

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ ИОНОВ An В AnO_2 ($An = Th - Lr$)© 2024 г. Ю.А. Тетерин^{a, b}, А.Е. Путков^b, М.В. Рыжков^c, А.Ю. Тетерин^{b, *}, К.Е. Иванов^b,
С.Н. Калмыков^a, В.Г. Петров^a^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия^bНИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия^cИнститут 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_2 ($An = Th - Lr$) и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров их валентных электронов. Эта структура находится в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными спектрами. Эффективные заряды Q_{An} ионов An в AnO_2 определены как разность между числом электронов в нейтральном атоме An и количеством электронов в ионе актиноида в кластере AnO_8 . Получена зависимость эффективных зарядов Q_{An} в AnO_2 от атомного номера Z . Найденные величины $0.42\text{ e} < Q_{An} < 1.04\text{ e}$ существенно отличаются от величины $Q_{An(IV)} = 4\text{ e}$, найденной в ионном приближении. Предполагается, что это связано со значительными эффектами ковалентности в AnO_2 , связанными с перекрыванием не только $An\ 6d$, но и $An\ 6p$ и $An\ 5f$ АО с орбиталями кислорода. Отмечается качественное согласие между полученными величинами Q_{An} и значениями химических сдвигов (несколько эВ) линий остоновых $4f$ -электронов актиноидов в спектрах РФЭС диоксидов по отношению к металлам.

Ключевые слова: диоксиды актиноидов, эффективные заряды ионов актиноидов, рентгеновская фотоэлектронная 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_{An}) характеризует степень окисления атома An в AnO_2 . Окисление атома An приводит, в частности, к химическому сдвигу линий спектров РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) остоновых электронов [5–7]. Такой сдвиг растет с увеличением Q_{An} [8, 9].

В случае соединений актиноидов трудно получить корректную информацию об энергиях связи остоновых 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 остоновых электронов, но коррелируют со степенью окисления ионов актиноидов [6, 7].

Ранее при расчете электронного строения AnO_2 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 Маликелу [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 AnO_2 от атомного номера Z и особенности характера химической связи в ряду диоксидов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$).

МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования электронного строения AnO_2 были проведены расчеты конечного фрагмента кристаллической решетки: “минимального” атомного кластера – 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 $R_{\text{An-O}}$ (нм). Длины связи для конца ряда AnO_2 были определены методом экстраполяции известных экспериментальных величин для начала и середины ряда актиноидов. В расчетах кластера AnO_8 была использована схема перенормировки заселенностей 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 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 AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$)

В результате расчета методом РДВ в приближении МО ЛКАО электронного строения 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 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 AnO_2 .

В результате расчета электронного строения диоксидов AnO_2 были получены величины заполнения МО валентных электронов. Это позволило определить валентные электронные конфигурации ионов An в AnO_2 (таблица 1).

3.2. Эффективные заряды ионов An в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$). Эффективные заряды Q_{An} были оценены в приближении (по Малликену) как разности заселенностей 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_{An} .

Было найдено, что для всех ионов An в AnO_2 ($\text{Th} - \text{Lr}$) эффективный заряд существенно меньше $4+$, принимаемом 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 AnO_2 ($\text{Th} - \text{Np}, \text{Cm}$), а наиболее ковалентный – в AnO_2 ($\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cf} - \text{No}$).

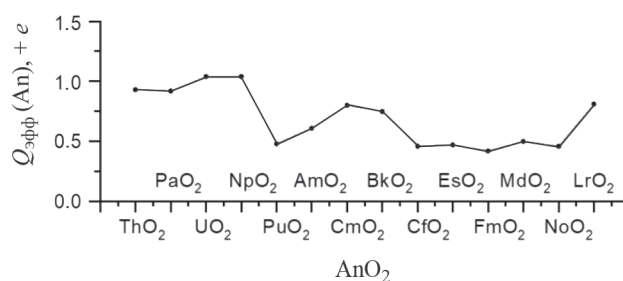
Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов и других соединений актиноидов [24, 25]. Уменьшение величины эффективного заряда актиноида в AnO_2 также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов в диоксидах актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС в несколько эВ. Так, для Np $4f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического Np к 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
${}_{91}PaO_2$	$Pa6s^26p^65f^26d^17s^2$	$Pa6s^26p^65f^{1.81}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.39}$	0.92	−0.46
${}_{92}UO_2$	$U6s^26p^65f^36d^17s^2$	$U6s^26p^65f^{2.84}6d^{1.46}7s^{0.24}7p^{0.42}$	1.04	−0.52
${}_{93}NpO_2$	$Np6s^26p^65f^46d^17s^2$	$Np6s^26p^65f^{3.84}6d^{1.36}7s^{0.24}7p^{0.52}$	1.04	−0.52
${}_{94}PuO_2$	$Pu6s^26p^65f^67s^2$	$Pu6s^26p^65f^{5.26}6d^{1.54}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.62	−0.31
${}_{95}AmO_2$	$Am6s^26p^65f^77s^2$	$Am6s^26p^65f^{5.98}6d^{1.50}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.61	−0.31
${}_{96}CmO_2$	$Cm6s^26p^65f^76d^17s^2$	$Cm6s^26p^65f^{6.84}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$	0.80	−0.40
${}_{97}BkO_2$	$Bk6s^26p^65f^97s^2$	$Bk6s^26p^65f^{7.91}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$	0.75	−0.38
${}_{98}CfO_2$	$Cf6s^26p^65f^{10}7s^2$	$Cf6s^26p^65f^{9.38}6d^{1.40}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.46	−0.23
${}_{99}EsO_2$	$Es6s^26p^65f^{11}7s^2$	$Es6s^26p^65f^{10.39}6d^{1.38}7s^{0.22}7p^{0.54}$	0.47	−0.24
${}_{100}FmO_2$	$Fm6s^26p^65f^{12}7s^2$	$Fm6s^26p^65f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.42	−0.21
${}_{101}MdO_2$	$Md6s^26p^65f^{13}7s^2$	$Md6s^26p^65f^{12.44}6d^{1.30}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.50	−0.25
${}_{102}NoO_2$	$No6s^26p^65f^{14}7s^2$	$No6s^26p^65f^{13.44}6d^{1.28}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.46	−0.23
${}_{103}LrO_2$	$Lr6s^26p^65f^{14}6d^17s^2$	$Lr6s^26p^65f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}$	0.81	−0.41

квазиостовном уровне в SeO_2 приводит к сдвигу линий, например, $Se\ 3d$ -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 основных $An\ 4f$ -электронов. Показано, что в химическую связь AnO_2 существенный вклад вносит

ковалентная составляющая. Значительные эффекты ковалентности в AnO_2 связаны с перекрыванием не только $\text{An } 6d$ АО, но и $\text{An } 6p$ и $\text{An } 5f$ АО 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. Pereira 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 актиноидов. 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/RC2004v073n06ABEH000821>
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.