

УДК 538.915:546.791

©1994

## ХИМИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНИЙ L-СЕРИИ УРАНА ПРИ УДАЛЕНИИ 5f-ЭЛЕКТРОНА («ФАКСИМИЛЕ» 5f-ЭЛЕКТРОНА)

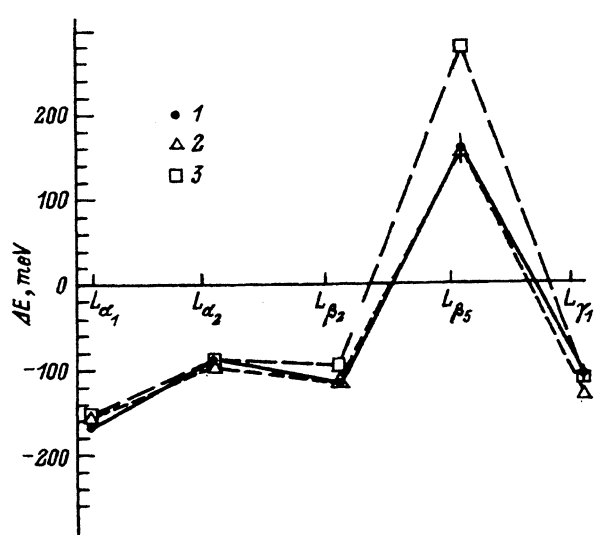
А.В.Тюнис, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, В.А.Шабуров,  
И.М.Банд, М.Б.Тржасковская

Экспериментально измерены смещения пяти рентгеновских линий L-серии урана для пары его ионных соединений  $UF_4$ - $UF_3$ . Показано хорошее согласие с теоретическими расчетами по методу Дирака-Фока в предположении, что 5f-электрон сам участвует в образовании химической связи.

Метод смещения рентгеновских линий успешно применяется для изучения электронной структуры редкоземельных элементов, электронных фазовых переходов и состояния промежуточной валентности в их соединениях (см., например, [1,2]). Связано это с тем, что смещения рентгеновских линий при удалении 4f-электрона аномально велики (в 10–15 раз больше, чем у валентных электронов) и дают характерную V-образную зависимость смещение–тип линии («факсимиле»), что позволяет с достаточной надежностью определять заселенность 4f-оболочки редкоземельных элементов.

Активидные элементы как и редкоземельные, имеют частично заполненную f-оболочку, не являясь, однако, прямыми аналогами редкоземельных элементов. Причиной этого является особый характер 5f-электрона, который в некотором смысле занимает промежуточное положение между d-электронами переходных металлов и 4f-электронами редких земель [3]. Большая радиальная протяженность волновой функции 5f-электрона (по сравнению с 4f-электроном) позволяет ему (в «легких» актинидах), по-видимому, приобретать зонный характер и самостоятельно участвовать в образовании химической связи [3]. В настоящей работе приводится сравнение экспериментальных смещений пяти рентгеновских линий L-серии урана для пары ионных соединений  $UF_4$ - $UF_3$  с теоретическими расчетами методом Дикара-Фока [4] в двух вариантах: с использованием теоремы Купманса и по полным энергиям, т.е. в предположении полной релаксации атомных оболочек после образования вакансии в L-оболочке.

Измерение смещений рентгеновских линий L-серии урана проводилось на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого описаны в [5]. Методика измерений подробно описана в [1]. Измерены смещения следующих рентгеновских линий:  $L_{\alpha_1}$ -переход  $2p_{3/2}-3d_{5/2}$ ,  $L_{\alpha_2} - 2p_{3/2}-3d_{3/2}$ ,  $L_{\beta_2} - 2p_{3/2}-4d_{5/2}$ ,  $L_{\beta_3} - 2p_{3/2}-5d_{5/2}$  и  $L_{\gamma_1} -$



Экспериментальное и теоретическое «факсимиле»  $5f$ -электрона.

1 — экспериментальные смещения рентгеновских линий урана для пары соединений  $UF_4-UF_3$ ; 2 и 3 — теоретические расчеты смещений методом Дикара-Фока для конфигураций урана  $U^{(3+\eta)+}[Rn]5f^{3-\eta}-U^{3+}[Rn]5f^3$  по теореме Купманса ( $\eta = 0.51$ ) и по полным энергиям ( $\eta = 0.41$ ) соответственно.

$2p_{1/2}-4d_{3/2}$ . Экспериментальные результаты приведены на рисунке. Там же изображены и теоретические значения смещений при удалении доли  $\eta$   $5f$ -электрона, т.е. разность энергий рентгеновских линий для конфигураций  $U^{(3+\eta)+}[Rn]5f^{3-\eta}$  и  $U^{3+}[Rn]5f^3$ , вычисленные методом Дикара-Фока [4]. Величина  $\eta$  определялась по минимуму величины  $M$

$$M = \sum_i (\Delta E_{L_i}^{\text{exp}} - \Delta E_{L_i}^{\text{calc}})^2 / \sigma_i,$$

где  $\Delta E_{L_i}^{\text{exp}}$  — экспериментальное смещение  $L_i$ -линии урана для пары соединений  $UF_4-UF_3$ ,  $\Delta E_{L_i}^{\text{calc}}$  — теоретическое смещение  $L_i$ -линии урана для конфигураций  $U^{(3+\eta)+}[Rn]5f^{3-\eta}$ ,  $U^{3+}[Rn]5f^3$ ,  $\sigma_i$  — экспериментальные ошибки измерений  $\Delta E$ .

Величина  $\eta$  изменялась с шагом 0.01, что приводит к изменению  $\Delta E_{L_i}^{\text{calc}}$  не более чем на величину  $\sigma_i$ . Видно, что экспериментальное и теоретическое «факсимиле» хорошо согласуются, но  $\eta$  не равно единице ( $\eta = 0.51$  при расчетах по теореме Купманса и  $\eta = 0.41$  при расчетах по полным энергиям). В ионных соединениях редкоземельных элементов при изменении валентности редкой земли на единицу эффект смещения рентгеновских линий соответствует полному удалению  $4f$ -электрона независимо от степени ионности данного соединения [1], так как  $4f$ -электрон из-за сильной локализации не может самостоятельно участвовать в химической связи, а при образовании ее переходит в валентное состояние.

Неравенство  $\eta$  единице в нашем случае можно объяснить, предположив, что  $5f$ -электрон вследствие своей слабой радиальной локализации (по сравнению с  $4f$ -электроном) может сам принимать участие в образовании химической связи. Тогда  $\eta$  будет являться своеобразным аналогом степени ионности, т.е. показывать долю  $5f$ -электрона, оттянутого к лигандам.

Таким образом можно заключить, что экспериментальные смещения рентгеновских линий  $L$ -серии урана при изменении заселенности  $5f$ -оболочки весьма хорошо согласуются с теоретическими расчетами по методу Дикара-Фока, причем лучшее согласие с экспериментом получается при использовании расчетов с применением теоремы Купманса. Нецелочисленное изменение заселенности  $5f$ -оболочки при переходе урана из трех- в четырехвалентное состояние является убедительным подтверждением на микроскопическом уровне точки зрения о возможной активности  $5f$ -электрона, т.е. о способности его непосредственно принимать участие в образовании химической связи (в отличие от  $4f$ -электрона редких земель, который при образовании химической связи переходит в валентное, например  $5d$ -состояние).

Достаточно хорошее согласие экспериментальных смещений рентгеновских линий  $L$ -серии  $U$  при удалении  $5f$ -электрона с теоретическими расчетами методом Дикара-Фока позволяет использовать метод химического смещения рентгеновских линий для изучения электронной структуры актинидов в их соединениях, многие из которых принадлежат к классу веществ, интенсивно изучаемых в настоящее время (тяжелофермионные системы, системы с промежуточной валентностью и др.).

В заключение авторы выражают благодарность О.И.Сумбаеву за постоянный интерес к работе и полезные замечания, Б.В.Григорьеву и Е.Г.Андрееву за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддерживаемого Фондом фундаментальных исследований Российской академии наук.

#### Список литературы

- [1] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281–306.
- [2] Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестнов А.Е., Тюнис А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 5. С. 213–215.
- [3] Hasegawa A., Ymagami H. // Prog. Theor. Phys. Suppl. 1992. N 108. P. 27–54.
- [4] Банд И.М., Фомичев В.И. // Препринт ЛИЯФ-498. Л., 1979. 27 с.
- [5] Тюнис А.В., Самсонов В.М., Сумбаев О.И. // Препринт ЛИЯФ-151. Л., 1975. 16 с.

С.-Петербургский институт ядерной физики  
им. Б.П.Константинова РАН  
Гатчина

Поступило в Редакцию  
11 апреля 1994 г.