

## Электронное строение и структура спектра РФЭС валентных электронов $\text{MdO}_2$

**А.Е. Путков<sup>1,2)</sup>, Ю.А. Тетерин<sup>1,2)</sup>, М.В. Рыжков<sup>3)</sup>, К.И. Маслаков<sup>1)</sup>, А.Ю. Тетерин<sup>2)</sup>,  
К.Е. Иванов<sup>2)</sup>, С.Н. Калмыков<sup>1)</sup>, В.Г. Петров<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, andrei.putkov@mail.ru*

<sup>2)</sup> *НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1*

<sup>3)</sup> *Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91.*

Полностью релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) проведен расчет электронного строения  $\text{MdO}_2$ , построена схема молекулярных орбиталей (МО) и построена гистограмма спектра РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) в диапазоне энергий связи электронов 0 – ~40 эВ. При калибровке такого спектра по энергии их значения были увеличены по абсолютной величине на 6.14 эВ так, чтобы энергия «квазиатомной»  $12\gamma_7$  (6) МО, характерной для O 2s-электронов, была равна 21.6 эВ. В этом случае в шкале экспериментального спектра РФЭС  $\text{MdO}_2$ , который будет получен в перспективе, энергия связи O 1s-электронов должна быть равна  $E_b(\text{O } 1s)=529.9$  эВ. Такая калибровка, единая для экспериментальных и теоретических спектров РФЭС валентных электронов всего ряда диоксидов актиноидов, необходима для того, чтобы провести анализ общих закономерностей формирования особенностей электронного строения, структуры спектров РФЭС валентных электронов и характера химической связи в ряду  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$ ).

В структуру спектра РФЭС валентных электронов  $\text{MdO}_2$  вносят вклад электроны внешних (от 0 до ~15 эВ, ВМО) и внутренних (от ~15 до ~40 эВ, ВВМО) валентных МО. Интенсивность линий ВМО в большой степени связана с Md 5f- и 6d-электронами, сечение фотоэффекта которых существенно больше, чем у Md 7s-, 7p- и O 2p-электронов. Структура спектра ВВМО в основном связана с перекрыванием между Md  $6r_{3/2}$  и O 2s АО ближайших атомов. Наблюдаются значительные эффекты ковалентности в  $\text{MdO}_2$ , связанные с перекрыванием не только Md 6d АО, но и Md 6p и 5f АО с орбиталями кислорода.

На основании составов МО рассчитан эффективный заряд Md в  $\text{MdO}_2$ , равный +0.50 электрона, что меньше значения +4, принимаемом в ионном приближении. Для оценки вклада различных электронов в химическую связь рассчитаны заселенности перекрывания АО Md и O по Малликену. Найдено, что электроны ВВМО ослабляют связь, образованную ВМО в  $\text{MdO}_2$  на ~34 %. Эти данные подтверждают высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь в  $\text{MdO}_2$ .

Работа поддержана грантом РФФ № 24-13-00091.