

ТОНКАЯ СТРУКТУРА УЛЬТРАМЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЯДА СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. М. Ипатов, А. А. Павлычев,
В. Н. Сивков

На рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта исследована ближняя тонкая структура (БТС) в рентгеновских спектрах поглощения рутила TiO_2 и металлического титана в районе K - и $L_{2,3}$ -порогов ионизации атомов кислорода и титана соответственно. В результате совместного рассмотрения БТС $L_{2,3}$ -спектров титана в металле, рутиле и ранее исследованном координационном соединении K_2TiF_6 обнаружено, что БТС изученных спектров в основных чертах определяется спектральным распределением сил осцилляторов для $2p \rightarrow 3d$, ϵd -переходов в спектре атома титана, на который накладываются эффекты ближнего окружения, проявляющиеся в расщеплении d -состояний, причем величина этого расщепления возрастает с увеличением электроотрицательности атомов окружения. Отмечается сильное сходство БТС K -спектров фтора и кислорода в K_2TiF_6 и TiO_2 . На основании этого экспериментального факта, а также корреляции энергетического положения основных деталей БТС спектров титана и кислорода в рутиле утверждается, что процесс поглощения рентгеновского излучения в кристалле рутила имеет квазимолекулярный характер, т. е. детали БТС всех его спектров формируются в основном потенциалом первой координационной сферы вокруг атома титана.

В [1] нами было показано, что ближняя тонкая структура (БТС) рентгеновских спектров поглощения твердотельного координационного соединения титана K_2TiF_6 вполне удовлетворительно описывается в рамках квазимолекулярного подхода, т. е. рассматривая только переходы внутренних электронов титана и фтора на систему возбужденных состояний радикала $(\text{TiF}_6)^{2-}$. Для получения дополнительной информации о механизме формирования БТС в малоизученных рентгеновских спектрах поглощения соединений элементов первого переходного периода мы исследовали БТС $L_{2,3}$ -спектров поглощения титана в металлическом титане и рутиле TiO_2 , а также БТС K -спектра кислорода в TiO_2 . Сравнительный анализ полученных спектров и ранее изученных спектров K_2TiF_6 — основная задача данного сообщения.

БТС всех спектров поглощения была исследована методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [2] на рентгеновском спектрометре — монокроматоре РСМ-500 [3]. Подробно методика получения спектров описана в наших предыдущих работах [1, 4].

На рис. 1 представлены исследованные с одинаковым энергетическим разрешением $\Delta E \approx 1$ эВ $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана для металлического титана, рутила TiO_2 и координационного соединения K_2TiF_6 . Энергетические положения деталей БТС приведены в таблице. В дальнейшем ограничимся рассмотрением только $L_3(2p_{3/2})$ -компонентов спектров, обозначенных буквами без штрихов.

Сравнение спектров титана в TiO_2 (кривая 2) и K_2TiF_6 (кривая 1) обнаруживает сильное сходство БТС этих спектров. Правда, в спек-

Энергетические положения (в эВ) деталей БТС в спектрах квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта Ti и TiO₂ в районе L_{2,3}- и K-краев поглощения титана и кислорода соответственно

		<i>h</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c</i> ₁	<i>c</i> ₂	<i>cd</i>	<i>c'd'</i>	<i>d</i> ₁	<i>e</i>	<i>f</i>
TiO ₂	OK-спектр	—	531.0	533.5	—	—	538.6	542.0	—	—	544.8	556	571
	TiL _{2,3} -спектр	—	458.2	460.4	463.6	465.7	—	—	471	476.5	—	—	509
Ti	TiL _{2,3} -спектр	455.0	459.0	—	464.3	—	—	—	470	475	—	—	505

рутила все детали БТС по сравнению со спектром K₂TiF₆ выражены менее четко, что хорошо видно из рисунка: полосы *a* и *b* перекрываются значительно сильнее, детали *c* и *d* вообще наблюдаются только в виде одной полосы *cd* и, кроме того, в спектре TiO₂ отсутствует слабая полоса *e*. Имеется также небольшое длинноволновое смещение БТС при переходе от K₂TiF₆ к TiO₂: так первая полоса *a* смещается на 0.8 эВ в сторону меньших энергий.

Наличие такого сильного сходства БТС позволяет предполагать ее близкое происхождение в спектрах K₂TiF₆ и TiO₂. В свою очередь это

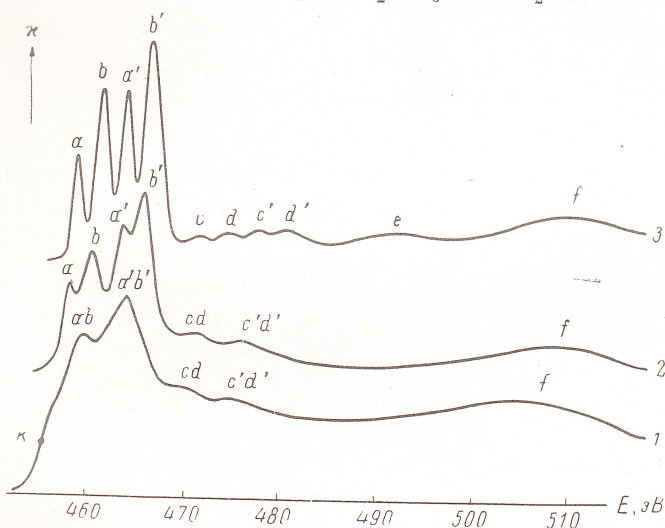


Рис. 1. Тонкая структура L_{2,3}-спектров поглощения титана в металлическом титане (1), рутиле TiO₂ (2) и K₂TiF₆ (3).

Детали БТС в L₃-спектрах обозначены буквами без штрихов.

возможно лишь в случае, когда в процессе формирования БТС в спектре TiO₂ доминируют эффекты ближайшего окружения, т. е. основные детали спектра связаны с одноэлектронными переходами 2*p*_{3/2}-электронов атома титана в возбужденные состояния октаэдрического кластера (TiO₆)⁸⁻, представляющего собой в кристалле рутила поглощающий атом титана с первой координационной сферой из атомов кислорода. Структурное подобие радикала (TiF₆)²⁻ и кластера (TiO₆)⁸⁻, а также близость межатомных расстояний *d* (Ti—F)=1.92 Å [5] и *d* (Ti—O)=1.96 Å [6] хорошо согласуются в рамках такого подхода с экспериментально наблюдаемым фактом сходства БТС в спектрах поглощения титана в K₂TiF₆ и TiO₂. Учитывая вышесказанное, естественно перенести без существенных изменений результаты выполненной нами ранее интерпретации БТС спектров (TiF₆)²⁻ [1] на случай спектра TiO₂ и считать, что интенсивные полосы поглощения *a* и *b* в спектре рутила связаны с переходами 2*p*_{3/2}-электронов титана в возбужденные состояния кластера (TiO₆)⁸⁻, имеющие *t*_{2g}-

и e_g -симметрию и происходящие главным образом из $3d$ -состояний атома титана. Наличие длинноволнового смещения БТС в спектре титана при переходе от $(\text{TiF}_6)^{2-}$ к $(\text{TiO}_6)^{8-}$ естественно связать с меньшей электроотрицательностью атомов окружения (кислорода), что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда на атоме титана в кластере $(\text{TiO}_6)^{8-}$ по сравнению с радикалом $(\text{TiF}_6)^{2-}$ и уменьшению энергии абсорбционного перехода [7]. Зарядовым распределением в кластере определяется и величина анизотропии кристаллического поля, которая будучи меньшей в случае $(\text{TiO}_6)^{8-}$ должна приводить к уменьшению расщепления t_{2g} - и e_g -компонентов $3d$ -состояний (полос a и b в L_3 -спектре TiO_2) [8]. Такое уменьшение расщепления полос a и b действительно наблюдается при переходе от K_2TiF_6 (2.5 эВ) к TiO_2 (2.2 эВ), приводя в свою очередь к ухудшению контрастности БТС в спектре рутила.

Сравним теперь спектры поглощения титана в K_2TiF_6 и TiO_2 со спектром металлического титана. При общем подобии между БТС спектров K_2TiF_6 и TiO_2 , с одной стороны, и металлического титана, с другой — в спектре последнего имеются два существенных отличия. Прежде всего это наличие в спектре металла четкого края поглощения K , отражающего переходы $2p_{3/2}$ -электронов титана в свободные состояния зоны проводимости в области уровня Ферми. Кроме того, вместо двух интенсивных и достаточно узких полос поглощения a и b в начальной области L_3 -спектров поглощения титана в K_2TiF_6 и TiO_2 в спектре металла наблюдается одна более широкая полоса ab . В свете вышеизложенного это означает, что в спектре металла проявляются d -состояния титана, не расщепленные кристаллическим полем.

Заметим также, что наличие во всех L_3 -спектрах титана похожей структуры c, d , которая заплывает и смещается в сторону меньших энергий при переходе $\text{K}_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$, свидетельствует, по-видимому, в пользу двухэлектронной природы состояний, ответственных за эту структуру [1]. Это означает, что полосы c, d являются результатом переходов $2p_{3/2}$ -электронов в свободные d -состояния титана с одновременным возбуждением валентных электронов.

Полоса f , имеющая близкие энергетические положения во всех спектрах и связываемая нами на основании результатов расчета [1] с переходами $2p$ -электронов титана в состояния непрерывного спектра d -симметрии, согласно [9], может рассматриваться так же, как первая EXAFS-осцилляция в тонкой структуре $L_{2,3}$ -спектра поглощения титана.

Резюмируя результаты проведенного исследования $L_{2,3}$ -спектров титана, можно утверждать, что БТС изученных спектров, как и в случае спектров элементов 3-го периода радикалов $(\text{AF}_6)^{n-}$ [10], в основных чертах определяется спектральным распределением силы осцилляторов для $2p \rightarrow 3d$, ϵd -переходов в спектре атома титана, на которое накладываются эффекты ближнего окружения, проявляющиеся в расщеплении $3d$ -состояний (полосы a и b в спектрах), причем величина этого расщепления существенно зависит от электроотрицательности атомов окружения и степени локализации $3d$ -состояний поглощающего атома.

Обратим теперь внимание на то, что хорошая корреляция вида БТС и взаимного энергетического положения ее деталей наблюдается также при сравнении K -спектров поглощения фтора в K_2TiF_6 и кислорода в TiO_2 (рис. 2). Основные различия состоят в появлении в спектре TiO_2 слабой широкой полосы e , отсутствующей в спектре фтора, и перераспределении интенсивностей полос c_1, c_2, d_1 при сохранении их энергетического положения относительно полос a и b .

Этот экспериментальный факт однозначно указывает на квазимолекулярный характер рентгеновского поглощения в кристалле рутила. Другими словами, это означает, что детали БТС всех спектров рутила, как и в случае координационного соединения K_2TiF_6 , формируются в основном потенциалом первой координационной сферы вокруг атома титана,

...и октаэдрический кластер $(\text{TiO}_6)^{2-}$. Таким образом, несмотря на то, что этот кластер представляет собой некоторую формально выделенную группу атомов в кристалле, тем не менее в процессе формирования БТС спектров

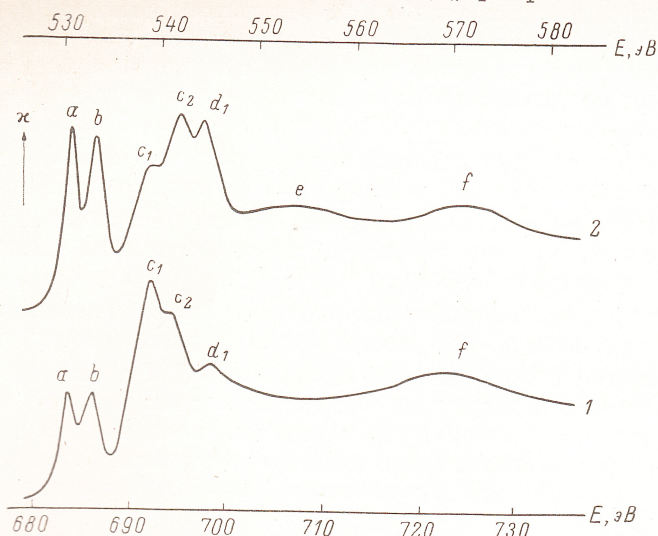


Рис. 2. К-спектры поглощения фтора в K_2TiF_6 (1) и кислорода в рутиле TiO_2 (2). Спектры совмещены по положению полосы α .

рутила он играет такую же важную роль, как и фторные октаэдры в реальных физических образованиях SF_6 , $(\text{PF}_6)^-$ и $(\text{TiF}_6)^{2-}$ при формировании БТС соответствующих спектров [1, 4]. Полученный результат представляется весьма существенным для более глубокого физического понимания

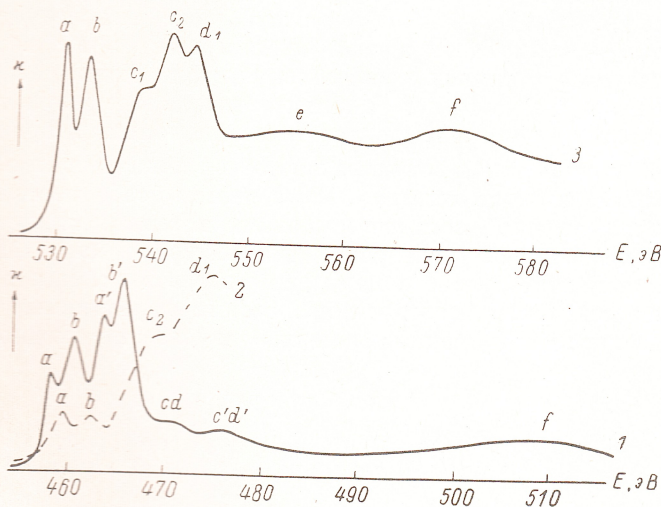


Рис. 3. Рентгеновские спектры поглощения рутила TiO_2 . 1 — $L_{2,3}$ -спектр титана, 2 — К-спектр титана [11], 3 — К-спектр кислорода.

механизма формирования БТС в спектрах твердых тел и создания надежных теоретических методов ее расчета.

Сделанный выше вывод о квазимолекулярном характере рентгеновского поглощения в кристалле рутила согласуется также с результатами совместного рассмотрения всех спектров TiO_2 , приведенных на рис. 3. Для энергетического совмещения спектров использованы рентгеноэлектронные данные [12] по энергиям связи внутренних электронных оболо-

чек атомов титана и кислорода в TiO_2 (TiL_3 — 458.7 эВ; OK — 530.9 эВ), а также энергия K_{α} -линии титана в рутиле (4510.7 эВ) [13].

Для всех спектров рутила характерно наличие в начальной области двух узких полос поглощения a и b . Эти полосы несмотря на очень сильные различия их интенсивностей относительно остальной структуры имеют близкие энергетические положения в спектрах титана и кислорода. Это позволяет предполагать их связь с одними и теми же возбужденными состояниями t_{2g} - и e_g -симметрии. Так как полосы a и b имеют значительную интенсивность в спектре кислорода, то естественно считать, что в волновых функциях t_{2g} - и e_g -состояний, кроме $3d$ -функций титана, имеется также заметный вклад p -функций кислорода. Малая интенсивность этих полос в K -спектре титана объясняется тем, что за эти полосы ответственны квадрупольные переходы $1s \rightarrow t_{2g}$, e_g [11, 14].

Величина энергетического расщепления кристаллическим полем $3d$ -состояний титана на t_{2g} - и e_g -состояния по данным разных спектров оказывается равной: 2.2 эВ (TiL_3 -спектр), 2.5 эВ (OK -спектр) и 3.0 эВ (TiK -спектр). Небольшой энергетический разброс этих величин лежит в пределах точности экспериментальных данных, что позволяет говорить о согласии экспериментального расщепления с оценкой 3.1 эВ, полученной в [14] при использовании результатов МО ЛКАО расчета для кластера $(\text{TiO}_6)^{8-}$ [15].

Согласно МО расчетам для кластера $(\text{TiO}_6)^{8-}$ [1, 16], свободные состояния a_{1g} - и t_{1u} -симметрии, связанные с $4s$ - и $4p$ -состояниями атома титана, располагаются в кристалле рутила примерно на 5.5 и 6.5 эВ по энергии выше, чем e_g -состояние. В этом случае полосу c_1 в OK -спектре, отстоящую от полосы b на 5.1 эВ, можно попытаться приписать переходам $1s$ -электронов кислорода в a_{1g} -состояние. Можно также предполагать, что полоса c_2 в свою очередь является результатом переходов $1s$ -электронов кислорода в t_{1u} -состояние. Следует, правда, заметить, что энергетическое расстояние между полосами c_1 и c_2 (3.4 эВ) заметно больше, чем следует из кластерных расчетов (~ 1 эВ). Такая идентификация полос c_1 и c_2 в спектре кислорода согласуется в рамках квазимолекулярного подхода с общепринятой интерпретацией полосы c_2 в K -спектре титана как результата $1s \rightarrow t_{1u}$ перехода (переход $1s \rightarrow a_{1g}$ в спектре титана дипольно запрещен) [11, 14]. Происхождение полосы d_1 в спектрах остается пока неясным.

В заключение следует отметить, что с учетом особенностей спектрального поведения сечения поглощения атома титана квазимолекулярный подход, использованный нами ранее для интерпретации БТС спектров соединений элементов третьего периода, оказывается, как видно из результатов проведенного исследования, весьма эффективным и при анализе БТС спектров соединений элементов первого переходного периода.

Л и т е р а т у р а

- [1] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. М. Ипатов, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов. ФТТ, 24, 1417, 1982.
- [2] М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев. Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 1060, 1961.
- [3] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, с. 4. Л., Машиностроение, 1967.
- [4] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, Т. М. Зимкина, В. М. Ипатов, И. В. Карункина, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов, Е. О. Филатова. ФТТ, 22, 2602, 1980.
- [5] J. A. Ibers, C. N. Holm. Acta Cryst., 10, 139, 1957.
- [6] И. Наран-Сабо. Неорганическая кристаллохимия, с. 263. Будапешт, Изд. АН Венгрии, 1969.
- [7] Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, М., Наука, 1966.
- [8] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия, 1976.

- [9] D. Denley, R. S. Williams, P. Perfetti, D. A. Schirley, J. Stöhr. Phys. Rev., *B19*, 1762, 1979.
- [10] A. A. Павлычев, А. С. Виноградов. ФТТ, *23*, 3564, 1981.
- [11] K. Tsutsumi, O. Aita, K. Ichikawa. Phys. Rev., *B15*, 4638, 1977.
- [12] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling. J. Phys. Chem. Sol., *30*, 1835, 1969.
- [13] Y. Gohshi, J. Kashiwakura. Phys. Fennica, *9 (SI)*, 330, 1974.
- [14] A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia, M. Piacentini, S. Mobilio, A. Savoia. Sol. St. Commun., *35*, 145, 1980.
- [15] T. Wolfram, R. Hurot, F. V. Morin. Phys. Rev., *B15*, 1151, 1977.
- [16] J. A. Tossell, D. Vaughan, K. A. Johnson. Amer. Mineral., *59*, 319, 1974.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
10 мая 1982 г.
В окончательной редакции
12 августа 1982 г.