

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РФЭС U 5*p*-ЭЛЕКТРОНОВ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ УРАНА

© 2020 г. К. И. Маслаков^а, В. Г. Яржемский^б, Ю. А. Тетерин^{а,с,*},
А. Ю. Тетерин^с, К. Е. Иванов^с

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

^б Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 1

^с НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова 1

*e-mail: teterin_ya@nrcki.ru; yuteterin@yandex.ru

Получена 21.06.2019, после доработки 15.08.2019, принята к публикации 21.08.2019

Проведены экспериментальные и теоретические исследования сложной структуры рентгеноэлектронных спектров U 5*p*-электронов соединений, содержащих ионы U⁴⁺ (5*f*²) и U⁶⁺ (5*f*⁰). Для расчета сложной структуры спектров U 5*p*-электронов использовался общий теоретический подход, включающий конфигурационное взаимодействие. На основании данных расчета был определен вклад структуры, связанной с динамическим эффектом, в спектр U 5*p*-электронов. Теоретические и экспериментальные данные, основанные на параметрах сложной структуры спектра U 5*p*-электронов, были использованы для получения информации о степени окисления урана.

Ключевые слова: РФЭС, 5*p*-электроны урана, электронная структура, степень окисления, динамический эффект

DOI: 10.31857/S003383112005007X

ВВЕДЕНИЕ

Скорость растворения и растворимость оксидов урана зависят от степени окисления урана, причем соединения U(VI) гораздо более растворимы, чем соединения U(IV) [1, 2]. При определении степени окисления ионов U^{*n+*} в урановой руде, ядерном топливе, в матрице для захоронения радиоактивных отходов и пробах окружающей среды для оценки, например, их устойчивости относительно растворения [3–5], может быть использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6, 7]. Энергии связи *E*_b валентных и остовных электронов урана, интенсивности основных спектральных линий и параметры их расщепления вследствие межэлектронного взаимодействия содержат важную информацию о химическом состоянии атома U [8]. Поэтому установление связи между состоянием окисления урана и параметрами структуры РФЭС валентных и остовных электронов является актуальной задачей [8–12]. Ранее было показано, что уширение линии

U5*p*_{3/2} в ионах U⁴⁺ и U⁵⁺ происходит за счет мультиплетного расщепления с частично заполненной 5*f*-оболочкой [10]. Мультиплетное расщепление линии U 5*d* также чувствительно к состоянию окисления урана [11].

В спектрах РФЭС An 5*p*-электронов актиноидов (An: Th, U, Np, Pu и Am) вместо двух линий спин-дублета 5*p*_{1/2} и 5*p*_{3/2} наблюдается сложная структура [7–19]. В этом случае выполняется соотношение *E*_b(An 5*p*) ≈ 2*E*_b(An 5*d*), и энергия первоначально ионизованного состояния An5*p*⁻¹ близка к энергии более сложного состояния 5*d*⁻²5*f*⁺¹, поэтому взаимодействие между этими состояниями существенно влияет на структуру спектра. В случае 4*p*-фотоэлектронных спектров атомов вблизи Xe аналогичное явление рассматривалось как переход 4*p*⁻¹ → 4*d*⁻²4*f*⁺¹ [20, 21] и было названо динамической дипольной релаксацией, или динамическим эффектом [20]. Подобные эффекты наблюдаются также в рентгеновских 5*p*- и 5*s*-фотоэмиссионных спектрах Rn и Th [22] и в 3*s*-фотоэлектронных спектрах 3*d*-элементов [23].

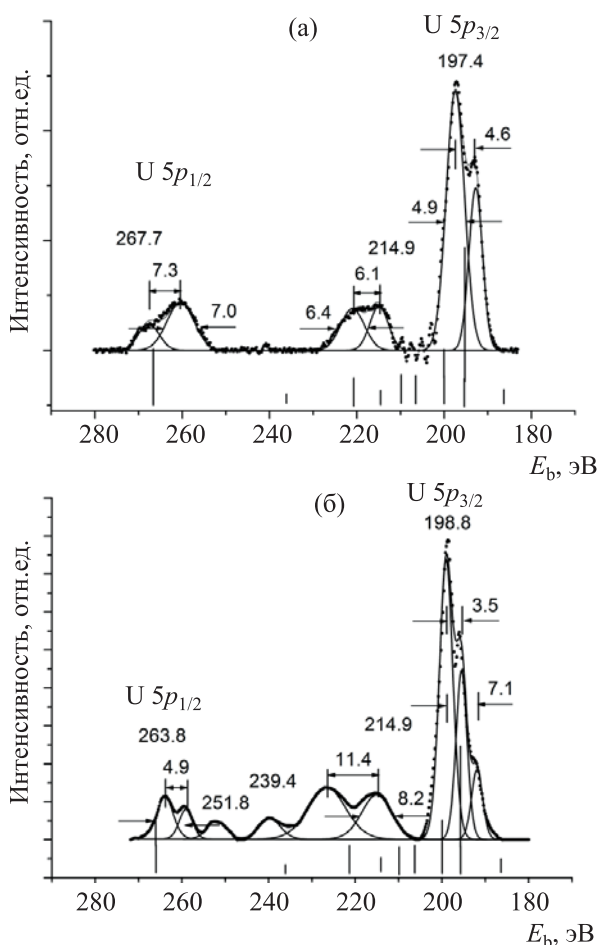


Рис. 1. Спектры РФЭС U 5*p*-электронов: а – порошок γ - UO_3 , впрессованный в индий; б – пленка UO_2 на YSZ подложке.

Динамический эффект приводит к существенному изменению основной спин-дублетной структуры, состоящей из U 5*p*_{3/2}- и U 5*p*_{1/2}-линий. Структура спектра РФЭС U 5*p*-электронов также связана с мультиплетным расщеплением из-за взаимодействия 5*p*-дырки с 5*f*-электронами [9–12]. В спектре U 5*p*-электронов могут также возникать сателлиты, связанные с многоэлектронными взаимодействиями. Такие сателлиты могут возникать за счет дополнительного возбуждения электронов внешних оболочек иона U^{n+} (сателлиты встряски) или переноса заряда от лиганда к иону урана при фотоионизации внутренних электронных оболочек [8].

Целью данной работы является расшифровка сложной структуры спектров РФЭС U 5*p*-электронов, связанной с динамическим эффектом, и выяснение связи между степенью окисления и

параметрами этой сложной структуры. С этой целью были проведены расчеты с использованием многоэлектронной теории возмущений и взаимодействия конфигураций (КВ) в базисе атомных волновых функций, полученных в приближении Хартри–Фока. Проведено сравнение теоретического спектра U 5*p*-электронов с экспериментальными спектрами, полученными для образцов UO_2 , γ - UO_3 , PbUO_4 и Bi_2UO_6 . На основе сравнения экспериментальных и теоретических результатов дано объяснение зависимости сложной структуры спектра РФЭС U 5*p*-электронов от степени окисления урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноэлектронные спектры U 5*p*-электронов UO_2 , PbUO_4 и Bi_2UO_6 получали на электростатическом спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_α (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (10^{-7} Па) при комнатной температуре. Для получения спектра UO_2 использовали образец в виде эпитаксиальной пленки (150 нм) с ориентацией (111) на поверхности монокристаллической подложки YSZ (yttria-stabilized zirconia) (111), как описано в работе [24]. После чистки ионами Ag^+ , были изучены спектры U 4*f*, O 1*s* электронов и валентной полосы, чтобы удостовериться в наличии в образце только UO_2 [24]. Также были получены спектры U 5*p*- и других остовных электронов PbUO_4 и Bi_2UO_6 , нанесенных на липкую ленту. Информативная поверхность представляла собой эллипс с осями 300 и 700 мкм. Разрешение спектрометра, измеренное по ширине Au 4*f*_{7/2}-линии на ее полувысоте, составляло 0.7 эВ. Спектр U 5*p*-электронов порошкообразного γ - UO_3 , впрессованного в In, был получен ранее [8]. Значения энергий связи E_b (эВ) приводятся относительно энергии связи C 1*s*-электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285.0 эВ. Все величины ширины линий в работе нормированы по ширине линии C 1*s*-электронов поверхностных углеводородов, принятой равной $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3$ эВ. Погрешность в определении энергии связи электронов и ширины линий составляла 0.1 эВ, а относительной интенсивности линий – 10%. Вычитание фона, связанного с упруго рассеянными электронами, было произведено по методу Ширли [25].

Экспериментальные спектры U 5*p*-электронов UO_2 и γ - UO_3 представлены на рис. 1, а, б соответ-

ственно. Как было сказано выше, вместо ожидаемых дублетов, связанных со спин-орбитальным расщеплением, близким к теоретическому значению $\Delta E_{sl}(U\ 5p) = 55.6$ эВ, полученному нами по программе [26], и статистическому отношению интенсивностей 2 : 1, наблюдается более сложная структура. Структура спектра U 5p-электронов UO₂, содержащего ионы U⁴⁺ (5f²), значительно отличается от соответствующей структуры в γ -UO₃, содержащего только ионы U⁶⁺ (5f⁰). Линия U 5p_{3/2}-электронов UO₂ содержит два типичных пика, расщепленных на 4.6 эВ. Это значение близко к теоретическому из работы [10], полученному с учетом мультиплетного расщепления 5f-оболочки. Линия U 5p_{3/2}-электронов γ -UO₃ расщеплена на 3 компоненты. Расщепление между двумя основными компонентами – 3.5 эВ при общей ширине около 7 эВ. Следует отметить, что экспериментально в работе [8] было показано, что 5f-электроны отсутствуют в γ -UO₃. Действительно, в спектре UO₂ на 1.5 эВ ниже уровня Ферми присутствует узкая интенсивная линия U 5f-электронов. С другой стороны, эта линия отсутствует в спектре U 5f-электронов γ -UO₃ [8]. Из этого следует, что дополнительное расщепление линии U 5p_{3/2}-электронов в спектре γ -UO₃ происходит не из-за мультиплетного расщепления.

Отметим, что расщепление двух главных компонент линии U 5p_{3/2}-электронов измерено с малой погрешностью, что позволяет использовать это для определения степени окисления ионов урана в оксидах наравне с параметрами формы линии U 5p_{3/2}-электронов. В диапазоне энергий связи U 5p_{1/2}-электронов в изученных оксидах вместо одиночной линии наблюдалась структура, состоящая из уширенных линий, что практически не позволяет корректно определять интенсивность этой линии. В области между 5p_{1/2}- и 5p_{3/2}-линиями наблюдается сложная структура (рис. 1), параметры которой позволяют вывести качественное заключение на уровне «отпечатков пальцев» о степени окисления ионов урана в UO₂ и γ -UO₃. Для оксидов, содержащих ионы урана в нескольких степенях окисления, например U₃O₈, рассматриваемая структура более сложная из-за присутствия ионов U⁵⁺ (5f¹) и U⁶⁺ (5f⁰) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура спектров РФЭС U 5p-электронов.

Для того, чтобы понять закономерности формиро-

вания структуры спектров РФЭС U 5p-электронов, рассмотрим основное состояния иона урана

$$5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^n. \quad (1)$$

Здесь n – эффективное число 5f-электронов, зависящее от валентности, основные заполненные оболочки не указаны. Фотоэмиссия U 5p-электрона приводит к конечному состоянию

$$5p^5 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^n. \quad (2)$$

Разность полных энергий состояний (2) и (1) определяет энергию связи U 5p-электронов в РФЭС оксида урана. Наряду с основным конечным состоянием (2), фотоэмиссия из U 5p-оболочки приводит к ряду возбужденных конечных состояний, приводящих к возникновению сложной структуры спектра U 5p-электронов. Состояние (2) может взаимодействовать с состоянием с двумя дырками в 5d-оболочке и одним дополнительным электроном в 5f-оболочке:

$$5p^6 5d^8 6s^2 6p^6 5f^{n+1}. \quad (3)$$

Состояние (2) является основным конечным состоянием, а состояние (3) является возбужденным конечным состоянием, связанным с динамическим эффектом [20]. Вследствие того, что энергии состояний (2) и (3) близки, сильное взаимодействие конфигураций приводит в появлению весьма сложной структуры в спектре U 5p-электронов. Самая простая структура ожидается в спектре 5p-электронов иона U (VI), в котором формально отсутствуют 5f-электроны, приводящие к мультиплетному расщеплению, например в γ -UO₃ [8].

Для краткости числа заполнения состояний (2) и (3) будем записывать относительно основного состояния (1), т.е. в виде $5p^{-1}$ и $5d^{-2}5f^{+1}$ соответственно.

Возникновение сложной структуры в спектре U 5p-электронов связано с динамическим эффектом, обусловленным взаимодействием однодырочных состояний $U5p^{-1}$ с более сложными состояниями типа две дырки и одна частица $U5d^{-2}5f^{+1}$. Поскольку главные квантовые числа взаимодействующих электронов совпадают, матричный элемент КВ достаточно велик [16]. Подобные взаимодействия с континуумом также велики, так как распад $U5p_{1/2}^{-1}$ -состояния в континуум приводит к появлению f-электронов с очень малой кинетической энергией. Из экспериментальных и теоретических данных [16] видно, что многоэлектронные

эффекты расщепляют линию $5p_{3/2}$ на несколько линий и асимметрично расширяют линию $5p_{1/2}$. Метод спектральных функций [20–22, 27, 28] позволяет рассчитать асимметричное уширение линии, но для сильно взаимодействующих дискретных состояний более подходящим является метод конфигурационного взаимодействия (КВ) [13].

Фотоэлектронный спектр поликристаллического γ - UO_3 в широком диапазоне энергий, охватывающим $U5p_{1/2}$ - и $U5p_{3/2}$ -линии, имеет сложную структуру (рис. 1, б). Спектры без вычитания фона, связанного с вторично рассеянными электронами, приведены в работе [8]. Отметим, что спектры РФЭС других оболочек атома U этого оксида имеют структуры, характерные для γ - UO_3 [7, 8]. В частности, в спектре валентных электронов отсутствует характерный пик U $5f$ -электронов вблизи уровня Ферми, что соответствует ионам U^{6+} . Во внутреннем валентном диапазоне (от ~ 15 до ~ 40 эВ) спектр имеет структуру, характерную для уранильной группы UO_2^{2+} . Расщепление U $6p_{3/2}$ -линии качественно отражает межатомное расстояние $R_{\text{U-O}}$ [8]. Спектр U $4f$ -электронов состоит из спин-орбитального расщепленного дублета с $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.7$ эВ, энергией связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 382.4$ эВ и шириной пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.5$ эВ. Сателлиты встряски имеют энергии на 3.9 и 9.5 эВ больше, чем соответствующие основные линии. Спектр U $5p$ -электронов не проявляет структуры, связанной с мультиплетным расщеплением. Эти данные хорошо согласуются с результатами других работ [9, 29] и указывают на то, что исследуемый оксид содержит только ионы U^{6+} . Поскольку природа сателлитов встряски всех оболочек атома одинакова и их интенсивности составляют примерно одинаковую долю от интенсивности основной линии, интенсивности таких сателлитов не могут превышать $\sim 15\%$ интенсивности линии U $5p$ -электронов. Так как для энергий связи выполняется соотношение $E_b(\text{U } 5p) \approx 2E_b(\text{U } 5d)$, спектр U $5p$ -электронов может проявлять структуру, связанную с динамическим эффектом (динамической дипольной релаксацией). Таким образом, структура фотоэлектронного спектра U $5p$ -электронов в γ - UO_3 определяется в основном спин-орбитальным расщеплением и динамическим эффектом (КВ).

Для сравнения со спектром U $5p$ -электронов γ - UO_3 также был получен фотоэлектронный

спектр U $5p$ -электронов монокристаллической пленки UO_2 (рис. 1, а). Спектр этого оксида содержит признаки, характерные для UO_2 [3, 8]. Вблизи уровня Ферми наблюдается интенсивный пик U $5f$ -электронов, что характерно для ионов U^{4+} . Спектр внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО) от ~ 15 до ~ 40 эВ имеет структуру, характерную для кластера UO_8 симметрии D_{4h} . Линия U $6p_{3/2}$ -электронов не расщеплена. Спин-орбитальное расщепление U $4f$ -уровня составляет $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.8$ эВ, энергия связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 379.8$ эВ и ширина пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.6$ эВ. В спектре присутствуют сателлиты встряски с энергиями, на 7.0 эВ превышающими энергии связи основных линий. Эти данные согласуются с результатами других авторов [9, 35] и подтверждают, что исследуемый оксид урана содержит только ионы U^{4+} . В этом случае имеются $5f$ -электроны и спектр U $5p$ -электронов, а также другие спектры должны иметь мультиплетную структуру, связанную с мультиплетным расщеплением. Из-за мультиплетного расщепления спектр U $5p$ -электронов в UO_2 должен быть более сложным, чем спектр U $5p$ -электронов для γ - UO_3 . Фотоэлектронный спектр U $5p$ -электронов поликристаллического UO_2 без вычета фона приведен в [8].

Волновые функции рассчитывали методом Хартри–Фока с использованием нерелятивистской и релятивистской версий пакета АТОМ-М [29]; также использовали программу [26].

Поскольку $5f$ -электроны в ионе U^{6+} отсутствуют, а его положительный заряд значительно экранирован в кристалле, мы провели расчет волновых функций для нейтральной атомной конфигурации $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$. Следует отметить, что наши предварительные расчеты показали, что выбор валентной конфигурации нейтрального атома, например $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$, почти не влияет на энергии и матричные элементы внутренних электронов. Расчеты волновой функции $5f$ проводили в поле замороженной вакансии в $5p$ -оболочке.

Энергии конечных состояний, рассчитанные относительно полной энергии основного состояния $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что энергия конечного состояния $5p_{3/2}^-$ отличается от средней энергии состояния $5d^{-2} 5f_{5/2}^1$ всего на 2.38 эВ и эти состояния нельзя рассматривать по отдельности.

Энергии взаимодействия конфигураций и кулоновского взаимодействия удобно представить в виде

$$V_{\gamma,\delta}(v_1 v_2 v_3 v_4) = \sum_{\lambda,\mu} \alpha_{\gamma,\delta}^{\lambda} (v_1 v_2 | R^{\lambda} | v_3 v_4) - \beta_{\gamma,\delta}^{\mu} (v_1 v_3 | R^{\mu} | v_2 v_4), \quad (4)$$

где v_i обозначает квантовые числа электрона n и $l(j)$, λ и μ – мультипольности кулоновского и обменного матричного элементов, γ и δ обозначают схемы связи моментов в двух состояниях, от которых зависят коэффициенты $\alpha_{\gamma,\delta}^{\lambda}$ и $\beta_{\gamma,\delta}^{\mu}$. Радиальные интегралы в уравнении (4) рассчитывали с использованием атомных волновых функций $P_{\nu}(r)$ по формуле [30]

$$(v_1 v_3 | R^{\lambda} | v_2 v_4) = \int_0^{\infty} P_{v_1}(r) P_{v_2}(r) dr \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} P_{v_3}(r') P_{v_4}(r') dr' \quad (5)$$

Кулоновские интегралы, рассчитанные с использование нерелятивистских волновых функций [29], и константы спин-орбитального взаимодействия, рассчитанные методом Дирака–Фока [26], приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что кулоновский интеграл, $(5d5d|R^2|5d5d)$; определяющий мультиплетное расщепление $5d$ -оболочки, имеет тот же порядок величины, что интеграл, $(5p5d|R^1|5d5f)$, определяющий динамический эффект, и что величина последнего интеграла находится в согласии с результатами работы [16]. Энергии состояний $5d^{-2}5f^1$ рассчитывали в два этапа. Сначала рассчитывали релятивистские средние по конфигурации энергии состояний $5d^{-2}5f^1$ и учитывали их мультиплетное расщепление за счет межэлектронного кулоновского взаимодействия. Спин-орбитальное расщепление в $5d$ -оболочке и взаимодействие с состоянием $5p^{-1}$ рассчитывали при решении секулярной матрицы метода КВ.

Энергии связи, рассчитанные в атомном приближении (табл. 1), обычно превышают экспериментальные энергии связи в химических соедине-

$$\alpha^{\lambda} = \sqrt{(1+\delta(l_2, l_3))} \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} [l_1 l_2 l_3 l_4]^{1/2} [LSJj_4]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & L & l_4 \\ l_3 & \lambda & l_2 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} j_1 & \kappa & l_4 \\ 1/2 & j_4 & J \end{Bmatrix} [J_1]^{-1/2} \sum_{\kappa=L-1/2}^{L+1/2} (-1)^{2\kappa+L+3J+l_1+l_4+j_1+j_4+1} \begin{Bmatrix} l_4 & j_1 & \kappa \\ 1/2 & L & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & 1/2 & \kappa \\ 1/2 & L & S \end{Bmatrix} \delta(j_1, J_1) \quad (6)$$

где суммирование по всем полуцелым κ , большие круглые и фигурные скобки обозначают $3j$ -и $6j$ -символы соответственно, а квадратные скобки $[ab]$ обозначают величину $(2a+1)(2b+1)$, l_1 и j_1 –

Таблица 1. Релятивистские средние по конфигурации энергии конечных состояний относительно основного состояния атома урана $[Rn]5f^0 6d^5 7s^1$

Состояние атома	Энергия, эВ
$5p_{1/2}^{-1}$	283.71
$5p_{3/2}^{-1}$	228.09
$5d^{-2}5f_{5/2}^1$	225.47

Таблица 2. Теоретические константы спин-орбитального взаимодействия ζ и кулоновские интегралы $R\lambda$, используемые для расчета взаимодействий в атоме U

Величина	Значение, эВ
$\zeta(5p)^a$	37.49
$\zeta(5d)$	3.64
$\zeta(5f)$	0.413
$(5d5d R^2 5d5d)$	14.83
$(5d5d R^4 5d5d)$	9.61
$(5d5f R^2 5d5f)$	10.88
$(5d5f R^4 5d5f)$	7.05
$(5d5f R^1 5f5d)$	13.01
$(5d5f R^3 5f5d)$	8.05
$(5d5f R^5 5f5d)$	5.74
$(5p5d R^1 5d5f)$	15.59
$(5p5d R^3 5d5f)$	9.61

^a Величина спин-орбитального расщепления уровней $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$ 56.24 эВ в данной таблице, полученная в замороженном приближении, намного отличается от разности полных энергий состояний $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$ 55.62 эВ, полученной с учетом релаксации (табл. 1).

ниях, и в случае соединений урана эта величина составила 11.0 эВ [13]. В нашем случае аналогичный сдвиг на 13.4 эВ потребовался для подгонки положений наиболее интенсивных теоретических и экспериментальных линий, т.е. 195.3 эВ для γ - UO_3 . В то же время относительные положения всех линий являются результатами атомных расчетов из первых принципов.

В принятой в настоящей работе схеме связи $L-S(J)$ угловая часть матричного элемента КВ (4) записывается в виде:

орбитальный и полный моменты исходной дырки, l_2, l_3, l_4, j_2, j_3 и j_4 – те же величины для двух дырок и одного электрона в конечном состоянии. Поскольку в рассматриваемом случае две дырки в ко-

Таблица 3. Энергии связи E_b (эВ), ширины линий на полувывоте Γ^a (эВ) и интенсивности I (%) линий сложной структуры спектра U $5p$ -электронов γ -UO₃

UO ₂	γ -UO ₃	I(γ -UO ₃)	PbUO ₄	Bi ₂ UO ₆
	191.7 (3.0)	(1) 0.42	190.8 (3.4)	189.2 (2.5)
192.8 (3.7)	195.3 (3.0)	(2) 1.00	194.4 (2.8)	194.4 (2.5)
197.4 (4.9)	198.8 (3.6)	(3) 2.01	198.3 (3.4)	198.6 (2.5)
214.9 (5.0)	214.9 (8.1)	(4) 0.71	215.9 (8.0)	211.9 (8.0)
221.0 (6.4)	226.3 (10.2)	(5) 1.04		217.5
	239.4 (5.8)	(6) 0.24		
	251.8 (5.0)	(7) 0.18		
260.4 (7.3)	258.9 (3.6)	(8) 0.21	260.2 (8.0)	260.1 (7.5)
	263.7 (4.5)	(9) 0.38	265.6(5.0)	265.0(5.0)
267.7 (5.6)			268.8(3.0)	268.9(4.0)

^a Γ (эВ): ширины линий указаны в скобках.

нечном состоянии тождественны, обменный член, присутствующий в уравнении (4), отсутствует в уравнении (6). Формула (6) является обобщением формулы для возбуждения сателлита в приближении L - S связи [30] на случай промежуточной связи.

В настоящей работе для расчета использовали нерелятивистские волновые функции и кулоновские матричные элементы. Релятивистские эффекты частично учитывали при расчете спин-орбитального взаимодействия при связывания в полный момент. Благодаря наличию тех же bj -символов в формуле (6), как и в нерелятивистской формуле [30], а именно первого bj -символа в (6),

взаимодействие начальной дырки возможно только с состояниями 1D_J , 3F_J и 1G_J оболочки $5d^8$. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие термина 3P_J с другими терминами отлично от нуля, этот терм также включался в секулярную матрицу. Чтобы построить весь спектр, собственные векторы состояний $5p_{1/2}^{-1}$ и $5p_{3/2}^{-1}$ умножали на их статистические веса 1 и 2 соответственно. После этого соответствующие пики были уширены гауссианами с полушириной 1.0 эВ.

Поскольку энергия ионизации $5p_{1/2}$ -состояний лежит в континууме $5d^{-2}ef$ -состояний, линия $5p_{1/2}$ асимметрично расширяется Оже-распадом в эти состояния. Линия $5p_{1/2}$ дополнительно уширялась спектральной функцией дырки $5p_{1/2}^{-1}$, рассчитанной с учетом такого распада методом [20–22, 27, 28].

Теоретический спектр фотоионизации $U5p_{1/2}$ и $U5p_{3/2}$ приведен на рис. 2 (сплошная линия). Пунктир соответствует линии $U5p_{1/2}$, уширенной только гауссианом, учитывающим экспериментальное уширение. Как видно из рис. 2, Оже-распад состояния $U5p_{1/2}$ в континуум $5d^{-2}ef$ приводит к асимметричному уширению с приподнятой низкоэнергетической частью, что соответствует теоретическим выводам работы [31]. На рис. 2 компоненты сложной структуры обозначены как термы конфигурации d^8 . Отметим, что, как следует из формулы (6), терм 1P не взаимодействует с начальным состоянием $5p^{-1}$. Его ненулевая интенсивность обусловлена спин-орбитальным взаимодействием с состоянием 1D_2 . В то же время взаимодействие с состоянием 3F_2 исчезает из-за нулевого значения оператора спин-орбитального взаимодействия. Отметим, что из-за очень сильного КВ эти обозначение несколько условны.

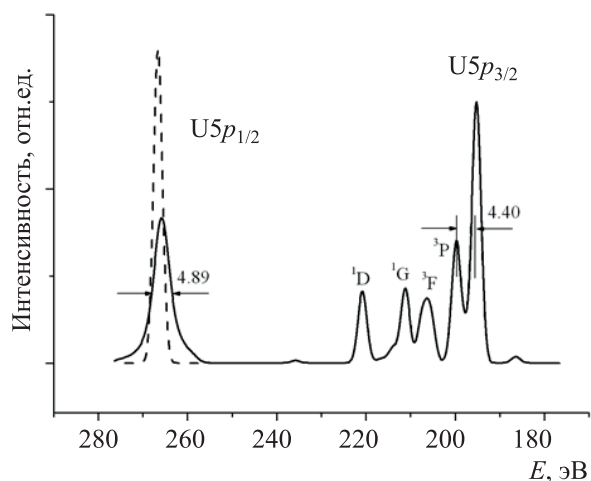


Рис. 2. Теоретический спектр иона U⁶⁺. Сплошные линии соответствуют теоретическим интенсивностям, расширенным гауссианом, представляющим приборное уширение, а также линии U $5p_{1/2}$ -электронов, дополнительно уширенной теоретической спектральной функцией (см. текст). Пунктирная линия обозначает линию $5p_{1/2}$, уширенную только гауссианом.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и теоретических относительных интенсивностей групп линий в спектре РФЭС U 5p-электронов γ -UO₃

Линия ^a	Обозначение	Эксперимент	Теория	Спектроскопический фактор
1-3	5p _{3/2}	1.00	1.00	0.61
4-6	КВ сателлиты	0.58	0.65	0.39
7-9	5p _{1/2}	0.17	0.77	0.95

^a Линии пронумерованы в соответствии с табл. 3.

В табл. 3 приведены параметры экспериментальных спектров γ -UO₃, PbUO₄ и Bi₂UO₆. Как видно из этой таблицы, спектры всех трех соединений шестивалентного урана аналогичны.

Параметры теоретического спектра, приведенного на рис. 2, сопоставлены с экспериментально измеренными значениями в табл. 4.

Отметим, что сечения фотоионизации, рассчитанные с использованием волновых функций метода Хартри–Фока [26, 33–35] соответствуют основной линии вместе со всеми сателлитами [27, 30]. Спектроскопический фактор представляет собой отношение линии в спектре (основной или сателлита) ко всему спектральному распределению (основная линия и все сателлиты) данного ионизованного уровня. Из табл. 4 видно, что динамический эффект (КВ) приводит к значительному перераспределению интенсивности линии U 5p_{3/2}, а интенсивность линии U 5p_{1/2} уменьшается только на 5%.

В случае линии 5p_{3/2} относительные интенсивности «основной линии» и группы сателлитов находятся в качественном согласии. Экспериментальная «основная линия» состоит из наиболее интенсивной линии при $E_b = 198.8$ эВ и двух неразрешенных линий, сдвинутых к более низким энергиям связи на 3.5 и 7.1 эВ соответственно (рис. 1). Соответствующая теоретическая основная линия состоит из двух интенсивных линий, расщепленных на 4.4 эВ (рис. 2). Таким образом, возникают два эффекта: возникновение очень интенсивной сателлитной структуры, которая существенно смещена, и расщепление «основной линии» на две линии с относительно небольшим смещением. Интересно также сравнить интенсивности 5p- и 5d-линий. Экспериментальное отношение интенсивностей «основных линий» $I(5p_{3/2})/I(5d_{5/2})$ равно 0.277, но отношение теоретических сечений фотоионизации $\sigma(5p_{3/2})/\sigma(5d_{5/2})$ [26] равно 0.63. При корректировке теоретического соотношения на спектроскопический фактор 0.61 (табл. 4) мы получаем теоретическое отношение 0.38, что находится в разумном согласии с экспериментом.

Следует отметить, что рассчитанный спектр 5p-электронов иона U⁶⁺ (5f⁰) отражает основные спектральные особенности, только с динамическим эффектом. Расчетный (рис. 2) и экспериментальный спектры UO₂, содержащие связанные ионы U⁴⁺ (5f²), имеют много общего. Наличие двух несвязанных электронов в ионе U⁴⁺ (5f²) расширяет линии за счет мультиплетного расщепления. Согласно теоретическим расчетам [32], мультиплетное расщепление в спектре U 4f составляет единицы эВ. Экспериментальная ширина линии U 4f при переходе от PbUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.1$ эВ] и BaUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.2$ эВ], содержащих ионы U⁶⁺ (5f⁰), к UO₂, содержащему ионы U⁴⁺ (5f²), увеличивается до 1.6 эВ [24]. В спектрах γ -UO₃ мультиплетное расщепление отсутствует, но наблюдается дополнительная широкая особенность при 226.8 эВ. Такая двухконтурная особенность, хотя и менее выраженная, наблюдалась также в спектрах U 5p-электронов PbUO₄ и Bi₂UO₄. Однако эта особенность отсутствует в расчетном спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена сложная структура спектров РФЭС U 5p-электронов UO₂, γ -UO₃, PbUO₄ и Bi₂UO₆, связанная с динамическим эффектом из-за наличия дополнительного конечного состояния с двумя дырками и одним возбужденным электроном 5p⁶5d⁸5fⁿ⁺¹. Это конечное состояние взаимодействует с основным ионизованным состоянием 5p⁵5d¹⁰5fⁿ, в результате чего возникает сложная структура спектра РФЭС. В приближении U⁶⁺ (5f⁰) иона был проведен расчет структуры спектра U 5p-электронов с использованием комплекса программ АТОМ-М [29] и компьютерной программы, разработанной в настоящей работе. Для расчета сложной структуры спектра РФЭС U 5p-электронов был применен общий теоретический подход, включающий конфигурационное взаимодействие и метод спектральных функций. Настоящие результаты сравнены с экспериментальными спектрами РФЭС U 5p-электронов UO₂, γ -UO₃, PbUO₄

и Bi_2UO_6 . Установлено удовлетворительное качественное согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Показано, что параметры сложной структуры спектров РФЭС U 5*p*-электронов отличаются для соединений, содержащих ионы U^{4+} ($5f^2$) и U^{6+} ($5f^0$). Этот факт позволяет использовать такие параметры для определения степени окисления урана в соединениях для оценки, например, их растворимости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-03-00277а и Программы развития Московского университета им. М. В. Ломоносова. Также выражаем благодарность R. Springell и T.B. Scott из Interface Analysis Centre, University of Bristol за производство тонкой пленки UO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Opel K., Weiß S., Hübener S., Zänker H., Bernhard G. // *Radiochim. Acta*. 2007. Vol. 95, N 3. P. 143.
2. Steward S.A., Mones E.T. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. vol. 465. P. 557.
3. Teterin Yu.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, N 16. P. 8059.
4. Popel A.J., Wietsma T.W., Engelhard M.H., Lea A.S., Qafoku O., Grygiel C., Monnet I., Ilton E.S., Bowden M.E., Farnan I. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 735. P. 1350.
5. Popel A.J., Petrov V.G., Lebedev V.A., Day J., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 721. P. 586.
6. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 36.
7. Teterin Yu.A., Kulakov V.M., Baev A.S., Nevzorov N.B., Melnikov I.V., Streltsov V.A., Mashirov L.G., Suglobov D.N., Zelenkov A.G. // *Phys. Chem. Miner.* 1981. Vol. 7, N 4. P. 151.
8. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // *Russ. Chem. Rev.* 2004. Vol. 73, N 6. P. 541.
9. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Surf. Interface Anal.* 2011. Vol. 43, N 13. P. 1549.
10. Bagus P.S., Nelin C.J., Al-Salik Y., Ilton E.S., Idriss H. // *Surf. Sci.* 2016. Vol. 643. P. 142.
11. Ilton E.S., Du Y., Stubbs J.E., Eng P.J., Chaka A.M., Bargar J.R., Nelin C.J., Bagus P.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 45. P. 30473.
12. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, N 19. P. 195121.
13. Boring M., Cowan R.D., Martin R.L. // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23, N 2. P. 445.
14. Baptist R., Courteix D., Chayrouse J., Heintz L. // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. Vol. 12, N 9. P. 2103.
15. Bancroft G.M., Sham T.K., Larsson S. // *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 46, N 3. P. 551.
16. Sham T.K., Wendin G. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 44, N 12. P. 817.
17. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Enina D.A. // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89, N 3. P. 035102.
18. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov S.N. // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87, N 24. P. 245108.
19. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2015. Vol. 30, N 2. P. 83.
20. Wendin G., Breakdown of the one-electron pictures in photoelectron spectra // *Structure and Bonding*. Berlin: Springer, 1981. P. 132.
21. Yarzhemsky V.G., Teterin Yu.A., Sosulnikov M.I. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. Vol. 59, N 3. P. 211.
22. Ohno M. // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, N 11. P. 5453.
23. Bagus P.S., Freeman A.J., Sasaki F. // *Phys. Rev. Lett.* 1973. Vol. 30, N 18. P. 850.
24. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 433. P. 582.
25. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, N 12. P. 4709.
26. Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 2018. Vol. 119. P. 99.
27. Yarzhemsky V.G., Armen G.B., Larkins F.P. // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 1993. Vol. 26, N 17. P. 2785.
28. Yarzhemsky V.G., Amusia M.Y. // *Phys. Rev. A.* 2016. Vol. 93, N 6. P. 063406.
29. Амусья М.Я., Семенов С.К., Чернышева Л.В. АТОМ-М алгоритмы и программы исследований атомных и молекулярных процессов. СПб.: Наука, 2016. 553 с.
30. Amusia M.Y., Chernysheva L.V., Yarzhemsky V.G., Handbook of Theoretical Atomic Physics, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay, Berlin: Springer, 2012. P. 799.
31. Yarzhemsky V.G., Reich T., Chernysheva L.V., Streubel P., Szargan R. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996. Vol. 77, N 1. P. 15.
32. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Surf. Sci.* 2008. Vol. 602, N 5. P. 1114.
33. Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8, N 2. P. 129.
34. Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1979. Vol. 23. P. 443.
35. Yeh J.J., Lindau I. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1985. Vol. 32, N 1. P. 1.