НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 8, с. 1010–1015

УДК 539.183.3:546.799.90-103

ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ЭНЕРГИИ An 4*f*-ЭЛЕКТРОНОВ В AnO_2 (An = Cf–Lr)

© 2024 г. Ю. А. Тетерин[1, 2], А. Е. Путков[2], А. Ю. Тетерин[2, *], М. В. Рыжков[3], К. И. Маслаков[1], К. Е. Иванов[2], С. Н. Калмыков[1], В. Г. Петров[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[2]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

[3]*Институт 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 AnO_2 (An = Th, U–Bk), представленных в единой шкале, в которой энергия связи E_b(O 1*s*) = 529.9 эВ, оценены длины и энергии связей An 4*f*-электронов в AnO_2 (An = Cf–Lr). Для длин связей наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий An 4*f*-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 AnO_2, а энергии An 4*f*-электронов – для построения количественных схем молекулярных орбиталей AnO_2. Эти данные позволят изучить общие закономерности формирования особенностей электронного строения и характера химической связи в ряду AnO_2 (An = Th–Lr).

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

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

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 4*f*-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 4*f*-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 4*f*-электронов достигает ±5 эВ [5]. Поэтому необходима более корректная оценка энергии связи An 4*f*-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 $L_{An\text{-}O}$ всего ряда, для последней трети которого такие данные отсутствуют.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Длины связей $L_{An\text{-}O}$ 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_{An}^{4+} для $90 \leqslant Z \leqslant 96$ [12] методом экстраполяции были определены величины R_{An}^{4+} для $97 \leqslant Z \leqslant 103$ (табл. 1). Затем к величинам R_{An}^{4+} прибавили радиусы иона кислорода O^{2-} по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12] (табл. 1). Видно, что $L_{An\text{-}O}$, полученные в результате экстраполяции экспериментальных данных, качественно согласуются с результатами ионного приближения.

В табл. 1 (5-й столбец) приведены значения длин связей $L_{An\text{-}O}$, которые необходимы для расчета электронного строения AnO_2 (An = Th–Lr) релятивистским методом дискретного варьирования (**РДВ**). Для $90 \leqslant Z \leqslant 98$ 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_{An}^{4+} (Å) актиноидов и длины связей $L_{An\text{-}O}$ (Å) в AnO_2; значения, найденные в результате экстраполяции, приведены в скобках

Z	AnO_2	R_{An}^{4+}	$L_{An\text{-}O\ (П)}$*	$R_{An\text{-}O}$	$L_{An\text{-}O\ (Г)}$*
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 $L_{An\text{-}O\ (П)}$, $L_{An\text{-}O\ (Г)}$ найдены путем сложения ионных радиусов An (R_{An}^{4+}) и O^{2-} по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12].

энергетической шкалы известных экспериментальных спектров РФЭС An 4*f*-электронов (табл. 2). В этой шкале энергия связи O 1*s*-электронов AnO_2 (внутренний эталон) равна E_b(O 1*s*) = = 529.9 ± 0.1 эВ, а энергия связи C 1*s*-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образцов приблизительно равна E_b(C 1*s*) = 285 эВ (внешний эталон). Значение E_b(Cf $4f_{7/2}$) = 523.9 эВ для CfO_2 получено в результате оценки с учетом данных РФЭС для Cf_2O_3 [6] путем увеличения на 1 эВ.

Энергии связи An $4f_{7/2}$-электронов (с погрешностью ±0.4 эВ) и величины спин-орбитального расщепления An 4*f*-электронов (с погрешностью ±0.3 эВ) в AnO_2 (An = Pa, Cf–Lr) были получены интерполяцией и экстраполяцией приведенных к единой шкале экспериментальных величин энергии связи для AnO_2 (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 PaO_2 и CfO_2 [9].

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

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

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 AnO_2 (An = = Th, U–Bk), откалиброванных относитель-

Таблица 2. Энергии связи (E_b, эВ) An $4f_{7/2}$-электронов и величины спин-орбитального расщепления (ΔE_{sl}(An 4*f*), эВ) в AnO_2; значения, найденные в настоящей работе в результате экстраполяции, приведены в скобках

Z	AnO_2	E_b (An $4f_{7/2}$)*	ΔE_{sl}(An 4*f*)	Литература
90	ThO_2	334.1	9.3	[9]
91	PaO_2	356.8 ± 0.4	10.1 ± 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 ± 0.4)	(16.7 ± 0.3)	
99	EsO_2	(548.4 ± 0.4)	(17.6 ± 0.3)	
100	FmO_2	(574.3 ± 0.4)	(18.6 ± 0.3)	
101	MdO_2	(600.6 ± 0.4)	(19.5 ± 0.3)	
102	NoO_2	(627.3 ± 0.4)	(20.5 ± 0.3)	
103	LuO_2	(654.5 ± 0.4)	(21.4 ± 0.3)	

*Величины энергий приведены в шкале, в которой E_b(O 1*s*) = 529.9 эВ для известных спектров РФЭС AnO_2 с 90, $92 \leqslant Z \leqslant 97$ [6, 9].

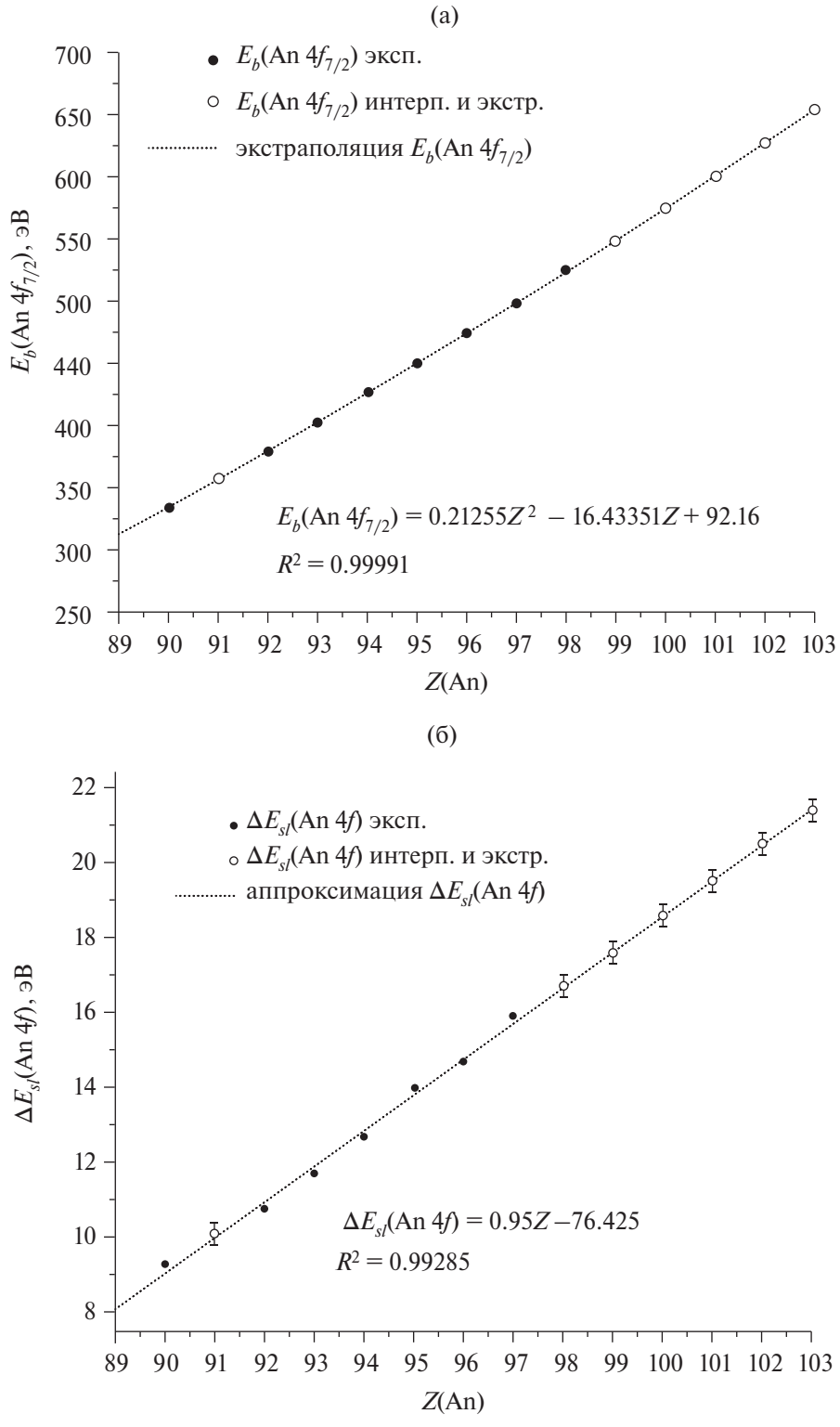

Рис. 1. Зависимости энергии связи (а) и величины спин-орбитального расщепления (б) от заряда ядер Z(An) в AnO_2 (An = Th–Lr): • – экспериментальные величины приведены с учетом E_b(O 1s); ° – значения, полученные в результате интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин.

но E_b(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 (An = Th, U–Bk) была выполнена оценка длин $L_{An\text{-}O}$ и энергий связей An 4*f*-электронов в диоксидах актиноидов AnO_2 (An = Cf–Lr).

Для длин связей $L_{An\text{-}O}$ наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий связей An 4*f*-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 An 4*f*-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 (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, 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
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
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
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
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.
22. Основы радиохимии и радиоэкологии. 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 // Mendeleev Commun. 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., Yudintsev 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 // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 135–137. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.043