

ПОСТОЯННЫЙ КОМИТЕТ СОЮЗНОГО ГОСУДАРСТВА
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ



КОНГРЕСС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ Беларуси и России

Минск, 27–31 марта 2023 г.



Минск
«Беларуская навука»
2023

А. Е. Путков^{1,2}, Ю. А. Тетерин^{1,2}, М. В. Рыжков³, К. И. Маслаков^{1,2},
А. Ю. Тетерин¹, К. Е. Иванов¹, С. Н. Калмыков², В. Г. Петров²

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

³Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ AnO_2 ($An = Th - Lr$)

Введение. В настоящее время созданы дорогостоящие рентгеновские фотоэлектронные спектрометры и источники рентгеновского излучения, включая синхротроны. Традиционной информацией, извлекаемой из рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС), является энергия связи и интенсивность линии электронов. Однако, в частности, в низкоэнергетической области (в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 50 эВ) спектров РФЭС диоксидов актиноидов, играющих важную роль при обращении с исходным и облученным ядерным топливом, а также при захоронении радиоактивных отходов, наблюдается сложная структура. Расшифровка этой структуры расширит возможности использования метода РФЭС как физико-химического анализа при изучении вещества, поскольку она коррелирует со многими физико-химическими свойствами (степень окисления An в AnO_2 , строение ближайшего окружения ионов An , природа и характер химической связи). В связи с этим изучение электронного строения AnO_2 ($An = Th - Lr$) необходимого для расшифровки сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов этих диоксидов. Расшифровка этой структуры представляет собой чрезвычайно актуальную научную задачу.

Материалы и методы. В настоящей работе на основании результатов расчетов электронного строения AnO_2 ($An = Th - Lr$) [1–9] релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) и расшифровки сложной структуры экспериментальных спектров РФЭС AnO_2 ($An = Th, U - Bk$) установлены закономерности формирования электронного строения, сложной структуры спектров РФЭС, природы и характера химической связи в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$).

Результаты и их обсуждение. На основе результатов расчетов электронного строения методом РДВ установлено, что в AnO_2 ($An = Th - Lr$) возникают внешние валентные (ВМО, 0–~15 эВ) и внутренние валентные молекулярные орбитали (ВВМО, ~15–~50 эВ). $An 5f, 6s, 6p$ АО не являются

атомными, а непосредственно участвуют в химической связи в этих диоксидах. При этом состав ВМО с участием $An\ 6d, 7s$ и $7p$ АО мало изменяется в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$). Эти орбитали вместе с $O\ 2s$ и $O\ 2p$ АО образуют «жесткий» каркас, в котором перемещаются МО, содержащие вклады $An\ 5f$ АО.

В спектрах РФЭС в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) возрастает относительная интенсивность полосы электронов ВМО. Это связано с увеличением плотности состояний $5f$ -электронов в зоне ВМО, значения сечения фотоэффекта для которых существенно превышают соответствующие значения для $An\ 7s$ -, $7p$ - и $O\ 2p$ -электронов. Структура спектра РФЭС, обусловленная электронами ВВМО и возникающая из-за сильного перекрытия $An\ 6p$ и $O\ 2s$ АО ближайших атомов, как правило, хорошо разрешена и отражает строение ближайшего окружения ионов актиноидов, расстояния от них до ближайших ионов и характер химической связи.

В единой шкале энергий получены зависимости экспериментальных и рассчитанных энергий связи электронов МО от Z в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) и найдено удовлетворительное согласие между ними. Показано, что для всех ионов An в ряду AnO_2 ($An = Th - Lr$) эффективный заряд существенно меньше $+4$, принимаемого в ионном приближении. На основе результатов расчетов населенностей связей по Малликену найдено, что в этих диоксидах в совокупности электроны ВВМО на $\sim 30\%$ ослабляют химическую связь, обусловленную электронами ВМО.

Выводы. Вышеуказанное свидетельствует о высоком вкладе ковалентной составляющей в химическую связь в AnO_2 ($An = Th - Lr$). Показано, что сложная структура спектров РФЭС валентных электронов в AnO_2 ($An = Th - Lr$) связана с образованием внешних валентных (ВМО, $0\text{--}15$ эВ) и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО, $\sim 15\text{--}50$ эВ), $An\ 5f, 6s, 6p$ АО не являются атомными, а непосредственно участвуют в химической связи в этих диоксидах.

Список использованных источников

1. Путков, А. Е. Структура спектров РФЭС валентных электронов и природа химической связи в SnO_2 / А. Е. Путков, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров // Радиохимия. – 2021. – Т. 63, № 4. – С. 309–320.
2. Путков, А. Е. Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO_2 / А. Е. Путков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров // Радиохимия. – 2022. – Т. 64, № 2. – С. 133–142.
3. Путков, А. Е. Электронное строение диоксида CfO_2 / А. Е. Путков, К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров // Журн. структурной химии. – 2021. – Т. 62, № 12. – С. 1963–1974.

4. Путков, А. Е. Электронное строение и природа химической связи в VкO_2 / А. Е. Путков, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров // Журн. физ. химии. – 2021. – Т. 95. – С. 908–915.

5. Тетерин, Ю. А. Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра PaO_2 / Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Е. Путков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров // Журн. неорганич. химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 817–824.

6. Maslakov, K. I. The nature of the chemical bond in UO_2 / K. I. Maslakov, Yu. A. Teterin, M. V. Ryzhkov, A. J. Popel, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, St. N. Kalmykov, V. G. Petrov, I. Farnan // International Journal of Quantum Chemistry. – 2019. – Vol. 119, № 24. – Pe26040.

7. Teterin, Y. A. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bonding in AmO_2 / Y. A. Teterin, K. I. Maslakov, M. V. Ryzhkov, A. Y. Teterin, K. E. Ivanov, S. N. Kalmykov, V. G. Petrov // Nuclear Technology & Radiation Protection. – 2015. – Vol. 30, № 2. – P. 83–98.

8. Teterin, Yu. A. Electronic structure and chemical bonding in PuO_2 / Yu. A. Teterin, K. I. Maslakov, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, M. V. Ryzhkov, V. G. Petrov, D. A. Enina, St. N. Kalmykov // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87. – P245108.

9. Teterin, Yu. A. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bond nature in NpO_2 / Yu. A. Teterin, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, M. V. Ryzhkov, K. I. Maslakov, St. N. Kalmykov, V. G. Petrov, D. A. Enina // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – P035102.