

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ КОНВЕРСИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УЛЬТРАМЯГКОГО ИЗОМЕРНОГО ПЕРЕХОДА УРАНА-235 И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ УРАНА

А. Д. Панов

Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 октября 1996 г.

Проведены совместные измерения спектров конверсионных электронов и постоянной распада (76.5 эВ , $(1/2)^+ \rightarrow (7/2)^-$) $E3$ -изомерного перехода ядра урана-235 при сборе атомов изомера на поверхность индия. Конверсионные спектры интерпретируются как отвечающие смеси двух различных оксидов урана A и B , один из которых (A) близок к UO_2 , а другой (B) представляет собой уран-кислородный кластер на основе линейной уранильной группировки $\text{O}-\text{U}-\text{O}$. По набору смешанных экспериментальных спектров найдены конверсионные спектры, отвечающие химическим состояниям A и B атомов изомера, и для них количественно исследовано изменение абсолютных значений интенсивностей конверсионных линий при изменении химического состава атомов изомера и соотношения между интенсивностями различных конверсионных линий спектра B . Экспериментальные соотношения между интенсивностями конверсионных линий сравниваются с ожидаемыми соотношениями в соответствии с распределением $6p$ -электронной плотности в уранильной группировке. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с расчетом и об отсутствии резких нарушений пропорциональности парциальных вероятностей конверсии плотности электронов вблизи ядра. В рамках гипотезы о пропорциональности парциальных вероятностей конверсии электронным плотностям дана экспериментальная оценка степени делокализации глубоко лежащей $6p_{1/2}$ -оболочки урана при образовании химической связи в группировке уранила: около 70% $6p_{1/2}$ -электронной плотности остается на квазиатомной оболочке урана, около 30% переходит на гибридные молекулярные орбитали.

1. ВВЕДЕНИЕ

Как показали теоретические и экспериментальные исследования, спектры электронов внутренней конверсии ядерных переходов могут быть чрезвычайно информативными для исследования электронной структуры вещества, если в таких спектрах достигнуто энергетическое разрешение на уровне 1 эВ [1]. Основным интерес в этом смысле представляет изучение вариаций формы конверсионного спектра, связанных с изменением химического окружения конвертирующего атома. Конверсионная спектроскопия высокого разрешения, используемая для исследования электронной структуры вещества, получила название конверсионной электронной спектроскопии [1]. Однако следствием ряда экспериментальных трудностей явилось то, что к настоящему времени методику конверсионной электронной спектроскопии удалось распространить только на мягкие конверсионные переходы пяти ядер: ^{235}U , ^{99}Tc (см. ссылки в обзоре [1]), ^{119}Sn , ^{73}Ge [2] и ^{201}Hg [3]. Особое место среди этих объектов занимает ультрамягкий изомерный переход ядра ^{235}U .

Ядро ^{235}U имеет возбужденное состояние $(1/2)^+$ [4, 5], энергия которого по последним данным составляет всего 76.5 ± 0.4 эВ [6]. Это состояние является долгоживущим изомерным состоянием ($^{235\text{m}}\text{U}$), и распад ядра в основное состояние $(7/2)^-$ осуществляется путем практически полностью конвертированного $E3$ -перехода (коэффициент конверсии $\sim 10^{21}$ [7]) с периодом полураспада около 26 мин [4, 5]. Процесс конверсии энергетически разрешен для заполненных подоболочек $(6s_{1/2})^2$, $(6p_{1/2})^2$, $(6p_{3/2})^4$ и для валентных электронов атома урана.

Изомерный переход $^{235\text{m}}\text{U}$ — самый мягкий из надежно наблюдаемых в настоящее время ядерных переходов, поэтому и процесс конверсии этого перехода обладает рядом уникальных особенностей (например, возможностью проявления сильных интерференционных эффектов, см. ниже). Известен всего один случай, когда энергия ядерного возбуждения меньше, чем у $^{235\text{m}}\text{U}$: это изомер $^{229\text{m}}\text{Th}$ с энергией возбуждения 3.5 ± 1.0 эВ [8], однако прямых экспериментальных наблюдений распада этого изомера пока нет, и механизм его распада неизвестен. Все другие известные ядерные переходы, которые, в принципе, можно исследовать методом конверсионной спектроскопии, имеют энергию не меньше 1 кэВ [1]. Коснемся природы низколежащего $(1/2)^+$ -состояния ядра ^{235}U .

Ядро ^{235}U является сильнодеформированным ($\delta \approx 0.25$ [9, с. 125]) нечетным ядром. Схема низших уровней таких ядер качественно хорошо интерпретируется как набор ротационных полос, основанных на одночастичных состояниях неспаренного нуклона в самосогласованном поле деформированного четного остова [9, гл. 5, §2]. В сферически-симметричном потенциале характерные расстояния между одночастичными уровнями составляют величину порядка 1 МэВ, при этом имеется вырождение по магнитному квантовому числу m_j . При нарушении сферической симметрии вырождение по m_j снимается, и каждое состояние расщепляется на несколько подуровней, причем величина расщепления быстро нарастает по мере увеличения деформации потенциала. Начиная с деформаций $\delta \sim 0.1$ подуровни, принадлежащие различным исходным (nlj) -оболочкам сферически-симметричного потенциала, начинают пересекаться, поэтому появляется возможность образования очень близко расположенных одночастичных состояний.

Основное состояние ядра ^{235}U $(7/2)^-$ и изомерное состояние $(1/2)^+$ по совокупности экспериментальных данных [10] интерпретируются как начальные состояния ротационных полос, построенных соответственно на орбитах $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ нейтрона в поле четного остова ^{234}U . Поэтому можно предположить, что близость состояний $(7/2)^-$ и $(1/2)^+$ урана-235 объясняется пересечением магнитных подуровней различных исходных (nlj) -оболочек сферически-симметричного потенциала. Это предположение подтверждается расчетами одночастичных состояний нейтрона в потенциалах Нильсона [11] и Саксона-Вудса [12], которые качественно согласуются между собой. Согласно этим расчетам состояния $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ связаны с подуровнями соответственно $1j_{15/2}$ - и $3d_{5/2}$ -состояний исходного сферически-симметричного потенциала. В сферически-симметричном потенциале состояния $1j_{15/2}$ и $3d_{5/2}$ разнесены по энергии более чем на 1 МэВ. Однако при деформациях ядра $\delta = 0.2-0.4$ подуровни $[743]_{\frac{7}{2}}^-$ и $[631]_{\frac{1}{2}}^+$ сближаются и почти накладываются друг на друга. В этом состоит качественное объяснение близости состояний $(7/2)^-$ и $(1/2)^+$. В действительности картина несколько сложнее, так как эти состояния не являются чисто одночастичными, они могут содержать заметную примесь коллективных возбуждений [12, 13].

Основы экспериментальной методики конверсионной электронной спектроскопии

применительно к конверсии ^{235m}U были заложены в работе [14], а в работе [15] с помощью новой методики были получены результаты, которые оказались очень важными для теории химической связи тяжелых элементов (образование внутренних валентных молекулярных орбиталей — молекулярных орбиталей с участием глубоких, полностью заполненных атомных оболочек), но имели качественный характер. Весьма актуальным является переход к количественным исследованиям электронной структуры соединений урана методом конверсионной электронной спектроскопии, что и является главной целью настоящей работы.

Для уточнения постановки задачи необходимо коснуться степени соответствия теории и эксперимента в конверсионной спектроскопии изомера урана-235 в настоящее время. основополагающими работами в теории конверсии изомера урана являются работы Д. П. Гречухина и А. А. Солдатов [13, 16]. Во-первых, здесь была установлена резкая выделенность по вероятности конверсии $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронов урана (энергия связи соответственно около 30 эВ и 20 эВ [17]). Во-вторых, был исследован не совсем тривиальный вопрос о пространственной локализации конверсионного процесса ^{235m}U . Степень локальности перехода определяется скоростью набора интегралов типа $\langle f|r^{-4}|i\rangle$ [13, 16], в зависимости от радиуса R области интегрирования. Здесь $|i\rangle$ — начальное состояние электрона на орбите атома, а $|f\rangle$ — его конечное состояние в непрерывном спектре. В работе [16] в численных расчетах было показано, что для $6p$ - и $6d$ -электронов урана интегралы такого типа набираются с точностью 1% внутри области радиусом $0,1a_0$, где a_0 — боровский радиус. Сферу радиусом $0,1a_0$ можно считать областью локализации конверсионного процесса ^{235m}U . И, наконец, для случая конверсии в одиночном атоме урана было показано, что с очень хорошей точностью (не хуже 1%) парциальные вероятности конверсии на $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронах урана оказываются пропорциональными квадрату соответствующих волновых функций на ядре и не зависят ни от энергии связи [13], ни от конфигурации валентных оболочек атома [16]. Именно это свойство конверсионного спектра изомера урана-235 важно для исследования электронной структуры вещества. В рамках разработанного подхода в работах [13, 16, 18] были даны оценки возможных химических вариаций постоянной распада изомера урана. Экспериментально вариации постоянной распада изомера урана изучались в работах [19–25]. Обнаруженный в этих работах масштаб химических вариаций постоянной распада (3–5%) оказался несколько меньше максимально возможных изменений постоянной распада, предсказываемых теоретически [13, 16, 18]. Это можно было ожидать, так как рассматривались и довольно экзотические конфигурации оболочки атома урана, которые, видимо, не реализуются в эксперименте. В остальном можно констатировать, что на этом этапе эксперимент находился в разумном согласии с теорией.

В работах [13, 16] не учитывалось изменение амплитуд состояний непрерывного спектра конверсионного электрона в зоне конверсии из-за упругого рассеяния электрона на атомах окружения и последующей интерференции. Этот эффект был рассмотрен в работе В. Ю. Добрецова [26]. Вместо небольших поправок к вероятностям конверсии, которые можно было бы ожидать, в ряде случаев интерференционный эффект оказался очень велик. Так, согласно [26], при конверсии изомера урана в атомном кластере UAg_{12} добавки к парциальным вероятностям конверсии на отдельных атомных орбиталях достигают 89% от невозмущенных значений, причем величина и знак добавки осциллируют с изменением энергии орбитали и с изменением расстояния до атомов окружения. При этом полностью утрачивается прямая связь между интенсивностями

линий конверсионного спектра и электронными плотностями на ядре, установленная ранее в работах [13, 16].

Однако результаты работы [26], видимо, не вполне согласуются с экспериментальными фактами. Действительно, хотя работа [26] относится только к распаду изомера урана в окружении атомов серебра, нет оснований сомневаться, что предсказанный интерференционный эффект должен проявлять себя и во многих других случаях. Он должен был бы приводить к характерным вариациям постоянной распада изомера урана масштаба 20% или даже больше (до 47%, [26]), что значительно превышает те, которые наблюдаются в эксперименте. Экспериментально наблюдаемые вариации постоянной распада скорее имеют чисто химическую величину, а интерференционные эффекты, видимо, никак себя не проявляют.

Надо, однако, отметить, что вариации постоянной распада являются в данном случае не очень хорошим тестом для проверки теории. Нельзя исключить возможность, что интерференция дает большие вклады в парциальные вероятности конверсии, относящиеся к отдельным атомным орбиталям, но эти вклады имеют противоположные знаки и взаимно уничтожаются, так что постоянная распада меняется мало. Гораздо более детальные данные дали бы наблюдения химических вариаций интенсивностей отдельных линий конверсионного спектра. Эти соображения приводят к следующему уточнению формулировки задачи настоящей работы. Прежде всего необходимо развить методику, позволяющую экспериментально измерять абсолютные величины парциальных вероятностей конверсии изомера урана, относящиеся к отдельным атомным или молекулярным орбиталям, или некоторые соотношения между ними. Затем полученные с помощью новой экспериментальной методики величины следует сравнить с ожидаемым распределением электронной плотности на ядре урана или с химическими вариациями электронной плотности и выяснить, насколько экспериментальные данные согласуются с пропорциональностью парциальных вероятностей конверсии и электронных плотностей [13, 16]. В случае, если будут получены указания на сохранение такой пропорциональности, потребуется дать ответ на вопрос, почему предсказанные в работе [26] интерференционные эффекты не проявляются в эксперименте. Наконец, если и здесь будет достигнуто понимание, то конверсионную спектроскопию изомера урана можно будет практически использовать для исследования распределения электронной плотности в молекулах и кластерах, содержащих уран.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Для приготовления образцов, содержащих изомер ^{235m}U , в настоящей работе использовалась методика, развитая в работах [14, 15], с небольшими модификациями и дополнениями. Изомер ^{235m}U получался как продукт α -распада ^{239}Pu , входящего в состав $^{239}\text{PuO}_2$, нанесенного тонким слоем (~ 20 мкг/см²) на внутреннюю поверхность платиновой полусферы радиусом 40 мм [27]. Атомы отдачи ^{235m}U электрическим полем собирались на металлические подложки, помещаемые вблизи центра полусферы. Все экспериментальные результаты, представленные в данной работе, получены при сборе изомера в атмосфере воздуха при давлении 70 гПа. Было установлено, что состав газовой среды камеры накопления слабо влияет на химическое состояние атомов изомера в образцах, о чем можно судить по виду измеряемых конверсионных спектров. Размер рабочей части образца ограничивался маской из тефлона с прямоугольной щелью раз-

мером $0.5 \times 5 \text{ мм}^2$. Типичное время сбора атомов изомера составляло 40 мин, ток разряда мог регулироваться в пределах 1–5 нА, при этом разность потенциалов между образцом и полусферой с плутонием составляла около 1 кВ (минус на образце). Состав поверхности образцов после сбора изомера контролировался методом рентгеноэлектронной спектроскопии и по α -активности ^{239}Pu . Загрязнение поверхности плутонием или продуктами разложения тефлона не обнаружено. Полная активность образца сразу после окончания сбора изомера составляла обычно величину порядка 10^5 конверсионных распадов изомера урана в секунду. В электронный спектрометр образцы переносились по воздуху после разгерметизации камеры накопления.

При сборе изомера урана на поверхность металлического образца атомы изомера в первую очередь достигают не поверхности металла, а сорбированной на поверхности металла пленки углеводородных загрязнений. Характеристики углеводородной пленки для подложек из меди, прошедших типичный цикл сбора атомов изомера урана, изучались в работе [28] методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Толщина пленки составляет около 15 Å, суммарная атомарная плотность кислорода и углерода примерно равна атомарной плотности меди, т. е. $8.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, атомы углерода и кислорода присутствуют в равных концентрациях (в пределах статистической ошибки). Атомы изомера урана успевают полностью затормозиться в углеводородной пленке, при этом с вероятностью практически 100% связываются с кислородом [29].

Для измерения конверсионных спектров $^{235\text{m}}\text{U}$ использовался серийный электронный спектрометр HP5950A [30] с системой предускорения, созданной авторами работы [14]. Номинальным рабочим диапазоном энергий спектрометра является диапазон 300–1500 эВ. Собственно анализ энергий электронов проводится с помощью сферического электростатического анализатора (180°), имеющего постоянную разность потенциалов между электродами. Измерения ведутся одновременно в энергетическом интервале шириной около 10 эВ, расположенном вблизи энергии 115 эВ. Перед входом в сферический анализатор электроны фокусируются и тормозятся до необходимой энергии с помощью предварительной электронно-оптической системы, состоящей из четырех электронных линз. Если требуется измерить участок спектра шириной более 10 эВ, то сканирование спектра осуществляется путем изменения тормозящего потенциала. Для того чтобы ввести конверсионный спектр изомера урана (который простирается от 0 до примерно 75 эВ) в рабочий диапазон спектрометра, на образец подавалось ускоряющее напряжение –500 В относительно входа в первую (заземленную) электронную линзу предварительной электронно-оптической системы. В измерительную камеру спектрометра с рабочим вакуумом порядка 10^{-9} Торр образцы вводятся через шлюз с дифференциальной откачкой. Процедура ввода образца в спектрометр занимает 1–2 мин. Конверсионные спектры измерялись в энергетических интервалах 20 и 50 эВ и записывались в 256-канальный анализатор спектрометра. Энергетическое разрешение спектрометра не хуже 1 эВ [14] и не зависит от энергии электронов. Процедура энергетической калибровки конверсионных спектров описана в разд. 4.

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КОНВЕРСИОННЫХ СПЕКТРОВ ИЗОМЕРА УРАНА-235

На рис. 1 приведены измеренные с помощью спектрометра HP5950A два экспериментальных конверсионных спектра изомера урана, которые типичны для экспериментов со сбором изомера урана на поверхность металлических подложек. Препят-

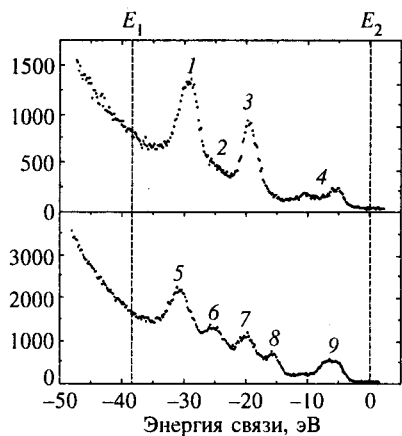


Рис. 1. Экспериментальные конверсионные спектры изомера урана при сборе изомера на поверхность индия. Спектры различаются химическим состоянием изомера (см. разд. 4) и приблизительно соответствуют крайним возможностям, реализующимся в эксперименте. По оси абсцисс отложена энергия связи электронов, отвечающих конверсионным пикам, кинетическая энергия растет слева направо. (E_1, E_2) — информативный диапазон спектра. Обозначения линий на рисунке: 1 — « $6p_{1/2}$ », 2 — « $O2s$ », 3 — « $6p_{3/2}$ », 4 — VB , 5 — « $6p_{1/2}$ », 6 — « $O2s$ », 7 — « $6p_{3/2}(l)$ », 8 — « $6p_{3/2}(r)$ », 9 — VB

ствием 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 хвост, состоящий из неупруго рассеянных и вторичных электронов. Эти хвосты, складываясь, приводят к появлению интенсивного фона сложной формы, над которым оказываются собственно конверсионные пики (рис. 1). Другим искажающим фактором являются аппаратные эффекты, главным из которых является зависимость эффективного геометрического фактора спектрометра от энергии электронов (непостоянство функции трансмиссии спектрометра). Таким образом, математическая обработка спектров должна состоять сначала в коррекции экспериментальных спектров на непостоянство функции трансмиссии спектрометра, затем в вычитании неупругого фона и, наконец, в определении площадей (которые мы называем также интенсивностями), ширины¹⁾ и положений линий. Последняя задача в настоящей работе решалась путем разложения спектров на линии гауссовой формы с помощью метода максимального правдоподобия. Адекватность разложения контролировалась по величине χ^2/N (N — число степеней свободы, χ^2/N должно быть близко к 1, что всегда имело место); ковариационная матрица параметров подгонки вычислялась методом Монте-Карло. Остановимся на вычитании неупругого фона и коррекции аппаратных искажений.

Введем следующую терминологию и обозначения. Назовем информативным диапазоном спектра участок спектра (E_1, E_2), занятый истинными конверсионными линиями (рис. 1). Обозначим через $I(E)$ истинный конверсионный спектр, через $Y(E)$ — спектр на выходе из образца (т. е. спектр $I(E)$, искаженный неупругими процессами), через $Q(E)$ — наблюдаемый спектр (т. е. спектр $Y(E)$, искаженный аппаратными факторами). Здесь E обозначает кинетическую энергию электронов. Под спектрами будем понимать соответствующие распределения вероятностей, нормированные любым удобным образом, соответственно, все приводимые ниже равенства надо понимать с точностью до произвольных постоянных множителей. Обозначим через $a(\xi)$ аппаратную функцию спектрометра, отвечающую за размывание спектра аппаратным раз-

¹⁾ Под ширинами линий мы всюду понимаем полные ширины на половине высоты.

решением. Эта функция предполагается нормированной на единицу и не зависящей явно от энергии электронов на входе в спектрометр. Тильда над обозначением спектра будет обозначать соответствующий спектр, размытый аппаратным разрешением, т. е. $\tilde{Y}(E) = \int a(E - E')Y(E') dE'$ и т. д. Тогда в предположении, что $T(E)$ меняется медленно по сравнению с шириной аппаратной функции, можно показать, что

$$Q(E) = T(E)\tilde{Y}(E), \quad (1)$$

где $T(E)$ — функция трансмиссии спектрометра, и

$$Y(E) = k(E)I(E) + \int_E^{E_2} I(E')R(E', E - E') dE'. \quad (2)$$

В уравнении (2) $k(E)$ — вероятность выхода конверсионного электрона с начальной энергией E из образца без неупругого рассеяния, а $R(E', E - E')$ описывает форму неупругого хвоста для конверсионных электронов с начальной энергией E' . Введем новые функции:

$$F(E) = k(E)I(E), \quad P(E', E - E') = [k(E')]^{-1} R(E', E - E'). \quad (3)$$

В предположении, что зависимость функции $P(E', E - E')$ от первого аргумента является медленной по сравнению с шириной аппаратной функции, нетрудно показать, что

$$\tilde{Y}(E) = \tilde{F}(E) + \int_E^{E_2} \tilde{F}(E')P(E', E - E') dE'. \quad (4)$$

Функция $\tilde{F}(E)$ имеет следующий физический смысл: это спектр электронов, вышедших из образца без неупругих рассеяний (упругий сигнал), размытый аппаратным разрешением. Соответственно и уравнение (4) имеет простой физический смысл: полный сигнал на выходе из образца (\tilde{Y}) есть упругий сигнал (\tilde{F}) плюс неупругий фон (интеграл), а процедура решения уравнения (4) относительно спектра \tilde{F} при известном спектре \tilde{Y} есть вычитание неупругого фона из конверсионного спектра.

Очевидно, что спектр $\tilde{F}(E)$, вообще говоря, не совпадает с истинным конверсионным спектром $I(E)$. Однако в анализе в первом приближении можно ограничиться исследованием спектра $\tilde{F}(E)$ вместо спектра $I(E)$ по следующей причине. Как показали исследования процесса неупругого рассеяния конверсионных электронов в углеродородной пленке методом Монте-Карло [31] и как следует из экспериментальных зависимостей длины пробега электронов от энергии [32], функция $k(E)$ довольно слабо меняется внутри информативного диапазона спектра, поэтому спектр $F(E)$ с хорошей точностью пропорционален $I(E)$. Непостоянство функции $k(E)$ (масштаба 10% от средней величины по информативному диапазону спектра) внесено в методическую ошибку определения интенсивностей линий.

Уравнения (1) и (4) дают возможность по наблюдаемому экспериментальному спектру $Q(E)$ сначала найти спектр $\tilde{Y}(E)$, а затем по спектру $\tilde{Y}(E)$ найти упругий спектр $\tilde{F}(E)$, если только известны функция трансмиссии спектрометра $T(E)$ и функция рассеяния $P(E', E - E')$. Процедура определения функции трансмиссии $T(E)$ детально

описана в работе [33]. В соответствии с этой работой функция трансмиссии может быть аппроксимирована экспонентой

$$T(E) \simeq \exp(\alpha E), \quad \alpha = -(1.69 \pm 0.05 \pm 0.17) \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}. \quad (5)$$

Для определения функции рассеяния, в принципе, надо детально исследовать процесс рассеяния электронов в веществе в некоторой микроскопической модели. Однако надежные количественные вычисления такого типа очень сложны и вряд ли могут быть проведены в настоящее время. Вместо этого в работе [34] было показано, что можно ввести эффективную феноменологическую процедуру для определения функции рассеяния. Предложить подходящую функцию рассеяния позволяет следующее нетривиальное обстоятельство. Оказалось, что с низкоэнергетической стороны к информативному диапазону спектра (E_1, E_2) (рис. 1) всегда примыкает участок неупругого фона, который растет в сторону низких кинетических энергий электронов по закону, весьма близкому к экспоненциальному. Это позволило выбрать функцию рассеяния в виде

$$P(E - E') = \alpha_0 \exp[-\mu(E - E')]. \quad (6)$$

Постоянные α_0 и μ легко определяются по амплитуде спектра в точке E_1 и наклону неупругого хвоста, поэтому задача решения уравнения (4) становится полностью определенной (уравнение легко решается методом простых итераций).

Вопрос о методических ошибках, которые могут возникнуть в интенсивностях линий спектра в связи с использованием приближенной формы функции рассеяния (6), был исследован двумя различными способами в работах [34] и [31]. В работе [34] была проведена мажоритарная оценка методических ошибок. Параметры функции рассеяния варьировались максимально возможным, экстремальным, образом, и исследовалось, как меняются в связи с этим определяемые интенсивности конверсионных линий. Было найдено, что средние вариации интенсивностей по всем линиям, использованным в исследовании, и по всем типам исследованных экстремальных вариаций формы функции рассеяния составили 0,7% от полной площади конверсионного спектра, а максимальные вариации составили 2%. В работе [31] процедура вычитания фона, основанная на решении уравнения (4) с функцией рассеяния (6), применялась к модельным спектрам, полученным из исходных спектров путем моделирования прохождения электронов через углеводородную пленку методом Монте-Карло. Так как в этом случае точный вид модельного упругого сигнала $F(E)$ точно известен, то, сравнивая результат вычитания фона с модельным упругим спектром, можно оценить методические погрешности, вносимые в интенсивности линий использованным алгоритмом вычитания фона. В этом исследовании среднее возмущение интенсивностей линий составило 0,3% от площади всего спектра, а максимальное — 0,7%. Обобщая результаты обеих методик, можно заключить, что алгоритм вычитания неупругого фона может внести погрешность в интенсивности линий спектра на уровне около 1% от полной площади спектра, что составляет примерно 5% от интенсивностей наиболее важных линий конверсионного спектра изомера урана-235.

В работе [33] проведен анализ полной методической ошибки в парциальных вероятностях конверсии, получаемых в процессе описанной выше процедуры математической обработки спектров. Учтены методические ошибки, связанные с погрешностями в определении функции трансмиссии спектрометра (5), приближенным характером функции рассеяния (6) и приближением $k(E) = \text{const}$. Было получено, что максимальная

относительная ошибка абсолютных значений парциальных вероятностей конверсии составляет 12% для наиболее важных линий²⁾ спектра (« $6p_{1/2}$ », « $O2s$ », « $6p_{3/2}$ », валентная зона (VB)). Ошибка в отношениях парциальных вероятностей конверсии может достигать 25%, но это относится к случаю, когда сравниваются интенсивности линий на противоположных концах информативного диапазона спектра, расстояние между которыми составляет примерно 25 эВ. При уменьшении расстояния между линиями ошибка пропорционально уменьшается. И наконец, ошибка в отношениях интенсивностей линий, относящихся к разным конверсионным спектрам (соответствующим различным химическим состояниям изомера урана), но отвечающим одной и той же кинетической энергии, не превышает 13%.

4. ЭКСПЕРИМЕНТ

Существует ряд причин, которые делают приготовление образцов с изомером урана-235 в заданном и контролируемом химическом состоянии и в количествах, достаточных для измерения конверсионных спектров высокого разрешения, очень трудным делом. Основные трудности связаны с очень маленькой длиной пробега мягких конверсионных электронов, что препятствует использованию образцов, приготовляемых химическим путем. Существенным осложнением является также то, что химическое состояние изомера урана в тонком поверхностном слое образца невозможно проконтролировать никаким независимым от конверсионной спектроскопии методом, так как речь идет о долях пикограмма урана в таком образце. В связи с этим основная идея использованного ниже 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. Следует лишь найти такие экспериментальные условия, в которых можно получить различные конверсионные спектры, и затем по возможности детально проинтерпретировать соответствующие химические состояния.

Мы нашли, что такие условия могут быть реализованы с использованием подложек из индия для сбора изомера ^{235m}U . При сборе изомера урана на подложку из индия путем изменения тока разряда в камере накопления в пределах от 1 до 4 нА удастся менять химическое состояние изомера урана в широких пределах, о чем свидетельствует существенное изменение формы конверсионного спектра. Несколько типичных спектров изомера урана, полученных при сборе изомера на поверхность индия при различных токах разряда в камере приготовления образцов, приведены на рис. 2 (здесь и в оставшейся части работы спектры приводятся после коррекции аппаратурных искажений и вычитания неупругого фона). Для спектра *a* на рис. 2 ток разряда минимален (1 нА), для спектра *d* на рис. 2 — максимален (4 нА), для других образцов ток имел промежуточное значение. Вид спектров на рис. 2 наводит на мысль, что промежуточные спектры (*b* и *c*) можно получить просто как взвешенные смеси всего двух основных спектров $f_A(E)$ и $f_B(E)$, вид которых близок соответственно к спектрам *a* и *d* на рис. 2. Будем на это предположение ссылаться как на гипотезу двухкомпонентного смешивания. Наша задача состоит в том, чтобы количественно проверить эту гипотезу, выделить чистые

²⁾ Будем брать в кавычки обозначения линий спектра типа « $6p_{1/2}$ », так как линии спектра отвечают не чистым атомным электронам, а гибридным молекулярным орбиталям.

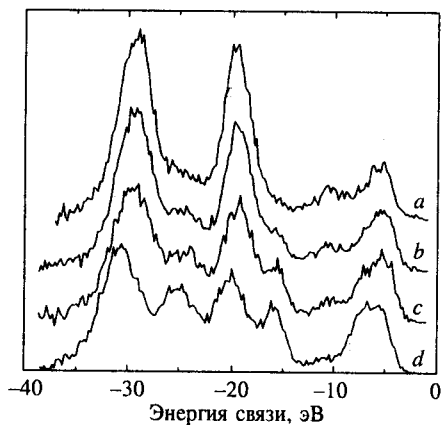


Рис. 2

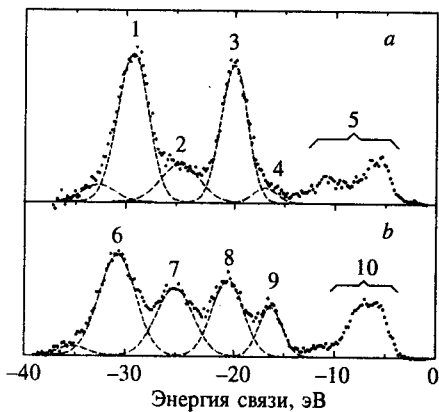


Рис. 3

Рис. 2. Конверсионные спектры изомера урана, полученные при сборе атомов изомера на поверхность индия при разных токах разряда в камере сбора изомера. Спектрам *a*, *b*, *c* и *d* соответствуют токи приблизительно 1, 2.5, 3.5, и 4 нА

Рис. 3. Разложения конверсионных спектров изомера урана, полученных при сборе изомера на поверхность индия. Обозначения линий на рисунке: 1, 6 — « $6p_{1/2}$ »; 2, 7 — « $O2s$ »; 3, 8 — « $6p_{3/2}(l)$ »; 4, 9 — « $6p_{3/2}(r)$ »; 5, 10 — V_B . Спектр *a* соответствует нижней наблюдаемой в эксперименте степени окисления изомера урана, спектр *b* — высшей

спектры f_A и f_B и, наконец, связать их с некоторыми химическими состояниями *A* и *B* атомов изомера урана. Удобно начать обсуждение с последнего вопроса.

На рис. 3 приведены два конверсионных спектра изомера урана, близкие крайним возможностям, которые реализуются в экспериментах при сборе изомера на поверхность индия. Из обсуждения структуры образцов в разд. 2 следует, что химические состояния *A* и *B* есть некоторые оксиды урана. Действительно, это подтверждается тем, что в обоих спектрах на рис. 3 присутствует линия « $O2s$ », которую можно интерпретировать только как отвечающую молекулярной орбитали, образовавшейся при гибридизации $6p$ -электронов урана и $2s$ -электронов кислорода [15].

В отношении оксида, отвечающего спектру f_B (близок к спектру *b* на рис. 3), можно сделать довольно уверенные заключения. Дублетная структура в области « $6p_{3/2}$ »-пика урана однозначно свидетельствует о том, что мы имеем дело с атомным кластером на основе линейной группировки уранила $O-U-O$ [17, 35]. Более того, по расстоянию между компонентами дублета (около 4.3 эВ) можно определить расстояние между кислородом и ураном в ураниле как $1.73 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [36]. Хорошо известно, что при образовании комплексов с участием уранила группировка уранила сохраняет относительную самостоятельность, при этом в экваториальной плоскости может содержать 4, 5 или 6 других атомов кислорода или галогенов [37]. Следовательно, есть все основания для предположения, что спектр f_B отвечает группировке уранила, легированной 4–6 атомами кислорода в экваториальной плоскости. Такое окружение аналогично окружению урана в составе кристалла $\gamma-UO_3$, где группировка уранила координирована четырьмя атомами кислорода. По расстоянию между компонентами « $6p_{3/2}$ »-дублета можно оценить и

расстояние от урана до экваториальных атомов кислорода как $2.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [36].

В отношении оксида, отвечающего спектру f_A (близок к спектру a на рис. 3), трудно сделать столь же определенные заключения. В спектре a на рис. 3 виден слабый след правой компоненты линии урана « $6p_{3/2}$ »: « $6p_{3/2}(r)$ ». Однако промежуточная ситуация, когда правая компонента пика « $6p_{3/2}$ » присутствует, но имеет низкую интенсивность, не отвечает никакому известному простому оксиду урана. Небольшую примесь компоненты « $6p_{3/2}(r)$ » в экспериментальном спектре a на рис. 3 проще объяснить примесью химического состояния B к состоянию A . Тогда в химическом состоянии A расщепление « $6p_{3/2}$ »-линии урана вовсе отсутствует, следовательно уран-кислородный кластер, отвечающий состоянию A , имеет более высокую симметрию, чем кластер состояния B . Известны кислородные окружения урана, которые могут привести к такому результату. Это имеет место, например, для простых кристаллических оксидов UO_2 и UO симметрии O_h [38]. Кроме более высокой симметрии кластера A по сравнению с кластером B , можно отметить существенно более слабую связь урана с кислородом в кластере A , так как линия конверсионного спектра, отвечающая гибридной орбитали $U6p-O2s$, выражена значительно слабее. Именно такое поведение следует ожидать для UO_2 и UO . Все это указывает на некоторую аналогию химического состояния A и диоксида или монооксида урана.

Будем под относительной интенсивностью конверсионной линии понимать отношение площади под контуром линии к площади всего спектра. Так как линия « $6p_{3/2}(r)$ » (рис. 3) присутствует в спектре f_B и отсутствует в спектре f_A (согласно предложенной интерпретации спектра f_A), то ясно, что относительная интенсивность линии « $6p_{3/2}(r)$ » в смешанном экспериментальном спектре будет характеризовать соответствующий коэффициент перемешивания химических состояний A и B . Более того, если бы была известна относительная интенсивность линии « $6p_{3/2}(r)$ » в чистом спектре f_B (обозначим ее P_B^0), то путем подходящим образом построенной процедуры экстраполяции из массива экспериментальных смешанных спектров можно было бы выделить чистые спектры f_A и f_B .

Величину P_B^0 можно найти по конверсионным спектрам изомера урана, измеренным при сборе изомера на поверхность меди. Такие спектры изучались в работе [33]. Были установлены следующие два факта. Во-первых, при сборе изомера на поверхность меди спектры всегда содержат пять характерных пиков, аналогично рис. 3б, т. е. близки к спектру f_B , причем изменением условий сбора изомера не удается изменить вид спектров. Во-вторых, специально проведенный статистический анализ формы спектров показал, что не наблюдается никаких других вариаций формы спектра от одного измерения к другому, кроме связанных с пуассоновской статистикой отсчета электронов. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. На поверхности меди имеются особенно благоприятные условия для образования уранильных кластеров, поэтому наблюдаемый при сборе на поверхность меди конверсионный спектр — это спектр чистого состояния B . Назовем этот спектр $f_{B(Cu)}$. Отождествим относительную интенсивность линии « $6p_{3/2}(r)$ » в спектре f_B с соответствующей величиной в экспериментальных спектрах $f_{B(Cu)}$. В работе [33] было получено: $P_B^0 = (10.3 \pm 0.3)\%$.

Будем для разных смешанных спектров с поверхности индия определять относительную интенсивность P линии « $6p_{3/2}(r)$ » и введем величину

$$k = P/P_B^0. \quad (7)$$

Тем самым при исследовании смешанных спектров мы будем исходить из следующей

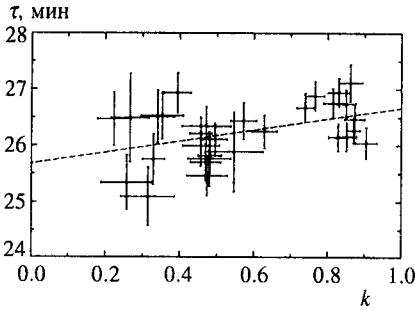


Рис. 4. Экспериментальные точки $\tau(k)$ для экспериментальной серии T и линейная аппроксимация методом максимального правдоподобия

го предположения: чистому спектру f_A отвечает значение $k = 0$, чистому спектру f_B отвечает значение $k = 1$.

Будем нормировать экспериментальные конверсионные спектры на соответствующие полные вероятности конверсии в единицу времени, которые в случае изомера урана-235 совпадают с постоянной распада изомерного уровня. Пусть (E_i, E_f) — произвольный участок конверсионного спектра. Рассмотрим некоторый конверсионный спектр f_k с параметром k : $0 \leq k \leq 1$. Обозначим через P_k , P_A , и P_B интегралы по участку (E_i, E_f) соответственно для спектров f_k , f_A и f_B . Тогда нетрудно показать, что

$$P_k \simeq (1 - k)P_A + kP_B, \quad (8)$$

причем отклонением от точного равенства в формуле (8) можно пренебречь из-за небольшого различия постоянной распада изомера урана в состояниях A и B . Зависимость площади фиксированного участка спектра от параметра k будем называть кинетической кривой. Предсказание линейности кинетических кривых (8), следующее из гипотезы двухкомпонентного смешивания, может быть проверено экспериментально.

Для использования введенного формализма конверсионные спектры изомера урана должны измеряться одновременно с соответствующими постоянными распада. Методика одновременного измерения конверсионного спектра и постоянной распада была введена нами в работе [39]. Суть этой методики заключается в том, что конверсионный спектр измеряется в два приема, в два следующих друг за другом промежутка времени, а постоянная распада определяется путем сравнения площадей соответствующих спектров, вычисленных по информативному диапазону спектра (E_1, E_2) (рис. 1). Это гарантирует, что постоянная распада и конверсионный спектр соответствуют в точности одному и тому же химическому состоянию изомера урана.

Основу экспериментальных данных настоящей работы составляют две серии измерений со сбором изомера урана на поверхность индия. В первой серии, которую мы будем называть серия T , было проведено 30 измерений конверсионных спектров совместно с постоянными распада. По техническим причинам при измерениях в этой серии имелись потери времени порядка одного периода полураспада изомера, поэтому спектры серии T не очень хорошо статистически обеспечены. Для того чтобы компенсировать этот недостаток серии T , была проведена еще одна серия измерений, которую мы будем называть серия R , в которой было измерено 29 спектров без одновременного измерения постоянной распада и связанных с этим потерь времени.

На основе экспериментальных данных серии T была построена эмпирическая зависимость $\lambda(k)$, где λ — постоянная распада, а k — параметр, определенный формулой (7).

Эмпирическая зависимость была найдена в виде линейной функции по экспериментальным точкам $\lambda_{exp}(k_{exp})$ с помощью метода максимального правдоподобия. На рис. 4 приведены соответствующие экспериментальные точки и подгонка прямой (для удобства по оси ординат отложены не постоянные распада λ , а соответствующие периоды полураспада τ). Полученная зависимость затем использовалась для нормировки спектров как серии T , так и серии R .

Полученную эмпирическую зависимость $\lambda(k)$ мы продолжили к значениям $k = 0$ и $k = 1$, что дало значения периодов полураспада изомера урана, отвечающих чистым 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 значения имеет смысл сравнить с периодами полураспада изомера урана, измеренными де Мевеэрне с массивными образцами химически приготовленных соединений $^{235m}\text{UO}_2$ и $\gamma\text{-}^{235m}\text{UO}_3$ [23]:

$$\tau(\text{UO}_2) = 24.68 \pm 0.26 \text{ мин}, \quad \tau(\text{UO}_3) = 26.06 \pm 0.08 \text{ мин}, \\ [\tau(\text{UO}_3) - \tau(\text{UO}_2)]/\tau(\text{UO}_2) = (5.6 \pm 1.1)\%$$

Видно, что имеет место одинаковая тенденция изменения периода полураспада при переходе от UO_2 к $\gamma\text{-UO}_3$ и при переходе от состояния A к состоянию B , а относительные величины изменения периодов фактически не различаются в пределах экспериментальных ошибок. Это подтверждает разумность интерпретации состояния A как аналога UO_2 , а состояния B как аналога $\gamma\text{-UO}_3$.

Для проверки гипотезы двухкомпонентного смешивания были построены экспериментальные кинетические кривые для четырех участков конверсионного спектра, отвечающих основным конверсионным линиям: « $6p_{1/2}$ », « $O2s$ », « $6p_{3/2}(l)$ » и VB . На рис. 5 показаны кинетические кривые для экспериментальной серии R (для серии T кривые имеют аналогичный вид, но с большими статистическими ошибками). С помощью метода максимального правдоподобия экспериментальные кинетические зависимости аппроксимировались прямыми. В ходе аппроксимации вычислялась величина

$$\chi_c^2 = \sum_i \frac{(a + bk_i - \lambda_i)^2}{\sigma \lambda_i^2 + b^2 \sigma k_i^2}, \quad (9)$$

являющаяся аналогом χ^2 обычного линейного регрессионного анализа. В формуле (9) a и b — подгоночные параметры линейной зависимости. Значения χ_c^2/N , где N — число степеней свободы, для всех областей и обеих экспериментальных серий T и R приведены в табл. 1. Стандартное отклонение для всех значений равно 0,26. Из табл. 1 видно, что нет ни одного значимого отклонения χ_c^2/N от единицы, т. е. нет никаких признаков отклонения кинетических кривых от линейных зависимостей. Тем самым, гипотеза двухкомпонентного смешивания находит хорошее подтверждение.

Формула (8) дает возможность найти спектры f_A и f_B , отвечающие набору экспериментальных смешанных спектров в смысле максимального правдоподобия. Для этого достаточно построить кинетические кривые для каждого канала спектра, аппроксимировать их с помощью метода максимального правдоподобия прямыми (8) и продолжить каждую такую прямую к значениям $k = 0$ и $k = 1$. Для того чтобы проследить

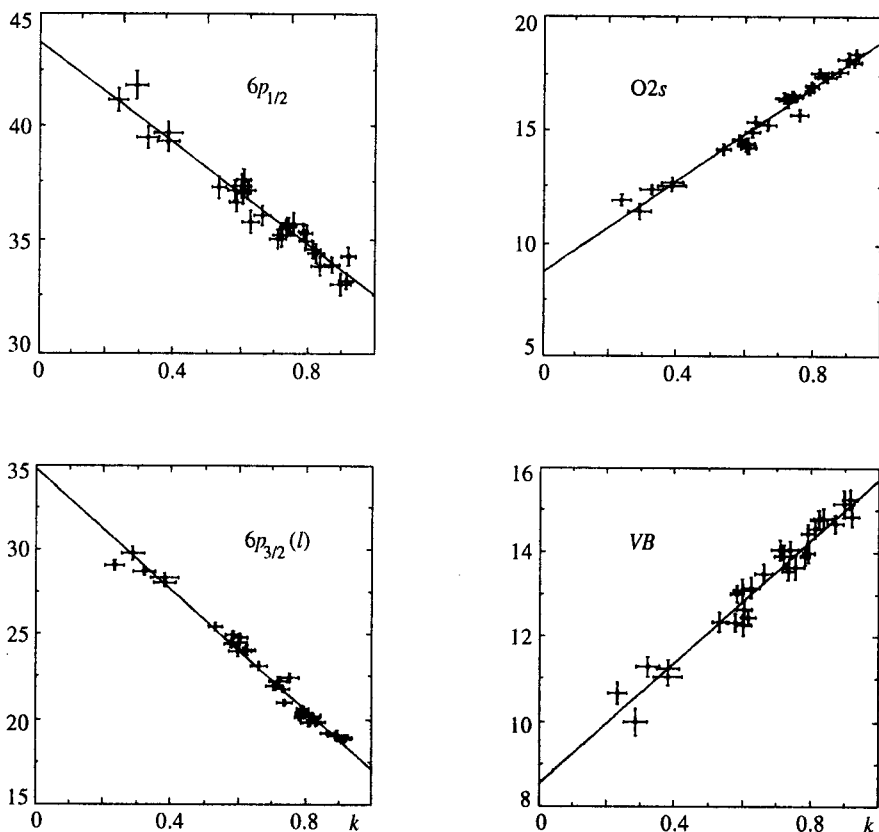


Рис. 5. Кинетические кривые для экспериментальной серии R . По осям ординат отложены парциальные вероятности конверсии, относящиеся к соответствующим областям спектра (%)

за повторяемостью результатов, мы отдельно обработали этим способом спектры экспериментальных серий T и R . На рис. 6 показаны чистые спектры f_A и f_B , найденные по смешанным спектрам серии R . Спектры, найденные по серии T , имеют практически такой же вид, но несколько больший статистический разброс амплитуд. Фрагменты разложений спектров на линии гауссовой формы, относящиеся к области внутренних валентных молекулярных орбиталей, показаны на рис. 6 штрихом.

В табл. 2 приведены данные о структуре этих спектров. Указаны стандартные отклонения параметров линий, вычисленные методом Монте-Карло; методические ошибки не приведены, но могут быть определены в соответствии с разд. 3. Для удобства парциальные вероятности конверсии приведены в таких единицах, в которых $\lambda_B \equiv 100$. Для перехода к абсолютным значениям вероятностей надо соответствующие данные табл. 2 умножить на $2.598 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. В качестве репера при определении энергий связи использовано положение линии « $6p_{3/2}(l)$ » в спектре f_B , для которой было принято значение 19.89 эВ. Эта энергия есть усредненная энергия связи « $U6p_{3/2}(l)$ »-линии по данным

Таблица 1
К проверке гипотезы двухкомпонентного смешивания спектров

| Серия | Область спектра | | | |
|-------|-----------------|-------|----------------|------|
| | $U6p_{1/2}$ | $O2s$ | $U6p_{3/2}(l)$ | VB |
| T | 0.89 | 0.78 | 1.23 | 1.23 |
| R | 0.87 | 1.05 | 1.24 | 1.19 |

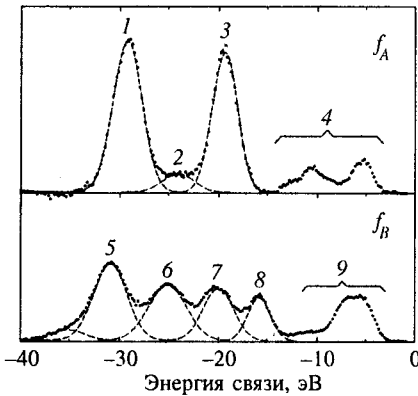


Рис. 6. Чистые спектры f_A и f_B , найденные по серии экспериментальных смешанных спектров R . Обозначения линий: 1 — « $6p_{1/2}$ », 2 — « $O2s$ », 3 — « $6p_{3/2}$ », 4 — VB , 5 — « $6p_{1/2}$ » ($1S1u$), 6 — « $O2s$ » ($2S1u$), 7 — « $6p_{3/2}(l)$ » ($1S3u$), 8 — « $6p_{3/2}(r)$ » ($3S1u$), 9 — VB

рентгеноэлектронной спектроскопии, определенная по выборке из 15 различных уранильных соединений [40]. Для удобства в последней строке табл. 2 приведено разложение спектра $f_{B(Cu)}$ по данным работы [33]. Отметим, что имеется прекрасное согласие между параметрами спектров $f_{B(Cu)}$ и f_B . Это подтверждает, что состояние B на поверхности индия и состояние, в котором изомер урана всегда оказывается при сборе на поверхность меди, — это действительно одно и то же химическое состояние изомера, как и предполагалось при исследовании смешанных спектров серий T и R .

5. ОБСУЖДЕНИЕ: СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА С РАСЧЕТАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УРАНИЛА

Хорошо известно, что из-за того что группировка уранила обладает относительной самостоятельностью при образовании химической связи, основные черты рентгеноэлектронных спектров уранильных соединений в области энергий связи электронов $\lesssim 40$ эВ определяются именно наличием этой группировки [17, 35]. Даже в большей степени это должно иметь место в случае конверсионного спектра изомера урана. Поэтому для идентификации линий спектра f_B и для сопоставления результатов эксперимента с теорией в первом приближении можно воспользоваться результатами расчета электронной структуры изолированной уранильной группировки. При этом следует использовать релятивистские расчеты, так как в нерелятивистских расчетах $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электроны не различаются, в то время как в атоме урана они разнесены спин-ор-

Таблица 2

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, ширина линии в эВ. В скобках указаны статистические ошибки. В случае, если ошибка не указана явно, она составляет приблизительно один последний десятичный знак. Строки $\langle A \rangle$ и $\langle B \rangle$ соответствуют данным, усредненным по сериям T и R

| Спектр | Линия | | | | |
|---------------------|------------|-----------|---------------|---------------|-----------|
| | $6p_{1/2}$ | $O2s$ | $6p_{3/2}(l)$ | $6p_{3/2}(r)$ | VB |
| $A(T)$ | 44.6(0.4) | 7.1(0.4) | 37.7(0.4) | 0 | 15.1(0.2) |
| | 28.5 | 23.7 | 18.6 | — | — |
| | 3.3 | 4.4(0.4) | 3.1 | — | — |
| $A(R)$ | 46.4(0.4) | 6.2(0.5) | 37.2(0.4) | 0 | 15.2(0.2) |
| | 29.3 | 24.0 | 19.4 | — | — |
| | 3.5 | 3.8(0.4) | 3.0 | — | — |
| $B(T)$ | 31.5(0.2) | 22.1(0.3) | 16.4(0.3) | 10.5(0.1) | 19.2(0.2) |
| | 30.6 | 24.8 | 19.9 | 15.3 | — |
| | 3.6 | 4.3 | 3.5 | 2.7 | — |
| $B(R)$ | 30.7(0.3) | 22.4(0.4) | 16.9(0.3) | 10.4(0.1) | 19.0(0.1) |
| | 30.8 | 25.0 | 19.9 | 15.8 | — |
| | 4.0 | 4.5 | 3.6 | 2.7 | — |
| $\langle A \rangle$ | 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) | — | — |
| $\langle B \rangle$ | 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) | — |
| $Cu(B)$ | 31.4(0.5) | 23.6(0.9) | 16.0(0.6) | 10.3(0.3) | 18.8(0.2) |
| | 31.0 | 25.1 | 19.9 | 15.6 | — |
| | 4.0 | 5.0(0.4) | 3.4 | 3.0 | — |

битальным взаимодействием примерно на 10 эВ по энергии связи и, главное, обладают более чем вдвое различающимися одноэлектронными вероятностями конверсии [13].

Известен ряд релятивистских расчетов электронной структуры уранила [41–45]. Все расчеты качественно разумно воспроизводят структуру конверсионного спектра f_B в области внутренних валентных молекулярных орбиталей (линии « $6p_{1/2}$ »–« $6p_{3/2}(r)$ », рис. 6) и согласуются между собой как в порядке следования линий, так и по составу молекулярных орбиталей в смысле метода линейной комбинации атомных орбиталей. На рис. 6 проведено отождествление линий спектра f_B с молекулярными орбиталями уранила, обозначения даны в соответствии с работами [44, 45]. В табл. 3 приведена структура внутренних валентных молекулярных орбиталей уранила в терминологии ме-

Таблица 3

Электронная структура уранила согласно [44, 45] и оценка нетто-заселенностей молекулярных орбиталей атомными электронами урана. Собственная энергия нормирована на энергию -19.9 эВ для орбитали $1S3u$

| Линия спектра f_B | Орбиталь | Энергия, эВ | Состав орбитали (полные заселенности по Малликену) | Заселенность перекрытия | Нетто-заселенности |
|---------------------|----------|-------------|---|-------------------------|---------------------------------------|
| « $6p_{1/2}$ » | $1S1u$ | -33.3 | $1.58(6p_{1/2})+$ $0.06(6p_{3/2})+$ $0.36(O2s)$ | 0.292 | $1.44(6p_{1/2})+$ $0.05(6p_{3/2})$ |
| « $O2s$ » | $2S1u$ | -26.0 | $0.33(6p_{1/2})+$ $1.09(6p_{3/2})+$ $0.48(O2s)$ | 0.240 | $0.30(6p_{1/2})+$ $1.00(6p_{3/2})$ |
| нет | $2S1g$ | -23.7 | $0.40(6d)+$ $1.58(O2s)$ | 0.460 | $0.17(6d)$ |
| « $6p_{3/2}(l)$ » | $1S3u$ | -19.9 | $1.91(6p_{3/2})+$ $0.09(O2p)$ | 0.096 | $1.86(6p_{3/2})$ |
| « $6p_{3/2}(r)$ » | $3S1u$ | -13.5 | $0.06(6p_{1/2})+$ $0.34(6p_{3/2})+$ $0.72(O2p)+$ $0.83(O2s)$ | 0.008 | $0.06(6p_{1/2})+$ $0.34(6p_{3/2})$ |

тогда линейной комбинации атомных орбиталей согласно работам [44, 45].

Непосредственно из формы спектра f_A (рис. 6) видно, что $U6p$ -электроны делокализованы в химическом состоянии A изомера урана гораздо слабее, чем в состоянии B . Интенсивность линии « $O2s$ » настолько слаба, что можно предположить, что « $6p_{1/2}$ »-орбиталь соединения A имеет практически атомный характер и поэтому заселена двумя $U6p_{1/2}$ -электронами. В предположении квазиатомного характера « $6p_{1/2}$ »-орбитали соединения A и с использованием данных расчета электронной структуры уранила [44, 45] можно оценить, насколько должна измениться интенсивность конверсионной линии « $6p_{1/2}$ » в спектре f_B по сравнению со спектром f_A .

В работе [16] была предложена интерпретация конверсионных спектров мягких ядерных переходов в терминах «наполнения стандартных состояний в зоне конверсии». Для того чтобы воспользоваться данными расчетов по методу линейной комбинации атомных орбиталей [44, 45] для сопоставления с интенсивностями линий конверсионного спектра, нужно связать формализм работы [16] с понятиями, характерными для метода линейной комбинации атомных орбиталей.

Пусть некоторая молекулярная орбиталь ϕ уранила в представлении метода линейной комбинации атомных орбиталей имеет вид

$$\phi = \sum_l c_l^U \chi_l^U + \sum_m c_m^O \chi_m^O, \quad (10)$$

где χ_l^U — атомные волновые функции урана, χ_m^O — атомные волновые функции кислорода, c_l^U и c_m^O — коэффициенты в линейной комбинации. Так как вероятность конверсии на атоме-соседе пренебрежимо мала [16], то для описания конверсии в выражении (10) достаточно сохранить члены, относящиеся к атомным орбиталам урана. Тогда мы получим разложение в точности того же вида, какое исследовалось в работе [16]. Для этого случая было показано, что одноэлектронная вероятность конверсии с молекулярной орбитали ϕ дается выражением

$$P_\phi^1 = \sum_l |c_l^U|^2 P_l^U, \quad (11)$$

где P_l^U — одноэлектронные вероятности конверсии для атомных орбиталей урана. С использованием формулы (11) полную вероятность конверсии с молекулярной орбитали ϕ можно записать как

$$P_\phi = \sum_l N_l P_l^U, \quad (12)$$

где величины N_l представляют собой нетто-заселенности молекулярной орбитали ϕ электронами χ_l^U в классификации заселенностей по Малликену [46].

Используя формулу (12) и предположение о квазиатомном характере линии « $6p_{1/2}$ » в спектре f_A , для отношения интенсивностей « $6p_{1/2}$ »-линий в спектрах f_B и f_A найдем:

$$\frac{P_B(\text{«}6p_{1/2}\text{»})}{P_A(\text{«}6p_{1/2}\text{»})} = \frac{N_B(6p_{1/2})P(6p_{1/2}) + N_B(6p_{3/2})P(6p_{3/2})}{2P(6p_{1/2})}, \quad (13)$$

где $P(6p_{1/2})$ и $P(6p_{3/2})$ — одноэлектронные вероятности конверсии на $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -электронах в изолированном атоме урана, $N_B(6p_{1/2})$ и $N_B(6p_{3/2})$ — атомные нетто-заселенности молекулярных орбиталей $1S1u$ -уранила.

Нетто-заселенности мы оценили по данным работ [44, 45] через полные заселенности и заселенности перекрытия (табл. 3). Вместо одноэлектронных вероятностей конверсии мы воспользовались одноэлектронными факторами конверсии $w_e(6p_{1/2})$ и $w_e(6p_{3/2})$ — безразмерными величинами, пропорциональными одноэлектронным вероятностям конверсии, которые для конверсионного перехода изомера урана были рассчитаны в работе [13]:

$$w_e(6p_{1/2}) = 4.81 \cdot 10^5, \quad w_e(6p_{3/2}) = 2.16 \cdot 10^5. \quad (14)$$

В работе [13] расчеты проводились с атомными волновыми функциями в моделях Томаса–Ферми–Дирака и Хартри–Фока–Слэтера. Значения (14) есть средние по этим двум моделям.

С использованием данных табл. 3, факторов конверсии (14) и формулы (13) найдем:

$$\left. \frac{P_B(\text{«}6p_{1/2}\text{»})}{P_A(\text{«}6p_{1/2}\text{»})} \right|_{\text{theor}} = 0.73, \quad (15)$$

в то время как с экспериментальными данными табл. 2 получим

$$\frac{P_B(\langle 6p_{1/2} \rangle)}{P_A(\langle 6p_{1/2} \rangle)} \Big|_{\text{exper}} = 0.69 \pm 0.01 \pm 0.09. \quad (16)$$

Экспериментальное (16) и теоретическое (15) отношения интенсивностей находятся в прекрасном согласии.

Таблица 4

Ожидаемые («теоретические») и экспериментальные относительные интенсивности конверсионных линий, относящихся к внутренним валентным молекулярным орбиталям. 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) |

Аналогичным способом можно найти ожидаемые отношения интенсивностей линий спектра f_B друг с другом и сравнить их с экспериментальными. Результат такого сравнения приведен в табл. 4, причем сумма интенсивностей линий, относящихся к внутренним валентным молекулярным орбиталям, как для экспериментальных, так и для теоретических величин нормирована на 100. Во всех случаях, кроме линии «6p_{3/2}(r)», имеется разумное соответствие экспериментальных и расчетных интенсивностей, но для линии «6p_{3/2}(r)» расчетная интенсивность вдвое ниже экспериментальной. Однако в работе [44] отмечается, что учет кристаллического поля экваториальных атомов-лигандов уранила может увеличить интегральную заселенность 3S1u-орбитали 6p-электронами от 0.4 (см. табл. 3) до 0.8. Очевидно, что это должно примерно вдвое увеличить и оценку интенсивности линии «6p_{3/2}(r)» в спектре f_B , благодаря чему согласие может улучшиться. Мы не будем пытаться сравнивать теорию и эксперимент в области валентной полосы (VB, рис. 6), так как точность современных расчетов электронной структуры в этой области невысока.

Таким образом, наблюдается разумное согласие ожидаемых и экспериментальных интенсивностей конверсионных линий в конверсионном спектре изомера урана в той области, где расчеты электронной структуры, видимо, обладают удовлетворительной точностью. В силу полуколичественного характера расчетов пока трудно говорить о реальном согласии теории с экспериментом, скорее можно констатировать, что резких аномалий в интенсивностях конверсионных линий, которые можно было бы связать с интерференционными явлениями при упругом рассеянии конверсионных электронов, не выявлено. Можно сделать вывод, что полученные данные не противоречат предположению о том, что парциальные вероятности конверсии изомера урана остаются пропорциональными электронной плотности на ядре, как это следует из работ Гречухина и Солдатов [13, 16] и на что косвенно указывают данные по вариациям постоянной распада изомера урана [19–25]. В приближении метода линейной комбинации атомных орбиталей это означает, что парциальные вероятности конверсии пропорциональны атомным нетто-заселенностям молекулярных орбиталей теми электронами, которые участвуют в конверсии (формула (12)).

Если принять этот вывод, то возникает вопрос, почему предсказанные в работе [26] сильные интерференционные эффекты в вероятностях конверсии не проявляются в эксперименте? Очевидно надо искать механизмы, которые могут приводить к подавлению

интерференции конверсионных электронов. Этот вопрос был рассмотрен нами в работе [29]. В этой работе было показано, что можно указать по крайней мере 2 механизма, которые не учитывались в работе [26] и которые в общем случае могут приводить к подавлению интерференционных эффектов в конверсионных спектрах: тепловые колебания атомов и неупругое рассеяние конверсионных электронов. Качественные оценки работы [29] показали, что следует ожидать примерно пятикратного подавления вклада интерференционных эффектов в парциальные вероятности конверсии изомера урана-235, что означает радикальное подавление эффектов, предсказанных в работе [26]. Следовательно, вероятности конверсии могут оставаться пропорциональными электронной плотности на ядре с точностью 5–10%, и с той же точностью выполняется первоначальный вариант теории Гречухина и Солдатова [13, 16].

В этом свете уменьшение интенсивности « $6p_{1/2}$ »-линии в спектре f_B по сравнению со спектром f_A примерно на 30% можно рассматривать как прямое указание на переселение $U6p_{1/2}$ -электронов с энергией связи около 30 эВ на гибридные молекулярные орбитали. С помощью формулы (12) можно получить оценку количества электронов, переселенных на гибридные молекулярные орбитали (в терминологии метода линейной комбинации атомных орбиталей), как 0,6 электрона и оставшихся на исходной «квазиатомной» орбитали как 1,4 электрона.

Заметим, что кроме конверсионной спектроскопии изомера урана-235 в настоящее время не существует иного экспериментального метода, позволяющего получить столь же детальную информацию о парциальных заселенностях внутренних молекулярных орбиталей соединений тяжелых элементов. Потенциальными конкурентами конверсионной электронной спектроскопии в этой области являются рентгеновская или ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская эмиссионная спектроскопия. Но фотоэлектронная спектроскопия не обладает селективностью по отношению к вкладам электронов разного сорта в молекулярные орбитали, поэтому интенсивность линии фотоэлектронного спектра, вообще говоря, не дает прямой информации о структуре соответствующей молекулярной орбитали. Рентгеновские эмиссионные спектры, в принципе, содержат в себе такую информацию, но в случае тяжелых элементов, в частности урана, имеют настолько сложную структуру [47], что ставить вопрос о количественном анализе таких спектров пока трудно.

Надо отметить, что перед конверсионной спектроскопией изомера урана остается ряд сложных нерешенных задач. Наиболее актуальными среди них являются создание количественной теории конверсии, позволяющей аккуратно оценить вклад в конверсию как интерференционных эффектов, так и эффектов, подавляющих интерференцию, а в эксперименте — создание методики приготовления образцов с изомером урана в заданном атомном окружении. В то же время ряд принципиальных задач на пути превращения конверсионной спектроскопии изомера урана в полноценный количественный метод исследования электронной структуры вещества удалось решить, и на этом пути получены первые содержательные результаты.

Автор выражает благодарность В. И. Жудову и Б. В. Одинову за предоставленную возможность использования созданного ими экспериментального оборудования (устройство для сбора атомов изомера урана-235 и систему предускорения для спектрометра НР5950А). Автор благодарит В. Н. Герасимова, В. Ю. Добрецова и В. И. Жудова за полезное обсуждение, а Д. В. Гребенникова за помощь в работе. Автор благодарен Дмитрию Петровичу Гречухину и руководителю данной работы Владимиру Михайло-

вичу Кулакову за постоянную поддержку и обсуждение, и глубоко сожалеет, что им не доведется увидеть выход этой работы в свет.

Исследование было выполнено при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант N9E000) и Международного научного фонда и Правительств России (грант N9E300), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18537). Автор выражает благодарность этим организациям.

Литература

1. В. Н. Герасимов, В. М. Кулаков, Изв. АН СССР, сер. физич. **54**, 1705 (1990).
2. J. W. Petersen, G. Weyer, E. Holzschuh, and W. Kundig, ISOLDE Collaboration, Phys. Lett. A **146**, 226 (1990).
3. В. Н. Герасимов, Д. В. Гребенников, В. М. Кулаков, С. К. Лисин, В. В. Харитонов, Препринт ИАЭ-5815/2 (1994)
4. F. Azaro and I. Perlman, Phys. Rev. **107**, 318 (1957).
5. J. R. Huizenga, C. L. Rao, and P. W. Engelkemeir, Phys. Rev. **107**, 319 (1957).
6. А. Д. Панов, в сб. *Международное совещание по физике ядра (XLVI Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра)*, Санкт-Петербург (1996), с. 340.
7. M. C. Michel, F. Azaro, and I. Perlman, Bulletin of the Amer. Phys. Soc. Ser. II **2**, 394 (1957).
8. R. G. Helmer and C. W. Reich, Phys. Rev. C **49**, 1845 (1994).
9. О. Бор, Б. Моттельсон, *Структура атомного ядра*, т. 2, Мир, Москва (1977).
10. J. Almeida, T. von Egidy, P. H. M. van Assche, H. G. Börner, W. E. Davidson, K. Schreckenbach, and A. I. Nameson, Nucl. Phys. A **315**, 71 (1979).
11. I.-L. Lamm, Nucl. Phys. A **125**, 504 (1969).
12. F. A. Gareev, S. P. Ivanova, L. A. Malov, and V. G. Soloviev, Nucl. Phys. A **171**, 134 (1971).
13. Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов, ЯФ **23**, 273 (1976).
14. В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, В. И. Мостовой, Б. В. Одинов, Письма в ЖЭТФ **30**, 549 (1979)
15. Д. П. Гречухин, В. И. Жудов, А. Г. Зеленков, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. А. Солдатов, Ю. А. Тетерин, Письма в ЖЭТФ **31**, 627 (1980).
16. Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов, ВАНТ, сер. Ядерные константы, вып. 2(56), 36 (1984).
17. V. W. Veal, D. J. Lam, W. T. Carnall, and H. R. Hoekstra, Phys. Rev. B **12**, 5651 (1975).
18. Д. П. Гречухин, А. А. Солдатов, ЯФ **38**, 1397 (1983).
19. H. Mazaki and S. Shimizu, Phys. Rev. **148**, 1161 (1966).
20. M. Neve de Mevergnies, Phys. Lett. B **26**, 615 (1968).
21. M. Neve de Mevergnies, Phys. Rev. Lett. **23**, 422 (1969).
22. M. Neve de Mevergnies, Phys. Rev. Lett. **29**, 1188 (1972).
23. M. Neve de Mevergnies and P. Del Marmol, Phys. Lett. B **49**, 428 (1974).
24. В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, в сб. *Тез. докл. XXIX Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра*, Наука, Ленинград (1979), с. 563.
25. В. И. Жудов, В. М. Кулаков, Б. В. Одинов, А. Д. Панов, ВАНТ, сер. Ядерные константы, вып. 4(58), 3 (1984).
26. В. Ю. Добрецов, ЖЭТФ **102**, 774 (1992).
27. В. И. Жудов, Д. В. Гребенников, ВАНТ, сер. Ядерно-физические исследования, вып. 11(19), 100 (1990).
28. А. Д. Панов, Поверхность № 10, 21 (1995).
29. А. Д. Панов, Препринт ИАЭ-5901/2 (1995).
30. M. A. Kelly and C. E. Tyler, Hewlett-Packard Journal **24**, 2 (1973).
31. А. Д. Панов, Препринт ИАЭ-5954/2 (1995).

32. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
33. А. Д. Панов, Препринт ИАЭ-5960/2 (1996).
34. А. Д. Панов, Препринт ИАЭ-5976/2 (1996).
35. А. Л. Губский, А. П. Ковтун, Ю. А. Тетерин, А. С. Баев, Препринт ИАЭ-4053/12 (1984).
36. В. И. Нефедов, Ю. А. Тетерин, Т. Райх, Х. Ниче, ДАН **348**, 634 (1996).
37. Л. В. Володько, А. И. Комяк, Д. С. Умрейко, *Ураниловые соединения. Спектры и строение. Т. 1*, Изд-во БГУ, Минск (1981).
38. V. A. Gubanov, A. Rosen, and D. E. Ellis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 975 (1979).
39. А. Д. Панов, ВАНТ, сер. Общая и ядерная физика, вып. 4(40), 79 (1987).
40. Ю. А. Тетерин, А. С. Баев, *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов. Обзор*, Гос. комитет по использованию атомной энергии СССР, Москва (1986).
41. C. Y. Yang, K. H. Jonson, and J. A. Horsley, *J. Chem. Phys.* **68**, 1001 (1978).
42. J. H. Wood, M. Boring, and S. B. Woodruff, *J. Chem. Phys.* **74**, 5225 (1981).
43. P. F. Walch and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **65**, 2387 (1976).
44. В. А. Глебов, В. С. Нефедов, *Координационная химия* **7**, 1664 (1981).
45. В. А. Глебов, В. С. Нефедов, *Координационная химия* **7**, 1673 (1981).
46. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
47. Ю. А. Тетерин, В. А. Терехов, К. Е. Иванов, ДАН **345**, 356 (1995).