

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.183.3:546.799.7

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В VкO_2

© 2021 г. А. Е. Путков^а, Ю. А. Тетерин^{а,б,*}, М. В. Рыжков^с, А. Ю. Тетерин^б, К. И. Маслаков^а,
К. Е. Иванов^б, С. Н. Калмыков^{а,б}, В. Г. Петров^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^б Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Москва, Россия

^с Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, 620990, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Teterin_YA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 31.07.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) выполнен первый расчет электронной структуры и рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС) валентных электронов VкO_2 в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ. Установлено удовлетворительное согласие рассчитанного с экспериментальным спектром этого диоксида, полученного ранее в работе других авторов. Построена количественная схема МО, позволяющая понять природу химической связи и структуру РФЭС валентных электронов в VкO_2 . В отличие от представлений теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в VкO_2 значительны и приводят к сильному перекрытию не только $\text{Vк}6d$, но и $\text{Vк}6p$, $5f$ АО с орбиталями лигандов. Найдено, что электроны внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО) на 28% ослабляют химическую связь, обусловленную электронами внешних валентных МО.

Ключевые слова: электронное строение VкO_2 , РФЭС валентных электронов, релятивистский метод расчета РДВ, схема МО

DOI: 10.31857/S0044453721060212

Берклий образуется в результате ядерных реакций в небольших количествах. Несмотря на то, что наиболее долгоживущим изотопом является $^{247}_{97}\text{Vк}$ ($T_{1/2} \sim 1380$ лет, α), на практике наиболее доступен изотоп $^{249}_{97}\text{Vк}$ ($T_{1/2} \sim 314$ суток, β), который используется для изучения физико-химических свойств этого элемента и получения важного для химических исследований изотопа калифорния $^{249}_{98}\text{Cf}$ [1]. Кроме того, берклий и калифорний используются в качестве мишеней при синтезе сверхтяжелых элементов [2, 3]. Данные о физико-химических свойствах берклия и его оксидов отражены в работах [1, 4–8].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) валентных и остовных электронов диоксида $^{249}_{97}\text{VкO}_2$ получены в диапазоне энергий связи от 0 до ~1000 эВ [9]. В статье [9] отмечено возникновение структуры в спектрах некоторых остовных электронов, которую рассматривали в ионном приближении, и не учитывали влияние кислорода на структуру РФЭС валентных и остовных электронов. В этой статье предполагалось, что $\text{Vк}5f$ -электроны, кроме участвующих в химиче-

ской связи, локализованы, а $\text{Vк}6p$ - и $\text{O}2s$ -электроны не участвуют в химической связи. Экспериментальный спектр остовных $\text{Vк}4f$ -электронов $^{249}_{97}\text{VкO}_2$ также приведен в работе [10]. В работе [11] теоретически проанализирована сложная структура спектра РФЭС остовных $\text{Vк}4f$ -электронов VкO_2 с целью установления связи ее параметров с энергией электронного переноса в процессе фотоэмиссии $\text{Vк}4f$ -электронов и ковалентного вклада в химическую связь.

При расчете электронной структуры оксидов берклия основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ [12–14]. При этом участие в химической связи электронов внутренних валентных МО (ВВМО) в диапазоне энергий связи от ~15 до ~50 эВ не рассматривалось. Ранее [15] были выполнены нерелятивистские расчеты электронной структуры VкO_2 в диапазоне энергий от 0 до ~25 эВ. Однако результаты таких расчетов не позволили расшифровать структуру РФЭС валентных электронов этого диоксида в диапазоне от 0 до ~50 эВ, которая с учетом величин сечений фо-

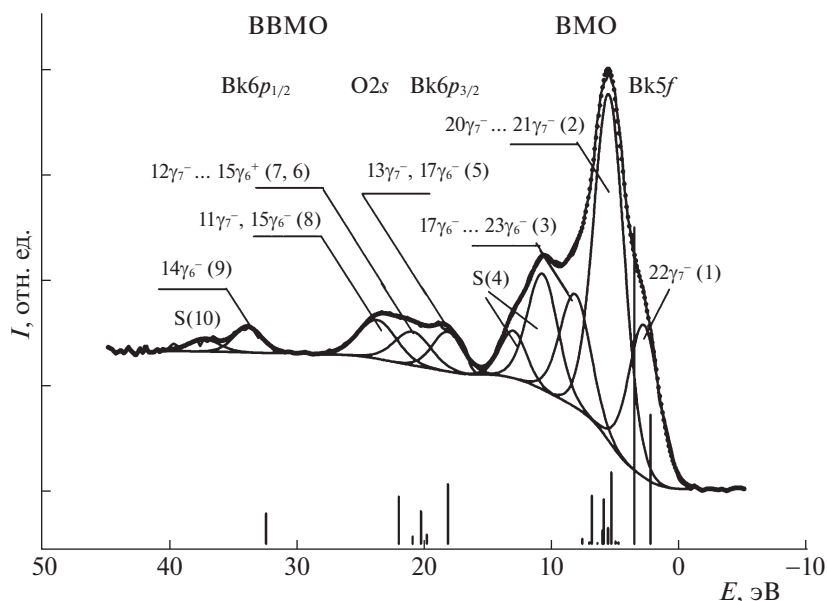


Рис. 1. РФЭС валентных электронов $VкO_2$ взят из работы [9]; показано разделение спектра на отдельные компоненты, вертикальными линиями отмечен рассчитанный спектр (РДВ). Обозначения МО те же, что и в табл. 1.

тоэфекта электронов отражает полную плотность состояний валентных электронов.

Ранее, с учетом структуры спектров остовных электронов и результатов релятивистских расчетов, в частности, для NpO_2 [16] и PuO_2 [17], нами показано, что структура РФЭС валентных электронов этих диоксидов в основном связана с электронами МО.

В настоящей работе с целью получения теоретического спектра валентных электронов $VкO_2$ в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ был проведен первый расчет электронной структуры $VкO_2$ в приближении МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) полностью релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ). Это необходимо для расшифровки структуры экспериментального спектра, для построения количественной схемы МО и определения роли атомных орбиталей (АО) в формировании особенностей и характера химической связи в $VкO_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Приготовление образца. По данным статьи [9] изотоп берклия $^{249}_{97}Vк$ ($T_{1/2} = 314$ суток, β) был нанесен в виде тонкой (~3 нм) пленки площадью 3×7 мм² на платиновой фольге (12×10 мм²) с использованием сепаратора. Затем нагрет до 900°C и охлажден до комнатной температуры в 1 атмосфере O_2 до образования $VкO_2$.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

РФЭС $VкO_2$ были получены на спектрометре Hewlett-Packard 5950A с AlK_{α} (1486.6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре с использованием низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образца в работе [9]. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии $Au4f_{7/2}$ электронов, равно 0.55 эВ. Погрешность при измерении относительных интенсивностей — $\pm 10\%$. Энергии связи электронов $VкO_2$, измеренные с погрешностью $\sim \pm 0.2$ эВ, равны: 18.3 ($6p_{3/2}$); 34.0 ($6p_{1/2}$); 120.1 ($5d_{5/2}$); 245.8 ($5p_{3/2}$); 498.5 ($4f_{7/2}$); 514.4 ($4f_{5/2}$); 901.4 ($4d_{5/2}$); 957.7 ($4d_{3/2}$); 23.4 ($O2s$); 529.5 ($O1s$) и 285.3 эВ ($C1s$).

При обработке спектра $VкO_2$, полученного в работе [9], в настоящей работе спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, вычитался по методу Ширли [18], а деление спектра на компоненты осуществлялось с использованием программы “SPRO” [19] (рис. 1).

Метод расчета. Кластер $VкO_8^{12-}$ точечной группы симметрии D_{4h} , включающий ближайшее окружение берклия в $VкO_2$, представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого находится берклий, а в вершинах — восемь кислородов с длиной связи $R_{Vк-O} = 0.23097$ нм [1, 20, 21]. Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе в приближении самосогласованного поля релятивистским методом дискретного варьирования (ССП РДВ) [22, 23], основанного на решении уравнения Дирака—Слэтера для

четырёхкомпонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом [24]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака–Слэтера для изолированных атомов, включал помимо заполненных, также вакантные $Vk7p_{1/2}$, $7p_{3/2}$ состояния. Кроме того, базис учитывал симметрию кластера, т.е. с помощью техники проекционных операторов [22] из обычных АО конструировались их линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям двойной группы D_{4h} . Для этого использовалась оригинальная программа симметризации, использующая матрицы неприводимых представлений большинства двойных групп, полученных в работах [24, 25], и матрицы преобразований спиноров, приведенные в [26]. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов секулярного уравнения проводилось по набору из 22000 точек, распределенных в пространстве кластера, что обеспечивало сходимость энергий молекулярных орбиталей в пределах 0.1 эВ. Отсутствие muffin-tin (MT) – аппроксимации потенциала в методе РДВ позволяет проводить расчеты кластеров любой симметрии с одинаковой точностью. Кроме того, приближение МО ЛКАО позволяют анализировать роль атомных состояний в формировании электронной структуры, химической связи, спектральных и других свойствах твердофазных соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РФЭС валентных электронов VkO_2 в области энергий связи от 0 до ~50 эВ, может быть условно разделен на спектры электронов ВМО (от 0 до ~15 эВ) и ВВМО (от ~15 до ~50 эВ) (рис. 1).

Электронная структура VkO_2 . В основном состоянии электронная валентная конфигурация берклия – $Vk6s^2 6p^6 5f^9 6d^0 7s^2 7p^0$, ${}^6H_{7+1/2}$ [1]. Результаты расчета электронной структуры VkO_2 приведены в табл. 1. Поскольку задача настоящей работы – анализ РФЭС и химического связывания, в таблице показаны только заполненные орбитали. Кроме того, для $Vk7p_{1/2}$, $7p_{3/2}$ и $O2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ состояний, для которых спин-орбитальные взаимодействия малы, приведены суммарные вклады.

В отличие от приближения кристаллического поля, где характеристики атомных состояний модифицируются под действием поля окружающих лигандов, в методе МО ЛКАО из атомных орбиталей формируются молекулярные орбитали. Вклады различных АО в каждой МО зависят от их энергий и степени перекрытия. В случае VkO_2 происходит смешивание не только делокализованных $Vk6d$, $7s$, $7p$ с $O2p$ АО, но и перекрытие $Vk6p$, $5f$ с $O2s$, $2p$ АО. В отличие от результатов не-

релятивистского расчета VkO_2 [15], где найдено значительное участие $Vk6s$ АО в образовании МО, из данных релятивистского расчета следует, что $Vk6s$ оболочка практически не участвует в образовании МО, а $Vk7p$ АО в большей степени перекрываются с орбиталями кислорода (табл. 1).

Верхнюю наполовину заполненную (ВЗМО) $22\gamma_7^-$ ВМО, содержащую 0.91 $Vk5f_{7/2}$ АО, можно формально рассматривать как квазиатомную АО, а электроны в этом состоянии – как локализованные. Остальные 7.0 $Vk5f$ -электронов делокализованы в пределах ВМО. Для этих ВМО наблюдается сильное смешивание орбиталей берклия и кислорода, а также вклады $Vk5f$ и $Vk6p$ АО.

Делокализованные $Vk5f$ -электроны вносят существенный вклад в ковалентную составляющую химической связи за счет смешивания с орбиталями кислорода. Их примеси в ВМО с основными вкладами $O2p$ -электронов могут достигать, например, 29% в $17\gamma_7^-$ МО. Примеси $Vk6d$ АО в ВМО $O2p$ -типа, например для $14\gamma_7^+$ МО, несколько меньше, чем для $Vk5f$ АО, и равны 14%. Орбитали с основными вкладами $Vk5f$ АО, например, $20\gamma_7^-$, содержат 22% $O2p$ АО, а МО с основными вкладами $Vk6d$ АО, например $17\gamma_6^+$ ВМО, содержат 86% $O2p$ АО.

Вклады $Vk5f$ АО в МО $O2s$ -электронов остаются незначительными, как и для диоксидов легких актиноидов AnO_2 ($An = Np, Pu$) [16, 17]. С другой стороны, примеси $Vk5f$ АО в МО $O2p$ -электронов в VkO_2 существенно больше. Вклады $Vk6d$ АО в ВМО $O2p$ -электронов слабо изменяются для AnO_2 ($An = Np, Pu, Vb$) с увеличением атомного номера Z . Структура МО, содержащих $Vk6d$, $7s$ и $7p$ АО в VkO_2 , мало меняется по сравнению с диоксидами легких актиноидов. Эти состояния вместе с МО $O2s$ - и $O2p$ -типа образуют “жесткий каркас”, в котором перемещаются МО, содержащие $An5f$ АО, в соответствие со степенью их заполнения в диоксидах легких актиноидов.

$Vk6p$ и $6d$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. При этом значительное участие в образовании ВВМО принимают $Vk6p$ и $O2s$ АО. В результате возникают “разрыхляющие” $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и “связывающие” $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) ВВМО (табл. 1, рис. 2). Гибридизация $Vk6p_{1/2}$ и $O2s$ АО с образованием “разрыхляющей” $16\gamma_6^-$ (6) и “связывающей” $14\gamma_6^-$ (9) ВВМО происходит в незначительной степени, по сравнению с соответствующими орбиталями в ThO_2 [27] и UO_2 [28]. Это связано с ростом спин-орбитального расщепления от $\Delta E_s(Th6p) = 8.5$ эВ до $\Delta E_s(Vk6p) = 15.7$ эВ [29]. При этом в ряду от Th до Vb энергия $An6p_{3/2}$ -электронов увеличивается на 1.0 эВ, а $An6p_{1/2}$ -электронов – на 8.2 эВ. Одновременно существенно увеличивается разность энергий

Таблица 1. Состав (доли), энергии $E_0^{(a)}$ (эВ) заполненных МО кластера V_6O_8 и сечения фотоэффекта $\sigma_i^{(b)}$

МО	$-E_0, \text{эВ}$	Состав МО										
		Bk								O		
		6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}	6d _{3/2}	6d _{5/2}	7s	5f _{5/2}	5f _{7/2}	7p ₂	2s	2p ₂
		$\sigma_i^{(b)}$ 1.22	0.89	1.40	0.64	0.53	0.11	5.68	5.27	0.05	0.96	0.07
ВМО												
22 $\gamma_7^{-c)}$	0.00								0.91			0.09
21 γ_7^-	1.21							0.70	0.13			0.17
24 γ_6^-	1.32			0.01				0.74	0.02			0.23
20 γ_7^-	1.33			0.01				0.74	0.02		0.01	0.22
23 γ_6^-	2.49											1.00
19 γ_7^-	2.50											1.00
22 γ_6^+	2.72											1.00
19 γ_7^+	2.73											1.00
21 γ_6^+	2.74											1.00
18 γ_7^+	3.03					0.01						0.99
20 γ_6^+	3.07											1.00
17 γ_7^+	3.07				0.01							0.99
22 γ_6^-	3.08			0.03				0.19	0.03			0.75
18 γ_7^-	3.08			0.03				0.19	0.03			0.75
21 γ_6^-	3.32								0.10	0.01		0.89
17 γ_7^-	3.66							0.18	0.11			0.71
16 γ_7^-	3.74			0.01				0.03	0.01	0.04		0.91
20 γ_6^-	3.75			0.01				0.03	0.01	0.05		0.90
19 γ_6^-	4.15		0.01							0.04	0.01	0.94
16 γ_7^+	4.55					0.10					0.01	0.89
15 γ_7^-	4.57							0.04	0.03			0.93
18 γ_6^-	4.57							0.04	0.03			0.93
19 γ_6^+	4.58				0.07	0.04					0.01	0.88
15 γ_7^+	4.59				0.06	0.05					0.01	0.88
14 γ_7^-	4.60							0.06	0.02			0.92
18 γ_6^+	4.78						0.06				0.01	0.93
14 γ_7^+	5.33				0.06	0.08						0.86
17 γ_6^+	5.35				0.06	0.08						0.86
ВВМО												
17 γ_6^-	15.84			0.52						0.02	0.42	0.04
13 γ_7^-	15.85			0.52						0.02	0.42	0.04
12 γ_7^-	17.50							0.01	0.01		0.98	
13 γ_7^+	17.96					0.05					0.95	
16 γ_6^+	17.96				0.03	0.02					0.95	
12 γ_7^+	17.97				0.03	0.03					0.94	
16 γ_6^-	18.03		0.01							0.05	0.94	
15 γ_6^+	18.62						0.07				0.93	
15 γ_6^-	19.69			0.43						0.02	0.53	0.02

Таблица 1. Окончание

МО	$-E_0, \text{эВ}$	Состав МО										
		Вк									О	
		6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}	6d _{3/2}	6d _{5/2}	7s	5f _{5/2}	5f _{7/2}	7p ₂	2s	2p ₂
		$\sigma_i^b)$ 1.22	0.89	1.40	0.64	0.53	0.11	5.68	5.27	0.05	0.96	0.07
11 γ_7^-	19.70			0.43						0.01	0.55	0.01
14 γ_6^-	30.09		0.98								0.01	0.01
14 γ_6^+	51.38	1.00										

a) Величины энергий уменьшены по абсолютной величине (сдвинуты вниз) на 24.07 эВ.

b) Сечения фотоэффекта σ_i (килобарн на один электрон), полученные в работе [36].

c) Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (1 электрон), число заполнения для всех остальных орбиталей равно 2.

Ап6p_{1/2} и O2s АО, что приводит к уменьшению их перекрывания.

При переходе от ThO₂ [27] к AmO₂ [30] и ВкО₂ (табл. 1) наблюдается увеличение плотности заполненных состояний Ап5f-электронов в области ВМО и увеличение энергии “квазиатомных” Ап5f-электронов, начиная с UO₂ [28]. При этом, малое (~1.1 эВ [9]) изменение энергии связи Ап6p_{3/2}-электронов 17 γ_6^- (5) ВВМО подтверждает их валентный характер, поскольку, если бы Ап6p_{3/2}-электроны были полностью остовными, то энергия их связи должна была увеличиваться пропорционально $\sim Z^2$ [31].

На основании анализа ковалентного смешивания АО берклия и кислорода в валентных МО ВкО₂ можно заключить, что в отличие от результатов теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в ВкО₂ являются значительными и приводят к сильному перекрыванию орбиталей лигандов не только с Вк6d, но и с Вк6p и 5f АО.

Электронная конфигурация и эффективный заряд иона берклия в ВкО₂. В ионном приближении в ВкО₂ валентная электронная конфигурация иона берклия есть Вк6s²6p⁶5f⁹6d⁰7s⁰7p⁰, а его эффективный заряд $Q_1 = +4e^-$ (электрона). Из-за перекрывания АО берклия и кислорода конфигурация иона берклия в ВкО₂ в результате Малликовского анализа населенностей становится равной Вк6s²6p⁶5f^{9.93}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52} (табл. 1). Вакантные в ионном приближении Вк6d⁰7s⁰7p⁰ АО оказываются населенными 1.56, 0.26 и 0.52 электронами соответственно. Повышается населенность Вк5f АО и возникают небольшие населенности Вк7s и Вк7p АО. С учетом атомной конфигурации Вк6s²6p⁶5f⁹6d⁰7s²7p⁰ можно найти, что эффективный заряд берклия равен $Q_R = +0.73e^-$, что существенно меньше $Q_{NR} = +1.78e^-$, полученного в нерелятивистском X_α -ДВ расчете кластера ВкО₈ [15]. Значительное уменьшение величины

эффективного заряда Q_R по сравнению с Q_{NR} в ВкО₂ качественно согласуется с результатами, полученными для оксидов актиноидов на основании данных [32]. Величина небольшого эффективного заряда берклия в диоксиде качественно согласуется с данными для химических сдвигов в спектрах линий актиноидов в диоксидах по отношению к металлам. Например, для Np4f_{7/2}-электронов наблюдается сдвиг равный $\Delta E_b = 2.4$ эВ при переходе от металлического Np к NpO₂ [16]. Если бы эффективный заряд был равен $Q_{Np} = +4e^-$, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Известно, что возникновение одной вакансии на квазиостовном уровне в СеО₂ приводит к сдвигу линий, например, Се3d-электронов на ~16.0 эВ [33, 34].

Структура РФЭС валентных электронов ВкО₂. РФЭС валентных электронов ВкО₂ содержит структуру в области электронов ВМО и ВВМО в диапазоне энергий от 0 до ~50 эВ (рис. 1). Ранее [9], в приближении свободных ионов для Вк₂O₃ (f⁸) и ВкО₂ (f⁷) рассчитаны возможные структуры спектров локализованных Вк5f-электронов от 0 до ~15 эВ, связанные с мультиплетным расщеплением. На основе этих данных предположено [9], что интенсивное плечо со стороны высоких энергий связи электронов ВМО при 10.8 и 13.1 эВ может быть связано с присутствием Вк₂O₃ в образце ВкО₂ (рис. 1).

Структура, наблюдаемая в области ВМО, в основном образована из Вк5f, 6d, 7s, 7p и O2p АО соседних атомов (табл. 1). В этой области также наблюдаются заполненные Вк6p и O2s состояния, а также линия, обусловленная квазиатомными Вк5f-электронами при 2.9 эВ.

Структура РФЭС электронов ВМО имеет характерные особенности и может быть условно разделена на три компоненты (1, 2, 3) при 2.9, 5.6 и 8.2 эВ (рис. 1, 2).

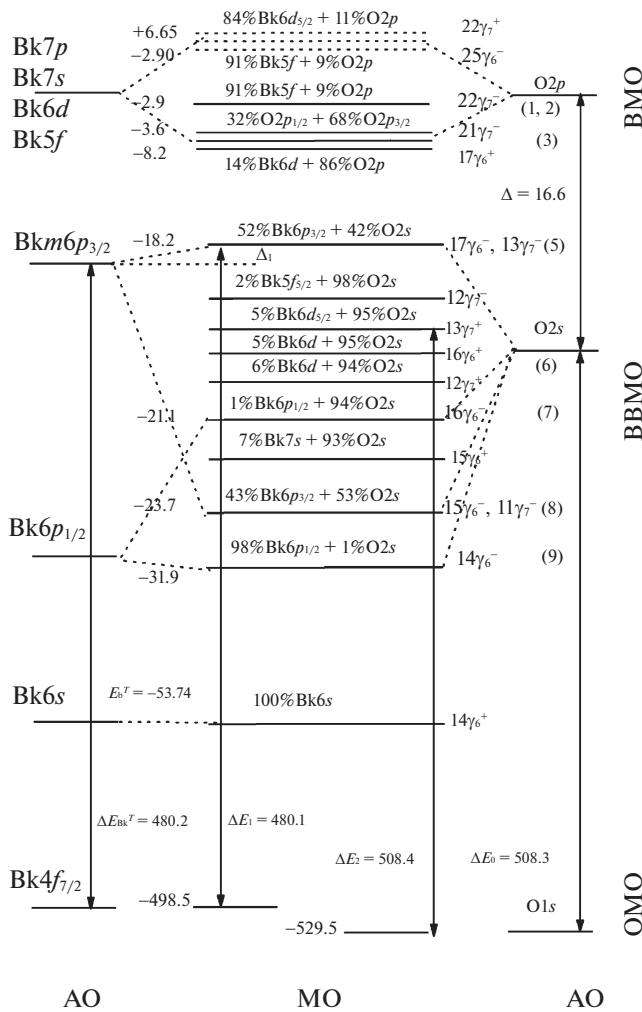


Рис. 2. Схема МО K_2O_2 , построенная с учетом теоретических и экспериментальных данных. Обозначения такие же, как и на рис. 1 и в табл. 1. Энергетический масштаб не выдержан.

В области спектра электронов ВВМО наблюдается структура, которая в большой степени обусловлена перекрыванием $\text{K}6p$ и $\text{O}2s$ АО соседних атомов. Эта структура может быть условно разделена на пять (5, 6, 7, 8, 9) компонент (рис. 1, 2). Сателлит $S(10)$ при 37.3 эВ может быть связан с многоэлектронными процессами. Формальное деление спектра на компоненты позволяет проводить качественное и количественное сравнение экспериментального и рассчитанного спектров K_2O_2 (рис. 1).

Для этого значения энергий (табл. 1) были увеличены по абсолютной величине на 2.36 эВ так, чтобы энергия $17\gamma_6^-$ МО была равна 18.2 эВ [9]. Рассчитанные интенсивности отдельных участков спектра K_2O_2 были получены с учетом состава МО (табл. 1) и сечений фотоэффекта для различных электронов [35, 36].

Теоретический спектр представлен в виде вертикальных прямых, высота которых пропорциональна интенсивности линий (рис. 1). Наблюдается удовлетворительное качественное и в некоторых случаях количественное согласие между рассчитанными и экспериментальными характеристиками РФЭС валентных электронов K_2O_2 .

Так, рассчитанные ширины зон ВМО и ВВМО ($\Gamma(\text{ВМО}) = 5.35$ эВ и $\Gamma(\text{ВВМО}) = 14.25$ эВ) сравнимы с соответствующими экспериментальными значениями ($\Gamma(\text{ВМО}) = 5.3$ эВ и $\Gamma(\text{ВВМО}) = 15.7$ эВ). Рассчитанные интенсивности зон ВМО и ВВМО ($I(\text{ВМО}) = 77.9\%$ и $I(\text{ВВМО}) = 22.1\%$) также находятся в качественном согласии с соответствующими экспериментальными величинами ($I(\text{ВМО}) = 82.5\%$ и $I(\text{ВВМО}) = 17.2\%$).

Наблюдается согласие между некоторыми экспериментальными и рассчитанными величинами энергий связи электронов (рис. 1). В области ВВМО такое согласие, например, наблюдается для $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $14\gamma_6^-$ (9) ВВМО, характеризующих ширину зоны спектра этих электронов. При этом в меньшей степени соответствие между теоретическими и экспериментальными данными наблюдается для средней части спектра электронов ВВМО ($12\gamma_7^- - 11\gamma_7^-$).

Значительный вклад в интенсивность спектра электронов ВМО вносят $\text{K}5f$ -электроны, которые имеют наибольшее сечение фотоэффекта σ_f (табл. 1). Так, $\text{K}5f$ -электроны могут возбуждаться на $\text{K}6d$ уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать не теряя своего f -характера. Если при включении в химическую связь $\text{K}5f$ -электроны теряют свой f -характер, то должна существенно уменьшаться интенсивность полосы ВМО. Из данных расчета следует, что $\text{K}5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи, частично теряя свой f -характер за счет нефеллоауксетического эффекта (табл. 1).

В ионном приближении найдено [31], что отношение интенсивности спектра области электронов ВМО к ВВМО для K_2O_2 с электронной валентной конфигурации берклия $\text{K}6s^26p^65f^76d^27s^27p^0$ равна 3.72. Эта величина несколько больше теоретического значения 3.17 для валентной конфигурации $\text{K}6s^26p^65f^7.936d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$ берклия в кластере $\text{K}6s^26p^65f^7.936d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$ берклия и отличается от экспериментальной величины 4.71 (табл. 2). Экспериментальная величина 4.71 согласуется с величиной 4.57 для конфигурации берклия $\text{K}6s^26p^65f^96d^07s^27p^0$ [31]. Значительное увеличение экспериментальной величины 4.71 (рост заполненных состояний $\text{K}5f$ -электронов) по сравнению с рассчитанной величиной 3.17 можно объяснить только примесью K_2O_3 на поверхности образца K_2O_2 .

Схема валентных МО ВкО₂. Количественная схема МО для ВкО₂ построена с учетом данных настоящей работы, энергий связи атома берклия [29], спектров РФЭС валентных и остовных электронов диоксида берклия [9] и экспериментальных разностей энергий связи валентных и остовных электронов ВкО₂ (рис. 2). Обозначения на схеме такие же, как и на рис. 1 и табл. 1. Слева приведены экспериментальные значения энергий связи электронов. Занятые МО отмечены в виде сплошных горизонтальных линий, а вакантные МО – в виде штрихов. Над горизонтальными прямыми МО дан их состав в %. Справа от МО даны их обозначения (табл. 1), а в скобках – номера групп МО. Разности энергий МО, отмеченные на схеме, могут быть измерены экспериментально.

На схеме отражены ВМО, ВВМО и ОМО. В области ВМО верхняя заполненная МО (ВЗМО) и нижняя незаполненная МО (ННМО) в основном состоят из Вк5f АО. У дна зоны ВМО наблюдается вклад Вк6d АО. Среди ВВМО можно формально выделить “разрыхляющие” $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6) и соответствующие им “связывающие” $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) и $14\gamma_6^-$ (9) ВВМО, которые попарно соединены штрихами. “Квазиатомные” $12\gamma_7^-$, $13\gamma_7^+$, $12\gamma_7^+$, $16\gamma_6^+$ и $15\gamma_6^+$ (7) ВВМО обусловлены в основном O2s АО. Энергии “квазиатомных” ВВМО должны быть близки по величине. На основании величин ширины линий электронов ВВМО трудно сделать заключение об их относительном характере (связывающем или разрыхляющем). Однако можно предположить, например, что из-за примеси 4% O2p и 2% Вк7p АО в $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) ВВМО эти орбитали частично теряют свой разрыхляющий характер (табл. 1, рис. 2, см. также [35]).

Схема МО для ВкО₂ позволяет не только понять природу формирования химической связи в этом диоксиде, но и лежит в основе расшифровки структуры других рентгеновских (эмиссионных, поглощения и др.) спектров ВкО₂, как показано для диоксидов AnO₂ (An = Th, U, Np, Pu, Am) [16, 17, 27, 28, 30].

Вклад электронов валентных МО в химическую связь в ВкО₂. Для оценки вклада электронов различных МО в химическую связь в работе методами НДВ (нерелятивистский ДВ) и РДВ были рассчитаны величины заселенностей перекрытия для различных МО в кластере ВкО₈ (табл. 2) [35, 37]. Вклад в заселенность связи от электронов связывающей МО – положителен, а вклад от электронов разрыхляющей МО – отрицателен. Положительные величины таких заселенностей характеризуют усиление (связывание) взаимодействия, а отрицательные величины – ослабление (разрыхление) связи.

Таблица 2. Заселенности перекрытия для ВкО₂ (на один лиганд, $\times 10^3$), полученные в релятивистском и нерелятивистском приближении

Связи в ВкО ₂	РДВ ^a		НДВ
	парциальные	полные	
Вк5f _{5/2} – O2p	–5		
Вк5f _{7/2} – O2p	34	29	22
Вк5f _{5/2} – O2s	–2		
Вк5f _{7/2} – O2s	5	3	1
Вк7p _{1/2} – O2p	23		
Вк7p _{3/2} – O2p	39	62	64
Вк7p _{1/2} – O2s	13		
Вк7p _{3/2} – O2s	18	31	21
Вк7s – O2p	28	28	2
Вк7s – O2s	20	20	26
Вк6d _{3/2} – O2p	76		
Вк6d _{5/2} – O2p	110	186	164
Вк6d _{3/2} – O2s	14		
Вк6d _{5/2} – O2s	23	37	32
Σ _{ВМО} ^a	396	396	332
Вк6p _{1/2} – O2p	–13		
Вк6p _{3/2} – O2p	–60	–73	–82
Вк6p _{1/2} – O2s	–3		
Вк6p _{3/2} – O2s	–19	–22	–32
Вк6s – O2p	–16	–16	–37
Вк6s – O2s	–1	–1	–5
Σ _{ВВМО} ^a	–112	–112	–156

^a Полный вклад электронов ВМО и ВВМО.

Данные нерелятивистского и релятивистского расчетов отличаются. Так, вклад в заселенность связей Вк5f – O2p, Вк7s – O2p, Вк6d – O2p, Вк7p – O2s значительно увеличивается при релятивистском расчете, что характеризует усиление связи. Связи Вк6s – O2s, 2p и Вк6p – O2s, 2p в релятивистском приближении имеют меньший разрыхляющий характер, чем в нерелятивистском. Это связано с тем, что в релятивистском приближении энергия Вк6s- и Вк6p_{1/2}-электронов существенно увеличивается по абсолютной величине (что согласуется с экспериментом) по сравнению с энергией, рассчитанной в нерелятивистском приближении.

В релятивистском приближении вклад в заселенность связей ВкО₂ внешней валентной оболочки равен 396 (табл. 2). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны Вк6d – O2p (186), Вк7p – O2p (62), Вк6d – O2s (37) и Вк5f – O2p (29). Электроны ВВМО внутренних валентных оболочек берклия разрыхляют связь в ВкО₂ и их общий вклад в заселенность равен (–112). Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны Вк6p – O2p (–73). В совокупности

электроны ВВМО (–112) на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО (396). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в VkO_2 в единицах заселенностей перекрывания равен 284.

Таким образом, проведен первый релятивистский расчет электронной структуры диоксида VkO_2 , получен теоретический РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий от 0 до ~50 эВ и найдено удовлетворительное согласие с соответствующим экспериментальным спектром. Расшифрована структура экспериментального спектра, построена количественная схема МО и изучена роль атомных орбиталей (АО) в формировании особенностей и характера химической связи в VkO_2 .

Установлено, что в отличие от представлений теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в VkO_2 – значительные. Это связано с сильным перекрыванием не только $Vk6d$, но и $Vk6p, 5f$ АО с орбиталями лигандов.

Из оценки вклада электронов в составляющую химической связи найдено, что электроны ВВМО на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Полученные данные согласуются с результатами для диоксидов AnO_2 ($An = Th, U, Np, Pu, Am$) и необходимы для установления общих закономерностей формирования особенностей и характера (ионного, ковалентного) химической связи от атомного номера Z в полном ряду диоксидов актиноидов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00333).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия актиноидов. Т. 2 // Под ред. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Пер. под ред. Б.Ф. Мясоедова М.: Мир, 1997. С. 654. (The chemistry of the actinide elements, V. 1&2, Ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss London-New York: Chapman and Hall).
2. *Oganessian Yu.Ts., Abdullin F.Sh., Bailey P.D. et al.* // Physical Review Letters. 2010. 104 (14). P. 142502.
3. *Oganessian Yu.Ts., Abdullin F.Sh., Alexander C. et al.* // Physical Review Letters. 2012. 109 (16). P. 162501.
4. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Fourth Edition. V. 1–6 // Ed. by Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. Springer 2010. Printed in the Netherlands.
5. *Методьева М.П., Крот Н.Н.* Соединения трансурановых элементов. М.: Наука. 1987. 302 с.
6. *Sevier K.D.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. 24. P. 323.
7. *Moor K.T., van der Laan G.* // Rev. Mod. Phys. 2009. 81. P. 235.
8. *Krause M.O., Nestor C.W.* // Physica Scripta. 1977. 16. P. 285.
9. *Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R.* // Phys. Rev. B. 1977. 15 (6). P. 2929.
10. *Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O. et al.* // J. of Electron Spectr. and Rel. Phen. 1988. 47. P. 215.
11. *Kotani A., Ogasawara H.* // Physica B: Cond. Mat. 1993. 186–188. P. 16.
12. *Prodan D., Scuseria G.E., Martin R.L.* // Phys. Rev. B. 2007. 76. P. 033101.
13. *Petit L., Svain A., Szotek Z. et al.* // Ibid. 2010. 81. P. 045108.
14. *Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M. et al.* // Chem. Rev. 2013. 113. P. 1063.
15. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. 40. P. 17.
16. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. 89. P. 035102.
17. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu. et al.* // Ibid. 2013. 87. P. 245108.
18. *Shirley D.A.* // Ibid. 1972. 5. P. 4709.
19. *Panov A.D.* Packet of Programs of Spectra Processing SPRO and Programming Language SL. Preprint of the Institute of Atomic Energy, Moscow, IAE-6019/15, 1997. 31 p.
20. *Peterson J.R., Cunningham B.B.* // Transactions and J. of the British Ceramic Society. 1984. 83. P. 32.
21. *Baybarz R.D.* // J. of Inorg. and Nucl. Chem. 1968. 30 (7). P. 1769.
22. *Rosen A., Ellis D.E.* // J. Chem. Phys. 1975. 62. P. 3039.
23. *Ellis D.E., Goodman G.L.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. 25. P. 185.
24. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. 13. P. 4274.
25. *Pyykko P., Toivonen H.* // Acta Acad. Aboensis. 1983. Ser. B. 43. P. 1.
26. *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific. Singapore, 1988, 439 p.
27. *Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2009. 51. P. 560.
28. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2019; e26040.
29. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* // Atom. Data Nucl. Data. 2018. 119. P. 99.
30. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al.* // Radiochemistry. 2015. 57 (6). P. 565.
31. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russian Chem. Rev. 2004. 73. P. 541.
32. *Zaitsevskii A., Skripnikov L.V., Titov A.V.* // Mendeleev Communications. 2016. 26. P. 307.
33. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J. et al.* // Appl. Surf. Science. 2018. 448. P. 154.
34. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. 20 (23). P. 16167.
35. *Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Russian Chem. Rev. 1996. 65. P. 825.
36. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A. et al.* // Nucl. Tech. & Rad. Prot. 2012. 27. P. 103.
37. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. 29. P. 1.