

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКОГО ФОТОЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА PaO_2

© 2022 г. Ю. А. Тетерин^{a, b, *}, М. В. Рыжков^c, А. Е. Путков^{a, b}, К. И. Маслаков^a, А. Ю. Тетерин^b,
К. Е. Иванов^b, С. Н. Калмыков^a, В. Г. Петров^a

^aМосковского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Акад. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^cИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: Teterin_YA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 03.01.2022 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования рассчитаны плотность состояний и спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентных электронов в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ в PaO_2 . Построена схема молекулярных орбиталей. Наблюдаются значительные эффекты ковалентности в PaO_2 , связанные с перекрытием не только атомных орбиталей $\text{Pa}6d$, но и $\text{Pa}6p$, и $\text{Pa}5f$ орбиталями кислорода. Найдено, что электроны внутренних валентных молекулярных орбиталей ослабляют химическую связь, обусловленную электронами внешних валентных молекулярных орбиталей.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22060289

ВВЕДЕНИЕ

Протактиний ^{231}Pa ($\tau_{1/2} = 3.28 \times 10^4$ лет, α -распад) – природный изотоп, но на практике большее значение имеет и искусственный изотоп ^{233}Pa ($\tau_{1/2} = 27$ сут, β -распад) – промежуточный продукт в производстве ^{233}U в реакторах-размножителях, работающих на тории. Поскольку имеются доступные количества (~0.5 г) протактиния, то многие его физико-химические свойства и его соединений изучены [1]. Черный PaO_2 получается восстановлением P_2O_5 водородом при 1550°C с гранецентрированной решеткой ГЦК (CaF_2) с $a = 0.5509$ нм [2] ($a = 0.5505$ нм [3]). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получен только спектр остовных $\text{Pa}4f$ -электронов Pa_2O_5 [4].

При расчете электронной структуры PaO_2 основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) с энергиями от 0 до ~15 эВ [5, 6] и не рассматривалась область от ~15 до ~50 эВ внутренних валентных МО (ВВМО). Установлено, что структура спектров РФЭС валентных электронов ThO_2 и UO_2 в диапазоне от 0 до ~50 эВ в основном связа-

на с электронами валентных МО, что подтверждено результатами рентгеновских эмиссионных и конверсионных исследований и релятивистских расчетов [7, 8]. Аналогичные заключения сделаны для AnO_2 ($\text{An} = \text{Np}–\text{Bk}$) [9–14].

В настоящей работе впервые выполнен полностью релятивистский расчет электронного строения PaO_2 релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ), определена плотность состояний валентных электронов PaO_2 и рассчитан спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ с целью изучения особенностей химической связи в PaO_2 и сравнения полученных результатов со спектральными характеристиками диоксидов других актиноидов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Кластер PaO_8^{12-} точечной группы симметрии D_{4h} , отражающий ближайшее окружение протактиния в PaO_2 , представляет объемно-центрированный куб, в центре которого находится протактиний, а в вершинах 8 кислорода с длиной связи

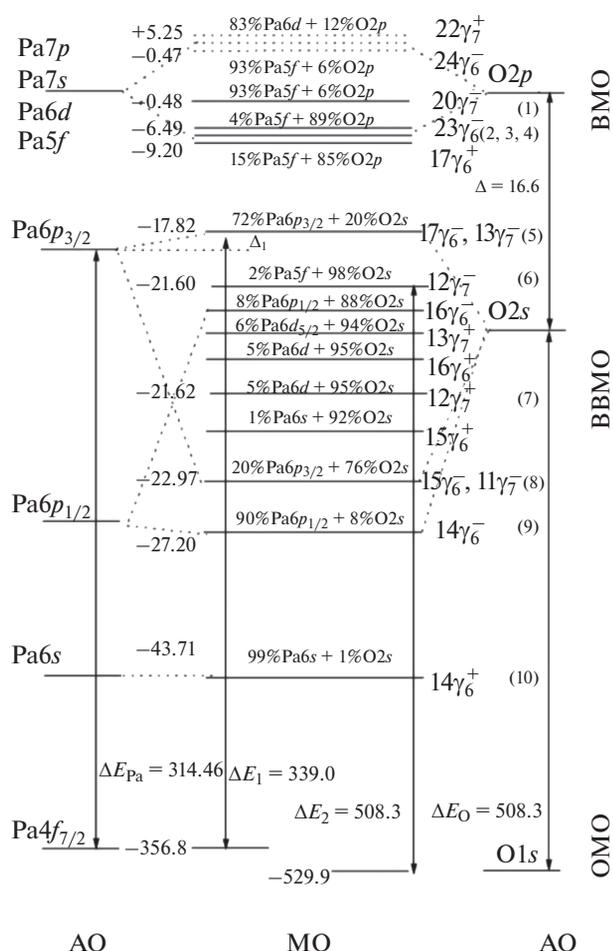


Рис. 1. Схема МО PaO_2 . Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней. Слева приведены рассчитанные значения энергий связи электронов (эВ). Энергетический масштаб не выдержан. В скобках приведены номера групп орбиталей, отмеченных в тексте. Величина $\Delta E_{\text{Pa}}^{\text{T}} = 314.46$ эВ [24].

$r_{\text{Pa-O}} = 0.2385$ нм [2] (0.2384 нм [3]). Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе с использованием оригинальной программы, реализующей неэмпирический метод РДВ [15, 16]. Метод РДВ основан на решении уравнения Дирака–Слэтера для 4-компонентных спиноров с обменно-корреляционным потенциалом [17]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака–Слэтера для изолированных нейтральных атомов, включал, помимо полностью и частично заполненных, вакантные состояния $\text{Pa}7p_{1/2}$, $7p_{3/2}$. В настоящей работе ограничились расчетами минимального фрагмента решетки, поскольку, как было показано в работах [10, 11], основные характеристики МО больших кластеров $\text{Pu}_{63}\text{O}_{216}$ и $\text{Am}_{63}\text{O}_{216}$ оказались близкими к данным, полученным для минимальных кластеров

плутония и америция. Необходимо отметить, что указанный в обозначении кластера PaO_8^{12-} формальный заряд -12 означал, что в схеме расчета $\text{O}2p$ -полоса поддерживалась полностью заполненной. Однако используемая в расчетах минимальных кластеров процедура перенормировки заселенностей внешних орбиталей граничных атомов и псевдопотенциала, моделировавшего влияние окружающего кристалла, обеспечивала положение верхних заполненных уровней в пределах 10 эВ ниже нуля используемой в расчетах энергетической шкалы [9]. Отсутствие muffin-tin – аппроксимации потенциала в методе РДВ является его преимуществом, поскольку нет ограничений на симметрию исследуемого соединения. Любые типы кластеров (в том числе вообще не имеющие симметрии) могут быть рассчитаны с одинаковой точностью. Также результаты расчета, полученные в приближении молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей, позволяют анализировать роль атомных состояний в электронной структуре, химической связи, спектральных и других свойствах твердофазных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Схема валентных МО PaO_2 . Деление валентных МО на ВМО и BVMO носит условный характер (рис. 1). ВМО в основном образованы внешними валентными (недозаполненными) атомными орбиталями (АО), а BVMO в большей степени – внутренними валентными (заполненными) АО. Структура спектров РФЭС электронов BVMO, как правило, хорошо разрешена, что позволяет делать качественные и количественные заключения о строении ближайшего окружения центрального атома в кластере и длине связи от него до ближайших соседей [18].

При построении схемы МО PaO_2 учитывалось, что экспериментальные значения энергии связи $\text{O}1s$ -электронов в AnO_2 должны быть равны 529.9 эВ, а разность энергий $\text{O}1s$ - и $\text{O}2s$ - в атоме кислорода равна 508.3 эВ [9, 10]. Поэтому разность энергий $\text{O}1s$ -электронов и квазиатомной $12\gamma_7^-$ BVMO должна равняться 508.3 эВ, а энергия $12\gamma_7^-$ BVMO равна 21.60 эВ, которая отличается от величины 21.17 эВ, приведенной в табл. S1. Такая величина удовлетворительно согласуется со структурой экспериментальных спектров РФЭС диоксидов других актиноидов и позволяет с малой погрешностью определить энергии связи валентных электронов.

На схеме МО PaO_2 вакантные МО приведены в виде штрихов, а занятые МО – сплошных горизонтальных линий (рис. 1). Рассчитанные значения энергий связи электронов валентных МО

приведены слева от МО. Над горизонтальными прямыми МО дан состав в %. Справа от МО даны их обозначения (табл. S1), а в скобках – номера групп МО. Эти номера необходимы для простоты обсуждения рассматриваемой схемы. Разности энергий валентных и остовных МО приведены на схеме в виде вертикальных прямых со стрелками. Эти разности могут быть измерены экспериментально в случае получения спектров РФЭС валентных и остовных электронов PaO_2 . Внизу схемы даны значения этих разностей в эВ.

На схеме пунктиром выделены формально “разрыхляющие” $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6) и соответствующие им “связывающие” $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) и $14\gamma_6^-$ (9) ВМО, а также – “квазиатомные” $12\gamma_7^-$, $13\gamma_7^+$, $16\gamma_6^+$, $12\gamma_7^+$, и $15\gamma_6^+$ (7) ВМО, обусловленные в основном $O2s$ АО.

Схема МО PaO_2 позволяет понять природу формирования химической связи в этом диоксиде и может быть использована при интерпретации сложной структуры других его рентгеновских (эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров.

Электронное строение PaO_2 . Валентная электронная конфигурация основного состояния протактиния – $\text{Pa}6s^26p^65f^26d^17s^2$, $^4K_{9/2}$. Эти оболочки протактиния могут принимать участие в образовании МО в его оксидах [18, 19]. Результаты расчета электронного строения PaO_2 методом РДВ приведены на рис. 1 и в табл. S1.

Наибольшее участие в образовании МО принимают $\text{Pa}6p$, $6d$, $5f$ АО. Найдено, что $\text{Pa}6s$ АО в малой степени участвует в образовании МО как и $\text{Pa}7s$ и $7p$ АО. Верхнюю заполненную $20\gamma_7^-$ МО, содержащую 93% $\text{Pa}5f$ АО, можно формально рассматривать как “квазиатомную”, а такие $\text{Pa}5f$ -электроны – локализованными вблизи уровня Ферми. Остальные $\text{Pa}5f$ -электроны делокализованы в основном в пределах области ВМО. Делокализованные $\text{Pa}5f$ -электроны увеличивают ковалентную составляющую химической связи за счет перекрытия $\text{Pa}5f$ АО с $O2p$ орбиталями кислорода. Участие $\text{Pa}5f$, $6d$ и $O2p$ АО в образовании ВМО согласуется с результатами для AnO_2 более тяжелых актиноидов [8–13]. При этом ковалентные вклады $\text{Pa}5f$ АО в МО $O2s$ -типа отсутствуют.

В PaO_2 так же, как для диоксидов других актиноидов, $\text{Pa}6p$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. В наибольшей степени перекрываются $\text{Pa}6p_{3/2}$ и $O2s$ АО соседних атомов. В результате этого возникают “разрыхляющие” $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6), а также “связывающие” $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) и $14\gamma_6^-$ (9) ВВМО. Эффекты ковалентности свя-

зи в PaO_2 являются существенными, что обусловлено перекрытием $\text{Pa}6d$ и $\text{Pa}5f$ АО с АО лигандов.

Эффективный заряд протактиния в PaO_2 . Сравнивая валентную атомную конфигурацию $\text{Pa}6s^26p^65f^26d^17s^2$ и рассчитанную в настоящей работе ионную конфигурацию $\text{Pa}6s^26p^65f^{1.61}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.41}$ для PaO_2 можно найти, что эффективный заряд протактиния равен $Q_{\text{Pa}} = +1.10e^-$, что меньше значения ($Q_{\text{Pa}} = +4e^-$) в ионном приближении. Это связано с существенными ковалентными эффектами в диоксиде протактиния. Например, химическая связь в диоксиде протактиния более ионная, чем в диоксиде нептуния, поскольку эффективный заряд нептуния $Q_{\text{Np}} = +0.80e^-$ [9] меньше, чем $Q_{\text{Pa}} = +1.10e^-$ в PaO_2 . Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов и других актиноидов [20, 21]. Величина такого небольшого эффективного заряда протактиния в PaO_2 также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС. Так, для $\text{Np} 4f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического Np к NpO_2 наблюдается сдвиг, равный $\Delta E_b = 3.9$ эВ [9]. Если бы эффективный заряд был равен $Q_{\text{Pa}} = +4e^-$, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Например, возникновение вакансии на квазиостовном уровне в CeO_2 приводит к сдвигу линий, например, $\text{Ce}3d$ -электронов на ~ 16.0 эВ [22].

Структура спектра РФЭС валентных электронов PaO_2 . Спектр РФЭС валентных электронов PaO_2 отсутствует в литературе. Для Pa_2O_5 , как отмечалось, имеется только спектр РФЭС остовных $\text{Pa}4f_{7/2,5/2}$ -электронов с большой погрешностью [4].

Методика получения теоретических спектров РФЭС диоксидов актиноидов на основе данных расчета электронной структуры описана в работах [9, 10]. В настоящей работе для сравнения теоретического спектра валентных электронов PaO_2 со спектрами диоксидов других актиноидов была проведена калибровка по энергии связи электронов. Для того, чтобы сравнивать экспериментальные и теоретические спектры в ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Cf}$), их необходимо представить в единой энергетической шкале. В этой шкале энергии для экспериментальной $E_b(O1s)$ и теоретической

$E(17\gamma_6^-)$ (5) равны 529.9 и 21.60 эВ соответственно. Поэтому теоретические значения энергий (табл. S1) были увеличены по абсолютной величине на 0.48 эВ так, чтобы энергия $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) МО была равна величине 17.82 эВ, а энергия квазиатомной $12\gamma_7^-$ (6) МО, связанной с $O2s$ АО, была равна 21.6 эВ. С учетом состава МО и сечений фотоэффекта [23] были определены теоретические

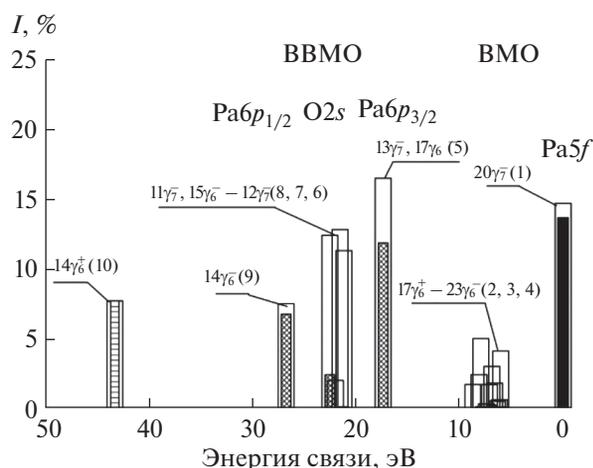


Рис. 2. Гистограмма рассчитанного (РДВ) спектра РФЭС валентных электронов PaO_2 : черным отмечен вклад $\text{Pa}5f$ -электронов; штрихами – вклад $\text{Pa}6p$ -электронов; горизонтальными прямыми – вклад $\text{Pa}6s$ -электронов в интенсивность. В скобках приведены номера групп орбиталей, отмеченных в тексте.

интенсивности спектра РФЭС валентных электронов PaO_2 (рис. 2).

Теоретический спектр РФЭС валентных электронов PaO_2 можно условно разделить на две области. Структура, связанная с электронами ВМО, наблюдается в области спектра от 0 до ~15 эВ. Интенсивность этого спектра в большей степени связана с $\text{Pa}5f$ - и $6d$ -электронами, так как сечение

Таблица 1. Заселенности перекрытия орбиталей в кластере PaO_8 (в расчете на одну связь $\text{Pa}-\text{O}$, все значения умножены на 10^3)

Связь в PaO_2	РДВ	Связь в PaO_2	РДВ
$\text{Pa}5f_{5/2}-\text{O}2p$	25	$\text{Pa}6d_{3/2}-\text{O}2s$	13
$\text{Pa}5f_{7/2}-\text{O}2p$	47	$\text{Pa}6d_{5/2}-\text{O}2s$	22
$\text{Pa}5f_{5/2}-\text{O}2s$	4	$\Sigma_{\text{ВМО}}^*$	436
$\text{Pa}5f_{7/2}-\text{O}2s$	8		
$\text{Pa}7p_{1/2}-\text{O}2p$	17	$\text{Pa}6p_{1/2}-\text{O}2p$	-20
$\text{Pa}7p_{3/2}-\text{O}2p$	24	$\text{Pa}6p_{3/2}-\text{O}2p$	-73
$\text{Pa}7p_{1/2}-\text{O}2s$	14	$\text{Pa}6p_{1/2}-\text{O}2s$	-2
$\text{Pa}7p_{3/2}-\text{O}2s$	22	$\text{Pa}6p_{3/2}-\text{O}2s$	-25
$\text{Pa}7s-\text{O}2p$	23	$\text{Pa}6s-\text{O}2p$	-22
$\text{Pa}7s-\text{O}2s$	21	$\text{Pa}6s-\text{O}2s$	-2
$\text{Pa}6d_{3/2}-\text{O}2p$	80	$\Sigma_{\text{ВВМО}}^*$	-144
$\text{Pa}6d_{5/2}-\text{O}2p$	116	$\Sigma_{\text{МО}}^*$	292

* Сумма заселенностей перекрытия для ВМО, ВВМО и МО.

фотоэффекта этих электронов существенно больше, чем у $\text{Pa}7s$ -, $7p$ - и $\text{O}2p$ -электронов.

Структура, обусловленная электронами ВВМО (от ~15 до 50 эВ), возникает из-за сильного перекрытия $\text{Pa}6p$ и $\text{O}2s$ АО ближайших атомов. Спектр этой области может быть разделен на пять (5–9) компонент: $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6) – “разрыхляющие” ВВМО; $12\gamma_7^+$, $13\gamma_7^+$, $12\gamma_7^+$ и $16\gamma_6^+$ (7) – ВВМО, содержащие квазиатомные $\text{O}2s$ АО; $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) и $14\gamma_6^-$ (9) – формально “связывающие” ВВМО.

Эти результаты лежат в основе понимания природы и особенностей химической связи и построения схемы МО для PaO_2 .

Ковалентный вклад электронов валентных МО в химическую связь в PaO_2 . Для оценки вклада электронов различных МО в химическую связь PaO_2 в приближении Малликена в работе методом РДВ были рассчитаны величины заселенностей перекрытия различных МО [20, 25] (табл. 1). Положительные величины заселенностей характеризуют усиление (связывание) связи, а отрицательные величины – ослабление (разрыхление) связи.

Суммарный вклад ВМО в заселенность связей PaO_2 равен 436 (как и в табл. 1, приводятся значения заселенностей связей, умноженные на 10^3 для наглядности). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны $\text{Pa}6d-\text{O}2p$ (196), $\text{Pa}7p-\text{O}2p$ (41), $\text{Pa}6d-\text{O}2s$ (35), $\text{Pa}5f-\text{O}2p$ (72). Электроны ВВМО протактиния разрыхляют связь в PaO_2 и их общий вклад в заселенность равен -144. Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны $\text{Pa}6p-\text{O}2p$ (-93). В совокупности электроны ВВМО (-144) на 33% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО (436). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в PaO_2 в единицах заселенностей перекрытия равен 292.

Атомные валентные орбитали актиноидов и кислорода. Энергии E (эВ) валентных АО актиноидов от ${}_{90}\text{Th}$ до ${}_{103}\text{Lr}$, рассчитанные методом РДВ для конфигураций основных состояний $\text{An } 6s^2 6p^6 5f^m 6d^m 7s^2 7p^0$ ($m = 0, 1, 2$), за исключением $\text{An } 6s$ АО, отражены на рис. 3. Для сравнения приведены энергии АО атома кислорода ${}_{8}\text{O}$: $E(\text{O}2p_{3/2}) = 9.48$ эВ, $E(\text{O}2p_{1/2}) = 9.52$ эВ, $\Delta E_{\text{sl}}(\text{O}2p) = 0.04$ эВ; $E(\text{O}2s) = 24.06$ эВ, где $\Delta E_{\text{sl}}(\text{O}2p)$ – расщепление, связанное со спин-орбитальным взаимодействием $\text{O}2p$ -электронов.

Энергии $\text{An}7s$ и $7p$ АО слабо изменяются для всего ряда актиноидов, за исключением Lr , что характеризует их валентный характер. В несколько большей степени наблюдаются изменения для $\text{An}6d$, $5f$ и $6p_{3/2}$ АО, за исключением Lr , что также характеризует их валентный характер и эти АО

Таблица 2. Рассчитанные (РДВ) и экспериментальные (РФЭС) энергии E^* (эВ) валентных и основных МО ApO_2

$z\text{ApO}_2$	ВМО		ВВМО						ОМО		Источ- ник
	ВЗМО**	$17\gamma_6^+$	$17\gamma_6^{-1.3}\gamma_7^-$ (5)	$16\gamma_6^-(7)$	$12\gamma_7^-$ (6)	$15\gamma_6^{-1.1}\gamma_7^-$ (8)	$14\gamma_6^-$ (9)	$14\gamma_6^+$ (10)	$\text{Ap}4f_{7/2}$	$\Delta E_{\text{sl}}(\text{Ap}4f)^{***}$	
${}_{90}\text{ThO}_2$	Расч.	6.44	9.26	16.98	21.39	21.60	22.79	25.50	40.84		[7]
	Экс.	4.1	9.0	16.5	21.6	21.8	23.5	25.3	334.1	9.3	
${}_{91}\text{PaO}_2$	Расч.	0.48	9.20	17.82	21.62	21.60	22.97	27.20	43.71		(10.1)
	Интер	—	(9.0)****	(16.7)	(20.8)	(22.1)	(23.4)	(26.7)	(44.3)	(356.8)	
${}_{92}\text{UO}_2$	Расч.	1.61	9.26	18.38	21.77	21.60	23.09	28.49	45.90		[8]
	Экс.	1.1	8.9	17.2	20.0	22.3	23.3	28.0	46.9	10.8	
${}_{93}\text{NpO}_2$	Расч.	3.07	9.33	18.77	21.94	21.60	23.25	29.66	47.88		[9]
	Экс.	1.9	9.1	17.2	21.0	21.9	25.7	29.1	46.9	11.7	
${}_{94}\text{PuO}_2$	Расч.	4.01	9.31	19.21	21.95	21.60	23.38	31.18	50.45		[10]
	Экс.	2.4	9.6	17.7	19.9	22.2	24.3	29.9	49.9	12.7	
${}_{95}\text{AmO}_2$	Расч.	4.67	9.32	19.50	22.01	21.60	23.49	32.27	52.30		[11]
	Экс.	3.1	9.7	18.2	20.3	21.9	25.0	31.7	50.7	14.0	
${}_{96}\text{CmO}_2$	Расч.	4.72	9.43	19.74	22.08	21.60	23.65	33.10	53.64		[12]
	Экс.	4.7	9.4	18.2	22.5	22.5	25.3	34.6	—	14.7	
${}_{97}\text{BkO}_2$	Расч.	4.10	9.45	19.94	22.13	21.60	23.79	34.19	55.48		[13]
	Экс.	4.1	9.4	18.7	22.1	22.8	25.4	34.4	—	15.9	
${}_{98}\text{CfO}_2$ ****	Расч.	5.10	9.38	20.05	22.05	21.60	23.78	35.36	57.65		[28]
	Экс.	—	—	20.0	—	21.6	25.3	35.5	—	(16.7)	

* Энергии относительно $E_0(\text{O}1s) = 529.9$ эВ.

** ВЗМО — верхняя заполненная МО.

*** $\Delta E_{\text{sl}}(\text{Ap}4f)$ — спин-орбитальное расщепление.

**** В скобках приведены величины, полученные в результате интерполяции и экстраполяции соответствующих экспериментальных данных.

***** Энергии связи для CfO_2 оценены с учетом данных для Cf_2O_3 [14].

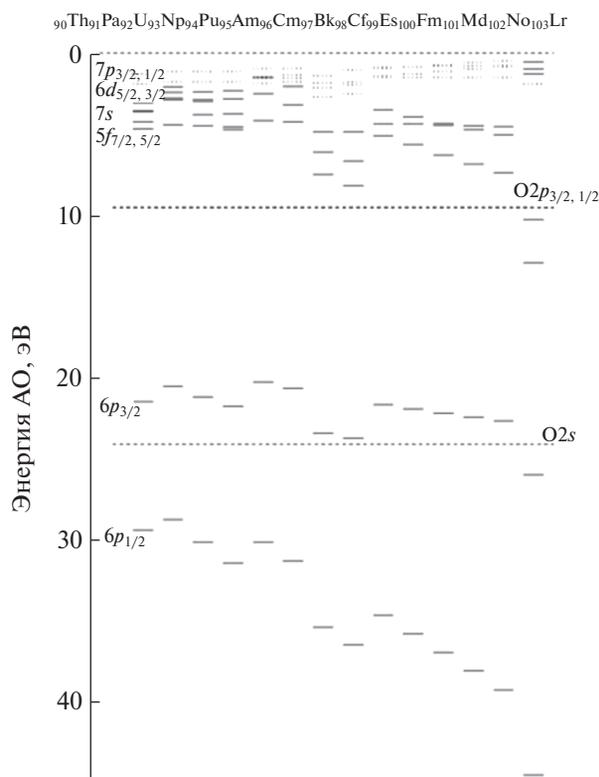


Рис. 3. Энергии ($-E$, эВ) валентных АО актиноидов от ${}_{90}\text{Th}$ до ${}_{103}\text{Lr}$, рассчитанные методом РДВ для конфигураций основных состояний $Z\text{An}6s^2 6p^6 5f^m 6d^n 7s^2 7p^0$ ($m = 0, 1, 2$) и атома кислорода ${}_8\text{O}2s^2 2p^4$.

могут участвовать в образовании МО в диоксидах актиноидов. При этом энергия $\text{An}6s$ АО изменяется от 45.90 эВ для Th до 70.68 эВ для Lr. Поскольку энергии $\text{O}2p_{3/2,1/2}$ и $\text{O}2s$ уровней равны 9.48, 9.52 и 24.06 эВ соответственно, то не следует ожидать существенного участия $\text{An}6s$ АО в образовании МО с АО кислорода. То же можно ожидать для $\text{An}6p_{1/2}$ АО второй половины ряда актиноидов. Эти результаты находятся в согласии с данными энергий связи актиноидов, найденных в релятивистском приближении [24, 26].

Валентные и основные ($\text{An}4f$) МО AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}-\text{Cf}$). Для сравнения известных экспериментальных и теоретических спектров РФЭС валентных электронов [1–9] необходимо было провести новую одинаковую калибровку их энергий связи. Такая калибровка проведена относительно энергии связи $\text{O}1s$ -электронов $E_b(\text{O}1s) = 529.9$ эВ. Поскольку разность энергий $\Delta E_b = E_b(\text{O}1s) - E_b(\text{O}2s)$ равна 508.3 эВ для атома [26], то линия электронов квазиатомной $12g_7^-$ ВВМО должна наблюдаться при 21.6 эВ. В пределах ошибки измерения (± 0.1 эВ) линия $\text{O}1s$ -электронов должна наблюдаться при $E_b(\text{O}1s) = 529.9$ эВ в шкале, в которой для калибровочной линии $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов принято значение $E_b(\text{C}1s) = 285.0$ эВ. Соответствующие экспери-

ментальные значения энергий связи электронов для CfO_2 получены в результате оценки с учетом данных РФЭС для Cf_2O_3 [14] путем увеличения на 1 эВ. Экспериментальные значения энергий связи валентных электронов PaO_2 получены интерполяцией, а $\text{An}4f$ -электронов $\text{Pa}(\text{Cf})\text{O}_2$ – экстраполяцией известных экспериментальных величин для AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}-\text{Bk}$) с использованием уравнений:

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

$$\Delta E_{sl}(\text{An } 4f) = 0.99Z - 76.425, \quad (2)$$

где E_b – энергия связи электронов, ΔE_{sl} – величина спин-орбитального расщепления, Z – атомный номер актиноида, а $R^2 = 0.99991$ (R -коэффициент корреляции).

В некоторых случаях экспериментальные величины энергий связи заметно отличаются от соответствующих теоретических значений (табл. 2). Это в большей степени связано с погрешностью (трудностью) экспериментального определения энергий связи валентных электронов, в частности электронов $12g_7^-$ ВВМО. Несмотря на это, можно заключить, что эти величины находятся в удовлетворительном качественном согласии с соответствующими рассчитанными значениями. Это

позволяет предположить, что рассчитанные методом РДВ теоретические спектры РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Es-Lr$) будут удовлетворительно отражать структуру экспериментальных спектров. Величины $E_b(An\ 4f_{7/2})$ и $\Delta E_{st}(An\ 4f)$ этих диоксидов будут близки реальным значениям. Поскольку погрешность определения по уравнениям (1), (2) этих величин $\leq \pm 1.0$ эВ, то они будут являться наиболее точными значениями из всех известных ранее величин [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов полностью релятивистского расчета электронного строения PaO_2 определена плотность состояний валентных электронов и рассчитан теоретический спектр РФЭС этих электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 50 эВ.

Проведен анализ этого спектра с учетом экспериментальных и теоретических данных РФЭС для валентных и остовных электронов AnO_2 ($An = Th, U-Cf$) и построена схема МО электронов PaO_2 . Эта схема необходима для понимания особенностей химической связи в PaO_2 , а также для выяснения общих закономерностей и особенностей формирования химической связи в ряду AnO_2 ($An = Th-Cf$).

Приведены результаты расчета энергий электронов атомных орбиталей актиноидов, из которых следует качественный вывод, что АО An $6p$ -электронов имеют валентный характер и могут участвовать в образовании МО в диоксидах актиноидов.

На основании результатов сравнительного анализа характеристик теоретических и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Th-Cf$) установлено удовлетворительное согласие между такими спектрами. Это позволяет предположить, что рассчитанные методом РДВ спектры РФЭС валентных электронов AnO_2 ($An = Pa, Es-Lr$) также будут отражать сложную структуру их экспериментальных спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Заселенности и энергии E_0 (эВ) МО кластера PaO_8^{12-} (D_{4h}) для $r_{Pa-O} = 0.2385$ нм (РДВ) и сечения фотоэффекта σ_f .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия актиноидов. Т. 1. / Под ред. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Пер. на рус. под ред. Мясоедова Б.Ф., М.: Мир, 1991.
2. Roberts L.E.J., Walter A.J. // Physico-Chimie du Protactinium / Eds. Bouissieres G., Mixart R. Orsay. 2–8 July 1965. Centre National de la Recherche Scientifique. Paris, 1966. P. 51.
3. Sellers P.A., Fried S., Elson R.E., Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5935. <https://doi.org/10.1021/ja01652a011>
4. Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R. // J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. V. 47. P. 215. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85013-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85013-8)
5. Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 033101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033101>
6. Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1063. <https://doi.org/10.1021/cr300374y>
7. Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al. // Radiochemistry. 2009. V. 51. P. 560. [Тетерин А.Ю., Рыжков М.В., Тетерин Ю.А. и др. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 6. С. 489]. <https://doi.org/10.1134/S1066362209060022>
8. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. № 24. P. e26040. <https://doi.org/10.1002/qua.26040>
9. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 035102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035102>
10. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 245108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245108>
11. Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al. // Nuclear Technol. Radiation Protection. 2015. V. 30. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.2298/NTRP1502083T>
12. Putkov A.E., Teterin Y.A., Ryzhkov M.V. et al. // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. P. 401. [Путков А.Е., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., и др. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 309] <https://doi.org/10.1134/S1066362221040020>
13. Putkov A.E., Teterin Y.A., Ryzhkov M.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 6. P. 1169. [Путков А.Е., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 908] <https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
14. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 6 P. 2929. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2929>
15. Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3039. <https://doi.org/10.1063/1.430892>

16. *Ellis D.E., Goodman G.L.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. V. 25. P. 185.
<https://doi.org/10.1002/qua.560250115>
17. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 4274.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4274>
18. *Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 825.
19. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 541.
20. *Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R.* // J. Physique. 1979. V. 40. № C4. P. 184.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1979458>
21. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90090-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90090-8)
22. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 23. P. 16167.
<https://doi.org/10.1039/C8CP01442F>
23. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B.* // Nuclear Technol. Radiation Protection. 2012. V. 27. P. 103.
<https://doi.org/10.2298/NTRP1202103Y>
24. *Huang K.N., Aoyagi M., Chen M.N., Crasemann B., Mark H.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1976. V. 18. P. 243.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(76\)90027-9](https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90027-9)
25. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.000245>
26. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* // Atom. Data Nucl. Data. 2018. V. 119. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.adt.2017.04.003>
27. *Sevier K.D.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. V. 24. P. 323.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90012-3)
28. *Путков А.Е., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А. и др.* // Журн. структ. химии. 2021. V. 62 № 12. P. 1963.
https://doi.org/10.26902/JSC_id83848