

УДК 539.183.3:546.841.791.4

**РЕЗОНАНСНАЯ ЭМИССИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ UO_2 , U_3O_8 И UO_{2+x}
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ
ВБЛИЗИ $O_{4,5}(U)$ -ПОРОГА ПОГЛОЩЕНИЯ**© 2011 А.Ю. Тетерин^{1*}, М.В. Рыжков², Ю.А. Тетерин¹, К.И. Маслаков¹, Т. Райх³,
С.Л. Молодцов⁴¹РНЦ "Курчатовский институт", Москва²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург³Университет им. И. Гуттенберга, Майнц, Германия⁴Технический университет, Дрезден, Германия

Статья поступила 15 апреля 2010 г.

Изучена структура спектров резонансной эмиссии валентных электронов (РЭЭ) оксида UO_2 , возникающая при возбуждении синхротронным излучением вблизи $O_{4,5}(U)$ -порога поглощения при ~ 100 и ~ 110 эВ, с учетом рентгеновского $O_{4,5}(U)$ -спектра поглощения UO_2 и количественной схемы молекулярных орбиталей, полученной на основе данных рентгеноэлектронной спектроскопии и результатов релятивистского расчета электронной структуры UO_2 . Для сравнения была изучена структура спектров РЭЭ U_3O_8 и UO_{2+x} и обнаружено влияние на нее химического окружения урана в оксидах. Возникновение такой структуры отражает процессы возбуждения и распада с участием $U5d$ и электронов внешних валентных МО (ВМО, от 0 до ~ 13 эВ) и внутренних валентных МО (ВВМО, от ~ 13 до ~ 35 эВ) изученных оксидов. Отмечается, что спектры РЭЭ отражают парциальную плотность состояний $U6p$ - и $U5f$ -электронов. На основании структуры спектров РЭЭ показано, что $U5f$ -электроны участвуют непосредственно (не теряя f характера) в химической связи оксидов урана и делокализованы в пределах ВМО (в середине зоны), что приводит к увеличению интенсивности спектров РЭЭ электронов ВМО при резонансах. Найдено, что $U6d$ -электроны локализованы у дна внешней валентной зоны и наблюдаются в спектрах РЭЭ изученных оксидов в виде характерного максимума при 10,8 эВ. Подтверждено, что $U6p$ -электроны эффективно участвуют в образовании ВВМО, что приводит к возникновению при резонансах структуры в области энергий электронов ВВМО, которая зависит от химического окружения урана в рассмотренных оксидах.

Ключевые слова: резонансная эмиссия валентных электронов, синхротронное излучение, оксиды урана.

ВВЕДЕНИЕ

На основании результатов расшифровки тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров (РЭС) валентных электронов UO_2 и γ - UO_3 в диапазоне энергии связи от 0 до ~ 35 эВ было установлено, что такая структура в большой степени связана с образованием внешних валентных (ВМО, от 0 до ~ 13 эВ) и внутренних валентных (ВВМО, от ~ 13 до ~ 35 эВ) молекулярных орбиталей [1, 2]. Показано, что в образовании ВМО, кроме $U5f, 6d, 7s$ -атомных орбиталей (АО), участвуют и $U6p, 7p$ -АО, а ВВМО в большой степени обусловлены $U6p$ - и $O2s$ -АО соседних атомов урана и кислорода. Эти спектры отражают структуру валентных зон от 0 до ~ 35 эВ рас-

* E-mail: teterein@ignph.kiae.ru

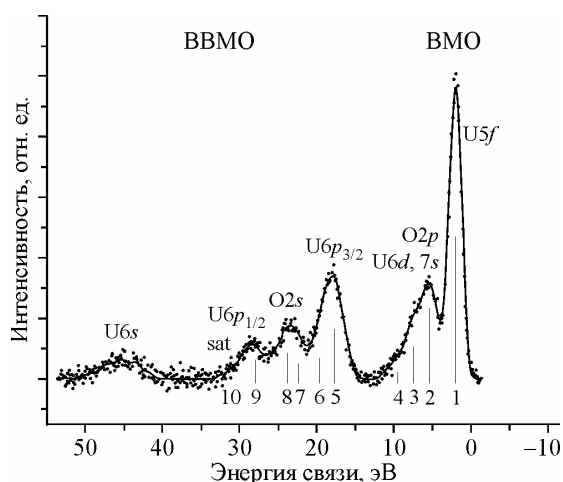


Рис. 1. Рентгеноэлектронный спектр валентных электронов UO_2 .

Вертикальными линиями отмечен корректный спектр РЭС электронов МО, отмеченных цифрами (см. схему МО на рис. 2)

смаатриваемых оксидов и наблюдаются в виде полос с шириной в несколько электрон-вольт (см., например, рис. 1). Некоторые экспериментальные [3] и теоретические результаты [1, 2, 4] указывают на присутствие в валентной зоне UO_2 и $\gamma-UO_3$ заполненных состояний $U5f$ -электронов. Участие $U5f$ -электронов в химической связи оксидов урана без потери f характера должно влиять на структуру различных рентгеновских (электронных, резонансных электронных и эмиссионных, поглощения и др.) спектров, если она формируется с их участием. Ранее была изучена резонансная эмиссия внешних валентных электронов с энергией связи от 0 до ~ 10 эВ для металлического урана [5] и UO_2 [6, 7] при возбуждении синхротронным излучением (СИ) вблизи $O_{4,5}(U)$ -порога поглощения.

В настоящей работе проанализирована тонкая структура спектров резонансной эмиссии валентных электронов UO_2 , U_3O_8 и UO_{2+x} в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 40 эВ, возникающая при возбуждении СИ вблизи $O_{4,5}(U)$ -порога резонансного поглощения в диапазоне энергий фотонов $80 < h\nu < 150$ эВ [8], с учетом рентгеновских $O_{4,5}(U)$ -спектров поглощения этих оксидов, структуры спектров РЭС UO_2 и $\gamma-UO_3$, а также результатов релятивистских расчетов их электронной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры полного квантового выхода диоксида урана и резонансной эмиссии валентных электронов с энергией связи от 0 до ~ 35 эВ UO_2 , U_3O_8 и UO_{2+x} с возбуждением вблизи $O_{4,5}(U)$ -порога поглощения были получены с использованием СИ (Russian-German soft X-ray beamline at BESSY II) и анализатора электронной энергии от 0 до 2500 эВ CLAMA4 с разрешением лучше чем 0,009 эВ [8, 9].

Диоксид урана был получен на механически очищенной поверхности металлической фольги из урана ($10 \times 8 \times 0,2$ мм) окислением на воздухе (см. [10]). Предварительно эта фольга была наклеена на алюминиевую пластинку ($13 \times 10 \times 1,5$ мм) с использованием серебряной суспензии (Leitsilber 204, фирмы Demetron). Образцы U_3O_8 и $\gamma-UO_3$, на поверхности которого в вакууме спектрометра образовался оксид UO_{2+x} , были приготовлены в виде плотных слоев из порошков, впрессованных в индий толщиной 0,125 мм, находящийся на дне круглых углублений диаметром 8 мм медных дисков диаметром 13 мм и толщиной 1 мм. Все образцы были наклеены на медный держатель вакуумным клеем (Bond Seal Repair, Huntington Mechanical Laboratories INC) и электрический контакт с ними был установлен с помощью серебряной суспензии. Образцы в предварительной камере спектрометра нагревали при температуре 80 °C в течение 13 ч до получения сверхвысокого вакуума. Механическую очистку образцов в вакууме предварительной камеры спектрометра не проводили. Спектры получены при вакууме 5×10^{-10} Торр с использованием решетки № 2 (400 лин./мм) при $c_{ff} = 2,25$, PE = 5 эВ и шагом 0,2 эВ в результате 50 сканирований. Интенсивность спектров нормирована на ток пучка СИ. Спектры $C1s$ -электронов углеводородов на поверхности образцов были получены при энергии возбуждения СИ 320,0 эВ, величина которой была принята равной 285,0 эВ и использовалась при калибровке спектров эмиссии валентных электронов.

Рентгеноэлектронные спектры образца оксида урана UO_2 ($UO_{2,06}$), образовавшегося на поверхности металлической урановой пластинки, поверхность которой была механически очищена таким же образом, как и при приготовлении образца оксида UO_2 для получения резонансных

спектров, были получены на электростатическом спектрометре МК II VG Scientific с использованием AlK_{α} -рентгеновского излучения в вакууме $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па при комнатной температуре. Значения энергий связи E_b (эВ) приведены относительно энергии связи $C1s$ -электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285,0 эВ. Погрешность в определении величин энергий связи электронов и полуширины линий не превышает 0,1 эВ, а относительных интенсивностей линий — 10 %. Характеристики таких РЭ спектров в пределах ошибки измерения не отличались от соответствующих величин для спектра порошкообразного объемного образца диоксида [2], что подтверждает образование такого оксида на поверхности металлической пластинки урана. Спектральный фон, обусловленный упругорассеянными электронами, для РЭ спектров вычитался по методу Ширли [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед получением спектра резонансной эмиссии валентных электронов диоксида урана, образовавшегося на поверхности металлической пластинки, стехеометрический состав такой поверхности был проанализирован методом РЭС. Рентгеноэлектронный спектр валентных электронов диоксида урана, образовавшегося на поверхности металлического урана, в диапазоне энергий связи от 0 до ~35 эВ можно условно разделить на две части, связанные со структурой электронов внешних ВМО от 0 до ~13 эВ и ВВМО от ~13 до ~35 эВ (см. рис. 1). Структура этого спектра может быть понята на основании данных количественной схемы МО (см. рис. 2, [2]). В первой части спектра UO_2 при $E_b = 1,9$ эВ наблюдается узкая линия, связанная с $U5f$ -электронами, не участвующими в химической связи, и структура, обусловленная электронами ВМО, которая в основном образована не полностью заполненными электронами $U5f, 6d, 7s, 7p$ - и $O2p$ -АО соседних атомов урана и кислорода. ВВМО в основном образованы $U6p$ - и $O2s$ -АО (рис. 2).

РЭ спектр внутренних $U4f$ -электронов оксида урана состоит из двух компонент дублета с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl} = 10,8$ эВ и shake up сателлитов со стороны больших энергий связи при $\Delta E_{sat} \approx 7,1$ эВ от основных линий дублета (рис. 3). Параметры рассмотренных спектров, как уже отмечалось, являются характерными для диоксида урана. На основании величины отношения интенсивностей линии $U5f$ - и $U4f$ -электронов (см. рис. 1, 3), равного $I = 0,0298$, по ранее описанной методике [12] найдены стехеометрический состав этого оксида ($UO_{2,063}$) и состав ионов урана (62 % U^{4+} , 31 % U^{5+} , 7 % U^{6+}). Эти результаты согласуются с данными для оксида $U_{2,06}$, изученного в виде порошка методом РЭС [13]. На основании этого можно утверждать, что оксид на поверхности металлической пластинки урана по своему составу близок к $UO_{2,06}$.

При прогреве держателя образцов в процессе получения сверхвысокого вакуума в спектрометре было замечено, что цвет поверхности образца γ - UO_3 из оранжево-желтого перешел в темно-серый. Это свидетельствует об удале-

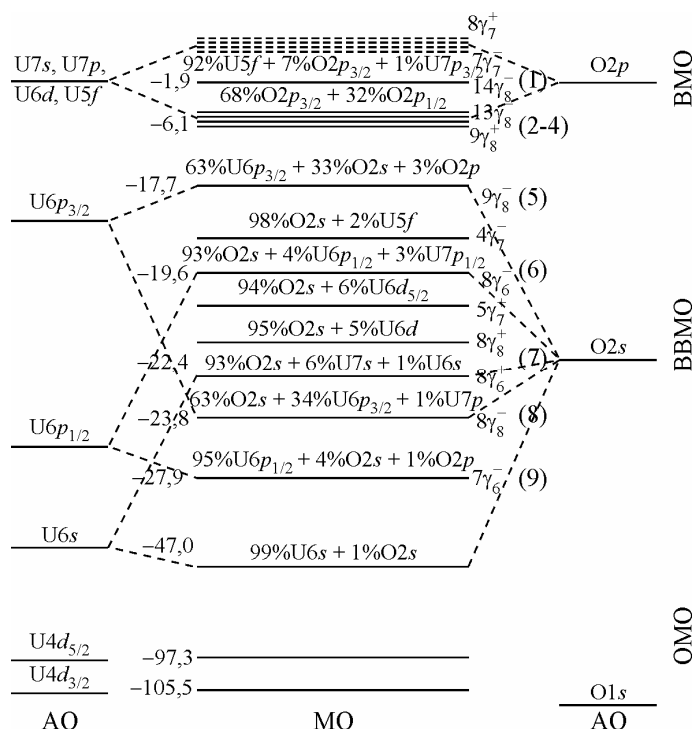


Рис. 2. Количественная схема МО, $U5d$ и $O1s$ уровней для UO_2 .

Слева отмечены экспериментальные значения энергий связи (эВ) электронов МО и ОМО (см. рис. 1 и [2])

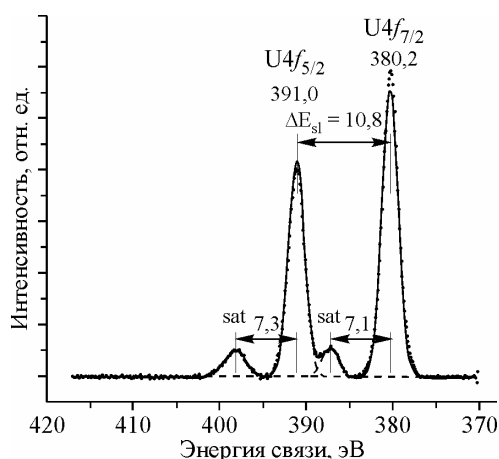


Рис. 3. Рентгеноэлектронный спектр $U4f$ -электронов UO_2

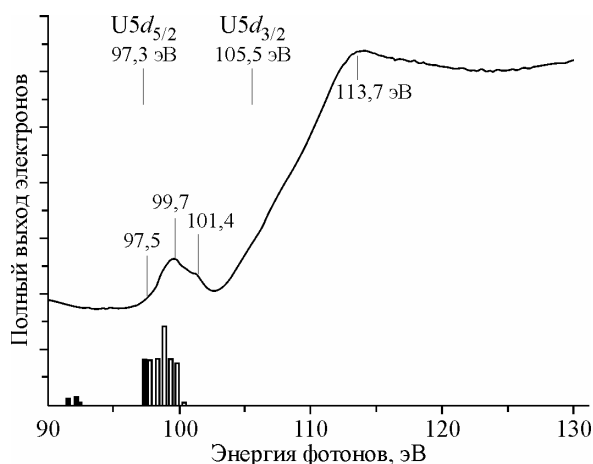


Рис. 4. Спектр полного квантового выхода электронов для UO_2 .

Над спектром отмечены энергии связи $U5d_{5/2,3/2}$ -электронов в UO_2 . Под спектром в виде штрихов приведена плотность занятых (черные) и свободных (белые) состояний $U5f$ -электронов для основного состояния UO_2 (см. схему МО на рис. 2)

нии кислорода с поверхности образца и образования на ней оксида UO_{2+x} . В качестве третьего образца был выбран наиболее устойчивый оксид U_3O_8 . Поскольку одна из целей работы состояла в том, чтобы установить зависимость тонкой структуры спектров РЭЭ от химического окружения и тем самым связать ее с возникновением в изученных оксидах внутренних валентных МО, то не имел принципиального значения факт изменения состава поверхности во втором образце (γ - UO_3). Поэтому для сравнения со спектрами РЭЭ диоксида урана были также получены такие спектры и двух других его оксидов.

Рентгеновский спектр поглощения урана в UO_2 вблизи $O_{4,5}(U)$ -края имеет структуру, которая содержит две резонансные полосы поглощения различной интенсивности и ширины [14, 15]. Установлено [14], что для оксидов урана спектры поглощения и спектры квантового выхода электронов подобны по форме, количеству, энергетическому положению и ширине линий, а отличаются только величиной отношения интенсивности этих двух пиков (рис. 4). Поскольку порог энергии поглощения слабоинтенсивного пика приблизительно равен 97,5 эВ и по своей величине близок энергии связи $U5d_{5/2}$ -электронов для UO_2 (97,3 эВ), то этот пик приписывают $U5d_{5/2} \rightarrow U5f$ -переходу.

В работе [16] в ионном приближении для $U(IV)$ был рассмотрен переход $U5f^2 (^3H_4) \rightarrow U5d^9 5f^3 (^3G_3, ^3H_4, ^3I_5)$ и найдено, что низкоэнергетический пик в основном отражает $U5d_{5/2} \rightarrow U5f^3$ -переходы, а плечо при 107 эВ связано с $U5d_{3/2} \rightarrow U5f^3$ -переходами. При этом предполагается, что основная интенсивность высокоэнергетического пика может быть связана с $U5d \rightarrow U7p,8p$ - и $6f$ -переходами. Под спектром (см. рис. 4) для качественного сравнения приведены результаты расчета плотности занятых и свободных состояний $U5f$ -электронов основного состояния кластера $UO_8^{12-} (O_h)$, отражающего ближайшее окружение в диоксиде UO_2 . Для сравнения рассчитанный спектр заполненных и вакантных состояний $U5f$ -электронов сдвинут вправо по энергии на 1,9 эВ так, чтобы энергия связи несвязанных $U5f$ -электронов $E_b(U5f) = 1,9$ эВ для UO_2 . Несмотря на то, что такое сравнение носит приближенный характер, из его результатов следует, что низкоэнергетический пик, видимо, действительно частично связан с незаполненными состояниями $U5f$ -электронов. Эти данные, по крайней мере, не противоречат предположению о непосредственном (без потери f характера) участии $U5f$ -электронов в химической связи. Действительно, если предположить, что структура рентгеновского спектра поглощения (РСП) UO_2 при ~ 100 эВ (см. рис. 4) связана с образованием незаполненных раз-

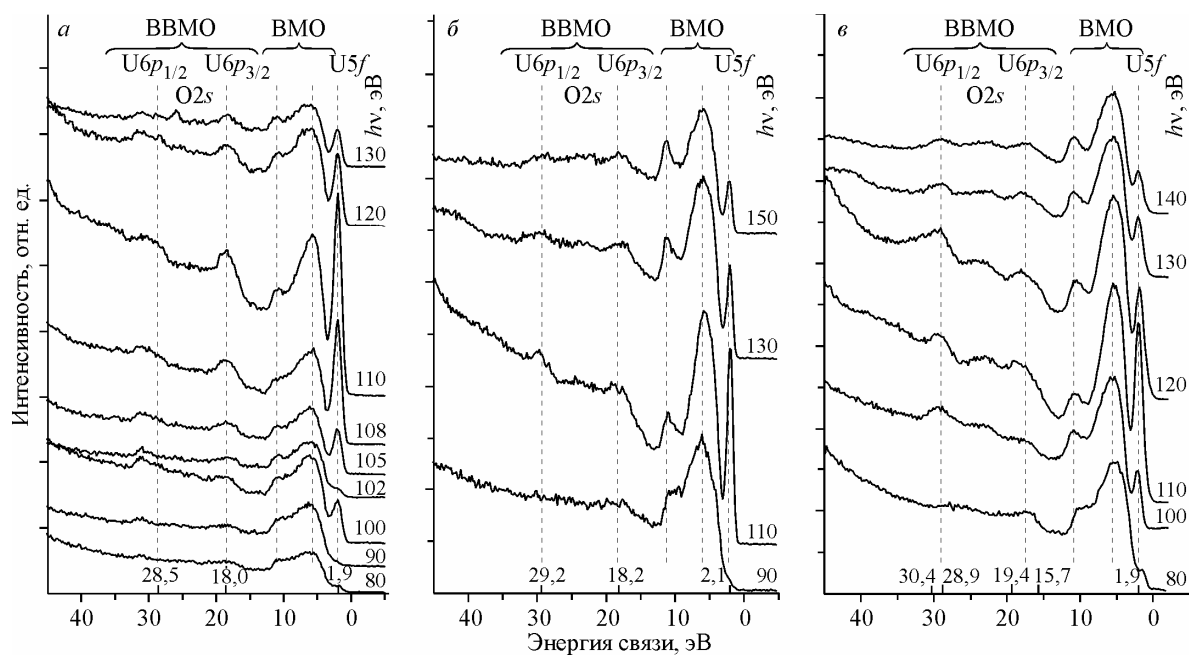


Рис. 5. Спектры резонансной электронной эмиссии при различных энергиях возбуждения СИ $h\nu$ (эВ) вблизи $O_{4,5}(\text{U})$ -края поглощения: *a* — UO_2 ; *b* — U_3O_8 ; *в* — UO_{2+x}

рыхляющих МО, включающих $U5f$ -АО, то соответствующие $U5f$ состояния связывающих ВМО должны быть заполненными.

Резонансную электронную эмиссию для диоксида UO_2 , образовавшегося на поверхности металлической фольги урана, наблюдали в процессе возбуждения синхротронным излучением. Энергия излучения СИ $h\nu$ (эВ) изменялась вблизи $O_{4,5}(\text{U})$ -порога поглощения в диапазоне энергий $80 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 130 \text{ эВ}$ и ее значения приведены справа от спектров РЭЭ изученных оксидов урана (рис. 5). Интенсивность спектров РЭЭ нормирована на ток пучка СИ. На шкале ординат одно деление равно 5000 имп./50 скан. (43 мин.). Эти спектры приведены в шкале энергий связи электронов, в которой $E_b(U5f) = 1,9 \text{ эВ}$ для UO_2 и $E_b(\text{C}1s) = 285,0 \text{ эВ}$ для насыщенных углеводородов на поверхности образцов [2]. В этом случае энергии связи $U5d_{5/2^-}$ - и $U5d_{3/2^-}$ -электронов равны 97,3 и 105,5 эВ соответственно (см. рис. 4). Под спектрами приведены величины энергий связи электронов некоторых ВВМО UO_2 (см. рис. 2 и 5) и $\gamma\text{-UO}_3$ [1] (см. рис. 5, в) и $\gamma\text{-UO}_3$ [1] (см. рис. 5, в).

При энергиях возбуждения СИ $h\nu$, равных 80 и 90 эВ (до резонансной области) не может образоваться дырка на $U5d$ -уровнях (см. рис. 2) и наблюдается структура, характерная для обычного фотоэлектронного спектра (см. рис. 5). Наиболее интенсивная структура наблюдается в области энергий связи электронов ВМО, которая в большой степени обусловлена $O2p$ -электронами кислорода. Действительно, сечение фотоионизации σ для $O2p$ -электронов при $h\nu = 80 \text{ эВ}$ равно 2,064 Мбарн и существенно превосходит соответствующие величины для других валентных электронов (см. таблицу, [17]). Отметим, что не наблюдается корреляции между изменением интенсивности структуры линий РЭЭ изученных оксидов урана и величинами сечений фотоионизации различных оболочек при увеличении энергии возбуждения СИ (см. рис. 5 и данные таблицы).

В области энергий связи электронов $9\gamma_8^-$ (5) и $7\gamma_6^-$ (9) ВВМО UO_2 при 17,7 и 27,9 эВ наблюдается слабо выраженная структура, которая связана с $U6p$ -электронами (см. рис. 2 и 5). Поскольку поверхность может быть загрязнена молекулами углеводородов, содержащими углерод и кислород, то это может существенно понизить интенсивность спектра $U6p$ -электронов в этой области.

Энергии I_i (эВ) и сечения фотоионизации σ ($\text{Mb} = 10^6$ Бар) атомных оболочек (Anl) при различных энергиях $h\nu$ (эВ) возбуждения фотонами [17]

Anl	I_i	$h\nu$				
		40,8	80,0	132,3	151,4	1486,6
${}^6\text{C}1s$	290,9	—	—	—	—	0,13 E-1
$\text{C}2s$	17,5	1,170	0,5440	0,2252	0,1714	0,66 E-1
$\text{C}2p$	9,0	1,875	0,3262	0,78 E-1	0,47 E-1	0,10 E-4
${}^8\text{O}1s$	536,8	—	—	—	—	0,40 E-1
$\text{O}2s$	29,2	0,8342	0,6901	0,3677	0,2984	0,19 E-2
$\text{O}2p$	14,2	6,816	2,064	0,5772	0,4037	0,24 E-3
${}^{92}\text{U}5d$	114,8	—	—	3,267	1,755	0,83 E-1
$\text{U}6s$	40,3	—	0,2051	0,1289	0,1090	0,30 E-2
$\text{U}6p$	26,1	3,032	0,4699	0,2141	0,1817	0,82 E-2
$\text{U}7s$	4,8	0,68 E-1	0,30 E-1	0,16 E-1	0,13 E-1	0,35 E-3
$\text{U}6d$	6,1	0,6794	0,71 E-1	0,10 E-1	0,75 E-2	0,74 E-3
$\text{U}5f$	16,1	6,047	5,774	0,7824	0,3122	0,13 E-1

Так как для урана приблизительно выполняется соотношение $E_b(\text{U}6s) \approx E_b(\text{U}6p_{1/2}) + E_b(\text{U}6p_{3/2})$, то при фотоэмиссии $\text{U}6s$ -электрона вместе с основным конечным состоянием с большой вероятностью может возникать дополнительное двухдырочное (две дырки на $\text{U}6p$ -уровне) конечное состояние, что должно приводить к сложной структуре фотоэлектронного спектра $\text{U}6s$ -электронов [13]. Это связано с гигантскими переходами Костера—Кронига, сопровождающими фотоэмиссию $\text{U}6s$ -электронов. Так как переход происходит среди оболочек с одинаковым главным квантовым числом, то интенсивность такого перехода может быть большей, чем интенсивность других переходов.

Поскольку в переходах участвуют электроны, локализованные на атомах урана, то вместо ВВМО валентную электронную конфигурацию основного состояния урана в UO_2 условно можно записать в атомных обозначениях (1):

$$\text{U}(\text{ВВМО})^k (\text{ВМО})^m 5f^2 \approx \text{U}(6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(\text{ВМО})^m 5f^2. \quad (1)$$

Под действием излучения $h\nu$ в результате фотоэмиссии $\text{U}6s$ -электрона может образоваться несколько конечных состояний — однодырочное основное (2) и двухдырочное дополнительное (3) состояния:

$$\text{U}(6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(\text{ВМО})^m 5f^2 + h\nu \rightarrow \text{U}(6s^1 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(\text{ВМО})^m 5f^2 + e, \quad (2)$$

$$\rightarrow \text{U}(6s^2 6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^3)(\text{ВМО})^m 5f^2 + e, \quad (3)$$

где $\text{U}5f^2$ — состояния слабосвязанных $\text{U}5f$ -электронов; e — вылетевший фотоэлектрон.

Возникновение дополнительного конечного состояния (3), как отмечалось, приводит к сложной структуре рентгеноэлектронного спектра $\text{U}6s$ -электронов. Этим можно объяснить возникновение структуры в области энергии связи $\text{U}6s$ -электронов, что ведет к возрастанию интенсивности при 45 эВ при резонансе (см. рис. 5). Резонанс происходит тогда, когда энергия СИ $h\nu$ равна энергии связи $\text{U}5d$ -электронов (см. рис. 2). В этом случае эффективно образуются дырки в $\text{U}5d$ -оболочке и возникают параллельно процессу фотоэмиссии электронов с большой вероятностью гигантские переходы Костера—Кронига, в которых участвуют как $\text{U}5d$, так и валентные оболочки (см. рис. 2). В результате возникает интенсивная структура в спектрах (см. рис. 5).

Так, для урана также приближенно выполняется равенство $E_b(\text{U}5d_{5/2}) \approx 2E_b(\text{U}6s)$. При фотоэмиссии $\text{U}5d_{5/2}$ -электрона это приводит к возникновению дополнительного двухдырочного конечного состояния (5) к основному конечному состоянию (4):

$$\text{U}5d_{5/2}^6 (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(\text{ВМО})^m 5f^2 + h\nu \rightarrow \text{U}5d_{5/2}^5 (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(\text{ВМО})^m 5f^2 + e, \quad (4)$$

$$\rightarrow U5d_{5/2}^6 (6s^0 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2 + e. \quad (5)$$

Возникновение такого дополнительного состояния (5) при фотоэмиссии $U5d_{5/2}$ -электрона связано с переходами Костера—Кронига и приводит к сложной структуре в области спектра $U5d$ -электронов. При резонансе вероятность такого состояния (5) может увеличиваться, а само состояние (5) переходить в (3) и приводить к возрастанию интенсивности в области спектра $U6s$ -электронов.

При энергии фотонов $h\nu = 100$ эВ вблизи первого резонанса (см. рис. 4 и 5) наблюдается заметное увеличение интенсивности в области слабосвязанных $U5f$ -электронов, электронов ВМО и максимумов при 18,0 и 28,5 эВ в области энергии связи электронов $9\gamma_8^-$ (5) и $7\gamma_6^-$ (9) ВВМО (см. рис. 5). При повышении энергии возбуждения до $h\nu = 102$ эВ интенсивность рассматриваемых линий падает и наблюдается структура, сравнимая со структурой спектров из до-резонансной области возбуждения ($h\nu = 80, 90$ эВ). При увеличении энергии возбуждения до $h\nu = 110$ эВ, близкой к энергии второго резонанса (см. рис. 4), в спектре РЭЭ UO_2 вновь наблюдается значительное увеличение интенсивности такой структуры, кроме максимума при 10,8 эВ. В этом случае наблюдается значительное увеличение интенсивности спектра в области энергий связи ВМО и ВВМО.

Как уже отмечалось, электронную конфигурацию ВВМО основного состояния урана с учетом состояний $U5d$ -электронов в UO_2 можно записать в атомных обозначениях:

$$U5d^{10} (BВМО)^k (BMO)^m 5f^2 \approx U5d^{10} (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2. \quad (6)$$

Следует отметить, что вблизи с вакантными состояниями $U5f$ -электронов находятся незаполненные состояния $U7p$ -электронов (см. рис. 2 [2]), которые с меньшей вероятностью также могут участвовать в рассматриваемых переходах.

При резонансном поглощении возникает виртуальное возбужденное состояние с дыркой в $U5d$ -оболочке и тремя $U5f$ -электронами:

$$U5d^{10} (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2 + h\nu \rightarrow U5d^9 (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^3, \quad (7)$$

которое из-за кулоновского взаимодействия (e^2/r) дырки с электронами может распадаться по различным каналам (8) — (11):

$$U5d^9 (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2 + (e^2/r) \rightarrow U5d^{10} (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^{m-1} 5f^2 + e, \quad (8)$$

$$\rightarrow U5d^{10} (6s^2 6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2 + e, \quad (9)$$

$$\rightarrow U5d^{10} (6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^3)(BMO)^m 5f^2 + e, \quad (10)$$

$$\rightarrow U5d^{10} (6s^1 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4)(BMO)^m 5f^2 + e. \quad (11)$$

Возникновение состояния (8) приводит к увеличению интенсивности полосы электронов ВМО, состояния (9) — к увеличению интенсивности линии $U6p_{1/2}$ -электронов, которая возникает при приближении энергии возбуждения к первому резонансу при $h\nu = 100$ эВ, состояния (10) — к возникновению максимума $U6p_{3/2}$ -электронов, а состояния (11) — к росту интенсивности спектра $U6s$ -электронов при резонансном поглощении излучения СИ (см. рис. 5).

Выражения (7) — (11) описывают процесс резонансного образования дырки на $U5d$ -уровне (7), а затем релаксацию системы путем гигантских переходов Костера—Кронига (8)—(11). Эти процессы можно рассматривать как квази Оже-переходы. Отметим, что параллельно этим переходам идет процесс обычной фотоэлектронной эмиссии. Поскольку рассматриваемые спектры при резонансе в меньшей степени обусловлены фотоэлектронами и в большей степени связаны с квази-Оже-электронами, то эти спектры должны отражать парциальную плотность состояний Unp - и $U5f$ -электронов. Наблюдаемое размытие структуры в области от ~13 до ~35 эВ, видимо, связано с образованием ВВМО в этих соединениях.

Поскольку при резонансе наибольшие изменения интенсивности различных частей спектра следует ожидать для линий, связанных с $U5f, 6p$ -электронами, то из полученных данных следует четыре качественных вывода. 1: линия в спектре РЭЭ UO_2 при 1,9 эВ связана со слабосвязанными $U5f$ -электронами. 2: $U5f$ -электроны участвуют непосредственно (не теряя f -характера)

в химической связи и делокализованы в пределах ВМО (в середине зоны), что приводит к увеличению интенсивности спектра электронов ВМО при резонансе. 3: $U6d$ -электроны локализованы у дна внешней валентной зоны и наблюдаются в спектрах РЭЭ UO_2 в виде характерного максимума при 10,8 эВ. 4: $U6p$ -электроны эффективно участвуют в образовании ВВМО, что приводит к возникновению при резонансе интенсивной структуры в области ВВМО, которая отражает парциальную плотность состояний $U6p$ -электронов в этой области спектров.

При энергиях возбуждения $h\nu$ (120 и 130 эВ) из послерезонансной области интенсивность возникшей при резонансе структуры РЭЭ значительно уменьшается, но не исчезает. При этом величины сечений фотоионизации рассматриваемых оболочек также существенно уменьшаются (см. таблицу). Несмотря на это, структура рассматриваемого спектра в общих чертах приближается к структуре фотоэлектронного спектра, полученного при возбуждении $h\nu = 80$ эВ (см. рис. 5). Отличие состоит в том, что в спектре, полученном при $h\nu = 130$ эВ, остаются черты структуры спектра, возникшей при резонансе. Это — фундаментальный экспериментальный результат, на основании которого можно утверждать, что при расчете величин сечений фотоионизации оболочек в атомах следует учитывать влияние резонанса на эти величины.

Если структура спектров РЭЭ оксида UO_2 в области от ~ 13 до ~ 35 эВ обусловлена образованием ВВМО, то она должна зависеть от химического окружения урана в оксидах. Это связано с тем, что оксиды U_3O_8 и UO_{2+x} приближенно можно рассматривать как смесь оксидов UO_2 и UO_3 , а структура РЭ спектра электронов ВМО и ВВМО $\gamma-UO_3$ существенно отличается от соответствующей структуры для UO_2 [13]. В РЭ спектре валентных электронов $\gamma-UO_3$ отсутствует линия $U5f$ -электронов, и в области энергий связи $U6p_{3/2}$ -электронов вместо одной линии электронов $9\gamma_8^-$ (5) ВВМО для UO_2 наблюдаются две характерные компоненты и $17\gamma_6^-$ (4) и $11\gamma_7^-$ (5) ВВМО для $\gamma-UO_3$ [13].

Поэтому в настоящей работе была сделана попытка получить спектр РЭЭ $\gamma-UO_3$ для того, чтобы обнаружить влияние на структуру спектров РЭЭ оксидов урана химического окружения. Однако в высоком вакууме спектрометра ($5 \cdot 10^{-10}$ Торр) происходит потеря кислорода с поверхности образца и на ней образуется оксид урана UO_{2+x} (см. рис. 5, в). При этом цвет поверхности образца в камере спектрометра изменялся с желто-оранжевого до буро-коричневого, что наблюдалось визуально. Для сравнения был изучен образец относительно устойчивой фазы оксида урана — U_3O_8 (см. рис. 5, б). Более строго, оксиды UO_{2+x} и U_3O_8 состоят из нескольких фаз, которые могут содержать на поверхности уран различной степени окисления (U(IV), U(V) и U(VI)) [13]. Это должно привести к усложнению структуры спектров РЭЭ электронов ВВМО этих оксидов. Действительно, структура спектров РЭЭ оксидов зависит от химического окружения (см. рис. 5). При увеличении степени окисления урана наблюдается уменьшение интенсивности линии $U5f$ -электронов и увеличение интенсивности дополнительного максимума при 23 эВ в области энергий связи $O2s$ -электронов (см. рис. 5, б). Подобные изменения происходят в спектрах и для оксида UO_{2+x} (см. рис. 5, в). Структура при 23 эВ в спектре РЭЭ UO_{2+x} наблюдается в большей степени, чем в спектре U_3O_8 . Это, видимо, связано с тем, что на поверхности образца UO_{2+x} больше фазы с ионами U(VI). Даже сам факт появления максимума в области энергий связи $O2s$ -электронов, уровни которых не могут участвовать в процессе формирования структуры спектра РЭЭ, согласуется с тем, что при этой энергии присутствуют заполненные состояния $U6p$ -электронов (см. рис. 2). Таким образом, получено качественное подтверждение зависимости структуры спектра РЭЭ оксидов от химического окружения и образования ВВМО в оксидах урана.

ВЫВОДЫ

1. С учетом рентгеновского $O_{4,5}(U)$ -спектра поглощения и количественной схемы МО UO_2 , построенной в релятивистском приближении, изучена структура спектров эмиссии валентных электронов в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~ 35 эВ оксидов UO_2 , U_3O_8 и UO_{2+x} , возникающая при возбуждении СИ вблизи $O_{4,5}(U)$ -порогов резонансного поглощения при 100 и 110 эВ.

2. Показано, что, как и следовало ожидать, линия при 1,9 эВ в спектрах РЭЭ UO_2 обусловлена слабосвязанными $U5f$ -электронами.

3. Подтверждено, что $U5f$ -электроны участвуют непосредственно (не теряя f характера) в химической связи оксидов урана и делокализованы в пределах ВМО (в середине зоны), что приводит к увеличению интенсивности спектра РЭЭ электронов ВМО при резонансах.

4. Найдено, что $U6d$ -электроны локализованы у дна внешней валентной зоны и наблюдаются в спектрах РЭЭ UO_2 в виде характерного максимума при 10,8 эВ.

5. Подтверждено, что $U6p$ -электроны эффективно участвуют в образовании ВВМО и, возможно, ВМО, что приводит к возникновению при резонансах малоинтенсивной структуры в области ВВМО, которая отражает парциальную плотность состояний $U6p$ -электронов в этой области спектров.

6. Получено экспериментальное подтверждение того, что при расчете величин сечений фотоионизации оболочек в атомах следует учитывать влияние резонанса на эти величины.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-01029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Тетерин А.Ю. и др. // Радиохимия. – 2002. – **44**, № 3. – С. 206.
2. Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Рыжков М.В. и др. // Радиохимия. – 2005. – **47**, № 3. – С. 193.
3. Тетерин Ю.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2000. – **2**, № 1. – С. 60.
4. Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – **41**. – P. 975.
5. Iwan M., Koch E.E., Himpfel F.J. // Phys. Rev. B. – 1981. – **24**, N 2. – P. 613.
6. Reihl B., Martensson N., Eastman D.E. et al. // Phys. Rev. B. – 1982. – **26**, N 4. – P. 1842.
7. Cox L., Ellis W.P., Cowan R. et al. // Phys. Rev. B. – 1987. – **35**, N 11. – P. 5761.
8. Teterin Yu.A., Utkin I.O., Teterin A.Yu. et al. // In: Proc. 5th Intern. Yugoslav. Nuclear Society Conf. (YUNSC-2004), Belgrade, Serbia and Montenegro, Sep. 27—30, 2004. // Ed. D.P. Antic. – Belgrade: VINCA INS, YuNS, 2005. – P. 249 – 252.
9. Fedoseenko S.I., Iossifov I.E., Gorovikov S.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2001. – **470**. – P. 84.
10. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. – 1977. – **15**, N 6. – P. 2929.
11. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. – 1972. – **5**, N 12. – P. 4709.
12. Тетерин А.Ю., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И. и др. // Радиохимия. – 2009. – **51**, № 5. – С. 396.
13. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 6. – С. 588.
14. Зымкина Т.М., Ляховская И.И., Шулаков А.С. // Оптика и спектроскоп. – 1987. – **62**, № 2. – С. 285.
15. Kalkowski G., Kaindl G., Brewer W.D., Krone W. // Phys. Rev. B. – 1987. – **35**, N 6. – P. 2667.
16. Imoto S., Miyake C., Adachi H. et al. // Abstracts of reports on Actinides – 1981, September 10—15, 1981, LBL and LLNL Berkeley, California. – P. 99 – 101.
17. Yeh J., Lindau I. // Atom. Data Nucl. Data Tables. – 1985. – **32**. – P. 1.