

## Эволюция атомарного порядка и валентного состояния редкоземельных атомов и урана в новом металлоуглеродном композите — пиролизате дифталоцианина $C_{64}H_{32}N_{16}Me$ ( $Me = Y, La, Ce, Eu$ и $U$ )

© А.Е. Совестнов, В.К. Капустин, В.И. Тихонов, Э.В. Фомин, Ю.П. Черненко

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
Гатчина, Россия

E-mail: asovest@npfi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2014 г.)

Впервые методами рентгенофазового анализа и химического смещения рентгеновских линий проведено исследование структуры металлоуглеродного композита, образующегося при пиролизе дифталоцианинов некоторых редкоземельных элементов ( $Y, La, Ce, Eu$ ) и урана в диапазоне температур  $T_{ann} = 800–1700^\circ C$ .

Показано, что в общем случае исследованные пиролизаты состоят из трех фаз. Одна соответствует структуре графита, вторая — нитридам, карбидам и окислам базовых металлов с размером кристаллитов от 5 до 100 нм. Третья фаза аморфная или состоящая из кристаллитов размером  $\sim 1$  нм.

Установлено, что все базовые элементы ( $Y, La, Ce, Eu, U$ ), а также внедренные атомы иода в третьей фазе находятся в химически связанном состоянии. При этом у европия обнаружены ранее не наблюдавшиеся электронные конфигурации.

Возможность включения в структуру композита не только атомов элементов, образующих дифталоцианины, но и других элементов (например, иода) представляет интерес, в частности, для создания термически, химически и радиационно стойкой металлоуглеродной матрицы для хранения радиоактивных отходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-12021-офи\_м).

### 1. Введение

Уже почти три десятилетия большое внимание в физической химии уделяется изучению искусственно созданных аллотропных модификаций углерода: фуллеренов, одно- и многослойных нанотрубок, пиподов и т.д. [1,2]. Особый интерес как в фундаментальном, так и в перспективе в прикладном аспекте представляют такие углеродные структуры, в которые внедрены атомы металла [3,4]. С фундаментальной точки зрения такие металлоуглеродные композиты, получившие название эндоэдральных соединений, имеют уникальные химические и физические особенности (например, сильные окислительные и сегнетоэлектрические свойства), которые значительно отличают их от соответствующих полых фуллеренов и изолированных металлов. В прикладном плане такие соединения, в частности заполненные нанотрубки, являются перспективными в качестве активных и пассивных элементов сверхминиатюрной электроники (нанопроволок, полупроводниковых элементов нанометровых размеров), сегнетоэлементов, газовых накопителей для водородной энергетики и т.д. Однако практическое применение эндоэдральных структур в технике, а зачастую даже и в физико-химических экспериментах ограничено, в первую очередь из-за чрезвычайно малой производительности и высокой стоимости их синтеза.

Альтернативу эндоэдральным соединениям могут составить пиролизаты дифталоцианинов. Дифталоцианин — металлоорганическое соединение, относящееся к классу порфиринов [5,6]. Образование этих ком-

плексных соединений характерно для всех актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ), а также для переходных элементов. Молекула дифталоцианина (ДФЦ),  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$ , представляет собой „сэндвич“ из двух плоских монокомплексов фталоцианина с заключенным между ними атомом металла  $Me$ .

При пиролизе в атмосфере аргона при температуре  $T_{ann} = 800–900^\circ C$  происходит деструкция молекулы ДФЦ с выделением водорода, азота и других газообразных продуктов. При этом верхняя и нижняя плоскости молекулы за счет освободившихся связей соединяются крайними атомами углерода, образуя замкнутую углеродную структуру [7,8], внутри которой находится атом (атомы) металла. При дальнейшем пиролизе всей массы ДФЦ (продолжительнее и при более высокой температуре) мономолекулярные углеродные ячейки соединяются друг с другом, в результате чего получается высокопористая ажурная конструкция с множеством как внутримолекулярных, так и межмолекулярных пустот. Атомы металла  $Me$ , внедренные во внутренние полости такой углеродной наноструктуры, могут покинуть углеродную ячейку только при ее разрушении или сильной деформации, что происходит при температуре выше  $T_{ann} = 1300–1400^\circ C$  [7,8].

Таким образом, пиролизат дифталоцианина представляет собой металлоуглеродный нанокомпозит, состоящий из углеродных ячеек с атомами металла внутри, в некоторой степени похожий на металлофуллерены или заполненные нанотрубки, но менее совершенный (менее структурированный). Его достоинства — низкая

стоимость исходного сырья и оборудования для синтеза, большой выход готового продукта, высокая концентрация внедренного металла (на порядки больше, чем для эндофуллеренов и заполненных нанотрубок). Вследствие этого пиролизаты дифталоцианинов могут использоваться в качестве дешевых „капсул“ для упаковки больших масс (объемов) вещества, например для хранения отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и радиоактивных отходов (РАО).

В отличие от случая эндоэдральных систем кристаллохимия пиролизатов дифталоцианина исследована крайне слабо, работы по модификации их кристаллического и электронного строения нам неизвестны. Целью настоящей работы является изучение эволюции атомного порядка и валентного состояния металлических атомов ( $Me$ ) в процессе пиролиза дифталоцианинов иттрия, лантана, церия, европия и урана. Кроме того, исследовалось состояние иода, внедренного в дифталоцианин иттрия. Такой выбор инкорпорированных элементов обусловлен тем, что, с одной стороны, РЗЭ являются почти полными аналогами трансплутониевых актинидов, а с другой — именно  $4d$ -элементы и лантаниды имеют максимальный выход в осколках деления. Конкретный выбор лантана, церия и европия связан со спецификой их химических свойств: в соединениях лантан всегда трехвалентен, церий зачастую является четырехвалентным, а европий — двухвалентным.<sup>1</sup> Таким образом, эти три элемента перекрывают весь спектр возможных валентных состояний в ряду РЗЭ.

Результаты наших исследований могут быть использованы для оптимизации технологии получения углеродных матриц с внедренными атомами. Глобальной задачей является создание надежных, т. е. химически, радиационно и термостойких, матриц для долговременного хранения долгоживущих РАО и ОЯТ. Это крайне важно, поскольку от решения данной проблемы в значительной степени зависит развитие ядерной энергетики. Кроме того, получение матриц с высокой удельной активностью и высоким содержанием малых актинидов или делящихся элементов может создать предпосылки для конструирования на их основе тепловыделяющих элементов для „большой“ (высокотемпературный реактор и электроядерные установки) и „малой“ (радиоизотопные термоэлектрогенераторы) энергетики.

## 2. Эксперимент

### 2.1. Синтез и пиролиз дифталоцианинов.

Синтез дифталоцианинов проводился в установке из

<sup>1</sup> Химическое состояние исследованных элементов в наших системах будем характеризовать валентностью, поскольку в этих терминах металлические лантан и европий различны (трех- и двухвалентны), что нам потребуется далее. В отличие от этого в альтернативной терминологии (степени окисления) все металлы одинаковы: имеют нулевую степень окисления. При этом под величиной валентности, согласно квантовомеханическому определению, будем понимать число неспаренных электронов, вступивших в химическую связь.

кварцевого стекла, разработанной в ПИЯФ и использованной для внедрения в углеродную матрицу индикаторных количеств радиоактивных элементов, а именно  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и  $^{125}\text{I}$  [8]. Исходными компонентами обычно были 35 г динитрила фталевой кислоты и 5 г уксуснокислого элемента  $Me$ , например  $Y$ . Выход конечного продукта чистотой примерно 90% составлял около 10 г. Этого, по-видимому, достаточно для предполагаемого технического продукта. Более подробно процедура синтеза описана в [7,8].

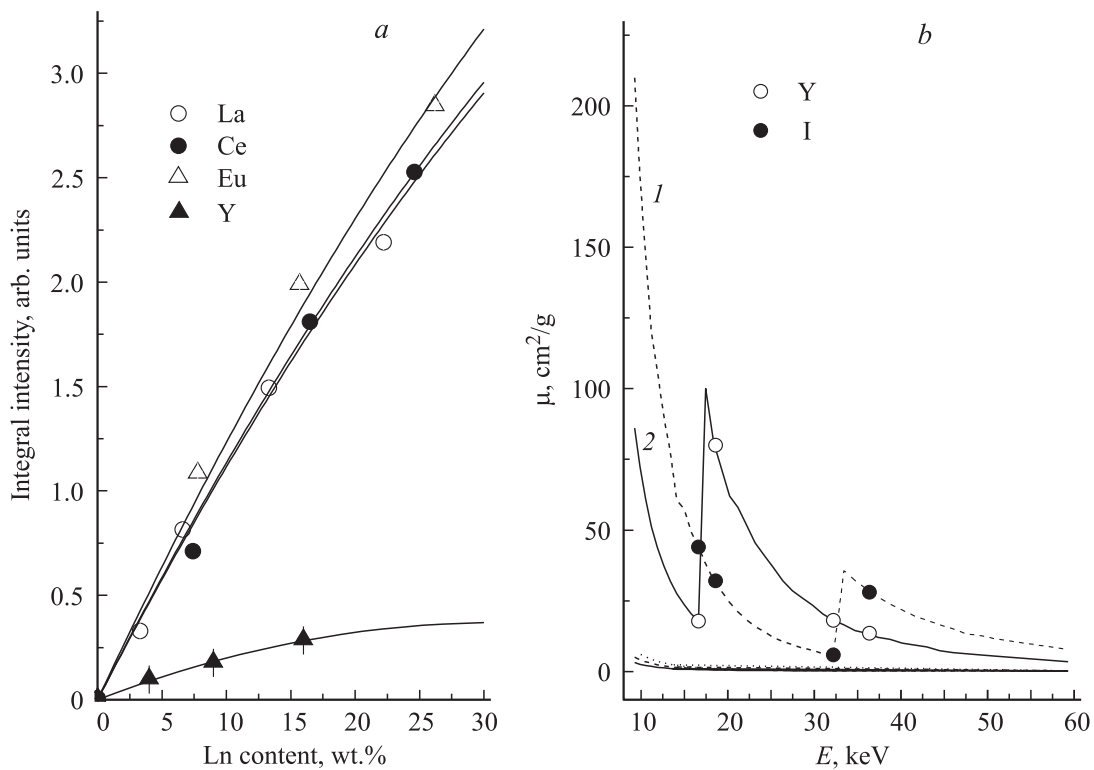
Как правило, полученная масса исходного пиролизата делилась на три части, которые отжигались в вакууме в танталовой печи при заданной температуре в течение 30 min, считая от момента стабилизации вакуума на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Торр. Обычно одна часть отжигалась при „низкой температуре“ ( $T_{\text{ann}} = 800$ – $1000^\circ\text{C}$ ), вторая — при  $T_{\text{ann}} = 1100$ – $1400^\circ\text{C}$ , третья — при  $T_{\text{ann}} = 1500$ – $1700^\circ\text{C}$ . Точность измерения и поддержания температуры была около  $50^\circ\text{C}$ . Специальных мер по очистке продукта и стандартизации режима отжига не применялось, в силу чего некоторый разброс параметров исследуемых образцов представляется неизбежным.

Для краткости описания образцов введем обозначение, которое включает название базового элемента ( $Me = Y, La, Ce, Eu$  и  $U$ ) и температуру отжига: например,  $Pc_x Y_{1300}$  для чисто иттриевых образцов и  $Pc_x Y(I)_{1300}$  для образцов с внедренным иодом. В случае отличия времени отжига от „стандартных“ 30 min оно указывалось в маркировке образца, например,  $Pc_x Y(I)_{1300/5 h}$  для пятичасового отжига. В образцах всех пиролизатов определялось весовое содержание базовых элементов и кристаллической структуры полученного композита, а для нескольких изучалось валентное состояние (электронная структура) тяжелых (базовых) элементов, что позволяло делать более полную оценку кристаллохимических процессов, происходящих при пиролизе.

### 2.2. Определение содержания базовых элементов $Me$ .

Содержание  $La, Ce, Eu$  и  $Y$  (в образцах без иода) определялось с помощью CdTe-спектрометра рентгенофлуоресцентным методом сравнения с эталоном. Для минимизации влияния эффекта самопоглощения на результат измерений рабочие и эталонные образцы имели строго одинаковый состав по количеству порошка исследуемого вещества или эталонной смеси окиси базового элемента с графитом, связующего вещества (пропилена) и подложки. Количество исследуемого и эталонного порошка выбиралось так, чтобы эталонная зависимость интенсивности флуоресцентного излучения исследуемого элемента от его содержания была близка к линейной. Эти эталонные кривые представлены на рис. 1, а.

Содержание  $Y$  и  $I$  в образцах  $Pc_x Y(I)$  (из-за сложности учета взаимного поглощения) и  $U$  в  $Pc_x U$  (из-за слабой эффективности нашего CdTe-спектрометра в области как  $K$ -, так и  $L$ -излучения урана) определялось рентгеноабсорбционным методом. При этом использовалась



**Рис. 1.** Градуировочные кривые для рентгенофлуоресцентного анализа (а) и энергетические зависимости массовых коэффициентов поглощения иттрия (1), иода (2), а также углерода, азота и кислорода (практически слившиеся кривые вблизи нуля) [9] (b).

специфика энергетической зависимости массового коэффициента поглощения от энергии: скачки на  $K$ -краях Y и I (рис. 1, b) или  $L$ -краях урана. Для любого образца можно выбрать элементы,  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линии которого находились бы по разные стороны от края поглощения исследуемого элемента. Для  $K$ -краев Y и I в качестве таких элементов нами были использованы Nb и Ba соответственно, для  $L_{III}$ -края урана — также Nb. Тогда для соотношения интегральных интенсивностей  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий Nb и Ba несложно получить два уравнения для концентрации искомых Y и I. В случае урана достаточно одного уравнения. Достоинство этого метода состоит в том, что не требуется высокой стабильности флуоресцентного излучения Nb или Ba в данном случае.

Погрешость таких измерений составляет примерно 10 относительных процентов.

**2.3. Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью дифрактометра ДРОН-2 на излучении  $K_{\alpha}$  меди, результаты представлены на рис. 2–4.

На первом этапе анализа экспериментальные рентгенограммы сопоставлялись с кривыми, построенными на основании базы данных ICDD PDF-2 [10], определялся фазовый состав образца. На втором этапе парциальный вклад кристаллических фаз, пики от которых явно присутствуют в дифрактограмме, определялся с помощью программы FullProf [11]. Несмотря на сложности, связанные со спецификой исследуемых объектов, о чем подробнее будет сказано далее, таким способом

были получены информация о качественном фазовом составе исследованных образцов и оценка размеров кристаллитов этих фаз. На образцах  $Pc_xY(I)$  были также проведены измерения на многосчетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре реактора ВВР-М.

**2.4. Метод смещений рентгеновских линий.** Электронная (валентная) структура I, Y, La, Ce, Eu и U была изучена оригинальным методом смещений рентгеновских линий, разработанным в ПИЯФ Сумбаевым и успешно применяемым для таких исследований в широком классе соединений. Физические основы метода, экспериментальная техника (специальные кристалл-дифракционные спектрометры), методика набора и обработки информации, а также результаты широкомасштабных систематических исследований представлены в фундаментальном обзоре Сумбаева [12].

Суть этого метода состоит в том, что изменение заселенностей валентных орбиталей при химической связи за счет механизма внутреннего экранирования вызывает изменение энергии (так называемый „химический сдвиг“) рентгеновских линий исследуемого элемента в изучаемом соединении (относительно таковых в реперном) величиной  $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$  от энергии линии. В качестве репера берется соединение, валентное состояние (электронная структура) исследуемого элемента в котором считается известным, например трифториды редких земель  $MeF_3$  или  $UO_2$  в данном случае. Достоинства метода смещений рентгеновских линий: универсальность (применим практически для всех эле-

Результаты элементного и рентгенофазового анализа: содержание исследуемого элемента, обнаруженные кристаллические фазы (соединения) и размеры их кристаллитов, а также химические смещения рентгеновских  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий для РЗЭ и  $L_{\alpha 1}$ - и  $L_{\beta 2}$ -линий для урана и соответствующие валентности, полученные на их основе

Образец	Исследуемый элемент	Содержание элемента, wt.%	Основная кристаллическая фаза	Размер кристаллитов, nm	$\Delta E(K_{\alpha 1})$ , meV	$\Delta E(K_{\beta 1})$ , meV	Валентность
La_800	La	20.9	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> )				
La_1020	La	20.8	—		42 ± 6		(+3)
La_1300	La	22.5	LaC <sub>2</sub>		20 ± 6		(+3)
La_1650	La	24.9	LaC <sub>2</sub> , La(OH) <sub>3</sub>		32 ± 6		(+3)
Ce_800	Ce	22.0	CeO <sub>2</sub>	6	-425 ± 11	-1266 ± 36	3.87 ± 0.02
Ce_1010	Ce	25.9	CeO <sub>2</sub>	9	-425 ± 12	-1279 ± 42	3.73 ± 0.02
Ce_1290	Ce	22.1	CeC <sub>2</sub>	13	-288 ± 12	-955 ± 23	3.62 ± 0.02
Ce_1620	Ce	24.3	CeC <sub>2</sub>	16	-233 ± 12	-645 ± 42	3.46 ± 0.02
Eu_800	Eu	24.9	—		85 ± 16	149 ± 48	2.95 ± 0.03
Eu_940	Eu	26.1	—		633 ± 15	1447 ± 51	2.11 ± 0.03
Eu_1070	Eu	26.2	—		745 ± 16	1704 ± 46	1.95 ± 0.03
Eu_1370	Eu	2.1	—				
Y_850	Y	8.2	—		52 ± 4		(+3)
Y_1350	Y	8.3	YN	17	101 ± 4		(+3)
Y_1650	Y	9.4	YN	20	55 ± 4		(+3)
Y_1700	Y	9.4	YN	27	68 ± 4		(+3)
Y_920/7 h	Y	15.4	—		85 ± 4		(+3)
Y_1110/5 h	Y	16.0	YN	79	107 ± 4		(+3)
Y_1440/4 h	Y	15.9	YN	90	62 ± 4		(+3)
Y(I)_900	Y	7.4	—		52 ± 2		(+3)
Y(I)_1600	Y	7.9	YN	59	80 ± 3		(+3)
Y(I)_1300/1 h	Y	12.8	YN	65	84 ± 3		(+3)
Y(I)_1300/5 h	Y	13.4	YN	67	80 ± 5		(+3)
Y(I)_900	I	6.7	—		-20 ± 5		(-1)
Y(I)_1600	I	0.9	—				
Y(I)_1300/1 h	I	3.8	—				
Y(I)_1300/5 h	I	4.5	—				
U_1000	U	31	UO <sub>2</sub>	8	-55 ± 10	-62 ± 9	> 4
			UC <sub>2</sub>	75			
U_1650	U	58	UC <sub>2</sub>	23	-55 ± 10	-80 ± 9	> 4

Примечание. Вследствие различной ковалентности Y или La в конкретном соединении одной и той же валентности (три) отвечают разные сдвиги  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий.

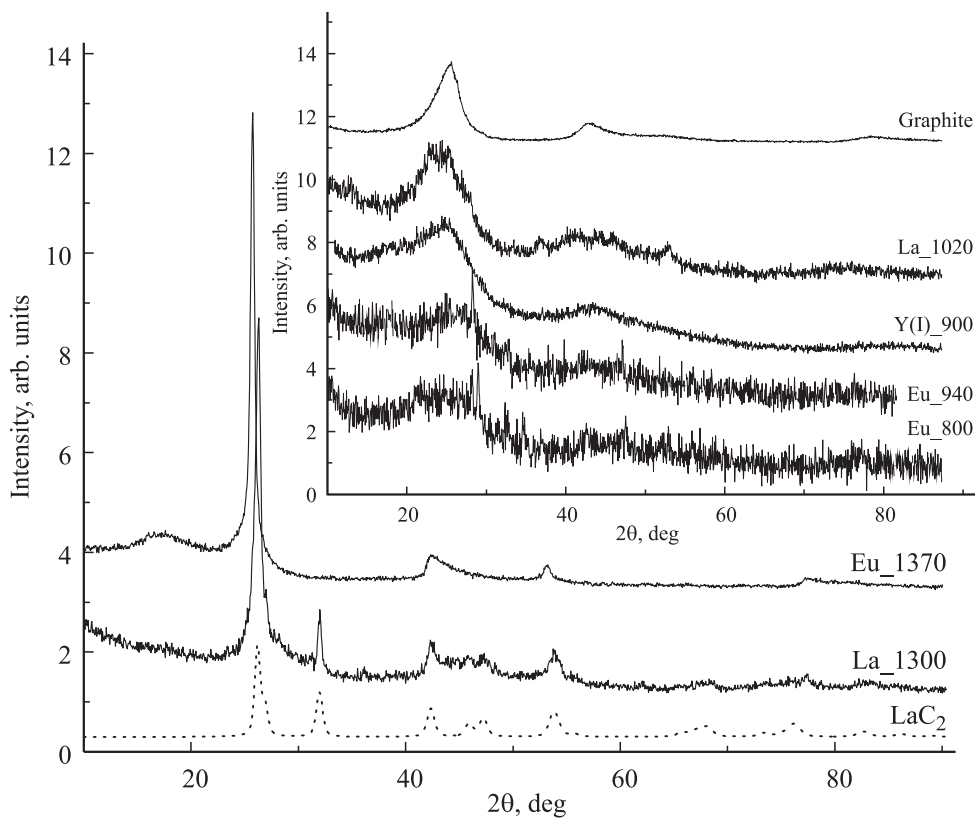
ментов и в широком диапазоне экспериментальных условий), высокая избирательность (позволяет селективно исследовать атомы-компоненты соединения), высокая чувствительность к заселенности валентных орбиталей (вплоть до  $\sim 0.01$  e/atom). Уникальная особенность метода смещения рентгеновских линий — способность однозначно идентифицировать тип электрона ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), принимающего участие в кристаллохимической связи, поскольку „стандартный“ набор смещений диаграммных линий, например,  $K$ -серии для РЗЭ („факсимиле“) для электронов разного типа различается по величине и/или по знаку.

Измерения смещений  $K$ -линий I, La, Ce и Eu проводились на двухметровом кристалл-дифракционном спектрометре по Кошуа типа описанного в [12], а  $K$ -линий Y и  $L$ -линий U — на спектрометре по Иоганну [13].

Результаты исследований выборочно приведены в таблице.

### 3. Результаты исследований и обсуждение

3.1. Определение содержания металлов в пиролизатах. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного и рентгеноабсорбционного анализа, приведенным в таблице, содержание базовых элементов в исследованных дифталоцианидах после пиролиза составляет 8–16 wt.% для иттрия, 20–30 wt.% для La, Ce, Eu и 30–60 wt.% для урана. Это в 1.5–2 (для РЗЭ) и даже почти в 3 раза (для U) больше, чем следует из химической формулы дифталоцианидов  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$ . Таким образом, при пиролизе происходит относительное обогащение системы базовым элементом. Содержание базовых элементов зависит от температуры и времени отжига. Так, весовые доли иттрия и церия в  $Pc_xY$  и  $Pc_xCe$  практически одинаковы в диапазоне  $T_{\text{анн}} = 800\text{--}1700^\circ\text{C}$ , однако увеличение времени отжига



**Рис. 2.** Рентгенограммы пиролизатов Eu и La (эксперимент), а также  $\text{LaC}_2$  (расчет с помощью программы FullProf). На вставке — рентгенограммы низкотемпературных пиролизатов La, Y(I), Eu и пластины графита. Для удобства рассмотрения на рис. 2–4 кривые рентгенограмм разнесены по оси ординат.

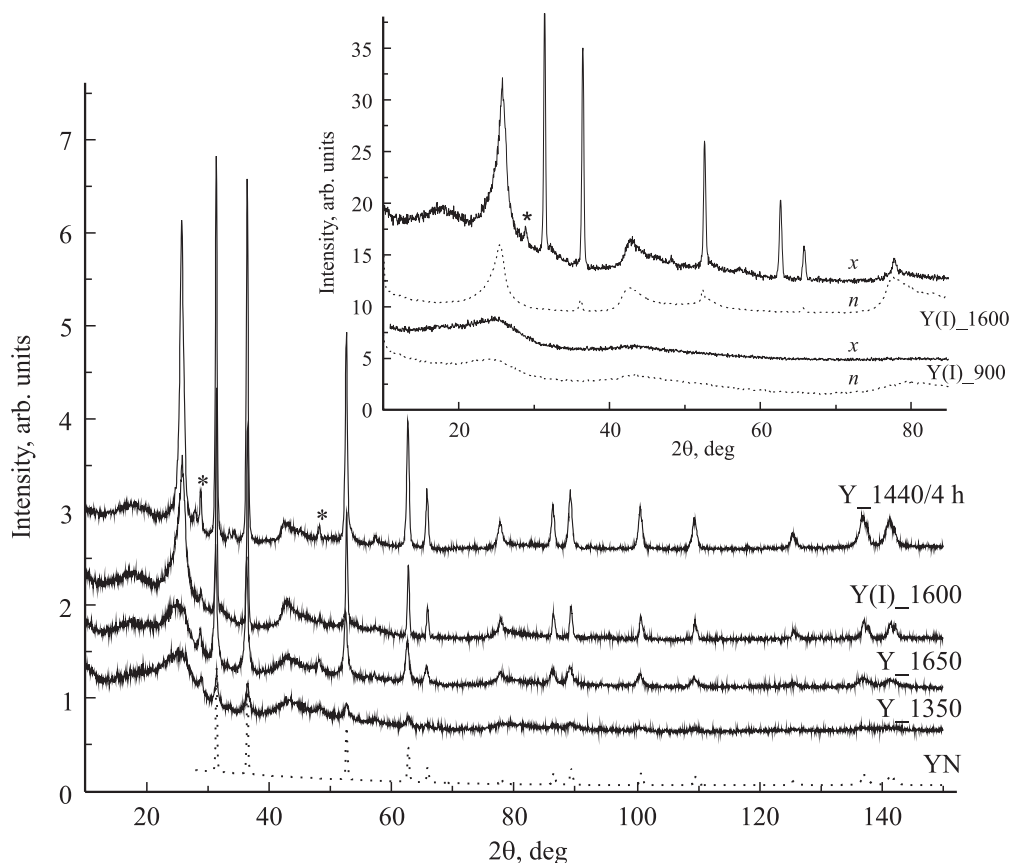
до нескольких часов приводит к увеличению весовой доли иттрия в  $\text{Pc}_x\text{Y(I)}$  и  $\text{Pc}_x\text{Y}$  почти в 1.5 раза. После пиролиза при высокой температуре ( $\text{Pc}_x\text{U}_{1650}$ ) содержание урана вдвое больше, чем после пиролиза при низкой температуре ( $\text{Pc}_x\text{U}_{1000}$ ), а в  $\text{Pc}_x\text{Eu}_{1370}$ , наоборот, весовая доля европия на порядок меньше, чем в низкотемпературных образцах.

3.2. Качественный рентгенофазовый анализ. Результаты качественного рентгенофазового анализа, экспериментальные дифрактограммы исследованных пиролизатов, выборочно представлены на рис. 2–4. На этих дифрактограммах можно увидеть общие особенности (изменения), свидетельствующие об общем характере процессов (модификаций) при пиролизе исследованных дифталлоцианинов.

Одна из них показана на вставке к рис. 2, где представлены дифрактограммы низкотемпературных пиролизатов дифталлоцианинов европия, лантана и иттрия. При рассмотрении снизу вверх (от почти „бесструктурной“ кривой для  $\text{Eu}_{800}$  к кривой для  $\text{La}_{1020}$ ) видно, что на кривых появляются все более обостряющиеся пики, характерные для дифрактограммы от графита (graphite). Для образцов с температурой пиролиза  $1300^\circ\text{C}$  (и выше), например для  $\text{Pc}_x\text{Eu}_{1370}$ , дифрактограммы (рис. 2) становятся похожими на дифрактограмму графита с пиками, имеющими специфическую форму — так называемый „зуб пилы“.

Это, по-видимому, свидетельствует о постепенной, но почти полной графитизации углеродной компоненты исследуемых дифталлоцианинов при пиролизе. При этом на всех рентгенограммах при  $2\theta < 20^\circ$  присутствует очень широкий пик, не имеющий отношения к структуре типа графита. Отметим, что на дифрактограмме  $\text{Pc}_x\text{Eu}_{1370}$  не обнаружено пиков, относящихся к каким-либо соединениям европия, хотя по данным рентгенофлуоресцентного анализа в  $\text{Pc}_x\text{Eu}_{1370}$  содержится около 2% европия.

Такая графитоподобная компонента присутствует во всех исследованных пиролизатах, что существенно ограничивает возможности рентгенофазового анализа в нашем случае. Это легко показать на примере пиролизатов лантана. Дифрактограмму для  $\text{Pc}_x\text{La}_{1300}$  (рис. 2) можно достаточно точно описать суперпозицией дифрактограммы для  $\text{Pc}_x\text{Eu}_{1370}$  (почти чистый графит) и дифрактограммы для карбида  $\text{LaC}_2$  (расчет с помощью программы FullProf). Такого сопоставления вполне достаточно для однозначного вывода о наличии в данном образце дикарбида лантана  $\text{LaC}_2$ , который, как показали дополнительные измерения, в течение нескольких дней за счет влаги в воздухе превращается в гидроксид  $\text{La(OH)}_3$ . Однако тот факт, что из шести первых пиков  $\text{LaC}_2$  пять накладываются на „зубья пилы“, делает ди-



**Рис. 3.** Рентгенограммы пиролизатов Y и Y(I) (эксперимент) и YN (расчет с помощью программы FullProf). На вставке — сравнение рентгено- и нейтронограмм (помечены *x* и *n* соответственно) для низко- и высокотемпературных пиролизатов иттрия со внедренным иодом.

фрактограммы пиролизатов лантана практически неинформативными для количественного анализа.

Как показано далее, такое изменение рентгенограмм с температурой пиролиза наблюдается и для других исследованных дифталозианинов. Хотя на некоторых из них имеются и свои (порой ярко выраженные) особенности, дающие больше возможностей для исследования.

Так, в отличие от дифрактограмм пиролизатов лантана дифрактограммы аналогичных высокотемпературных пиролизатов иттрия  $Pc_xY$  или  $Pc_xY(I)$  содержат не слабые пики карбида, а четкие и сильные пики нитрида YN (рис. 3) и следы окисла  $Y_2O_3$  (отмечено звездочкой). При этом профиль пиков типа „зуб пилы“, отвечающих квазиграфиту, становится все отчетливее, а интенсивность пиков YN растет с температурой и временем отжига. Внедрение иода в дифталозианин иттрия не приводит к появлению на рентгенограммах пиков, характерных для его кристаллических соединений.

Дифрактограммы низкотемпературных пиролизатов иттрия (с внедренным иодом и без него), как можно видеть из вставки к рис. 2, на качественном уровне не отличаются от таких же для европия и лантана. Они также содержат особенности (широкие пики, „наплывы“) в области углов  $2\theta < 20^\circ$ , которые не связаны с графитоподобными структурами.

Дополнительную информацию об этих („не графитных“) особенностях можно получить из сравнения рентгено- и нейтронограмм для одних и тех же образцов. В рентгеновской дифракции интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату числа электронов в оболочке атома, поэтому она менее чувствительна к легким атомам C, N и H, чем к тяжелым редкоземельным или урану. Нейтронная дифракция примерно одинаково чувствительна ко всем элементам, входящим в состав исследованных пиролизатов.

Исходя из этого можно ожидать, что при сравнении рентгеновских и нейтронных дифрактограмм удастся выделить вклады, обусловленные тяжелыми элементами, которые в большей степени проявятся на рентгенограммах. Такое сравнение рентгено- и нейтронограмм для одинаковых образцов показано на вставке к рис. 3, причем углы нейтронограммы пересчитаны с экспериментальной длины волны нейтронов  $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$  на  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , как для  $K_\alpha$  меди.

Из рисунка видно, что на нейтронограммах широкие пики явно имеют форму типа „зуб пилы“, как и на рентгенограммах. При этом узкие пики, соответствующие решетке YN, стали относительно слабее, а число их уменьшилось примерно вдвое вследствие близости сечений рассеяния нейтронов для Y и N. Важно, что



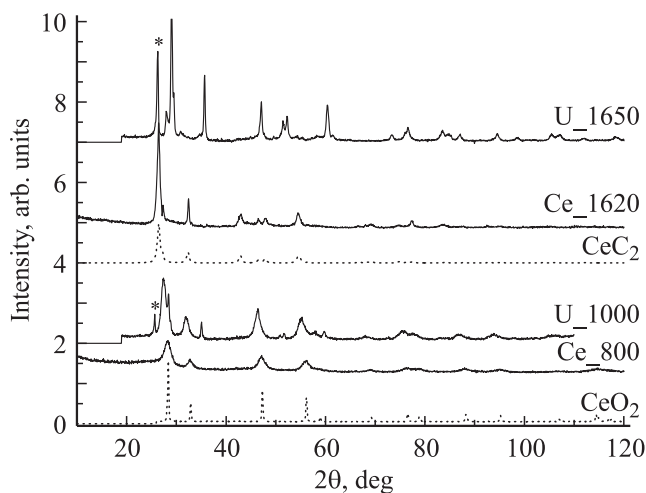


Рис. 4. Рентгенограммы пиролизатов Ce и U (эксперимент), а также CeO<sub>2</sub> и CeC<sub>2</sub> (расчет с помощью программы FullProf).

пик, который виден в рентгенограмме при угле  $2\theta < 20^\circ$ , на нейтронограмме вообще отсутствует, что может свидетельствовать о вкладе в него рассеяния от тяжелых атомов, иттрия и иода в данном случае. Эти кривые демонстрируют наличие двух процессов: формирование графитоподобной структуры („квазиграфита“) из атомов углерода и начальную стадию (на уровне ближнего порядка) формирования какой-то структуры с участием тяжелых атомов. Видно, как по мере роста температуры отжига на дифрактограммах пиролизатов все более четко проявляются особенности, характерные для графита, тогда как особенности при  $2\theta < 20^\circ$ , связанные с „тяжелоатомной“ структурой, меняются слабо. По-видимому, аналогичные природу и тенденцию изменения имеют и широкие диффузные пики, не связанные с рассмотренными структурами типа графита, карбида или нитрида, на дифрактограммах для других пиролизатов.

Особая ситуация имеет место в пиролизатах церия и урана: на их рентгенограммах практически не видно пиков квазиграфита, тогда как четко видны широкие пики, свидетельствующие о наличии диоксидов MeO<sub>2</sub> в низкотемпературных образцах Pс<sub>x</sub>Ce и Pс<sub>x</sub>U и дикарбидов MeC<sub>2</sub> в высокотемпературных. В этом несложно убедиться, сравнив на рис. 4 дифрактограммы Pс<sub>x</sub>Ce\_800 и Pс<sub>x</sub>U\_1000 с таковой для CeO<sub>2</sub>, а рентгенограммы Pс<sub>x</sub>Ce\_1620 и Pс<sub>x</sub>U\_1650 с рентгенограммой CeC<sub>2</sub>. Наблюдаемые на этих дифрактограммах пики идентифицируются однозначно.

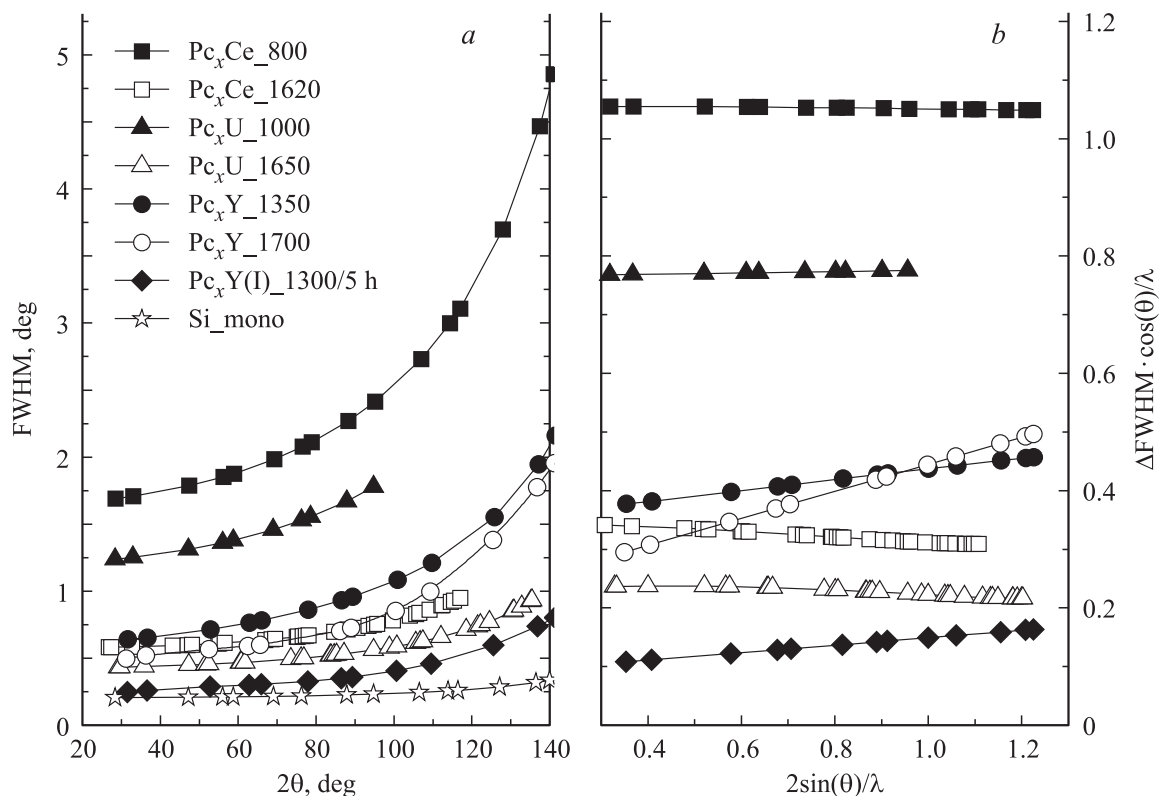
Пики на дифрактограммах пиролизатов церия становятся уже при повышении температуры отжига, но не описываются лишь одной фазой. Так, на дифрактограммах образцов Pс<sub>x</sub>Ce\_1010 кроме сильных пиков от CeO<sub>2</sub> видны слабые — от CeC<sub>2</sub>, а на дифрактограммах Pс<sub>x</sub>Ce\_1290 — наоборот. При этом возможно, что пики от CeC<sub>2</sub> для Pс<sub>x</sub>Ce\_1290 даже шире, чем для Pс<sub>x</sub>Ce\_800. По-видимому, это свидетельствует о переходной области от CeO<sub>2</sub> к CeC<sub>2</sub>.

Фазовый состав исследованных пиролизатов урана богаче, как можно видеть из рис. 4. На рентгенограмме низкотемпературного Pс<sub>x</sub>U\_1000 кроме основных рефлексов от окисла UO<sub>2</sub> содержатся пики от карбида UC<sub>2</sub>, а на рентгенограмме Pс<sub>x</sub>U\_1650 — слабые рефлексы от окисла UO<sub>2</sub>. Кроме того, оба образца содержат гидроокись урана UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (отмечены на рис. 4 звездочкой), интенсивность рефлексов которой примерно пропорциональна интенсивности рефлексов карбида UC<sub>2</sub>. Гидроокись урана UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, согласно [14], может быть продуктом гидролиза карбида UC<sub>2</sub> и/или окисла UO<sub>3</sub>, образование которого наряду с UO<sub>2</sub> нельзя исключить. Учесть UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> и UO<sub>3</sub> в рентгенофазовом анализе сложно, поскольку кроме кристаллических фаз они имеют и аморфные [14].

Наличие окислов CeO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> как основных кристаллических соединений в низкотемпературных пиролизатах церия и урана позволяет предположить, что образовались они не при пиролизе, а в процессе синтеза дифталоцианина. Отметим, что четырехвалентное состояние церия характерно для кислородсодержащих соединений, поэтому, в частности, невозможно (или крайне трудно) синтезировать с участием церия высокотемпературные сверхпроводники типа 1–2–3, а также электронные манганиты, обладающие колоссальным магнитосопротивлением.

3.3. Размер кристаллитов. Из рис. 3 и 4 видно, что на дифрактограммах ширины пиков для различных соединений (карбидов, нитридов, окислов и т.д.) сильно различаются, особенно это заметно для Pс<sub>x</sub>U\_1000. Ширины рефлексов рентгено- и нейтронограмм часто используются для оценки средних размеров кристаллитов.

В нашем случае ширины рефлексов (FWHM) были получены из профильного анализа соответствующих рентгенограмм, результаты частично приведены на рис. 5, а. Из рисунка видно, что FWHM пиков для большинства исследованных пиролизатов значительно (вплоть до порядка) больше, чем в случае пиков для растертого в порошок монокристалла кремния или коммерческого CeO<sub>2</sub>, которые использовались в качестве эталонных образцов. Оценки размера кристаллитов были получены из уширения рефлексов от исследуемого образца по сравнению с приборной шириной (для растертого монокристалла кремния) в соответствии с процедурой, описанной в [15]. Для этого из экспериментальных ширин пиков для исследуемых образцов вычислялись приведенные уширения  $\beta^*(s) = \Delta\text{FWHM} \cdot \cos\theta/\lambda$ , где  $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$  — длина волны CuK $\alpha$ . Затем строились их линейные зависимости от переданного импульса  $s = 2 \sin\theta/\lambda$  (рис. 5, b). Из экстраполяции  $\beta^*(s)$  к  $s = 0$  получается оценка среднего размера кристаллитов в исследуемых соединениях,  $D = (180/\pi)\beta^*(s = 0)$ . Полученные оценки приведены в таблице, из которой можно видеть, что разброс размеров кристаллитов большой — от 5 до  $\sim 100 \text{ nm}$ , т.е. почти до верхней границы чувствительности данного метода. Отметим, что минимальные размеры оказались у кристаллитов CeO<sub>2</sub>



**Рис. 5.** Угловая зависимость полной ширины рефлексов на рентгенограммах для пиролизатов церия, урана и иттрия, а также порошка кремния (для сравнения) (a) и зависимость приведенного уширения рефлексов от переданного импульса для тех же случаев (кроме кремния) (b).

и  $UO_2$ , получающихся, по-видимому, еще на стадии синтеза дифталоцианинов. Общая тенденция изменения размера кристаллитов достаточно ожидаемая: кристаллиты тем больше, чем больше температура и время отжига (см. результаты для  $YN$ ). Отметим интересную особенность угловой зависимости ширин рефлексов для  $YN$ : зависимости приведенного уширения от переданного импульса  $\beta^*(s)$  имеют явный наклон (рис. 5, b). Такой наклон, по-видимому, связан с нестехиометрией нитрида  $YN$  [16], что может быть обусловлено дефицитом постоянно „откачиваемого“ азота. Альтернативный вариант — механическое напряжение, — в таких (отожженных) образцах, очевидно, маловероятен.

3.4. Смещения рентгеновских линий. Экспериментальные результаты по определению смещений рентгеновских линий исследуемых тяжелых элементов (металлов), приведенные в таблице, при рассмотрении целесообразно разбить на три группы: 1) иод; 2) иттрий, лантан и европий; 3) церий и уран.

Как известно, в соединениях иод может проявлять как отрицательную, так и положительную валентность; иными словами, либо получать электрон для заполнения  $5p$ -оболочки, либо отдавать  $5p$ -электрон лиганду. Естественно, при этом будут наблюдаться сдвиги рентгеновских линий иода (относительно элементарного, металлического, иода) противоположного знака —  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = -57 \pm 5$ ,  $251 \pm 7$

и  $338 \pm 8$  meV для  $CsI^-$ ,  $KI^{5+}O_3$  и  $KI^{7+}O_4$  соответственно, т.е.  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 46 \pm 3$  meV на единицу валентности. Смещение  $K_{\alpha 1}$ -линии иода для  $Y(I)_{900}$  мало:  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = -20 \pm 5$  meV, однако статистически достоверно. Этот результат однозначно свидетельствует о том, что в пиролизатах иттрия внедренный иод имеет отрицательную валентность, т.е. принимает электроны в  $5p$ -оболочку. Исходя из величин электроотрицательностей [17] компонентов исследованных пиролизатов донором электронов для иода может быть иттрий или углерод. Химическая связь иода с партнером, особенно во втором случае, по-видимому, должна быть с большой ковалентностью. Экспериментальный сдвиг  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = -20 \pm 5$  meV означает, что иод в  $Y(I)_{900}$  в среднем имеет  $0.6 \pm 0.1$   $5p$ -дырки на атом.

Для самых низкотемпературных пиролизатов второй группы смещения соответствующих  $K$ -линий довольно близки:  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 52 \pm 4$ ,  $42 \pm 6$  и  $85 \pm 16$  meV для  $Pc_xY_{850}$ ,  $Pc_xLa_{1020}$  и  $Pc_xEu_{800}$  соответственно.

Учитывая близость этих сдвигов (фактически в пределах доверительного интервала  $3\sigma$ ), а также близкие химические свойства всех редких земель, естественно предположить, что в этих пиролизатах иттрий, лантан и европий находятся в близком (качественно одинаковом) химическом (валентном) состоянии. Таким общим для  $Y, La$  и  $Eu$  может быть только трехвалентное состояние, которое для иттрия и



лантана считается единственным. Вследствие различия степени ковалентности экспериментальные величины сдвигов рентгеновской  $K_{\alpha 1}$ -линии иттрия относительно  $YF_3$  составляют  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 35 \pm 4$ ,  $196 \pm 3$  (наши измерения) и  $197 \pm 3$  meV [18] для  $Y_2O_3$ ,  $YS$  и  $YB_6$ . В случае лантана аналогичные величины равны  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 14 \pm 4$ ,  $68 \pm 3$  и  $84 \pm 3$  meV для  $La_2O_3$ ,  $LaS$  и  $LaB_6$  [18,19]. Согласно фундаментальной систематике смещений рентгеновских линий [12], наблюдение положительных сдвигов  $\Delta E(K_{\alpha 1})$  редкоземельных элементов относительно практически ионного трифторида однозначно свидетельствует о наличии значительной  $d$ -электронной ( $4d$  для  $Y$  и  $5d$  для  $La$ ) плотности на этих элементах в исследуемом соединении. Это означает либо заметную ковалентность химической связи (в окислах, например), либо участие этих  $d$ -электронов в связи металлического типа (в моносульфидах и гексаборидах). В этих случаях для  $LaF_3$ ,  $LaS$  и  $LaB_6$  для трехвалентного лантана  $La^{3+}$  можно написать следующие электронные конфигурации:  $5d^0 6s^0$ ,  $5d^{nd} 6s^{ns}$  ( $0 < nd + ns < 1$ ) и  $5d^1 6s^0$  соответственно. Для иттрия и других редкоземельных элементов аналогично. Исключения составляют европий и иттербий (и в меньшей степени самарий и тулий), для которых две последние конфигурации неустойчивы, что приводит к промотированию  $5d$ -электрона в  $4f$ -оболочку, т.е. превращению трехвалентного лантанида в двухвалентный. Чтобы выяснить, какая валентность и электронная конфигурация европия ( $Eu^{3+} : 4f^6 5d$  или  $Eu^{2+} : 4f^7$ ) реализуются в пиролизате  $Pc_x Eu_{1-x} 800$ , были измерены смещения не только  $K_{\alpha 1}$ -линии европия, но и  $K_{\beta 1}$ . Наличие данных по смещениям  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий европия позволяет однозначно судить о его валентности, поскольку эти сдвиги для двух- и трехвалентного европия существенно различаются по величине и отношению  $\Delta E(K_{\beta 1})/\Delta E(K_{\alpha 1})$  [12,19], равному  $\sim 2.3$  для  $Eu^{2+}$  и  $\sim 1$  для  $Eu^{3+}$ . Сдвиги обеих линий для реального двухвалентного  $Eu^{2+}B_6$  ( $Eu^{2+} : 4f^7$ ) —  $\Delta E(K_{\alpha 1}, Eu^{2+}) = 709 \pm 19$  meV и  $\Delta E(K_{\beta 1}, Eu^{2+}) = 1616 \pm 40$  meV — были получены на основе прямых измерений, а для гипотетического трехвалентного  $Eu^{3+}B_6$  ( $Eu^{3+} : 4f^6 5d$ ) —  $\Delta E(K_{\alpha 1}, Eu^{3+}) = 62 \pm 6$  meV и  $\Delta E(K_{\beta 1}, Eu^{3+}) = 62 \pm 15$  meV — из систематики сдвигов для гексаборидов трехвалентных лантанидов [18]. С помощью этих „калибровочных“ сдвигов из экспериментальных смещений для пиролизатов европия, приведенных в таблице, несложно получить доли двух- и трехвалентных атомов, т.е. среднюю валентность. Как видно из таблицы, где приведены результаты определения валентности европия в пиролизатах, его электронное состояние практически трехвалентное, как и лантана в  $LaB_6$  или иттрия в  $YB_6$  и  $YS$ . Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что в пиролизатах с самой низкой температурой отжига иттрий, лантан и европий находятся в качественно близкой трехвалентной связи с окружающими атомами углеродно-азотной матрицы. Альтернативный вариант (эти элементы находятся в углеродных ячейках в виде микрочастиц металлов или изолированных атомов) невозможен,

поскольку в этом случае  $Y$  и  $La$  будут трехвалентными, а  $Eu$  — двухвалентным, т.е. должен иметь сдвиг около  $\Delta E(K_{\alpha 1}) = 700$  meV, как в реальном  $EuB_6$ . Здесь просматривается аналогия с эндофуллеренами, в которых оптические и ЭПР-спектры эндодральных молекул  $YC_{82}$  и  $LaC_{82}$  близки и явно отличаются от таковых для аналогичных соединений металлов второй группы [4], что однозначно связывается с валентностью металлов.

Для других пиролизатов иттрия и лантана, для которых наблюдается выпадение кристаллических фаз ( $YN$  и  $LaC_2$  с последующим гидролизом), сдвиги  $\Delta E(K_{\alpha 1})$  наблюдаются, строго говоря, разные для образцов с различной температурой отжига. Однако какой-либо закономерности не просматривается, возможно из-за того, что кроме явно наблюдаемой кристаллической фазы лантан и иттрий частично находятся в состоянии, невидимом в рентгеновской дифракции (аморфные кристаллиты или отдельные атомы внедрения<sup>2</sup>). И не факт, что весь иттрий (или лантан) в этой „невидимой“ фазе находится в одном, а не, скажем, в двух различных электронных состояниях. Для второго варианта имеется, по-видимому, надежное экспериментальное основание: зависимость валентности европия и церия от температуры отжига пиролизата.

Величины валентности (средние по образцу) европия и церия для исследованных систем получены из соответствующих смещений  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\beta 1}$ -линий для пиролизатов, приведенных в таблице, и калибровочных сдвигов для двухвалентного европия  $EuB_6$  (величины смещений приведены выше) и четырехвалентного церия<sup>3</sup>  $CeO_2$  ( $\Delta E(K_{\alpha 1}, Ce^{4+}) = -479 \pm 10$  meV и  $\Delta E(K_{\beta 1}, Ce^{4+}) = -1461 \pm 24$  meV). Как можно видеть из таких величин (см. таблицу), валентность европия резко уменьшается от трех до двух, хотя никаких кристаллографических эффектов не наблюдается. Ситуация представляется крайне удивительной, поскольку в соединениях с углеродом и азотом европий трехвалентен (см. [14,21]). Факты реализации в исследуемых системах состояния  $Eu^{2+} : 4f^7$  в соединениях с углеродом (или азотом), а также состояния  $Eu^{3+} : 4f^6 5d$ , ранее не наблюдавшихся,<sup>4</sup> по-видимому, следует связать с необычностью кристаллического состояния европия в данном случае. Возможно, в аморфных или наноразмерных (невидимых в рентгеновской дифракции) состояниях реализуются необычные электронные (валентные) конфигурации, например двухвалентный дикарбид  $Eu^{2+}C_2$ , по электронному строению идентичный  $Ca^{2+}C_2$ .

<sup>2</sup> Исходя из величин весового содержания иттрия и лантана в исследуемых пиролизатах несложно получить, что их доля в атомарном составе не превосходит 2%, что позволяет реализоваться примеси внедрения во многих случаях.

<sup>3</sup> Формальная валентность церия в  $CeO_2$  равна четырем, но по данным рентгеновской спектроскопии (эмиссионной и абсорбционной) — химическим сдвигам рентгеновских линий или края поглощения — валентность церия в этом соединении равна 3.7–3.8. Подробнее о проблеме валентности церия в  $CeO_2$  см. в [20].

<sup>4</sup> В тех случаях, когда электронная конфигурация  $Eu^{3+} : 4f^6 5d$  ожидается по аналогии с другими лантанидами, на практике наблюдается конфигурация  $Eu^{2+} : 4f^7$ .

Иная ситуация в пиролизатах церия. Даже в низкотемпературном  $Pc_xCe_{800}$  наблюдается смесь валентных состояний, причем в отличие от четырехвалентной („видимой“) кристаллической фазы  $CeO_2$  „невидимая“ фаза в существенной мере трехвалентная. С ростом температуры пиролиза четырехвалентная кристаллическая фаза  $CeO_2$  „заменяется“ трехвалентной  $CeC_2$  [14,21], средняя валентность падает, но даже в случае  $Pc_xCe_{1620}$  составляет  $\sim 3.6$ . Это означает, что половина всех атомов церия находится в четырехвалентном состоянии, причем все они принадлежат „невидимой“ фазе. Очевидно, что такое изменение средней валентности церия без изменения его валентности в „невидимой“ фазе представить невозможно. Одним из возможных механизмов увеличения доли четырехвалентного церия в „невидимой“ фазе является исчезновение (распад) фазы кристаллического  $CeO_2$ . Представляется весьма вероятным, что в процессе пиролиза кристаллиты  $CeO_2$  будут уменьшаться постепенно („таять“) и при достижении некоторых размеров (по-видимому,  $\sim 1$  nm) станут невидимыми. В пользу такого механизма может свидетельствовать наблюдение переходной области  $CeO_2 \rightarrow CeC_2$ , о которой упоминалось выше. Окончательное решение этой проблемы станет возможным, когда будет найден способ достаточно точного определения доли кристаллической фазы в таких системах, а также получены дополнительные данные, прежде всего рентгеноабсорбционные (XANES).

Кроме рассмотренных выше были измерены также смещения  $L_{\alpha 1}$ - и  $L_{\beta 2}$ -линий урана для обоих исследованных пиролизатов, результаты приведены в таблице. Из этих результатов следует, что в таких системах валентность урана больше четырех, что согласуется с обнаружением в обоих образцах фазы шестивалентного урана  $UO_2(OH)_2$ .

Сравнение результатов этого исследования с аналогичными литературными данными не представляется возможным. В настоящее время нам не известны рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования пиролиза дифталоцианинов редкоземельных элементов. Что же касается исследований смещений рентгеновских линий, то они уникальны в силу специфики методики и технической сложности основных экспериментальных установок — рентгеновских кристалл-дифракционных спектрометров, оптимизированных по разрешению и светосиле специально для прецизионных измерений малых смещений рентгеновских линий.

#### 4. Заключение

В исследованных дифталоцианинах редких земель и урана  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$  ( $Me = Y, La, Ce, Eu$  и  $U$ ) при пиролизе наблюдаются следующие изменения кристаллической структуры и электронного строения базовых атомов  $Me$ .

Пиролиз при  $T_{ann} = 800^\circ C$  приводит практически к завершению разложения молекул дифталоцианина и промежуточных продуктов, только в  $Pc_xLa_{800}$  обнаружена заметная примесь  $La_2O_2(CN_2)$ . В дальнейшем

с повышением температуры пиролиза за счет потерь водорода, азота и в меньшей степени углерода весовая доля базовых элементов  $Me$  возрастает в 1.5–3 раза по сравнению с их содержанием в исходном  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$ . Однако при достаточно высоких температурах пиролиза (в  $Pc_xLa_{1590}$  и  $Pc_xEu_{1370}$ , например) наблюдаются потери и базовых металлов. Из анализа кристаллической структуры в общем случае можно определить три типа фаз.

Первая фаза относится к углеродному компоненту системы. На дифрактограммах низкотемпературных пиролизатов этой фазе соответствуют пики, большая ширина которых обусловлена не только малыми размерами кластеров, но и дефектностью кристаллитов. По мере увеличения температуры пиролиза кристаллографическое совершенство фазы постепенно растет во всем диапазоне  $T_{ann} = 800–1700^\circ C$ , и в конце дифрактограмма становится такой же, как для графита. В этой фазе реализуется основная масса образца (до 90%).

Вторая — высокотемпературная фаза кристаллизованных нитридов и карбидов, величина кристаллитов которых растет с температурой и временем отжига от единиц нанометров до сотни. На конечную долю кристаллизованных нитридов и дикарбидов влияют их конкуренция в процессе их формирования, а также гидролиз во влажной атмосфере после отжига.

Третья фаза слабо различима в рентгенодифракционных измерениях, поскольку на рентгенограммах представлена одним-двумя очень широкими пиками. Это свидетельствует о начальной стадии формирования фазы (еще на уровне ближнего порядка), вследствие чего идентификация ее невозможна. Можно считать, что она состоит из аморфных микрообразований или имеющих размер не более 2–3 nm, что следует из тенденции температурной зависимости размеров кристаллитов второй фазы.

В этой фазе базовые элементы пиролизатов  $Y, La$  и  $Eu$  находятся в трехвалентном химически связанном состоянии с ближайшими соседями, а внедренный иод — в одновалентном. Отметим, что все эти валентные состояния недостаточно стабильны: по мере увеличения температуры отжига (от 800 до  $1700^\circ C$ ) происходят изменения и валентных состояний этих элементов. Особенно ярко это видно в случаях пиролизатов европия, валентность которого уменьшается на единицу (от трех до двух). Подчеркнем, что в этих системах у европия реализуются ранее не наблюдавшиеся электронные (валентные) состояния, что может свидетельствовать о специфике химической связи в аморфных объектах или имеющих размер порядка одного нанометра.

Если металлоуглеродный композит такого типа (пиролизат дифталоцианинов) рассматривать в плане использования для хранения отработанного ядерного горючего и радиоактивных отходов, то он должен быть достаточно химически стойким для всего спектра соответствующих элементов как базовых. Это накладывает ограничение, в частности, на температуру отжига такого гипотетического пиролизата. Минимальная температура отжига, очевидно, должна быть несколько выше  $T_{ann} = 800^\circ C$ , иначе

возможно присутствие промежуточных продуктов синтеза и разложения дифталоцианинов ( $Pc_xLa_{1-x}$ , например). Максимальная температура отжига, по-видимому, не должна быть выше  $T_{ann} = 1100^\circ C$ , поскольку при такой температуре уже начинают формироваться кристаллические соединения ( $Pc_xY_{1-x}$ , например), и нельзя гарантировать, что они не будут химически взаимодействовать с окружающей средой, как пиролизаты лантана, в которых наблюдается гидролиз  $LaC_2$ .

Таким образом, температура отжига гипотетических пиролизатов дифталоцианинов элементов ядерного горючего и осколков деления, скорее всего, должна лежать в диапазоне  $T_{ann} = 800-1100^\circ C$ .

Авторы выражают благодарность О.П. Смирнову за проведение нейтронодифракционных измерений, а А.А. Петрунину — за помощь в измерениях смещений рентгеновских линий иттрия и урана.

## Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [2] А.В. Елецкий. УФН **167**, 9, 945 (1997).
- [3] J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley. J. Am. Chem. Soc. **107**, 7779 (1985).
- [4] А.В. Елецкий. УФН **170**, 2, 113 (2000).
- [5] F.H. Moser, A.L. Thomas. The Phthalocyanines. CRC Press, Boca Ration (1983). V. I. 227 p.; V. II. 157 p.
- [6] The Phthalocyanines: properties and applications / Eds C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. VCH Publ., NY (1989). 436 p.
- [7] V.I. Tikhonov, P.N. Moskalev, V.K. Kapustin. In: Proc. of the 11th Int. Conf. on environmental remediation and radioactive waste management (ICEM-2007). Belgium (2008). Report № 7084.
- [8] В.И. Тихонов, П.Н. Москалев, В.К. Капустин. Способ фиксации радионуклидов для их хранения и трансмутации. Патент РФ на изобретение № 2343575. Зарегистрирован 10.01.2009.
- [9] М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. Рентгеноспектральный справочник. Наука, М. (1982). 375 с.
- [10] База данных для порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2; [www.icdd.com/products/pdf2.htm](http://www.icdd.com/products/pdf2.htm)
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. Program FULLPROF. Version 2000. LIB CEA (Saclay).
- [12] O.I. Sumbaev. In: Modern physics in chemistry / Eds E. Fluck, V.I. Goldanskii. Academic Press, London–NY–San Francisco (1976). 406 p.
- [13] А.А. Петрунин, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин. Письма в ЖТФ **35**, 2, 42 (2009).
- [14] Б.В. Некрасов. Основы общей химии. Химия, М. (1973). Т. 2. 688 с.
- [15] А.А. Валеева, Д.А. Давыдов, Н. Schrottner, А.А. Ремпель. ЖТФ **79**, 11, 56 (2009).
- [16] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **42**, 7, 1243 (2000).
- [17] С.С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. СО АН СССР, Новосибирск (1962). 196 с.
- [18] Yu.S. Grushko, Yu.B. Paderno, K.Ya. Mishin, L.I. Molkanov, G.A. Shadrina, E.S. Konovalova, E.M. Dudnik. Phys. Statys Solidi B **128**, 591 (1985).
- [19] А.Е. Совестнов, Ю.В. Ганжа, Ю.С. Грушко, М.Ф. Ковалев, Л.И. Молканов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. О точности определения валентности РЗЭ методом смещения рентгеновских  $K$ -линий (СРЛ). Препринт ЛИЯФ № 783. Л. (1982). 21 с.
- [20] J. Röhler. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, S. Hüfner. Elsevier Science Publ. B.V. (1987). V. 10. Ch. 71. P. 453–545.
- [21] К.А. Гшнейднер. Сплавы редкоземельных металлов. Мир, М. (1965). 427 с.