

===== СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ =====

УДК 539.183.3:546.799.9.90–93

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ ИОНОВ An В AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr)**

© 2024 г. Ю. А. Тетерин<sup>a, b</sup>, А. Е. Путков<sup>b</sup>, М. В. Рыжков<sup>c</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>b, \*</sup>, К. Е. Иванов<sup>b</sup>, С. Н. Калмыков<sup>a</sup>, В. Г. Петров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования в кластерном приближении МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) рассчитано электронное строение AnO<sub>2</sub> (An = Th – Lr) и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров их валентных электронов. Эта структура находится в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными спектрами. Эффективные заряды  $Q_{\text{An}}$  ионов An в AnO<sub>2</sub> определены как разность между числом электронов в нейтральном атоме An и количеством электронов в ионе актиноида в кластере AnO<sub>8</sub>. Получена зависимость эффективных зарядов  $Q_{\text{An}}$  в AnO<sub>2</sub> от атомного номера Z. Найденные величины  $0.42 \text{ e} < Q_{\text{An}} < 1.04 \text{ e}$  существенно отличаются от величины  $Q_{\text{An(IV)}} = 4 \text{ e}$ , найденной в ионном приближении. Предполагается, что это связано со значительными эффектами ковалентности в AnO<sub>2</sub>, связанными с перекрыванием не только An 6d, но и An 6p и An 5f AO с орбиталами кислорода. Отмечается качественное согласие между полученными величинами  $Q_{\text{An}}$  и значениями химических сдвигов (несколько эВ) линий остовных 4f-электронов актиноидов в спектрах РФЭС диоксидов по отношению к металлам.

**Ключевые слова:** диоксиды актиноидов, эффективные заряды ионов актиноидов, рентгеновская фотозависимая спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044453724120145, **EDN:** ENOMOV

**ВВЕДЕНИЕ**

Оксиды актиноидов играют важную роль в атомной промышленности. Сведения об их физико-химических свойствах [1–3] используются для развития ядерно-химических технологий при производстве ядерного топлива, обращении с радиоактивными отходами и их захоронении [4].

Эффективный заряд иона ( $Q_{\text{An}}$ ) характеризует степень окисления атома An в AnO<sub>2</sub>. Окисление атома An приводит, в частности, к химическому сдвигу линий спектров РФЭС (рентгеновской фотозависимой спектроскопии) остовных электронов [5–7]. Такой сдвиг растет с увеличением  $Q_{\text{An}}$  [8, 9].

В случае соединений актиноидов трудно получить корректную информацию об энергиях связи остовных электронов и интенсивностях их линий. Это связано с тем, что спектры РФЭС электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~1250 эВ, обычно используемом для исследования электронного строения, содержат сложную структуру,

характеристики которой затрудняют определение энергии связи остовных электронов, но коррелируют со степенью окисления ионов актиноидов [6, 7].

Ранее при расчете электронного строения AnO<sub>2</sub> основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) с энергиями от 0 до ~15 эВ [10, 11] и не рассматривалась область электронов внутренних валентных МО (ВВМО) от ~15 до ~50 эВ. Однако образование ВВМО ведет к существенному изменению заселенности валентных МО и ковалентного характера химической связи в диоксидах актиноидов [8, 9, 12–14].

При оценке эффективного заряда атомов в веществе используются различные методики, в частности, по Малликену [15] и Бейдеру [16–18]. Наиболее обоснованным является методика Бейдера, построенная на анализе топологии функции плотности заряда  $\rho(x, y, z)$ , характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного фрагмента, отражающего окружение

рассматриваемого атома в веществе. Однако использование этой методики в случае небольших кластеров ограничено и авторами настоящей работы предполагается применить эту методику при рассмотрении больших кластеров.

В настоящей работе изучены зависимость эффективного заряда (по Малликену) иона An в  $\text{AnO}_2$  от атомного номера Z и особенности характера химической связи в ряду диоксидов  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ).

## МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования электронного строения  $\text{AnO}_2$  были проведены расчеты конечного фрагмента кристаллической решетки: “минимального” атомного кластера –  $\text{AnO}_8$ . Фрагмент включает только атом металла и его ближайшее окружение и представляет собой куб из восьми атомов кислорода с атомом актиноида в центре. Геометрия кластеров соответствует кристаллам с межатомными расстояниями  $R_{\text{An}-\text{O}}$  (нм). Длины связи для конца ряда  $\text{AnO}_2$  были определены методом экстраполяции известных экспериментальных величин для начала и середины ряда актиноидов. В расчетах кластера  $\text{AnO}_8$  была использована схема перенормировки заселеностей валентных состояний атомов кислорода, учитывающая стехиометрию соединения и возможность перераспределения электронной плотности между внешними атомами кластера и окружающим кристаллом.

Расчеты электронной структуры были проведены с использованием оригинальной программы неэмпирического полно-релятивистского метода дискретного варьирования (РДВ) [19, 20] с обменно-корреляционным потенциалом [21]. Метод РДВ основан на решении четырехкомпонентного уравнения Дирака–Слэтера для релятивистских волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных точечных групп симметрии ( $D_{4h}$  в настоящих расчетах). Для вычисления коэффициентов симметризации базисных АО была использована оригинальная программа, реализующая технику проекционных операторов и использующая матрицы неприводимых представлений двойных групп [22] и матрицы преобразований релятивистских спиноров [23]. Расширенные базисы четырехкомпонентных численных атомных орбиталей, получаемых в результате решения уравнения Дирака–Слэтера для изолированных нейтральных атомов, включают An  $7p_{1/2}$  и  $7p_{3/2}$  функции в дополнение к полностью и частично заполненным АО. Использование таких базисных орбиталей и отсутствие “muffin-tin” (М-Т) приближения при построении потенциала и электронной плотности позволяет естественным образом описывать формирование межатомных связей. Численное диофантово интегрирование при вычислении

матричных элементов секулярного уравнения было проведено по наборам из 22000 точек, распределенных в объеме кластера  $\text{AnO}_8$ . Такая точность интегрирования обеспечивает сходимость энергий валентных МО в пределах 0.1 эВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An в $\text{AnO}_2$ ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ )*

В результате расчета методом РДВ в приближенииМО ЛКАО электронного строения  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ) был определен состав МО валентных электронов. Были построены схемы валентных МО и рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов (см., например, для  $\text{NpO}_2$  [8]). В тех случаях, когда это было возможно, было проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров РФЭС и найдено удовлетворительное согласие между ними. Это подтверждает корректность проведенных расчетов электронного строения  $\text{AnO}_2$ .

В результате расчета электронного строения диоксидов  $\text{AnO}_2$  были получены величины заполнения МО валентных электронов. Это позволило определить валентные электронные конфигурации ионов An в  $\text{AnO}_2$  (таблица 1).

**3.2. Эффективные заряды ионов An в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ).** Эффективные заряды  $Q_{\text{An}}$  были оценены в приближении (по Малликену) как разности заселеностей атомных и ионных валентных конфигураций актиноидов (таблица 1, рис. 1). При расчете предполагалось, что эффективные заряды ионов кислорода  $Q_O$  по своей величине вдвое меньше зарядов  $Q_{\text{An}}$ .

Было найдено, что для всех ионов An в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{Th} - \text{Lr}$ ) эффективный заряд существенно меньше  $4+$ , принимаем в ионном приближении. Это согласуется с величинами химических сдвигов линий An  $4f$ -электронов в спектрах РФЭС диоксидов по сравнению с металлами.

Также было найдено, что наиболее ионный характер химической связи следует ожидать в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{Th} - \text{Np}, \text{Cm}$ ), а наиболее ковалентный – в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cf} - \text{No}$ ).

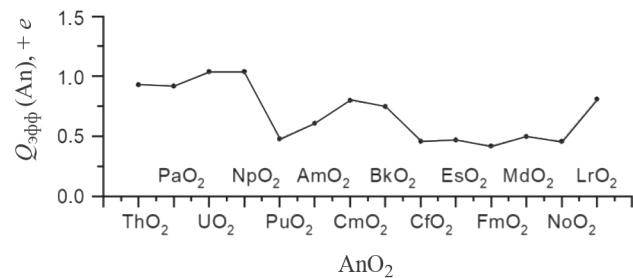
Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов и других соединений актиноидов [24, 25]. Уменьшение величины эффективного заряда актиноида в  $\text{AnO}_2$  также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов в диоксидах актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС в несколько эВ. Так, для  $\text{Np}$   $4f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического  $\text{Np}$  к  $\text{NpO}_2$  наблюдается сдвиг равный  $\Delta E_b = 2.6$  эВ [8]. Если бы эффективный заряд был равен  $Q_{\text{An(IV)}} = +4$  е, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Так, возникновение вакансии на

**Таблица 1.** Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An и эффективные заряды ионов актиноидов  $Q_{An}$  и кислорода  $Q_O$  (е, по Малликену) в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

$AnO_2$	Валентные электронные конфигурации An		$Q_{An}$	$Q_O$
	Атомы An	Ионы An в $AnO_2$		
$^{90}ThO_2$	$Th6s^26p^66d^27s^2$	$Th6s^26p^{5.91}5f^{0.70}6d^{1.68}7s^{0.26}7p^{0.52}$	0.93	-0.47
$^{91}PaO_2$	$Pa6s^26p^65f^26d^17s^2$	$Pa6s^26p^{6.5}5f^{1.81}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.39}$	0.92	-0.46
$^{92}UO_2$	$U6s^26p^65f^36d^17s^2$	$U6s^26p^{6.5}5f^{2.84}6d^{1.46}7s^{0.24}7p^{0.42}$	1.04	-0.52
$^{93}NpO_2$	$Np6s^26p^65f^46d^17s^2$	$Np6s^26p^{6.5}5f^{3.84}6d^{1.36}7s^{0.24}7p^{0.52}$	1.04	-0.52
$^{94}PuO_2$	$Pu6s^26p^65f^67s^2$	$Pu6s^26p^{6.5}5f^{5.26}6d^{1.54}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.62	-0.31
$^{95}AmO_2$	$Am6s^26p^65f^77s^2$	$Am6s^26p^{5.98}5f^{6.19}6d^{1.50}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.61	-0.31
$^{96}CmO_2$	$Cm6s^26p^65f^6d^17s^2$	$Cm6s^26p^{6.5}5f^{6.84}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$	0.80	-0.40
$^{97}BkO_2$	$Bk6s^26p^65f^97s^2$	$Bk6s^26p^{6.5}5f^{7.91}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$	0.75	-0.38
$^{98}CfO_2$	$Cf6s^26p^65f^{10}7s^2$	$Cf6s^26p^{5.98}5f^{9.38}6d^{1.40}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.46	-0.23
$^{99}EsO_2$	$Es6s^26p^65f^{11}7s^2$	$Es6s^26p^{6.5}5f^{10.39}6d^{1.38}7s^{0.22}7p^{0.54}$	0.47	-0.24
$^{100}FmO_2$	$Fm6s^26p^65f^{12}7s^2$	$Fm6s^26p^{6.5}5f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.42	-0.21
$^{101}MdO_2$	$Md6s^26p^65f^{13}7s^2$	$Md6s^26p^{5.98}5f^{12.44}6d^{1.30}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.50	-0.25
$^{102}NoO_2$	$No6s^26p^65f^{14}7s^2$	$No6s^26p^{6.5}5f^{13.44}6d^{1.28}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.46	-0.23
$^{103}LrO_2$	$Lr6s^26p^65f^{14}6d^17s^2$	$Lr6s^26p^{6.5}5f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}$	0.81	-0.41

квазиостовном уровне в  $CeO_2$  приводит к сдвигу линий, например, Ce 3d-электронов на ~16.0 эВ [26].

При образовании химической связи валентная электронная конфигурация атомов актиноидов изменяется (таблица 1). Так, Th 6s-электроны слабо участвуют в химической связи, а Th 6p-электроны при включении в химическую связь не теряют своего p-характера. В  $ThO_2$  возникают заполненные Th 5f-состояния, что экспериментально подтверждено результатами РФЭС [7] и эмиссионной спектроскопии [27]. An 5f-электроны при включении в связь теряют часть своего f-характера. Это может быть связано с тем, что перед образованием связи часть таких электронов возбуждаются на d-состояния и приобретают d-характер. В результате плотность d-состояний в ряду увеличивается. Для  $LrO_2$  плотность состояний 5f-электронов уменьшается слабо и увеличение плотности состояний 6d-электронов происходит за счет 7p-электронов, которые отсутствуют в актиноидах и плотность которых растет за счет 7s-электронов в диоксидах. По этой причине возникает и плотность состояний 7p-электронов во всем ряду. Участие An 7p-электронов в химической связи  $AnO_2$  может быть экспериментально обнаружено в эмиссионных



**Рис. 1.** Эффективные заряды ионов актиноидов  $Q_{An}$ , + в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ).

и конверсионных спектрах, отражающих парциальную плотность таких электронов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена теоретическая зависимость эффективного заряда (по Малликену) иона An в  $AnO_2$  ( $An = Th - Lr$ ) от атомного номера Z и установлено качественное согласие с имеющимися экспериментальными данными о химических сдвигах линий остоявных An 4f-электронов. Показано, что в химическую связь  $AnO_2$  существенный вклад вносит

ковалентная составляющая. Значительные эффекты ковалентности в  $\text{AnO}_2$  связаны с перекрыванием не только  $\text{An} 6d$  AO, но и  $\text{An} 6p$  и  $\text{An} 5f$  AO с орбиталями лигандов. Это связано с образованием ВМО и ВВМО, что обуславливает особенность химической связи таких диоксидов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и государственного задания Института химии твердого тела УрОРАН (тема № 124020600024-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai B.K., Bretana A., Morrison G. et al.* // 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. et al.* // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 9687.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03828>
3. *Legg F., Harding L.M., Lewis J.C. et al.* // Thin Solid Films. 2024. V. 790. P. 140194.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140194>
4. Химия актинидов. Т. 1. / Редакторы Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. Перевод на русский под ред. Б.Ф. Мясоедова, М: Мир, 1991. 525 с. (The chemistry of the actinide elements, V. 1, Edited by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London-New York: 1986 Chapman and Hall).
5. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М: Химия, 1984. 256 с.
6. *Тетерин Ю.А., Баев А.С.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов. М.: ЦНИИатоминформ, 1986. 103 с.
7. *Teterin Yu.A., Teterin A. Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 541.  
<https://doi.org/10.1070/RC2004v07n06ABEH000821>
8. *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>
9. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A. Yu. et al.* // Ibid. 2013. V. 87. P. 245108.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245108>
10. *Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L.* // Ibid. 2007. V. 76. P. 033101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033101>
11. *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>
12. *Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2009. V. 51. P. 560.
13. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2019. V. 119. № 24. P. e26040qua.26040.  
<https://doi.org/10.1002/qua.26040>
14. *Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al.* // Nucl. Techn. & Rad. Prot. 2015. V. 30. № 2. P. 83.  
<https://doi.org/10.2298/NTRP1502083T>
15. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.000245>
16. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. 1975. V. 8. P. 34.  
<https://doi.org/10.1021/ar50085a005>
17. *Bader R.F.W., Anderson S.G., Duke A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1389.  
<https://doi.org/10.1021/ja00500a006>
18. *Ryzhkov M.V.* // J. of Struct. Chem. 1998. V. 39. № 6. P. 933.  
<https://doi.org/10.1007/BF02903608>
19. *Rosen A., Ellis D.E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3039.  
<https://doi.org/10.1063/1.430892>
20. *Adachi H.* // Technol. Reports Osaka Univ. 1977. V. 1392. P. 569.
21. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 4274.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4274>
22. *Pyykko P., Toivonen H.* // Acta Acad. Aboensis, Ser. B. 1983. V. 43. P. 1.
23. *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific, Singapore. 1988. 439 p.
24. *Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R.* // J. de Physique. Colloque C4, supplément au n 4. 1979. V. 40. C4–184.  
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1979458>
25. *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)
26. *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>
27. *Макаров Л.Л., Каразия Р.И., Батраков Ю.Ф. и др.* // Радиохимия. 1978. Т. 1. С. 116.