УДК 539.183.3:546.799.6

# СТРУКТУРА СПЕКТРА РФЭС ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СmO<sub>2</sub>

# © 2021 г. А. Е. Путков<sup>*a*</sup>, Ю. А. Тетерин <sup>*a*, *ó*, \*, М. В. Рыжков<sup>*b*</sup>, К. И. Маслаков<sup>*a*</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>*b*</sup>, К. Е. Иванов<sup>*b*</sup>, С. Н. Калмыков<sup>*a*</sup>, В. Г. Петров<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3 <sup>б</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1 <sup>е</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91 \*e-mail: Teterin YA@nrcki.ru

Получена 06.03.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

В приближении релятивистского метода дискретного варьирования рассчитан рентгеновский фотоэлектронный спектр валентных электронов диоксида  $\text{CmO}_2$  и найдено удовлетворительное согласие со структурой экспериментального спектра. Показано, что структура спектра обусловлена электронами внешних (от 0 до ~15 эВ) и внутренних (от ~15 до ~35 эВ) валентных молекулярных орбиталей, что ведет к увеличению ковалентного характера химической связи в  $\text{CmO}_2$ . Определен эффективный заряд кюрия в  $\text{CmO}_2$  и оценен вклад различных электронов в химическую связь. Построена полуэмпирическая схема молекулярных орбиталей для  $\text{CmO}_2$ .

Ключевые слова: диоксид кюрия, электронная структура, полностью релятивистский кластерный расчет, структура спектра РФЭС валентных электронов

DOI: 10.31857/S003383112104002X

Кюрий образуется в энергетических атомных реакторах за счет нейтронного захвата на нуклидах плутониях и америция. В результате образования кюрия возникают проблемы, связанные с его выделением из отработавшего ядерного топлива, в котором присутствуют лантаниды и америций, чрезвычайно схожие по своим химическим свойствам. Изотоп <sup>248</sup>Cm используется в качестве исходного нуклида при получении сверхтяжелых элементов на ускорителях, изотопы <sup>242</sup>Cm и <sup>244</sup>Cm в виде оксидов могут использоваться как радиоизотопные источники энергии или в измерительных приборах в космонавтике [1–3].

Данные о физико-химических свойствах кюрия и его оксидов приведены в работах [1, 4–10]. Получены  $N_{4,5}$  и  $O_{4,5}$  спектры характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) для Cm, характеризующие переходы (Cm 4*d* и 5*d*—5*f*) и отражающие

плотность незанятых состояний Cm5f-электронов в металле [11, 12]. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) СтО<sub>2</sub> в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~900 эВ получены в работе [13]. В этой работе приведена структура спектров валентных и некоторых остовных электронов, а также энергии их связей. Все обсуждения структуры спектров проведены в атомном и ионном приближениях, пренебрегая влиянием химической связи с кислородом на сложную структуру спектров. Так, рассчитана структура спектра Cm5f-электронов, связанная с мультиплетным расщеплением, в предположении, что Cm5f-электроны сильно локализованы. При теоретическом изучении плотности электронных состояний кюрия и его соединений основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~15 эВ [14–19]. Расчеты состояний валентных электронов для  $CmO_2$  были ранее выполнены в нерелятивистском приближении [20]. К сожалению, эти результаты не позволяют расшифровать структуру спектра РФЭС валентных электронов  $CmO_2$  в диапазоне энергий связи от 0 до ~35 эВ, включающего внутренние (от ~15 до ~35 эВ) валентные молекулярные орбитали (ВВМО).

В валентной области спектра РФЭС кроме структуры, обусловленной электронами МО, может возникать структура, связанная с мультиплетным расщеплением, многоэлектронным возбуждением и другими эффектами. Такая структура может быть установлена с учетом данных о структуре спектров электронов остовных уровней. На основании данных рентгеновских фотоэлектронных, эмиссионных, конверсионных спектров и результатов релятивистских расчетов для ThO<sub>2</sub> [21], UO<sub>2</sub> [22], NpO<sub>2</sub> [23], PuO<sub>2</sub> [24] и AmO<sub>2</sub> [25] установлено, что структура спектров низкоэнергетических электронов этих оксидов связана в основном с образованием внешних и внутренних валентных MO.

В настоящей работе на количественном уровне проанализирована структура спектра РФЭС валентных электронов от 0 до ~35 эВ CmO<sub>2</sub>, полученного ранее [13], с целью изучения природы химической связи в этом диоксиде. При этом учитывались экспериментальные разности энергий связи остовных и валентных электронов, структура спектров остовных электронов и результаты расчета электронной структуры кластера  $CmO_8$  группы симметрии  $D_{4h}$ , выполненного в настоящей работе в приближениях самосогласованного поля полностью релятивистского кластерного метода дискретного варьирования (РДВ). Результаты расчета представлены в терминах приближения МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) и необходимы для выяснения общих закономерностей формирования электронного строения и характера химической связи в диоксидах всего ряда актинидов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры РФЭС Стоо2 были получены в работе [13] на спектрометре Hewlett–Packard 5950A с монохроматизированным рентгеновским излучением



**Рис. 1.** Спектр РФЭС валентных электронов CmO<sub>2</sub> с разделением на отдельные компоненты, вертикальными линиями отмечен рассчитанный спектр (РДВ). Обозначения МО те же, что в табл. 2.

AlKα (1486.6  $\Rightarrow$ B) в вакууме 5 × 10<sup>-7</sup> Па при комнатной температуре с использованием низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образцов. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au4f<sub>7/2</sub>-электронов, равно 0.55 эВ. Образец СтО<sub>2</sub> готовили в виде тонкой (~3 нм) пленки площадью 3 мм × 7 мм на платиновой подложке с использованием сепаратора и окисления в атмосфере кислорода в течение 18 ч при 360°С. Образец наиболее доступного долгоживущего изотопа кюрия <sup>248</sup>Cm ( $T_{1/2} = 3.7 \times 10^5$  лет,  $\alpha$ ) на Pt нагревали до 900°С и охлаждали до комнатной температуры в 1 атм O<sub>2</sub>. Такой изотоп выбран для того, чтобы радиационные повреждения образца Столо были минимальными. Погрешность при измерении относительных интенсивностей – ±10%. Энергии связи, измеренные с погрешностью около ±0.2 эВ, равны: 18.4 (6*p*<sub>3/2</sub>), 32.1 (6*p*<sub>1/2</sub>), 113.2 (5*d*<sub>5/2</sub>), 231.7  $(5p_{3/2})$ , 472.7  $(4f_{7/2})$ , 487.4  $(4f_{5/2})$ , 865.2  $(4d_{5/2})$ , 918.7 (4d<sub>3/2</sub>), 22.7 (O2s), 530.1 (O1s) и 284.0 эВ (C1s). Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для спектра РФЭС вычитали по методу Ширли [25] (рис. 1).

**Метод расчета.** Кластер  $CmO_8^{12-}$  точечной группы симметрии  $D_{4h}$ , отражающий ближайшее окружение кюрия в  $CmO_2$ , представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

находится кюрий, а в вершинах – восемь атомов кислорода с длиной связи Cm–O, равной 0.2326 нм [6] (0.232 нм [5]). Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе в приближении самосогласованного поля релятивистского метода дискретного варьирования (ССП РДВМ) [26, 27], основанного на решении уравнения Дирака-Слэтера для 4-компонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом [28]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака-Слэтера для изолированных атомов, включал помимо заполненных также вакантные Cm7p<sub>1/2</sub>,7p<sub>3/2</sub>-состояния. Кроме того, с помощью техники проекционных операторов [26] из обычных АО конструировались их линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям двойной группы  $D_{4h}$ . Для получения релятивистских базисов применяли оригинальную программу симметризации, использующую матрицы неприводимых представлений большинства двойных групп, полученных в работе [28, 29], и матрицы преобразований, приведенные в работе [30]. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов секулярного уравнения проводили по набору из 22000 точек, распределенных в пространстве кластера, что обеспечивало сходимость энергий молекулярных орбиталей в пределах 0.1 эВ. Отсутствие muffintin (MT)-аппроксимации потенциала в методе РДВ является его преимуществом, поскольку нет ограничений на симметрию исследуемого соединения. Любые типы кластеров (в том числе не имеющие симметрии вообще) могут быть рассчитаны с одинаковой точностью. Также результаты расчета, полученные в приближении МО ЛКАО, позволяют анализировать роль атомных состояний в электронной структуре, химическую связь, спектральные и другие свойствах твердофазных соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов CmO<sub>2</sub> возникает в основном из-за образования ВМО и ВВМО (рис. 1). Параметры этой структуры отражают степень окисления кюрия, строение его ближайшего окружения и характер химической связи, как это показано для соединений легких актиноидов [10].

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

Электронное строение кластера в CmO<sub>2</sub>. Кластер CmO<sub>8</sub> ( $D_{4h}$ ) отражает ближайшее окружение кюрия в CmO<sub>2</sub>. Конфигурация валентных электронов кюрия Cm6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>7</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>0</sup>, <sup>9</sup>D<sub>2</sub><sup>0</sup>, а атомные оболочки (AO) могут участвовать в образовании MO в оксидах [10,31]. Результаты релятивистского расчета электронного строения в основном состоянии кластера CmO<sub>8</sub> ( $D_{4h}$ ) приведены в табл. 1.

В результате образования химической связи в  $CmO_2$  возникают ВМО и ВВМО. Они включают в свой состав кроме Cm6p, 5f, 6d, 7s и O2s, 2p АО также и частично заполненные Cm7p-состояния, которые отсутствуют в атоме кюрия. В отличие от результатов нерелятивистского расчета методом  $X\alpha$ -НДВ для кластера  $CmO_8$  [20], на основании которых показано значительное участие Cm6s АО в образовании МО, из данных релятивистского расчета следует, что Cm6s АО практически не участвует в образовании МО (табл. 1, 2), Cm7s и Cm7p АО принимают слабое участие в образовании МО.

Из результатов расчета следует, что 5.06 Cm5fэлектронов  $21\gamma_7^+$ ,  $24\gamma_6^-$  и  $20\gamma_7^-$  BMO локализованы вблизи уровня Ферми, а 1.78 Cm5f-электронов делокализованы в основном в пределах зоны ВМО. Ст5f-электроны в существенной степени участвуют в формировании ковалентной химической связи. Их вклады в ВМО О2*p*-полосы для кластера CmO<sub>8</sub> могут достигать, например, для 177, 24%. Ковалентное химическое связывание Cm6d-состояний с состояниями О2*p*-полосы, например, для  $14\gamma_7^+$ , несколько слабее и равно 14%. Уровни Ст5f-электронов, например,  $20\gamma_7^-$  BMO, содержит 17% примесей О2*p*-состояний, а уровни Cm6*d*-электронов, например,  $17\gamma_6^+$  ВМО, содержит 86% таких состояний. Гибридизация различных орбиталей атома кюрия оказывается достаточно сложной. Такая гибридизация для Cm5f- и Cm6p-состояний наблюдается, например, для  $18\gamma_7^-$  и  $22\gamma_6^-$  BMO.

В диоксиде кюрия эффекты ковалентного смешивания в основном повторяют закономерности, характерные для  $AnO_2$  более легких актиноидов [22–25]. При этом ковалентные вклады Cm5f-состояний в MO O2s-полосы остаются незначительными, а в MO O2p-полосы существенно выше за счет несколько большей делокализации Cm5f-орбиталей. Валентные примеси An6d-состояний в орбиталях O2p-полосы слабо изменяются для AnO<sub>8</sub> с увеличением Z от ThO<sub>2</sub> до CmO<sub>2</sub>.

## ПУТКОВ и др.

	Состав МО														
МО		Ст										О			
		<i>–Е</i> <sub>0</sub> , эВ	6 <i>s</i>	6 <i>p</i> <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	7 <i>s</i>	5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	7 <i>p</i> <sub>1/2</sub>	7p <sub>3/2</sub>	2 <i>s</i>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>
			σ <sub>i</sub> 1.24	0.93	1.44	0.64	0.57	0.12	5.50	5.14	0.06	0.08	0.96	0.07	0.07
	$22 \gamma_7^+$	-10.05					0.84						0.05	0.09	0.02
	21 y <sub>7</sub> <sup>+</sup>	-9.67				0.43	0.40						0.05	0.03	0.09
	$25 \gamma_6^+$	-9.67				0.43	0.40						0.05	0.01	0.11
	$24 \gamma_6^+$	-7.60						0.87					0.06	0.02	0.05
	$28 \gamma_6^-$	-6.84								0.01	0.90		0.04	0.03	0.02
	$23 \gamma_6^+$	-6.05				0.41	0.45							0.04	0.10
	$20 \gamma_7^+$	-6.04				0.41	0.45							0.04	0.10
	$27 \gamma_6^-$	-5.16										0.91	0.03		0.05
	$24 \gamma_7^-$	-5.10										0.92	0.03		0.05
	23 y <sub>7</sub>	-1.72							0.06	0.76			0.01	0.08	0.09
	$26 \gamma_6^-$	-1.15								0.91				0.08	0.01
	$25 \gamma_6^-$	-1.11							0.01	0.91				0.01	0.07
	$22 \gamma_7^-$	-1.11								0.92				0.02	0.06
	21 ү <sub>7</sub> в	0.00							0.75	0.12				0.01	0.12
	$24 \gamma_6^-$	0.14			0.01				0.82	0.01				0.01	0.15
$\sim$	$20 \gamma_7^-$	0.14							0.82	0.01				0.01	0.16
MC	$23 \gamma_6^-$	1.89												0.32	0.68
щ	$19 \gamma_7^-$	1.89												0.32	0.68
	$22 \gamma_6^+$	2.11												0.16	0.84
	$19 \gamma_7^+$	2.11												0.15	0.85
	$21 \gamma_6^+$	2.13												0.65	0.35
	$22 \gamma_6^-$	2.34			0.04				0.12	0.03				0.15	0.66
	$18 \gamma_7^-$	2.34			0.04				0.13	0.02				0.27	0.54
	$18 \gamma_{7}^{+}$	2.42					0.02							0.05	0.93
	$17 \gamma_7^+$	2.45				0.01								0.49	0.50
	$20 \gamma_6^+$	2.45				0.01								0.48	0.51
	$21 \gamma_6^-$	2.67								0.09	0.01			0.84	0.06
	$17 \gamma_7^-$	2.95							0.14	0.10				0.29	0.47
	$16 \gamma_7^-$	3.10			0.01				0.02	0.01		0.05		0.21	0.70
	15 γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>	3.97				0.06	0.05							0.32	0.57
	$18 \gamma_6^+$	4.09						0.06					0.01	0.32	0.61
	$14 \gamma_{7}^{+}$	4.70				0.06	0.08							0.28	0.58
	$17 \gamma_{6}^{+}$	4.71				0.06	0.08							0.28	0.58

**Таблица 1.** Состав (доли) и энергии  $E_0^{a}$  (эВ) МО кластера Сто $_8(D_{4h})$  для  $R_{Cm-O} = 0.2323$  нм и сечения фотоэффекта  $\sigma_i^{6}$ 

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

## 312

#### Таблица 1. (Продолжение)

МО		Состав МО													
		Cm											0		
		<i>–Е</i> <sub>0</sub> , эВ	6 <i>s</i>	6 <i>p</i> <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6 <i>d</i> <sub>3/2</sub>	6 <i>d</i> <sub>5/2</sub>	7 <i>s</i>	$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	7p <sub>1/2</sub>	7p <sub>3/2</sub>	2 <i>s</i>	$2p_{1/2}$	2p <sub>3/2</sub>
			σ <sub>i</sub> 1.24	0.93	1.44	0.64	0.57	0.12	5.50	5.14	0.06	0.08	0.96	0.07	0.07
	$17 \gamma_6^-$	15.02			0.56							0.02	0.38	0.01	0.03
	$13 \gamma_7^-$	15.03			0.55							0.02	0.39	0.01	0.03
	$12 \gamma_7^-$	16.88								0.01			0.99		
	13 y <sub>7</sub> <sup>+</sup>	17.33					0.05						0.94	0.01	
	$16 \gamma_{6}^{+}$	17.33				0.03	0.02						0.95		
	$12 \gamma_7^+$	17.33				0.03	0.02						0.95		
40	$16 \gamma_6^-$	17.36		0.01							0.05		0.94		
BB	$15 \gamma_6^+$	17.96						0.07					0.93		
	$15 \gamma_6^-$	18.93			0.39							0.02	0.58		0.01
	$11 \gamma_7^-$	18.93			0.39							0.01	0.58	0.01	0.01
	$14 \gamma_{6}^{-}$	28.38		0.98									0.01		0.01
	$14 \gamma_6^+$	48.92	1.00												

<sup>а</sup> Значения энергий уменьшены по абсолютной величине (сдвинуты вверх) на 24.41 эВ.

<sup>6</sup> Сечения фотоионизации σ<sub>i</sub> (килобарн на один электрон), полученные в работе [35].

<sup>в</sup> Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (2 электрона), число заполнения для всех орбиталей равно 2.

Анализ эффектов ковалентного смешивания и состава валентных ВМО кластера  $\text{CmO}_8$  в диоксиде кюрия позволяет заключить, что в отличие от представлений теории кристаллического поля эффекты ковалентности в  $\text{CmO}_2$  велики и приводят к сильному смешиванию с орбиталями лигандов не только Cm6*d*-, но и Cm5*f*-орбиталей.

Из-за сильного ковалентного смешивания заселенности атомных орбиталей и заряд кюрия оказываются иными, чем обычно принимают в ионном приближении. В диоксиде кюрия заселенность Cm5*f*-состояний за счет ковалентных эффектов возрастает по сравнению с диоксидами легких актиноидов [22–25]. Вакантные в ионном приближении Cm6*d*-состояния оказываются заселенными 1.26 электрона. Возникают и небольшие заселенности Cm7*s*- и Cm7*p*-атомных орбиталей. Структура Cm6*d*-, 7*s*- и 7*p*-уровней в CmO<sub>2</sub> мало меняется по сравнению с UO<sub>8</sub> [22] и другими кластерами легких актинидов. Эти уровни вместе с

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

O2s- и O2p-полосами образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются An5f-состояния в соответствии со степенью их заполнения.

Если Cm5f AO в основном принимают участие в образовании ВМО, то Стбр,6d АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. Важным фактом является существенное участие в химической связи электронов Cm6p и O2s AO за счет смешивания с образованием ВВМО. Особенно большое смешивание  $Cm6p_{3/2}$  и O2s AO соседних атомов наблюдается для «разрыхляющих»  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и «связывающих» 15<sub>76</sub>,11<sub>77</sub> (8) ВВМО (табл. 1). При этом смешивание  $Cm6p_{1/2}$  и O2s AO соседних атомов для «разрыхляющей» 1676 (6) и «связывающей»  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО происходит в меньшей степени, чем для соответствующих орбиталей в ThO<sub>2</sub> [21] и UO<sub>2</sub> [22]. Это связано с ростом энергии спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{sl}(An6p)$  и с увеличением энергии связи An6p<sub>1/2</sub>-электронов по отношению к соответствующей энергии связи

#### ПУТКОВ и др.

$-E^{a}$ $B$			Рентгеноэл	ектронный	спектр	Плотность ρ <sub>i</sub> Cm6 <i>p</i> ,5 <i>f</i> -состояний в ед. <i>e</i> <sup>-</sup> (электрон)				
		$-F^{a}$ $_{2}\mathbf{B}$	энергия <sup>б</sup> . эВ	интенс	ивность. %					
	WIO	-L, 5D	эксперимент	теория	эксперимент	5fein	5f_0	6n.	602/2	
	21 v - B	2.29	Skenepriment	10.0	skenepilment	1.50	0.24	0P1/2	0 <i>P</i> 3/2	
	$21 \gamma_7$	5.50 2.52	47(27)	10.0	65.6	1.50	0.24		0.02	
	$24 \gamma_6$	5.52 2.52	4.7 (2.7)	10.1	03.0	1.04	0.02		0.02	
	$20 \gamma_7$	3.52		18.0		1.64	0.02			
	$23 \gamma_6$	5.27		0.1						
	$19 \gamma_7^-$	5.27		0.1						
	$22 \gamma_6$	5.49		0.1						
	19 $\gamma_{7}^{+}$	5.49		0.1						
	21 $\gamma_{6}^{+}$	5.51		0.1						
	$22 \gamma_6^-$	5.72		3.5		0.24	0.06		0.08	
	$18 \gamma_{7}^{-}$	5.72		3.5		0.26	0.04		0.08	
	$18 \gamma_{7}^{+}$	5.80		0.1						
	$17 \gamma_{7}^{+}$	5.83		0.1						
	$20 \gamma_{6}^{+}$	5.83		0.1						
-	$21 \gamma_{6}^{-}$	6.05		1.9			0.18			
9	$17 v_{7}^{-}$	6.33		5.1		0.28	0.20			
B	$16 v_{-}^{-}$	6.48		0.8		0.04	0.02		0.02	
	$20 \sqrt{-20}$	6.49		0.8		0.04	0.02		0.02	
	$10 v^{-}$	6.87		0.0		0.04	0.02	0.02	0.02	
	$19 \gamma_6$ 15 $y^-$	7.20		0.1		0.06	0.06	0.02		
	$13 \gamma_7$ 19=	7.30		1.5		0.00	0.00			
	$18 \gamma_6$	7.30		1.3		0.06	0.06			
	$16 \gamma_7$	/.31		0.3		0.10	0.04			
	14 $\gamma_7^-$	7.32		1.6		0.10	0.04			
	19 $\gamma_{6}^{+}$	7.34		0.3						
	$15 \gamma_7^+$	7.35		0.3						
	$18 \gamma_6^+$	7.47		0.5						
	$14 \gamma_7^+$	8.08		0.4						
	$17 \gamma_{6}^{+}$	8.09	8.5 (2.1)	0.4	3.2					
	Sat <sub>1</sub>		11.2 (1.9)		0.4					
	$\Sigma I_i^{\Gamma}$			77.8	69.2	5.86	0.96	0.02	0.22	
	$17 \gamma_c^-$	18.40	18.4 (3.6)	3.6	11.9				1.12	
	$13 v_{\pi}^{-}$	18.41	- ()	3.5					1.10	
	$12 \sqrt{-12}$	20.26		11			0.02			
	$12 \gamma^{+}$ 13 $\gamma^{+}$	20.20		1.0			0.02			
	$15_{\gamma7}$ $16_{\gamma^+}$	20.71		1.0						
	$10 \gamma_6$ 12 v <sup>+</sup>	20.71		1.0						
0	$12 \gamma_7$	20.71	(2, 5)	1.0	9.6			0.02		
3M	$10 \gamma_6$	20.74	22.9 (3.3)	0.9	8.0			0.02		
BE	$15 \gamma_6$	21.54		0.9	2.7				0.70	
	$15 \gamma_6^-$	22.31	26.4 (3.5)	2.8	2.7				0.78	
	$11 \gamma_7^-$	22.31		2.8					0.78	
	14 $\gamma_{6}^{-}$	31.76	31.9 (4.3)	3.6	6.7			1.96		
	Sat <sub>2</sub>		35.7 (2.5)		0.9					
	$\Sigma I_i^{\Gamma}$			22.2	30.8		0.02	1.98	3.78	
	$14 \gamma_{6}^{+}$	52.30		~ 4.7						
<sup>a</sup> Be	пичины рас	считанных эн	нергий (табл. 1) сдвину	ты в области	отрицательных	значений (вн	из) на 3.38 эІ	В так, чтобы	энергия	

**Таблица 2.** Характеристики спектра РФЭС валентных электронов  $\text{CmO}_2$  и кластера  $\text{CmO}_8(D_{4h})$  для  $R_{\text{Cm-O}} = 0.2323$  нм и плотность  $\rho_i$  ( $e^-$ ) состояний Cm6p- и Cm5f-электронов

<sup>а</sup> Величины рассчитанных энергий (табл. 1) сдвинуты в область отрицательных значений (вниз) на 3.38 эВ так, чтобы энергия 17 γ<sub>6</sub> MO была равна 18.4 эВ.

<sup>6</sup> В скобках приведены значения ширины линий в эВ.

<sup>в</sup> Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (2 электрона), число заполнения для всех орбиталей равно 2.

<sup>г</sup> Суммарные величины плотности состояний Стб*р*-электронов и интенсивностей линий.

нерелятивистском (НДВ) расчетах для кластера CmO <sub>8</sub>									
	РД								
Связи в СтО <sub>2</sub>	парци- альный	полный	НДВ						
$Cm5f_{5/2}$ - $O2p_{1/2}$ , $O2p_{3/2}$	-1, -5								
$Cm5f_{7/2}-O2p_{1/2}, O2p_{3/2}$	21, 19	34	26						
Cm5f <sub>5/2</sub> –O2s	-3								
$Cm5f_{7/2}-O2s$	6	3	2						
$Cm7p_{1/2}$ - $O2p_{1/2}$ , $O2p_{3/2}$	13, 10								
$Cm7p_{3/2}$ - $O2p_{1/2}$ , $O2p_{3/2}$	2, 37	62	66						
Cm7 <i>p</i> <sub>1/2</sub> –O2 <i>s</i>	13								
Cm7 <i>p</i> <sub>3/2</sub> –O2 <i>s</i>	19	32	18						
Cm7 <i>s</i> –O2 $p_{1/2}$ , O2 $p_{3/2}$	9, 19	28	2						
Cm7s–O2s	20	20	26						
$Cm6d_{3/2}$ - $O2p_{1/2}$ , $O2p_{3/2}$	4, 73								
$Cm6d_{5/2}-O2p_{1/2}, O2p_{3/2}$	57, 55	189	164						
Cm6 <i>d</i> <sub>3/2</sub> –O2 <i>s</i>	13								
Cm6 <i>d</i> <sub>5/2</sub> –O2 <i>s</i>	23	36	32						
ΣΒΜΟ <sup>6</sup>	404	404	336						

-4, -10

-21, -40

-3

-20

-5, -11

-1

-115

-75

-23

-16

-1

-115

-94

-34

-37

-6

-171

**Таблица 3.** Заселенности связей для CmO<sub>2</sub> (на один лиганд, ×10<sup>3</sup>), полученные в релятивистском (РДВ) и нерелятивистском (НДВ) расчетах для кластера CmO<sub>8</sub>

<sup>а</sup> Паршиальный и полный вклад.

 $Cm6p_{1/2}-O2p_{1/2}, O2p_{3/2}$ 

 $Cm6p_{3/2}-O2p_{1/2}, O2p_{3/2}$ 

Cm6s-O2 $p_{1/2}$ , O2 $p_{3/2}$ 

 $Cm6p_{1/2}-O2s$ 

Cm6p<sub>3/2</sub>–O2s

Cm6s–O2s

ΣΒΒΜΟ<sup>6</sup>

<sup>б</sup> Общие вклады ВМО и ВВМО.

O2*s*-электронов при увеличении атомного номера *Z* в ряду актинидов.

При переходе от ThO<sub>2</sub> к UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub> [22-25] и CmO<sub>2</sub> наблюдается увеличение плотности заполненных состояний An5f-электронов в валентной зоне и увеличение энергии связи квазиатомных An5f-электронов, начиная с UO<sub>2</sub>. При этом малое (~1 эВ) изменение энергии связи An6p<sub>3/2</sub>-электронов подтверждает их валентный характер. Их взаимодействие с O2s-электронами значительное в этом ряду. Из-за возрастания величины спин-орбитального взаимодействия в рассматриваемом ряду изменение энергии Апбр<sub>1/2</sub>-электронов равно ~5.9 эВ. Это приводит к значительному ослаблению взаимодействия An6*p*<sub>1/2</sub>- и O2*s*-электронов.

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

Структура спектра РФЭС валентных электронов Стор. Спектр РФЭС валентных электронов СтО<sub>2</sub> состоит из ряда уширенных линий (зон), которые имеют структуру ([13], рис. 1). Мультиплетное расщепление и многоэлектронные эффекты с наибольшей вероятностью могут возникать в области энергий связи квазиатомных Ст5f-электронов  $21\gamma_7$ ,  $24\gamma_6$ ,  $21\gamma_7$  (1) ВМО [10, 13]. Ранее показано [10, 31], что в оксидах актиноидов электроны с энергий связи от 0 до ~35 эВ участвуют в образовании МО, что приводит к возникновению соответствующей структуры. Например, для СтО<sub>2</sub> ширина (Г, эВ) на полувысоте линии O1s-электронов ( $E_{\rm b} = 530.1$  эВ) равна ~2.0 эВ, в то время как соответствующая ширина линии O2s-электронов ( $E_b \sim 21.4$  эВ) – около 5 эВ, и эта линия имеет структуру [13]. Если бы уровень O2s-электронов был атомным, то ширина линии  $\Gamma(O2s)$  была бы меньше ширины  $\Gamma(O1s)$ , что следует из соотношения неопределенности  $\Delta E \Delta \tau \sim h/2\pi$ , где  $\Delta E$  – естественная ширина уровня, с которого удален фотоэлектрон,  $\Delta \tau$  – время жизни дырочного состояния образовавшегося иона и *h* – постоянная Планка. Действительно, поскольку время жизни дырки (Δτ) уменьшается с увеличением абсолютного значения энергии уровня, то для линий атомного спектра должно наблюдаться уменьшение их ширины с уменьшением энергии связи электронов. Поэтому наблюдаемое уширение линии O2s-электронов можно объяснить участием O2s AO в образовании BBMO. Это служит одним из экспериментальных доказательств образования BBMO в диоксиде CmO<sub>2</sub>.

Спектр РФЭС валентных электронов  $\text{CmO}_2$ можно условно разделить на две части (рис. 1). В первой части спектра от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВМО, которые в основном образованы из Cm5f, 6d, 7s, 7p и O2p AO соседних атомов, а также линия, обусловленная квазиатомными Cm5f-электронами при ~4.7 эВ (табл. 2). Мультиплетное расщепление может приводить к возникновению сложной тонкой структуры и к уширению этой линии [13], а многоэлектронное возбуждение – к возникновению shake-up сателлита с высокоэнергетической стороны от нее [10]. Структура спектра РФЭС электронов ВМО имеет характерные особенности и может быть условно разделена на три компоненты (1–3). Предполагается, что четвертая компонента – сателлит S(4) – обусловлена мультиплетным расщеплением линии квазиатомных Cm5*f*-электронов или многоэлектронным возбуждением при фотоэмиссии этих электронов (рис. 1).

Во второй части спектра от ~15 до ~35 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВВМО, которые возникают из-за перекрывания Стбр и O2s AO ближайших атомов кюрия и кислорода. Эта структура содержит максимумы и может быть разделена на пять (5–9) компонент (рис. 1). Сателлит S(10) может быть связан с многоэлектронными процессами. Такое формальное деление спектра на компоненты позволяет проводить качественное и количественное сравнение характеристик спектра РФЭС с результатами релятивистского расчета электронной структуры кластера CmO<sub>8</sub><sup>12–</sup> ( $D_{4h}$ ) (табл. 2).

При более строгом сравнении экспериментальных и теоретических значений энергий связи электронов используются рассчитанные величины для переходного состояния [32]. Однако известно [31], что для валентной области значения энергий связи электронов, рассчитанные для переходного состояния, отличаются от соответствующих величин для основного состояния приблизительно постоянным сдвигом в область больших по абсолютной величине энергий. Поэтому, в настоящей работе при сравнении рассчитанных и экспериментальных значений энергий связи электронов соответствующие теоретические значения (табл. 1) были увеличены по абсолютной величине на 3.38 эВ (табл. 2).

С учетом состава МО (табл. 1) и сечений фотоионизации [33, 34] были определены теоретические интенсивности отдельных участков спектра (табл. 2). При сравнении экспериментального спектра РФЭС и рассчитанных данных следует учитывать, что экспериментальный спектр отражает зонную структуру и состоит из полос, уширенных за счет твердотельных эффектов. Несмотря на приближения, используемые при расчете, наблюдается удовлетворительное качественное и в некоторых случаях количественное согласие между расчетными и спектральными данными (рис. 1).

Так, рассчитанные ( $\Gamma(BMO) = 4.71$  эВ и  $\Gamma(BBMO) = 13.36$  эВ) и экспериментальные ( $\Gamma(BMO) = 3.8$  эВ и  $\Gamma(BBMO) = 13.5$  эВ) ширины

внешних и внутренних валентных зон сравнимы между собой (табл. 2). Рассчитанные (*I*(BMO) = 77.8% и I(BBMO) = 22.2%) и экспериментальные (I(BMO) =69.2% и *I*(BBMO) = 30.8%) интенсивности спектров в меньшей степени сравнимы между собой. Такое отличие, видимо, связано с погрешностью определения интенсивности экспериментального спектра электронов ВВМО, «обрезанного» со стороны меньших энергий связи из-за неправильно выбранного диапазона регистрации (рис. 1). Также получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями энергий связи некоторых электронов (табл. 2). В области спектра электронов ВВМО удовлетворительное согласие, например, получено для  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $14\gamma_6^-$  (9) BBMO, характеризующих ширину спектра этих электронов. При этом несоответствие наблюдается для средней части спектра электронов BBMO  $(12\gamma_{7}^{-}-11\gamma_{7}^{-})$ .

Интенсивность внешней валентной полосы обусловлена электронами внешних валентных Cm5f, 6d, 7s, 7p и O2p AO соседних атомов и в меньшей степени электронами внутренних валентных Стбр и O2s AO. Наибольший вклад в интенсивность вносят Cm5f-электроны, поскольку они имеют большую величину сечения фотоионизации (табл. 1). За счет этих электронов может существенно увеличиваться интенсивность полосы ВМО в случае, если при включении в связь они не теряют своего f-характера. Например, Cm5f-электроны могут возбуждаться на Cm6d-уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать, не теряя своего f-характера. Из данных расчета следует, что Cm5f-электроны непосредственно участвуют в химической связи (табл. 1).

В ионном приближении найдено, что отношение интенсивности полосы электронов ВМО к ВВМО для  $CmO_2$  и электронной валентной конфигурации кюрия  $Cm6p^65f^76d^{17}s^2$  равна 3.41 [8, 10]. Эта величина согласуется с теоретическим значением 3.45 и отличается от экспериментальной величины 2.22 (табл. 2). Такое отличие может быть связано с уменьшением *f*-характера Cm5f-электронов (нефелоксетический эффект) при образовании химической связи. Однако это различие, видимо, в основном связано с погрешностью измерения интенсивностей экспериментального спектра из-за

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

«обрезания» его с низкоэнергетической стороны (слева) (рис. 1). Рассматриваемая величина является важной количественной характеристикой электронного строения рассматриваемого диоксида и степени окисления кюрия. Такая величина позволяет оценить по экспериментальному спектру валентных электронов степень окисления актинида в оксиде. Ранее [22–25] для AnO<sub>2</sub> (An = U–Am) найдено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями отношений интенсивностей спектров электронов ВМО и ВВМО, что согласуется со степенью окисления An(IV). Изменение этого отношения интенсивностей связано с тем, что сечение фотоэффекта An5f-электронов очень большое по сравнению с электронами других оболочек и переход даже одного An5f-электрона на An6d-оболочку при образовании химической связи приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы электронов ВМО [10]. Для CmO<sub>2</sub>, как уже отмечалось, наблюдается значительное различие между рассчитанной и экспериментальной величинами отношения суммарных интенсивностей для электронов ВМО и ВВМО. Несмотря на это, на основе этих данных можно оценить, что степень окисления кюрия в оксиде не меньше Cm(IV).

На основании полученных результатов можно заключить, что Cm5*f*-электроны участвуют непосредственно в образовании химической связи в CmO<sub>2</sub>, частично теряя свой *f*-характер. 1.76 таких Cm5*f*-электронов делокализованы в пределах полосы электронов BMO. У потолка зоны BMO локализованы 5.06 квазиатомных Cm5*f*-электронов. Состояния Cm6*d*-электронов расположены в основном у дна этой зоны (табл. 1). Это согласуется с расчетными и экспериментальными данными для диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, U, Np, Pu, Am) [21–25].

Полученные результаты расчета практически позволили идентифицировать на количественном уровне структуру спектра РФЭС валентных электронов CmO<sub>2</sub> в диапазоне энергий связи от 0 до  $\sim$ 35 эВ (табл. 2, рис. 1). Эти данные будут способствовать развитию метода расчета в приближении РДВ, лежат в основе построения полуэмпирической схемы МО и понимания природы и особенностей химической связи в CmO<sub>2</sub>.



**Рис. 2.** Схема МО кластера CmO<sub>8</sub>, построенная с учетом теоретических и экспериментальных данных. Химический сдвиг уровней при образовании кластера из отдельных атомов не показан. Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней, которые могут быть измерены экспериментально. Слева приведены экспериментальные значения энергий электронов (эВ). Энергетический масштаб не выдержан.

Схема валентных МО для  $\text{CmO}_2$ . На основании данных релятивистского расчета кластера  $\text{CmO}_8^{12-}$  ( $D_{4h}$ ) в приближении МО ЛКАО с учетом экспериментальных разностей энергий связи валентных и внутренних электронов  $\text{CmO}_2$  [13] и результатов расчетов энергий связи атома кюрия [35] в работе построена полуэмпирическая схема МО для  $\text{CmO}_2$  (рис. 2). Такая схема необходима для понимания структуры спектра РФЭС и природы химической связи в этом диоксиде. При сближении

атомов кюрия и кислорода в результате перекрывания их АО возникает система ВМО и ВВМО, обусловливающих ковалентное связывание в CmO<sub>2</sub>. Экспериментальные значения энергий связи электронов МО приведены слева от них. Справа от этих МО приведены их обозначения в соответствии с результатами расчета и номера в скобках для простоты обсуждения (табл. 1, 2). Частичный состав этих МО (%) приведен над каждой из них. Вакантные МО приведены в виде штрихов. В виде вертикальных прямых со стрелками отмечены разности энергий, которые могут быть измерены экспериментально. Слева от них (внизу) приведены значения этих разностей в эВ. Например, величина  $\Delta E_{\rm O} = 508.3$  эВ равна разности энергий связи O1sи O2s-электронов в атоме кислорода [35].

Среди ВВМО можно формально выделить «разрыхляющие»  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $16\gamma_6^-$  (6) и соответствующие им «связывающие» 15<sub>76</sub>, 11<sub>77</sub> (8) и  $14\gamma_6^-$  (9) BBMO, которые попарно соединены штрихами. Можно также отметить квазиатомные  $12\gamma_7^-$ ,  $13\gamma_7^+$ ,  $12\gamma_7^+$ ,  $16\gamma_6^+$  и  $15\gamma_6^+$  (7) BBMO, обусловленные в основном O2s AO кислорода. Из экспериментальных спектров следует, что энергии квазиатомных BBMO, связанных в основном с O2s AO, должны быть близки по величине. Действительно, из спектра O1s-электронов CmO<sub>2</sub> можно оценить, что их химическая неэквивалентность не должна превышать ~2.0 эВ, так как эта линия наблюдается симметричной с шириной на полувысоте Г~2.0 эВ [13]. При этом энергия связи должна быть приблизительно равна 21.8 эВ, поскольку  $\Delta E_{\rm O} = 508.3$  эВ, а энергия связи O1s-электронов CmO<sub>2</sub> равна  $E_{\rm b} =$ 530.1 »B [13]. С этой величиной (21.8 »B) согласуются расчетные результаты (табл. 2). На основании величин ширины линий электронов ВВМО трудно сделать заключение об их относительном характере (связывающем или разрыхляющем). Однако можно предположить, что из-за примеси 4% O2p и 2% Cm7p AO в  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) BBMO эти орбитали частично теряют свой разрыхляющий характер (табл. 1, рис. 2, см. также [31]).

Таким образом, полуэмпирическая схема МО для CmO<sub>2</sub>, построенная с учетом экспериментальных и расчетных данных, позволяет не только понять природу формирования химической связи в этом диоксиде, но и лежит в основе расшифровки тонкой структуры других рентгеновских спектров

CmO<sub>2</sub>, как показано для диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, U, Np, Pu, Am) [21–25].

Эффективный заряд кюрия в СтО2. С учетом валентной ионной конфигурации  $\operatorname{Cm}^{n+}6s^26p^65f^{6.82}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$  ( $Q_{\operatorname{Cm}}^{n+}=+0.82\ e^{-}$ ) для кластера CmO<sub>8</sub> определен эффективный заряд кюрия, который равен +0.82 электрона. Эта величина существенно меньше значения +4 е-(электрона), ожидаемого в ионном приближении (Стач-6 $s^26p^65f^26d^07s^0$ ,  $Q_{\rm Cm}^{4+} = +4 e^-$ ). Незанятые в ионном приближении Cm 6d AO содержат 1.56 электрона. Это характеризует определяющую роль ковалентных эффектов в диоксиде кюрия. Например, диоксид кюрия является более ковалентным, чем диоксид урана, поскольку эффективный заряд урана (+1.1 e<sup>-</sup>) в UO<sub>2</sub> [22] заметно больше, чем в СтО2. Отметим, что величина такого небольшого эффективного заряда кюрия в его диоксиде качественно согласуется с данными для химических сдвигов в спектрах РФЭС диоксидов актиноидов [20, 36, 37] и результатами, полученными из оценки данных рисунка в работе [42]. Действительно, при переходе от атомов актиноидов к их диоксидам наблюдается сдвиг, например, для U4f<sub>7/2</sub>-электронов, равный 3.6 эВ [38, 39]. Если бы эффективный заряд был равен +4 е-, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Известно, что возникновение дырки на квазиостовном уровне в СеО<sub>2</sub> приводит к сдвигу линий, например, Се3*d*-электронов на ~16.0 эВ [40, 41].

Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в Сто. В настоящей работе для оценки вклада электронов отдельных МО в прочность химической связи использовали величины заселенностей перекрывания для различных пар атомных орбиталей актиноида и кислорода [31, 43]. В табл. 3 приведены величины вклада внешних и внутренних валентных электронов в заселенности перекрывания в CmO<sub>2</sub>, рассчитанные с использованием нерелятивистского (НДВ) и релятивистского метода (РДВ). Положительные величины таких заселенностей характеризуют усиление (связывание) связи, а отрицательные – ослабление (разрыхление) связи. Результаты расчетов в нерелятивистском и релятивистском приближениях немного отличаются друг от друга. Например, вклад в заселенность связей Cm5f-O2p, Cm7s-O2p, Cm6d-O2p, Cm7p-O2s

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

увеличивается в релятивистском приближении, что характеризует усиление связи. Связи Сm6s-O2s, 2p и Cm6p-O2s, 2p в релятивистском приближении имеют меньший разрыхляющий характер, чем в нерелятивистском приближении. Это обусловлено тем, что в релятивистском приближении энергия связи Cm6s- и Cm6p<sub>1/2</sub>-электронов существенно увеличивается по абсолютной величине по сравнению с энергией, рассчитанной в нерелятивистском приближении.

Вклад в заселенность связей  $\text{CmO}_2$ , включающих внешние валентные оболочки кюрия, равен 404 (табл. 3). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны Cm6d-O2p (189), Cm7p-O2p(62), Cm6d-O2s (36), Cm5f-O2p (34). Электроны внутренних валентных оболочек кюрия разрыхляют связь в  $\text{CmO}_2$ , и их общий вклад в заселенность равен –115. Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны Cm6p-O2p (–75). В совокупности электроны BBMO (–115) на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами BMO (404). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в  $\text{CmO}_2$  в единицах заселенностей перекрывания равен 289.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов релятивистского расчета кластера CmO<sub>8</sub>, отражающих влияние окружающих кюрий кислородов на структуру спектра РФЭС валентных электронов, с учетом разностей энергий связи валентных и остовных электронов на количественном уровне расшифрована структура спектра РФЭС валентных (от 0 до ~50 эВ) МО в CmO<sub>2</sub>. Найдено, что 5.06 Cm5f-электрона локализованы вблизи уровня Ферми, а 1.76 Cm 5f-электрона участвуют в химической связи в CmO<sub>2</sub>, частично теряя свой *f*-характер, и в основном делокализованы в пределах зоны ВМО. На основании сравнения теоретической и экспериментальной величин отношения интенсивностей спектров ВМО и ВВМО оценена степень окисления кюрия в экспериментальном образце оксида кюрия, которая оказалась не меньше Cm(IV). Показано, что Стбр-электроны не только эффективно (наблюдаемо в опыте) участвуют в образовании BBMO в CmO<sub>2</sub>, но и в заметной степени (0.22 Стбр-электрона) участвуют в формировании заполненных ВМО. Наибольшее участие в химической связи принимают Стб $p_{3/2}$  и O2s AO соседних атомов. Стб*s*-электроны не участвуют в химической связи. Установлен порядок заполнения МО от 0 до ~50 эВ для СтО<sub>2</sub>, рассчитан их состав и построена полуэмпирическая схема МО. Эта схема позволяет понять структуру спектра РФЭС валентных электронов, природу формирования химической связи в СтО<sub>2</sub> и лежит в основе расшифровки структуры других рентгеновских спектров этого оксида. Из оценки вклада валентных электронов в химическую связь найдено, что электроны ВВМО на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химия актинидов / Под ред. Дж. Каца, Г.Сиборга, Л. Морсса: Пер. на русский яз. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2 (The Chemistry of the Actinide Elements / Eds J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman and Hall, 1986. Vols. 1, 2).
- Rieder R., Gellert R, Brückner J., Klingelhöfer G., Dreibus G., Yen A., Squyres S.W. // J. Geophys. Res.: Planets. 2003. Vol. 108. E12.
- Navratil J.D., Schulz W.W. // JOM. 1993. Vol. 45. P. 32–34.
- Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. Vol. 47. P. 215–226.
- Mosley W.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 2. P. 539–555.
- Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 6. P. 1717–1708.
- Moor K.T., van der Laan G. // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81. P. 235–298.

ПУТКОВ и др.

- Teterin Yu.A, Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Utkin I.O. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Suppl. 3. P. 140–143.
- Naegele J.R., Ghijsen J., Manes L. // Struct. Bonding. 1985. Vols. 59–60. Ch. E. P. 197–262.
- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73. P. 541–580.
- 11. Moore K.T., van der Laan G., Wall M.A., Schwartz A.J., Haire R.G. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 073105.
- Butterfield M.T., Moore K.T., van der Laan G., Wall M.A., Haire R.G. // Phys Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 113109.
- 13. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, N 6. P. 2929–2942.
- Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 1063– 1096.
- 15. Petit L., Svain A., Szotek Z., Temmerman W.M., Stocks G.M. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 045108.
- Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. 033101.
- 17. Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41, N 1. P. 42–45.
- Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44, N 1. P. 230–233.
- Yin Q., Kutepov A., Haule K., Kotliar G., Savrasov S.Y., Pickett W.E. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84, N 19. P. 195111.
- 20. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. Vol. 40. P. 17–28.
- Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E. // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. P. 560–566.
- 22. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. //* Radiochemistry. 2005. Vol. 47. P. 440–446.
- 23. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Enina D.A. // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. P. 035102.
- Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov St.N. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. P. 245108.
- Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2015. Vol. 30, N 2. P. 83–98.

- Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 3039–3049.
- Ellis D.E., Goodman G.L. // Int. J. Quant. Chem. 1984. Vol. 25. P. 185.
- Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 4274–4298.
- Pyykko P., Toivonen H. // Acta Acad. Aboensis, Ser. B. 1983. Vol. 43. P. 1–50.
- Varshalovish D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K. Quantum Theory of Angular Momentum. Singapore: World Scientific, 1988. 439 p.
- Teterin Yu.A., Gagarin S.G. // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. P. 825–847.
- Slater J.C., Johnson K.H. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 844–853.
- Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2012. Vol. 27. P. 103–106.
- 34. Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B. // Atom. Data Nucl. Data. 1979. Vol. 23. P. 443–505.
- Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. // Atom. Data Nucl. Data. 2018. Vol. 119. P. 99–174.
- Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R. // J. Phys. 1979. Vol. 40, coll. C4, suppl, 4. P. C4-184–186.
- Eloirdi R., Cakir P., Huber F., Seibert A., Konings R., Gouder T. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 457, N 1. P. 566–571.
- Fuggle J.C., Burr A.F., Watson L.M., Fabian D.J., Lang W. // J. Phys. F: Met. Phys. 1974. Vol. 4. P. 335–342.
- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 433. P. 582–588.
- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 154–162.
- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20, N 23. P. 16167–16175.
- 42. Zaitsevskii A., Skripnikov L.V., Titov A.V. // Mendeleev Commun. 2016. Vol. 26. P. 307–308.
- 43. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. Vol. 29. P. 1–31.