

СЕЧЕНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РФЭС И РАСЧЕТ СПЕКТРА КЛАСТЕРА $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$

© 2024 г. В. Г. Яржемский¹, Ю. А. Тетерин², М. В. Рыжков³,
А.Ю. Тетерин^{2,*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.02.2024 г.

После доработки 30.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

Сечения фотоионизации атомных оболочек необходимы при исследованиях электронного строения материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В химической связи лантаноидов с другими атомами участвуют электроны как основных конфигураций, так и возбужденных. Однако в существующих таблицах присутствуют сечения фотоионизации только основных конфигураций лантаноидов. В настоящей работе рассчитаны сечения фотоионизации основных и впервые возбужденных состояний атомов лантаноидов для энергий фотонов 1253.6 и 1486.6 эВ. Расчеты проводились на основе релятивистских волновых функций самосогласованного поля, полученных методом Дирака—Фока. Обсуждается приложение полученных результатов к экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным спектрам соединений лантаноидов на примере экспериментального спектра CeO_2 и впервые рассчитанного спектра кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$.

Ключевые слова: сечение фотоионизации, лантаноиды и их соединения, электронное строение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, диоксид Ce

DOI: 10.31857/S0002337X24060143, EDN: MRMDSE

ВВЕДЕНИЕ

Лантаноиды находят широкое применение при создании новых материалов [1–5]. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновского поглощения широко применяются при изучении соединений лантаноидов, но в основном изучается структура спектров электронов остовных уровней и края поглощения (см. [6–11] и ссылки в них). Структура спектров валентных электронов рассматривалась в основном только в нерелятивистском приближении [12–14]. Для корректной расшифровки структуры спектров РФЭС валентных электронов необходимы результаты релятивистских расчетов электронного строения и сечения фотоионизации возбужденных состояний, которые, за исключением для CeO_2 [15], практически отсутствуют в литературе.

Метод РФЭС позволяет определять химическое состояние и концентрацию элементов по положениям и интенсивностям линий, соответствующих остовным электронным оболочкам [16–19]. Кроме того, спектров РФЭС валентной зоны содержат информацию об электронном строении [12, 20]. Согласно модели Гелиуса—Зигбана [21, 22], интенсивность фотоэлектронной линии, соответствующей молекулярной орбитали i , выражается следующей формулой:

$$I_i = \sum_{A,\lambda} P_i(A, \lambda) \sigma(A, \lambda), \quad (1)$$

где $P_i(A, \lambda)$ — заселенность молекулярной орбитали i атомной орбиталью λ атома A , $\sigma(A, \lambda)$ — сечение фотоионизации атомной орбитали.

Современные программы расчетов электронного строения молекул и кристаллов [23] для моделирования спектров РФЭС валентной зоны применяют формулу (1) и теоретические сечения фотоионизации [24–26]. В спектрах РФЭС лантаноидов (Ln) можно выделить области валентных молекулярных орбиталей (МО) с энергиями связи $0 < E_b < 15$ эВ и внутренних валентных МО с $15 < E_b < 50$ эВ [12]. Для идентификации структуры спектров валентных электронов необходимы результаты расчетов плотности состояний валентных электронов и сечений фотоионизации. В ряду лантаноидов существенно взаимодействие конфигураций, и при образовании валентных МО в химической связи участвуют наряду с занятыми атомными орбиталями (АО) и вакантные АО. Поэтому для расчета спектров РФЭС валентных электронов необходимы также величины сечения фотоионизации для таких вакантных АО. Отсутствие величин таких сечений не позволяет получить теоретические спектры соединений лантаноидов и сравнить их с экспериментальными спектрами РФЭС.

Для расчета электронного строения используется релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) самосогласованного поля [15, 27–29]. В расчетах используется приближение МО как линейных комбинаций АО, а вклады АО в кластерные МО являются результатом расчетов. При расчетах было получено, что занятые Ln 5s-, 5p-, 4f-, 5d-, 6s- и вакантные 6p-орбитали вносят вклад в основное молекулярное состояние. В частности, в работе [15] проведен релятивистский расчет электронного строения спектров РФЭС валентных электронов CeO₂ в приближении кластерного метода РДВ и получено качественное согласие с экспериментальным спектром РФЭС.

Актуальность расчета сечений фотоионизации основных и возбужденных валентных уровней лантаноидов не вызывает сомнения. Эти результаты будут способствовать идентификации сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов соединений ряда лантаноидов La–Lu. Таким образом, существующие сечения фотоионизации основных состояний атомов лантаноидов [24–26] должны быть дополнены сечениями фотоионизации возбужденных состояний. Ранее [30] такие сечения были получены для ряда актиноидов.

Целью работы является расчет сечений фотоионизации основных и возбужденных валентных электронов лантаноидов, которые отсутствуют в литературе. Эти величины необходимы для построения РФЭС на основе плотности состояний элек-

тронов соединений лантаноидов, рассчитанных в релятивистском приближении. В качестве примера рассмотрено построение структуры спектра РФЭС валентных электронов CeO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчетов использовались волновые функции основного состояния атома и непрерывного спектра в приближении Хартри–Фока–Дирака [25, 31]. Сечение фотоионизации рассчитывалось по формуле [24, 25]

$$\sigma_i = \frac{4\pi\alpha^2}{\omega} \sum_L \sum_{\kappa} (2L+1) Q_{LL}^2(\kappa) + L Q_{L+1,L}^2(\kappa) + (L+1) Q_{L-1,L}^2(\kappa) - 2\sqrt{L(L+1)} Q_{L-1,L}(\kappa) Q_{L+1,L}(\kappa), \quad (2)$$

где α — постоянная тонкой структуры, ω — энергия фотона, L — мультипольность в разложении плоской волны фотона, l и j — орбитальный и полный моменты электрона в атоме, $\kappa = (l-j)(2j+1)$ — релятивистское квантовое число, а величины Q даются формулой

$$Q_{\lambda,L}(\kappa) = (-1)^{\bar{l}-l} [\bar{l} l j_i j_k \Lambda 1]^{1/2} \begin{pmatrix} \bar{l} & l & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{l} & 1/2 & j_k \\ l & 1/2 & j_i \\ \Lambda & 1 & L \end{Bmatrix} \int G_l F_k j_{\Lambda}(kr) r^2 dr +$$

$$+ (-1)^{k-\bar{l}} [\bar{l} l j_i j_k \Lambda 1]^{1/2} \begin{pmatrix} \bar{l} & \bar{l} & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{l} & 1/2 & j_k \\ \bar{l} & 1/2 & j_i \\ \Lambda & 1 & L \end{Bmatrix} \int F_l G_k j_{\Lambda}(kr) r^2 dr. \quad (3)$$

В формуле $\bar{l} = 2j - l$, F и G — большая и малая компоненты волновой функции, $j_L(kr)$ — функция Бесселя, выражения в круглых и фигурных скобках — $3j$ - и $6j$ -символы [32], а число в квадратных скобках обозначает $[ab] = (2a+1)(2b+1)$.

В формуле (2) идет суммирование по всем моментам L в разложении плоской волны фотона по мультиполям. Следует отметить, что недипольные эффекты при фотоионизации существенны при рентгеновских фотоэлектронных исследованиях с угловым разрешением при больших энергиях фотона, однако их вклад в полное сечение фотоионизации небольшой. Однако недипольные эффекты заметно влияют на угловую зависимость РФЭС при больших энергиях фотона и их учет важен при исследовании поверхности материалов методом РФЭС с угловым разрешением [33, 34].

В табл. 1 приведены теоретические сечения фотоионизации основных и возбужденных состояний лантаноидов в расчете на полностью заполненную j -оболочку. Для получения сечения,

нормированного на один электрон, надо сечение из табл. 1 разделить на $2j+1$. Нормированные на один электрон сечения фотоионизации возбужденной $4f$ -оболочки La $\sigma(4f_{5/2}) = 1530$ барн (MgK_α) по порядку величины мало отличаются от сечений занятых $5d$ - и $5p$ -оболочек: $\sigma(5d_{3/2}) = 1041$ барн и $\sigma(5p_{1/2}) = 2091$ барн. Из табл. 1 также видно, что сечения фотоионизации $6p$ -оболочек лантаноидов, которые обычно не включают в основные конфигурации, близки по величине сечениям фотоионизации $6s$ -оболочек.

Теоретические расчеты показывают, что $4f$ -оболочка La и $6p$ -оболочки некоторых других лантаноидов участвуют в химической связи. Вклад вакантных АО в МО соединений лантаноидов может быть весьма значительным. Например, электроны La $4f$ не относятся к основному состоянию La и их сечения фотоионизации отсутствуют в таблицах [24–26], но, согласно расчетам [12], La $4f$ -электроны вносят вклад во внешние МО соединений, и поскольку сечение фотоионизации La $4f$ достаточно

велико, то это может привести к значительному увеличению интенсивности линий.

Соединение CeO_2 рассчитывалось по программе РДВ [15, 28, 29] для кластера CeO_8^{12-} точечной группы симметрии D_{4h} , отражающий ближайшее окружение церия в CeO_2 , и представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого находится церий, а в вершинах – восемь кислорода с длиной связи Ce–O, равной 0.2344 нм [15]. Расчеты такого кластера проведены в приближении самосогласованного поля РДВ, основанного на решении уравнения Дирака–Слэтера для 4-компонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом. Расширенный базис численных АО, полученных при решении уравнения Дирака–Слэтера для изолированных атомов, включал помимо заполненных также вакантные Ce $6p_{1/2}$, $6p_{3/2}$ -состояния.

Атом церия в основном состоянии имеет валентную конфигурацию

$$\text{Ce } 5s^2 5p_{1/2}^2 5p_{3/2}^4 5d_{3/2}^1 5d_{5/2}^0 6s^2 4f_{5/2}^2 4f_{7/2}^0 6p_{1/2}^0 6p_{3/2}^0. \quad (4)$$

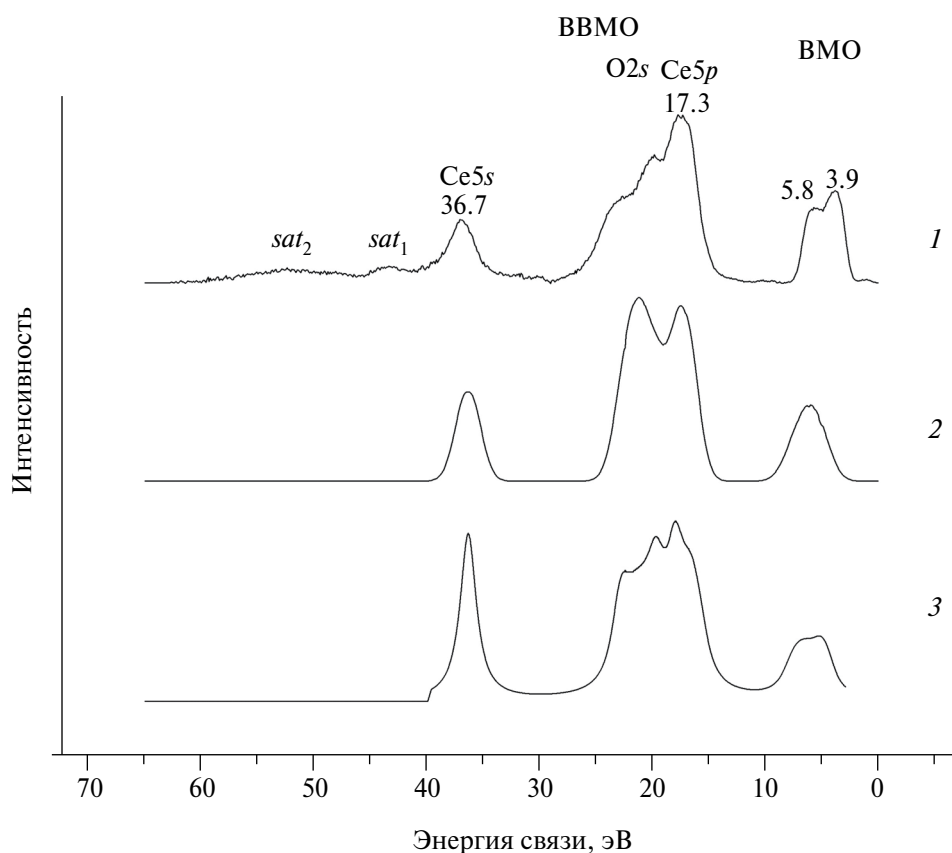


Рис. 1. Спектры РФЭС валентных электронов CeO_2 : 1 – экспериментальный спектр [15], 2 – теоретический спектр CeO_8 , 3 – теоретический спектр $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$.

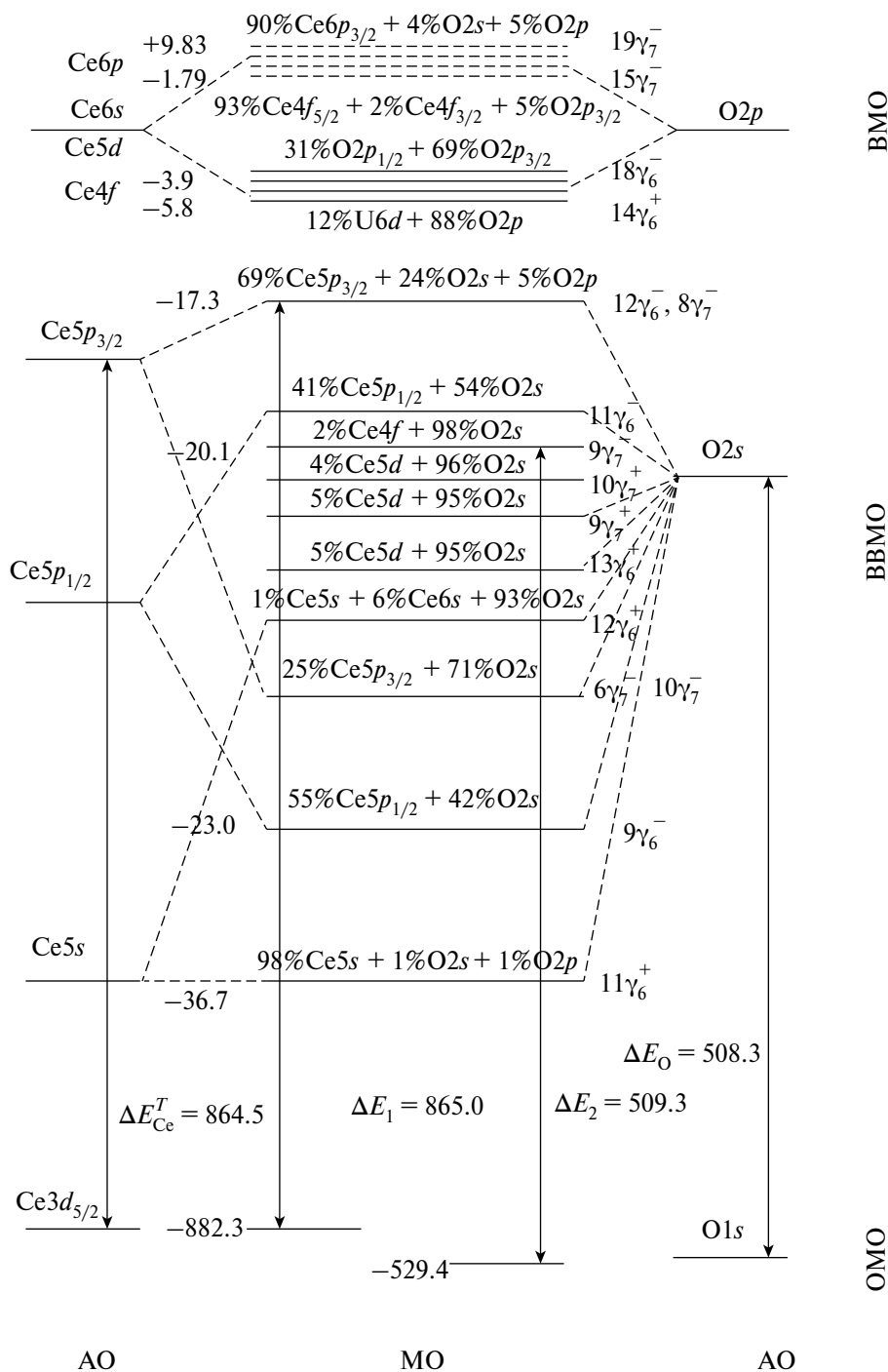


Рис. 2. Схема МО кластера CeO_8 точечной группы симметрии D_{4h} , построенная с учетом экспериментальных и теоретических данных (ВМО – внешние валентные МО, ВВМО – внутренние валентные МО, ОМО – остовные МО).

Согласно результатам расчетов методом РДВ, конфигурацию Се в CeO_2 можно записать как

$$\text{Ce } 5s^{1.96} 5p_{1/2}^{1.98} 5p_{3/2}^{3.96} 5d_{3/2}^{0.68} 5d_{5/2}^{0.48} 6s^{0.24} 4f_{5/2}^{0.42} 4f_{7/2}^{0.46} 6p_{1/2}^{0.18} 6p_{3/2}^{0.36}. \quad (5)$$

В полученной конфигурации по сравнению с атомной число $6s$ -электронов существенно уменьшилось (с 2 до 0.24), также примерно в 2 раза уменьшилось число $4f$ -электронов, однако приблизительно 0.5 электрона перешло на $6p$ -орбиталь, которая в основной конфигурации

Таблица 1. Сечения фотоионизации σ_p лантаноидов в мегабарнах в расчете на заполненную $(2j+1)$ -оболочку лантаноида для энергии возбуждения $(h\nu)$ MgK_α (1253.6 эВ) и AlK_α (1486.6 эВ)

АО	La $4f^6 5d^1 6s^2$ $Z = 57$		Ce $4f^7 5d^1 6s^2$ $Z = 58$		Pr $4f^6 6s^2$ $Z = 59$		Nd $4f^6 6s^2$ $Z = 60$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7297E+03	.5361E+03	.7342E+03	.5407E+03	.7363E+03	.5442E+03	.7379E+03	.5463E+03
$6p_{1/2}$	.3676E+03	.2749E+03	.3689E+03	.2767E+03	.3689E+03	.2777E+03	.3684E+03	.2782E+03
$6s$	.4560E+03	.3383E+03	.4624E+03	.3437E+03	.4012E+03	.2990E+03	.4725E+03	.3526E+03
$4f_{7/2}$	.1183E+05	.6320E+04	.1543E+05	.8366E+04	.1788E+05	.9628E+04	.1992E+05	.1087E+05
$4f_{5/2}$	.9182E+04	.4915E+04	.1195E+05	.6491E+04	.1294E+05	.7046E+04	.1545E+05	.8455E+04
$5d_{5/2}$	.5951E+04	.3976E+04	.6171E+04	.4145E+04	.6354E+04	.4291E+04	.6499E+04	.4413E+04
$5d_{3/2}$	.4167E+04	.2798E+04	.4329E+04	.2923E+04	.4465E+04	.3032E+04	.4579E+04	.3127E+04
$5p_{3/2}$	.8460E+04	.6224E+04	.8790E+04	.6483E+04	.8406E+04	.6219E+04	.8676E+04	.6435E+04
$5p_{1/2}$	.4183E+04	.3132E+04	.4329E+04	.3253E+04	.4141E+04	.3124E+04	.4257E+04	.3223E+04
$5s$	.4270E+04	.3178E+04	.4430E+04	.3302E+04	.4336E+04	.3239E+04	.4471E+04	.3347E+04
$4d_{5/2}$	.7773E+05	.5191E+05	.8379E+05	.5626E+05	.8899E+05	.6009E+05	.9489E+05	.6445E+05
$4d_{3/2}$	.5361E+05	.3600E+05	.5783E+05	.3905E+05	.6150E+05	.4177E+05	.6555E+05	.4480E+05
$4p_{3/2}$	.5309E+05	.3946E+05	.5565E+05	.4149E+05	.5780E+05	.4323E+05	.6018E+05	.4516E+05
$4p_{1/2}$	.2536E+05	.1925E+05	.2639E+05	.2012E+05	.2721E+05	.2084E+05	.2810E+05	.2163E+05
$4s$	.2153E+05	.1625E+05	.2241E+05	.1695E+05	.2316E+05	.1757E+05	.2393E+05	.1820E+05
$3d_{5/2}$	.5860E+06	.3775E+06	.6348E+06	.4109E+06	.6890E+06	.4482E+06	.7379E+06	.4825E+06
$3d_{3/2}$	.4034E+06	.2615E+06	.4363E+06	.2843E+06	.4733E+06	.3101E+06	.5067E+06	.3338E+06

АО	Pm $4f^6 6s^2$ $Z = 61$		Sm $4f^6 6s^2$ $Z = 62$		Eu $4f^7 6s^2$ $Z = 63$		Gd $4f^7 5d^1 6s^2$ $Z = 64$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7383E+03	.5479E+03	.7376E+03	.5487E+03	.7361E+03	.5489E+03	.7333E+03	.5481E+03
$6p_{1/2}$	.3668E+03	.2779E+03	.3648E+03	.2773E+03	.3621E+03	.2762E+03	.3588E+03	.2746E+03
$6s$	.4080E+03	.3052E+03	.4104E+03	.3077E+03	.4125E+03	.3098E+03	.4912E+03	.3693E+03
$4f_{7/2}$	.2350E+05	.1288E+05	.2744E+05	.1511E+05	.3174E+05	.1756E+05	.3929E+05	.2185E+05
$4f_{5/2}$	.1833E+05	.1007E+05	.2143E+05	.1182E+05	.2486E+05	.1378E+05	.3070E+05	.1711E+05
$5d_{5/2}$	.6619E+04	.4519E+04	.6709E+04	.4606E+04	.6777E+04	.4678E+04	.6814E+04	.4730E+04
$5d_{3/2}$	.4674E+04	.3210E+04	.4749E+04	.3280E+04	.4808E+04	.3341E+04	.4847E+04	.3387E+04
$5p_{3/2}$	.8924E+04	.6636E+04	.9157E+04	.6826E+04	.9379E+04	.7010E+04	.1031E+05	.7724E+04
$5p_{1/2}$	.4361E+04	.3314E+04	.4455E+04	.3397E+04	.4541E+04	.3476E+04	.4940E+04	.3792E+04
$5s$	.4606E+04	.3454E+04	.4725E+04	.3551E+04	.4840E+04	.3644E+04	.5194E+04	.3916E+04
$4d_{5/2}$	.1011E+06	.6906E+05	.1071E+06	.7357E+05	.1130E+06	.7814E+05	.1202E+06	.8360E+05
$4d_{3/2}$	.6984E+05	.4802E+05	.7396E+05	.5116E+05	.7806E+05	.5435E+05	.8297E+05	.5812E+05
$4p_{3/2}$	.6249E+05	.4704E+05	.6476E+05	.4891E+05	.6699E+05	.5076E+05	.6962E+05	.5290E+05
$4p_{1/2}$	.2898E+05	.2241E+05	.2976E+05	.2312E+05	.3048E+05	.2380E+05	.3132E+05	.2457E+05
$4s$	.2458E+05	.1876E+05	.2528E+05	.1935E+05	.2595E+05	.1992E+05	.2671E+05	.2056E+05
$3d_{5/2}$	.7906E+06	.5188E+06	.8459E+06	.5560E+06	.9085E+06	.5944E+06	.9607E+06	.6340E+06
$3d_{3/2}$	.5432E+06	.3592E+06	.5824E+06	.3847E+06	.6274E+06	.4112E+06	.5434E+06	.4383E+06

АО	Tb $4f^6 6s^2$ $Z = 65$		Dy $4f^{10} 6s^2$ $Z = 66$		Ho $4f^{11} 6s^2$ $Z = 67$		Er $4f^{12} 6s^2$ $Z = 68$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7300E+03	.5470E+03	.7262E+03	.5453E+03	.7216E+03	.5431E+03	.7165E+03	.5404E+03
$6p_{1/2}$	.3552E+03	.2728E+03	.3512E+03	.2706E+03	.3467E+03	.2681E+03	.3418E+03	.2653E+03
$6s$	.4154E+03	.3132E+03	.4163E+03	.3144E+03	.4169E+03	.3153E+03	.4172E+03	.3159E+03
$4f_{7/2}$	.4166E+05	.2326E+05	.4724E+05	.2651E+05	.5325E+05	.3003E+05	.5971E+05	.3384E+05
$4f_{5/2}$	.3271E+05	.1831E+05	.3714E+05	.2089E+05	.4193E+05	.2371E+05	.4708E+05	.2675E+05
$5d_{5/2}$	.6832E+04	.4769E+04	.6825E+04	.4790E+04	.6797E+04	.4796E+04	.6747E+04	.4788E+04
$5d_{3/2}$	.4769E+04	.3425E+04	.4882E+04	.3451E+04	.4876E+04	.3467E+04	.4856E+04	.3473E+04
$5p_{3/2}$	.9786E+04	.7351E+04	.9972E+04	.7510E+04	.1015E+05	.7661E+04	.1032E+05	.7807E+04
$5p_{1/2}$	.4688E+04	.3614E+04	.4749E+04	.3675E+04	.4803E+04	.3730E+04	.4849E+04	.3780E+04
$5s$	.5051E+04	.3818E+04	.5147E+04	.3898E+04	.5238E+04	.3975E+04	.5324E+04	.4048E+04
$4d_{5/2}$	.1248E+06	.8733E+05	.1305E+06	.9192E+05	.1362E+06	.9650E+05	.1417E+06	.1011E+06
$4d_{3/2}$	.8614E+05	.6075E+05	.9008E+05	.6394E+05	.9394E+05	.6712E+05	.9771E+05	.7028E+05
$4p_{3/2}$	.7127E+05	.5436E+05	.7333E+05	.5611E+05	.7532E+05	.5782E+05	.7725E+05	.5951E+05
$4p_{1/2}$	.3173E+05	.2503E+05	.3225E+05	.2558E+05	.3270E+05	.2608E+05	.3308E+05	.2653E+05
$4s$	.2716E+05	.2099E+05	.2771E+05	.2148E+05	.2821E+05	.2194E+05	.2867E+05	.2238E+05
$3d_{5/2}$	.4686E+06	.6772E+06						

АО	Tm $4f^{13} 6s^2$ $Z = 69$		Yb $4f^{14} 6s^2$ $Z = 70$		Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$ $Z = 71$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7107E+03	.5373E+03	.7045E+03	.5338E+03	.6979E+03	.5300E+03
$6p_{1/2}$	.3366E+03	.2621E+03	.3310E+03	.2587E+03	.3252E+03	.2551E+03
$6s$	.4171E+03	.3164E+03	.4167E+03	.3166E+03	.4986E+03	.3792E+03
$4f_{7/2}$	.6661E+05	.3794E+05	.7395E+05	.4234E+05	.8601E+05	.4951E+05
$4f_{5/2}$	.5260E+05	.3004E+05	.5848E+05	.3358E+05	.6783E+05	.3916E+05
$5d_{5/2}$	.6676E+04	.4764E+04	.6587E+04	.4725E+04	.6479E+04	.4673E+04
$5d_{3/2}$	.4822E+04	.3468E+04	.4775E+04	.3454E+04	.4715E+04	.3430E+04
$5p_{3/2}$	.1048E+05	.7945E+04	.1062E+05	.8077E+04	.1154E+05	.8786E+04
$5p_{1/2}$	.4888E+04	.3824E+04	.4919E+04	.3863E+04	.5254E+04	.4138E+04
$5s$	.5404E+04	.4117E+04	.5479E+04	.4183E+04	.5786E+04	.4424E+04
$4d_{5/2}$	.1471E+06	.1056E+06	.1524E+06	.1100E+06	.1587E+06	.1152E+06
$4d_{3/2}$	.1014E+06	.7340E+05	.1049E+06	.7649E+05	.1091E+06	.8004E+05
$4p_{3/2}$	.7912E+05	.6115E+05	.8093E+05	.6275E+05	.8306E+05	.6459E+05
$4p_{1/2}$	.3338E+05	.2693E+05	.3361E+05	.2728E+05	.3388E+05	.2766E+05
$4s$	.2908E+05	.2279E+05	.2945E+05	.2316E+05	.2988E+05	.2358E+05
$3d_{5/2}$						

*Для получения сечения в расчете на один электрон надо данные таблицы разделить на величину $(2j + 1)$.

не заполнена. Таким образом, для точного расчета спектра РФЭС валентной зоны необходимы также сечения фотоионизации некоторых возбужденных орбиталей.

Теоретический спектр CeO_2 был сначала рассчитан по формуле (1) с использованием теоретических заселенностей МО и сечений фотоионизации, а затем был уширен гауссианами с шириной, равной приборному уширению. Теоретический спектр CeO_2 находится в качественном согласии с экспериментальным спектром РФЭС валентных электронов [15] (рис. 1).

Для того, чтобы получить лучшее согласие между экспериментальным и теоретическим спектрами, был проведен расчет спектра для расширенного кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$ с использованием результатов расчета плотности валентных электронных состояний, полученных ранее [15] (рис. 1).

Обозначения и энергии связи всех особенностей (условных максимумов) тонкой структуры экспериментального спектра и сопоставление их с наличием в теоретическом спектре с соответствующим подробным объяснением рассмотрены в работе [15, см. табл. 1 и 2, рис. 1 и 5].

Уширенные линии при 40.3 и 50.2 эВ представляют собой низкоэнергетический (sat_1) и высокоэнергетический (sat_2) shake up-спутники, которые приводят к уменьшению интенсивности основной Ce 5s-линии примерно, в два раза. Эти спутники наиболее ярко проявляются в спектрах основных электронов CeO_2 [6]. В результате экспериментальная интенсивность линии Ce 5s-электронов примерно вдвое меньше теоретической величины, что качественно согласуется с результатами расчета (рис. 1).

Для понимания структуры спектров РФЭС валентных электронов (рис. 1) и особенностей природы химической связи CeO_2 построена схема валентных МО диоксида церия (рис. 2) [15]. Химический сдвиг уровней при образовании кластера из отдельных атомов не показан. Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней, которые могут быть измерены в экспериментальном спектре. Слева приведены экспериментальные значения энергии связи электронов (эВ). Пунктиром отмечены незаполненные МО. Состав МО из отдельных АО приведен в %. Энергетический масштаб не выдержан.

Наблюдается удовлетворительное качественное согласие спектральных характеристик схемы и экспериментального спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены расчеты сечения фотоионизации возбужденных состояний всего ряда атомов лантаноидов для энергий фотонов 1253.6 и 1486.6 эВ на основе релятивистских волновых функций самосогласованного поля, полученных методом Дирака–Фока.

Найденные величины сечений фотоионизации позволяют получить теоретические спектры РФЭС валентных электронов соединений лантаноидов и сравнить их с соответствующими экспериментальными спектрами. Это позволяет установить корреляцию параметров сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов с различными физико-химическими свойствами (строение ближайшего окружения, степень окисления и др.) и особенностями характера химической связи в соединениях лантаноидов.

Рассматривается использование полученных результатов при расчете теоретического спектра РФЭС валентных электронов CeO_2 . Наблюдается удовлетворительное согласие впервые рассчитанного спектра для кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$ и экспериментального спектра CeO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрОРАН (тема № 124020600024-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шацурин Д.А., Суслова Е.В., Рожков В.А., Сотенский Р.В., Медведев О.С., Шелков Г.А. Контрастные агенты Gd_2O_3 -малослойные графитовые фрагменты для энергочувствительной компьютерной томографии // Журн. прикл. химии. 2023. Т. 96. № 4. С. 337–344. <https://doi.org/10.31857/S0044461823040023>
2. Голикова М.В., Япрыцев А.Д., Цзя Ч., Фатюшина Е.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Синтез и физико-химические свойства лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}–\text{Lu}$) // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1422–1432. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601050>

3. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исакова Л.Д., Котцов С.Ю., Филиппова А.Д., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Превращения гидратированного тетрафторида церия в гидротермальных условиях. Новый гидрат фторида церия $\text{Ce}_3\text{F}_{103}\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1348–1357. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600688>
4. Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Nikiforova G.E., Glazkova Ya.S., Sobolev A.N., Presnyakov I.A., Ketsko V.A. Synthesis, Ionic, and Phase Compositions of Ferrogarnet $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 7. P. 904–912. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600831>
5. Teterin Yu.A., Smirnov M.N., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Kop'eva M.A., Nikiforova G.E., Ketsko V.A. Ionic and Phase Compositions of $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ Ferrogarnet Powder Produced by Gel Combustion // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 503. № 2. P. 45–49. <https://doi.org/10.1134/s0012501622040029>
6. 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. XPS Study of ION Irradiated and Unirradiated CeO_2 Bulk and Thin Film Samples // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>
7. Idriss H. A Core and Valence-Level Spectroscopy Study of the Enhanced Reduction of CeO_2 by Iron Substitution—Implications for the Thermal Water-Splitting Reaction // Inorganics. 2024. V. 12. P. 42. <https://doi.org/10.3390/inorganics12020042>
8. Yang C., Lu Y., Zhang, L., Kong Z., Yang T., Tao L., Zou Y., Wang S. Defect Engineering on CeO_2 -Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications. // Small Struct. 2021. V. 2. P. 2100058. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100058>
9. Cheng L., Yue X., Fan J., Xiang Q. Site-Specific Electron-Driving Observations of CO_2 -to- CH_4 Photoreduction on Co-Doped CeO_2 /Crystalline Carbon Nitride S-Scheme Heterojunctions // Adv. Mater. 2022. V. 34. P. 2200929. <https://doi.org/10.1002/adma.202200929>
10. Zhao S., Kang D., Liu Y., Wen Y., Xie X., Yi H. Tang X. Spontaneous Formation of Asymmetric Oxygen Vacancies in Transition-Metal-Doped CeO_2 Nanorods with Improved Activity for Carbonyl Sulfide Hydrolysis. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 11739–11750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02832>
11. Lykaki M., Stefa S., Carabineiro S.A.C., Pandis P.K., Stathopoulos V.N., Konsolakis M. Facet-Dependent Reactivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ Nanocomposites: Effect of Ceria Morphology on CO Oxidation // Catalysts. 2019. V. 9. P. 371. <https://doi.org/10.3390/catal9040371>
12. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. Structure of X-Ray Photoelectron Spectra of Lanthanide Compounds // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 5. P. 347–381. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH000717>
13. Ryzkov M.V., Gubanov V.A., Teterin Yu.A., Baev A.S. Electronic Structure, Chemical Bonding and X-Ray Photoelectron Spectra of Light Rare-Earth Oxides // J. Phys. B – Condens. Matter. 1985. V. 59. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/bf01325376>
14. Ryzkov M.V., Gubanov V.A., Teterin Yu.A., Baev A.S. Electronic Structure, Chemical Bonding and X-Ray Photoelectron Spectra of Heavy Rare-Earth Oxides // J. Phys. B: - Condens. Matter. 1985. V. 59. P. 7–14. <https://doi.org/10.1007/bf01325376>
15. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrove P.K., Farnand I. The Electronic Structure and the Nature of the Chemical Bond in CeO_2 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167–16175. <https://doi.org/10.17863/CAM.25910>
16. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
17. Неведов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и др. М.: Мир, 1987. 598 с.
19. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Springer Series in Solid-State Sciences. 2013. V. 82. 506 p.
20. Солдатов А.В., Гусатинский А.Н., Карин М.Г., Сидорин К.К., Садовская О.А. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование структуры энергетических полос в полуторных сульфидах Р.З.Э // Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 7. С. 1052–1055.
21. Gelius U., Allan C.J., Johansson G., Siegbahn H., Allison D.A., Siegbahn K. The ESCA Spectra of Benzene and Thiophene Series, Thiophene, Pyrrole and Furan // Phys. Scr. 1971. V. 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/3/5/008>
22. Yarzhevsky V.G., Nefedov V.I., Amusya M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. Relative Intensities in X-ray Photoelectron Spectra Part VIII // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1981. V. 23. № 2. P. 175–186. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(81\)80033-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(81)80033-3)
23. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>

24. *Trzhaskovskaya M.B., Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G.* Photoelectron Angular Distribution Parameters for Elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the Photoelectron Energy Range 100–5000 eV // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2001. V. 77. № 1. P. 97–159.
<https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0849>
25. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* Dirac-Fock Photoionization Parameters for HAXPES Applications // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2018. V. 119. P. 99–174.
<https://doi.org/10.1016/j.adt.2017.04.003>
26. *Scofield J.H.* Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. V. 8. P. 129–137.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
27. *Rosen A., Ellis D.E.* Relativistic Molecular Calculations in the Dirac-Slater Model // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 8. P. 3039–3049.
<https://doi.org/10.1063/1.430892>
28. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
29. *Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В.* Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987. 336 с.
30. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B.* Photoionization Cross-Sections of Ground and Excited Valence Levels of Actinides // *Nucl. Technol. Rad. Prot.* 2012. V. 27. № 2. P. 103–106.
<https://doi.org/10.2298/NTRP1202103Y>
31. Grant I.P. *Relativistic Atomic Structure Calculations/Methods in Computational Chemistry*/Ed Wilson S. Boston: Springer, 1988.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0711-2_1
32. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Yarzhemsky V.G.* Handbook of Theoretical Atomic Physics. Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay. Berlin: Springer, 2012.
33. *Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G., Hesse R., Streubel P., Szargan R.* Influence of Nondipolar Parameters on the XPS Intensities in Solids // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2002. V. 125. P. 153–156.
[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00135-4)
34. *Нефедов В.И., Яржемский В.Г., Нефедова И.С., Зарган Р.* Метод определения толщин сверхтонких пленок по данным РФЭС // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 8. С. 1020–1024.