

УДК 539.183.3:546.799.90-103

ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ЭНЕРГИИ An 4f-ЭЛЕКТРОНОВ В AnO₂ (An = Cf–Lr)

© 2024 г. Ю. А. Тетерин^{1, 2}, А. Е. Путков², А. Ю. Тетерин^{2, *}, М. В. Рыжков³,
К. И. Маслаков¹, К. Е. Иванов², С. Н. Калмыков¹, В. Г. Петров¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, 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 10.06.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

В результате экстраполяции известных экспериментальных данных AnO₂ (An = Th, U–Bk), представленных в единой шкале, в которой энергия связи $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$ эВ, оценены длины и энергии связей An 4f-электронов в AnO₂ (An = Cf–Lr). Для длин связей наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий An 4f-электронов установлены значения с погрешностью ± 0.4 эВ, что на порядок меньше известных табличных значений. Результаты о строении диоксидов актиноидов необходимы для релятивистских расчетов спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентных электронов AnO₂, а энергии An 4f-электронов – для построения количественных схем молекулярных орбиталей AnO₂. Эти данные позволят изучить общие закономерности формирования особенностей электронного строения и характера химической связи в ряду AnO₂ (An = Th–Lr).

Ключевые слова: диоксиды актиноидов, длины связей, энергия связи An 4f-электронов, РФЭС

DOI: 10.31857/S0002337X24080103, **EDN:** LMYFY

ВВЕДЕНИЕ

Изучению строения и физико-химических свойств диоксидов легких актиноидов [1, 2], сложных оксидов [3] и других соединений актиноидов [4] уделяется большое внимание.

Величины энергии связи (E_b , эВ) An 4f-электронов являются важными характеристиками актиноидов [5–9] и необходимы, в частности, для определения степени окисления актиноидов в соединениях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8] и создания количественных схем молекулярных орбиталей (МО) таких соединений [8, 10, 11]. При изменении степени окисления актиноида в соединении на единицу наблюдается химический сдвиг (ΔE_b , эВ) линии An 4f-электронов примерно

на 1 эВ. При этом энергия связи электронов может быть измерена с погрешностью ± 0.1 эВ. Величины энергии связи, опубликованные в работах [5–8, 10, 11], зависят от калибровки энергетической шкалы РФЭС относительно энергии эталонной линии спектров внешнего или внутреннего стандарта и могут значительно отличаться при разных измерениях. Это особенно относится к последней трети ряда актиноидов, для которых погрешность в оценке энергии связи An 4f-электронов достигает ± 5 эВ [5]. Поэтому необходима более корректная оценка энергии связи An 4f-электронов экспериментальных и теоретических спектров РФЭС диоксидов актиноидов в единой энергетической шкале.

При изучении особенностей электронного строения и характера химической связи диоксидов актиноидов необходимы данные о длинах связей $L_{\text{An-O}}$ всего ряда, для последней трети которого такие данные отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в оценке длин связей $L_{\text{An-O}}$ и определении энергии связи An 4*f*-электронов в AnO_2 (An = Cf–Lr).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Длины связей $L_{\text{An-O}}$ в AnO_2 (An = Cf–Lr). В настоящей работе результаты были получены в приближении, что ближайшим окружением An в AnO_2 является кластер AnO_8 (An = Th–Lr) точечной группы симметрии D_{4h} , представляющий собой куб, в центре которого находится ион актиноида, а вершины образуют восемь ионов кислорода.

Длины связей были оценены также в ионном приближении (табл. 1). Вначале с использованием известных ионных радиусов $R_{\text{An}^{4+}}$ для $90 \leq Z \leq 96$ [12] методом экстраполяции были определены величины $R_{\text{An}^{4+}}$

для $97 \leq Z \leq 103$ (табл. 1). Затем к величинам $R_{\text{An}^{4+}}$ прибавили радиусы иона кислорода O^{2-} по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12] (табл. 1). Видно, что $L_{\text{An-O}}$, полученные в результате экстраполяции экспериментальных данных, качественно согласуются с результатами ионного приближения.

В табл. 1 (5-й столбец) приведены значения длин связей $L_{\text{An-O}}$, которые необходимы для расчета электронного строения AnO_2 (An = Th–Lr) релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ). Для $90 \leq Z \leq 98$ приведены экспериментальные значения [13–21], а в скобках – величины, полученные в результате их экстраполяции.

Полученные результаты необходимы для расчета электронного строения AnO_2 (An = Cf–Lr) в кластерном приближении метода РДВ (см. [9–11]).

Энергии связи An 4*f*-электронов в AnO_2 . Для оценки энергий связи An 4*f*-электронов в AnO_2 (An = Es–Lr) экстраполяцией соответствующих известных для AnO_2 (An = Th, U–Bk) экспериментальных величин была проведена новая единая калибровка

Таблица 1. Ионные радиусы $R_{\text{An}^{4+}}$ (Å) актиноидов и длины связей $L_{\text{An-O}}$ (Å) в AnO_2 ; значения, найденные в результате экстраполяции, приведены в скобках

Z	AnO_2	$R_{\text{An}^{4+}}$	$L_{\text{An-O}} (\Pi)^*$	$R_{\text{An-O}}$	$L_{\text{An-O}} (\Gamma)^*$
90	ThO ₂	0.99 [12]	2.39	2.425 [13]	2.44
91	PaO ₂	0.96 [12]	2.36	2.385 [14]	2.41
92	UO ₂	0.93 [12]	2.33	2.373 [15]	2.38
93	NpO ₂	0.92 [12]	2.32	2.354 [16]	2.37
94	PuO ₂	0.90 [12]	2.30	2.337 [17]	2.35
95	AmO ₂	0.89 [12]	2.29	2.329 [18]	2.34
96	CmO ₂	0.88 [12]	2.28	2.323 [19]	2.33
97	BkO ₂	(0.87)	2.27	2.310 [20]	2.32
98	CfO ₂	(0.86)	2.26	2.299 [21]	2.31
99	EsO ₂	(0.85)	2.25	(2.288)	2.30
100	FmO ₂	(0.84)	2.24	(2.279)	2.29
101	MdO ₂	(0.83)	2.23	(2.267)	2.28
102	NoO ₂	(0.82)	2.22	(2.259)	2.27
103	LrO ₂	(0.81)	2.21	(2.248)	2.26

Примечание. Z – заряд ядра An.

*Значения $L_{\text{An-O}} (\Pi)$, $L_{\text{An-O}} (\Gamma)$ найдены путем сложения ионных радиусов An ($R_{\text{An}^{4+}}$) и O^{2-} по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12].

энергетической шкалы известных экспериментальных спектров РФЭС An 4f-электронов (табл. 2). В этой шкале энергия связи O 1s-электронов AnO₂ (внутренний эталон) равна $E_b(\text{O } 1s) = 529.9 \pm 0.1$ эВ, а энергия связи C 1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образцов приблизительно равна $E_b(\text{C } 1s) = 285$ эВ (внешний эталон). Значение $E_b(\text{Cf } 4f_{7/2}) = 523.9$ эВ для CfO₂ получено в результате оценки с учетом данных РФЭС для Cf₂O₃ [6] путем увеличения на 1 эВ.

Энергии связи An 4f_{7/2}-электронов (с погрешностью ± 0.4 эВ) и величины спин-орбитального расщепления An 4f-электронов (с погрешностью ± 0.3 эВ) в AnO₂ (An = Pa, Cf–Lr) были получены интерполяцией и экстраполяцией приведенных к единой шкале экспериментальных величин энергии связи для AnO₂ (An = Th, U–Cf) с использованием уравнений (1), (2) (рис. 1, табл. 2):

$$E_b(\text{An } 4f_{7/2}) = 0.21255Z^2 - 16.43351Z + 92.16, \quad (1)$$

$$\Delta E_{sl}(\text{An } 4f) = 0.95Z - 76.425, \quad (2)$$

где E_b – энергия связи электронов, ΔE_{sl} – величина спин-орбитального расщепления, Z – атомный номер актиноида, $R^2 = 0.99991$ (коэффициент корреляции). Зависимости (1), (2) использовались при оценке E_b и ΔE_{sl} для PaO₂ и CfO₂ [9].

Доверительная погрешность ($\Delta_{\gamma,t}$) найденных в результате интерполяции и экстраполяции энергий связи 4f_{7/2}-электронов и величин спин-орбитального расщепления An 4f-электронов была оценена для вероятности $\gamma = 0.99$ по уравнению [22]:

$$\Delta_{\gamma,t} = \pm t_{\gamma,f} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (y(Z)_{\text{теор}} - y(Z)_{\text{эксп}})^2}, \quad (3)$$

где $t_{\gamma,f}$ – значение случайной величины (распределение Стьюдента) для доверительной вероятности γ и числа степеней свободы f , n – число измерений, $y(Z)_{\text{теор}}$ и $y(Z)_{\text{эксп}}$ – рассчитанные по уравнениям (1), (2) и экспериментальные значения измеряемой величины соответственно.

В результате на основе известных экспериментальных спектров РФЭС для AnO₂ (An = Th, U–Bk), откалиброванных относительно

Таблица 2. Энергии связи (E_b , эВ) An 4f_{7/2}-электронов и величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{sl} (An 4f), эВ) в AnO₂; значения, найденные в настоящей работе в результате экстраполяции, приведены в скобках

Z	AnO ₂	E_b (An 4f _{7/2})*	ΔE_{sl} (An 4f)	Литература
90	ThO ₂	334.1	9.3	[9]
91	PaO ₂	356.8 $\pm$ 0.4	10.1 $\pm$ 0.3	[9]
92	UO ₂	379.7	10.8	[9]
93	NpO ₂	402.8	11.7	[6, 9]
94	PuO ₂	425.9	12.7	[6, 9]
95	AmO ₂	449.1	14.0	[6, 9]
96	CmO ₂	472.5	14.7	[6, 9]
97	BkO ₂	498.9	15.9	[6, 9]
98	CfO ₂	(523.9 $\pm$ 0.4)	(16.7 $\pm$ 0.3)	
99	EsO ₂	(548.4 $\pm$ 0.4)	(17.6 $\pm$ 0.3)	
100	FmO ₂	(574.3 $\pm$ 0.4)	(18.6 $\pm$ 0.3)	
101	MdO ₂	(600.6 $\pm$ 0.4)	(19.5 $\pm$ 0.3)	
102	NoO ₂	(627.3 $\pm$ 0.4)	(20.5 $\pm$ 0.3)	
103	LuO ₂	(654.5 $\pm$ 0.4)	(21.4 $\pm$ 0.3)	

*Величины энергий приведены в шкале, в которой $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$ эВ для известных спектров РФЭС AnO₂ с 90, 92 $\leq Z \leq 97$ [6, 9].

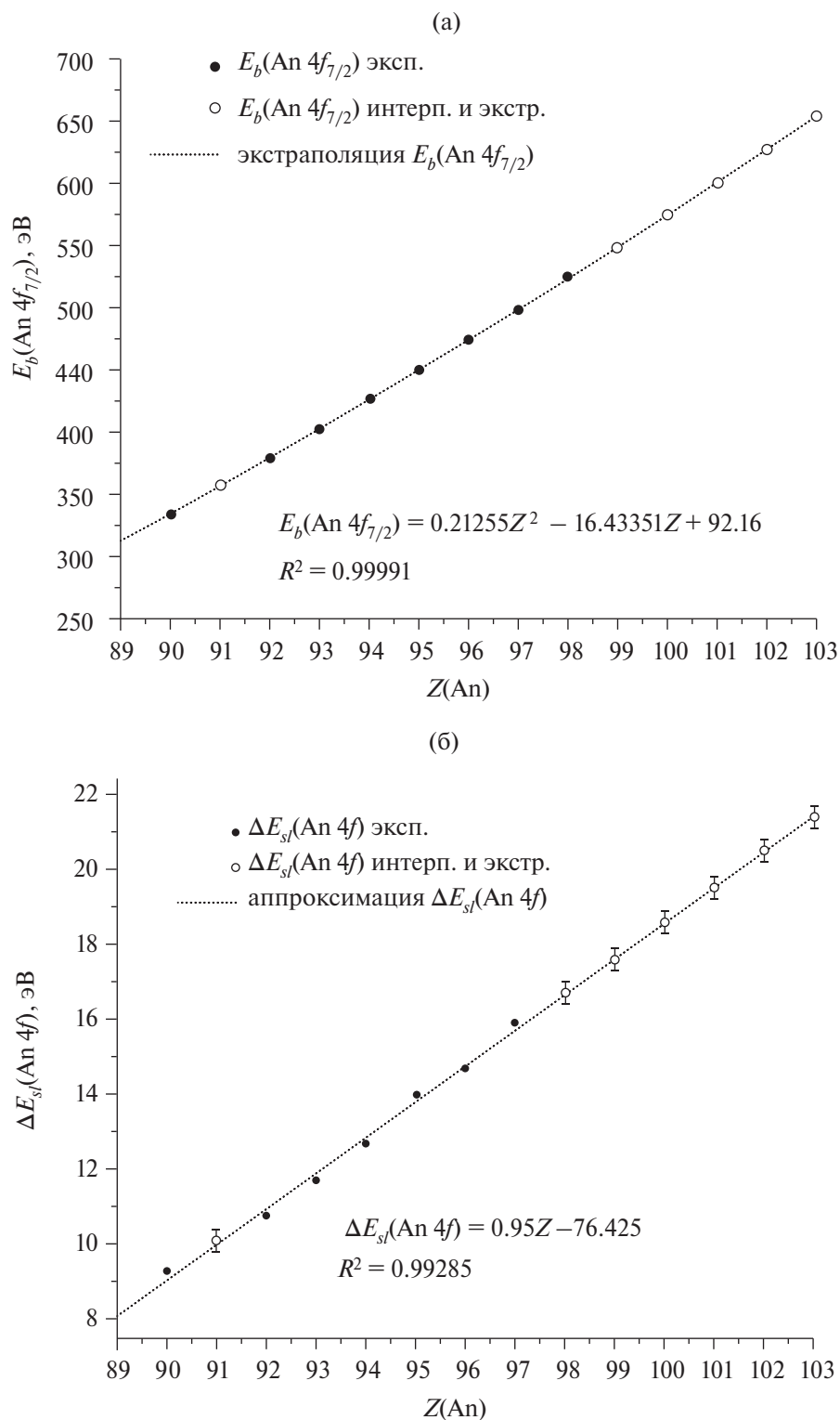


Рис. 1. Зависимости энергии связи (а) и величины спин-орбитального расщепления (б) от заряда ядер $Z(\text{An})$ в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th-Lr}$): • – экспериментальные величины приведены с учетом $E_b(\text{O } 1s)$; ° – значения, полученные в результате интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин.

но $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$ эВ, в данной работе определены величины энергии связи An $4f$ -электронов (с погрешностью ± 0.4 эВ) и спин-орбитального расщепления (с погрешностью ± 0.3 эВ) для AnO_2 (Pa, Cf-Lr).

Эти результаты необходимы для построения количественных схем валентных МО диоксидов AnO_2 (см., например, [9–11, 23–25]), позволяющих понять особенности электронного строения, характер химической связи и сложную структуру спектров РФЭС валентных электронов актиноидов конца периода в AnO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экстраполяции известных экспериментальных данных AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$) была выполнена оценка длин $L_{\text{An-O}}$ и энергий связей $\text{An } 4f$ -электронов в диоксидах актиноидов AnO_2 ($\text{An} = \text{Cf} - \text{Lr}$).

Для длин связей $L_{\text{An-O}}$ наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий связей $\text{An } 4f$ -электронов установлены значения с погрешностью ± 0.4 эВ, что на порядок меньше табличных значений. Данные о строении необходимы для релятивистских расчетов сложной структуры РФЭС спектров валентных электронов, а энергии связей $\text{An } 4f$ -электронов – для построения количественных схем МО AnO_2 .

В совокупности с имеющимися экспериментальными и теоретическими РФЭС спектрами валентных электронов полного ряда диоксидов актиноидов эти данные позволят провести анализ особенностей электронного строения и характера химической связи в диоксидах актиноидов, а также механизма формирования сложной структуры РФЭС спектров валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai B.K., Bretana A., Morrison G., Greer R., Gofryk K., zur Loye H.-C.* Crystal Structure and Magnetism of Actinide Oxides: A Review // *Rep. Prog. Phys.* 2024. V. 87. № 6. P. 066501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad38cb>
2. *Pereiro F.A., Galley S.S., Jackson J.A., Shafer J.C.* Contemporary Assessment of Energy Degeneracy in Orbital Mixing with Tetravalent f-Block Compounds // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 9687–9700. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03828>
3. *Legg F., Harding L.M., Lewis J.C., Nicholls R., Green H., Steele H., Springell R.* Epitaxial Light Actinide Oxide Thin Films // *Thin Solid Films.* 2024. V. 790. P. 140194. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140194>
4. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B.* Features of Actinide Contraction in Crystals AnN , AnP , and AnAs ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}$) // *Radiochemistry.* 2022. V. 64. № 5. P. 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1066362222050034>
5. *Sevier K.D.* Atomic Electron Binding Energy // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1979. V. 24. № 4. P. 323–371. [https://doi.org/10.1016/0092-640x\(79\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0092-640x(79)90012-3)
6. *Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Oxides of the Transuranium Elements Np , Pu , Am , Cm , Bk and Cf // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. № 6. P. 2929–2942. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2929>
7. *Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R.* Photoelectron Spectrometry of the Actinides from Ac to Es // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1988. V. 47. P. 215–226. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85013-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85013-8)
8. *Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* Structure of the XPS Spectra of a ThO_2 Crystal Film // *Radiochemistry.* 2022. V. 64. № 2. P. 133–142. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020035>
9. *Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Путков А.Е., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г.* Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра PaO_2 // *Журн.*

- неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 817–824.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060289>
10. Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. The Valence XPS Structure and the Nature of Chemical Bond in CmO_2 // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. P. 401–412.
<https://doi.org/10.1134/S1066362221040020>
11. Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic Structure and Nature of Chemical Bonds in BkO_2 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 6. P. 1169–1176.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
12. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия в 3 ч. М.: Мир, 1969. 596 с.
13. Keller C. Thorium. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. 256 p.
14. Roberts L.E.J., Walter A.J. Physico-Chimie Du Protactinium /Eds. Bouissieres G., Mixart R. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1966. 351 p.
15. Рафальский Р.П., Алексеев В.А., Ананьева Л.А. Фазовый состав синтетических и природных окислов урана // Геохимия. 1979. № 11. С. 1601–1615.
16. Lander G.H., Mueller M.H. Magnetically Induced Lattice Distortions in Actinide Compounds // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 1994–2003.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.1994>
17. Chikalla T.D., McNeilly C.E., Skavdahl R.E. The Plutonium-oxygen System // J. Nucl. Mater. 1964. V. 2. P. 131–141.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(64\)90132-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(64)90132-1)
18. Nishi T., Nakada M., Itoh A., Suzuki C., Hirata M., Akabori M. EXAFS and XANES Studies of Americium Dioxide with Fluorite Structure // J. Nucl. Mater. 2008. V. 374. № 3. P. 339–343.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.09.001>
19. Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H. Evidence for Quadrivalent Curium: X-ray Data on Curium Oxides // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 6. P. 1707–1708.
<https://doi.org/10.1021/ja01611a108>
20. Baybarz R.D. The Berkelium Oxide System // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 7. P. 1769–1773.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80352-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80352-5)
21. Baybarz R.D., Haire R.G., Fahey J.A. On the Californium Oxide System // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 2. P. 557–565.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80435-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80435-4)
22. Основы радиохимии и радиозологии. Практикум МГУ им. М.В. Ломоносова. / Под ред. Афанасова М.И. М.: ЗАО “Принт-Ателье”, 2016. 112 с.
23. Teterin Yu.A., Putkov A.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Chemical Bond in FmO_2 // Mendelev Comm. 2023. V. 33. № 5. P. 605–607.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.004>
24. Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Electronic Structure of Dioxide CfO_2 // J. Struct. Chem. 2022. V. 62. № 12. P. 1846–1856.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621120040>
25. Putkov A.E., Teterin Yu.A., Trigub A.L., Yudin S.V., Stefanovskaya O.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. XAS Study of Murataite-based Ceramics and Crystalline Film of ThO_2 // Mendelev Comm. 2023. V. 33. P. 135–137.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.043>