

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ СИЛЬНОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТ В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОНОВ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ

*Д.П.Гречухин, В.И.Жудов, А.Г.Зеленков,
В.М.Кулаков, Б.В.Одинов, А.А.Солдатов,
Ю.А.Тетерин*

Измерены дифференциальный спектр конверсионных электронов трехокиси ($1/2^+$)-изомера урана-235 и рентгено-электронный спектр γ - UO_3 в диапазоне энергии связи электронов 0 — 40 эВ. Получено экспериментальное доказательство значительной гибридизации относительно глубоких $2s$ -орбит кислорода и фтора с br -орбитами атома урана в твердфазных соединениях γ - UO_3 и UF_4 соответственно.

Известно, что постоянная радиоактивного распада, включая изомерные переходы, зависит от химического окружения радиоактивного атома. Несмотря на то, что изменения постоянной распада малы, существование этих эффектов надежно установлено и они широко обсуждаются [1 — 4].

Наши исследования направлены на изучение влияния химического окружения на структуру спектра электронов внутренней конверсии низкоэнергетических ядерных переходов. Нам представляется, что эти данные могут дать существенно более полную информацию о природе химической связи, чем измерения постоянной радиоактивного распада.

В этой связи особый интерес представляют исследования конверсионного спектра химических соединений изомера урана-235 с энергией перехода 76,8 эВ [5], для которых наблюдаемые вариации постоянной распада достигают нескольких процентов.

Ранее мы исследовали спектр конверсионных электронов для тетрафторида урана, в котором ядро урана находится в возбужденном состоянии [5]. В настоящей работе исследовалось соединение γ - UO_3 .

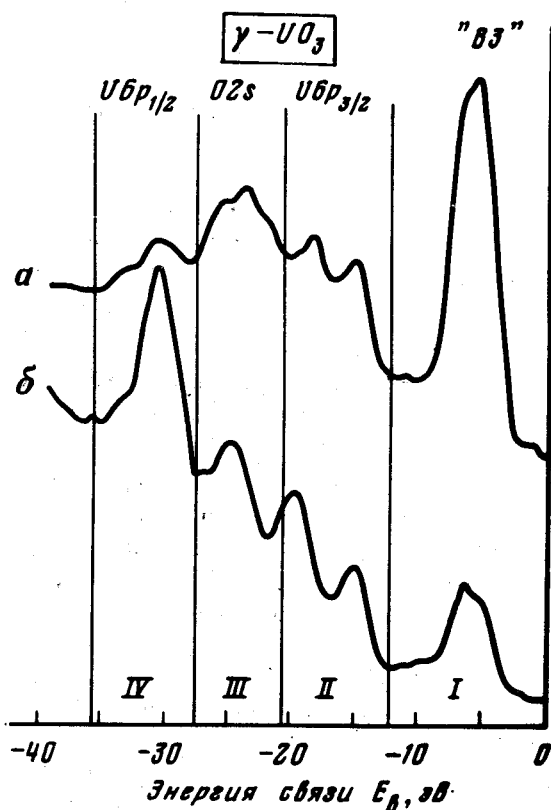
Трехокись урана синтезировалась по стандартной методике, описанной в [6]. Химический состав соединения контролировался методом

рентгено-электронной спектроскопии [7]. Исходные образцы для внедрения изомера готовились путем впрессовывания пудры из $\gamma\text{-UO}_3$ в индий, нанесенный тонким слоем на золотую подложку. Внедрение изомера в $\gamma\text{-UO}_3$ осуществлялось в процессе электростатического сбора в атмосфере спектрально-чистого кислорода атомов отдачи ^{235}mPu , возникающих при α -распаде ^{239}Pu [5].

Активность рабочих образцов составляла $\sim 10^5$ расп/сек.

Спектры измерялись на электростатическом спектрометре электронов НР 5950А ESCA. Характеристики спектрометра и процедура его калибровки указаны в работе [5]. Как и в предыдущей работе, идентификация линий конверсионного спектра и определение соответствующих им энергий связи электронов проводились путем сопоставления конверсионного и рентгено-электронного спектров одного и того же химического соединения. Репером для отсчета энергии связи электронов служила линия C1s сорбированного углерода, положение которой на шкале спектрометра соответствовало 285,0 эВ.

На рисунке приведены рентгено-электронный (а) и конверсионный (б) спектры $\gamma\text{-UO}_3$ в области энергий связи электронов от 0 до 40 эВ. Сопоставление указанных спектров показывает, что между ними наблюдается хорошее соответствие. Причем полученный рентгено-электронный спектр сходен со спектром триоксида урана, приведенным в работе [7].



Сопоставление рентгено-электронного (а) и конверсионного (б) спектров триоксида урана

В то же время сравнение конверсионных спектров изомера урана в случае трехокси и тетрафторида обнаруживает резкое различие их структуры. Так в конверсионном спектре UF_4 [5] наблюдалось три максимума, а в спектре $\gamma-UO_3$, представленном на рис. (6), — пять максимумов. Указанное различие структуры конверсионных спектров мы можем объяснить только влиянием различного химического окружения ^{235m}U в этих соединениях.

Далее для обсуждения структуры наблюдаемых рентгено-электронных и конверсионных спектров выделим четыре участка (в шкале энергии связи электронов): I (0 — 12 эВ), II (12 — 21 эВ), III (21 — 27 эВ) и IV (27 — 35 эВ). Участок I относим к "собственно валентной зоне" трехокси урана ($B3$); на участке II находится $6p_{3/2}$ -орбита свободного атома урана, в области III — $2s$ -орбита свободного атома кислорода, на участке IV — $6p_{1/2}$ -орбита урана.

Проведенный ранее в работе [4] расчет вероятности конверсии $w(E3[nlj]^1)$, отнесенной на один электрон в заселении (nlj) -орбиты свободного атома урана с рекомендуемой конфигурацией оболочки

$$R_n [6s_{1/2}]^2 [6p_{1/2}]^2 [6p_{3/2}]^4 [6d]^1 [5f]^3 [7s]^2$$

показал, что наиболее интенсивно процесс конверсии идет на $(6p_j)$ - и $(6d_j)$ -орбитах, причем вероятность конверсии на $(6d)$ -орбитах на порядок меньше вероятности на $(6p)$ -орбитах, а вкладом $(7s)$ - и $(5f)$ -орбит можно пренебречь.

Появление интенсивного пика на участке I конверсионного спектра $\gamma-UO_3$ (как и в случае UF_4) может быть обусловлено лишь гибридизацией электронных орбит в молекуле, такой, что в компонентах волновых функций этих орбит имеет место значительная примесь p -орбиты атома урана. Имеющиеся в литературе расчеты для соединения UF_6 [8] свидетельствуют в пользу этой картины. Альтернативное объяснение требует предположения радикального (в несколько раз!) увеличения доли d -орбиты атома урана в молекулярных орбитах, лежащих в этой зоне спектра состояний.

Соответствие конверсионного и рентгено-электронного спектров в областях II и IV представляется вполне естественным, поскольку к этим участкам спектра относятся $6p_{3/2}$ - и $6p_{1/2}$ -орбиты в свободном атоме урана, на которых процесс конверсии идет весьма интенсивно.

Наличие пика в области III конверсионного спектра, где лежит $2s$ -орбита свободного атома кислорода, является, по нашему мнению, наиболее яркой особенностью спектра, иллюстрирующей степень влияния атомов ближайшего химического окружения изомера на процесс конверсии.

Поскольку электромагнитное поле ядерного перехода с энергией 76,8 эВ характеризуется длиной волны $\lambda \sim 26\text{А}$, значительно превышающей межатомные расстояния в молекуле или конденсированной среде, можно было бы думать, что линия в области III соответствует конверсии $E3$ -мультиполя на электронных оболочках соседних атомов кислорода, окружающих атом урана. Однако проведенные нами расчеты показали, что вероятность процесса конверсии на электронах

соседних атомов в случае изомера урана-235 не превышает 10^{-6} от вероятности конверсии на электронах в сфере возбужденного ядра. Дело в том, что с точностью лучше 1% процесс внутренней конверсии $E3$ -мультиполя урана с энергией возбуждения 76,8 эВ сосредоточен в сфере вокруг ядра — изомера с радиусом 0,05Å.

Таким образом появление в спектре интенсивного пика с энергией ~ 25 эВ, близкой к энергии $2s$ -электронов атома кислорода, может быть объяснено, по нашему мнению, только существенной гибридизацией этих орбит с близкими по энергии $6p$ -орбитами урана, на которых интенсивно идет процесс внутренней конверсии.

В рамках этой картины становится понятной и сложная структура пика в конверсионном спектре тетрафторида изомера урана [5] с энергией связи ~ 35 эВ, которую следует объяснить значительной гибридизацией практически совпадающих по величине энергии связи $2s$ -орбиты фтора и $6p_{1/2}$ -орбиты урана.

Таким образом, исследования конверсионных спектров трехоксида и тетрафторида изомера урана позволили экспериментально обнаружить молекулярные орбитали с заметной долей p -орбиты атома урана вплоть до энергии связи ~ 40 эВ.

Мы полагаем, что исследования конверсионных спектров низко-энергетических ядерных переходов (до 10 кэВ) в сочетании с расчетами вероятности внутренней конверсии могут служить эффективным методом исследования природы химической связи. Этот метод предоставляет уникальную возможность определения степени гибридизации относительно глубоких электронных орбит.

Авторы благодарны В.И.Мостовому за полезные обсуждения результатов, В.А.Пчелину и Л.В.Чистякову за помощь в изготовлении образцов для исследования.

Институт атомной энергии
им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию
27 марта 1980г.

Литература

- [1] K.-P. Dostal, M. Nagel, D. Pabst. *Z. Naturforsch.*, 32a, 345, 1977.
- [2] В.И.Жудов, В.Н.Кулаков, Б.В.Одинов. Тезисы докладов XXIX Собрания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, 563, Ленинград, 1979.
- [3] Д.П.Гречухин, А.А.Солдатов. *ЯФ*, 23, 273, 1976.
- [4] Д.П. Гречухин, А.А.Солдатов. Препринт ИАЭ-3174, Москва, 1979.
- [5] В.И.Жудов, А.Г.Зеленков, В.Н.Кулаков, В.И.Мостовой, Б.В.Одинов. Письма в ЖЭТФ, 30, 549, 1979.
- [6] Актиниды, под ред. Г.Сиборга и Дж. Каца. М., ИИЛ, 1955.
- [7] J. Verbist, J. Riga, J. J. Pireaux, R. Condano. *J. Elect. Spectr. and Relat. Phenom.*, 5, 193, 1974.
- [8] M. Boring, J. H. Wood. *J. Chem Phys.*, 71, 32, 1979.