

2. Chattopadhyay S. // Indian Journ. Phys. 1968. V. 42. № 6. P. 336.
3. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайков Е. П. // Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1971. С. 361.
4. Зятыков И. П., Пицевич Г. А., Гоголинский В. И., Сагайдак Д. И. // Тез. докл. 8-й Всесоюз. конференц. по химии органич. пероксидов. Л., 1985. С. 78.
5. Christie K. O. // Spectrochim. Acta. 1970. V. 27 A. P. 463.
6. Durig J. R., Wertz D. W. // Journ. Mol. Spectrosc. 1968. V. 25. P. 467.
7. Зятыков И. П., Сагайдак Д. И., Пицевич Г. А., Гоголинский В. И., Ксенофонтова Н. М. // ЖПС. 1983. Т. 38. Вып. 1. С. 110.
8. Green J. H. S. // Spectrochim. Acta. 1977. V. 33 A. P. 575.
9. Green J. H. S., Harrison D. J. Idem. P. 583.

Поступила в редакцию 12.01.87.

УДК 539.184.3:546.791

С. Н. ШАШКОВ

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ УРАНА

Изучение кристаллов уранилов потребовало расчета электронной структуры соединений. При решении этой задачи мы столкнулись с трудностью выбора вводимых в расчет параметров — потенциалов ионизации атома урана, так как установившихся методик практического решения этой задачи не существует. Однако тем или иным способом приходится определять численные значения потенциалов ионизации урана, чему и посвящается предлагаемая работа.

Воспользуемся следующим фактом: для атомов и ионов урана с конфигурацией валентных оболочек $6p^6 5f^{\alpha} 6d^{\beta} 7s^{\gamma}$ (для нейтрального атома в основном состоянии — $6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$) и зарядом $z=6-(\alpha+\beta+\gamma)$ величину энергии связи электрона i -й атомной орбитали (АО) можно, пренебрегая обменными взаимодействиями, представить в виде $E_i = E_i^0 - (3-\alpha)\langle ii|5f5f\rangle - (1-\beta)\langle ii|6d6d\rangle - (2-\gamma)\langle ii|7s7s\rangle$, где E_i^0 — i -я энергия связи для нейтрального атома в основном состоянии, а $\langle ii|jj\rangle$ — интегралы кулоновского межэлектронного отталкивания [1].

Кулоновские интегралы можно приблизительно заменить на величины $F_0(ij)$ — параметры Слейтера—Кондона для нейтрального атома урана в $6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$ конфигурации. Получаем упрощенное выражение для потенциалов ионизации:

$$E_i = E_i^0 - (3-\alpha)F_0(i5f) - (1-\beta)F_0(i6d) - (2-\gamma)F_0(i7s). \quad (1)$$

Величины $F_0(ij)$ можно вычислить из экспериментальных данных [2, 3], представленных ниже в виде равенств (все энергии выражены в $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж):

$$\begin{aligned} E_{6d}(f^2 d^2 s^2) &= E_{7s}^0 + 0,775, \quad E_{5f}(f^4 s^2) = E_{6d}^0 + 0,870, \\ E_{6d}(f^2 d^2 s^2) &= E_{5f}^0 + 1,426, \quad E_{5f}(f^4 s^1) = E_{7s}(f^3 s^2) + 0,578, \\ E_{6d}(f^3 d^2) &= E_{7s}(f^3 d^1 s^1) + 0,533, \quad E_{7s}(f^2 d^2 s^1) = E_{5f}(f^3 d^2) + 1,140, \quad (2) \\ E_{5f}(f^4 d^1) &= E_{6d}(f^3 d^2) + 0,983, \quad E_{6d}(f^2 d^4 s^1) = E_{7s}(f^3 s^2) + 0,036, \\ E_{6d}(f^2 d^1 s^2) &= E_{5f}(f^3 s^2) + 1,944, \quad E_{6d}^0 = -6,060. \end{aligned}$$

Подставляя вместо E_i в каждом из равенств (2) выражение (1) и проводя несложные математические упрощения, получаем систему уравнений с неизвестными величинами $F_0(ij)$, E_{5f}^0 , E_{7s}^0 вида

$$AX=W, \quad (3)$$

где A — матрица системы; W — массив свободных членов системы; X — массив неизвестных. Задача (3) является некорректно поставленной, так как число уравнений (девять) больше числа неизвестных (восемь). Для

Энергии атомных орбиталей ($\cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж) урана

Конфигурация	Энергия			
	6p	5f	6d	7s
p^6	90,730	64,142	52,604	47,201
f^1	77,020	53,036	43,308	39,939
f^2	63,310	41,930	36,012	32,677
f^3	49,600	30,824	27,716	25,415
f^4	35,890	19,718	19,420	18,153
f^5	22,180	8,612	11,124	10,891
d^1	84,130	55,846	44,822	40,264
f^1d^1	70,420	44,740	36,526	33,002
f^2d^1	56,710	33,634	28,220	25,740
f^3d^1	43,000	22,528	19,924	18,478
f^4d^1	29,290	11,422	11,628	11,216
f^5d^1	15,580	0,316	3,332	3,954
d^2	74,530	47,550	37,040	33,327
f^1d^2	60,820	36,444	28,744	26,065
f^2d^2	47,110	25,338	20,448	18,803
f^3d^2	33,400	14,232	12,152	11,541
f^4d^2	19,690	3,126	3,856	4,279
d^3	64,930	39,254	29,258	26,390
f^1d^3	51,220	28,148	20,962	19,128
f^2d^3	37,510	17,042	12,666	11,866
f^3d^3	23,800	5,936	4,370	4,604
d^4	55,330	30,958	21,476	19,453
f^1d^4	41,620	19,852	13,180	12,191
f^2d^4	27,910	8,746	4,884	4,929
d^5	45,730	22,662	13,694	12,516
f^1d^5	32,020	11,556	5,398	5,254
d^6	36,130	14,366	5,912	5,579
s^1	84,730	56,880	45,667	41,010
f^1s^1	71,020	45,774	37,371	33,748
f^2s^1	57,310	34,668	29,075	26,486
f^3s^1	43,600	23,562	20,779	19,224
f^4s^1	29,890	12,456	12,483	11,962
f^5s^1	16,180	1,350	4,187	4,700
d^1s^1	61,420	48,584	37,885	34,073
$f^1d^1s^1$	47,710	37,478	29,589	26,811
$f^2d^1s^1$	34,000	26,372	21,293	19,549
$f^3d^1s^1$	20,290	15,266	12,997	12,287
$f^4d^1s^1$	6,580	4,160	4,701	5,025
d^2s^1	51,820	40,288	30,103	27,136
$f^1d^2s^1$	38,110	29,182	21,807	19,874
$f^2d^2s^1$	24,400	18,076	13,511	12,612
$f^3d^2s^1$	10,690	6,970	5,315	5,350
d^3s^1	42,220	31,992	22,321	20,199
$f^1d^3s^1$	28,510	20,886	14,025	12,937
$f^2d^3s^1$	14,800	9,780	5,729	5,675
d^4s^1	32,620	23,696	14,539	13,262

Конфигурация	Энергия			
	6 <i>p</i>	5 <i>f</i>	6 <i>d</i>	7 <i>s</i>
<i>f</i> ¹ <i>d</i> ⁴ <i>s</i> ¹	18,910	12,590	6,243	6,000
<i>d</i> ⁵ <i>s</i> ¹	23,020	15,400	6,757	6,325
<i>s</i> ²	78,730	49,620	38,730	34,819
<i>f</i> ¹ <i>s</i> ²	65,020	38,512	30,434	27,557
<i>f</i> ² <i>s</i> ²	51,310	27,406	22,138	20,295
<i>f</i> ³ <i>s</i> ²	37,600	16,300	13,842	13,333
<i>f</i> ⁴ <i>s</i> ²	23,900	5,194	5,546	5,771
<i>d</i> ¹ <i>s</i> ²	69,130	41,322	30,948	27,882
<i>f</i> ¹ <i>d</i> ¹ <i>s</i> ²	55,420	30,216	22,652	20,620
<i>f</i> ² <i>d</i> ¹ <i>s</i> ²	41,710	19,110	14,356	13,358
<i>f</i> ³ <i>d</i> ¹ <i>s</i> ²	28,000	8,004	6,060	6,096
<i>d</i> ² <i>s</i> ²	59,530	33,026	23,166	20,945
<i>f</i> ¹ <i>d</i> ² <i>s</i> ²	45,820	21,920	14,870	13,683
<i>f</i> ² <i>d</i> ² <i>s</i> ²	32,110	10,814	6,574	6,421
<i>d</i> ³ <i>s</i> ²	49,930	24,730	15,384	14,008
<i>f</i> ¹ <i>d</i> ³ <i>s</i> ²	36,220	13,624	7,088	6,746
<i>d</i> ⁴ <i>s</i> ²	40,330	16,434	7,602	7,071

Примечание. Значения энергий даны с обратным знаком.

ее решения воспользуемся методом Тихонова [4, 5], где за решение задачи принимается такой вектор X^0 , который минимизирует функционал $M = \|AX - W\|^2$. Таким образом найдены параметры: $F_0(5f5f) = 11,106$; $F_0(5f6d) = 8,296$; $F_0(5f7s) = 7,262$; $F_0(6d6d) = 7,782$; $F_0(6d7s) = 6,937$; $F_0(7s7s) = 6,191$; $E_{5f}^0 = 8,004$; $E_{7s}^0 = 6,096$.

В связи с отсутствием достаточного количества экспериментальных данных, относящихся к 6*p*-АО урана, значения $F_0(6p)$ и E_{6p}^0 заимствованы из хартри-фоковских расчетов электронной структуры и энергий, выполненных Манном [6] для атома урана: $F_0(7s6p) = 6,000$; $F_0(6d6p) = -9,600$; $F_0(5f6p) = 13,710$; $E_{6p}^0 = -28,0$.

С учетом всех вычисленных параметров выражение (1) примет вид

$$\begin{aligned}
 E_{5f} &= -64,142 + 11,106\alpha + 8,296\beta + 7,262\gamma, \\
 E_{6d} &= -52,604 + 8,296\alpha + 7,782\beta + 6,937\gamma; \\
 E_{7s} &= -47,201 + 7,262\alpha + 6,937\beta + 6,191\gamma, \\
 E_{6p} &= -90,730 + 13,710\alpha + 9,600\beta + 6,000\gamma.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Из (4) нетрудно получить интересные нас энергии атомных орбиталей урана (см. таблицу) с электронной конфигурацией $6p^65f^x6d^y7s^z$, которые хорошо согласуются с экспериментальными результатами из термодинамических, спектральных и расчетных данных [7—11].

В качественной форме энергии валентных АО урана, сведенные в таблицу, передают многие закономерности химии актиноидов:

1) энергии 6*p*- и валентных *f*-, *d*-, *s*-АО урана зависят от электронной конфигурации атома (или иона). Примечательно, что 6*p*-энергетические уровни для всех зарядовых состояний глубже, чем 5*f*-уровни;

2) увеличение заряда урана приводит к общему понижению энергии всех АО;

3) в положительно заряженных ионах урана уровень 7*s* лежит выше, чем уровень 6*d*.

Таким образом, в работе предпринята попытка проанализировать значения энергий АО урана в различных его валентных состояниях. В качественной форме рассмотрены некоторые закономерности в энергиях валентных атомных орбиталей урана. Отметим еще, что выражения (4) можно с успехом применять при квантовохимических расчетах ураносодержащих молекул по полуэмпирическому методу МВГ с техникой самосогласования по зарядам и электронным конфигурациям.

Список литературы

1. Нефедов В. С. // Радиохимия. 1980. № 4. С. 479.
2. Brewer L. // Journ. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. № 12. P. 1666.
3. Sugar J. // Journ. Phys. 1974. V. 60. № 10. P. 4103.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректно поставленных задач. Изд. 2-е. М., 1979.
5. Тихонов А. Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 3. С. 591.
6. Mann J. B. // Atom. Data and Nucl. Data Tables. 1973. V. 12. № 1. P. 1.
7. Sugar J. // Journ. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 2. P. 788.
8. Brewer L. // Journ. Soc. Amer. 1971. V. 61. № 8. P. 1101.
9. Brewer L. // Journ. Opt. Soc. Amer. 1974. V. 64. № 5. P. 687.
10. Moor C. E. Atomic energy levels; Nat. Bur. Stand. Circ. 1958. V. 1. № 467; V. 2. P. 227; V. 3. P. 245.
11. Ионов Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. Электронное строение актиноидов. М., 1986.

Поступила в редакцию 19.01.87.

УДК 621.396.69

Н. Б. КИРЕЕВ

ОБ ОПТИМИЗАЦИИ ПОЛОСЫ СИГНАЛА СИСТЕМ КОНТРОЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПОЛУПРОВОДЯЩИХ СРЕДАХ

Измерение электромагнитных полей в водных средах позволяет контролировать движущиеся локальные неоднородности как в пассивном, так и в активном режимах. Возможность контроля движущихся неоднородностей в пассивном режиме обусловлена, во-первых, магнитными полями, индуцируемыми турбулентным движением воды [1], во-вторых, наличием собственных электрических и магнитных полей у объектов неживой и живой природы.

Принцип действия устройств, работающих в активном режиме, основан на измерении приращения токов проводимости контролируемой зоны при взаимодействии движущегося объекта с электрическим полем СНЧ диапазона, создаваемым электродными датчиками. Наличие объекта, пересекающего зону контроля, регистрируется по изменению амплитуды и фазы монохроматического сигнала, частота которого выбирается из условия распространения электромагнитного поля (ЭМП) в водной среде.

Применение сложных сигналов с базой $B \gg 1$ при последующей обработке корреляционным приемником или согласованным фильтром позволяет получить выигрыш в амплитуде полезного сигнала в $\sqrt{B}$ раз по сравнению с аналогичными системами, использующими монохроматические сигналы [2]. При этом повышается чувствительность системы в целом, появляется возможность уменьшить амплитуду напряжения на электродах датчика и, следовательно, снизить термодинамические шумы перехода металл — полупроводящая среда.

База сложного сигнала определяется его полосой F и длительностью T [3]. Увеличение B за счет длительности сигнала ограничено временем взаимодействия движущегося объекта с ЭМП электродных датчиков T_m , а путем расширения полосы — ростом постоянной затухания в водной среде α_B , которая определяется [1]: $\alpha_B = 1,73 \cdot 10^{-2} \sqrt{f\sigma}$,