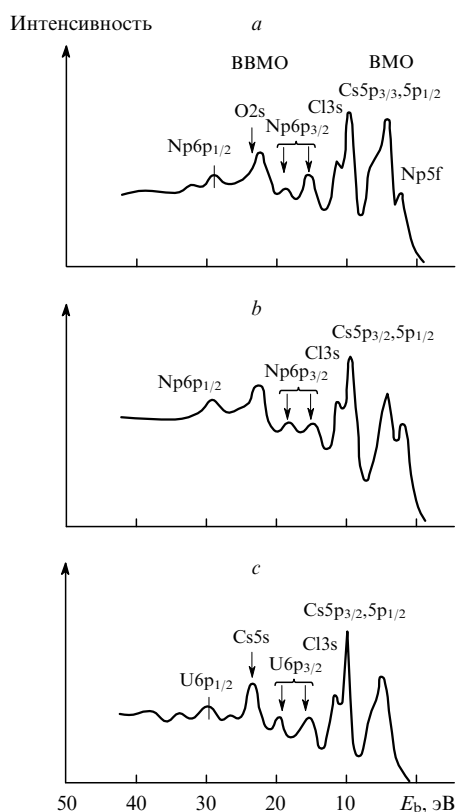


Рис. 26. Спектры РЭС монокристаллов соединений $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (a), $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (b), $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (c), содержащих группы NpO_2^{2+} , NpO_2^+ и UO_2^{2+} соответственно, в области энергий слабосвязанных электронов.^{53, 80}

а. Спектры Np5f-электронов

В спектрах изученных соединений нептуния вблизи нуля энергии связи электронов (для металлов — вблизи уровня Ферми), так же как и в спектрах соединений U^{4+} , наблюдается узкая линия (см. рис. 26, 27). При увеличении степени окисления нептуния в соединениях интенсивность этой линии понижается (табл. 11). На основании этого было высказано предположение, что рассматриваемая относительно узкая

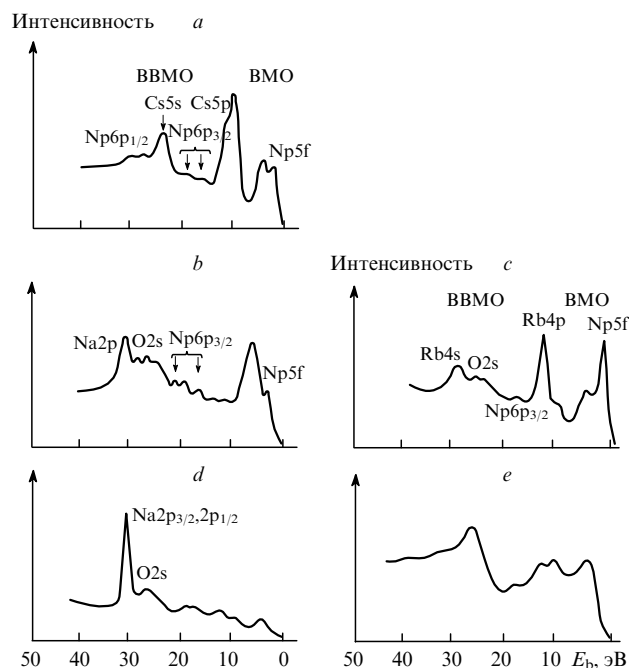


Рис. 27. Спектры РЭС соединений нептуния в области энергий слабосвязанных электронов (для сравнения приведены спектры РЭС ацетата натрия и нитрата никеля).⁵⁵ a — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{OAc})_3$, b — $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$, c — $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, d — NaOAc , e — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

линия вблизи нуля энергии связи обусловлена Np5f-электронами, не участвующими в химическом связывании.^{55, 80} При увеличении степени окисления нептуния в соединениях число несвязанных Np5f-электронов уменьшается, как и величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ (см. табл. 11).

Из спектров РЭС^{55, 79} и результатов расчета¹³⁷ следует, что при переходе от соединений урана к соединениям нептуния разность энергий связи электронов BMO и An5f-электронов уменьшается. Это накладывает некоторые ограничения на точность определения относительной интенсивности Np5f-линии в спектрах соединений нептуния, содержащих несвязанные Np5f-электроны. Тем не менее интенсивность этой линии может служить не только качественной, но и количественной характеристикой степени окисления нептуния в соединениях.

Таблица 11. Относительная интенсивность линии Np5f-электронов ($I_{\text{sf}}^{\text{exp}} = I(\text{Np5f})/I(\text{Np4f}_{7/2}) \cdot 10^2$) в спектрах соединений Np^{n+} , эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эф}}$, μ_B) и температура Вейса (θ , K).⁵⁵

Соединение	Np^{n+}	$I_{\text{sf}}^{\text{exp}}$	$\mu_{\text{эф}}$ (см. ²⁵¹)	θ (см. ²⁵¹)
NpO_2	Np^{4+}	5.9 ± 0.6	3.3 ± 0.2	181
$\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	Np^{5+}	4.6 ± 0.5	3.2 ± 0.2	249
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	Np^{6+}	2.6 ± 0.3	2.3 ± 0.1	216
$\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$	Np^{6+}	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1	51.5

б. Спектры Np6p- и O2s-электронов

В низкоэнергетической области спектров РЭС изученных соединений нептуния помимо линий Np6p- и O2s-электронов проявляются, как уже отмечалось, линии электронов лигандов (табл. 12, см. рис. 26, 27), что приводит к усложнению спектра. Например, спектры лигандов NO_3^- и AcO^- в области энергий связи электронов BMO и BBMO имеют слож-

Таблица 12. Энергии связи (E_b , эВ) электронов лигандов, входящих в соединения нептуния.⁵⁵

Орби- таль	NaL ¹	Na ₂ CO ₃	NiL ₂ ²	Орби- таль	CsCl	Орби- таль	RbYL ₂ ² · 2 H ₂ O	Орби- таль	Cs ₂ YL ₃ ¹	Cs ₃ YCl ₄	Cs ₂ YCl ₄	Орби- таль	NaYL ₃ ¹
MO	4.6, 9.8, 12.1, 13.8, 17.8, 19.5	3.1, 5.3, 9.6, 11.7	4.3, 11.8, 14.5, 18.2	MO	4.4 Cs5p _{3/2} 10.1 Cs5p _{1/2} 11.7 Cl3s 15.0 (30.6, 34.5, 38.4) ^a Cs4d 75.3 (87.1, 98.9, 122.1) ^a	Rb4p 14.3 Rb4s 29.9 Rb3d 110.9 Rb3p 238.4 Rb3s 321.8		Cs5p 10.8 Cl3s Cs5s 23.4 Cs4d _{5/2} 75.5 Cs4d _{3/2} 77.6 Cs4s 229.9 Cs3p _{3/2} 1065.2 Cl2p	10.8 23.4 75.5 77.6 229.9 1065.2	10.5 15.8 23.7 75.5 77.7 229.9 1065.0 198.9	10.4, 11.9 16.0 23.6 75.4 77.7 229.8 1065.2 199.0	Na2p 30.5 Na2s 63.3 Na1s 1071.5	
O2s	25.2, 26.9	23.2, 24.7	26.9, 32.4	Cs4p 158.8 Cs4s 229.5 Cs3d _{5/2} 724.5 (733.8) ^a Cs3d _{3/2} 728.5 (747.9, 761.9)									
Na2p	30.2	30.2		Cs4s 229.5				Cl2p		198.9	199.0		
Na2s	63.0	62.8		Cs3d _{5/2} 724.5 (733.8) ^a									
Cl1s	285.0, 288.5	— 289.3		Cs3d _{3/2} 728.5 (747.9, 761.9)									
O1s	531.5	531.3	533.1	Cl2p 197.6, 199.3 (208.5, 216.6) ^a									

Примечание. Использованы следующие обозначения: Y = NpO₂, L¹ = OAc, L² = NO₃. ^a В скобках приведены энергии связи электронов, обуславливающих возникновение сателлитов в спектрах.

ную структуру, простирающуюся в диапазоне протяженностью примерно до 35 эВ. Эта структура⁵⁵ изучена как экспериментально, так и теоретически (для NO₃[−] она показана на рис. 5, 27, e).

Несмотря на сложность спектров РЭС соединений нептуния, содержащих группу NpO₂ⁿ⁺, в области энергий слабосвязанных электронов, структура спектра Np6р_{3/2}-электронов подобна структуре, наблюдаемой в спектрах U6р_{3/2}-электронов ураниловых соединений (см. рис. 26). Во всех случаях вместо одной линии An6р_{3/2}-электронов проявляются две компоненты. Линия, принадлежащая менее связанному электрону, частично накладывается на линию Cl3s-электронов.

Авторами работы⁸⁰ с использованием зависимости (8) и при допущении, что влиянием разности зарядов ядер Np и U можно пренебречь, оценены длины связей R_{An-O} в группах AnO₂ⁿ⁺. Получены следующие значения: $R_{U-O} = 0.174$ нм, $R_{Np-O} = 0.180$ нм и $R_{Np-O} = 0.174$ нм для групп UO₂²⁺, NpO₂⁺ и NpO₂²⁺ в составе соединений Cs₂UO₂Cl₄, Cs₃NpO₂Cl₄ и Cs₂NpO₂Cl₄ соответственно. Возникновение двух компонент в области энергий связи Np6р_{3/2}-электронов нептуниловых соединений подтверждает предположение, что в спектрах РЭС соединений, содержащих группы AnO₂ⁿ⁺, должна проявляться структура, характерная для ВВМО.

Таблица 13. Разности энергий связи (ΔE_i) электронов различных оболочек нептуния и кислорода.⁵⁵

Соединение, элемент	$\Delta E_i = E_k - E_h$, эВ				
	6р _{3/2} — — 6р _{1/2}	6р _{3/2} — — 4f _{7/2}	5d _{5/2} — — 4f _{7/2}	4f _{7/2} — — 4d _{5/2}	O2s — — O1s
NaNpO ₂ (OAc) ₃	—	389.5, 385.0	302.5	366.6	506.0, 507.8
Cs ₂ NpO ₂ Cl ₄	—	389.1, 384.6	302.2	366.8	506.1, 508.3
Cs ₃ NpO ₂ Cl ₄	—	387.7, 384.8	302.3	366.9	505.4, 508.1
RbNpO ₂ (NO ₃) ₂ ·2 H ₂ O	—	384.3	302.1	367.1	504.5
Cs ₂ NpO ₂ (OAc) ₃	—	384.1	302.2	366.7	504.3
NpO ₂ (см. ⁷⁹)	11.8	385.0	301.6	368.7	505.9
Np ^{theor} (см. ¹⁷⁸)	11.6	383.8	301.3	371.2	

Участие низкоэнергетических заполненных Np6р- и Lns-АО в образовании ВВМО может быть установлено на основании разностей энергий связи электронов внутренних АО и валентных МО. Авторам работы⁸⁰ не удалось провести такое сравнение из-за отсутствия данных для металлического нептуния. Однако сопоставление этих величин для соединений нептуния показывает, что они различаются. Одной из причин такого расхождения может быть неодинаковое участие Np6р- и Lns-АО в образовании ВВМО различных соединений (табл. 13).

2. Спектры внутренних электронов

В спектрах РЭС соединений нептуния в области энергий связи электронов внутренних уровней наблюдается сложная тонкая структура (рис. 28–31).^{55, 56, 79, 80} Энергии связи для основных и наиболее интенсивных линий этой структуры приведены в табл. 10. Самые интенсивные линии относятся к Np4f-электронам (см. рис. 28). Основные линии этих спектров в наименьшей степени искажены за счет дополнительной структуры, поэтому спектр Np4f-электронов является наиболее подходящим для проведения количественного элементного и ионного анализа и определения относительной степени окисления нептуния в соединениях. Для соединений, содержащих нептуний в одной формальной степени окисления, энергии связи Np4f-электронов колеблются в пределах 0.6 эВ (см. табл. 10).⁵⁵ Максимальное изменение энергии связи Np4f_{7/2}-электронов при переходе от соединений формально пятивалентного нептуния к соединениям шестивалентного нептуния равно 2.2 эВ, а минимальное — 1.0 эВ. Следовательно, на основании величин химических сдвигов можно делать заключение о формальной валентности нептуния и относительном ионно-ковалентном характере связи в его соединениях.

В соединениях нептуния, содержащих цезий и хлор, энергии связей, образуемых этими элементами, несколько больше, чем энергии соответствующих связей в молекуле CsCl (см. табл. 12). Это обусловлено увеличением степени окисления цезия и хлора при включении их в состав рассматриваемых соединений. На основании этого можно сделать вывод, что связь атома Cl с группой AnO₂ⁿ⁺ имеет более ковалентный характер, чем связь Cs—Cl, а связь между атомами цезия и хлора в соединении нептуния — более ионный, чем в CsCl.

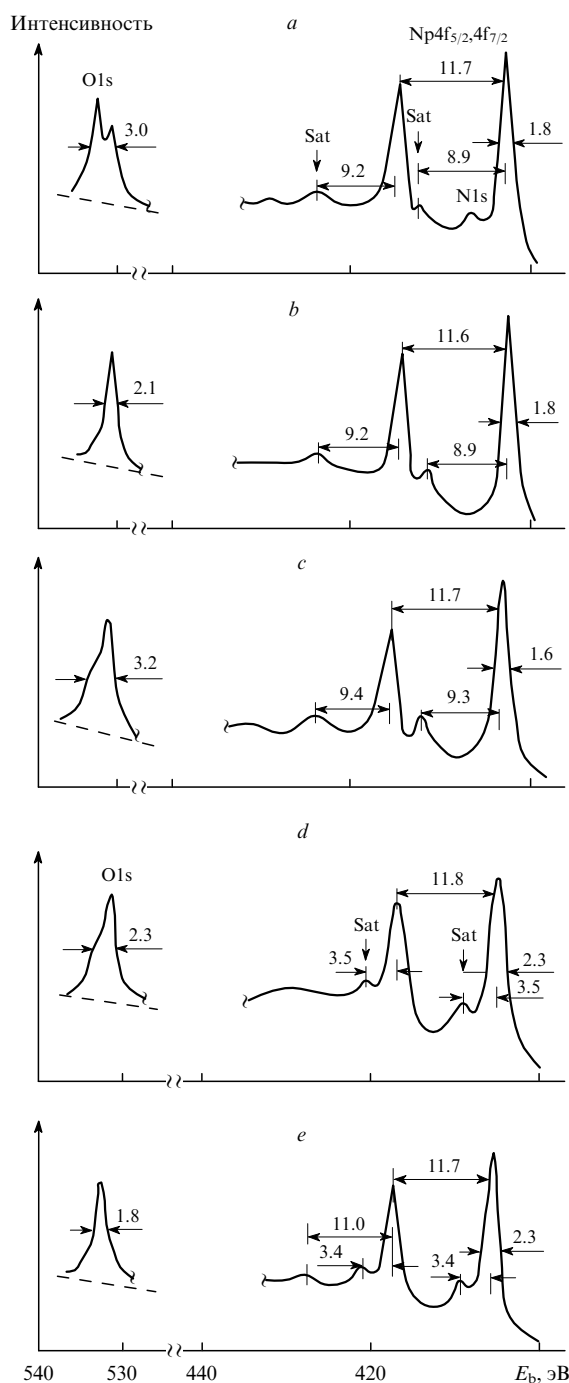


Рис. 28. Спектры РЭС соединений непутия, содержащих группы NpO_2^+ (a–c) и NpO_2^{2+} (d, e), в области энергий связи Np4f- и O1s-электронов.⁵⁵

a — $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, b — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{OAc})_3$, c — $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, d — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, e — $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$. Штриховые линии — фон

а. Спектры Np4f-электронов

Основные линии дублета в спектрах Np4f-электронов, связанные со спин-орбитальным расщеплением ($\Delta E_{\text{sl}}(\text{Np}4f) = 11.8 \text{ эВ}$ ⁸⁰), имеют относительно небольшую ширину (см. рис. 28). В области энергий связи этих электронов с наибольшей вероятностью возникают сателлиты, обусловленные многоэлектронным возбуждением. Максимумы, соответствующие таким сателлитам, можно видеть и в спектрах других внутренних электронов. Однако в области энергий

связи Np4f-электронов «shake up»-сателлиты проявляются наиболее индивидуально. Так, для Np^{4+} (NpO_2),⁷⁹ Np^{5+} ($\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$) и Np^{6+} ($\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$) значения ΔE_{Sat} равны ~ 7.0 , 9.4 и 3.5 эВ , а интенсивности низкоэнергетических сателлитов — $\sim 17\%$, 12% и 20% соответственно.⁸⁰ Эти величины удовлетворительно коррелируют с аналогичными значениями для U^{4+} (UO_2) и U^{6+} ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$): 6.9 и 3.8 эВ , 25 и 20% соответственно. Это свидетельствует о том, что в электронном строении изоструктурных соединений непутия и урана много общего, что согласуется с результатами теоретических расчетов.^{115, 137} Отметим, что структура спектра Np4f-электронов, обусловленная многоэлектронным возбуждением, может служить надежной характеристикой формальной степени окисления непутия.

б. Спектры Np5d-, Np4d-электронов

В области энергий связи Np5d-электронов интенсивность линии Np5d_{3/2}-электронов существенно подавлена и наблюдается ее уширение (см. рис. 29). Это приводит к кажущемуся значительному изменению спин-орбитального расщепления. Так, среднее значение $\Delta \bar{E}_{\text{sl}}(\text{Np}5d) = 9.2 \text{ эВ}$, а разность этих величин для изученных соединений непутия не превышает 0.8 эВ .

Изменение величины спин-орбитального расщепления связано с образованием сложной структуры спектров Np5d-электронов. Причиной возникновения такой структуры в этой спектральной области может быть мультиплетное расщепление из-за наличия неспаренных Np5f-электронов в рассматриваемых соединениях. Кроме того, в спектрах Np5d-электронов может проявляться структура, обусловленная динамическим эффектом, в результате которого возникают конечные электронные состояния $\text{Np}5d^9 6s^2 6p^6 5f^n \text{np}^1 \rightleftharpoons \text{Np}5d^{10} 6s^0 6p^6 5f^n \text{np}^1$, поскольку выполняется соотношение $E_b(\text{Np}5d) \approx 2 E_b(\text{Np}6s)$, однако такой процесс маловероятен ($\Delta n = 1$, $\Delta l = 2$). При этом наиболее близкой к реальной следует считать величину $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Np}5d) = 9.7 \text{ эВ}$.

Структура спектров Np4d-электронов также усложнена за счет наложения на нее полос, связанных с многоэлектрон-

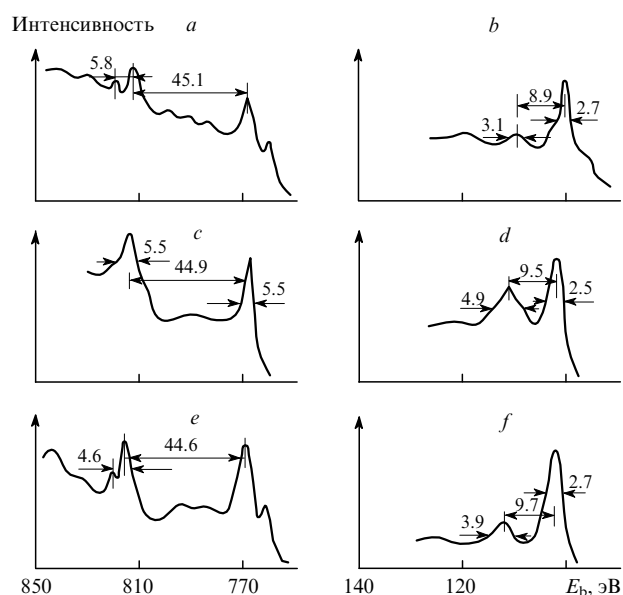


Рис. 29. Спектры РЭС соединений непутия в области энергий связи Np4d- (a, c, e) и Np5d-электронов (b, d, f).^{55, 80}
a, b — $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$; c, d — $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$; e, f — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$.

ными эффектами, которые возникают при участии атомов лигандов (см. рис. 29). Другие наблюдаемые максимумы не могут быть объяснены таким образом. Предполагается,⁵⁵ что такая структура является следствием динамического эффекта, приводящего к возникновению конечных электронных состояний типа $\text{Np}4\text{d}^9 4\text{f}^{14} (5\text{s}^2 5\text{p}^6 5\text{d}^{10} 6\text{s}^2 6\text{p}^6) 5\text{f}^n \rightleftharpoons \text{Np}4\text{d}^{10} 4\text{f}^{12} (5\text{s}^2 5\text{p}^6 5\text{d}^{10} 6\text{s}^2 6\text{p}^6) 5\text{f}^{n-1} 6\text{d}^1$. Отметим, что это — один из возможных механизмов появления тонкой структуры в спектрах $\text{Np}4\text{d}$ -электронов.

Возникновение сложной тонкой структуры в данной области энергий связи приводит к кажущемуся изменению величины спин-орбитального расщепления при переходе от одних соединений к другим. Ее усредненное значение $\Delta\bar{E}_{\text{си}}(\text{Np}4d)$ составляет 45.0 эВ, что не позволяет на основании спектров Np4d-электронов получить с относительно высокой точностью значения энергий их связи.

в. Спектры $\text{Nr}5p$ -, $\text{Nr}4p_{3/2}$ -электронов

В спектрах РЭС соединений нептуния в области энергий связи $\text{Np}5p$ -электронов наблюдаются линии электронов внутренних уровней атомов лигандов (см. рис. 30).⁵⁶ Структуру спектра $\text{Np}5p_{1/2}$ -электронов не удается наблюдать, так как величина $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Np}5p)$ составляет 77 эВ, энергия связи этих электронов ($E_{\text{b}}(\text{Np}5p_{1/2})$) приблизительно равна 283,0 эВ²⁰ и их спектр накладывается на интенсивные линии $\text{Cl}s$ -электронов групп AsO или молекул остаточных вакуумных паров масла, адсорбированных на поверхности образцов. Однако для некоторых соединений можно наблюдать индивидуальный спектр в области энергий связи $\text{Np}5p_{3/2}$ -электронов (см. рис. 30).⁵⁶

Найденные в работе²⁰ значения энергии связи непутняя $E_b(\text{Np}5p_{3/2}) = 206$ эВ, $E_b(\text{Np}5d_{5/2}) = 101$ эВ приблизительно удовлетворяют условию $E_b(\text{Np}5p_{3/2}) \approx 2 E_b(\text{Np}5d_{5/2})$. Это позволило предположить,⁵⁶ что структура в спектрах $\text{Np}5p_{3/2}$ -электронов в большой степени обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $\text{Np}5p^5 5d^{10}(6s^2 6p^6)5f^n \rightleftharpoons \text{Np}5p^6 5d^8(6s^2 6p^6)5f^{n+1}$. Дополнительное уширение этих линий, видимо, может проис-

ходить и за счет мультиплетного расщепления, поскольку все рассматриваемые соединения нептуния содержат несвязанные $\text{Np}5f$ -электроны. Некоторые из максимумов можно отнести также к «shake up»-сателлитам (см. рис. 30).

На спектры $\text{Np}4\text{p}_{3/2}$ -электронов соединений нептуния, содержащих цезий, накладываются сателлиты структуры $\text{Cs}3\text{p}_{1/2}$ -электронов (см. рис. 30). В спектре $\text{Np}4\text{p}_{3/2}$ -электронов $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в широком энергетическом интервале линии лигандов отсутствуют, тем не менее в указанной области также наблюдается тонкая структура. Найденные в работе ²⁰ энергии связи электронов нептуния $E_b(\text{Np}4\text{p}_{3/2}) = 1087$ эВ, $E_b(\text{Np}4\text{d}_{3/2}) = 773$ эВ, $E_b(\text{Np}5\text{s}) = 338$ эВ приблизительно удовлетворяют соотношению $E_b(\text{Np}4\text{p}_{3/2}) \approx E_b(\text{Np}4\text{d}_{5/2}) + E_b(\text{Np}5\text{s})$. Следовательно, можно предположить, что структура в спектрах $\text{Np}4\text{p}_{3/2}$ -электронов обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $\text{Np}4\text{p}^4\text{d}^{10}4\text{f}^{14}5\text{s}^26\text{p}^65\text{f}^n\text{np}^m \rightleftharpoons \text{Np}4\text{p}^64\text{d}^94\text{f}^{14}5\text{s}^16\text{p}^65\text{f}^n\text{np}^{m+1}$.

г. Структура спектров $\text{Np}6s$ -, $\text{Np}5s$ -электронов

Известно, что Np6s -электроны имеют относительно небольшое сечение фотоионизации²⁰³ и в их спектрах наблюдается довольно сложная тонкая структура. Несмотря на это, методика приготовления образцов и проведения эксперимента, используемая в работах^{55, 56}, позволила получить спектры указанных электронов (см. рис. 31).⁵⁶ Тонкая структура в спектре Np6s -электронов простирается в диапазоне энергий протяженностью ~ 40 эВ. Энергии связи, найденные как средневзвешенные значения для электронов в области наиболее интенсивной полосы, приведены в табл. 10. В спектрах $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$ кроме относительно широких полос при ~ 50 и ~ 75 эВ наблюдается структура, имеющая достаточно высокую интенсивность. Спектры указанных соединений наиболее полно отражают структуру спектров Np6s -электронов во всем рассматриваемом диапазоне энергий (см. рис. 31).

Предполагается, что один из возможных механизмов возникновения структуры в спектрах $\text{Np}6s$ -электронов в

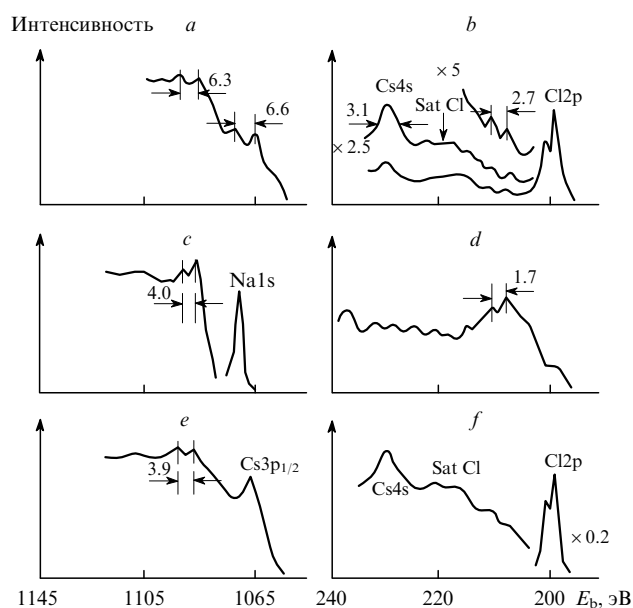


Рис. 30. Спектры РЭС соединений нептуния в области энергий связи $\text{Np}4\text{p}_{3/2}$ - (*a, c, e*) и $\text{Np}5\text{p}$ -электронов (*b, d, f*).⁵⁶
a, b — $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$; *c, d* — $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$; *e, f* — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$.

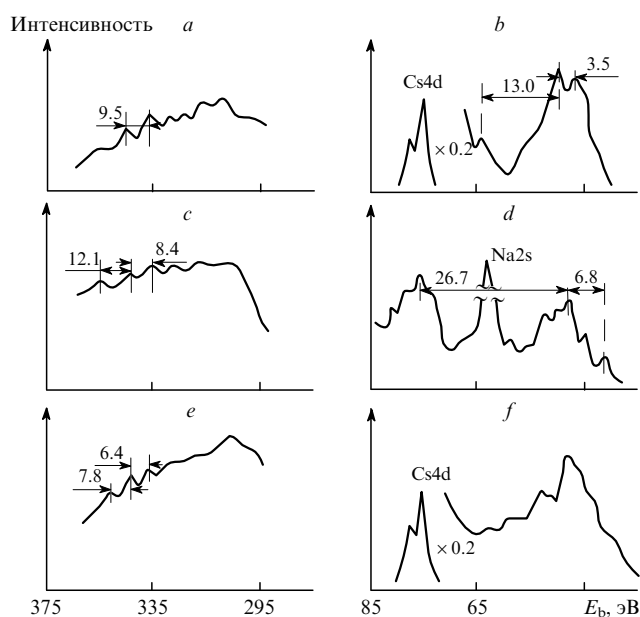


Рис. 31. Спектры РЭС соединений нептуния в области энергий связи $\text{Np}5s$ - (*a, c, e*) и $\text{Np}6s$ -электронов (*b, d, f*).⁵⁶
a, b — $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$; *c, d* — $\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$; *e, f* — $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$.

таким широком энергетическом интервале связан с динамическим эффектом, в результате которого образуются конечные состояния типа: $\text{Np}6s^1 6p^6 5f^m 6d^0 \rightleftharpoons \text{Np}6s^2 6p^4 5f^m 6d^1$. Наличие во всех рассмотренных соединениях нептуния несвязанных $\text{Np}5f$ -электронов может приводить к появлению дополнительной структуры, обусловленной мультиплетным расщеплением. Кроме того, в этих спектрах должны наблюдаться «shake up»-сателлиты.^{55, 56}

Отметим, что без тщательного теоретического анализа структуры спектра в области энергий связи $\text{Np}6s$ -электронов и идентификации ее отдельных линий трудно сделать какое-либо качественное заключение об участии $\text{Np}6s$ -оболочки в образовании ВВМО в соединениях нептуния.

Авторы работ^{55, 56} пытались изучить структуру спектра $\text{Np}5s$ -электронов. В области энергий этих электронов на относительно интенсивном фоне сателлитной широкой полосы, принадлежащей $\text{C}1s$ -электронам группы ОАс и остаточного масла в вакууме, наблюдается структура, отсутствующая в спектре $\text{C}1s$ -электронов графита (см. рис. 31). Во всех рассматриваемых спектрах в этой структуре можно выделить две линии, которые не могут быть результатом мультиплетного расщепления, так как в данном случае разность энергий связи их электронов не должна превосходить 2–3 эВ. В связи с этим предполагается, что структура, проявляющаяся в спектрах $\text{Np}5s$ -электронов, обусловлена динамическим эффектом, который приводит к образованию конечных состояний типа $\text{Np}5s^1 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^m n p^m \rightleftharpoons \text{Np}5s^2 5p^5 5d^{10} 6s^1 6p^6 5f^m n p^{m+1}$.

Таким образом, можно сделать заключение, что характеристики тонкой структуры спектров соединений нептуния предоставляют информацию об их магнитных свойствах и степени окисления нептуния, о степени участия низкоэнергетических заполненных $\text{Np}6p$ - и Lns-AO в образовании внутренних валентных МО, энергетическая структура которых определяется строением ближайшего окружения иона нептуния. Тонкая структура в спектрах внутренних электронов, возникновение которой обусловлено различными механизмами, является характерной для отдельных соединений нептуния и может быть использована при их идентификации.

V. Соединения плутония

Методом РЭС исследованы оксиды плутония на поверхности металлов,^{41, 64, 79, 83–86, 116, 121, 126} $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.^{29, 55}) и монокристалл $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$.^{55, 82} Изучена корреляция параметров тонкой структуры в спектрах соединений плутония в области энергий связи внешних и внутренних электронов со степенью окисления Pu ,^{29, 64, 79, 81–86} строением таких соединений,^{29, 55, 82} характером химической связи в них,^{29, 37, 41, 44, 51–53, 55, 81, 82, 87–91, 115, 116} а также с вторичными электронными процессами, сопровождающими фотоэмиссию электронов.^{29, 55, 79, 82, 121} Проведены оценки релятивистских параметров электронной структуры плутония^{33, 35} и выполнены расчеты электронной структуры кластера PuO_2^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) с $R_{\text{Pu-O}} = 0.171$ нм в нерелятивистском приближении метода $X_\alpha\text{-PW}^{115}$ и кластера $\text{PuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ (группа симметрии D_{4h}) с $R_{\text{Pu-O}} = 0.171$ нм, $R_{\text{Pu-L}} = 0.262$ нм в релятивистском приближении метода $X_\alpha\text{-DW}$.³⁶ На основании структуры спектра РЭС внешних валентных электронов изучен механизм образования PuO_2 на поверхности пленки;⁶⁴ зависимость параметров спектров валентных и внутренних электронов металлического плутония от числа монослоев на подложке проанализирована в работе⁸⁵.

Для монокристалла соединения плутония $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$, содержащего группу PuO_2^{2+} , исследованы спектры РЭС электронов различных оболочек в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 1250 эВ⁸² с целью установления связи характеристик тонкой спектральной структуры со строением ближайшего окру-

жения иона плутония, с его степенью окисления и природой химической связи в соединении. При идентификации спектральных линий использовали спектры металлического плутония,^{83, 116, 127} диоксида плутония,^{41, 79, 84} результаты расчетов отдельных атомов¹⁷⁸ и модельных кластеров,^{36, 115} сечения фотоионизации²⁰³ и спектры РЭС соединений тория, урана, нептуния и CsCl (см.⁵⁵). Применяемая методика приготовления образцов и регистрации спектров впервые позволила получить спектры валентных и остовных электронов объемного образца, представляющего собой монокристалл $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$. Эта двойная соль содержит ион плутония в формальной степени окисления Pu^{6+} с электронной конфигурацией $\{\text{Rn}\}5f^2$, поэтому тонкую структуру спектров валентных и внутренних электронов удобно обсуждать на примере этого соединения.

1. Спектры валентных электронов

Спектр РЭС $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ в области энергий слабосвязанных электронов во многом схож со спектрами изоструктурных соединений урана и нептуния (см. рис. 26, 31).

а. Спектр $\text{Pu}5f$ -электронов

Из сравнения изученных спектров $\text{An}5f$ -электронов соединений урана,⁴⁷ нептуния,⁸⁰ плутония,⁸² оксидов NpO_2 (см.^{41, 79}) и PuO_2 (см.^{41, 79, 84}) следует, что при переходе от урана к плутонию разность средневзвешенных величин энергий связи $\text{An}5f$ -электронов и электронов ВМО заметно уменьшается. Это приводит к существенному перекрыванию соответствующих линий в спектрах соединений плутония (рис. 32), из-за чего повышается ошибка в определении относительной интенсивности линии $\text{Pu}5f$ -электронов.

Из спектров PuO_2 (см.^{41, 79, 84}) и $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (см.⁸²) следует, что при увеличении степени окисления плутония в соединениях интенсивность линии $\text{Pu}5f$ -электронов падает. Магнитные свойства соединений плутония изучены недостаточно, для того чтобы количественно сопоставить их с

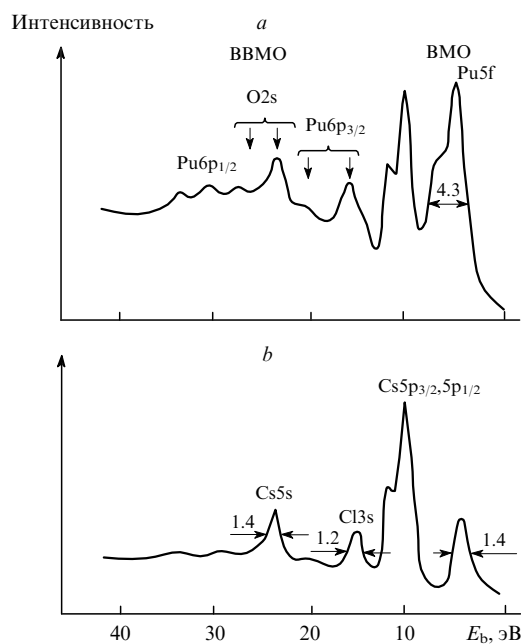


Рис. 32. Низкоэнергетическая область спектра РЭС монокристалла $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (а).⁸² Для сравнения приведен спектр РЭС хлорида цезия (б).

интенсивностью Pu5f-линии в спектрах, тем не менее некоторая качественная корреляция имеется. Так, при переходе от четырехвалентного плутония в диоксиде PuO₂ к шестивалентному плутонию во фториде PuF₆ удельная молярная восприимчивость (χ) снижается от $536 \cdot 10^{-6}$ до $170 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹ (см.²⁵¹). Это согласуется с тем, что уменьшение числа несвязанных Pu5f-электронов в молекуле приводит как к падению интенсивности линии Pu5f-электронов, так и к ослаблению парамагнитной составляющей удельной магнитной восприимчивости соединения. Однако из полученных значений интенсивностей An5f-линий и литературных данных по магнетизму для соединений актинидов следует, что прямо пропорциональной зависимости между магнитным моментом и числом несвязанных An5f-электронов при $n_f > 2$ не наблюдается.^{252–254}

6. Спектры Pu6p- и O2s-электронов

Спектр Cs₂PuO₂Cl₄ в области энергий связи Pu6p_{3/2}-электронов, так же как и спектры соединений Cs₂AnO₂Cl₄ (An = U, Np) в области энергий связи An6p_{3/2}-электронов, состоит из двух линий (см. рис. 26, 32). Линия, соответствующая электронам с меньшими энергиями связи, частично перекрывается с линией Cl3s-электронов. В области энергий O2s- и Pu6p_{1/2}-электронов кроме Cs5s-линии наблюдается сложная тонкая структура, характерная для соединений содержащих актинидов группы AnO₂²⁺.

Из сравнения разностей энергий связи электронов валентных и внутренних уровней ΔE_i (Pu6p_{3/2} – Pu4f_{7/2}) для плутония и его соединений (табл. 14) видно, что внутренние валентные МО эффективно образуются из Pu6p- и O2s-АО не только в случае соединения Cs₂PuO₂Cl₄, содержащего группу PuO₂²⁺, но и в случае оксида PuO₂, имеющего более симметричное строение. Действительно, разность энергий связи Pu4f_{7/2}- и Pu6p_{3/2}-электронов для металлического плутония равна 403.9 эВ. При этом соответствующая величина для PuO₂ больше на 4.3 эВ, а в случае монокристалла Cs₂PuO₂Cl₄ — больше на 8.6 и 4.3 эВ для электронов двух компонент, возникающих в результате образования внутренних валентных МО в этих соединениях (см., например, рис. 4, 23).

Эти данные также позволяют сделать заключение о характере (связывающем, разрыхляющем) некоторых ВВМО. Вклад электронов внутренних валентных МО кластера PuO₂²⁺ в ковалентную составляющую химического связывания, оцененный на основании определения величин орбитальных сил ($f_{\text{Pu-O}}$, а.е.),⁵³ составляет 22% от общего вклада электронов всех МО.¹¹⁵

Таблица 14. Разности энергий связи (ΔE_i) электронов различных оболочек плутония и кислорода.

Соединение, элемент	$E_i = E_k - E_l$, эВ				
	6p _{3/2} – 6p _{1/2}	6p _{3/2} – 4f _{7/2}	5d _{5/2} – 4f _{7/2}	4f _{7/2} – 4d _{5/2}	O2s – O1s
Cs ₂ PuO ₂ Cl ₄ (см. ⁸²)	—	412.5, 408.2	321.1	374.8	506.5, 508.8
PuO ₂ (см. ⁷⁹)	12.2	408.2	321.6	375.2	507.5
Pu _{metal} (см. ⁸³)	12.0	403.9	319.8	377.0	—
Pu _{theor} (см. ¹⁷⁸)	11.9	403.8	319.3	379.8	—

2. Спектры внутренних электронов плутония

В спектрах РЭС Cs₂PuO₂Cl₄ в области энергий связи внутренних электронов всех изученных уровней в интервале от ~40 до ~1250 эВ наблюдается сложная тонкая структура, которая характерна и для других соединений плутония

Таблица 15. Энергии связи электронов (E_b) и сечения фотоионизации (σ) для соединений плутония.

Орбиталь Pu, L (n_l)	E_b , эВ					σ^a
	Cs ₂ PuO ₂ Cl ₄ (см. ⁸²)	PuO ₂ (см. ⁷⁹)	Pu(NO ₃) ₄ · nH ₂ O (см. ²⁹)	Pu _{metal} (см. ⁸³)	Pu _{theor} (см. ¹⁷⁸)	
Pu5f	5.0	—	4.1	—	4.7	0.81
BMO	6.0	—	—	—	—	—
Pu6p _{3/2}	16.2, 20.5	—, 18.4	19.5, 21.3	—, 17.2	—, 22.7	—, 0.38
Pu6p _{1/2}	30.4, 33.3	30.6	31.4, 33.9	29.2, 32.0	34.6	0.13
Pu6s	49.0, 54.5	—	—	45.2, 52.7	55.8	0.17
Pu5d _{5/2}	107.6	105.0	106.0	101.3	107.2	3.76
Pu5d _{3/2}	117.7	—	112.0, 118.3	113.7	123.0	2.56
Pu5p _{3/2}	218.0	216.2	217.4	211.1	224.6	2.38
Pu5p _{1/2}	—	—	—	284.2	289.5	0.68
Pu5s	359.2	—	—	353.1, 365.1	359.7	0.76
Pu4f _{7/2}	428.7	426.6	427.1	422.1	426.5	31.03
Pu4f _{5/2}	441.2	439.8	439.3	435.1	440.3	24.36
Pu4d _{5/2}	803.5	801.8	803.9	798.1	806.3	17.81
Pu4d _{3/2}	851.7	849.8	852.2	844.8	854.4	11.60
Pu4p _{3/2}	1128.9	—	—	1122.6	1131.8	7.95
O2s	24.0, 26.3	22.8	25.8, 27.1	—	—	0.14
O1s	532.8	530.3	533.0	—	—	2.93
Cs5p _{3/2}	10.4 (10.1) ^b	—	—	—	—	0.33
Cs5s	23.7 (23.4) ^b	—	—	—	—	0.18
Cl3s	16.1 (15.0) ^b	—	—	—	—	0.19

^a Получены при 1487 эВ и даны в единицах 13.6 б на оболочку атома.²⁰³

^b В скобках приведены энергии связи электронов для CsCl.

(рис. 33–37). Энергии связи, приведенные в табл. 15, в случаях, когда вместо ожидаемых одиночных линий наблюдается сложная тонкая структура, даны как средневзвешенные значения энергий электронов, соответствующих наиболее интенсивным линиям.

При переходе от металлического плутония к PuO₂ и Cs₂PuO₂Cl₄ энергии связи внутренних электронов систематически увеличиваются (см. табл. 15). Видно, что значения энергий связи основных электронов коррелируют со степенью окисления плутония в соединении.

а. Спектр Pu4f-электронов

Спектр Pu4f-электронов состоит из спин-дублета основных высокоинтенсивных относительно узких линий, со стороны больших энергий связи от которых наблюдаются спутники (см. рис. 33).

Из сравнения линий Pu4f-электронов в спектрах Cs₂PuO₂Cl₄,⁸² содержащего Pu⁶⁺, и диоксида PuO₂,⁷⁹ включающего Pu⁴⁺, следует, что расстояние в энергетической шкале от спутников до основных линий дублета (ΔE_{Sat}) в этих спектрах, так же как для соединений урана и нептуния, может служить характеристикой степени окисления плутония в соединениях. Так, в спектрах Cs₂AnO₂Cl₄ для An = Pu⁶⁺, Np⁶⁺ и U⁶⁺ значения ΔE_{Sat} равны 3.4, 3.5, 3.8 эВ, а интенсивности I_{Sat} — 20, 20 и 20% соответственно. В спектрах AnO₂ для An = Pu⁴⁺, Np⁴⁺ и U⁴⁺ величины ΔE_{Sat} составляют ~7, ~7 и 6.9 эВ, а I_{Sat} — ~20, ~17 и 25% соответственно. Значения спин-орбитального расщепления

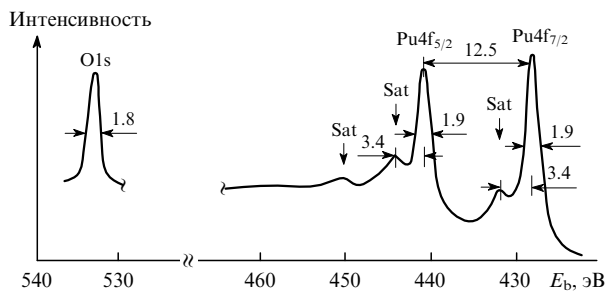


Рис. 33. Спектры РЭС монокристалла $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$, содержащего группу PuO_2^{2+} , в области энергий связи Pu4f- и O1s-электронов.⁸²

$\Delta E_{\text{sl}}(\text{Pu}4f)$, найденные различными авторами, равны 13.0, 12.7 и 12.5 эВ для металлического плутония,⁸³ оксида PuO_2 (см.⁷⁹) и $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (см.⁸²) соответственно. Наблюдаемые различия в значениях $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Pu}4f)$ связаны с погрешностью определения (см. табл. 15).

б. Спектры Pu5d-, Pu4d-электронов

В области энергий связи Pu5d-электронов (см. рис. 34) со стороны меньших энергий связи от основной линии Pu5d_{5/2}-электронов наблюдается интенсивная полоса при $E_b \approx 100$ эВ, обусловленная спутником линии Cs4d-электронов. Интенсивность Pu5d_{3/2}-компоненты сильно подавлена, и она уширена по сравнению с основной Pu5d_{5/2}-линией.

Несмотря на сложную структуру спектра, линия Pu5d_{5/2}-электронов может использоваться для определения степени окисления плутония в соединениях. Так, при переходе от металлического плутония к иону Pu^{6+} энергия связи этих электронов уменьшается на величину $\Delta E_b(\text{Pu}5d_{5/2}) = 6.3$ эВ (см. табл. 15). При изменении состояния плутония от Pu^{4+} до

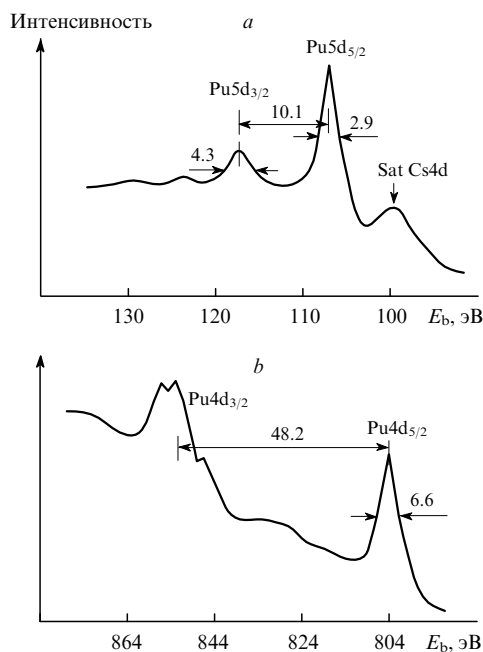


Рис. 34. Спектры РЭС соединения $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ в области энергий связи Pu5d- (a) и Pu4d-электронов (b).⁸²

Показан спутник, возникающий со стороны больших энергий связи от основной линии Cs4d-электронов.

Pu^{6+} аналогичная разность энергий составляет 2.6 эВ. Для индивидуальных веществ эти разности могут быть легко измерены экспериментально. Характеристикой степени окисления плутония в соединении может служить и тонкая структура спектра Pu5d-электронов. Однако точное значение энергии спин-орбитального расщепления линии Pu5d-электронов ($\Delta E_{\text{sl}}(\text{Pu}5d) = 11$ эВ)²⁰ определить нелегко из-за сложной формы этой линии (см. табл. 15).

Линия Pu4d_{5/2}-электронов $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (см. рис. 34) является относительно широкой ($\Gamma = 6.6$ эВ) и симметричной. В области энергии связи Pu4d_{3/2}-электронов наблюдается тонкая структура. При этих энергиях возникает структурированная полоса, возможно, связанная с электронами оже-перехода. На фоне этой структуры наблюдается максимум, который можно отнести к линии Pu4d_{3/2}-электронов. Спин-орбитальное расщепление $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Pu}4d)$, найденное из такого спектра, составляет 48.2 эВ. Это значение совпадает с величиной $\Delta E'_{\text{sl}}(\text{Pu}4d) = 48.2$ эВ, полученной из спектров PuO_2 ,⁷⁹ но отличается на 1.5 эВ от значения $\Delta E''_{\text{sl}}(\text{Pu}4d) = 46.7$ эВ, найденного из спектра металлического плутония в области энергий связи Pu4d-электронов.⁸³

в. Спектры Pu5p_{3/2}-, Pu4p_{3/2}-электронов

В спектре $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ в области энергий связи Pu5p-электронов возникает несколько довольно интенсивных линий, относящихся к лигандам и атомам углерода остаточных молекул органических веществ, адсорбированных на поверхности в вакууме (см. рис. 35). Так, на линию Pu5p_{1/2}-электронов накладывается спектр Cl1s-электронов, что не позволяет сделать заключение о ее структуре.

В работе⁵⁵ проведен анализ спектров различных лигандов. В частности, тщательно изучен спектр CsCl (см. табл. 12, рис. 36). Это позволило из сравнения спектров $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ и CsCl в области энергий связи Cl2p-, Cs4s-электронов выделить структуру, принадлежащую Pu5p_{3/2}-электронам (см. рис. 35).

На основании сопоставления структуры спектров Pu5p_{3/2}-электронов изученных соединений со спектрами An5p-элект-

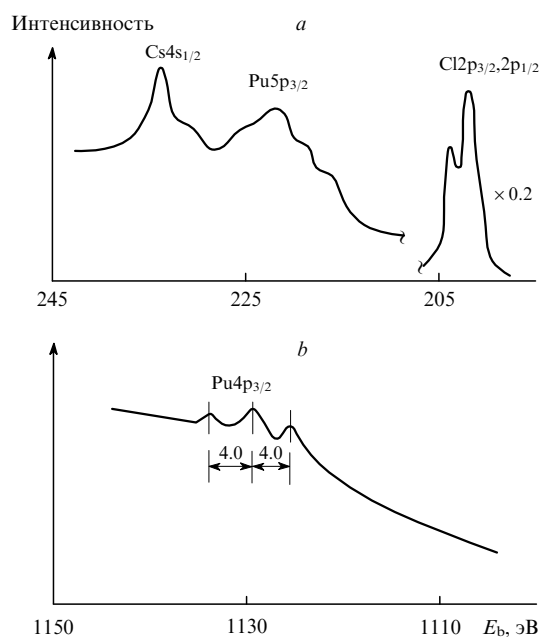


Рис. 35. Спектры РЭС соединения $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ в области энергий связи Pu5p_{3/2}- (a) и Pu4p_{3/2}-электронов (b).⁵⁵

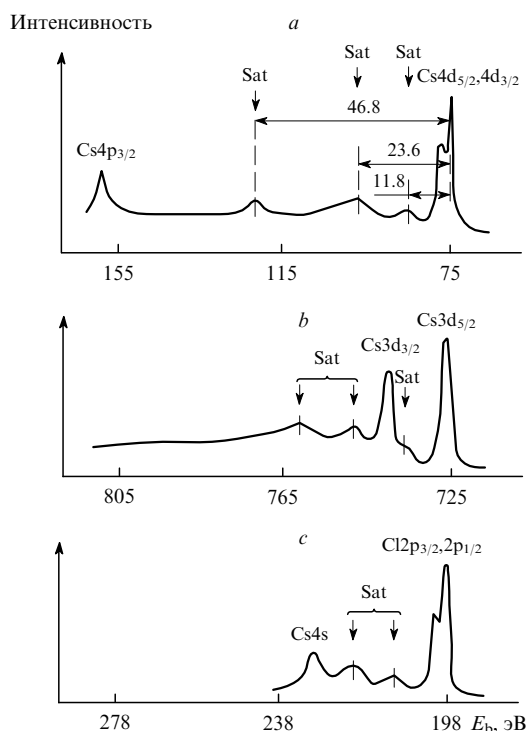


Рис. 36. Спектры РЭС хлорида цезия в области энергий связи остоновых электронов.⁵⁵
 а — $Cs4p_{3/2}$, $Cs4d$ -электроны; б — $Cs3d$ -электроны, в — $Cs4s$ -электроны.

ронов других актинидов можно предположить, что она обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $Pu5p^55d^{10}(6s^26p^6)5f^n \rightleftharpoons Pu5p^65d^8(6s^26p^6)5f^{n+1}$. Действительно, этому предположению не противоречит соотношение между энергиями связи $Pu5p$ - и $Pu5d$ -электронов. Так, для $Cs_2PuO_2Cl_4$ $E_b(Pu5p_{3/2}) = 218$ эВ, $E_b(Pu5d_{5/2}) = 107.6$ эВ (см. табл. 15), что приблизительно удовлетворяет условию $E_b(Pu5p_{3/2}) \approx 2 E_b(Pu5d_{5/2})$.

Структура, наблюдаемая в спектре $Pu4p_{3/2}$ -электронов, во многом напоминает таковую в спектре $Pu5p_{3/2}$ -электронов. Величины энергий связи $E_b(Pu4p_{3/2}) = 1128.9$ эВ, $E_b(Pu4d_{3/2}) = 851.7$ эВ, $E_b(Pu5s) = 359.2$ эВ приблизительно удовлетворяют условию $E_b(Pu4p) \approx E_b(Pu4d) + E_b(Pu5s)$. Это дает основание предположить, что, как и для соединений тория, урана и нептуния, структура спектра $Cs_2PuO_2Cl_4$ в области энергий связи $Pu4p_{3/2}$ -электронов может быть в большей степени обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию конечных состояний типа $Pu4p^54d^{10}(4f^{14})5s^2(5p^65d^{10}6s^26p^6)5f^n \rightleftharpoons Pu4p^64d^9(4f^{14})5s^1(5p^65d^{10}6s^26p^6)5f^{n+1}$.

г. Спектры $Pu6s$ -, $Pu5s$ -электронов

Вместо ожидаемой одиночной линии $Pu6s$ -электронов в спектре наблюдается сложная тонкая структура в интервале энергий связи протяженностью ~ 30 эВ.⁵⁵ Можно отметить несколько усредненных максимумов при 49.0, 54.5, 59.5 и 67.3 эВ. Средневзвешенное значение энергии связи этих электронов $E_b(Pu6s)$ составляет 51.2 эВ (см. рис. 37).

Можно предположить, что в основном структура спектра $Pu6s$ -электронов обусловлена динамическим эффектом и

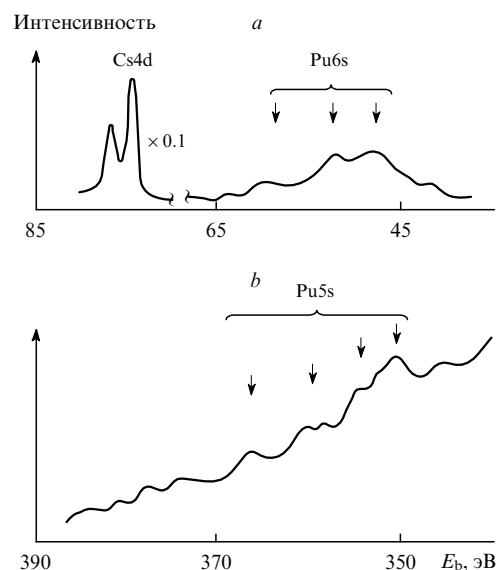


Рис. 37. Спектры РЭС соединения $Cs_2PuO_2Cl_4$ в области энергий связи $Pu6s$ - (а) и $Pu5s$ -электронов (б).⁵⁵

возникновением конечных состояний типа $Pu6s^16p^65f^n6d^m \rightleftharpoons 6s^26p^45f^n6d^{m+1}$. Действительно, для величин $E_b(Pu6s) = 51.2$ эВ, $E_b(Pu6p_{3/2}) = 20.5$ эВ и $E_b(Pu6p_{1/2}) = 30.4$ эВ удовлетворительно выполняется условие $E_b(Pu6s) \approx 2 E_b(Pu6p)$, что не противоречит предположению о наличии динамического эффекта. Из характеристик структуры рассмотренного спектра трудно сделать заключение о возможном участии $Pu6s$ -оболочки в образовании внутренних и внешних валентных МО.

В спектре $Pu5s$ -электронов должна наблюдаться тонкая структура в области спада интенсивности полос сателлитов от линии $C1s$, относящейся к атомам углерода адсорбированного масла (см. рис. 37). Действительно, в этой области спектра $Cs_2PuO_2Cl_4$ имеются ряд максимумов при 351.2, 354.9, 358.2 и 365.8 эВ (см. рис. 37), для которых средневзвешенное значение энергии связи электронов $E_b(Pu5s) = 359.2$ эВ (см. табл. 15).

В спектре РЭС металлического Pu в области энергий связи $Pu5s$ -электронов в интервале ~ 35 эВ наблюдаются две линии шириной $\Gamma \approx 10$ эВ, имеющие тонкую структуру.⁸³ С учетом этого можно предположить, что структура при 351.2 и 354.9 эВ ($\Delta E_b = 3.7$ эВ) (см. рис. 37) частично обусловлена мультиплетным расщеплением. Очевидно, что сильное уширение (до ~ 35 эВ) диапазона проявления спектральной структуры в области энергий связи $Pu5s$ -электронов $Cs_2PuO_2Cl_4$ не может быть объяснено только мультиплетным расщеплением.

Для $Cs_2PuO_2Cl_4$ значения энергий связи $E_b(Pu5s) = 359.2$ эВ, $E_b(Pu5p_{3/2}) = 218.0$ эВ и $E_b(Pu5d_{5/2}) = 107.6$ эВ удовлетворяют условию $E_b(Pu5s) \approx E_b(Pu5p) + E_b(Pu5d)$. На основании этого можно предположить, что наблюдаемая в спектре $Pu5s$ -электронов структура связана также с динамическим эффектом и образованием конечных состояний типа $Pu5s^15p^65d^{10}(6s^26p^6)5f^n \rightleftharpoons Pu5s^25p^55d^9(6s^26p^6)5f^{n+1}$. К этим же выводам пришли авторы работы⁸³ при анализе структуры спектра РЭС металлического плутония.

Отметим, что, как и для соединений других актинидов, рассмотренную структуру спектра РЭС можно использовать при идентификации отдельных соединений плутония.

VI. Общие закономерности формирования тонкой структуры в спектрах РЭС соединений актинидов

В тонкой структуре спектров РЭС соединений легких актинидов есть много общего. Это связано с тем, что актиниды, как уже отмечалось, образуют ряд переходных элементов, в которых при увеличении атомного номера $An5f$ -оболочка постепенно заполняется электронами. Как уже говорилось, тонкая сложная структура в той или иной степени проявляется в спектрах электронов всех оболочек в используемом диапазоне энергий связи 0–1250 эВ. Установлено, что, с одной стороны, причины возникновения тонкой структуры в спектрах электронов различных оболочек соединений актинидов в основном одинаковы, а с другой — различные параметры этой структуры для отдельных соединений являются характеристичными. Таким образом, по структуре спектров РЭС в области энергий связи электронов внешних и внутренних оболочек можно судить о физико-химических свойствах соединений актинидов. Характерной особенностью валентных $An6p_{3/2}$ - и $An5f$ -электронов актинидов является относительно слабая зависимость их энергий связи (E_b) от атомного номера (Z) по сравнению с аналогичными зависимостями для внутренних электронов (рис. 38). Так, в ряду диоксидов актинидов при увеличении атомного номера в диапазоне $90 \leq Z \leq 98$ энергия связи валентных $An5f$ -электронов возрастает на 3.1 эВ, $An6p_{3/2}$ -электронов — на 2.7 эВ, а внутренних $An5d_{5/2}$ -электронов — на 38.0 эВ. Значительное увеличение при этом энергии связи $An6p_{1/2}$ -электронов обусловлено возрастанием спин-орбитального расщепления $\Delta E_{so}(An6p)$. В действительности, как уже отмечалось, наблюдаемые в спектрах диоксидов актинидов максимумы в области энергий связи $An6p_{3/2}$ -, $An6p_{1/2}$ -электронов отражают не атомные уровни, а внутренние валентные молекулярные орбитали. В результате $An6p$ -электроны делокализованы и экранированы от заряда остова, и их энергия мало зависит от атомного номера Z ; при этом энергии связи $An5d$ -, $An4f$ - и $An4d$ -электронов внутренних уровней актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf), например в оксидах,⁷⁹ как и следовало ожидать, значительно возрастают с увеличением атомного номера (табл. 16).

1. Спектры $An5f$ -электронов

Не участвующие в химической связи $An5f$ -электроны во многом определяют магнитные свойства соединений актинидов.^{143, 255–257} В спектрах РЭС соединений, содержащих такие $An5f$ -электроны, наблюдается относительно

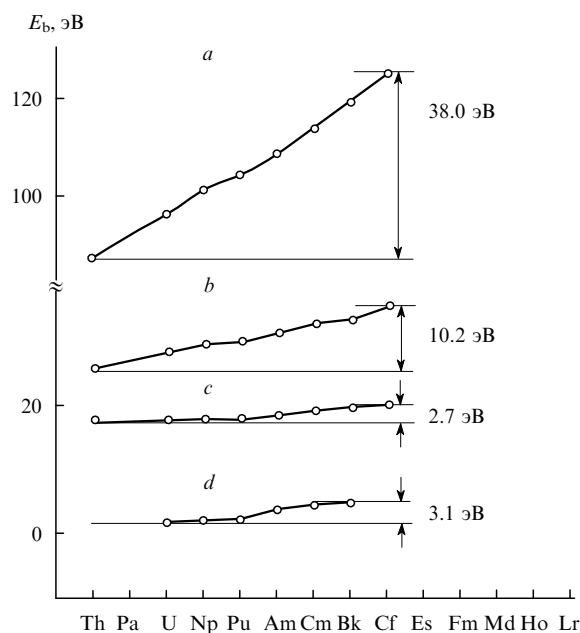


Рис. 38. Изменение энергии связи (E_b) валентных и внутренних электронов диоксидов актинидов в ряду Th–Lr.⁷⁹

a — $An5d_{5/2}$ -электроны; b — $An6p_{1/2}$ -электроны; c — $An6p_{3/2}$ -электроны; d — $An5f$ -электроны.

узкая линия вблизи нуля энергии связи электронов (рис. 39). Сделанное на основании экспериментальных данных^{38–40, 67, 68, 87, 127, 197, 252, 253} предположение, что эта линия обусловлена свободными $An5f$ -электронами, согласуется с результатами теоретических расчетов.^{93, 129, 137, 180} В частности, наблюдаемая для соединений урана и нептуния корреляция между величинами энергий связи внутренних $An4f$ -электронов и интенсивностями линий, соответствующих $An5f$ -электронам, подтверждает предположение об отнесении линий вблизи нуля энергии связи в спектрах РЭС к $An5f$ -электронам.^{81, 88} Действительно, при уменьшении интенсивности линии $An5f$ -электронов, не участвующих в химической связи, то есть при понижении плотности $An5f$ -электронов на ионах актинидов, степень окисления актинида повышается и, как следствие, возрастает энергия связи внутренних электронов (рис. 40).

Из рассмотренных результатов следует, что не участвующие в химической связи $An5f$ -электроны в значительной

Таблица 16. Энергии связи (E_b) внутренних электронов в оксидах актинидов.⁷⁹

Оксид	E_b , эВ										
	$6p_{3/2}$	$6p_{1/2}$	$5d_{5/2}$	$5p_{3/2}$ (см. ^a)	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$4d_{5/2}$	$4d_{3/2}$	O2s	O1s	Cl1s
ThO ₂	17.2	25.2	87.0	178.9	334.6	343.9	675.7	713.0	22.9	530.5	285.4
UO ₂	17.2	28.1	96.0	197.2	379.6	390.5	737.7	780.1	22.5	529.7	284.6
NpO ₂	17.5	29.3	100.9	206.3	402.5	414.3	771.2	816.1	23.8	529.7	284.5
PuO ₂	18.4	30.6	105.0	216.2	426.6	439.3	801.8	849.8	22.8	530.3	285.3
AmO ₂	18.1	31.1	108.4	—	448.2	462.5	832.0	883.1	23.1	529.0	284.4
CmO ₂	18.4	32.1	113.2	231.7	472.7	487.4	865.2	918.7	22.7	530.1	284.0
BkO ₂	18.3	34.0	120.1	245.8	498.5	514.4	901.4	957.7	23.4	529.5	285.3
Cf ₂ O ₃	19.4	34.9	124.5 ^b	—	523.3	541.1	933.1	993.7	24.7	530.3	283.9
AnO _x									23.2 ^c	529.9 ^c	284.7 ^c

^a Высокоэнергетическая компонента дублета. ^b Наибольший пик. ^c Средние значения.

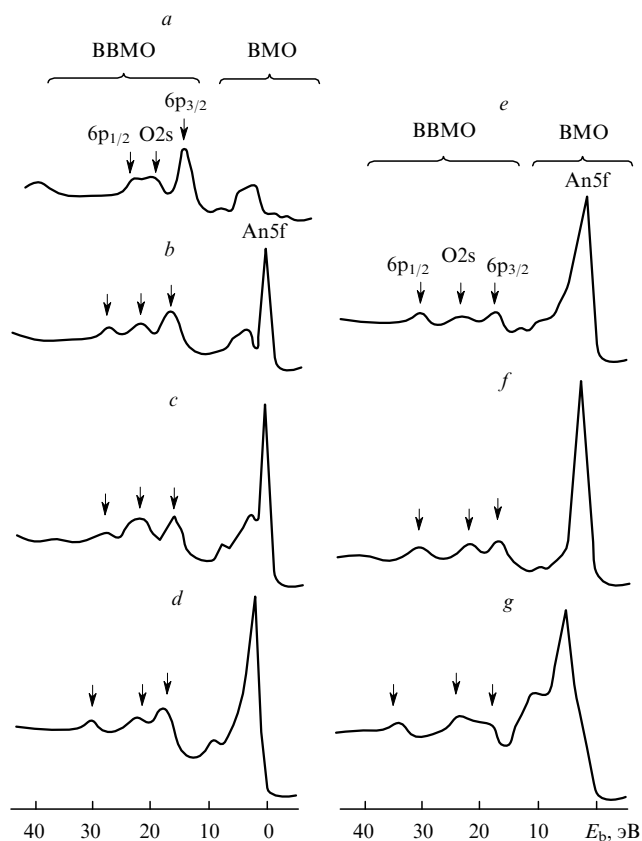


Рис. 39. Спектры РЭС диоксидов актинидов (AnO_2) в области низкоэнергетических электронов.⁷⁹
 а — ThO_2 , б — UO_2 , в — NpO_2 , д — PuO_2 , е — AmO_2 , ф — CmO_2 , г — BkO_2 .

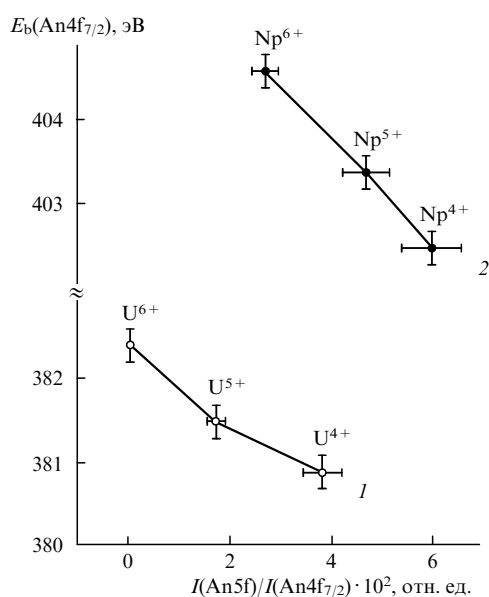


Рис. 40. Корреляция энергии связи $\text{An}4f_{7/2}$ -электронов ($E_b(\text{An}4f_{7/2})$) с относительной интенсивностью линий $\text{An}5f$ -электронов ($I(\text{An}5f)/I(\text{An}4f_{7/2})$) в спектрах РЭС соединений урана (1) и нептуния (2).^{81, 88}
 Точки — экспериментальные данные.

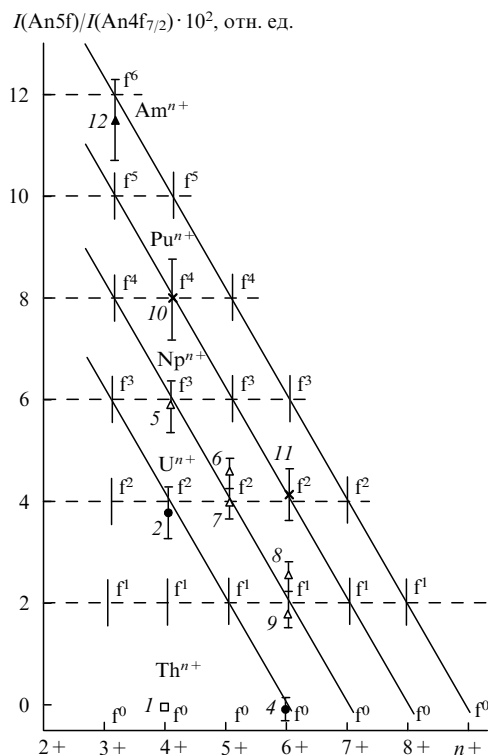


Рис. 41. Зависимость относительной интенсивности линий $\text{An}5f$ -электронов ($I(\text{An}5f)/I(\text{An}4f_{7/2})$) в спектрах РЭС актинидов ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) от их степени окисления ($n+$) в кислородсодержащих соединениях тория (квадрат), урана (темные кружки), нептуния (светлые треугольники), плутония (крестики), амерция (темный треугольник).^{90, 253}
 Точки — экспериментальные данные; их номера соответствуют номерам соединений в табл. 17.

степени локализованы на ионах актинидов в соединениях и соответствующие орбитали имеют квазиатомный характер (см. рис. 39).

Из рис. 41 видно, что угол наклона прямых, которые отражают зависимость относительной интенсивности линий, принадлежащих $\text{An}5f$ -электронам, от степени окисления актинидов (табл. 17), в пределах ошибки измерения имеет одну и ту же величину.⁵⁵ Это позволило авторам работ^{81, 88–90} найти общее математическое выражение для зависимости рассматриваемой относительной интенсивности $I_{\text{sf}}^{\text{exp}}$ от числа n_{sf} свободных $\text{An}5f$ -электронов (рис. 42).

Как видно из рис. 41 и 42, интенсивность линий $\text{An}5f$ -электронов в спектрах РЭС изученных соединений актинидов в диапазоне $0 \leq n_{\text{f}} \leq 7$ пропорциональна числу электронов, не участвующих в химической связи. В рамках использованных приближений можно считать, что степень окисления актинидов в этих соединениях изменяется дискретно и ионы An^{n+} в них имеют электронную конфигурацию $\{\text{Rn}\}5f^n$.

Относительная интенсивность линии $\text{An}5f$ -электронов измерена как отношение площади, ограниченной линией $\text{An}5f$ -электронов, к площади, ограниченной линией $\text{An}4f_{7/2}$ -электронов $I_{\text{sf}}^{\text{exp}} = I(\text{An}5f)/I(\text{An}4f_{7/2})$. При этом линии спутников, обусловленных «shake up»-процессом, который сопровождается фотоэмиссией $\text{An}4f$ -электронов, не учитывались.^{81, 88–90} Площадь, ограничиваемая линией таких спутников, может достигать 20% от площади, ограниченной основными линиями.⁹⁰ Полоса ВМО, например, в спектрах оксидов актинидов, в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 15 эВ в большой степени образована $\text{An}5f$ -, $\text{An}6d$ -, $\text{An}7s$ -электро-

Таблица 17. Разности энергий связи электронов An5f-уровней и ВМО (ΔE_f), относительные интенсивности (I_{5f}^{exp}) линий An5f-электронов, не участвующих в химической связи, для ионов актинидов в различной степени окисления (An^{n+}).⁸¹

Соединение	ΔE_f , эВ	$I_{5f}^{\text{exp}} \cdot 10^2$, пр. ед.			n_{5f} (см.б)
		An^{4+}	An^{5+}	An^{6+}	
ThO_2 (1)	—	0			0
UO_2 (2)	4.2	3.8			2
UO_2 (3) ^c	—	3.8			2
$\gamma\text{-UO}_3$ (4)	—			0	0
NpO_2 (5) ^c	2.0	5.9			3
$\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (6)	2.4		4.6		2
$\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	2.5		4.0		2
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (8)	2.0			2.6	1
$\text{NaNpO}_2(\text{OAc})_3$ (9)	2.5			1.8	1
PuO_2 (10) ^c	1.0	8.0			4
$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (11)	1.0			4.2	2
$\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (12) ^d	—				6
AmO_2 (13) ^c	0.5	11.6			5
CmO_2 (14) ^c	—	12.2			6
BkO_2 (15) ^c	—	13.9			7
$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (16)	—	8.3			4

^a Разности энергий связи, найденные по максимумам линий электронов An5f-уровней и ВМО (энергетическая щель). ^b Число слабосвязанных An5f-электронов. ^c Значения I_{5f}^{exp} получены на основании перенормировки данных работ^{41, 79} с учетом величины I_{5f}^{exp} для UO_2 и приведены в единицах, используемых в работе⁸¹. ^d Для An^{3+} величина I_{5f}^{exp} составляет $11.5 \cdot 10^{-2}$ пр. ед.

нами актинидов и O2p-электронами кислорода. Для энергии рентгеновского возбуждающего излучения, обычно используемого в рентгеноэлектронной спектроскопии (1486.6 эВ), сечения фотоионизации (σ) для электронов O2s- и O2p_{3/2}-оболочек равны 0.00191 и 0.000263 Мб соответственно,²⁵⁸ что существенно меньше величины $\sigma \approx 0.02$ Мб для An5f-электронов. Кроме того, сечения фотоионизации для An5f-электронов всех актинидов намного превосходят соответствующие значения σ для An6d_{3/2}- (~ 0.0020 Мб) и An7s-электронов (~ 0.00018 Мб),²⁵⁸ поэтому интенсивность рент-

геноэлектронного спектра в низкоэнергетической области в большой степени определяется именно An5f-электронами.

Полученные в работах^{81, 88–90} экспериментальные данные для зависимости относительной интенсивности линий An5f-электронов от числа слабосвязанных электронов (см. табл. 17, рис. 42) удовлетворительно описываются предложенным ранее уравнением:⁹⁰

$$I_{5f}^{\text{exp}} = 0.0217 n_{5f}. \quad (15)$$

Уравнение (15) получено в предположении, что степень окисления актинидов в соединениях имеет целочисленные значения и сечение фотоионизации мало зависит от атомного номера (Z) актинида. Такое приближение наиболее справедливо для легких актинидов, поскольку разница между величинами E_b слабосвязанных An5f-электронов и электронов ВМО, определенная из спектров РЭС, для таких актинидов наибольшая (см. табл. 17). Физически это означает, что An5f-электрон при участии в химическом связывании из локализованного состояния, соответствующего относительно узкой линии вблизи низких энергий связи, переходит в делокализованное состояние, соответствующее полосе электронов ВМО. Несмотря на приближенность такого подхода, рассматриваемая экспериментальная зависимость (см. рис. 42) может быть с успехом использована для определения степени окисления актинидов в различных соединениях.⁹⁰ Например, для AmO_2 (см. табл. 17, рис. 42) на основании указанной зависимости можно предположить, что на поверхности образца образуется или оксид Am_2O_3 , или другое соединение Am^{3+} .

В рамках приближения МО ЛКАО при образовании молекулярных орбиталей в соединениях актинидов An5f-электроны могут непосредственно участвовать в химическом связывании, сохраняя свой характер ($l = 3$, где l — орбитальное квантовое число),¹³⁷ или предварительно возбуждаться, например на An6d-уровни, и участвовать в формировании химической связи, сохраняя вновь приобретенный характер ($l = 2$). Теоретическая оценка относительной интенсивности рентгеноэлектронных линий электронов ВМО ($I_{\text{ВМО}}^{\text{theor}}$) для оксидов актинидов,⁸¹ равная отношению интенсивности линий электронов ВМО (включая An5f-электроны) и ВВМО (включая An6p-, O2s-орбитали), была проведена с учетом соответствующих величин сечений фотоионизации²⁵⁸ по уравнению

$$I_{\text{ВМО}}^{\text{theor}} = \frac{n_{5f}\sigma_{5f} + n_{6d}\sigma_{6d} + n_{7s}\sigma_{7s} + \nu n_{\text{O}2p}\sigma_{\text{O}2p}}{n_{6p}\sigma_{6p} + \nu n_{\text{O}2s}\sigma_{\text{O}2s}}, \quad (16)$$

где n_{nl} и σ_{nl} — число электронов и соответствующие сечения фотоионизации, а ν — число атомов кислорода ($\nu = 2$ для AnO_2 и 3 для AnO_3). Поскольку все рассматриваемые линии располагаются в энергетическом диапазоне ~ 35 эВ, дополнительные поправки, обусловленные различием в энергиях связи электронов разных уровней, в уравнение (16) не вводились.

Полученные в таком приближении значения $I_{\text{ВМО}}^{\text{theor}}$ можно сопоставить с соответствующими экспериментальными данными для оксидов актинидов (табл. 18). Экспериментальные величины $I_{\text{ВМО}}^{\text{exp}}$ приведены в табл. 18 для электронных конфигураций, которые имеют ионы актинидов в случаях, когда при образовании химической связи участвующие в ней An5f-электроны теряют свой f-характер. Несмотря на то что ошибка измерения величин $I_{\text{ВМО}}^{\text{exp}}$ может достигать 20%, а An5f- и другие валентные электроны при химическом связывании делокализуются и сечения их фотоионизации должны уменьшаться, авторы работ^{81, 87, 88} сделали ряд качественных заключений. Действительно, тот факт, что значения $I_{\text{ВМО}}^{\text{exp}}$ (0.35 для ThO_2 , 0.72 для $\gamma\text{-UO}_3$) существенно больше величин $I_{\text{ВМО}}^{\text{theor}}$ (0.20 и 0.30 соответственно), может быть связан с

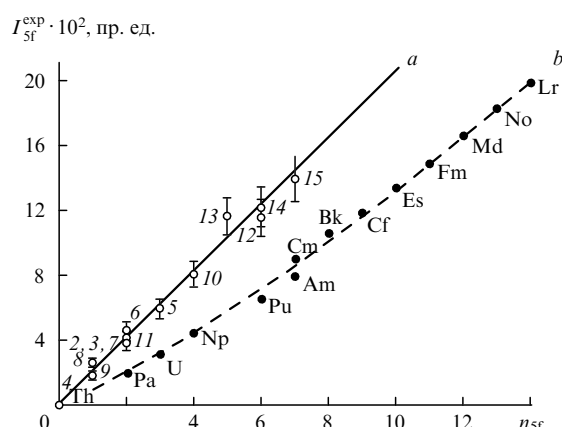


Рис. 42. Зависимости относительной интенсивности линий An5f-электронов ($I_{5f}^{\text{exp}} = I(\text{An}5f)/I(\text{An}4f_{7/2})$) в спектрах РЭС актинидов и их соединений от числа 5f-электронов (n_{5f}).⁸⁸ *a* — экспериментальные значения для соединений актинидов (цифры соответствуют номерам соединений в табл. 17); *b* — рассчитанные величины для атомов актинидов.

Таблица 18. Теоретические ($I_{\text{ВМО}}^{\text{теор}}$, отн. ед.) и экспериментальные ($I_{\text{ВМО}}^{\text{эксп}}$, отн. ед.) величины относительной интенсивности линий электронов ВМО в спектрах РЭС при различном заполнении оболочек (n_{5f}).⁸¹

Оксид	n_{5f}	n_{6d}	n_{7s}	$I_{\text{ВМО}}^{\text{теор}}$	$I_{\text{ВМО}}^{\text{эксп}}$
ThO ₂	0	2	2	0.20	0.35
UO ₂	3	1	2	1.15	—
	2	2	2	0.87	1.03
γ-UO ₃	3	1	2	1.01	—
	2	2	2	0.77	—
	1	3	2	0.52	—
	0	4	2	0.30	0.72
NpO ₂	4	1	2	1.63	—
	3	2	2	1.30	1.38
	2	3	2	0.99	—
PuO ₂	6	0	2	2.39	—
	5	1	2	2.06	—
	4	2	2	1.73	1.73
AmO ₂	7	0	2	3.05	—
	6	1	2	2.71	—
	5	2	2	2.33	2.34
CmO ₂	7	1	2	3.41	—
	6	2	2	3.03	2.45
BkO ₂	9	0	2	4.57	—
	8	1	2	4.14	—
	7	2	2	3.72	2.75

участием электронов атомных An5f-орбиталей в образовании ВМО. В результате в оксидах ThO₂ и γ-UO₃ в валентной зоне присутствуют An5f-состояния, заполненные электронами, которых нет, например, в атоме тория. Этот хотя и качественный, но очень важный экспериментальный результат согласуется с данными расчета электронной структуры указанных оксидов.¹³⁷ Из рассмотренного выше следует, что при образовании химической связи в оксидах актинидов An5f-электроны могут только частично терять f-характер.

Для того чтобы оценить, реально ли предположение о локализации слабосвязанных An5f-электронов в соединениях актинидов, сделанное на основании экспериментальных данных, в работах^{35, 81, 87, 88} экспериментальные интенсивности линий An5f-электронов были сопоставлены с соответствующими теоретическими значениями, полученными из сечений фотоионизации этих электронов с учетом влияния спектроскопического и других факторов на интенсивность An5f-линий (см. рис. 42). При этом рассматривался вопрос, почему экспериментальная зависимость (см. рис. 42, уравнение (15)) имеет приближенный линейный характер.

Зависимости сечения фотоионизации $\sigma(\text{An}4f_{7/2})$ и $\sigma(\text{An}5f)$ от числа An5f-электронов n_{5f} (см.^{53, 81}) приведены на рис. 43. Видно, что эти зависимости не имеют линейного характера, однако зависимость отношения $\sigma(\text{An}5f)/\sigma(\text{An}4f_{7/2})$ от n_{5f} описывается более пологой кривой и в определенном приближении может рассматриваться как линейная. Это качественно объясняет ход соответствующей экспериментальной зависимости (см. рис. 42). Однако рассчитанные величины $\sigma(\text{An}5f)/\sigma(\text{An}4f_{7/2})$ значительно меньше экспериментальных значений, полученных из интенсивностей спектральных линий.

Теоретические значения относительной интенсивности $I_{5f}^{\text{теор}}$, рассчитанные с использованием полных сечений фотоионизации, спектроскопических и других факторов^{81, 88} для основных конфигураций атомов актинидов, сопоставлены на рис. 42 с соответствующими экспериментальными данными. Такое сравнение имеет качественный характер, поскольку при построении теоретической зависимости участие атомов актинидов в химической связи не учитывалось. Несмотря на

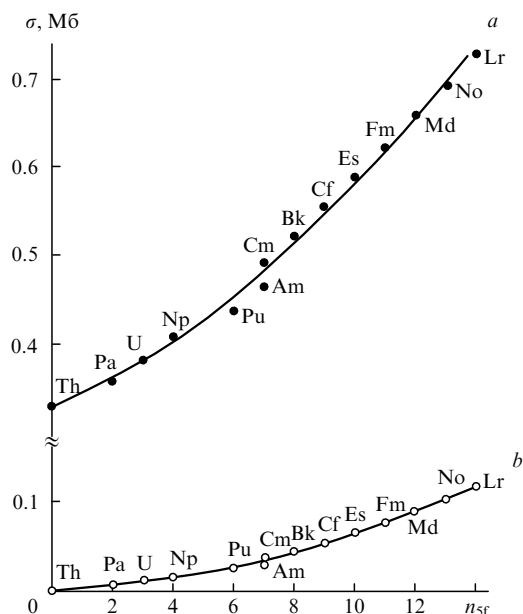


Рис. 43. Зависимости сечений фотоионизации (σ) для An4f_{7/2}- (a) и An5f-оболочек (b) атомов актинидов от числа An5f-электронов (n_{5f}). Расчеты выполнены в приближении Дирака–Фока с точным вычислением обменного интеграла.^{35, 81}

это, из рис. 42 следует, что общий ход теоретической зависимости при увеличении числа An5f-электронов качественно согласуется с экспериментальными данными.

Величины экспериментальной относительной интенсивности $I_{5f}^{\text{эксп}} = I(\text{An}5f)/I(\text{An}4f_{7/2})$ линии An5f-электронов были использованы³⁵ для оценки неформального числа таких электронов (n_{5f}) в ионах актинидов в соединениях по уравнению

$$n_{5f} = I_{5f}^{\text{эксп}} \frac{f_{4f} n_{4f} \sigma'_{4f} \lambda_{4f} [1 - \beta_{4f} (0.75 \cos^2 \theta - 0.25)] F_{4f}}{f_{5f} \sigma'_{5f} \lambda_{5f} [1 - \beta_{5f} (0.75 \cos^2 \theta - 0.25)] F_{5f}}, \quad (17)$$

где f — спектроскопический фактор, σ'_{nf} — сечение фотоионизации для одного электрона, λ — длина свободного пробега электрона, β — параметр асимметрии, θ — угол между направлением неполяризованного излучения и направлением выхода фотоэлектронов (в данном случае $\theta = 90^\circ$), F — пропускающая способность анализатора. Рассматривалась только An4f_{7/2}-оболочка, поэтому индекс 7/2 опущен. Спектроскопический фактор (доля основной рентгеноэлектронной линии за вычетом сателлитов) рассчитан в работе³⁵.

Показано,³⁵ что при степени окисления нептуния 4+ число Np5f-электронов, равное 4.25, мало отличается от числа таких электронов для свободного атома. Для пятивалентного нептуния число Np5f-электронов равно приблизительно 3, а для шестивалентного — находится в интервале между 1 и 2. Для UO₂ эти данные согласуются с результатами, представленными в табл. 18. Действительно, величина $I_{\text{ВМО}}^{\text{эксп}} = 1.03$ для UO₂ соответствует значению n_{5f} в интервале 2–3 (см. табл. 18). Данные для других оксидов свидетельствуют о том, что An5f-орбитали принимают существенное участие в образовании химической связи.

Таким образом, при анализе электронного строения и количественного ионного состава актинидов, а также при определении их степени окисления в соединениях важная информация может быть получена из характеристик их рентгеноэлектронных спектров в области энергий связи An5f-

электронов. Обнаруженную количественную связь между относительной интенсивностью линии слабосвязанных An5f-электронов и степенью окисления актинидов (U, Np, Pu, Am, Cm, Bk) в соединениях используют для определения ионного состава актинидов. Тот факт, что An5f-электроны могут непосредственно участвовать в образовании химической связи, согласуется с данными резонансной рентгеновской O_{4,5}(U)-эмиссионной спектроскопии для оксидов урана, полученными с применением синхротронного излучения.^{259–261} На основании химических сдвигов линий рентгеновских L_{α1}-, L_{β2,4}-, L_{β1,5}- и L_{γ1}-эмиссионных спектров сделано также заключение о существовании связанных Th5f-состояний в оксиде и галогенидах тория.²⁶²

Несмотря на ограниченность информации о магнитных свойствах соединений актинидов, авторы работ^{44, 89, 90}, сравнивая данные по их магнитным моментам и магнитной восприимчивости с результатами рентгеноэлектронного исследования, сделали ряд заключений. Так, при заполнении An5f-оболочки для соединений урана и нептуния не наблюдается прямо пропорциональной зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$) от интенсивности линии An5f-электронов (рис. 44). Кривая на этом рисунке хорошо согласуется с полученной ранее зависимостью мольной магнитной восприимчивости ионов нептуния от числа Np5f-электронов (см.²⁵⁴). Из данных по магнитной восприимчивости ионов Pu⁴⁺ и Pu³⁺ также следует, что при дальнейшем заполнении An5f-оболочки ($n_{5f} = 4, 5$) магнитный момент должен уменьшаться.^{98, 254, 263} Эти результаты свидетельствуют о сложном характере влияния свободных An5f-электронов в соединениях актинидов на их магнитные свойства. В настоящее время в этой области остается еще много неясных вопросов.

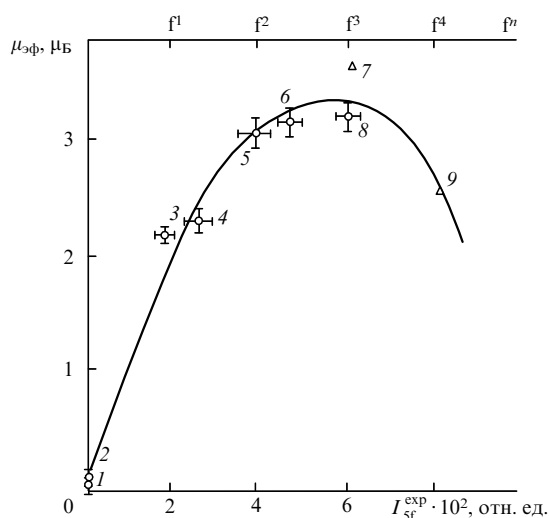


Рис. 44. Взаимосвязь эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эф}}$) соединений актинидов и относительной интенсивности (I_{5f}^{exp}) линии несвязанных An5f-электронов в их спектрах РЭС.^{89, 90, 253} Величины $\mu_{\text{эф}}$ взяты из работ^{211, 251} (светлые кружки) и из работы²⁶³ (треугольники). 1 — ThO₂, 2 — γ -UO₃, 3 — NaNpO₂(OAc)₃, 4 — Cs₂NpO₂Cl₄, 5 — UO₂, 6 — Cs₃NpO₂Cl₄, 7 — U(HCO₂)₃, 8 — NpO₂, 9 — Np(HCO₂)₃. Для U(HCO₂)₃ и Np(HCO₂)₃ величины I_{5f}^{exp} не измерены.

2. Спектры An6p- и O2s-, Lns-электронов

Метод сравнения разностей энергии связи электронов внутренних и валентных уровней металлов и их соединений, используемый, например, в работах^{53–55}, позволил кор-

ректно определить структуру МО, построить соответствующие схемы и оценить степень участия низкоэнергетических заполненных An6p- и O2s-, Lns-АО соседних атомов в образовании ВВМО в соединениях актинидов. Этот подход дает возможность оценить эффект формирования таких МО не только в асимметричных соединениях актинидов, содержащих актинильные группы AnO₂²⁺, но и в высокосимметричных соединениях типа AnO₂ (AnO₈¹²⁻, группа симметрии O_h), в спектрах РЭС которых в низкоэнергетической области структура ВВМО менее выражена. Например, для соединений урана расщепление между разрыхляющими и связывающими ВВМО в отдельных парах достигает 15 эВ,¹⁰⁹ что сопоставимо с разностью энергий ВВМО в молекуле азота (18.7 эВ).¹⁹ Метод «разностей» позволяет также оценить характер (связывающий, разрыхляющий, несвязывающий) отдельных ВВМО, что важно для сравнения с результатами расчетов вклада электронов ВВМО в химическое связывание соединений. Использование этого метода с учетом данных теоретического расчета электронной структуры дает возможность идентифицировать структуру ВВМО по спектрам РЭС в области низкоэнергетических электронов и провести корреляцию характеристик такой структуры со строением ближайшего окружения иона актинида в соединении. При этом расстояния от атома актинида до ближайших атомов лигандов во многих случаях могут быть оценены экспериментально. Для аморфных соединений такие данные трудно получить методом РСА.

Теоретические оценки показали,^{52, 102, 115, 226} что вклад электронов ВВМО в энергию химических связей в кластерах AnO₂²⁺ (An = U, Np, Pu) составляет в среднем 25% от вклада электронов всех МО. Экспериментальные данные, полученные на основании оценки характера различных ВВМО, качественно не противоречат этим результатам. С рентгено-электронными данными о структуре ВМО и ВВМО в соединениях актинидов качественно согласуются и результаты расчета электронного строения кластера [UO₂F₃]³⁻ (группа симметрии D_{3h}) в нерелятивистском приближении метода Х₂-ДВ²⁶⁴ и молекул UF₆, NpF₆, PuF₆,²⁶⁵ UF₆ (см.^{266–268}) и UO₂(NO₃)₂·2H₂O (см.^{204, 269}) в релятивистском приближении этого метода, а также данные рентгеновской эмиссионной,^{100, 182, 185, 186, 188, 234, 246, 247, 259} оже-,^{235, 236} рентгеновской абсорбционной,^{189, 191, 270} конверсионной электронной спектроскопии^{218–221} и др.

3. Роль An6p-, An5f-электронов в формировании химической связи

Поскольку рентгеноэлектронные спектры соединений актинидов с учетом сечений фотоионизации отражают полную плотность состояний валентных электронов в диапазоне энергий связи 0–50 эВ, при определении парциальной плотности, например An6p-, An5f-состояний, как уже отмечалось, дополнительная информация может быть получена с помощью других рентгеноспектральных методов.

При изучении рентгеноэлектронных спектров соединений актинидов было замечено,^{53, 55, 103, 104} что ширина линий, наблюдаемых в низкоэнергетической области ($E_b = 0–50$ эВ), как правило, составляет несколько электрон-вольт и во многих случаях превосходит ширину линий электронов более глубоколежащих внутренних оболочек.^{53, 55} Например, для UO₂ ширина линии O1s-электронов ($E_b = 531.4$ эВ) на полувысоте (Γ) равна 1.6 эВ, в то время как ширина линии O2s-электронов ($E_b \sim 23.3$ эВ) превышает 4 эВ, и эта линия имеет структуру.⁶⁶ В соответствии с соотношением неопределенности $\Delta E \Delta t \sim h/2\pi$ (h — постоянная Планка) естественная ширина (ΔE) уровня, с которого удален фотоэлектрон, обратно пропорциональна времени жизни (Δt) дырочного состояния образовавшегося иона. Поскольку

время жизни дырки уменьшается при увеличении абсолютного значения энергии МО, для отдельных атомов ширина линий рентгеноэлектронных спектров должна уменьшаться при снижении энергии связи, а не наоборот, как наблюдается экспериментально (см., например, рис. 8, 19). Это послужило основной причиной тщательного изучения структуры указанной области спектров соединений актинидов.^{53, 55, 103, 104} Было найдено, что одной из причин уширения линий в низкоэнергетической области (0–50 эВ) спектров РЭС таких соединений является образование ВМО и ВВМО в соединениях актинидов (см., например, работы^{51–55}). Эти спектры практически отражают зонную структуру и содержат полосы шириной порядка нескольких электрон-вольт. В частности, ВВМО в соединениях урана возникают из-за сильного перекрывания U6p- и L(O,F,Cl)ns-оболочек соседних атомов и лигандов.

Другим важным вопросом, интенсивно изучаемым в последние годы, является эффективное участие An5f-оболочки в образовании ВМО. Ранее традиционно предполагалось, что перед химическим связыванием An5f-электроны предварительно возбуждаются, например на An6d-АО. Однако из результатов расчетов следует, что An5f-оболочки атомов могут непосредственно участвовать в образовании МО в соединениях актинидов.^{129, 228} Этот принципиально важный факт нуждается в экспериментальном подтверждении.^{81, 88} Критерием корректности расчета электронной структуры соединений актинидов может служить сопоставимость теоретических и экспериментальных значений парциальной плотности An5f- и An6p-электронов.

В качестве примера того, какую информацию об An6p-, An5f-электронных состояниях актинидов в соединениях можно получить из рентгеноспектральных и теоретических данных, рассмотрим результаты исследования триоксида урана. В частности, с учетом результатов расчетов электронной структуры кластера $[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}), отражающего ближайшее окружение атома урана в $\gamma\text{-UO}_3$ (выполнены впервые в приближениях релятивистского метода $X_\gamma\text{-ДВ}$),^{110, 123, 271} проанализирована тонкая структура низкоэнергетической области РЭС триоксида урана. Тонкая структура рентгеновского $\text{O}_{4,5}(\text{U})$ -эмиссионного спектра $\gamma\text{-UO}_3$, характеризующего парциальные плотности U6p-, U5f-электронных состояний в валентной зоне, впервые исследована в работах^{185, 234}.

Рентгеноэлектронный спектр триоксида урана в области низкоэнергетических электронов (0–40 эВ), как уже отмечалось, можно условно разделить на две части (рис. 45). В первой (0–13 эВ) наблюдается структура, обусловленная электронами ВМО, которые в основном образованы из не полностью заполненных электронами внешних валентных U5f-, U6d-, U7s- и O2p-АО соседних атомов. Наблюдаемая во второй части спектра (13–40 эВ) тонкая структура обусловлена электронами ВВМО, которые возникают в большой степени из-за сильного взаимодействия электронов полностью заполненных внутренних валентных U6p- и O2s-АО ближайших атомов. Структура спектра электронов ВМО имеет три особенности и может быть разделена на три компоненты. В области энергий электронов ВВМО прослеживается восемь явно выраженных максимумов, и в ней можно выделить восемь компонент (см. рис. 45). Несмотря на формализм такого деления, это позволяет проводить качественное и количественное сравнение характеристик рентгеноэлектронного спектра с соответствующими параметрами рентгеновского $\text{O}_{4,5}(\text{U})$ -эмиссионного, оже- и других спектров и результатами релятивистского расчета электронной структуры кластера $[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}).

Найдено, что в интенсивность полосы ВМО вносят вклад электроны внешних валентных U5f-, U6d- и O2p-АО и в

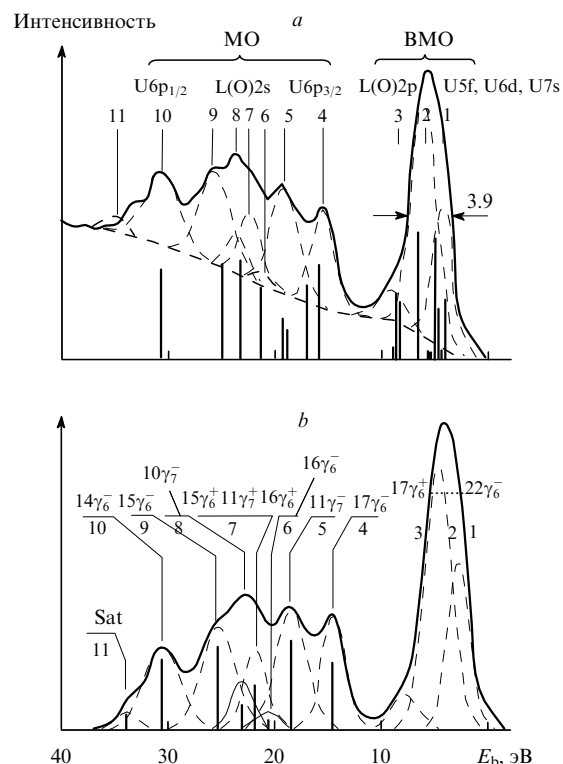


Рис. 45. Рентгеноэлектронный спектр $\gamma\text{-UO}_3$ с фоном (a) и без фона (b). Штриховыми линиями показана форма спектра вычитенного фона, тонкими линиями — условное разделение спектра на отдельные компоненты. Вертикальные отрезки на рис. 45,a — результаты расчета кластера $[\text{UO}_2\text{O}_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}) в релятивистском приближении метода $X_\gamma\text{-ДВ}$;¹²³ вертикальные отрезки на рис. 45,b — ожидаемый корректный спектр, полученный с учетом результатов расчета и экспериментальных данных;¹¹⁰ $n\gamma_i^+$ и $n\gamma_i^-$ — обозначения молекулярных орбиталей; цифры — номера пиков.

значительной степени электроны внутренней валентной U6p-АО соседних атомов. Практически получено экспериментальное подтверждение того, что U5f-электроны непосредственно участвуют в химическом связывании, в малой степени теряя свой f-характер. Действительно, экспериментальное отношение интенсивности полос электронов ВМО и ВВМО равно 0.70,⁸¹ что сопоставимо с соответствующей теоретической величиной (0.93).¹²³ Поскольку U5f-АО практически не участвуют в образовании ВВМО, различие между этими величинами может быть обусловлено уменьшением сечения фотоионизации U5f-электронов, участвующих в химическом связывании. Однако, если предположить, что в триоксиде урана в интенсивность полосы ВМО вносят вклад только $\text{U6d}^4 7s^2$ - и $3\text{O}2p^4$ -электроны, а в интенсивность полосы ВВМО — U6p⁶- и $3\text{O}2s^2$ -электроны, то соответствующая теоретическая величина составит 0.30 (см. табл. 18), что значительно меньше полученного экспериментально значения.⁸¹ Это противоречит традиционному предположению о том, что U5f-электроны, прежде чем вступить в химическую связь, возбуждаются и переходят на U6d-оболочку. В связи с этим отмечается, что результаты релятивистского расчета достаточно надежно отражают парциальную плотность состояний U5f-электронов (см. рис. 45). Из этих данных следует, что непосредственно в химической связи участвует около двух U5f-электронов, а незанятые U5f-состояния располагаются в энергетическом диапазоне 6 эВ вблизи края поглощения.¹²³ Это качественно согласуется с

данными рентгеновской $O_{4,5}(U)$ -эмиссионной спектроскопии¹⁸⁵ и рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи $O_{4,5}(U)$ -края поглощения триоксида урана.^{189, 270}

В области энергий связи электронов ВВМО наилучшее согласие получено только для орбиталей $17\gamma_6^-$, $15\gamma_6^-$ и $14\gamma_6^-$, характеризующих ширину спектра этих электронов. Учитывая, что теоретические и экспериментальные величины суммарной относительной интенсивности сопоставимы, можно предположить, что рассчитанные энергии ВВМО $11\gamma_7^- - 10\gamma_7^-$ (см. рис. 45) существенно отличаются от соответствующих экспериментальных значений.

С учетом данных релятивистских расчетов кластера $[UO_2O_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}) и экспериментальных разностей энергий связи внешних и внутренних электронов урана,⁵⁷ а также триоксида урана (см., например, работы^{55, 109}) в приближении МО ЛКАО построена схема уровней энергии молекулярных орбиталей (рис. 46).¹²³ Эта схема позволяет понять реальную структуру спектра РЭС триоксида урана. В указанном приближении можно условно выделить ВВМО $17\gamma_6^-$ (4), $15\gamma_6^-$ (9) и $14\gamma_6^-$ (10), характеризующие связь $U-O$ в группе UO_2^{2+} и ее длину; ВВМО $11\gamma_7^-$ (5) и $10\gamma_7^-$ (8), характеризующие связь $U-L$ и ее длину в экваториальной плоскости рассматриваемого кластера, а также квазиатомные орбитали $16\gamma_6^-$ (6), $16\gamma_6^+$ (7), $11\gamma_7^+$ (7) и $15\gamma_7^+$ (7), обусловленные $O(L)2s$ -АО атомов кислорода двух типов (О и L). Отметим, что такое разделение ВВМО экспериментально обосновано.^{55, 109} Из экспериментальных данных следует, что энергии квазиатомных ВВМО $16\gamma_6^-$ (6)– $15\gamma_6^+$ (7) должны быть близки. Действительно, из параметров спектра РЭС γ - UO_3 в области энергий связи $O1s$ -электронов можно оценить, что разность величин E_b для этих орбиталей не должна превышать 0.9 эВ, так как указанная линия является асимметричной и ее ширина на полувысоте (Γ) составляет 2.2 эВ. При этом энергия связи должна быть приблизительно равна 23.4 эВ, поскольку $\Delta E_{L,O} = 508$ эВ, а энергия связи $O1s$ -электронов γ - UO_3 составляет 531.4 эВ (см. рис. 46). С учетом того что $\Delta E_U = 360.6$ эВ, а $\Delta E_1 = 363.0$ эВ, можно найти $\Delta_2 = 2.4$ эВ и $\Delta_1 = 3.7$ эВ.⁵⁵ Поскольку разность энергий электронов ВВМО $14\gamma_6^-$ (10) и $17\gamma_6^-$ (4) составляет 15.2 эВ, а величина спин-орбитального расщепления $U6p$ -уровня в атоме $\Delta E_{si}(U6p) = 10.0$ эВ,⁵⁷ можно оценить величину возмущения $\Delta_3 = 2.6$ эВ (т.е. она сопоставима со значением $\Delta_2 = 2.4$ эВ). Эти данные позволили сделать заключение,¹²³ что вклад $U6p$ -АО в ВВМО $11\gamma_7^-$ (5) и $14\gamma_6^-$ (10) должен быть значительно больше, а в $10\gamma_7^-$ (8) — значительно меньше, чем в ВВМО $17\gamma_6^-$ (4). Ширина линий, относящихся к электронам квазиатомных орбиталей $16\gamma_6^-$ (6)– $15\gamma_6^+$ (7), как и следовало ожидать, меньше соответствующих величин для других ВВМО. Наблюдаемое относительное уменьшение ширины линии, отвечающей электронам ВВМО $17\gamma_6^-$ (4), можно объяснить частичной потерей разрыхляющего характера этой МО из-за существенной примеси в ней (21%) $O2p$ -АО (см.⁵³).

Отметим, что для более строгого сопоставления экспериментальных и теоретических энергий связи электронов необходимо использовать величины, рассчитанные в работе²⁷² для переходного состояния.

Для проведения сравнительного качественного и количественного анализа экспериментальных и теоретических интенсивностей спектральных линий спектры были разделены на составляющие с учетом данных, представленных на рис. 46. При этом энергии связи были получены экспериментально, а величины теоретических интенсивностей — рассчитаны. Результаты идентификации структуры рентгено-электронного спектра представлены на рис. 45. Однако экспериментальные интенсивности линий электронов ВВМО во многих случаях существенно отличаются от соответствующих теоретических значений. При этом наилучшее совпаде-

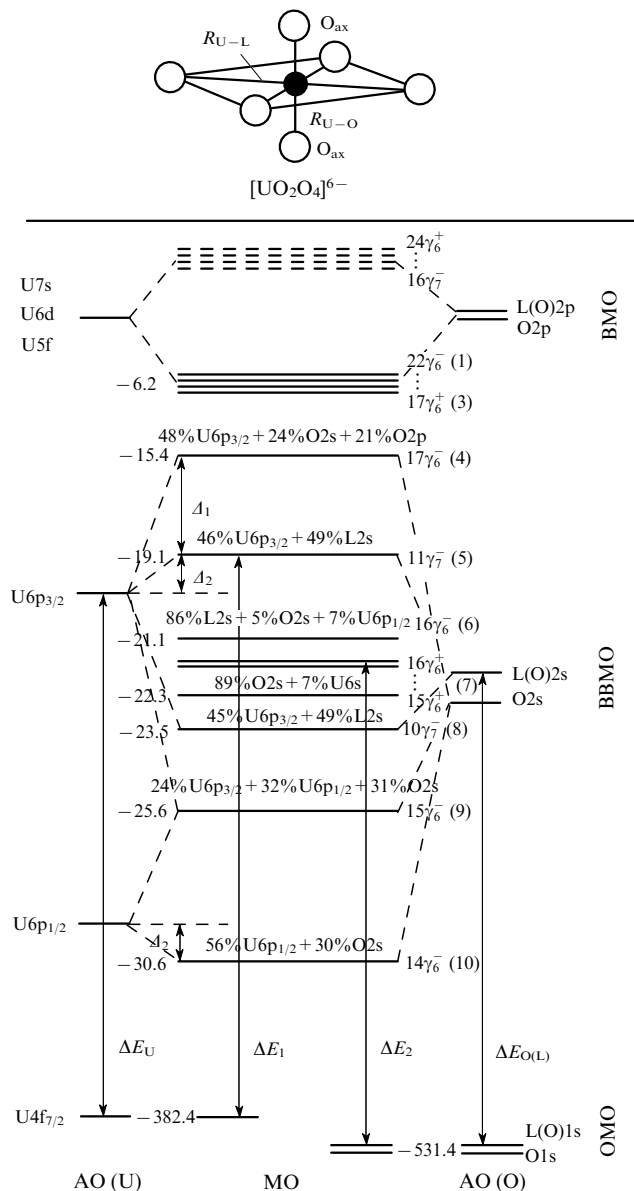


Рис. 46. Схема уровней энергии МО в кластере $[UO_2O_4]^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}), построенная с учетом результатов расчетов и экспериментальных данных.²⁷¹

Химические сдвиги уровней при образовании кластера из отдельных атомов не показаны. Стрелки — некоторые разности энергий уровней, которые могут быть измерены экспериментально. Цифры слева — экспериментальные значения E_b , эВ (энергетический масштаб не выдержан).

ние таких величин наблюдается для электронов ВВМО $17\gamma_6^-$ (4), $16\gamma_6^-$ (6) и $14\gamma_6^-$ (10). Найдено,¹²³ что в образовании ВМО принимают участие ~ 1.3 $U6p$ -электрона (в основном — $U6p_{3/2}$ -электроны). Это значение сопоставимо с соответствующей теоретической величиной, равной 1.0 е. Для области энергий ВВМО в некоторых случаях также наблюдается подобное согласие. Например, разрыхляющая ВВМО $17\gamma_6^-$ (4) содержит 0.8 $U6p_{3/2}$ -электрона, что сопоставимо с рассчитанной величиной 0.98 е. Аналогичное согласие наблюдается для связывающей ВВМО $14\gamma_6^-$ (10). Для разрыхляющей ВВМО $11\gamma_7^-$ (5) и соответствующей связывающей $10\gamma_7^-$ (8) ВВМО рассчитанная величина перекрытия $U6p$ - и $O2s$ -АО приблизительно вдвое больше экспериментальной.

Поскольку из квантовой механики известно, как будут качественно изменяться интенсивности линий в спектрах РЭС при соответствующем изменении уровней энергий МО, можно установить, достигается ли согласие между экспериментальными и теоретическими результатами. Отметим, что, как было показано ранее,^{53,55} линии МО тем шире, чем большее участие (связывающее, разрыхляющее) принимают образующие их АО. Наиболее узкими являются линии, отвечающие не связывающим или квазиатомным МО. Поэтому относительно малую ширину линии ВВМО $17\gamma_6^-$ (4) можно объяснить, как упоминалось выше, значительным содержанием в ней $O2p$ -АО, что также приводит к заметному уменьшению ее интенсивности и потере разрыхляющего характера (см. рис. 46). Наблюдаемое расхождение в рассматриваемых величинах интенсивности ВВМО $11\gamma_7^-$ (5) подтверждает предположение, что степень участия $U6p$ -АО в ней должна быть примерно вдвое больше, чем в образовании ВВМО $17\gamma_6^-$ (4). Приблизительно такова же степень участия $U6p$ -АО в соответствующей связывающей ВВМО $10\gamma_7^-$ (8). К сожалению, трудно надежно установить ширину линии, отвечающей электронам ВВМО $10\gamma_7^-$ (8).

Наиболее неоднозначной для расшифровки спектров РЭС остается область энергий ВВМО $16\gamma_6^-$ (6)– $10\gamma_7^-$ (8). Как видно из спектра, структура этой области в основном обусловлена $O(L)2s$ -электронами, что согласуется с результатами расчета. Однако при расчете, по-видимому, было переоценено перекрытие $U6p$ -АО атома урана и $L2s$ -АО атома кислорода в экваториальной плоскости при образовании ВВМО $11\gamma_7^-$ (5) и $10\gamma_7^-$ (8), что и привело к нарушению порядка следования ВВМО $16\gamma_6^-$ (6)– $10\gamma_7^-$ (8). Это может быть связано с тем, что при расчете кластера $[UO_2O_4]^{6-}$ использовались заниженные длины связей между атомами урана и кислорода в экваториальной плоскости по сравнению с реальными значениями. С учетом этого в работе¹²³ было проведено разделение рассматриваемой части спектров. Знание правильной последовательности ВВМО особенно важно при выяснении вклада их электронов в ковалентную составляющую химической связи в триоксиде урана. Наблюдаемый максимум (11) в рассматриваемом спектре (см. рис. 45), вероятно, обусловлен, в частности, «shake up»-процессом, сопровождающим эмиссию электронов из образца. На рис. 45, *b* под спектром вертикальными отрезками показан ожидаемый теоретический спектр.

В заключение отметим, что, несмотря на ряд приближений, используемых при расчете электронной структуры кластера $[UO_2O_4]^{6-}$, моделирующего ближайшее окружение атома урана в оксиде γ - UO_3 , полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными. Это позволило впервые надежно идентифицировать ряд линий, по крайней мере «потолка» и «дна» зоны ВВМО. Такие данные могут быть использованы, в частности, при определении строения и длин связи в ураниловых соединениях,^{55, 109} а также при расшифровке структуры различных рентгеновских спектров соединений урана. Поскольку электронное строение соединений актинидов в общем имеет много сходного, полученные результаты могут применяться при качественном обсуждении электронного строения соединений не только урана, но и других актинидов.

4. Параметры тонкой структуры спектров внутренних электронов

Анализ тонкой структуры спектров РЭС соединений актинидов в области энергий связи электронов различных внутренних оболочек (~ 40 – 1250 эВ) показал, что существуют общие закономерности возникновения такой структуры и ее параметры зависят от физико-химических свойств рассматриваемых соединений. Для отдельных соединений актинидов

параметры тонкой структуры являются характеристическими и могут быть использованы при их идентификации. Так, в пределах погрешности измерения величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{sl}) линий, относящихся к электронам внутренних уровней актинидов, при переходе от одних соединений к другим не изменяются. Наблюдаемые кажущиеся различия величин ΔE_{sl} для актинидов в составе различных соединений, как правило, связаны с проявлением в спектрах мультиплетного расщепления и динамического эффекта.

Найдено, что «shake up»-спутники возникают в спектрах электронов всех уровней, доступных для изучения, а их интенсивность падает с уменьшением энергии связи электронов. Обнаружена зависимость параметров таких спутников от степени окисления актинидов и ионно-ковалентного характера связи.

Для всех изученных соединений актинидов структура спектров $An4f$ -электронов очень чувствительна к изменениям их стехиометрического состава, а ее параметры коррелируют со степенью окисления центрального атома актинида. Так, расщепление (в энергетической шкале) до спутников, обусловленных многоэлектронным возбуждением, от основных линий дублета $An4f$ -электронов (ΔE_{Sat}) для An^{6+} находится в интервале 3–4 эВ, а для An^{4+} составляет 7 эВ.

В спектрах $An5d$ -электронов соединений актинидов, содержащих неспаренные $An5f$ -электроны, проявляется мультиплетное расщепление, которое приводит к существенному уширению $An5d_{3/2}$ -линии по сравнению с $An5d_{5/2}$ -компонентой дублета.

Тонкая структура в спектрах РЭС, обусловленная динамическим эффектом, наиболее явно наблюдается для электронов, энергии связи которых находятся в определенном соотношении с энергиями электронов, меньше участвующих в связывании, так что выполняются закон сохранения энергии и правила отбора. В частности, динамический эффект приводит к сильному размытию линий спектров $An5s$ -, $An6s$ -электронов, в результате чего структура спектра $An6s$ -электронов простирается в интервале протяженностью ~ 40 эВ. Интенсивность высокоэнергетической компоненты, относящейся к $An5p_{1/2}$ -электронам, в результате такого взаимодействия сильно подавлена, а в области энергий $An5p_{3/2}$ -электронов проявляется сложная тонкая структура. Во всех случаях наблюдается тонкая структура в спектре $An4p_{3/2}$ -электронов. Экспериментально показано, что структура спектров РЭС соединений актинидов в области энергий связи $An4p$ -, $An5s$ -, $An5p$ -, $An6s$ -электронов в основном обусловлена взаимодействием конфигураций конечных состояний типа $An4p^5 4d^{10}(4f^{14})5s^2(5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6) 5f^n np^m \rightleftharpoons An4p^6 4d^9(4f^{14})5s^1(5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6) 5f^n np^{m+1}$; $An5s^1 5p^6 5d^{10}(6s^2 6p^6) 5f^n \rightleftharpoons An5s^2 5p^5 5d^9(6s^2 6p^6) 5f^{n+1}$; $An5p^5 5d^{10}(6s^2 6p^6) 5f^n \rightleftharpoons An5p^6 5d^8(6s^2 6p^6) 5f^{n+1}$; $An6s^1 6p^6 5f^n \rightleftharpoons An6s^2 6p^4 5f^n 6d^1$ соответственно.

Изучение свойств соединений актинидов и природы химической связи в них методом РЭС позволило получить ряд оригинальных результатов. Отметим также, что рентгено-электронная спектроскопия в последнее время все более широко применяется при проведении экологических исследований по определению физико-химических форм нахождения радионуклидов в окружающей среде (см., например, работы^{262, 273–276}).

VII. Заключение

Итак, нами показано, что при изучении электронного строения, свойств соединений актинидов и природы химической связи в них знание характеристик тонкой структуры спектров РЭС в совокупности с традиционной информацией (интенсивности линий и их химические сдвиги) существенно расширяет возможности применения метода рентгеноэлектронной

спектроскопии для самых различных исследований в области физики твердого тела, теоретической и физической химии. Для расшифровки механизмов возникновения такой спектральной структуры анализировались в основном соединения с известными свойствами. Достигнутое к настоящему времени понимание причин возникновения тонкой структуры спектров позволило получить новую информацию о физико-химических свойствах соединений актинидов и входящих в них ионов. Отвечая на три вопроса, поставленных во введении, укажем следующее.

1. В спектрах РЭС соединений легких актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf) в диапазоне энергий связи электронов практически всех оболочек (0–1250 эВ) наблюдается сложная тонкая структура. Причины ее возникновения могут быть различными — образование внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей; мультиплетное расщепление; спин-орбитальное взаимодействие; расщепление, обусловленное индуцированным зарядом; динамический эффект; многоэлектронное возбуждение; наложение оже-спектров; присутствие ионов актинидов в различной степени окисления и др. Для электронов различных оболочек соединений актинидов наблюдаются общие закономерности возникновения тонкой спектральной структуры.

2. Экспериментально установлено, что те или иные механизмы возникновения тонкой структуры в спектрах электронов различных оболочек проявляются с существенно разной вероятностью. Это позволило выявить качественную и количественную корреляцию параметров такой структуры с физико-химическими свойствами соединений актинидов. Например, интенсивность линии вблизи нуля энергий связи пропорциональна числу $An5f$ -электронов, не участвующих в химическом связывании. Структура низкоэнергетической области спектра (0–50 эВ) отражает степень участия $An6p$ -, $An5f$ -оболочек в образовании внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей, характер и последовательность таких орбиталей и строение ближайшего окружения иона актинида. Мультиплетное расщепление внутренних уровней энергии характеризует число неспаренных электронов в соединении. Структура спектров, обусловленная динамическим эффектом и многоэлектронным возбуждением, отражает вторичные многоэлектронные процессы, сопровождающие фотоэмиссию электронов, и конфигурацию конечных состояний электронной системы и др.

3. Из характеристик тонкой структуры спектров соединений актинидов можно определить степень делокализации $An5f$ -электронов и участия их в формировании химической связи; электронную конфигурацию и степень окисления металлов в этих соединениях; плотность неспаренных электронов на парамагнитных ионах в них; степень участия низкоэнергетических заполненных $An6p$ - и Lns -оболочек соседних атомов актинидов и лигандов в образовании внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей; структуру и характер этих орбиталей; строение локального окружения, в частности ионов урана в аморфных веществах. Подобные данные не могут быть напрямую получены другими методами.

Несмотря на значительные достижения в понимании электронной структуры и строения соединений актинидов, а также расширение и углубление знаний о природе химической связи в них, ответы на некоторые вопросы все еще не получены. Например, не удается полностью идентифицировать структуру спектров электронов ВВМО для соединений большинства актинидов из-за отсутствия результатов ее релятивистских расчетов. До конца не установлена роль электронов ВВМО в формировании химической связи в соединениях, поскольку методики экспериментальной и теоретической оценки вклада электронов отдельных орбиталей в энергию связи пока недостаточно разработаны.

Наибольшего успеха при решении этих вопросов можно достичь, если для изучения электронной структуры методами рентгеноэлектронной или фотоэлектронной спектроскопии выбрать газообразные двухатомные молекулы, такие как монооксиды тория и урана, а в качестве возбуждающего источника использовать синхротронное излучение. В этом случае расчеты электронной структуры могут быть наиболее просто выполнены в релятивистском приближении, как, например, для молекулы UF_6 . Пока не сформировано окончательное мнение о роли ВВМО в образовании соединений актинидов и в их строении. Однако уже сейчас можно привести ряд примеров, из которых следует, что использование концепции эффективного образования ВВМО позволяет объяснить некоторые результаты экспериментов, например возникновение сложной тонкой структуры в спектрах РЭС соединений актинидов в области энергий связи ~ 15 –50 эВ; связь характеристик тонкой структуры в этой области со строением ближайшего окружения и расстояниями от атомов металла до ближайших атомов лигандов в рассматриваемых соединениях; появление максимумов и тонкой структуры в области энергий связи электронов ~ 15 –50 эВ в эмиссионных спектрах оксида и фторида тория и оксидов урана, оже-спектрах оксида урана и конверсионных спектрах оксидов и фторидов урана. Не исключено также, что одной из причин образования устойчивых актинидовых групп AnO_2^{2+} является возникновение в них ВВМО. В заключение отметим, что в последние годы при экспериментальном и теоретическом исследовании электронного строения соединений и твердых тел и природы химической связи в них, как правило, рассматривается область энергий связи электронов 0–50 эВ, а не традиционно изучаемый диапазон 0–15 эВ. Это одно из наиболее новых и важных достижений в химии, биологии и физике твердого тела.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант МНТЦ № 1358), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32693 и 04-03-32892) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант № 1763).

Литература

1. Дж.Кац, Г.Сиборг, Л.Морсс. *Химия актинидов. Т. 1–3*. Наука, Москва, 1991, 1997, 1999
2. Д.Браун. *Галогениды лантаноидов и актиноидов*. Атомиздат, Москва, 1972
3. М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот. *Соединения трансурановых элементов*. Наука, Москва, 1987
4. Г.И.Ионова, В.Г.Першина, В.И.Спицын. *Электронное строение актинидов*. Наука, Москва, 1986
5. Ю.М.Дымков. *Природа урановой смоляной руды*. Атомиздат, Москва, 1973
6. А.К.Лисицин. *Гидрогеохимия рудообразования*. Наука, Москва, 1975
7. Г.А.Сидоренко. *Кристаллохимия минералов урана*. Атомиздат, Москва, 1978
8. А.С.Баев, А.С.Богатов, Э.И.Быховская, Э.И.Лебедева, Э.А.Обухова, Ю.А.Тетерин. *Препринт ИАЭ-5484/14*. Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, Москва, 1992
9. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин, С.К.Лисин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 3. (Сер. Общая и ядерная физика)*. РНЦ Курчатовский институт, Москва, 1992. С. 55
10. Yu.A.Teterin, A.S.Baev, S.A.Bogatov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 685 (1994)
11. V.I.Nefedov, Yu.A.Teterin, A.M.Lebedev, A.Yu.Teterin, A.P.Dementjev, M.Bubner, T.Reich, S.Pompe, K.Heise, H.Nitsche. *Inorg. Chim. Acta*, **273**, 234 (1998)
12. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov, A.S.Baev, V.I.Nefedov, G.Gaipel, T.Reich, H.Nische. *Surf. Inv.*, **13**, 613 (1998)

13. Ю.А.Тетерин, К.Ронне, Р.М.Полевой, В.Ф.Шикалов, П.Фромент, Ж.Кара, И.О.Уткин, А.С.Никитин, К.Е.Иванов. *Поверхность*, **3**, 54 (2001)
14. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Ронне, А.С.Никитин, П.Фромент, Ж.Кара, И.О.Уткин, А.П.Дементьев, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов. *Радиохимия*, **43**, 537 (2001)
15. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, A.S.Nikitin, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, A.P.Dementiev, I.O.Utkin, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, V.G.Yarjensky. *J. Nucl. Sci. Technol.*, (Suppl. 3), 477 (2002)
16. R.J.Silva, H.Nitshe. *Radiochim. Acta*, **70/71**, 377 (1995)
17. V.G.Pershina. *Chem. Rev.*, **96**, 1977 (1996)
18. Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **71**, 461 (2002)
19. K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Weme, Y.Baer. *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland, Amsterdam, 1969
20. К.Зигбан, К.Нордлинг, А.Фальман, З.Нордберг, К.Хамрин, Я.Хедман, Г.Йоханссон, Т.Бергмарк, С.Карлссон, И.Линдгрэн, Б.Линдберг. *Электронная спектроскопия*. Мир, Москва, 1971
21. В.И.Нефедов. В кн. *Строение молекул и химическая связь. Т. 1. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973. С. 1
22. В.В.Немошкालенко, В.Г.Алешин. *Электронная спектроскопия кристаллов*. Наукова думка, Киев, 1978
23. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984
24. D.E.Ellis, A.Rosen, P.F.Walch. *J. Quant. Chem. Symp.*, **9**, 351 (1975)
25. P.F.Walch, D.E.Ellis. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2387 (1976)
26. А.Л.Губский, А.П.Ковтун, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Препринт ИАЭ-4053/12*. Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, Москва, 1984
27. В.А.Губанов, Э.З.Курмаев, А.Л.Ивановский. *Квантовая химия твердого тела*. Наука, Москва, 1984
28. В.А.Губанов, А.Л.Ивановский, М.В.Рыжков. *Квантовая химия в материаловедении*. Наука, Москва, 1987
29. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Н.Г.Яковлев. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 3. (Сер. ядерно-физические исследования)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1992. С. 58
30. М.Я.Амусья. *Атомный фотоэффект*. Наука, Москва, 1987
31. Р.Пуукко, L.L.Lohr. *Inorg. Chem.*, **20**, 1950 (1981)
32. В.Л.Сухоруков, С.А.Явна, В.Ф.Демехин. *Физика тв. тела*, **24**, 1856 (1982)
33. Р.Пуукко, L.Laaksonen. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4892 (1984)
34. В.И.Нефедов, В.Г.Яржемский, М.М.Гофман. В кн. *Химическая связь и строение молекул*. Наука, Москва, 1984. С. 108
35. В.Г.Яржемский, В.И.Нефедов, Н.М.Банд, М.Б.Тржасковская, Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин. *Докл. АН*, **364**, 653 (1999)
36. М.В.Рыжков, В.А.Губанов, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Радиохимия*, **34**, 81 (1992)
37. Ю.А.Тетерин. В кн. *Зборник радова 9 Конгрес физичара Југославије. Петровац на Мору*. Друштво математичара и физичара, Црне Горе, 1995. С. 793
38. J.Verbist, J.Riga, J.J.Pireaux, R.Caudano. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **5**, 193 (1974)
39. B.W.Veal, D.J.Lam. *Phys. Rev. B*, **10**, 4902 (1974)
40. B.V.Veal, D.J.Lam. *Phys. Lett. A*, **49**, 466 (1974)
41. B.W.Veal, D.J.Lam, H.Diamond. *Physica B*, **86–88**, 1193 (1977)
42. М.В.Рыжков, В.А.Губанов, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Радиохимия*, **33**, 22 (1991)
43. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 3 (36). (Сер. Общая и ядерная физика)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1986. С. 60
44. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 3 (36). (Сер. Общая и ядерная физика)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1986. С. 63
45. B.W.Veal, D.J.Lam, W.T.Carnall, H.R.Hoekstra. *Phys. Rev. B*, **12**, 5651 (1975)
46. Ю.А.Тетерин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 4 (33). (Сер. Общая и ядерная физика)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1985. С. 54
47. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **28**, 460 (1986)
48. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 3 (36). (Сер. Общая и ядерная физика)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1986. С. 61
49. В.М.Кулаков, Ю.А.Тетерин. *Природа*, **2**, 78 (1977)
50. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987
51. Ю.А.Тетерин. В кн. *Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь*. Изд-во Дальневосточ. ун-та, Владивосток, 1986. С. 165
52. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Внутренние валентные молекулярные орбитали и влияние их электронов на характер химической связи соединений*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1985
53. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Успехи химии*, **65**, 895 (1996)
54. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин. *Успехи химии*, **71**, 403 (2002)
55. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1986
56. Yu.A.Teterin, I.O.Utkin, A.M.Lebedev, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, A.S.Nikitin. In *Proceedings of the Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources. Grenoble, France, 1998*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 1999. P. 297
57. J.C.Fuggle, A.F.Burr, W.Lang, L.M.Watson, D.Y.Fabian. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **4**, 335 (1974)
58. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин, В.Д.Климов. *Радиохимия*, **27**, 3 (1985)
59. В.Д.Климов, В.А.Легасов, А.В.Лебедев, С.С.Хорошев, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Н.С.Толмачева. *Радиохимия*, **27**, 415 (1985)
60. E.Thibant, J.J.Pireaux, J.Riga, C.Tenret-Noël, R.Caudano, E.G.Deronane, J.Verbist. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Electronic Spectroscopy of Actinides*. Wroclaw, Poland, 1976. P. 139
61. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 5 (13). (Сер. ядерно-физические исследования)*. ЦНИИатоминформ, Москва, 1990. С. 82
62. Yu.A.Teterin, I.O.Utkin, I.V.Melnikov, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, K.E.Ivanov, L.Vuckchevich, A.S.Nikitin. In *Proceedings of the Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 1998*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 1999. P. 287
63. Ю.А.Тетерин, И.О.Уткин, И.В.Мельников, А.М.Лебедев, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, А.С.Никитин, Л.Вукчевич. *Журн. структ. химии*, **41**, 1167 (2000)
64. T.Gouder, L.Havela, F.Miserque, F.Wastin, J.Rebizant. In *Extended Abstracts of 31emes Journees des Actinides*. Saint-Malo, France, 2001. P. O29
65. Ю.А.Тетерин, В.М.Кулаков, А.С.Баев, А.Г.Зеленков, Н.Б.Невзоров, И.В.Мельников, В.А.Стрельцов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **255**, 434 (1980)
66. Yu.A.Teterin, V.M.Kulakov, A.S.Baev, N.B.Nevzorov, I.V.Melnikov, V.A.Streltsov, L.G.Mashirov, D.N.Suglobov, A.G.Zelenkov. *Phys. Chem. Miner.*, **7**, 151 (1981)
67. S.Evans. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **73**, 1341 (1977)
68. N.Beatham, A.P.Orchard, G.Thornton. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **19**, 205 (1980)
69. E.Thibaut, J.-P.Boutique, J.J.Verbist, J.-C.Level, H.Noël. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5266 (1982)
70. J.J.Pireaux, N.Martensson, R.Didriksson, K.Siegbahn, J.Riga, J.Verbist. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 213 (1977)
71. G.C.Allen, A.J.Griffiths, B.J.Lee. *Transition Met. Chem.*, **3**, 229 (1978)
72. A.H.Al Rayyes, C.Ronneau. *Radiochim. Acta*, **54**, 189 (1991)
73. P.Benard, D.Louer, N.Dacheux, V.Brandel, M.Genet. *Chem. Mater.*, **6**, 1049 (1994)
74. G.C.Allen, N.R.Holmes. *Canad. J. Appl. Spectrosc.*, **38**, 124 (1993)
75. C.Miyake, M.Kanamaru, S.Imoto, K.Taniguchi. *Nuclear Mater.*, **138**, 36 (1986)

76. G.S.Allen, N.R.Holmes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3009 (1987)
77. T.Gouder, C.Colmenares, J.R.Naegele, J.Verbist. *Surf. Sci.*, **235**, 280 (1989)
78. E.Talik, M.Kulpa, W.Suski, R.Tros. In *Extended Abstracts of 32emes Journees des Actinides*. Ein-Gedi, Israel, 2002. P. P3
79. B.W.Veal, D.J.Lam, H.Diamond, H.R.Hoekstra. *Phys. Rev. B*, **15**, 2929 (1977)
80. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **276**, 154 (1984)
81. Yu.A.Teterin. *Конденс. среды и межфаз. границы*, **2**, 60 (2000)
82. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **277**, 131 (1984)
83. R.Baptist, D.Courteix, J.Chayrouse, L.Heintz. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **12**, 2103 (1982)
84. D.Courteix, J.Chayrouse, L.Heintz, R.Baptist. *Solid State Commun.*, **39**, 209 (1981)
85. T.Gouder, L.Havela, F.Wastin, J.Rebizant. In *Extended Abstracts of 31emes Journees des Actinides*. Saint-Malo, France, 2001. P. O36
86. A.J.Arko, J.J.Joyce, L.Morales, J.Wills, J.Lashley, F.Wastin, J.Rebizant. *Phys. Rev. B*, **62**, 1773 (2000)
87. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov, A.Yu.Teterin, I.O.Utkin, A.S.Nikitin. In *Proceedings of the 3rd International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2000)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 2001. P. 396
88. Yu.A.Teterin, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, I.O.Utkin. *J. Nucl. Technol.*, (Suppl. 3), 140 (2002)
89. Yu.A.Teterin, A.S.Baev, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, L.Vukchevich. In *Proceedings of Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'96)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1997. P. 453
90. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов. *Докл. АН*, **348**, 213 (1996)
91. Yu.A.Teterin, V.M.Kulakov, K.E.Ivanov. In *NATO ASI-Series. Microbial Degradation Processes in Radioactive Waste Repository and in Nuclear Fuel Storage Areas. Ser. 1. Disarmament Technologies*. (Ed. J.H.Wolfram). Kluwer Academic, Dordrecht, 1997. P. 233
92. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Р.В.Ведринский, А.Л.Губский, А.Г.Зеленков, А.П.Ковтун, В.М.Кулаков, В.П.Саченко. В кн. *Физические и математические методы в координационной химии*. Штинца, Кишинев, 1980, С. 73
93. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Р.В.Ведринский, А.Л.Губский, А.Г.Зеленков, А.П.Ковтун, В.М.Кулаков, В.П.Саченко. *Докл. АН СССР*, **256**, 381 (1981)
94. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, К.Е.Иванов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **38**, 395 (1996)
95. В.И.Нефедов, Ю.А.Тетерин, Т.Райх, Х.Ниче. *Докл. АН*, **348**, 634 (1996)
96. Yu.A.Teterin, K. E.Ivanov. *Поверхность*, **4–5**, 211 (1997)
97. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov. In *Proceedings of Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'96)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1997. P. 437
98. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 4. (Сер. Общая и ядерная физика)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1985. С. 53
99. Yu.A.Teterin, V.A.Terehov, M.V.Ryzhkov, A.Yu.Teterin, I.O.Utkin, K.E.Ivanov, A.S.Nikitin, L.J.Vukchevich. In *Workshop Proceedings on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 2000*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 2002. P. 325
100. Yu.A.Teterin, V.A.Terehov, M.V.Ryzhkov, A.Yu.Teterin, I.O.Utkin, K.E.Ivanov, L.J.Vukchevich. In *Extended Abstracts of 32emes Journees des Actinides*. Ein-Gedi, Israel, 2002. P. C2
101. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. В кн. *Квантовая химия твердого тела. (Препринт УНЦ АН СССР)*. Ин-т химии, Свердловск, 1984. С. 62
102. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. *Докл. АН СССР*, **264**, 915 (1985)
103. А.С.Баев, А.Г.Зеленков, В.М.Кулаков, Л.Г.Маширов, В.П.Смилга, Д.Н.Суглобов, Ю.А.Тетерин. В кн. *Тез. докл. XII Всесоюз. совещания по рентгеновской спектроскопии*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1978. С. 118
104. Ю.А.Тетерин, В.М.Кулаков, А.С.Баев, А.Г.Зеленков, И.В.Мельников, Н.Б.Невзоров, В.А.Стрельцов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. совещания «Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений»*. Физико-технический ин-т, Ижевск, 1979. С. 25
105. J.J.Pireaux, J.Riga, E.Thibaut, C.Tenret-Nöl, R.Caudano, J.J.Verbist. *Chem. Phys.*, **22**, 113 (1977)
106. P.R.Norton, R.L.Tapping, D.K.Creber, W.J.L.Buyers. *Phys. Rev. B*, **21**, 2572 (1980)
107. A.S.Baev, Yu.A.Teterin. In *Proceedings of the 5th Seminar on Electron Spectroscopy of Socialist Countries*. Technische Universität, Dresden, 1984. P. 15
108. Yu.A.Teterin, A.S.Baev. In *X-84. International Conference on X-Ray and Inner Shell Processes in Atoms, Molecules and Solid. Pt. 2. (Abstracts of Reports)*. Leipzig, 1984. P. 466
109. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov. *Surf. Inv.*, **13**, 623 (1998)
110. Yu.A.Teterin, M.V.Ryzhkov, A.Yu.Teterin, A.D.Panov, A.S.Nikitin, K.E.Ivanov, I.O.Utkin. *J. Nucl. Technol.*, (Suppl. 3), 74 (2002)
111. L.E.Cox. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **26**, 167 (1982)
112. Yu.A.Teterin. In *Abstracts of Reports of the 5th Seminar on Electron Spectroscopy of Socialist Countries*. Technische Universität, Dresden, 1984. P. 145
113. А.С.Баев, В.М.Кулаков, Ю.А.Тетерин, Н.Г.Горшков, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. В кн. *Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Радиохимия. Т. 1*. Наука, Москва, 1981. С. 154
114. А.С.Баев, Н.Г.Горшков, В.М.Кулаков, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов, Ю.А.Тетерин. *Радиохимия*, **24**, 576 (1982)
115. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Д.Сидоренко, С.Г.Гагарин. В кн. *Рентгеновская спектроскопия твердого тела. (Препринт АН СССР УНЦ)*. Ин-т химии, Свердловск, 1984. С. 23
116. L.E.Cox, J.W.Ward. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **17**, 265 (1981)
117. R.J.Thorn. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 571 (1982)
118. G.M.Bancroft, T.K.Sham, J.L.Esquivel, S.Larsson. *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 105 (1977)
119. G.T.Bancroft, T.K.Sham, S.Larsson. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 551 (1977)
120. T.K.Sham, G.Wendin. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 817 (1980)
121. T.Novakov, J.M.Hollander. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1133 (1968)
122. R.L.Dekock, E.J.Baerends, P.M.Boerrigter, J.G.Snijders. *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 308 (1984)
123. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, А.Ю.Тетерин, А.Д.Панов, А.С.Никитин, К.Е.Иванов, И.О.Уткин. *Радиохимия*, **44**, 206 (2002)
124. M.Ohno. *Phys. Rev. B*, **35**, 5453 (1987)
125. O.Gunnarson, K.Schönhammer, D.D.Sarma, F.U.Hillebrecht, M.Campagna. *Phys. Rev. B*, **32**, 5499 (1985)
126. D.T.Larson. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 55 (1980)
127. J.R.Naegele, L.Manes, J.C.Spirlet, W.Muller. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1834 (1984)
128. B.Johansson. *Phys. Rev. B*, **30**, 3533 (1984)
129. V.A.Gubanov, A.Rosen, D.E.Ellis. *Solid State Commun.*, **22**, 219 (1977)
130. M.Boring, J.H.Wood, J.M.Moscowitz. *J. Chem. Phys.*, **63**, 638 (1975)
131. D.D.Koelling, D.E.Ellis, R.J.Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **65**, 3331 (1976)
132. Г.Л.Гуцев, А.А.Левин. *Докл. АН СССР*, **246**, 1366 (1979)
133. S.Shiohawa, H.Adachi, S.Imoto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 327 (1980)
134. И.А.Тополь, Б.И.Жилинский. *Теорет. и эксперим. химия*, **20**, 406 (1984)
135. В.И.Нефедов, В.Г.Яржемский, И.С.Нефедова, И.М.Банд, М.Б.Тржасковская, Ю.А.Тетерин. *Поверхность*, **6**, 16 (2000)
136. N.Kaltsoyannis, B.E.Bursten. *Inorg. Chem.*, **34**, 2735 (1995)

137. V.A.Gubanov, A.Rosen, D.E.Ellis. *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 17 (1979)
138. F.Gerken, J.Schmidt-May. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, 1571 (1983)
139. T.H.Gouder, C.A.Colmenares. *Surf. Sci.*, **341**, 51 (1995)
140. T.Gouder, J.R.Naegele, C.A.Colmenares. *Surf. Sci.*, **342**, 299 (1995)
141. T.Gouder. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**, 419 (1999)
142. J.W.Allen, J.M.Peek, L.E.Cox. *Physica B*, **259–261**, 1147 (1999)
143. B.Reihl, N.Martenson, D.E.Eastman. *Phys. Rev. B*, **24**, 406 (1981)
144. L.Black, T.Gouder, F.Wastin, J.Rebizant, L.Havela. *Surf. Sci.*, **504**, 83 (2002)
145. Y.Saito, S.Suzuki, Y.Onuki, N.Sato, S.-I.Fujimori, T.Komatsubara, S.Sato, Y.Haga, K.-i.Yamak. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88–91**, 353 (1998)
146. J.W.Allen, Y.-X.Zhang, L.H.Tjeng, L.E.Cox, M.B.Maple, C.-T.Chen. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78**, 57 (1996)
147. K.Sato, Y.Saito, S.Suzuki, T.Komatsubara, K.Tamura, M.Seki, T.Okane, S.-I.Fujimori, N.Sato, S.Sato, A.Tanaka, M.Mizuta, Y.Tezuka, S.Shin, K.-I.Yamaki. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**, 439 (1999)
148. T.Gouder, L.Havela. *Mikrochim. Acta*, **138**, 207 (2002)
149. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин, К.Е.Иванов, А.Ю.Тетерин, С.А.Богатов. *Радиохимия*, **39**, 171 (1997)
150. Yu.A.Teterin. In *Proceedings of Second International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'98)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1999. P. 503
151. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **39**, 177 (1997)
152. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Е.Иванов, А.С.Баев, Г.Гайпель, Т.Райх, Х.Ниче. *Докл. АН*, **344**, 206 (1995)
153. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Е.Иванов, А.С.Баев, Г.Гайпель, Т.Райх, Х.Ниче. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1884 (1996)
154. T.Reich, G.Geipel, Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, K.E.Ivanov, A.S.Baev, M.A.Denecke, G.Bernhard, H.Nitsche, P.G.Allen, J.J.Bucher. In *Extended Abstracts of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC4)*. Vol. 1. Institute de Physique Nucleaire, St.Malo, France, 1996. P. DP-11
155. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Е.Иванов, А.С.Баев, Г.Гайпель, Т.Райх, Х.Ниче. *Докл. АН*, **350**, 503 (1996)
156. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov, A.S.Baev, V.I.Nefedov, G.Geipel, T.Reich, H.Nitsche. *Поверхность*, **4–5**, 202 (1997)
157. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, К.Е.Иванов, А.П.Дементьев, Г.Гайпель, М.Бубнер, Т.Райх, С.Помпе, К.Х.Хайзе, Х.Ниче. В кн. *Сборник докл. Национальной конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучения нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ'97)*. Т. 2. ОИЯИ, Дубна, 1997. С. 436
158. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, А.П.Дементьев, И.О.Уткин, М.Бубнер, Т.Райх, С.Помпе, К.Х.Хайзе, Х.Ниче. *Журн. неорг. химии*, **44**, 593 (1999)
159. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, К.Е.Иванов, А.П.Дементьев, И.О.Уткин, Г.Гайпель, М.Бубнер, Т.Райх, С.Помпе, К.Х.Хайзе, Х.Ниче. *Поверхность*, **2**, 79 (1999)
160. Yu.A.Teterin, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, A.P.Dementjev, I.O.Utkin, V.I.Nefedov, M.Bubner, T.Reich, S.Pompe, K.-H.Heise, H.Nitsche. *J. Prakt. Chem.*, **341**, 773 (1999)
161. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, A.P.Dementjev, I.O.Utkin, I.V.Melikhov. In *Proceedings of the Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 1998*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 1999. P. 307
162. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, А.П.Дементьев, А.М.Лебедев, И.О.Уткин, И.В.Мелихов, В.И.Нефедов, Д.Г.Бердоносова, Дж.Бек-Узаров, Л.Вукчевич. *Журн. структ. химии*, **41**, 749 (2000)
163. A.F.Francis. *J. Alloys Compd.*, **213/214**, 226 (1994)
164. A.F.Francis, C.J.Dodge, F.Lu, G.P.Halada, C.R.Clayton. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 636 (1994)
165. C.J.Dodge, A.F.Francis. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1300 (1994)
166. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, A.S.Nikitin, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, A.P.Dementiev, I.O.Utkin, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, V.G.Yarzhemsky. In *Proceedings of the Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 2000*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 2002. P. 305
167. Yu.A.Teterin, I.O.Utkin, A.Yu.Teterin, A.S.Nikitin, K.E.Ivanov, A.M.Lebedev, V.I.Nefedov, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, L.J.Vukchevich, Dj.Bek-Uzarov. In *Proceedings of the 3rd International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2000)*, VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 2001. P. 401
168. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Ронне, Ж.Ванбегин, Ж.Кара, И.О.Уткин, А.Ю.Тетерин, А.С.Никитин, К.Е.Иванов, Л.Вукчевич, Г.Бек-Узаров. *Радиохимия*, **43**, 531 (2001)
169. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.С.Никитин, К.Ронне, Ж.Ванбегин, Ж.Кара, А.П.Дементьев, И.О.Уткин, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, В.Г.Яржемский. *Радиохимия*, **43**, 544 (2001)
170. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, I.O.Utkin, A.P.Dementiev, A.Yu.Teterin. *Конденс. среды и межфаз. границы*, **2**, 67 (2000)
171. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Ронне, А.С.Никитин, Ж.Ванбегин, Ж.Кара, И.О.Уткин, А.П.Дементьев, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, Л.Вукчевич, Г.Бек-Узаров. *Радиохимия*, **43**, 524 (2001)
172. Yu.A.Teterin, C.Ronneau, R.M.Polevoi, V.F.Shikalov, P.Froment, J.Cara, I.O.Utkin, A.S.Nikitin, K.E.Ivanov. In *Proceedings of the Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 2000*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 2002. P. 337
173. Yu.A.Teterin. In *Proceedings of the 3rd International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2000)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 2001. P. 391
174. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, I.O.Utkin, A.P.Dementiev, A.Yu.Teterin, A.S.Nikitin, K.E.Ivanov. *Конденс. среды и межфаз. границы*, **2**, 75 (2000)
175. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, C.Ronneau, J.Vanbegin, J.Cara, I.O.Utkin, A.P.Dementiev, A.Yu.Teterin, A.S.Nikitin, K.E.Ivanov, L.J.Vukchevich, Dj.Bek-Uzarov. *Bulg. J. Phys.*, **27** (2), 9 (2000)
176. Y.Baer, J.K.Lang. *Phys. Rev. B*, **21**, 2060 (1980)
177. S.B.Nornes, R.G.Meisenheimer. *Surf. Sci.*, **88**, 191 (1979)
178. K.N.Huang, M.Aoyogi, M.H.Chen, B.Graseman, H.Mark. *At. Data Nucl. Data Tables*, **18**, 243 (1976)
179. J.M.Dyke, G.D.Josland, A.Morris, P.M.Tucker, J.W.Tyler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 1273 (1981)
180. V.A.Gubanov, A.Rosen, D.E.Ellia. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 975 (1979)
181. В.П.Жуков, В.А.Губанов, В.И.Анисимов. *Оптика и спектроскопия*, **46**, 85 (1979)
182. Ю.Ф.Батраков, Р.В.Богданов, Е.В.Пучкова, А.С.Сургеев. *Радиохимия*, **42**, 112 (2000)
183. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, А.Ю.Тетерин, И.О.Уткин, А.М.Лебедев, Л.Вукчевич. *Докл. АН*, **358**, 637 (1998)
184. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, А.Ю.Тетерин, И.О.Уткин, А.М.Лебедев, Л.Вукчевич. *Журн. структ. химии*, **39**, 1052 (1998)
185. Yu.A.Teterin, V.A.Terekhov, A.Yu.Teterin, K.E.Ivanov, I.O.Utkin, A.M.Lebedev, L.Vukchevich. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **96**, 229 (1998)
186. Yu.A.Teterin, V.A.Terekhov, A.Yu.Teterin, I.O.Utkin, A.M.Lebedev, L.Vukchevich. In *Proceedings of Second International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'98)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1999. P. 507
187. Т.М.Зимкина, И.И.Ляховская, А.С.Шулаков. *Оптика и спектроскопия*, **62**, 285 (1987)
188. И.И.Ляховская, В.М.Ипатов, Т.М.Зимкина. *Журн. структ. химии*, **18**, 688 (1977)
189. G.Kalkowski, G.Kaindl, W.D.Brewer, W.Knorr. *Phys. Rev. B*, **35**, 2667 (1987)

190. L.E.Cox, W.P.Ellis, R.D.Cowan, J.W.Allen, S.-J.Oh, I.Lindau, B.B.Pate, A.J.Arko. *Phys. Rev. B*, **35**, 5761 (1987)
191. J.Petiau, G.Calas, D.Petitmaire, A.Bianconi, M.Benfatto, A.Marcelli. *Phys. Rev. B*, **34**, 7350 (1986)
192. Ю.А.Тетерин, Т.Н.Бондаренко, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, И.О.Уткин. *Радиохимия*, **40**, 103 (1998)
193. С.А.Просандеев, Ю.А.Тетерин, Р.В.Ведринский, В.М.Кулаков. *Препринт ИАЭ-3206*. Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, Москва, 1979
194. M.Boring, R.D.Cowan, R.L.Martin. *Phys. Rev. B*, **23**, 445 (1981)
195. F.U.Hillebrecht, D.D.Sarma, N.Martensson. *Phys. Rev. B*, **33**, 4376 (1986)
196. J.Brunner, M.Erbudak, F.Hulliger. *Solid State Commun.*, **38**, 841 (1981)
197. F.U.Hillebrecht, D.D.Sarma, N.Martensson. *J. Magn. Magn. Mater.*, **52**, 129 (1985)
198. S.Suga, M.Yamamoto, K.Soda, T.Mori, S.Takagi, N.Nitsuma, T.Suzuki, T.Kasuya. *J. Magn. Magn. Mater.*, **52**, 297 (1985)
199. D.B.Beach, K.D.Bomben, N.M.Edelstein, D.C.Eisenberg, W.L.Jolly, R.Shinomoto, A.Streitwieser. *J. Inorg. Chem.*, **25**, 1735 (1986)
200. N.Martensson, P.-A.Maisquiat, S.Svensson, B.Johansson. *J. Chem. Phys.*, **80**, 5458 (1984)
201. N.Martensson, P.-A.Malmquiat, S.Svensson. *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 375 (1983)
202. J.M.Dyke, N.K.Fayad, A.Morris, I.R.Trickle, G.C.Alien. *J. Chem. Phys.*, **72**, 3822 (1980)
203. J.H.Scofield. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976)
204. M.Hirata, H.Monjyushiro, R.Sekine, J.Onoe, H.Nakamatsu, T.Mukoyama, H.Adachi, K.Takeuchi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **83**, 59 (1997)
205. T.Mukoyama, H.Nakamatsu, H.Adachi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **63**, 409 (1993)
206. C.K.Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 455 (1982)
207. А.С.Вильнянский, И.С.Глазунов. *Атомная техника за рубежом*, **7**, 3 (1984)
208. Б.Н.Ласкорин, В.А.Мамилов, Ю.А.Корейшо, Д.И.Скороваров, Л.И.Водолазов, И.П.Смирнов, О.Л.Кедровский, В.П.Шулика, Б.В.Невский, В.Н.Мосинец. *Атомная энергия*, **54**, 286 (1983)
209. Y.Baer, J.Schoenes. *Solid State Commun.*, **33**, 885 (1980)
210. G.C.Allen, J.A.Crofts, M.T.Curtis, P.M.Tucker, D.Chadwick, P.J.Hampson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1296 (1974)
211. Y.K.Dawson, M.W.Lister. *J. Chem. Soc.*, 2181 (1950)
212. A.Arrott, J.E.Goldman. *Phys. Rev.*, **108**, 948 (1957)
213. Р.П.Рафальский, В.А.Алексеев, Л.А.Ананьева. *Геохимия*, **11**, 1601 (1979)
214. S.Bertram, G.Kaindl, J.Jove, M.Pages, J.Gal. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2680 (1989)
215. G.C.Allen, E.J.Baerends, P.Vernooijs, J.M.Dyke, A.M.Ellis, M.Feher, A.Morris. *J. Chem. Phys.*, **89**, 5363 (1988)
216. C.Miyake, H.Sakurai, S.Imoto. *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 158 (1975)
217. M.Boring, J.H.Wood, J.V.Moskowitz. *J. Chem. Phys.*, **61**, 3800 (1974)
218. В.И.Жудов, А.Г.Зеленков, В.М.Кулаков, Б.В.Одинов, Ю.А.Тетерин. В кн. *Тез. докл. XXX Всесоюз. совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра*. Наука, Ленинград, 1980. С. 614
219. Д.П.Гречухин, В.И.Жудов, А.Г.Зеленков, В.М.Кулаков, Б.В.Одинов, А.А.Солдатов, Ю.А.Тетерин. *Письма в ЖЭТФ*, **31**, 627 (1980)
220. А.Д.Панов, В.И.Жудов, Ю.А.Тетерин. *Журн. структ. химии*, **39**, 1047 (1998)
221. Ю.А.Тетерин. *Журн. структ. химии*, **39**, 1037 (1998)
222. M.Boring, J.H.Wood. *J. Chem. Phys.*, **71**, 32 (1979)
223. M.Boring, J.H.Wood. *J. Chem. Phys.*, **71**, 392 (1979)
224. P.J.Hay, W.R.Wadt, L.R.Kahn, R.C.Raffenetti, D.H.Phillips. *J. Chem. Phys.*, **71**, 1767 (1979)
225. D.A.Case, C.Y.Yang. *J. Chem. Phys.*, **72**, 3443 (1980)
226. В.А.Глебов. *Электронное строение и свойства ураниловых соединений*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
227. J.H.Wood, M.Boring, S.B.Woodruff. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5225 (1981)
228. D.E.Ellis, A.Rosen, V.A.Gubanov. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4051 (1982)
229. G.C.Allen, P.M.Tucker, J.W.Tyler. *J. Phys. Chem.*, **86**, 224 (1982)
230. Н.Б.Борковский, А.Б.Ковриков, Д.С.Умрейко. *Докл. АН БССР*, **27**, 213 (1983)
231. В.И.Сергеенко, Л.И.Игнатьева, Г.Л.Гудев, А.И.Болдырев. *Журн. структ. химии*, **26**, 131 (1985)
232. А.А.Солдатов. *Журн. структ. химии*, **26**, 3 (1985)
233. С.Г.Гагарин, А.А.Солдатов, А.Д.Сидоренко, Ю.А.Тетерин. В кн. *Тез. докл. XIV Всесоюз. совеща. по рентгеновской и электронной спектроскопии*. Иркутск, 1984. С. 91
234. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, К.Е.Иванов. *Докл. АН*, **345**, 356 (1995)
235. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, L.Vukchevich. In *Proceedings of Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'96)*. VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1997. P. 449
236. Yu.A.Teterin, K.E.Ivanov, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, I.O.Utkin, L.Vukchevich. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**, 401 (1999)
237. J.Weber, V.A.Gubanov. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 693 (1979)
238. L.E.Cox, W.P.Ellis, R.D.Cowan, J.W.Allen, S.-J.Oh. *Phys. Rev. B*, **31**, 2467 (1985)
239. D.L.Clark, D.E.Hobart, M.P.Neu. *Chem. Rev.*, **95**, 25 (1995)
240. Ю.М.Михайлов. *Химия платиновых и тяжелых элементов. Проблемы координационной химии*. Наука, Москва, 1975
241. Л.В.Володько, А.И.Комяк, Д.С.Умрейко. *Ураниловые соединения. Т. 1*. Изд-во БГУ, Минск, 1981
242. М.Е.Дяткина, Ю.М.Михайлов. *Комплексные соединения урана*. (Под ред. И.И.Черняева). Наука, Москва, 1964
243. Б.Ф.Ормонт. *Структура неорганических веществ*. Гос. изд-во техн.-теорет. лит., Москва; Ленинград, 1950
244. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, А.Г.Зеленков. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 2 (20)*. (Сер. Общая и ядерная физика). Харьковск. физико-технический институт, Харьков, 1982. С. 68
245. W.R.Wadt. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6053 (1981)
246. Yu.A.Teterin, V.A.Terekhov, M.V.Ryzhkov, I.O.Utkin, A.S.Nikitin, E.D.Naritonova. *Конденс. среды и межфаз. границы*, **2**, 83 (2000)
247. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, В.М.Рыжков, И.О.Уткин, А.С.Никитин, Е.Д.Харитонов. *Поверхность*, **3**, 44 (2001)
248. Yu.A.Teterin, V.A.Terekhov, M.V.Ryzhkov, I.O.Utkin, K.E.Ivanov, A.S.Nikitin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**, 915 (2001)
249. Н.Н.Крот, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **6**, 1 (1989)
250. И.А.Лебедев, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **6**, 700 (1982)
251. C.Keller. *The Chemistry of the Transuranium Elements. Vol. 3*. (Ed. K.H.Lieser). Verlag Chemie, Weinheim, 1971
252. B.C.Frazer, G.Shirane, D.E.Cox, C.E.Olsen. *Phys. Rev. A*, **140**, 1448 (1965)
253. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии урана*. Наука, Москва, 1985. С. 39
254. Г.Сиборга, Дж.Каца. *Актиниды*. Изд-во Иностран. лит., Москва, 1955
255. W.Suski. *Physica B*, **86–88**, 11 (1977)
256. К.Г.Гуртовой, Р.З.Левитин. *Успехи физ. наук*, **153**, 193 (1987)
257. J.R.Moore, S.E.Nave, R.G.Haire, P.G.Huray. *J. Less-Common Met.*, **121**, 187 (1986)
258. I.M.Band, Yu.I.Kharitonov, M.B.Trhaskovskaya. *At. Data Nucl. Data Tables*, **23**, 443 (1979)
259. D.K.Shuh, K.E.Ivanov, S.M.Butorin, J.Guo, M.Magnuson, E.J.Nordgren. In *Abstracts of Reports of the International Conference Actinides-2001*. Hayama, Japan, 2001. P. 55
260. К.Е.Иванов, Д.К.Шух, Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, С.М.Буторин, Ж.-Н.Гуо, М.В.Ванусов, Ж.Нордгрэн. In *Proceedings of the 4th International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2002)*. Yugoslav Nuclear Society, Belgrade, 2003. P. 31

261. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, К.Е.Иванов. В кн. *Зборник радова 9 конгрес физичара Југославију. Петровац на Мору*. Друштво математичара и физичара, Црне Горе, 1995. С. 797
262. Л.Л.Макаров, Р.И.Каразия, Ю.Ф.Батраков, Н.П.Чибисов, А.Н.Масевич, Ю.М.Зайцев, А.И.Удрис, Л.В.Шишкунова. *Радиохимия*, **1**, 116 (1978)
263. J.Drozdynski, K.Schwochan, H.-J.Schenk. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1845 (1981)
264. В.И.Сергеев, Л.И.Игнатъева, Г.Л.Гуцев, А.И.Болдырев. *Журн. структ. химии*, **26**, 131 (1985)
265. D.E.Ellis. In *Proceedings of the Actinides-1981 Conference*. Pacific Grove, CA, 1982. P. 123
266. J.Onoe, K.Takeuchi, H.Nakamatsu, T.Mukoyama, R.Sekine, H.Adachi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **60**, 29 (1992)
267. J.Onoe, K.Takeuchi, H.Nakamatsu, T.Mukoyama, R.Sekine, Bong-II Kim, H.Adachi. *J. Chem. Phys.*, **99**, 6810 (1993)
268. J.Onoe, H.Nakamatsu, R.Sekine, T.Mukoyama, H.Adachi, K.Takeuchi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **70**, 89 (1994)
269. M.V.Ryzhkov, V.A.Gubanov. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **143**, 85 (1990)
270. К.Е.Иванов, Д.К.Шух, А.Ю.Тетерин, С.М.Буторин, J.-H.Guo, М.Магнусон, J.Нордгрен. In *Proceedings of the 4th International Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC-2002)*. Yugoslav Nuclear Society, Belgrade, 2003. P. 431
271. Yu.A.Teterin, M.V.Ryzhkov, A.Yu.Teterin, A.D.Panov, A.S.Nikitin, К.Е.Иванов, I.O.Utkin. *J. Nucl. Technol. Radioact. Protect.*, **1–2**, 3 (2002)
272. J.C.Slater, K.H.Johanson. *Phys. Rev. B*, **5**, 844 (1972)
273. Yu.A.Teterin, V.I.Nefedov, A.S.Nikitin, A.Yu.Teterin, К.Е.Иванов, К.И.Маслаков, I.O.Utkin, М.Бубнер, Т.Рейх, S.Pompe, К.Х.Хайзе, Н.Нитше. In *Workshop Proceedings on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 2002*. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, 2002. P. 317
274. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.С.Никитин, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, К.И.Маслаков, И.О.Уткин, М.Бубнер, Т.Райх, С.Помпе, К.Х.Хайзе, Х.Ниче. *Инженерная физика*, **2**, 28 (2001)
275. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, А.С.Никитин, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, К.И.Маслаков, И.О.Уткин, М.Бубнер, Т.Райх, С.Помпе, К.Х.Хайзе, Х.Ниче. *Журн. неорг. химии*, **46**, 990 (2001)
276. Yu.A.Teterin. In *Biotechnology for Waste Management and Site Restoration. Technological, Educational, Business, Political Aspects. (NATO ASI Ser. 2, Environment)*. Vol. 34. (Eds C.Ronneau, O.Bitchaeva). Kluwer Academic, Dordrecht, 1997. P. 135

THE STRUCTURE OF THE X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA OF LIGHT ACTINIDE COMPOUNDS

Yu.A.Teterin, A.Yu.Teterin

*Institute of General and Nuclear Physics, Russian Research Centre «Kurchatov Institute»
1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)196–0531*

The results of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies on the structure of the outer and inner electron shells of compounds of light actinides (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf) in the binding energy (E_b) range of 0–1250 eV are generalised. The regularities of formation of the fine structure in the XP spectra of these compounds are considered. The mechanisms of appearance of such structure are analysed, and the correlations between the fine structure parameters and actinide oxidation states, the structure of the close environment, magnetic properties, the nature of the chemical bond and secondary electron processes that accompany photoemission of electrons are discussed. Experimental evidence for effective formation of the outer ($E_b = 0–15$ eV) and inner valence ($E_b = 15–50$ eV) molecular orbitals, in particular, from the fully occupied An6p and *Lns* orbitals of the neighbouring actinide (An) and ligand (L) atoms in the compounds in question is presented. The use of fine spectral structure parameters, together with the electron binding energies and line intensities extends significantly the scope of application of the XPS method in structural studies.

Bibliography — 276 references.

Received 10th February 2003