

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РФЭС У 5p-ЭЛЕКТРОНОВ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ УРАНА

© 2020 г. К. И. Маслаков^a, В. Г. Яржемский^b, Ю. А. Тетерин^{a,c,*},
А. Ю. Тетерин^c, К. Е. Иванов^c

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

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

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

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

Получена 21.06.2019, после доработки 15.08.2019, принята к публикации 21.08.2019

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

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

DOI: 10.31857/S003383112005007X

ВВЕДЕНИЕ

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

U5p_{3/2} в ионах U⁴⁺ и U⁵⁺ происходит за счет мультиплетного расщепления с частично заполненной 5f-оболочкой [10]. Мультиплетное расщепление линии U 5d также чувствительно к состоянию окисления урана [11].

В спектрах РФЭС An 5p-электронов актинидов (An: Th, U, Np, Pu и Am) вместо двух линий спин-дублета 5p_{1/2} и 5p_{3/2} наблюдается сложная структура [7–19]. В этом случае выполняется соотношение $E_b(\text{An } 5p) \approx 2E_b(\text{An } 5d)$, и энергия первоначально ионизованного состояния An5p⁻¹ близка к энергии более сложного состояния 5d⁻²5f⁺¹, поэтому взаимодействие между этими состояниями существенно влияет на структуру спектра. В случае 4p-фотоэлектронных спектров атомов вблизи Xe аналогичное явление рассматривалось как переход $4p^{-1} \rightarrow 4d^{-2}4f^{+1}$ [20, 21] и было названо динамической дипольной релаксацией, или динамическим эффектом [20]. Подобные эффекты наблюдаются также в рентгеновских 5p- и 5s-фотоэмиссионных спектрах Rn и Th [22] и в 3s-фотоэлектронных спектрах 3d-элементов [23].

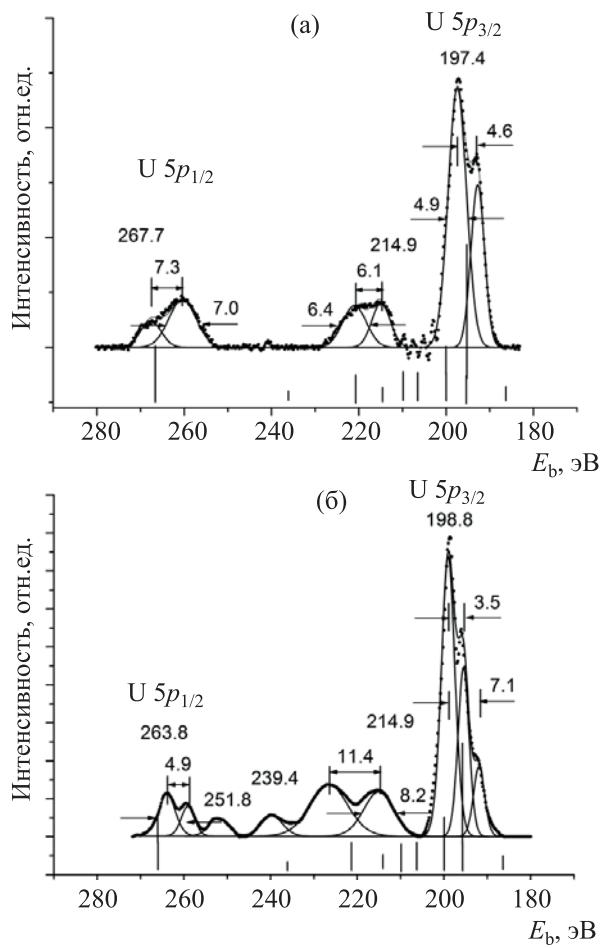


Рис. 1. Спектры РФЭС U 5p-электронов: а – порошок γ -UO₃, впрессованный в индий; б – пленка UO₂ на YSZ подложке.

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

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

параметрами этой сложной структуры. С этой целью были проведены расчеты с использованием многоэлектронной теории возмущений и взаимодействия конфигураций (КВ) в базисе атомных волновых функций полученный в приближении Хартри–Фока. Проведено сравнение теоретического спектра U 5p-электронов с экспериментальными спектрами, полученными для образцов UO₂, γ -UO₃, PbUO₄ и Bi₂UO₆. На основе сравнения экспериментальных и теоретических результатов дано объяснение зависимости сложной структуры спектра РФЭС U 5p-электронов от степени окисления урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноэлектронные спектры U 5p-электронов UO₂, PbUO₄ и Bi₂UO₆ получали на электростатическом спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_α (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (10^{-7} Па) при комнатной температуре. Для получения спектра UO₂ использовали образец в виде эпитаксиальной пленки (150 нм) с ориентацией (111) на поверхности монокристаллической подложки YSZ (yttria-stabilized zirconia) (111), как описано в работе [24]. После чистки ионами Ar⁺, были изучены спектры U 4f, O 1s электронов и валентной полосы, чтобы удостовериться в наличии в образце только UO₂ [24]. Также были получены спектры U 5p- и других оставшихся электронов PbUO₄ и Bi₂UO₆, нанесенных на липкую ленту. Информативная поверхность представляла собой эллипс с осями 300 и 700 мкм. Разрешение спектрометра, измеренное по ширине Au 4f_{7/2}-линии на ее полувысоте, составляло 0.7 эВ. Спектр U 5p-электронов порошкообразного γ -UO₃, впрессованного в In, был получен ранее [8]. Значения энергий связи E_b (эВ) приводятся относительно энергии связи C 1s-электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285.0 эВ. Все величины ширины линий в работе нормированы по ширине линии C 1s-электронов поверхностных углеводородов, принятой равной $\Gamma(C 1s) = 1.3$ эВ. Погрешность в определении энергии связи электронов и ширины линий составляла 0.1 эВ, а относительной интенсивности линий – 10%. Вычитание фона, связанного с упруго рассеянными электронами, было произведено по методу Ширли [25].

Экспериментальные спектры U 5p-электронов UO₂ и γ -UO₃ представлены на рис. 1, а, б соответ-

ственno. Как было сказано выше, вместо ожидаемых дублетов, связанных со спин-орбитальным расщеплением, близким к теоретическому значению $\Delta E_{sl}(U\ 5p) = 55.6$ эВ, полученному нами по программе [26], и статистическому отношению интенсивностей 2 : 1, наблюдается более сложная структура. Структура спектра U 5p-электронов UO_2 , содержащего ионы U^{4+} ($5f^2$), значительно отличается от соответствующей структуры в γ - UO_3 , содержащего только ионы U^{6+} ($5f^0$). Линия U 5p_{3/2}-электронов UO_2 содержит два типичных пика, расщепленных на 4.6 эВ. Это значение близко к теоретическому из работы [10], полученному с учетом мультиплетного расщепления 5f-оболочки. Линия U 5p_{3/2}-электронов γ - UO_3 расщеплена на 3 компоненты. Расщепление между двумя основными компонентами – 3.5 эВ при общей ширине около 7 эВ. Следует отметить, что экспериментально в работе [8] было показано, что 5f-электроны отсутствуют в γ - UO_3 . Действительно, в спектре UO_2 на 1.5 эВ ниже уровня Ферми присутствует узкая интенсивная линия U 5f-электронов. С другой стороны, эта линия отсутствует в спектре U 5f-электронов γ - UO_3 [8]. Из этого следует, что дополнительное расщепление линии U 5p_{3/2}-электронов в спектре γ - UO_3 происходит не из-за мультиплетного расщепления.

Отметим, что расщепление двух главных компонент линии U 5p_{3/2}-электронов измерено с малой погрешностью, что позволяет использовать это для определения степени окисления ионов урана в оксидах наравне с параметрами формы линии U 5p_{3/2}-электронов. В диапазоне энергий связи U 5p_{1/2}-электронов в изученных оксидах вместо одиночной линии наблюдалась структура, состоящая из уширенных линий, что практически не позволяет корректно определять интенсивность этой линии. В области между 5p_{1/2}- и 5p_{3/2}-линиями наблюдается сложная структура (рис. 1), параметры которой позволяют вывести качественное заключение на уровне «отпечатков пальцев» о степени окисления ионов урана в UO_2 и γ - UO_3 . Для оксидов, содержащих ионы урана в нескольких степенях окисления, например U_3O_8 , рассматриваемая структура более сложная из-за присутствия ионов U^{5+} ($5f^1$) и U^{6+} ($5f^0$) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура спектров РФЭС U 5p-электронов. Для того, чтобы понять закономерности формиро-

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

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

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

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

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

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

Состояние (2) является основным конечным состоянием, а состояние (3) является возбужденным конечным состоянием, связанным с динамическим эффектом [20]. Вследствие того, что энергии состояний (2) и (3) близки, сильное взаимодействие конфигураций приводит в появлению весьма сложной структуры в спектре U5p-электронов. Самая простая структура ожидается в спектре 5p-электронов иона U (VI), в котором формально отсутствуют 5f-электроны, приводящие к мультиплетному расщеплению, например в γ - UO_3 [8].

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

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

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

Фотоэлектронный спектр поликристаллического γ -UO₃ в широком диапазоне энергий, охватывающим U $5p_{1/2}$ - и U $5p_{3/2}$ -линии, имеет сложную структуру (рис. 1, б). Спектры без вычитания фона, связанного с вторично рассеянными электронами, приведены в работе [8]. Отметим, что спектры РФЭС других оболочек атома U этого оксида имеют структуры, характерные для γ -UO₃ [7, 8]. В частности, в спектре валентных электронов отсутствует характерный пик U $5f$ -электронов вблизи уровня Ферми, что соответствует ионам U⁶⁺. Во внутреннем валентном диапазоне (от ~15 до ~40 эВ) спектр имеет структуру, характерную для уранильной группы UO₂²⁺. Расщепление U $6p_{3/2}$ -линии качественно отражает межатомное расстояние R_{U-O} [8]. Спектр U $4f$ -электронов состоит из спин-орбитального расщепленного дублета с $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.7$ эВ, энергией связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 382.4$ эВ и шириной пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.5$ эВ. Сателлиты встряски имеют энергии на 3.9 и 9.5 эВ больше, чем соответствующие основные линии. Спектр U $5p$ -электронов не проявляет структуры, связанной с мультиплетным расщеплением. Эти данные хорошо согласуются с результатами других работ [9, 29] и указывают на то, что исследуемый оксид содержит только ионы U⁶⁺. Поскольку природа сателлитов встряски всех оболочек атома одинакова и их интенсивности составляют примерно одинаковую долю от интенсивности основной линии, интенсивности таких сателлитов не могут превышать ~15% интенсивности линии U $5p$ -электронов. Так как для энергий связи выполняется соотношение $E_b(\text{U } 5p) \approx 2E_b(\text{U } 5d)$, спектр U $5p$ -электронов может проявлять структуру, связанную с динамическим эффектом (динамической дипольной релаксацией). Таким образом, структура фотоэлектронного спектра U $5p$ -электронов в γ -UO₃ определяется в основном спин-орбитальным расщеплением и динамическим эффектом (КВ).

Для сравнения со спектром U $5p$ -электронов γ -UO₃ также был получен фотоэлектронный

спектр U $5p$ -электронов монокристаллической пленки UO₂ (рис. 1, а). Спектр этого оксида содержит признаки, характерные для UO₂ [3, 8]. Вблизи уровня Ферми наблюдается интенсивный пик U $5f$ -электронов, что характерно для ионов U⁴⁺. Спектр внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО) от ~15 до ~40 эВ имеет структуру, характерную для кластера UO₈ симметрии D_{4h} . Линия U $6p_{3/2}$ -электронов не расщеплена. Спин-орбитальное расщепление U $4f$ -уровня составляет $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.8$ эВ, энергия связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 379.8$ эВ и ширина пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.6$ эВ. В спектре присутствуют сателлиты встряски с энергиями, на 7.0 эВ превышающими энергию связи основных линий. Эти данные согласуются с результатами других авторов [9, 35] и подтверждают, что исследуемый оксид урана содержит только ионы U⁴⁺. В этом случае имеются $5f$ -электроны и спектр U $5p$ -электронов, а также другие спектры должны иметь мультиплетную структуру, связанную с мультиплетным расщеплением. Из-за мультиплетного расщепления спектр U $5p$ -электронов в UO₂ должен быть более сложным, чем спектр U $5p$ -электронов для γ -UO₃. Фотоэлектронный спектр U $5p$ -электронов поликристаллического UO₂ без вычета фона приведен в [8].

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

Поскольку $5f$ -электроны в ионе U⁶⁺ отсутствуют, а его положительный заряд значительно экранирован в кристалле, мы провели расчет волновых функций для нейтральной атомной конфигурации [Rn]5f⁰6d⁵7s¹. Следует отметить, что наши предварительные расчеты показали, что выбор валентной конфигурации нейтрального атома, например [Rn]5f⁰6d⁵7s¹, почти не влияет на энергию и матричные элементы внутренних электронов. Расчеты волновой функции $5f$ проводили в поле замороженной вакансии в $5p$ -оболочке.

Энергии конечных состояний, рассчитанные относительно полной энергии основного состояния [Rn]5f⁰6d⁵7s¹, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что энергия конечного состояния $5p_{3/2}^{-1}$ отличается от средней энергии состояния $5d^25f_{5/2}$ всего на 2.38 эВ и эти состояния нельзя рассматривать по отдельности.

Энергии взаимодействия конфигураций и кулоновского взаимодействия удобно представить в виде

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

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

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

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

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

$$\alpha^{\lambda} = \sqrt{(1 + \delta(l_2, l_3))} \left(\begin{array}{ccc} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) [l_1 l_2 l_3 l_4]^{1/2} [LSj_4]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & L & l_4 \\ l_3 & \lambda & l_2 \end{array} \right\} \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & \kappa & l_4 \\ 1/2 & j_4 & J \end{array} \right\} [j_1]^{-1/2} \sum_{\kappa=L-1/2}^{L+1/2} (-1)^{2\kappa+L+3J+l_1+l_4+j_1+j_4+1} \left\{ \begin{array}{ccc} l_4 & j_1 & \kappa \\ 1/2 & L & l_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J & 1/2 & \kappa \\ 1/2 & L & S \end{array} \right\} \delta(j_1, J_t) \quad (6)$$

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

Таблица 1. Релятивистские средние по конфигурации энергии конечных состояний относительно основного состояния атома урана $[Rn]5f^06d^57s^1$

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 3. Энергии связи E_b (эВ), ширины линий на полувысоте Γ^a (эВ) и интенсивности I (%) линий сложной структуры спектра $U 5p$ -электронов γ - UO_3

UO_2	γ - UO_3	$I(\gamma$ - $UO_3)$	$PbUO_4$	Bi_2UO_6
	191.7 (3.0)	(1) 0.42	190.8 (3.4)	189.2 (2.5)
192.8 (3.7)	195.3 (3.0)	(2) 1.00	194.4 (2.8)	194.4 (2.5)
197.4 (4.9)	198.8 (3.6)	(3) 2.01	198.3 (3.4)	198.6 (2.5)
214.9 (5.0)	214.9 (8.1)	(4) 0.71	215.9 (8.0)	211.9 (8.0)
221.0 (6.4)	226.3 (10.2)	(5) 1.04		217.5
	239.4 (5.8)	(6) 0.24		
	251.8 (5.0)	(7) 0.18		
260.4 (7.3)	258.9 (3.6)	(8) 0.21	260.2 (8.0)	260.1 (7.5)
	263.7 (4.5)	(9) 0.38	265.6 (5.0)	265.0 (5.0)
	267.7 (5.6)		268.8 (3.0)	268.9 (4.0)

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

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

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

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

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

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

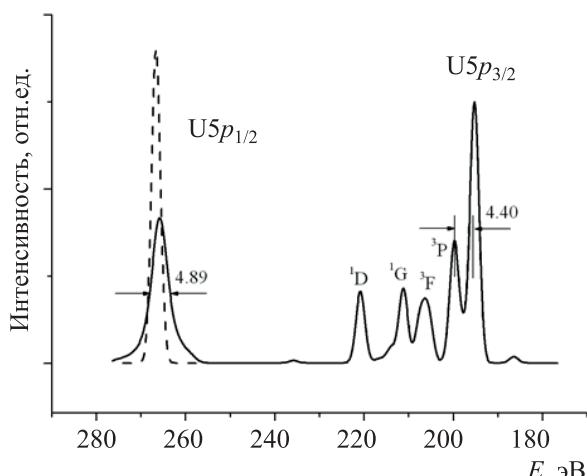


Рис. 2. Теоретический спектр иона U^{6+} . Сплошные линии соответствуют теоретическим интенсивностям, расширенным гауссианом, представляющим приборное уширение, а также линии $U 5p_{1/2}$ -электронов, дополнительно уширенной теоретической спектральной функцией (см. текст). Пунктирная линия обозначает линию $5p_{1/2}$, уширенную только гауссианом.

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

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

^a Линии пронумерованы в соответствии с табл. 3.

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

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

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

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

Следует отметить, что рассчитанный спектр 5p-электронов иона U⁶⁺ (5f⁰) отражает основные спектральные особенности, только с динамическим эффектом. Расчетный (рис. 2) и экспериментальный спектры UO₂, содержащие связанные ионы U⁴⁺ (5f²), имеют много общего. Наличие двух несвязанных электронов в ионе U⁴⁺ (5f²) расширяет линии за счет мультиплетного расщепления. Согласно теоретическим расчетам [32], мультиплетное расщепление в спектре U 4f составляет единицы эВ. Экспериментальная ширина линии U 4f при переходе от PbUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.1$ эВ] и BaUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.2$ эВ], содержащих ионы U⁶⁺ (5f⁰), к UO₂, содержащему ионы U⁴⁺ (5f²), увеличивается до 1.6 эВ [24]. В спектрах γ -UO₃ мультиплетное расщепление отсутствует, но наблюдается дополнительная широкая особенность при 226.8 эВ. Такая двухконтурная особенность, хотя и менее выраженная, наблюдалась также в спектрах U 5p-электронов PbUO₄ и Bi₂UO₆. Однако эта особенность отсутствует в расчетном спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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