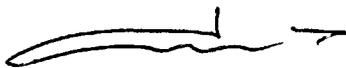


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

УДК 546.791+541.51

КРИВИЦКИЙ АНДРЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

**ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА УРАНА
В ОКСИДАХ UO_{2+x}**

Специальность 02.00.14 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Богданов Роман Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. наук, профессор Семенов Валентин Георгиевич

доктор химических наук, профессор Суглобов Дмитрий Николаевич

Ведущая организация:

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Защита состоится 16 июня 2005 года в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41, Большая Химическая Аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9).

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные печатью организации, просим направлять в адрес Диссертационного совета.

Автореферат разослан "27" апреля 2005 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее десятилетие в связи с возникающими радиоэкологическими проблемами атомной энергетики в России и за рубежом интенсивно изучается физико-химическое поведение ядерного горючего во время облучения, захвата нейтронов и после отработки в реакторе. Большое число работ посвящено диоксиду урана. Наличие вакансий в флюоритоподобной структуре, а также высокая ионная проводимость создают прекрасные условия для размещения в его кристаллической решетке продуктов деления топлива. Одним из важнейших параметров, определяющих миграционные способности таких примесей (т.е. их радиоэкологическую доступность), является *химическое (валентное, зарядовое, магнитное) состояние* атома урана. Так при переходе от $UO_{2,00}$ к $UO_{2,10}$ коэффициент само диффузии ионов урана изменяется на 5 порядков [1]. Однако, несмотря на большое число опубликованных химических, кристаллохимических и термодинамических данных, наши знания о сложной системе продуктов распада топлива на основе диоксида урана по прежнему остаются не полными.

Семь из двадцати четырех направлений научно-исследовательской программы Евроатома на 2003–2005 годы ACTINET-6 [2] посвящены инструментальному и теоретическому изучению электронного и магнитного состояния атомов легких актинидов, находящихся в конденсированной фазе. В то же время возможности широко используемых инструментальных методов (XPES, EELS, AES, XANES, EXAFS, TEM, SEM) ограничены изучением лишь поверхности твердого тела и тонких пленок, что не достаточно для корректного описания свойств твердой фазы в целом, определяющих кинетику и механизмы миграции примесей, но без сомнения, очень важно для моделирования физико-химических процессов на границе раздела фаз. Методы квантовой химии, успешно применяемые для изучения электронной структуры соединений с атомами более легких элементов, в случае актинидов требуют существенного развития [3]: рассмотрение новых или модифицированных функционалов плотности (DF); включение диффузных ***An5f-орбиталей*** в валентное пространство; развитие двухкомпонентных методов, учитывающих эффект спин-орбитального взаимодействия валентных электронов.

На сегодняшний день сформулирован ряд вопросов, которые предстоит решить как теоретикам, так и химикам-экспериментаторам, для корректного описания процесса химического связывания актинидов, в частности атома урана. Наиболее важные из них следующие:

- 1) возможность и форма участия ***An5f-электронов*** в связывании [4];
- 2) необходимость учета релятивистского эффекта спин-орбитального расщепления (СОР) валентных ***5f- и 6d-орбиталей*** атома актинида [4];

3) возможность энергетической стабилизации конкретного химического состояния тяжелого атома за счет тонких эффектов перераспределения электронной плотности на валентных $5f$ - и $6d$ -орбиталях [5];

4) способность расщепленных вследствие эффекта СОР (+)- и (-)-валентных подуровней атома актинида к независимому участию в формировании химической связи [6].

Хотя развиваемые в настоящее время на основании исследований рентгеноэлектронной спектроскопии представления о внутренних валентных молекулярных орбиталях [7, 8] отвечают на первый вопрос, представляется целесообразной подтверждение и дальнейшее развитие данной гипотезы другими независимыми методами. Поставленные вопросы могут быть решены методом химических сдвигов (ХС) эмиссионных рентгеновских линий.

Целью работы является рентгеноспектральное изучение процесса химического связывания (реализации валентных возможностей) атома урана в поливалентном ряду оксидов урана UO_{2+x} ($x=0\div 1$).

В связи с этим поставлены следующие задачи:

а) поиск и исследование параметров, производных от ХС эмиссионных рентгеновских линий, позволяющих качественно и количественно описать процесс химического связывания в оксидах урана и выявить роль релятивистских эффектов в этом процессе;

б) преодоление методологических проблем, связанных с необходимостью учета релятивистского эффекта спин-орбитального взаимодействия валентных электронов, при расчете парциальных эффективных зарядов на атомах тяжелых элементов на основании экспериментальных величин ХС.

Объекты исследования: оксиды урана: UO_2 , U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8 , UO_3 ; твердые растворы диоксида урана-тория: $yUO_2 \cdot (1-y)ThO_2$ ($y=0\div 1$); фторид урана (IV) UF_4 и ряд уранильных соединений (см. табл. 2). Фазовый состав всех объектов исследования, а также прикислородные индексы x для оксидов UO_{2+x} установлены рентгенографически.

Научная новизна сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

- Предложена методика расчета эффективных парциальных зарядов валентных электронов тяжелого атома в соединении по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии, учитывающая релятивистский эффект СОР валентных орбиталей.

- Сделано заключение о том, что релятивистская составляющая ХС связана с процессом внутриатомного перераспределения электронов на расщепленных валентных орбиталях и несет в себе информацию о изменении валентного состояния тяжелого атома в соединениях.

- Впервые на основании данных рентгеновской спектроскопии рассчитаны величины парциальных эффективных зарядов $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме

урана для оксидов урана. Найдено, что $U5f$ -электроны вовлекаются в химическое связывание симбатно со степенью окисления урана в оксидах UO_{2+x} зависимость от x степени участия в связывании $U6d$ -электронов носит более сложный характер.

- Экспериментально обнаружен эффект влияния химического состояния тяжелого атома на энергию СОР его внутренних орбиталей. Показано, что наблюдаемые "химические" вариации энергии СОР основных орбиталей атома урана связаны с перераспределением электронной и спиновой плотности между $5f_{7/2}$ - и $5f_{5/2}$ -уровнями тонкой структуры атома урана без изменения его зарядового состояния. Предложена схема формирования парамагнитного момента на атоме урана в диоксиде урана.

- Показано, что химическое связывание атома урана (возможно и других актинидов) включает в себя два процесса 1) распределение валентной электронной плотности между участниками химической связи (нерелятивистское удаление электронов с расщепленных валентных орбиталей пропорционально их статистическим весам); 2) релятивистское перераспределение электронов между расщепленными $5f$ - и $5f$ -компонентами тонкой структуры атома урана.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

а) разработан метод расчета эффективных парциальных зарядов валентных электронов тяжелого атома по данным ХС жестких эмиссионных рентгеновских линий, учитывающий релятивистский эффект СОР валентных орбиталей;

б) предложена методика определения эффективного магнитного момента на атоме урана в сложных синтетических и природных объектах по величине уширения $UL\gamma_6$ -линии.

Апробация работы и публикации. Результаты исследования были представлены на П Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Н.Новгород, ННГУ, 2002); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003" (Москва, МГУ, 2003); IV Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2003" (Озерск, ПО "Маяк", 2003); IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 (Москва, ИК РАН, 2003); Material Research Society Fall Meeting 2003 (Boston, USA, 2003); 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (Aachen, Germany, 2004); III научной (юбилейной) сессии УНЦХ (С.-Петербург, СПбГУ, 2004); II Всероссийском молодежном конкурсе научных работ по радиохимии Межведомственного научного совета по радиохимии при Президиуме РАН и Минатоме РФ.

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 3 статьи в научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава I), экспериментальной части (глава II), теоретической части (глава III), обсуждения полученных результатов (главы IV - VI), основных итогов работы, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 97 страницах машинописного текста и включает 6 таблиц и 15 рисунков. Библиография содержит 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы. Показана научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературы. Показана важность и сложность проблемы идентификации химического состояния атома урана. В качестве одного из путей решения этой проблемы предложено использовать метод ХС жестких эмиссионных рентгеновских линий.

Во второй главе описана методика съемки эмиссионных рентгеновских линий и получения величин химических сдвигов.

ХС эмиссионных рентгеновских линий L-серии урана измерялись на двухметровом кристалл-дифракционном спектрометре конструкции Сумбаева с фокусировкой по Кошуа. В качестве монохроматора применяли кристалл кварца толщиной 0.3 мм, изогнутый по цилиндру с радиусом 2000 мм. Юстировку на определенную линию производили с помощью теодолита путем отсчета необходимого угла, согласно уравнению Вульфа-Брентов. Флуоресцентное (вторичное) рентгеновское излучение образцов возбуждали совокупностью тормозного и характеристического (первичных) излучений, испускаемых вольфрамовым анодом рентгеновской трубки (46 кВ, 46 мА) и регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора на основе кристалла NaI(Tl). Образцы готовили в виде таблеток диаметром 15 мм из исследуемого образца и наполнителя - порошка полистирола.

Сканирование линий осуществляли дискретно (18-32 точки на линию) с разным шагом для каждой линии. Измерение интенсивности линии в каждой точке производили последовательно для всех образцов поочередным введением их в первичный пучок. Для компенсации оптических абберационных эффектов и влияния внешних факторов эксперимент многократно повторяли, а полученные химические сдвиги усредняли. Математическая обработка спектров (определение положения максимума линии и ее ширины) включала аппроксимацию экспериментальных данных сверткой комбинации лоренцианы, описывающей истинный профиль рентгеновской линии и

гауссианы, описывающей уширение линии за счет мозаичности кристалла. Абсолютная ошибка в определении сдвига линии - 1 мэВ, относительная точность в определении сдвига линии $\sigma E / E = 10^{-8}$ (где σE – среднеквадратичная ошибка в определении энергии линии E). Разрешение спектрометра, рассчитанное на $K\alpha_1$ -линии олова как отношение ширины линии на полувысоте Γ к ее энергии. $\Gamma/E = 10^{-5}$.

Третья глава посвящена решению методологических проблем, связанных с расчетом парциальных эффективных зарядов на атомах тяжелых элементов на основании экспериментальных величин ХС эмиссионных рентгеновских линий.

Показано несовершенство общепринятой модели расчета, в которой возмущение атомной системы химической связью, отражающееся в экспериментальной величине ХС i -ой линии ($\delta^{(i)}$), определяется только процессом *распределения* валентной электронной плотности (Q_{ni}) между атомами, образующими молекулярную систему или твердое тело:

$$\delta^{(i)} = f^{(i)}(Q_{ni}).$$

Сделано предположение, что при проявлении валентных возможностей тяжелого атома осуществляются также и более тонкие релятивистские внутриаомные процессы *перераспределения* электронной плотности между расщепленными валентными уровнями атома. В этом случае в экспериментально получаемую величину ХС i -ой линии вносит вклад не только учитываемая в существующей модели зарядовая составляющая ($\delta^{(i)}_Q$), но и эффекты, связанные с изменениями в тонкой структуре валентных уровней атома при изменении его химического состояния, например: $5f_+ \leftrightarrow 5f_-$ и $6d_+ \leftrightarrow 6d_-$. Благодаря этому возможна существенная энергетическая стабилизация атомной системы и, вероятно, вклад энергетики таких процессов в экспериментальные значения ХС для тяжелых атомов может быть весьма существенен. В таком случае экспериментально измеренный ХС представляется суммой зарядовой и релятивистской частей:

$$\delta^{(i)} = \delta^{(i)}_Q + \delta^{(i)}_{Rel}$$

Первое слагаемое этой суммы описывает уход доли электронной плотности на связывание с расщепленными компонентами валентных орбиталей строго пропорционально их статистическим весам $(2j+1)$ и имеет физический смысл химического сдвига центра тяжести мультиплет (или дублета), в который входит i -ая рентгеновской линии. Разность ХС отдельной линии и центра тяжести мультиплет, в который входит эта линия, будет определять искомую величину δ_{Rel} . Например, релятивистская составляющая ХС $L\alpha_1$ -линии (рентгеновский переход $3d \rightarrow 2p_+$):

$$\delta_{Rel}(L\alpha_1) = \delta(L\alpha_1) - \delta_Q(L\alpha_1) = \delta(L\alpha_1) - \delta(2p-3d)$$

Для большинства соединений с атомами легких элементов сдвиги линий, входящих в один мультиплет приблизительно равны и, поэтому, $\delta_{Rel}^{(i)} \ll \delta^{(i)}_Q$.

Показано, что полная информация о состоянии атома в соединении может быть получена из массива сигналов - химических сдвигов набора рентгеновских линий, представляющего собой *образ (паттерн)* химического состояния исследуемого атома в многомерном пространстве ХС.

С целью изучения изменений, происходящих в валентной оболочке атома под действием химической связи, проведено сопоставление релятивистских и нерелятивистских образов состояния атома урана в двух парах соединений: UF_4

UO_2 и $UO_3 - UO_2$. В первом случае изменяется только заряд на атоме, а во втором - происходит изменение как валентного, так и зарядового состояний урана. Обнаружено резкое качественное и количественное отличие в поведении $\delta^{(i)}$ для пар $UF_4 - UO_2$ и $UO_3 - UO_2$ (рис. 1): релятивистский образ процесса изменения валентного состояния атома урана принципиально отличается от такового для процесса изменения заряда атома, хотя оба эти процесса затрагивают только валентные орбитали атома. В нерелятивистском случае (рис. 2) происходит нивелирование процессов в расщепленных компонентах валентных орбиталей атома урана и качественные различия в образах $UF_4 - UO_2$ и $UO_3 - UO_2$ исчезают. ХС в этом случае отражают только изменение заряда на атоме урана и, как показали ХФД-расчеты, нерелятивистские образы качественно идентичны с образами процессов удаления одного электрона с $5f$ - (C'_{5f}) или $6d$ - (C'_{6d}) орбитали атома урана.

На основании сопоставления релятивистских и нерелятивистских образов состояния атома урана в двух парах соединений: $UF_4 - UO_2$ и $UO_3 - UO_2$ (рис. 1 и рис 2) сделан вывод о том, что именно релятивистская составляющая ХС жестких эмиссионных рентгеновских линий несет в себе информацию о изменении *валентного состояния атома* в соединении. Нерелятивистская - по определению - связана с изменением только заряда на атоме.

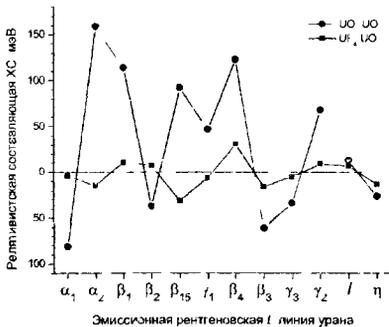


Рис. 1. Релятивистские образы переходов с изменением валентного состояния атома ($UO_2 \rightarrow UO_3$) и с изменением только заряда на ($UO_2 \rightarrow UF_4$) атоме

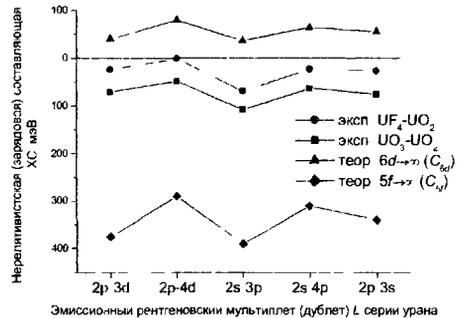


Рис- 2- Зарядовые (не релятивистские) образы переходов с изменением валентного состояния атома ($UO_2 \rightarrow UO_3$) и с изменением только заряда на атоме ($UO_2 \rightarrow UF_4$)

Далее изложены результаты рентгеноспектрального изучения зарядового состояния атома урана в оксидах. На основании ХС двенадцати наиболее интенсивных эмиссионных рентгеновских линий L-серии урана по методу, предложенному автором и описанному в третьей главе диссертации, впервые полученные величины парциальных эффективных зарядов $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме урана (Q_{5f} и Q_{6d}) для оксидов урана UO_{2+x} (табл. 1).

Видно, что $5f$ -электроны вовлекаются в связывание симбатно со степенью окисления урана. В тоже время парциальные заряды $6d$ -орбиталей урана не изменяются ($Q_{6d} \approx 0$) вплоть до U_3O_8 , что может быть связано с формированием устойчивой уранильной группировки $[UO_2]^{2+}$ при переходе $U_3O_8 \rightarrow UO_3$. Очевидно, что сумма парциальных зарядов (ΣQ) отражает вклад в химическую связь кулоновского процесса *межатомного распределения* электронов между ее участниками.

Таблица 1. Изменение валентности атома урана в оксидах UO_{2+x} .

Q_{5f} и Q_{6d} - парциальные эффективные заряды $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме урана; ΣQ - суммарный эффективный заряд на атоме урана; Q_{5f} - число электронов, перераспределенных между $5f$ - и $5f$ -уровнями атома урана; ΔW^{exp} - экспериментальная величина изменения валентности атома урана в единицах заряда электрона; ΔW^{real} - действительная величина изменения валентности атома урана.

Величина	Q_{5f}	Q_{6d}	$\Sigma Q =$ $Q_{5f} + Q_{6d}$	Q_{5f}	$\Delta W^{exp} =$ $\Sigma Q \cdot Q_{5f}$	ΔW^{real}
Ошибка	± 0.03	± 0.12	± 0.12	± 0.15	± 0.2	-
UO_2	0	0	0	0	0	0
U_4O_9	+0.10	+0.00	+0.10	+0.26	+0.4	+0.5
U_2O_5	+0.18	+0.02	+0.20	+0.70	+0.9	+1.0
U_3O_8	+0.21	+0.01	+0.22	+0.90	+1.1	+1.33
UO_3	+0.25	+0.28	+0.53	+1.10	+1.6	+2.0

В четвертой главе впервые исследовано **влияние химического состояния атома урана в соединениях на энергию спин-орбитального расщепления (СОР) его основных уровней.**

Для выяснения эффектов в валентной области атома урана, приводящих к формированию релятивистской составляющей ХС, предложен экспериментальный параметр, позволяющий судить о участии расщепленных компонентов валентных орбиталей урана в химическом связывании - *изменение энергии СОР ($\Delta \delta n l_2$) внутренних nl -уровней атома при изменении его химического состояния.*

Параметр $\Delta\delta nl_{\pm}$ как функция валентного состояния атома

На основании измеренных величин ХС (относительно UO_2) спин-дублетных линий с одним общим уровнем впервые рассчитаны значения изменения энергии СОР внутренних $2p$ -, $3p$ -, $3d$ -, $4p$ -, $4d$ -орбиталей атома урана в ряду оксидов состава UO_{2+x} ($x=0\div 1$) (рис. 3). Очевидно, что с изменением индекса при кислороде x происходит изменение целого набора характеристик атома урана: парциального заряда на атоме урана, магнитного и валентного состояния $U(IV)$ в UO_2 до $U(VI)$ в UO_3 .

При увеличении степени окисления урана найдено линейное уменьшение энергии СОР всех внутренних орбиталей урана; наибольший отклик (максимальные изменения энергии СОР) наблюдается для $3d$ -орбитали урана: энергия СОР $3d$ -орбитали урана в триоксиде урана почти на 250 мэВ меньше, чем в диоксиде урана. $3d$ -орбиталь урана предложено использовать для изучения влияния химического состояния атома на эффект СОР.

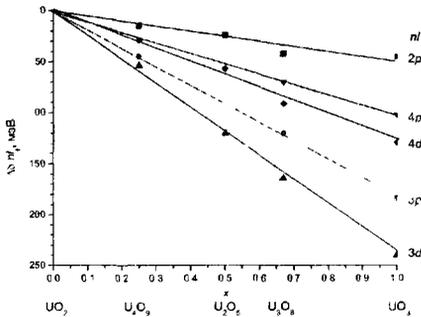


Рис. 3. Зависимость изменения энергии спин-орбитального расщепления nl -орбиталей атома урана ($\Delta\delta nl_{\pm}$) в оксидах состава UO_{2-x} (относительно $UO_{2.007}$) от x .

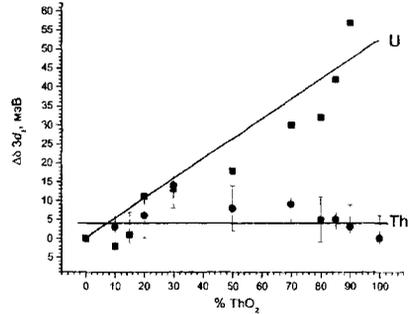


Рис. 4. Зависимость изменения энергии спин-орбитального расщепления ($\Delta\delta 3d_{\pm}$) $3d$ -орбитали атома у (δ относительно UO_2) и атома тория (относительно ThO_2) от состава твердого раствора $yUO_2 \cdot (1-y)ThO_2$.

Параметр $\Delta\delta 3d_{\pm}$ как функция состава твердого раствора диоксида урана-тория

Для твердых растворов диоксида урана-тория $yUO_2 \cdot (1-y)ThO_2$ ($y=0\div 1$) измерены рентгеновские спектры и получены ХС $L\alpha_1$ - и α_2 -линий урана и тория относительно UO_2 и ThO_2 соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость изменения энергии СОР $U3d$ - и $Th3d$ -орбиталей от состава (y) твердого раствора: с увеличением содержания диоксида тория в твердом растворе наблюдается линейное увеличение расстояния между расщепленными компонентами $3d$ -орбитали урана. Сделано предположение, что этот эффект связан с нарушением обменного взаимодействия $U \leftrightarrow O \leftrightarrow U$ при разбавлении UO_2 в диамагнитной матрице ThO_2 . В атомной системе тория таких изменений не обнаружено, что подтверждает высказанное предположение о влиянии парамагнитных свойств диоксида урана на энергию СОР внутренних АО урана.

Параметр $\Delta\delta 3d_z$ в уранильных соединениях

В табл. 2 приведены ХС относительно UO_2 $L\alpha_1$ - и α_2 -линий урана и рассчитанные на их основе величины $\Delta\delta 3d_z$ для диамагнитных уранильных соединений. Найдено, что хотя ХС для соединений с уранильной группировкой варьируют в широком диапазоне значений, их разности (величины $\Delta\delta 3d_z$) попадают в узкий интервал значений $(240-270) \pm 6$ мэВ. Сделано предположение, что постоянство значений величины $\Delta\delta 3d_z$ связано со структурным фактором (а именно, с наличием уранильной группировки $[O-U-O]^{2+}$) и может служить отличительным признаком уранильных соединений.

Таблица 2. Химические сдвиги (в м эВ) $L\alpha_1$ - и $L\alpha_2$ -линии урана и величины изменения энергии спин-орбитального расщепления $3d$ -орбитали урана в уранильных соединениях

Соединение	$\delta U L\alpha_1$	$\delta U L\alpha_2$	$\Delta\delta U 3d_z$
Ошибка	-3	+5	-6
UO_2	0	0	0
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-153	+116	-269
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	-139	+101	-240
UO_2SO_4	-139	+125	-264
$UO_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$	-151	+108	-259
UO_2SeO_4	-131	+131	-262
$UO_2SeO_4 \cdot 2.5H_2O$	-134	+119	-253
UO_3	-152	+88	-240

Корреляция величины $\Delta\delta 3d_z$ с эффективным магнитным моментом на атоме урана

С точки зрения изучения роли магнитного состояния урана в эффектах химической связывания представляет интерес исследование связи величины изменения энергии СОР $U3d$ -орбитали ($\Delta\delta 3d_z$) и значений эффективного магнитного момента на атоме урана ($\mu_{\text{эффект}}$).

На рис. 5 приведена корреляция параметра $\Delta\delta 3d_{\pm}$ с экспериментальными значениями $\mu_{\text{эффект}}$. В координатах $\mu_{\text{эффект}}$ и $\Delta\delta 3d_{\pm}$ сиды у UO_x ($x=0\text{--}1$) и твердые растворы $y\text{UO}_2(1-y)\text{ThO}_2$ ($y=0\text{--}1$) расположены на прямых, соответствующих разным линейным функциям, что свидетельствует о существенном различии механизмов формирования магнитных свойств в этих двух системах: известно, что в твердых растворах $\text{UO}_2\cdot\text{ThO}_2$ наблюдается слабый эффект антиферромагнитного упорядочения магнитных ионов. Уранильные соединения локализованы на оси абсцисс ($\mu_{\text{эффект}} = 0$), в узком, как это было указано выше, интервале значений $\Delta\delta 3d_{\pm}$. Полученная корреляция была применена для оценки магнитного состояния урана в природных оксидах урана - настуранах.

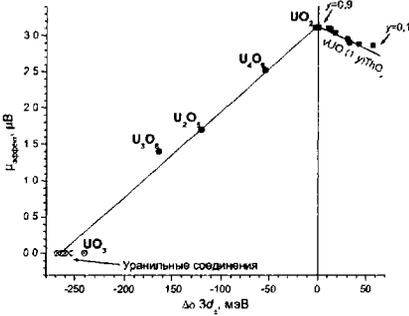


Рис. 5. Корреляция экспериментальных значений эффективного магнитного момента на атоме урана ($\mu_{\text{эффект}}$) [9] с величиной изменения энергии спин-орбитального расщепления ($\Delta\delta 3d_{\pm}$) $3d$ -орбитали атома урана (относительно UO_2).

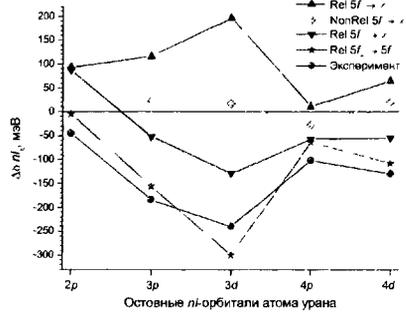


Рис. 6. Экспериментальные и теоретические величины изменения энергии спин-орбитального расщепления nl -орбиталей атома урана ($\Delta\delta nl_{\pm}$).

Моделирование процесса химического связывания $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_3$

Для выявления тех эффектов в валентной области атома урана, которые вызывают описанный выше *химический* отклик остовных АО выполнен ХФД-расчет теоретических величин ХС в атоме урана ($\text{U} [\text{Rn}] 5f^{1.5} 5f_i^{1.5} 6d^{0.5} 6d_i^{0.5} 7s^2$), процесс химического связывания моделировался четырьмя способами:

- 1) нерелятивистское удаление одного $\text{U } 5f$ -электрона ($\text{NonRel } 5f \rightarrow \infty$);
- 2) релятивистское удаление одного $\text{U } 5f_{5/2}$ -электрона ($\text{Rel } 5f_{5/2} \rightarrow \infty$);
- 3) релятивистское удаление одного $\text{U } 5f_{7/2}$ -электрона ($\text{Rel } 5f_{7/2} \rightarrow \infty$);

4) релятивистский переход одного электрона с $U\ 5f_{7/2}$ - на $U\ 5f_{5/2}$ -орбиталь (Rel $5f_+ \rightarrow 5f_-$).

Установлено, что величина $\Delta\delta n_{\pm}$ почти не зависит от числа электронов на $U\ 6d$ - и $7s$ -уровнях и вся энергетика эффекта COP определяется $5f$ -уровнями атома урана. На рис. 6 с теоретическими значениями величины $\Delta\delta n_{\pm}$ сопоставлены экспериментальные значения энергии COP внутренних nl -орбиталей урана для UO_3 относительно UO_2 . Максимальные значения $\Delta\delta n_{\pm}$ для всех случаев наблюдаются на $3d$ -орбиталях, однако только модель релятивистского перехода электрона с $5f_+$ - на $5f_-$ -орбиталь урана (Rel $5f_+ \rightarrow 5f_-$) согласуется с экспериментом.

Формирование магнитного момента на атоме урана в UO_2

Показано, что изменение энергии COP внутренних АО обусловлено перераспределением электронов между $5f_+$ - и $5f_-$ -уровнями тонкой структуры атома урана без изменения его зарядового состояния:

$$\Delta\delta n_{\pm} = Q5f_{\pm} \cdot C^{nl}5f_{\pm}, \quad (*)$$

где $Q5f_{\pm}$ - число электронов, перераспределенных между $5f_+$ - и $5f_-$ -уровнями атома урана; $C^{nl}5f_{\pm}$ - изменение энергии COP nl -уровня при переходе одного электрона $5f_+ \rightarrow 5f_-$.

Так как число неспаренных электронов связано с числом электронов, претерпевших перераспределение: $N=2Q5f_{\pm}$, выражение для спиновой составляющей эффективного магнитного момента может быть записано следующим образом:

$$\mu^s_{\text{эффект}} = [N(N+2)]^{1/2} = 2[Q5f_{\pm}(Q5f_{\pm}+1)]^{1/2}.$$

На основании уравнения (*) по экспериментально полученным значениям $\Delta\delta n_{\pm}$ и теоретически рассчитанным коэффициентам $C^{nl}5f_{\pm}$ найдены значения $Q5f_{\pm}$ для оксидов урана $UO_{2+\tau}$ (относительно диоксида урана) - величины, количественно характеризующие эффект COP валентных орбиталей атома урана (табл. 1).

Сделано предположение, что выявленный внутриатомный релятивистский переход $5f_+ \leftrightarrow 5f_-$ является мягкой энергетической настройкой на конкретное химическое состояние тяжелого атома. По-видимому именно вследствие этого перехода формируются уникальные химические свойства урана в системе "уран-кислород" [11]: поливалентность оксидного ряда, многочисленные структурные модификации, структурно-химический компромисс, заключающийся в сохранении флюоритоподобной структуры оксида с увеличением содержания кислорода ($UO_{2.00} \rightarrow UO_{2.25}$).

Роль кристаллического поля в общей схеме взаимодействий валентных электронов в оксидах урана еще предстоит изучить. Однако, из сопоставления

теоретических (ХФД) и экспериментальных зависимостей параметра $\Delta\delta 3d_{\pm}$ и ХС центра тяжести мультиплетов $2p-3d$ и $2p-4d$ от x сделано предположение о возможности пренебрежения этим типом взаимодействия при описании связывания в оксида UO_{2+x} . Важно отметить, что проявление *квазирелятивистского* эффекта влияния химического состояния атома $3d$ -элемента на энергию СОР его внутренних уровней, который обнаружен ранее, например, для меди и никеля, может быть связано, по нашему мнению, только с действием кристаллического поля на расщепленные валентные $3d_{\pm}$ -орбитали.

Таким образом, показано, что химическое связывание в оксидах урана включает два процесса:

- 1) межатомное распределение плотности валентных электронов между участвующими в химической связи атомами (нерелятивистский процесс);
- 2) внутриатомное релятивистское перераспределение электронной плотности между $5f_{+}$ - и $5f_{-}$ -орбиталями урана.

Первый процесс количественно описывается парциальными эффективными зарядами Q_{5f} и Q_{6d} . Второй - не связан с изменением эффективных зарядов и количественно характеризуется числом (долей) электронов, участвующих в перераспределении $Q_{5f_{\pm}}$. Сумма ΣQ и $Q_{5f_{\pm}}$ в таком случае, отражает изменение валентности (ΔW^{exp}) атома урана в единицах заряда электрона (см. табл. 1). Некоторое различие экспериментальных значений ΔW^{exp} и действительных в е л и ΔW^{real} в табл. 1 можно объяснить пренебрежением небольшой вариации величин Q_{7s} и Q_{6dz} , а также выбором исходной электронной конфигурации атома урана в модельных ХФД-расчетах.

Химический сдвиг и уширение $UL\gamma_6$ -линии как дополнительные параметры для идентификации магнитного состояния атома урана (глава V)

С целью поиска параметра в качестве характеристики химического состояния урана в синтетических и природных соединениях были измерены ХС и уширения $UL\gamma_6$ -линии (переход $5d \rightarrow 2p$) относительно $UL\gamma_6$ для оксидов, талогенидов урана и уранильных соединений, а также для некоторых природных соединений. Для оксидного ряда UO_{2+x} найдена линейная корреляция величин ХС $\delta UL\gamma_6$ и уширения $\Delta GUL\gamma_6$ (рис. 7). Соединения четырехвалентного урана сформировали область около диоксида урана, а уранильные соединения (в том числе и природные) - вокруг триоксида урана. Уширение рентгеновской эмиссионной линии урана наблюдалось впервые. Ранее было показано [10], что в переходных $3d$ -атомах эффект уширения $K\alpha_{1,2}$ -линии (переход $2p \rightarrow 1s$) возникает вследствие взаимодействия неспаренных электронов $3d$ -орбитали с $2p$ -электронами, участвующими в рентгеновском

UO_2 и ThO_2 соответственно; ХС $L\alpha_1$, α_2 -линий урана в ряде уранильных соединений относительно UO_2 .

2. Предложена методика разделения экспериментальных значений ХС на две составляющие. Нерелятивистская часть ХС характеризует зарядовое распределение валентных электронов между тяжелым атомом и его партнерами по химической связи. Релятивистская - эффекты не связанные с удалением электронов из атома.

3. На основании данных рентгеновской спектроскопии рассчитаны величины парциальных эффективных зарядов $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме урана для оксидов урана.

4. Получены величины изменения энергии спин-орбитального расщепления ($\Delta\delta n l_{\pm}$) в н у т р ~~орбиталей~~ орбиталей атома урана. Для оксидов UO_{2+x} найдено линейное убывание значений $\Delta\delta n l_{\pm}$ с увеличением степени окисления урана. С увеличением содержания диоксида тория в твердом растворе наблюдается линейное увеличение расстояния между расщепленными компонентами $3d$ -орбитали урана. В атомной системе тория таких изменений нет. Обнаружено постоянство величины SOP $U3d$ -орбитали в диамагнитных уранильных соединениях. Найдена корреляция величины $\Delta\delta n l_{\pm}$ с экспериментальными значениями эффективного магнитного момента атома урана в оксидах UO_{2+x} .

5. Обнаружено уширение $UL\gamma_6$ -линии без изменения ее профиля для оксидов UO_{2+x} относительно UO_2 . Показана и обоснована линейная связь между уширением $UL\gamma_6$ -линии и экспериментальным значением эффективного магнитного момента на атоме урана.

6. На основании полученных величин парциальных эффективных зарядов $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме урана (Q_{5f} и Q_{6d}) и чисел электронов, перераспределенных между $5f_1$ - и $5f$ -уровнями атома урана (Q_{5f_1}), получено количественное описание процесса химического связывания в оксидах UO_{2+x} .

ВЫВОДЫ

1. Из сопоставления релятивистских и нерелятивистских образов состояния атома урана в двух парах соединений: $UF_4 - UO_2$ и $UO_3 - UO_2$ (рис. 1 и 2) сделано заключение о том, что релятивистская составляющая ХС жестких эмиссионных рентгеновских линий несет информацию об изменении валентного состояния атома в соединении.

2. На основании рассчитанных по рентгеноспектральным данным величин парциальных эффективных зарядов $5f$ - и $6d$ -электронов на атоме урана для оксидов урана (табл. 1) найдено, что $U5f$ -электроны вовлекаются в химическое

связывание симбатно со степенью окисления урана в оксидах UO_{2+x} , зависимость от x степени участия в связывании $U6d$ -электронов носит более сложный характер.

3. Впервые обнаружен эффект влияния химического состояния атома урана на энергию СОР его внутренних уровней. Из сопоставления экспериментальных значений $\Delta\delta n_{\pm}$ с данными ХФД-атомных расчетов сделан вывод о том, что наблюдаемые "химические" вариации энергии СОР остовных nd -орбиталей связаны с перераспределением электронной и спиновой плотности между $5f_{7/2}$ - и $5f_{5/2}$ -уровнями тонкой структуры атома урана без изменения его зарядового состояния.

4. Предложена схема формирования парамагнитного момента на атоме урана в UO_2 .

5. Предложена методика определения эффективного магнитного момента на атоме урана в сложных синтетических и природных объектах по величине ушврения $UL\gamma_6$ -линии.

6 Показано, что химическое связывание в оксидах урана включает два процесса: а) нерелятивистское распределение плотности валентных электронов между участвующими в химической связи атомами, б) внутриатомное релятивистское перераспределение электронной плотности между $5f_{7/2}$ - и $5f_{5/2}$ -орбиталями урана.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] HJ Matzke On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} *J Nucl Mater* 30(1969)26
- [2] Network for Actinide Sciences ACTINET-6 EURATOM Network of Excellence Luxembourg, 2003
- [3] M Pepper, В E Bursten The electron structure of actinide-containing molecules a challenge to applied quantum chemistry *Chem Rev* 91(1991)719
- [4] WHE Schwarz, E M van Wezenbeek, E J Baerends, J C Smjders The origin of relativistic effects of atomic orbitals *J Phys B At Mo/ Opt Phys* 22(1989) 1515
- [5] J Hozzowska, J-C1 Dousse, Ch Rheme Linewidths of photoinduced $L x$ rays of uranium *Phys Rev A50*(1994) 123
- [6] Батраков Ю Ф , Макаров Л Л Роль $5f$ -электронов в химическом связывании легких актиноидов по данным и\ рентгеновских эмиссионных спектров *Вестник СПбГУ* 4 (1995) 40
- [7] Тетерин Ю А, Гагарин С Г Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров *Успехи химии* 65 (1996) 895
- [8] Тетерин Ю А, Тетерин АЮ Структура рентгеноэлектронных спектров соединений легких актиноидов *Успехи химии* 73 (2004) 588
- [9] P W Selwod *Bull Soc Chim D*, 122(1949)
- [10] Баринский РЛ, Кошелева И В, Куликова ИМ Исследование магнитного состояния атомов переходных элементов в соединениях и сплавах по $K\alpha$ -спектрам *ЖСХ*, 30(1986) 122
- [11] Химия актиноидов В 3-х т Т 3 / Под ред Дж Каца, Г Сиборга, Л Морсса - М Мир, 1999 С 49-51,323-327

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи

- 1 Yuri F Batrakov, Andrey G Knvitsky, and Elena V Puchkova Role of Spm-Orbital Splitting of 5/Orbitals of Uranium Atom in the Formation of Its Chemical State *In MRS Symp Proc* Vol **802** (Ed L Soderholm, J Joyce, M F Nicol, D Shuh, J G Tobin) Pittsburgh, Material Research Society, 2004, DD5 4
- 2 Yuri F Batrakov, Andrey G Knvitsky, Oleg V Pospelov, and Elena V Puchkova Effect of the chemical state of uranium atom on the energy of spin-orbital splitting of its inner orbitals *Radiochimica Acta*, 92 (2004) 73-80
- 3 Yuri F Batrakov, Andrey G Knvitsky, and Elena V Puchkova Relativistic component of chemical shift of uranium X-ray emission lines *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 59(2004)345-351

Тезисы докладов

- 1 Батраков Ю Ф, Кривицкий А Г, Пучкова Е В Релятивистские эффекты в химии тяжелых актинидов *Тез докл Второй Всросс чоубежнни научной конф по фунОамьепльнши прбчемам радиохимии и атомной энергетике* - Н Новгород ННГУ, 2002, стр 26-27
- 2 Батраков Ю Ф, Кривицкий А И, ГЧКова Е В Роль спин орбитального расщепления 5/орбиталей урана в химическом связывании *Матер Межбун конф студентов и аспирантов по фундаментальным наукам Чомоносов-2003* Секция Химия т 2 - М МГУ, 2003, стр 320
- 3 Батраков Ю Ф, Кривицкий А Г, Пучкова Е В Роль спин орбитального расщепления 5/орбиталей атома урана в формировании его валентного, зарядового и магнитного состояний *Тез докл Четвертой Росс конф по радиохимии Радиохимия 2003* - Озерск ЦЗЛ ФГУП ПО "Маяк", 2003, стр 42
- 4 Виноградова И В, Воианов Р В, Вдираков Ю Ф, Кривицкий А Г, Полеховский Ю С Изучение урановой минерализации в составе месторождения ванадиевых руд *Там же* стр 261 262
- 5 Батраков Ю Ф, Кривицкий А Г, Пучкова Е В Химический сдвиг и уширение рентгеновской эмиссионной $UL\gamma_6$ -линии как дополнительные параметры для идентификации химического состояния атома урана *Та док.1 IVНац конф по применению рентгеновского синхротронного излучения нейтронов и электронов ди исаедования материалов (РСНЭ 200У-М* ИК РАН, 2003, стр 124
- 6 Yuri F Batrakov, Andrey G Knvitsky, and Elena V Puchkova Role of Spin-Orbital Splitting of 5/-Orbitals of Uranium Atom in the Formation of Its Chemical State *MRS Fall Meeting 2003 Symposium DD Actinides Basic Science Applications and Technology* Book of Abstracts Boston New York, Material Research Society, 2003, pp 738-739
- 7 Yuri F Batrakov, Andrey G Knvitsky, and Elena V Puchkova Valence state of uranium atom in UO_2+x oxides according to data of X-ray emission spectroscopy *Advances in Nuclear and Radiochemntiy* Extended Abstracts of 6th Int Conf on Nuclear and Radiochemistry (Ed by Syed M Qaim and Heinz H Coenen) September 2004, Aachen, Germany Vol 3, pp 95-97
- 8 Andrey G Knvitsky, Roman V Bogdanov, and Yuri F Batrakov Chemical shift and widening of the $UL\gamma_6$ -line as parameters for identifying the chemical state of the uranium atom *Там же* pp 92-94
- 9 Кривицкий А Г, Батраков Ю Ф, Богданов Р В, Пучкова Е В Рентгеноспектральный подход к трактовке валентности тяжелого атома на примере урана в оксидах UO_2+x *Труды III научной (юбилейная) сессии УНЦХИ П61У СПб НИИ Химии СПбГУ* 2004 Стр 87 89

Подписано в печать **26.04**, 2005 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ 3566.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр.. 26.

02.00

19 MAR 2005