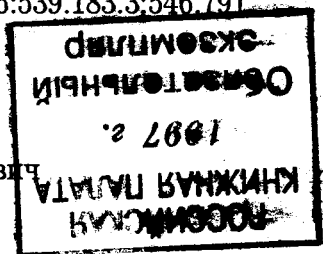


РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"

На правах рукописи

УДК 539.166:539.183.3:546.791

ПАНОВ Александр Дмитриевич



КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ УЛЬТРАМЯГКОГО
ИЗОМЕРНОГО ПЕРЕХОДА УРАНА-235

Специальность: 01.04.16 — физика атомного ядра и
элементарных частиц

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва
1997

Работа выполнена в Российском Научном Центре
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"

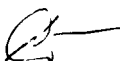
- Научные руководители — доктор физико-математических наук
В. М. Кулаков
— действительный член РАЕН,
доктор физико-математических наук
Ю. А. Тетерин
- Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук,
профессор
В. И. Манько
— кандидат физико-математических наук
А. А. Сорокин
- Ведущая организация — Воронежский Государственный
Университет

Защита состоится "____" _____ 1997 г. в ____ часов на
заседании Специализированного совета РНЦ "КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ" Д034.04.02 по адресу: Москва, 123182, пл. Курчатова,
РНЦ "КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РНЦ
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ".

Автореферат разослан "____" _____ 1997 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат физико-математических наук



М. Д. Скорохватов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В конце семидесятых годов в спектроскопии электронов внутренней конверсии ядерных переходов стало развиваться новое научное направление: исследование электронной структуры вещества и природы химической связи методом конверсионной электронной спектроскопии высокого разрешения (КЭС). Как показали теоретические и экспериментальные исследования, конверсионные спектры, измеренные с разрешением ~ 1 эВ в области энергий электронов, отвечающей внешним атомным оболочкам, принимающим участие в формировании химической связи, могут быть весьма информативными в исследовании электронной структуры соединений. В настоящее время только для трех ядер, имеющих конверсионные переходы с энергией ниже 3 кэВ, в конверсионных спектрах удалось достигнуть разрешения на уровне 1 эВ. В число объектов исследования КЭС входит уникальный ультрамягкий (76.5 ± 0.4 эВ, $(1/2)^+ \rightarrow (7/2)^-$, $E3$) конверсионный переход 26-минутного изомера урана-235 (^{235m}U). Другими конверсионными переходами, спектры которых измерены с разрешением около 1 эВ, являются переходы в ^{99}Tc (2173 эВ, $E3$) и ^{201}Hg (1565 эВ, $(M1 + E2)$). Одной из основных проблем КЭС изомера ^{235m}U является развитие методики количественного исследования структуры конверсионных спектров, учитывающей неупругие и аппаратные искажения.

В исследованиях конверсии ^{235m}U имеются указания на наличие противоречий между теорией и экспериментом, в связи с чем необходимо получение новой детальной количественной экспериментальной информации о структуре конверсионных спектров ^{235m}U в различных химических состояниях. Кроме того, экспериментальные конверсионные спектры изомера ^{235m}U могут дать такую информацию об электронной структуре соединений урана, которая пока недоступна для других спектроскопических методов, но важна для развития теоретических представлений об электронной структуре тяжелых элементов. В связи с этим актуальным является развитие методики количественного исследования структуры конверсионных электронных спектров высокого разрешения изомера ^{235m}U и изучение с использованием этой методики конверсии ^{235m}U в соединениях урана.

Актуальным также является расширение диапазона энергий ядерных переходов, доступного для метода КЭС, так как ограниченность этого диапазона в настоящее время является главным препятствием в распространении методики КЭС на новые объекты.

ЦЕЛЮ РАБОТЫ является развитие методики количественного исследования структуры конверсионных спектров изомера ^{235m}U , изучение конверсионного перехода ^{235m}U с использованием этой методики и исследование на ее основе электронной структуры соединений урана, а так же изучение возможности расширения числа изотопов, доступных для исследования методом КЭС, за счет увеличения энергетического диапазона электронных спектрометров при сохранении высокого разрешения.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В работе впервые получены следующие оригинальные результаты.

1. С использованием развитых в работе экспериментальных методик получены абсолютные величины интенсивностей линий конверсионных спектров изомера ^{235m}U для двух различных химических состояний, одно из которых аналогично диоксиду урана, а другое связано с ураниловой группой UO_2^{2+} , координированной атомами кислорода в экваториальной плоскости;

2. На основе сопоставления экспериментальных величин интенсивностей линий конверсионных спектров ^{235m}U в оксидах с имеющимися теоретическими данными найдено удовлетворительное согласие в случае, не учитывающем вклад в парциальные вероятности конверсии интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов на атомах окружения (аналог известного эффекта EXAFS).

3. Проведена оценка величины подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии изомера ^{235m}U , обусловленного тепловыми колебаниями и неупругим рассеянием конверсионных электронов.

4. Проведена оценка степени делокализации глубоколежащей $6p_{1/2}$ -орбитали урана в ураниле с использованием полученных экспериментальных данных и в рамках предположения о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии парциальным электронным плотностям на ядре.

5. Найдены светосильные режимы высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ для электростатического спектрометра с предварительной фокусирующей системой и сферическим анализатором с помощью вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Заложены методические основы КЭС на основе изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ как количественного метода исследования электронной структуры соединений урана. Полученные экспериментальные результаты важны для дальнейшего развития теоретических представлений об электронной структуре соединений тяжелых элементов и о механизмах ядерной конверсии. Найденные в работе светосильные режимы высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ для спектрометра РФС-2 предполагается использовать для модернизации этого спектрометра, что даст возможность существенно увеличить число изотопов, доступных для исследований методом КЭС.

В работе развиты экспериментальные методики и выполнены технические разработки, которые нашли применение при решении различных научно-технических задач:

1. Разработанный для анализа конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ пакет программ SPRO с встроенным языком программирования SL нашел широкое применение при обработке данных в разных областях электронной и ядерной спектроскопии и может служить основой для создания автоматизированных систем сбора и обработки экспериментальных данных.

2. Разработанный для данного исследования комбинированный метод анализа поверхностных пленок на плоских и нерегулярных поверхностях находит применение в рентгеноэлектронной спектроскопии. Кроме того, этот метод позволил выполнить независимую от других источников оценку функции трансмиссии рентгеноэлектронного спектрометра НР 5950А, что важно для проведения количественного анализа методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

3. Математическая вычислительная модель аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы пригодна для детального количественного исследования свойств любых электронно-оптических систем этого типа.

4. Развита в работе вычислительная модель на основе метода Монте-Карло для исследования прохождения конверсионных электронов через вещество может быть использована для решения широкого круга других задач, например, при исследовании вторичной электронной эмиссии, углового распределения фотоэлектронов и др.

5. В ходе выполнения настоящего исследования было создано программное обеспечение для системы управления и обработки данных электронного спектрометра РФС-2, включающее систему перекачки

данных и текстов с перфолент в память IBM PC-совместимых компьютеров, что во многом способствует дальнейшему развитию КЭС с использованием спектрометра РФС-2, и которое находит широкое применение в текущих исследованиях методами рентгеноэлектронной спектроскопии.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ.

1. Методика количественного исследования структуры конверсионных электронных спектров высокого разрешения $(1/2)^+$ -изомера урана-235.

2. Экспериментальные конверсионные электронные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ в двух различных окисных состояниях, измеренные при конверсии изомера урана на поверхности индия; результаты количественного исследования и сопоставления структуры этих спектров с результатами теории; вывод о слабом влиянии интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием электронов, на экспериментальные величины интенсивностей линий конверсионных спектров изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, экспериментальная оценка степени делокализации $U6p_{1/2}$ -электронов в ураниле.

3. Результаты теоретических оценок величины факторов подавления интерференционных эффектов, связанных с упругим рассеянием конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ на атомах окружения, вывод о возможной малой величине остаточных интерференционных эффектов в парциальных вероятностях конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$.

4. Данные о светосильных режимах высокого разрешения в области энергий электронов до 20 кэВ спектрометра РФС-2, найденные с помощью вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты отдельных этапов работы складывались и обсуждались на Международных Совещаниях по Физике Ядра (Совещаниях по Ядерной Спектроскопии и Структуре Атомного Ядра): С.-Петербург, 1995; Москва, 1996 (два доклада); на ежегодных конференциях Отделения Общей и Ядерной Физики ИАЭ им. Курчатова в 1984–88 гг. Результаты работы отражены в 5 статьях, 1 обзоре, 6 препринтах и 7 тезисах докладов.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и 3 приложений. Основное содержание диссертации изложено на 149 страницах, приложения занимают 51 страницу. Диссертация содержит 36 рисунков и список литературы из 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ отражена актуальность темы, сформулирована цель работы и обоснован выбор $1/2^+$ -изомера урана-235 как объекта исследования методом КЭС. Приводятся основные положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит краткое общее введение в проблематику КЭС и обзор литературных данных по конверсионной спектроскопии $^{235\text{m}}\text{U}$; дается сравнительная характеристика метода КЭС изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ и некоторых других методов исследования электронной структуры соединений урана.

В цикле работ де Мевернье (1968-74 гг.) было проведено систематическое исследование изменений постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$ в зависимости от атомного окружения. Были обнаружены изменения постоянной распада изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ масштаба 2%, при этом найдены корреляции постоянной распада с химическими свойствами атомного окружения. В цикле теоретических работ Д. П. Гречухина и А. А. Солдатова (1976-84 гг.) конверсионный процесс $^{235\text{m}}\text{U}$ был исследован для различных электронных конфигураций изолированного атома урана. Было показано, что величины парциальных вероятностей конверсии с точностью не менее 1% пропорциональны соответствующим значениям парциальных электронных плотностей вблизи ядра. Результаты этих работ находятся в удовлетворительном качественном согласии с экспериментальными данными по изменениям постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$. В 1979 г. в работах В. И. Жудова и др. были получены первые конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$, разрешенные на отдельные линии, и в этих спектрах обнаружены сильные эффекты, связанные с образованием внутренних валентных молекулярных орбиталей. В связи с этим переход к количественному исследованию влияния химических эффектов на конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ является весьма актуальным.

В работе В. Ю. Добрецова (1992 г.) было указано на возможность нарушения пропорциональности парциальных вероятностей конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ и парциальных электронных плотностей вблизи ядра масштаба 50% за счет интерференционных эффектов при упругом рассеянии конверсионных электронов $^{235\text{m}}\text{U}$ на атомах окружения. Этот результат по-видимому входит в противоречие с относительной стабильностью постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$, обнаруженной в цикле экспериментальных работ де Мевернье и в некоторых других родственных исследованиях. Отмечается, что это обстоятельство должно быть

учтено при анализе результатов эксперимента.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена изложению основных экспериментальных методик, использованных в работе.

В первом разделе описана методика приготовления образцов (развита В. И. Жудовым и др. в 1979 г.) и обсуждается их структура. Изотоп ^{235}U получался как продукт α -распада ^{239}Pu , нанесенного тонким слоем на внутреннюю поверхность платиновой полусферы радиусом 40 мм, и собирался электрическим полем в атмосфере воздуха ($7 \cdot 10^3$ Па) на металлические подложки, помещенные вблизи центра полусферы. Размер рабочей поверхности образцов при сборе изотопа ($0.5 \times 5 \text{ мм}^2$ или $1.5 \times 5 \text{ мм}^2$) ограничивался с помощью тонких тefлоновых масок. Атомы изотопа урана в этих условиях оказываются локализованными в слое сорбированных углеводородных загрязнений на поверхности металла или на границе сорбированного слоя и субстрата и химически связываются с кислородом.

Во втором разделе описаны методики измерения спектров конверсионных электронов изотопа ^{235}U . При измерении конверсионных спектров ^{235}U интерес представляет диапазон энергий электронов от 0 до примерно 75 эВ, и спектры должны быть измерены с разрешением не хуже 2 эВ, для того, чтобы были разрешены отдельные конверсионные пики. В работе были использованы две различные методики измерения спектров. В *основной* методике для измерения конверсионных спектров использовался серийный электронный спектрометр НР 5950А, снабженный предварительной тормозящей и фокусирующей электронно-оптической системой и сферическим электростатическим (180°) анализатором. Номинальный диапазон энергий этого спектрометра составляет 300–1500 эВ, поэтому на образцы подается дополнительное ускоряющее напряжение 500 В относительно входа в электронно-оптическую систему спектрометра. Достоинством этой методики является высокая светосила (эффективный геометрический фактор) спектрометра и хорошее разрешение (~ 1 эВ), недостатком является то, что неизвестной остается зависимость светосилы спектрометра от энергии электронов. В *вспомогательной* методике использовался опытный электронный спектрометр РФС-2, разработанный Горьковским Научно-Исследовательским Приборостроительным Институтом, конструкция которого аналогична спектрометру НР 5950А. Номинальный рабочий диапазон этого спектрометра удалось довести до 0–1500 эВ, и измерять конверсионные спектры ^{235}U без предварительного ускорения. Недостатком этой мето-

дики по сравнению с основной методикой является худшая светосила и разрешение ($\sim 2 \text{ эВ}$), но достоинством является то, что для вспомогательной методики вычислительным путем может быть найдена зависимость светосилы спектрометра от энергии. Основная и вспомогательная методики взаимно дополняют друг друга.

Так как в данной работе сравниваются абсолютные значения интенсивностей конверсионных линий, относящихся к разным конверсионным спектрам $^{235\text{m}}\text{U}$, соответствующим разным химическим состояниям изомера, то полные площади конверсионных спектров должны нормироваться на соответствующие постоянные распада. В третьем разделе описана методика одновременного измерения конверсионных спектров и постоянной распада $^{235\text{m}}\text{U}$. Суть этой методики состоит в том, что конверсионный спектр одного образца измеряется дважды, в два следующие друг за другом промежутка времени. Сравнение площадей этих двух спектров дает возможность определить постоянную распада, которая соответствует спектру, являющемуся суммой спектров двух последовательных измерений.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена рассмотрению и обоснованию методики количественного исследования структуры конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$. Под характеристиками структуры спектра понимается набор параметров линий, составляющих конверсионный спектр: положения, ширины и площади.

Препятствием на пути корректного анализа спектров являются два типа искажений формы исходного конверсионного спектра. Первый тип искажений связан с неупругим рассеянием конверсионных электронов в веществе образца. Каждый конверсионный пик порождает низкоэнергетический фон, обусловленный неупруго рассеянными и вторичными электронами. Эти парциальные фоны, складываясь, приводят к появлению общего интенсивного фона сложной формы, над которым наблюдаются собственно конверсионные пики (рис. 1). Аппаратурные искажения, главным из которых является зависимость светосилы спектрометра от энергии электронов (непостоянство функции трансмиссии спектрометров), также препятствуют корректному анализу структуры спектра. Задача количественного исследования структуры конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ заключается сначала в устранении искажений спектров, затем в определении параметров конверсионных линий.

В первом разделе рассматриваются выражения, описывающие различные искажающие факторы, и предлагаются пути устранения ис-

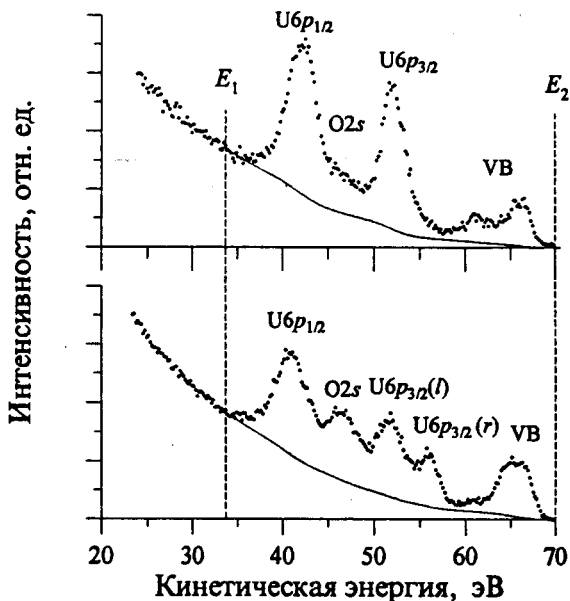


Рисунок 1. Экспериментальные конверсионные спектры ^{235m}U , полученные при сборе изомера на поверхности индия, и фон, обусловленный неупруго рассеянными и вторичными электронами. Спектры соответствуют двум различным оксидным химическим состояниям изомера урана, которые получены при сборе изомера урана на поверхности индия при токах разряда в камере приготовления образцов 1 нА (верхний спектр) и 4 нА (нижний спектр). (E_1-E_2) — информативный диапазон спектра.

кажений конверсионных спектров ^{235m}U . В результате устранения искажений может быть найден спектр $\tilde{F}(E)$, который представляет собой спектр конверсионных электронов, покинувших образец без неупругих рассеяний, и размытый аппаратным уширением ("упругий спектр"). Спектр $\tilde{F}(E)$ связан с экспериментально наблюдаемым спектром $Q(E)$ уравнением

$$\tilde{F}(E) + \int_E^{E_2} \tilde{F}(E') P(E', E - E') dE' = \frac{Q(E)}{T(E)}, \quad (1)$$

где E_2 — высокоэнергетический край информативного диапазона спектра (см. рис. 1); $T(E)$ — функция трансмиссии спектрометра, $P(E', E - E')$ — функция рассеяния, которая описывает форму низкоэнергетического фона неупруго рассеянных и вторичных электронов, относящихся к моноэнергетическому пику с начальной энергией E' . Если функции $T(E)$ и $P(E', E - E')$ известны, то уравнение (1) легко решается относительно $\tilde{F}(E)$.

Во втором разделе этой главы определяется функция трансмиссии для спектрометров РФС-2 и НР 5950А. Для спектрометра РФС-2 строится вычислительная модель электронно-оптического тракта этого спектрометра, и функция трансмиссии определяется вычислительным путем с использованием построенной модели. Для определения функции трансмиссии спектрометра НР 5950А, на спектрометрах РФС-2 и НР 5950А измеряются идентичные конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ (получаются при сборе $^{235\text{m}}\text{U}$ на поверхности меди). Спектр, полученный на спектрометре РФС-2, корректируется с учетом вычисленной функции трансмиссии, после чего скорректированный спектр, измеренный спектрометром РФС-2, сравнивается с нескорректированным спектром, измеренным спектрометром НР 5950А. Сопоставление этих спектров позволяет найти функцию трансмиссии спектрометра НР 5950А. Эта функция трансмиссии была аппроксимирована экспонентой:

$$T(E) \cong \exp(\alpha E), \quad \alpha = -(1.69 \pm 0.18) \times 10^{-2} \text{эВ}^{-1} \quad (2)$$

В третьем разделе главы введена феноменологическая функция рассеяния в виде

$$P(E - E') = \alpha_0 \exp[-\mu(E - E')], \quad (3)$$

где α_0 — некоторая постоянная, а показатель экспоненты μ определяется крутизной неупругого фона левее информативной части спектра (рис. 1). Основанием для аппроксимации функции рассеяния формулой (3) служит то, что левее информативного диапазона спектра зависимость интенсивности фона неупруго рассеянных и вторичных электронов от энергии близка к экспоненциальной. В этом же разделе проводится оценка верхних границ ошибок вычитания неупругого фона, связанных с возможными отклонениями истинной функции рассеяния от феноменологической функции (3). Для этого существенно варьировалась форма функции рассеяния и исследовалось, как меняются в связи с этим определяемые интенсивности конверсионных линий. Было найдено, что средние изменения интенсивностей по всем линиям, использованным в исследовании, составили 0.7% от полной площади конверсионного спектра, а максимальные — составили 2%.

В четвертом разделе третьей главы введенная процедура вычитания неупругого фона применялась к модельным спектрам, полученным путем расчета с помощью метода Монте-Карло прохождения конверсионных электронов через углеводородную пленку и развития

лавини вторичных электронов. Так как в этом случае вид модельного "упругого спектра" $F(E)$ точно известен, то сравнивая результат вычитания фона с модельным "упругим спектром" можно оценить методические погрешности, вносимые в интенсивности линий использованным алгоритмом вычитания неупругого фона. В этом исследовании средняя ошибка в интенсивностях линий составила 0.3% от площади всего спектра, а максимальная — 0.7%. Сделан вывод, что предложенный алгоритм вычитания неупругого фона может внести методическую погрешность в интенсивности линий спектра на уровне 1% от полной площади спектра, что составляет примерно 5% от интенсивностей основных конверсионных линий ^{235m}U .

В этом же разделе в рамках модели Монте-Карло исследовано возможное отличие "упругого спектра" $F(E)$ от истинного конверсионного спектра, обусловленное зависимостью эффективной длины пробега электронов от их начальной энергии и показано, что эти отличия малы.

В пятом разделе дана оценка полной методической ошибки количественного исследования характеристик структуры конверсионных спектров ^{235m}U . Методическая ошибка в определении абсолютных значений парциальных вероятностей конверсии (т. е. вероятностей конверсии, относящихся к отдельным линиям конверсионного спектра) составляет 12% для наиболее интенсивных линий спектра. Методическая ошибка отношений интенсивностей линий может достигать 25% при разнице энергетических положений линий около 25 эВ и пропорционально уменьшается при уменьшении расстояния между линиями. Ошибка отношения интенсивностей линий, относящихся к разным конверсионным спектрам, но отвечающим одной и той же энергии электронов, не превышает 13%.

В шестом разделе описана программа разложения спектров на линии гаусс-лоренцевской формы с искаженной симметрией методом максимального правдоподобия, являющаяся составной частью пакета программ SPRO.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена экспериментальному изучению конверсионных спектров ^{235m}U в различных химических состояниях.

Малая эффективная глубина выхода конверсионных электронов ^{235m}U из вещества без потерь энергии (несколько моноатомных слов) препятствует использованию образцов с ^{235m}U , приготовляемых химическим путем. Малое время жизни изомера (26 мин), затрудняет использование "горячей" химии. Эти и некоторые другие обсто-

яательства обуславливают трудности приготовления образцов с изомером урана в заданном и контролируемом химическом состоянии и в количествах, достаточных для измерения конверсионных спектров высокого разрешения.

В связи с этим основная идея принятого в работе подхода состоит в том, чтобы использовать те химические состояния изомера урана, в которых он естественным путем оказывается при приготовлении образцов в наиболее простых и воспроизводимых условиях. Из-за крайне высокой способности урана связываться с кислородом, такими химическими состояниями изомера урана являются оксиды; наиболее воспроизводимые данные получаются в экспериментах со сбором изомера урана на металлические подложки. В этом случае удается отработать хорошо воспроизводимую процедуру подготовки подложек к сбору изомера и избавиться от нежелательной зарядки образцов во время сбора изомера или при измерениях спектра.

В первом разделе четвертой главы рассматриваются конверсионные спектры $^{235\text{m}}\text{U}$ в химическом окружении, получаемом при сборе изомера на поверхности меди. Такие конверсионные спектры обладают высокой воспроизводимостью, что позволяет использовать их в качестве эталона. Для серии из 6 таких экспериментальных конверсионных спектров показано, что нет статистически значимых различий в их форме. В частности, такие спектры использовались при определении функции трансмиссии спектрометра HP 5950A (Гл. 3, разд. 2).

Во втором разделе отражены результаты изучения конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$, полученных после сбора изомера на поверхности индия. Оказалось, что при изменении тока разряда в камере сбора изомера в пределах от 1 до 4 нА существенно изменяется форма спектров (рис. 1), причем форма изменяется плавно при изменении тока разряда в этих пределах. В работе предположено, что все разнообразие наблюдаемых спектров связано со смешиванием двух различных химических состояний *A* и *B* изомера урана в образце в различных соотношениях, зависящих от условий сбора изомера. На основе результатов сопоставления формы экспериментальных конверсионных спектров с рентгеноэлектронными спектрами ураниловых соединений и оксидов урана и с учетом результатов расчетов электронной структуры оксидов урана химическое состояние *A* интерпретировано как аналог простого оксида UO_2 , а состояние *B* связано с линейной группой уранила UO_2^{2+} , содержащей в экваториальной плоскости не-

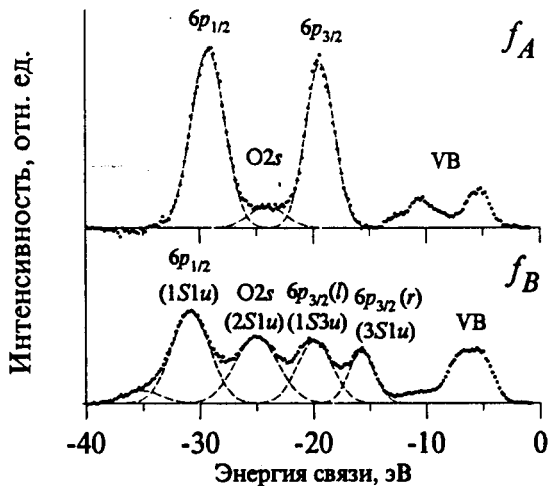


Рисунок 2. Чистые спектры f_A и f_B , найденные по набору экспериментальных смешанных спектров при сборе ^{235}mU на поверхности индия.

сколько атомов кислорода (аналог $\gamma\text{-UO}_3$).

Развита методика, позволяющая количественно проверить предположение о смешивании двух химических состояний, и в случае подтверждения предположения позволяющая по набору смешанных конверсионных спектров найти спектры $f_A(E)$ и $f_B(E)$, отвечающие химическим состояниям изомера A и B .

Исследовано две серии экспериментальных конверсионных спектров ^{235}mU при сборе изомера на поверхности индия, состоящие из 30 и 29 отдельных измерений. В первой из этих серий одновременно измерялись спектры и постоянные распада ^{235}mU , а во второй серии — только конверсионные спектры. Анализ экспериментальных данных подтвердил предположение о смешивании двух химических состояний изомера урана в образцах. Это позволило найти чистые спектры f_A и f_B (рис. 2) и проанализировать их структуру (табл. 1), а также позволило определить периоды полураспада τ изомера ^{235}mU , относящиеся к состояниям A и B :

$$\tau_A = 25.67 \pm 0.21 \text{ мин}; \quad \tau_B = 26.68 \pm 0.12 \text{ мин}$$

$$(\tau_B - \tau_A)/\tau_A = (3.9 \pm 1.2)\%.$$

Эти величины сопоставлены с периодами полураспада изомера урана, измеренными ранее (де Мевернье, 1974 г.) для образцов химически

Таблица 1. Структура чистых спектров f_A и f_B . В каждой ячейке таблицы даны (сверху вниз): парциальная вероятность конверсии в относительных единицах, положение линии (энергия связи) в эВ, полная ширина линии на половине высоты в эВ. В скобках указаны статистические ошибки.

Спектр	Линия				
	$6p_{1/2}$	$O2s$	$6p_{3/2}(l)$	$6p_{3/2}(r)$	VB
f_A	45.5(0.3)	6.7(0.4)	37.5(0.3)	0	15.2(0.1)
	28.9(0.4)	23.9(0.2)	19.0(0.4)	—	—
	3.4(0.1)	4.1(0.3)	3.1(0.1)	—	—
f_B	31.3(0.2)	22.2(0.2)	16.7(0.2)	10.5(0.1)	19.0(0.1)
	30.7(0.1)	24.9(0.1)	19.9(0.1)	15.6(0.3)	—
	3.8(0.2)	4.4(0.1)	3.5(0.1)	2.7(0.1)	—

приготовленных соединений $^{235m}\text{UO}_2$ и $\gamma\text{-}^{235m}\text{UO}_3$:

$$\tau(\text{UO}_2) = 24.68 \pm 0.26 \text{ мин}; \quad \tau(\gamma\text{-UO}_3) = 26.06 \pm 0.08 \text{ мин}$$

$$[\tau(\gamma\text{UO}_3) - \tau(\text{UO}_2)]/\tau(\text{UO}_2) = (5.6 \pm 1.1)\%$$

Одинаковая тенденция изменения периода полураспада при переходе от UO_2 к $\gamma\text{-UO}_3$ и от A к B и близость относительных величин изменения периодов полураспада не противоречит предложенной интерпретации химических состояний изомера A и B .

ПЯТАЯ ГЛАВА посвящена анализу экспериментальных результатов (рис. 2, табл. 1). В первом разделе для сопоставления с экспериментальными данными привлекаются результаты квази-релятивистских расчетов электронной структуры ураниловой группы (В. А. Глебов, 1981). Известно, что во многом черты рентгеноэлектронных спектров ураниловых соединений в области энергий связи электронов $\gtrsim 40$ эВ определяются наличием этой группы. Поэтому для идентификации линий спектра f_B (ураниловый кластер изомера урана) и для сопоставления результатов эксперимента с теорией в первом приближении можно воспользоваться результатами расчета электронной структуры ураниловой группы. Идентификация линий спектра f_B , относящихся к области внутренних валентных молекулярных орбиталей, в терминах молекулярных орбиталей уранила, приведена на рис. 2. На основе результатов расчетов выполнена оценка заселенностей (по Малликену) молекулярных орбиталей атомными $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронами урана: $1S1u = 1.44(6p_{1/2}) + 0.05(6p_{3/2})$; $2S1u = 0.30(6p_{1/2}) + 1.00(6p_{3/2})$; $1S3u = 1.86(6p_{3/2})$; $3S1u = 0.06(6p_{1/2}) + 0.34(6p_{3/2})$.

Таблица 2. Ожидаемые (“теоретические”) и экспериментальные относительные интенсивности конверсионных линий, относящихся к ВВМО. В скобках указаны полные (с учетом методических) ошибки.

	"6p _{1/2} " (1S1u)	"O2s" (2S1u)	"6p _{3/2} (l)" (1S3u)	6p _{3/2} (r)" (3S1u)
расчет	44.9	23.0	25.7	6.5
эксперимент	38.8(4.7)	27.5(3.3)	20.7(2.5)	13.0(1.6)

В приближении метода молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей, и без учета интерференционных эффектов из-за упругого рассеяния конверсионных электронов на соседних атомах, вероятность конверсии изомера ^{235m}U с некоторой молекулярной орбитали ϕ дается формулой

$$P_{\phi} = \sum_k N_k P_k^U, \quad (4)$$

где N_k — заселенности орбитали ϕ атомными электронами урана типа k , а P_k^U — соответствующие одноэлектронные вероятности конверсии для одиночного атома урана. В предположении квазиатомного характера линии "6p_{1/2}" в спектре f_A (рис. 2), с использованием формулы (4) и структуры орбитали 1S1u, можно получить теоретическую оценку изменения интенсивности линии "6p_{1/2}" в спектре f_B по сравнению со спектром f_A . Было найдено

$$\left. \frac{P_B("6p_{1/2}")}{P_A("6p_{1/2}")} \right|_{theor} = 0.73, \quad (5)$$

в то время как соответствующая экспериментальная величина есть

$$\left. \frac{P_B("6p_{1/2}")}{P_A("6p_{1/2}")} \right|_{exper} = 0.69 \quad (6)$$

(статистическая ошибка 0.01, методическая ошибка 0.09). Экспериментальное (6) и теоретическое (5) отношения интенсивностей находятся в удовлетворительном согласии.

Аналогичным способом найдены ожидаемые отношения интенсивностей линий спектра f_B друг с другом. Результат сопоставления с экспериментом приведен в табл. 2. Во всех случаях кроме линии "6p_{3/2}(r)" (правая (right) компонента дублета, связанного с 6p_{3/2}-оболочкой атома урана) имеется разумное соответствие экспериментальных и расчетных величин интенсивностей, но для линии

" $6p_{3/2}(r)$ " расчетная интенсивность вдвое ниже экспериментальной. Однако известно, что учет кристаллического поля экваториальных атомов-лигандов уранила может увеличить интегральную заселенность $3S1u$ -орбитали $U6p$ -электронами от 0.4 до 0.8, что примерно вдвое увеличит оценку интенсивности линии " $6p_{3/2}(r)$ " в спектре f_B .

Таким образом, значительных аномалий в парциальных вероятностях конверсии, которые можно было бы связать с интерференционными явлениями при упругом рассеянии конверсионных электронов или с другими факторами, не выявлено. Полученные экспериментальные данные не противоречат тому, что парциальные вероятности конверсии изомера урана пропорциональны парциальным электронным плотностям на ядре.

Во втором разделе главы 5 рассмотрен вопрос, почему предполагаемые на основе теоретических расчетов сильные интерференционные эффекты в вероятностях конверсии ^{235m}U не проявляются в эксперименте. Рассмотрены 4 возможных механизма подавления интерференционных эффектов и показано, что по крайней мере 2 из них могут быть весьма эффективными: тепловые колебания атомов и неупругое рассеяние конверсионных электронов. Качественные оценки показали, что за счет совместного действия этих механизмов можно ожидать примерно пятикратного подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии изомера урана-235 в составе уран-кислородного кластера на основе ураниловой группы. Вероятности конверсии могут оставаться пропорциональными электронной плотности на ядре с точностью 5–10% или лучше. В этом свете как экспериментальные результаты настоящей работы, так и стабильность постоянной распада изомера ^{235m}U в многочисленных экспериментах по химическому изменению постоянной распада ^{235m}U , находят естественное объяснение: остаточные интерференционные эффекты не могут сильно менять парциальные вероятности конверсии.

В третьем разделе отмечается, что согласие экспериментальных интенсивностей конверсионных линий ^{235m}U с результатами теоретических оценок и установленная возможность сильного подавления интерференционных эффектов, позволяют для дальнейшего анализа конверсионных спектров изомера урана-235 исходить из предположения о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии и плотности электронов вблизи ядра. В рамках этого предположения наблюдаемое различие интенсивностей " $6p_{1/2}$ "-конверсионной линии

в спектрах f_B и f_A (формула (6)) позволяет экспериментально оценить степень делокализации атомной $U_{6p_{1/2}}$ -оболочки при образовании химической связи в группе уранила: на исходной квазиатомной орбите остается $(69 \pm 9)\%$ $6p_{1/2}$ -электронной плотности.

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ рассматриваются результаты применения развитой в настоящей работе (Гл. 3, разд. 2) математической модели электронно-оптической системы электронного спектрометра РФС-2 для исследования возможности расширения энергетического диапазона этого спектрометра до 20 кэВ при сохранении разрешения на уровне ~ 1 эВ и достаточно высокой светосилы (не менее 0.001 стерадиан). Это необходимо для распространения методики КЭС на широкий круг ядер, имеющих конверсионные переходы в области 10–20 кэВ. В результате найдено специальное множество режимов работы электронной оптики, которое названо “предельным”. Это множество режимов характеризуется тем, что для каждой заданной исходной энергии электронов с помощью “предельного” режима реализуется наилучшее возможное энергетическое разрешение без существенной потери светосилы спектрометра. Например, для энергии электронов 20 кэВ найден режим работы электронной оптики, который дает светосилу спектрометра 0.0033 стерадиан (конус с раствором 3.7°) и разрешение 1.2 эВ.

В ПРИЛОЖЕНИИ 1 описана разработанная специально для данной работы новая комбинированная методика исследования поверхностных пленок на плоских и шероховатых поверхностях с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии, и приведены результаты исследования пленок углеводородных загрязнений на поверхности медных образцов (толщина около 15 Å, суммарная атомарная плотность атомов кислорода и углерода примерно равна атомарной плотности медного субстрата ($8.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), при этом атомы кислорода и углерода в пленке присутствуют примерно в равных концентрациях). Эти данные существенно использовались при моделировании экспериментальных конверсионных спектров методом Монте-Карло (Гл. 3, раздел 4), и при обсуждении структуры образцов (Гл. 2, раздел 1).

В ПРИЛОЖЕНИИ 2 описан пакет программ обработки спектров SPRO и определенный в среде пакета язык программирования SL. В рамках пакета SPRO с использованием языка SL была проведена большая часть математической обработки конверсионных спектров изомера ^{235m}U . Пакет программ SPRO включает большое число стандартных программ обработки спектров, а язык программирования

SL может быть использован для добавления к пакету новых модулей специального назначения, реализующих нестандартные алгоритмы обработки спектров, выполняющих системные функции для связи с внешним оборудованием и т. д.

В ПРИЛОЖЕНИИ 3 приведены основные формулы линейного конфлюэнтного анализа в той форме, в которой они использовались в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе развиты оригинальные методики, которые позволили получить важные результаты о конверсионном переходе изомера ^{235m}U .

1.1. Развита методика измерения конверсионных электронных спектров высокого разрешения ультрамягкого (76.5 ± 0.4 эВ) конверсионного перехода $(1/2)^+$ -изомера урана-235 (^{235m}U) с использованием электростатического электронного спектрометра РФС-2; рассчитана зависимость светосилы спектрометра РФС-2 от энергии (функция трансмиссии); путем сравнения конверсионных спектров ^{235m}U , полученных на спектрометрах РФС-2 и HP 5950A найдена функция трансмиссии спектрометра HP 5950A, что позволило устранить аппаратные искажения экспериментальных конверсионных спектров высокого разрешения ^{235m}U .

1.2. Развита методика вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов из экспериментальных конверсионных спектров ^{235m}U и выполнена оценка методических ошибок в определении интенсивностей конверсионных линий, связанных с применением этой методики, что позволило определить парциальные интенсивности линий конверсионных спектров ^{235m}U .

1.3. Предложена вычислительная модель (на основе метода Монте-Карло) для описания прохождения мягких конверсионных электронов ^{235m}U через углеродородные пленки. Эта модель позволила обосновать используемую в работе феноменологическую методику вычитания фона неупруго рассеянных и вторичных электронов из конверсионных спектров ^{235m}U и выполнить оценку величины искажения формы конверсионных спектров ^{235m}U с учетом зависимости эффективной длины пробега конверсионных электронов от энергии (интенсивности линий могут искажаться примерно на 5%).

1.4. Введена методика одновременного измерения конверсионных

спектров и постоянных распада ядерных изомеров, что позволило измерить абсолютные значения интенсивностей конверсионных линий.

1.5. Развита методика получения определенных химических состояний изомера ^{235m}U при его сборе электрическим полем на поверхности индия путем изменения величины тока разряда, а также методика анализа сложных конверсионных спектров смесей химических состояний изомера ^{235m}U , что позволило получить экспериментальные конверсионные спектры и постоянные распада, отвечающие двум различным химическим состояниям изомера ^{235m}U (*A* и *B*).

2. Проведено количественное сопоставление величин интенсивностей линий конверсионных спектров ^{235m}U с результатами расчетов, что позволило расшифровать структуру спектра и установить механизмы возникновения некоторых его особенностей.

2.1. На основе анализа формы конверсионных спектров, отвечающих состояниям изомера *A* и *B*, предположено, что химическое состояние *A* изомера урана-235 близко состоянию в диоксиде, а состояние *B* отвечает линейной ураниловой группе UO_2^{2+} , в экваториальной плоскости которой может находиться несколько ионов кислорода.

2.2. В приближении, что спектр *B* в большой степени можно связать с распределением электронной плотности в ураниловой группе, проведено сопоставление теоретических значений интенсивностей конверсионных линий с соответствующими экспериментальными величинами и получено удовлетворительное согласие.

2.3. На основании удовлетворительного согласия между экспериментальными и теоретическими величинами интенсивностей конверсионных линий, показано, что сильные интерференционные эффекты, связанные с упругим рассеянием конверсионных электронов на атомах окружения (аналог эффекта EXAFS), в конверсии ^{235m}U не наблюдаются.

3. Выполнена качественная оценка факторов подавления интерференционных эффектов в конверсионном переходе ^{235m}U (структурное разупорядочивание окружения, тепловые колебания атомов, неупругое рассеяние конверсионных электронов, конечное время жизни вакансии в оболочке атома урана) и показано, что степень подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсионного перехода ^{235m}U может быть весьма большой (выражается фактором ~ 5). Это позволило объяснить отсутствие проявления сильных интерференционных эффектов в конверсионном переходе ^{235m}U и сделать вывод о необходимости развития количественной

теории конверсии изомера $^{235\text{m}}\text{U}$, основанной на релятивистских расчетах электронной структуры соединений урана и учитывающей как интерференционные эффекты, так и факторы их подавления.

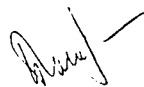
4. Проведена экспериментальная оценка степени делокализации глубоколежащей заполненной $6p_{1/2}$ -подоболочки атома урана в ураниле на основании изменения интенсивности " $\text{U}6p_{1/2}$ "-линии конверсионного спектра $^{235\text{m}}\text{U}$, обусловленного изменением химического состояния атомов изомера, и в предположении о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии $^{235\text{m}}\text{U}$ и электронных плотностей вблизи ядра. Показано, что на квазиатомной $6p_{1/2}$ -орбитали урана остается $(69 \pm 9)\%$ электронной плотности от ее первоначального значения в атоме урана.

5. С использованием развитой вычислительной модели аксиально-симметричных электронно-оптических систем сложной формы найдены светосильные режимы высокого разрешения для измерения конверсионных электронных спектров в области энергий до 20 кэВ для спектрометра РФС-2 (геометрический фактор не менее 0.003стерадиан, разрешение 1.2эВ или лучше).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. Вариации константы распада 26-минутного изомера урана-235 и некоторые вопросы математической обработки кривых радиоактивного распада. // ВАНТ, сер. Ядерные константы. 1984. Вып. 4(58). С. 3-11.
2. В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов. Относительные вероятности конверсии $1/2^+$ -изомера ^{235}U на электронных орбиталях соединения $^{235}\text{UO}_3$. // ВАНТ, сер. Общая и ядерная физика. 1986. Вып. 1(34). С. 114-117.
3. А. Д. Панов. Программа реального времени для одновременного набора спектра конверсии и определения постоянной распада изомерных ядер. // ВАНТ, сер. Общая и ядерная физика. 1987. Вып. 4(40). С. 79.
4. А. Д. Панов, В. М. Кулаков. Исследование электронной структуры соединений урана методом конверсионной спектроскопии (количественный подход). Обзор. // Гос. комитет по использованию атомной энергии СССР, М., 1988, 45 стр.
5. А. Д. Панов, Д. В. Гребенников. "5f-особенность" в спектре конверсии 26-минутного изомера урана-235. // ВАНТ, сер. Общая и ядерная физика. 1988. Вып. 2(42). С. 53-54.
6. В. И. Жудов, В. М. Кулаков, А. Д. Панов. Результаты исследований валентной зоны UO_2 методами конверсионной и фотоэлектронной спектроскопии. // ВАНТ, сер. Ядерно-физические исследования. 1989. Вып. 2. С. 35.

7. А. Д. Панов. Количественный анализ спектров электронов конверсии изомера урана-235. // ВАНТ, сер. Ядерно-физические исследования. 1989. Вып. 2. С. 34-35.
8. А. Д. Панов. Исследование возможности расширения энергетического диапазона электронного спектрометра РФС-2 для развития метода конверсионной электронной спектроскопии. // Препринт ИАЭ-5810/14. М., 1994, 24 с.
9. А. Д. Панов. Электронная конверсионная спектроскопия высокого разрешения в области энергий до 20 кэВ. // В кн.: Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра. С.-П., 1995. С. 432.
10. А. Д. Панов. Анализ поверхностных пленок с помощью метода рентгено-электронной спектроскопии для плоских и хаотических поверхностей. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. №10. С. 21-34.
11. А. Д. Панов. Квантовый парадокс Зенона и распад изомера $^{235\text{m}}\text{U}$ в веществе. - Изв. Академии Наук, сер. физич. 1995. Т. 59, №5. С. 133-144.
12. А. Д. Панов. Факторы подавления интерференционных эффектов в вероятностях конверсии изомерного перехода урана-235. // Препринт ИАЭ-5901/2. М., 1995, 21 с.
13. А. Д. Панов. Статистическое моделирование неупругих процессов, сопровождающих конверсию 76 эВ изомера урана-235 в веществе. // Препринт ИАЭ-5954/2. М., 1995, 31 с.
14. А. Д. Панов. К определению парциальных вероятностей конверсии в конверсионной спектроскопии 76 эВ изомера урана-235. // Препринт ИАЭ-5960/2. М., 1996, 31 с.
15. А. Д. Панов. Мажоритарная оценка точности алгоритма выделения упругого сигнала в конверсионной спектроскопии изомера урана-235. // Препринт ИАЭ-5976/2. М., 1996, 14 с.
16. А. Д. Панов. Подавление интерференционных эффектов в вероятностях конверсии 76 эВ изомерного перехода ^{235}U . // Международное совещание по физике ядра. С.-П., 1996, С. 339.
17. А. Д. Панов. Статистическое моделирование вторичной электронной эмиссии в распаде ультрамягкого изомера ^{235}U и новое определение энергии изомерного перехода. // XLVI Совещание по ядерной спектроскопии Международное совещание по физике ядра. С.-П., 1996, С. 340.
18. A. D. Panov. Quantum Zeno Effect, Nuclear Conversion and Photoionization in Solids. // Annals of Physics. 1996. V. 249. №1. P. 1-33.
19. А. Д. Панов. Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL. // Препринт ИАЭ-6019/15. М., 1997, 31 с.



Подписано в печать 27.03.97. Формат 60x84/16

Усл.печ.л. 1,5. Уч.-изд.л. 1,1

Тираж 75. Заказ 1.

Отпечатано в РИЦ "Курчатовский институт"

123182, Москва, пл. Академика Курчатова