

# РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

РНИЦ «Курчатовский институт», ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

# Юрий Александрович ТЕТЕРИН

Российский Научный Центр  
«Курчатовский Институт»  
[teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

РНИЦ «Курчатовский институт», ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

**НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ:** анализ элементного и ионного состава, электронного строения, физико-химических свойств и природы химической связи кластеров, наноматериалов и соединений различных элементов, включая лантаниды и актиниды, на основе параметров тонкой структуры рентгеновских и электронных спектров высокого разрешения.

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ:** развитие рентгеноспектральных методов определения физико-химических форм нахождения различных элементов в кластерах и наноматериалах (углеродные материалы и др.), включая радионуклиды (актиниды, лантаниды и др.) в рудах, топливосодержащих массах, отработавшем ядерном топливе и продуктах его переработки, «горячих частицах», матрицах для захоронения и различных объектах окружающей среды.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** выяснение общих закономерностей и механизмов формирования тонкой структуры спектров ЭЭС соединений в диапазоне энергий  $\sim 0 - 1250$  эВ, и установление связи параметров такой структуры с электронным строением, физико-химическими свойствами и природой химической связи в наноматериалах и соединениях различных элементов, включая актиниды.

**ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:** наноматериалы и соединения различных элементов, включая актиниды.

РНИЦ «Курчатовский институт», ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

1. Каковы механизмы и общие закономерности возникновения **тонкой структуры** в рентгеноэлектронных спектрах соединений различных элементов?
2. Какова корреляция параметров рассматриваемой **тонкой структуры** со свойствами и природой химической связи соединений различных элементов?
3. Какая новая количественная и качественная информация о физико-химических свойствах соединений различных элементов может быть получена на основании параметров **тонкой структуры** их рентгеноэлектронных спектров?

РНИЦ «Курчатовский институт», ЛПС О-57

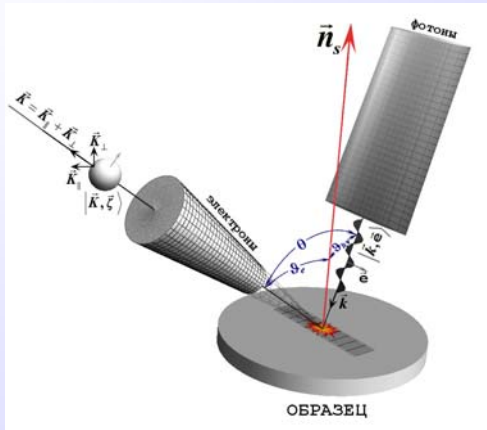


123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

# 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

# 2. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

$$h\nu = E_f^j - E_i^0 + E_k + \phi_{sp}, \quad (1)$$

$h\nu$  - рентгеновское или синхротронное излучением ( $h\nu \leq 1.5$  кэВ);

$\phi_{sp}$  - постоянная, характеризующая спектрометр;

$E_f^j$  - энергия конечного состояния иона;

$E_i^0$  - энергия начального состояния системы;

$E_b^0 = E_f^j - E_i^0$  - энергия связи вылетевшего электрона;

$$E_b^0 = h\nu - E_k - \phi_{sp}, \quad (2)$$

Если  $E_f^j = E_i^0$ , то  $E_b^0$  соответствует основному состоянию иона.

Если  $E_f^j \neq E_i^0$ , то возникает дополнительное состояние иона  $E_b^j$  (дополнительная тонкая структура в спектре).

РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

1486.6 эВ – монохроматизированное рентгеновское Al K $\alpha_{1,2}$  излучение (или СИ);

0.76 эВ – разрешение спектрометра;

0.1 эВ – погрешность измерения энергии связи  $E_b$  и ширины линии на ее полувысоте;

10 % – погрешность измерения интенсивности линий.

Рентгеноэлектронный спектр есть зависимость числа фотоэлектронов (N) в единицу времени (t) от их энергии связи  $E_b$ .

РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57

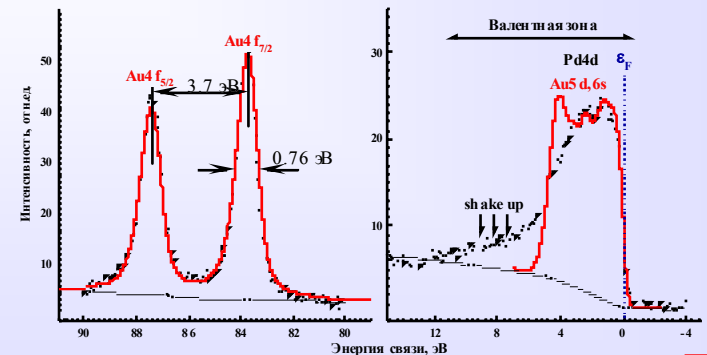


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

# 4. СПЕКТРЫ РЭС ВАЛЕНТНЫХ (Pd И Au) И ВНУТРЕННИХ Au4f- ЭЛЕКТРОНОВ.



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

## 5. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА

Интенсивность линии (I) спектра РЭС для углеводородной пленки толщиной d имеет вид:

$$I = I_0 A_0 \Omega_0 F_1(E_k) F_2(E_k) k (\sigma_{nl}/4\pi) \cdot [1 + \frac{1}{2} \beta (3/2 \sin^2 \Theta - 1)] \cdot N \lambda \cdot e^{-d/\lambda \sin \alpha}, \quad (1)$$

- $I_0$  - интенсивность возбуждающего рентгеновского излучения;
- $A_0$  - площадь входной щели анализатора;
- $\Omega_0$  - телесный угол сбора фотоэлектронов;
- $F_1(E_k)$  - функция, характеризующая пропускную способность анализатора электронов с кинетической энергией  $E_k$  для HP 5950A пропорциональна  $F_1(E_k) \sim I$ ;
- $F_2(E_k)$  - функция, характеризующая эффективность детектора электронов;
- $k$  - коэффициент, связанный с ослаблением интенсивности линии из-за многоэлектронных процессов, происходящих при фотэмиссии электронов;
- $\sigma_{nl}$  - сечение фотоэффекта для оболочки с квантовых числами  $n, l$ ;
- $\beta$  - параметр асимметрии;
- $\Theta$  - угол между направлением вылета фотоэлектронов и падающего рентгеновского излучения;
- $N$  - число атомов в единице объема;
- $\lambda, \lambda'$  - величины длин свободного пробега электронов в исследуемом образце и поверхности пленки при их фотэмиссии;
- $\alpha$  - угол между поверхностью образца и направлением вылета фотоэлектронов.

РНИЦ "Курчатовский институт", ИПС СО-57



123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \sigma_1 k_1 [1 + \frac{1}{2} \beta_1 (\frac{3}{2} \cdot \sin^2 \Theta - 1)] \lambda_1 \sqrt{E_2}}{n_2 \sigma_2 k_2 [1 + \frac{1}{2} \beta_2 (\frac{3}{2} \cdot \sin^2 \Theta - 1)] \lambda_2 \sqrt{E_1}} \cdot e^{-d'/\lambda_1 + d'/\lambda_2}, \quad (2)$$

$\sigma_i = \sigma_{nl}$  ( $i = 1, 2$ ), а  $d' = d/\sin \alpha$ .

$$n_1/n_2 = (I_1/I_2) (\sigma_2/\sigma_1) [(h\nu - E_{b2}) / (h\nu - E_{b1})]^{1/2}, \quad (3)$$

$h\nu$  - энергия возбуждающего рентгеновского излучения;  
 $E_{bi}$  ( $i=1, 2$ ) - энергия связи электронов.

$$n_i/n_j = (I_j/I_i) (k_j/k_i), \quad (4)$$

$n_i/n_j$  - относительная концентрация атома;  
 $I_j/I_i$  - относительная интенсивность линий электронов этих атомов;  
 $k_j/k_i$  - экспериментальный относительный коэффициент чувствительности.

РНИЦ "Курчатовский институт", ИПС СО-57

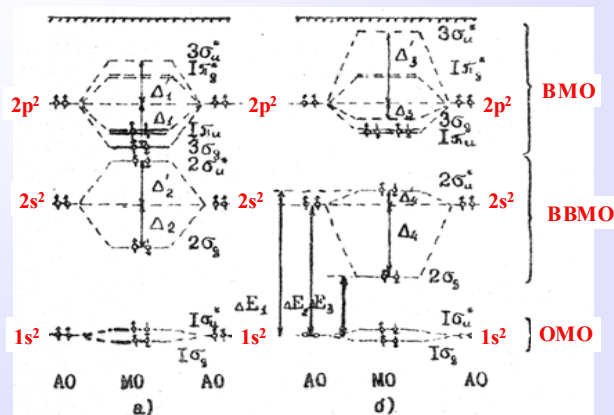


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

### Схема образования ВМО, ВВМО и ОМО в $C_2$ .



РНИЦ "Курчатовский институт", ИПС СО-57

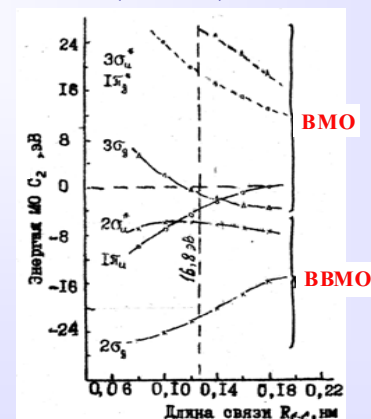


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

### Зависимость энергии МО от длины связи $R_{CC}$ в молекуле $C_2$ (CNDO/2).



РНИЦ "Курчатовский институт", ИПС СО-57

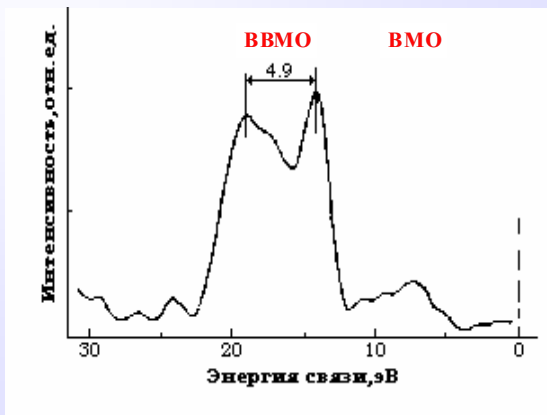


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.iaep.ru

Спектр РЭС валентных электронов **карбина** с вычтенным фоном.



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57

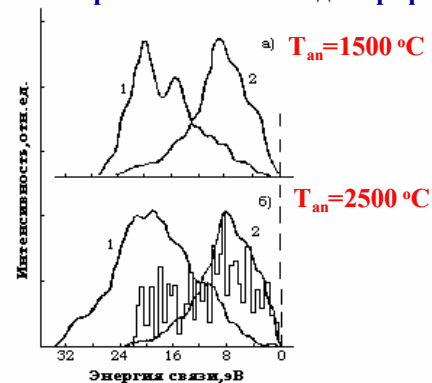


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Рентгеноэлектронный (1) и рентгеновский эмиссионный (2) спектры валентных электронов углеродных материалов и плотность электронных состояний для графита.



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57

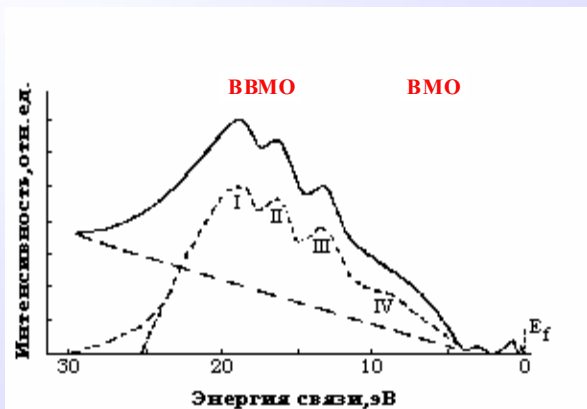


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Спектр РЭС валентных электронов **эталонного пирографита**, отожженного при 3200 °С



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57

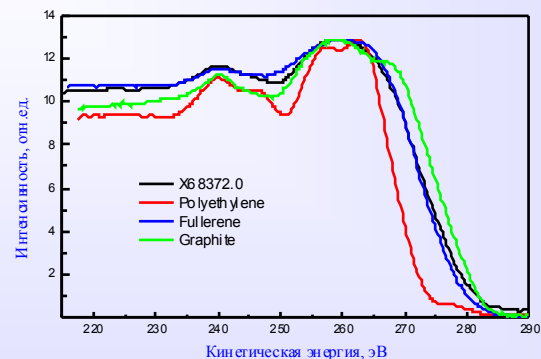


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Сравнение СКVV **Оже**- спектров для различных углеродных материалов



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



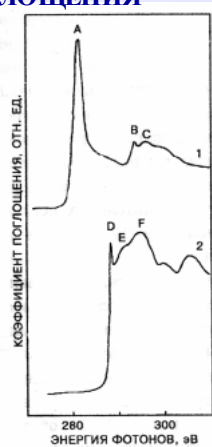
123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

## РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

J.F. Morar et al. //  
Phys. Rev. B. 1986.  
Vol. 33(2). P.1346



графит

алмаз

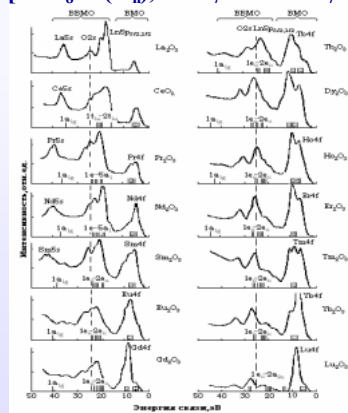
РНИЦ "Курчатов"

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## Спектры РЭС валентных электронов оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3$ и результаты расчета (ССП НР $\chi_\alpha$ -ДВМ) для кластеров $\text{LnO}_6^{9-}$ ( $\text{D}_{3d}$ ) [ $\text{CeO}_8^{12-}$ ( $\text{O}_h$ ), $\text{PrO}_7^{11-}$ и $\text{NdO}_7^{11-}$ ( $\text{C}_2$ )].



РНИЦ "Курчатовский институт", ИИСО-57

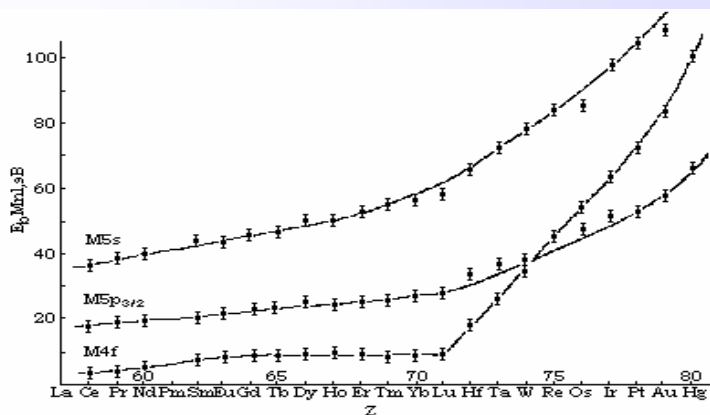
22.11.2005

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## Зависимость энергии связи $E_b(\text{эВ})$ Mnl- электронов от атомного номера $Z$ : • - для оксидов (кроме Au и Pt)



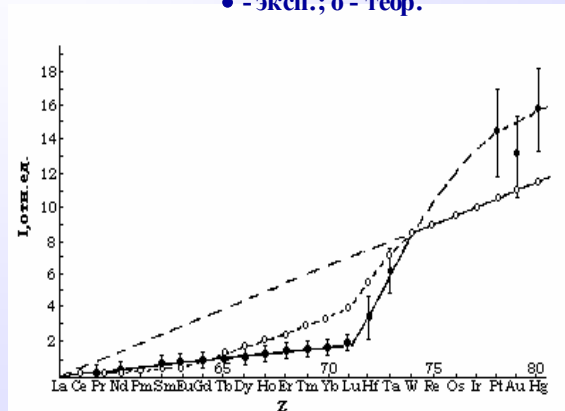
РНИЦ "Курчатовский институт", ИИСО-57

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## Зависимость относительной интенсивности $I$ (отн.ед.) M4f- электронов оксидов (кроме Pt и Au) от атомного номера $Z$ : • - эксп.; o - теор.



РНИЦ "Курчатовский институт", ИИСО-57

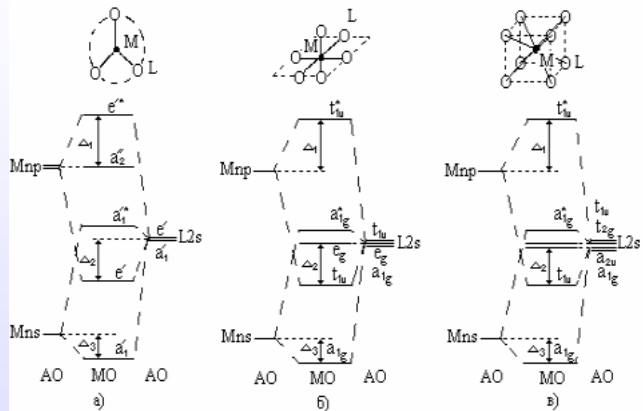
22.11.2005

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



Схема ВВМО, обусловленных  $Mnp$ , ns АО металла и  $L2s$  АО лиганда для кластеров: а)  $ML_3$  ( $D_{3h}$ ); б)  $ML_6$  и  $ML_8$  ( $O_h$ ).



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-57

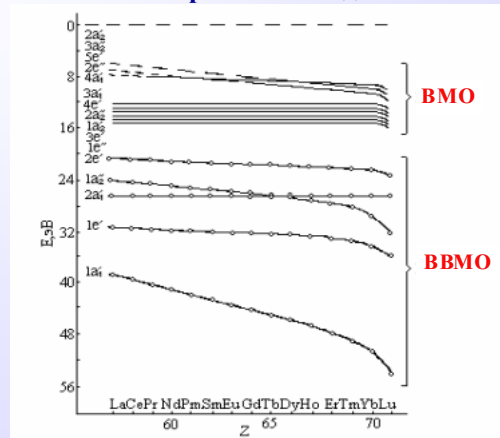


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Зависимость энергий МО в кластере  $LnO_3^{3-}$  ( $D_{3h}$ ) от атомного номера  $Z$  лантанида.



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-57

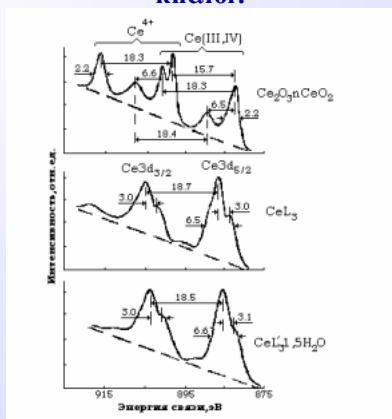


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Спектры РЭС  $Ce3d$ - электронов оксида и комплексов церия, где  $L$  и  $L'$  - остатки орто-метоксибензойной и дифенил-уксусной кислот.



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-57

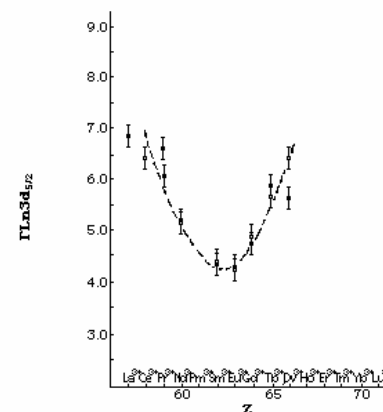


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Зависимость ширины  $\Gamma$  (эВ) линии  $Ln3d_{5/2}$  электронов от порядкового номера  $Z$  лантанида:  $\circ$  -  $LnF_3$ ,  $\bullet$  -  $Ln_2O_3$ .



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-57

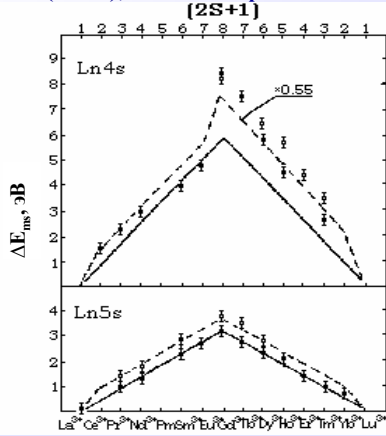


123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru

Мультиплетное расщепление  $\Delta E_{ms}$  Ln4s-, 5s- линий спектров РЭС LnF<sub>3</sub>: • - данные (AlKa), ○ - результаты (MgKa); --- - результаты расчета [ $\Delta E_{ms} = 0.55f(2S+1)$ ]; — - данные расчета ССП Х $\alpha$  - ДВМ.



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛШСО-57

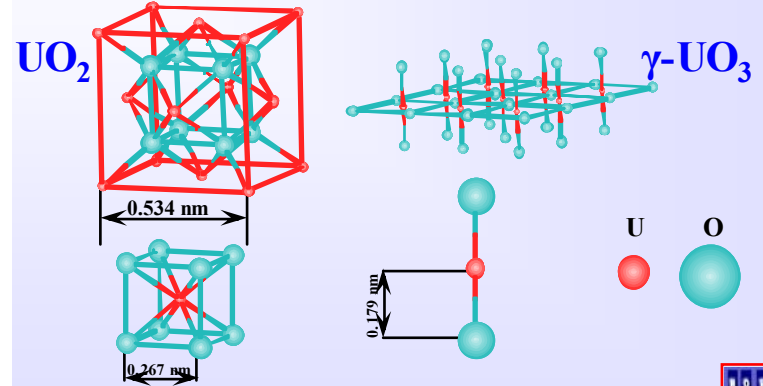
123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ УРАНА UO<sub>2</sub> и γ-UO<sub>3</sub>



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛШСО-57

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

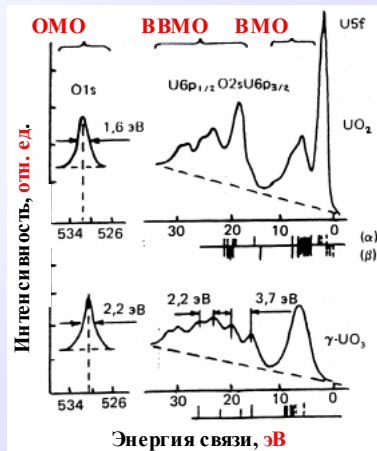
Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## СПЕКТРЫ РЭС ЭЛЕКТРОНОВ МО UO<sub>2</sub> И UO<sub>3</sub>

$$\Delta E \times \Delta \tau \sim h/2\pi,$$

$\Delta E$  – полуширина линии,  
 $\Delta \tau$  – время жизни дырки,  
 $h$  – постоянная Планка



РНИЦ "Курчатовский институт", ЛШСО-57

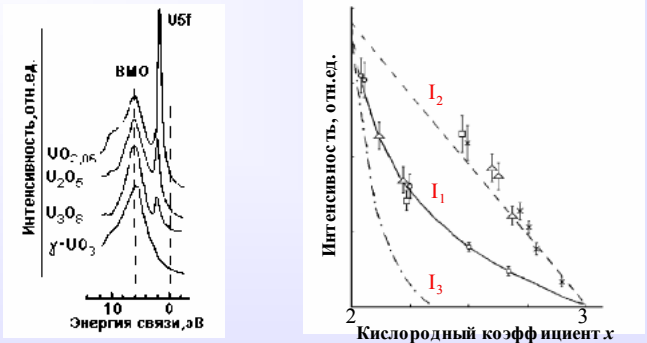
123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## ИОННЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВАНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ РЭС U5f – ЭЛЕКТРОНОВ УРАНА



Спектры РЭС U5f- электронов UO<sub>x</sub> (а) и зависимость интенсивности их линии I (отн. ед.) от x (б): ○ - синтетические оксиды; Δ, □ - настураны; × - смеси UO<sub>2</sub> и γ-UO<sub>3</sub>.

РНИЦ "Курчатовский институт", ЛШСО-57

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



## ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ УРАНА К(%) НА ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСИДОВ УРАНА.

		Синтетические оксиды $UO_x$				
		$UO_{2.06}$	$U_4O_9$	$U_2O_5$	$U_3O_8$	$\gamma-UO_3$
<b>k</b>	$U^{4+}$	65	9	-	-	-
	$U^{5+}$	29	66	50	33	-
	$U^{6+}$	6	25	50	67	100

ФНЦ "Курчатовский институт", ЛПСО-57

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



- Относительная интенсивность:  $I = I(U5f)/I(U4f_{7/2})$ . (1)  
 Для оксидов  $UO_x$ :  $I_1 = 5.4 x^{-72}$  (2)  
 Для смесей  $UO_2$  и  $UO_3$ :  $I_2 = -0.0383x + 0.1148$ . (3)  
 Для  $U^{4+}$  ( $2 \leq x \leq 2.35$ ):  $I_3 = I_2 - 2(I_2 - I_1) = 2I_1 - I_2$ . (4)  
 Для  $2.13 \leq x \leq 2.24$  - бертоллиды  
 $2.47 \leq x \leq 2.68$  - дальтониды

- Доли  $v(U^{n+})$  ионов урана:  
 $v(U^{4+}) = I_3/0.0383$  (5)  
 $v(U^{5+}) = 2(I_2 - I_1)/0.0383$  (6)  
 $v(U^{6+}) = (0.0383 - I_2)/0.0383$  (7)

ФНЦ "Курчатовский институт", ЛПСО-57

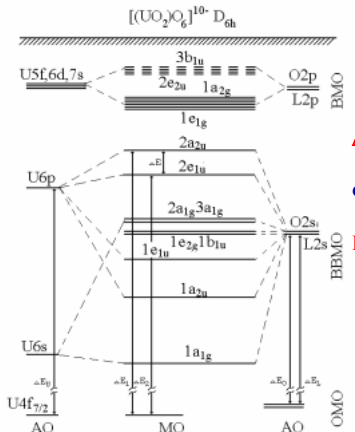
123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



### СХЕМА МО ДЛЯ КЛАСТЕРА $[(UO_2)_6]^{10+} (D_{6h})$ . Стрелки – экспериментальные разности энергий уровней $\Delta E_i$ .

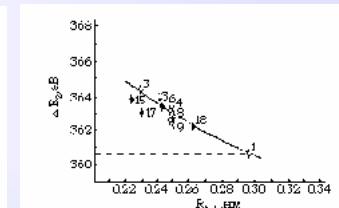
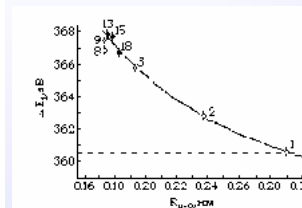


$$\Delta E(U6p_{3/2}) = -1.59 + 0.138(R_{U-O} - 0.149)^{-1},$$

откуда

$$R_{U-O} = 0.149 + 0.138[\Delta E(U6p_{3/2}) + 1.59]^{-1}.$$

### ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ $\Delta E_{1,2}$ ЭЛЕКТРОНОВ ВВМО И ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ В УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ



Зависимости энергий  $\Delta E_{1,2}(U6p_{3/2} - U4f_{7/2})$  от длин аксиальных связей  $R_{U-O}$  (а) и связей  $R_{U-L}$  экваториальной плоскости (б) ураниловых соединений ( $D_{6h}$ ):  
 ○ – O, ● – F, Cl; Δ –  $\gamma-UO_3$ .

ФНЦ "Курчатовский институт", ЛПСО-57

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru



ФНЦ "Курчатовский институт", ЛПСО-57

123182 Москва, пл. 1  
http://www.kiae.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rin@ignph.kiae.ru





$$\Delta E_1 = 356.07 + 0.55R_{U-O}^{-1.75} \quad (1)$$

и

$$R_{U-O} = 0.55/(\Delta E_1 - 356.07)^{0.571} \quad (2)$$

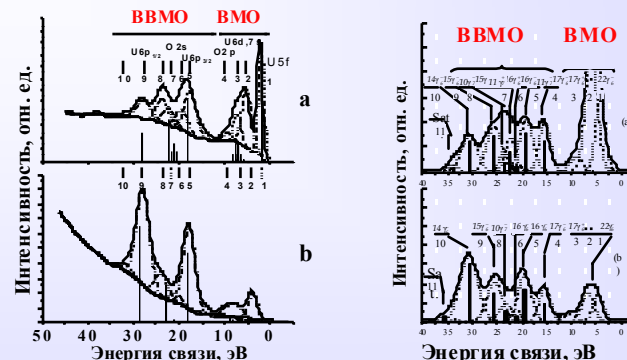
где  $[\Delta E_1] = \text{эВ}$  и  $[R_{U-O}] = \text{нм}$

$$\Delta E_2 = 343.84R_{U-L}^{-0.039}, \quad (3)$$

и

$$R_{U-L} = (383.84/\Delta E_2)^{25.71}, \quad (4)$$

## РОЛЬ $An_{6p,5f}$ -ЭЛЕКТРОНОВ В ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ



Рентгеноэлектронный (а) и конверсионный (б) спектры  $\gamma$ - $UO_3$ .  
Вертикальные линии: теоретические спектры (слева); ожидаемые (справа).

РНИ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



РНИ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rn@ignph.kiae.ru

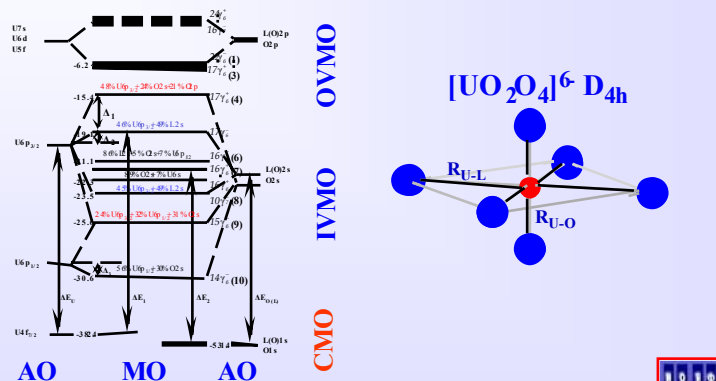
123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rn@ignph.kiae.ru

## СХЕМА МО КЛАСТЕРА $[(UO_2)_4]^{6-}$ ( $D_{4h}$ ) ДЛЯ ОКСИДА $\gamma$ - $UO_3$

Стрелки – экспериментальные разности энергии уровней  $\Delta E_p$ .  
Слева приведены экспериментальные значения энергии связи  $E_p$  (эВ).



РНИ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



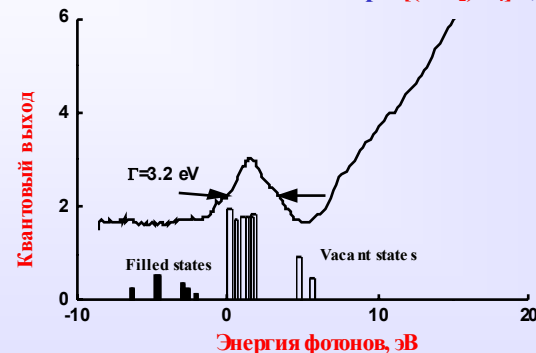
123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rn@ignph.kiae.ru

## РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ВБЛИЗИ $O_{4,5}(U)$ ПОРОГА (NEXAFS) $UO_3$

и плотности заполненных и вакантных  $U5f$  состояний для основного состояния кластера  $[(UO_2)_4]^{6-}$ ,  $D_{4d}$ .



РНИ "Курчатовский институт", ЛПС О-57



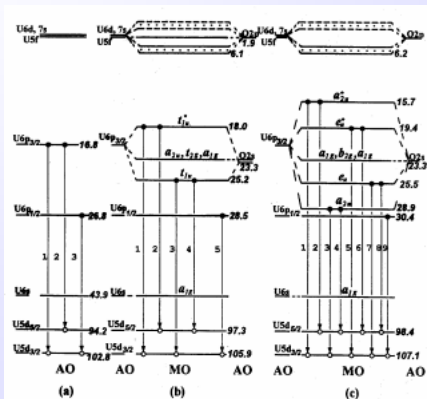
123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaep.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: te@rn@ignph.kiae.ru

### СХЕМА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИЙ:

- (a) – атом U; (b) – кластер  $UO_8^{12-}$  ( $O_{1h}$  для  $UO_2$ );  
 (c) – кластер  $[UO_2^{2+}O_4]^{6-}$  ( $D_{4h}$  для  $\gamma-UO_3$ ).



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-5/

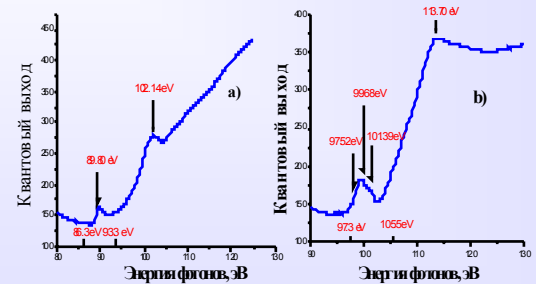


123182 Москва, пл. 1  
<http://www.iaep.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
 Факс: +7 (095) 742-5868  
 E-mail: teferin@igmp.iaep.ru

### РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВБЛИЗИ $O_{4,5}(U)$ ПОРОГА (NEXAFS): a) $ThO_2$ и b) $UO_2$ (получены для оксидов на поверхности металлов и нормированы на поток фотонов)



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-5/

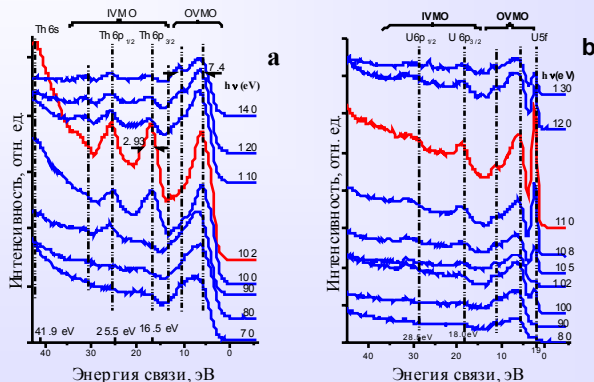


123182 Москва, пл. 1  
<http://www.iaep.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
 Факс: +7 (095) 742-5868  
 E-mail: teferin@igmp.iaep.ru

### СПЕКТРЫ ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ: $ThO_2$ (a) и $UO_2$ (b) (получены для оксидов на поверхности металлов при возбуждении $h\nu$ вблизи $O_{4,5}(An)$ - порога поглощения и нормированы на ток кольца, $E_p C1s = 285.0$ эВ)



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-5/

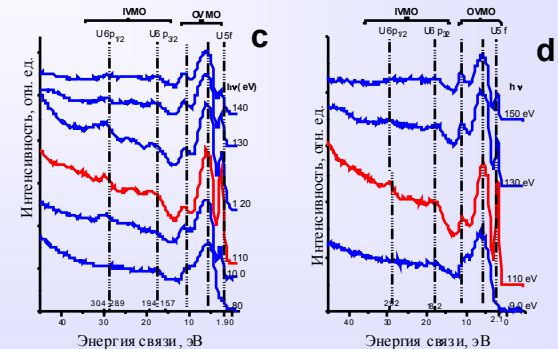


123182 Москва, пл. 1  
<http://www.iaep.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
 Факс: +7 (095) 742-5868  
 E-mail: teferin@igmp.iaep.ru

### СПЕКТРЫ ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ $U_3O_{8+x}$ (c) и $U_3O_8$ (d) (получены для оксидов на поверхности металлов при возбуждении $h\nu$ вблизи $O_{4,5}(An)$ - порога поглощения и нормированы на ток кольца, $E_p C1s = 285.0$ эВ)



РНИЦ "Курчатовский институт", ИЛС СО-5/



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.iaep.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
 Факс: +7 (095) 742-5868  
 E-mail: teferin@igmp.iaep.ru

Структура спектров эмиссии электронов соединений актинидов, полученных при возбуждении  $h\nu$  вблизи резонанса ( вблизи  $O_{4,5}(An)$ - порога поглощения ), может быть описана следующими процессами возбуждения и распада:

$$An5d^{l^0}(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1} + h\nu \rightarrow An5d^p(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1}, \quad (1)$$

$$An5d^p(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1} + (e^2/r) \rightarrow An5d^{l^0}(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1} + e, \quad (2)$$

$$An5d^p(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1} + (e^2/r) \rightarrow An5d^{l^0}(IVMO)^k(OVMO)^{m-1}5f^n + e, \quad (3)$$

$$An5d^p(IVMO)^k(OVMO)^m5f^{n+1} + (e^2/r) \rightarrow An5d^{l^0}(IVMO)^{k-1}(OVMO)^m5f^n + e. \quad (4)$$

РНИЦ "Куратовский институт", ИЛС СО-7

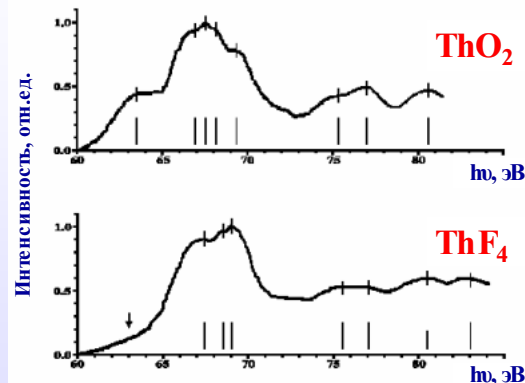


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaec.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@ignph.iaec.ru

## РЕНТГЕНОВСКИЕ $O_{4,5}(Th)$ – ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ (3 кВ, 2 мА), отражающие $Th5d \leftarrow Th6p, 5f, np$ переходы в $ThO_2$ and $ThF_4$



РНИЦ "Куратовский институт", ИЛС СО-7

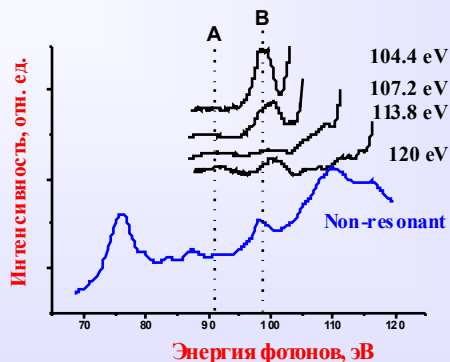


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaec.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@ignph.iaec.ru

## РЕНТГЕНОВСКИЕ $O_{4,5}(U)$ – ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ $UO_2$ полученные при различной энергии возбуждения $h\nu$ .



РНИЦ "Куратовский институт", ИЛС СО-7

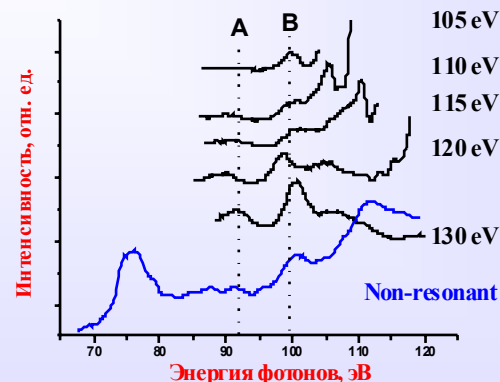


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaec.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@ignph.iaec.ru

## РЕНТГЕНОВСКИЕ $O_{4,5}(U)$ – ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ $UO_3$ , полученные при различной энергии возбуждения $h\nu$ .



РНИЦ "Куратовский институт", ИЛС СО-7

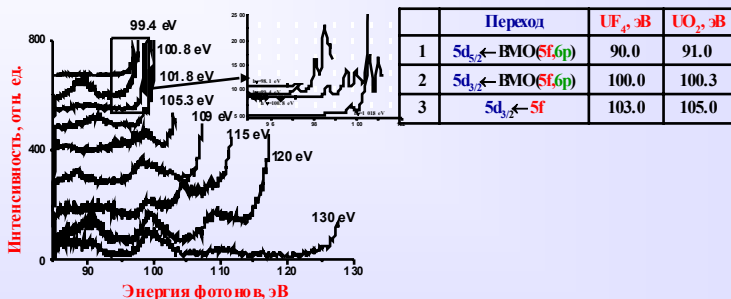


123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaec.ru

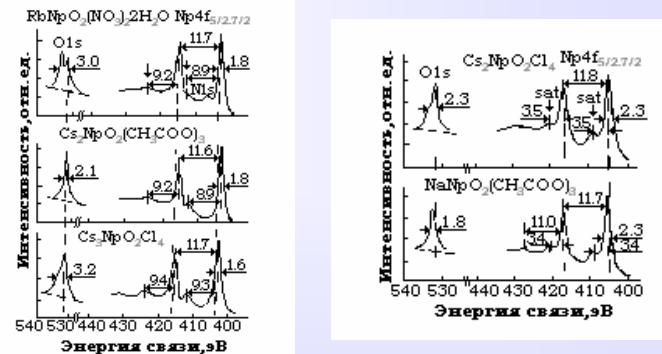
22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@ignph.iaec.ru

**РЕНТГЕНОВСКИЕ  $O_{4,5}(U)$ -ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ  $UF_4$ ,  
полученные при различной энергии возбуждения  $h\nu$ .**



**ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ВНУТРЕННИХ  
ЭЛЕКТРОНОВ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ ( $Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ )**



**Спектры РЭС  $Np4f$ - и  $O1s$ - электронов соединений непутия, содержащих  $NpO_2^+(Np^{5+})$  группу (левый рис.) и  $NpO_2^{2+}(Np^{6+})$  группу (правый рис.)**

РНИЦ Курчатовский институт, ИЛС СОС/

123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaea.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@igph.iaea.ru



РНИЦ Курчатовский институт, ИЛС СОС/

123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaea.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@igph.iaea.ru



	$Np^{4+}(NpO_2)$	$Np^{5+}(Cs_2NpO_2Cl_4)$	$Np^{6+}(Cs_2NpO_2Cl_4)$
$\Delta E_{sat}$ (эВ)	7.0	9.4	3.5
$I_{sat}(I_{sat}/I_0, \%)$	17	12	20

	$U^{4+}(UO_2)$	$U^{6+}(Cs_2UO_2Cl_4)$
$\Delta E_{sat}$ (эВ)	6.9	3.8
$I_{sat}(I_{sat}/I_0, \%)$	25	20

**ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРАХ РЭС:**

1. Образование внешних и внутренних МО.
2. Спин-орбитальное расщепление ( $\Delta E_{so}$ ).
3. Мультиплетное расщепление ( $\Delta E_{ms}$ ).
4. Индуцирование заряда ( $\Delta E_{ind}$ ).
5. Многоэлектронное возбуждение (shake up, down, off,  $\Delta E_{sat}$ ).
6. Динамический эффект.
7. Плазмоны ( $\Delta E_p$ ).
8. Оже процесс.
9. Различные степени окисления ( $\Delta E_b$ ).
10. Примесные атомы.
11. Зарядка образца.

РНИЦ Курчатовский институт, ИЛС СОС/

123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaea.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@igph.iaea.ru



# ВЫВОДЫ

1. В спектрах РЭС (0 до 1250 эВ) различных соединений, включая Ln и An ( $Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf$ ) возникает тонкая структура, обусловленная: образованием внешних и внутренних валентных МО; мультиплетным и спин-орбитальным расщеплением; индуцированным зарядом; динамическим эффектом; многоэлектронным возбуждением; наложением оже-спектров; присутствием ионов различной степени окисления и др.
2. Установлена качественная и количественная связь параметров тонкой структуры с различными физико-химическими свойствами соединений актинидов.
3. Параметры тонкой структуры спектров соединений позволяют определить: степень делокализации и участия  $Ln4f$ -,  $An5f$ - электронов в химической связи; электронную конфигурацию и степень окисления ионов; плотность неспаренных электронов на парамагнитных ионах; степень участия заполненных  $Ln5p$ ,  $An6p$  и  $Lns$  АО лантанидов, актинидов и лигандов в образовании внешних и внутренних валентных МО, структуру и характер этих МО, строение локального окружения и др.

РНИЦ Курчатовский институт, ИЛС СОС/

123182 Москва, пл. 1  
http://www.iaea.ru

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: teferin@igph.iaea.ru



## ЛИТЕРАТУРА

1. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoelstra H.R. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, No. 6. P. 2929-2942.
2. Ryzhkov M.V., Gubanov V.A., Teterin Yu.A., Baev A.S. // Radiokhimiya (Radiochemistry). 1992. Vol.34(1). P. 81-88. (in Russian).
3. Teterin Yu.A., Gagarin S.G. // **Russian Chemical Reviews**. 1996. Vol 65(10). P. 825-847.
4. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // **Russian Chemical Reviews**. 2002. Vol.71(5).P. 347-381.
5. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.// **Russian Chemical Reviews**. 2004. Vol.73(6). P. 541-580.

РНИ «Куратовский институт», ИИСОС/



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

# СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

РНИ «Куратовский институт», ИИСОС/



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)

Работа поддержана грантами  
**РФФИ № 04-03-32892** и **МКНТ**  
1.2.16 2004.

РНИ «Куратовский институт», ИИСОС/



123182 Москва, пл. 1  
<http://www.kiae.ru>

22.11.2005

Тел.: +7 (095) 196-9252  
Факс: +7 (095) 742-5868  
E-mail: [teterin@ignph.kiae.ru](mailto:teterin@ignph.kiae.ru)