ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИКАЛА $(TiF_6)^{2-}$

А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. М. Ипатов, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов

На рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта исследована ближняя тонкая структура ультрамягких рентгеновских спектров поглощения твердотельного координационного соединения K_2TiF_6 в районе K- и $L_{2,3}$-порогов ионизации атомов фтора и титана соответственно. В результате совместного рассмотрения спектров фтора и титана обнаружено, что основные детали тонкой структуры в обоих спектрах имеют близкие энергетические положения относительно уровня вакуума. На основании этого эмпирического факта предполагается, что ближняя тонкая структура спектров K_2TiF_6 связана с системой возбужденных состояний радикала $(TiF_6)^{2-}$: t_{2g}-, e_g- и a_{1g}-симметрии. Показано, что основные закономерности в спектре титана определяются спин-орбитальным взаимодействием и кристаллическим полем, а не кулоновским $2p$—$3d$-взаимодействием. Отмечается удовлетворительное согласие результатов качественной интерпретации деталей тонкой структуры спектров K_2TiF_6 и расчета структуры в сечении поглощения L_3-подоболочки титана в кластере $(TiF_6)^{2-}$, выполненного методом многократно рассеянных волн с использованием X_α локальной аппроксимации обменного потенциала и K-матричной нормировки волновых функций непрерывного спектра.

Рентгеновские спектры поглощения элементов первого переходного периода и их соединений неоднократно изучались в последнее время [1-10], тем не менее вопрос о механизме формирования в этих спектрах ближней тонкой структуры далек от своего окончательного решения. Цель данной работы — исследование тонкой структуры ультрамягких рентгеновских спектров поглощения твердотельного координационного соединения титана K_2TiF_6 и анализ структуры полученных спектров на основе сравнения с хорошо изученными спектрами элементов конца третьего периода [11-14], а также сопоставления с результатами расчета структуры в сечении поглощения $2p$-оболочки титана в кластере $(TiF_6)^{2-}$.

Спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [15] с покрытой золотом дифракционной решеткой, имеющей радиус кривизны 6 м и плотность штрихов 600 штр/мм. Тонкая структура спектров поглощения K_2TiF_6 в районе K-края фтора и $L_{2,3}$-края титана была исследована методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [16]. Энергетическая привязка тонкой структуры спектров осуществлялась с помощью следующих характеристических линий: FeL_α (17.59 Å), CoL_l (18.292 Å), TiL_α (27.42 Å) и TiL_l (31.36 Å) [17].

На рис. 1 приведены спектры квантового выхода $\varkappa$ твердотельного координационного соединения K_2TiF_6 в районе K- и $L_{2,3}$-порогов ионизации атомов фтора и титана соответственно. Энергетические положения деталей тонкой структуры полученных спектров даны в таблице. Оба спектра получены примерно с одинаковым энергетическим аппаратурным разрешением (1.2 эВ для спектра фтора и 1.0 эВ для спектра титана) и совмещены по предполагаемым положениям уровня вакуума в K- и L_3-спектрах фтора и титана, которые указаны на рисунке вертикальными

стрелками. Для этого мы воспользовались данными работы [18], в которо измерены энергии связи внутренних электронных оболочек тетрафторид титана TiF_4 в парообразном состоянии: E (F$1s$)=692.8 эВ и E (Ti $2p_{3/2}$)= =468.6 эВ. Использование рентгеноэлектронных данных TiF_4 для совме щения спектров K_2TiF_6 позволяет приближенно определить положени уровня вакуума в спектрах, необходимое для привязки к эксперименту результатов теоретического расчета. Вносимая в этом случае ошибка невелика: измерение Ю. Н. Лукиным на рентгеноэлектронном спектро

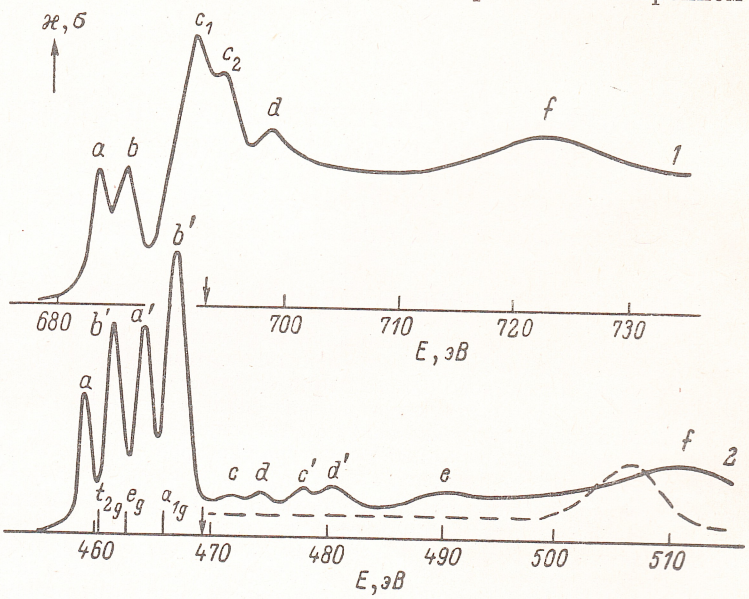


Рис. 1. Ближняя тонкая структура спектров квантового выхода K_2TiF_6.

1 — K-спектр фтора; *2* — $L_{2,3}$-спектр титана. Спектры совмещены по предполагаемым положениям уровня вакуума, которые указаны вертикальными стрелками на основании данных для TiF_4 [18]. Вертикальными отрезками и штриховой кривой показаны результаты выполненного методом много- кратно рассеянных волн расчета структуры в сечении поглощения L_3-подоболочки атома титана в радикале $(TiF_6)^{2-}$, $\varkappa$ — квантовый выход; σ — сечение поглощения (расчет).

метре СЭР-1 взаимного положения K- и L_3-уровней фтора и титана в K_2TiF_6 дало величину, всего на 1.3 эВ меньшую, чем в TiF_4 [18].

В спектре титана в K_2TiF_6 отчетливо проявляется дублетная структура поглощающей $2p$-оболочки атома титана: энергетические расстояния между подобными полосами ($E_{a-a'}$ =5.0 эВ, $E_{b-b'}$ =5.1 эВ, $E_{c-c'}$ =5.8 эВ и $E_{d-d'}$ =5.5 эВ) близки по величине к спин-орбитальному расщеплению $2p$-уровня титана, которое для атома титана в близком соединении TiF_4 равно 5.2 эВ [18]. Полосы e и f не обнаруживают дублетной структуры, по-видимому, вследствие большой собственной ширины.

Совместное рассмотрение K- и L_3-спектров фтора и титана показывает, что для спектров является характерным наличие двух достаточно узких полос поглощения a и b в начальной области и менее выразительная структура c—f в более высокоэнергетической области. Полосы a и b, несмотря на сильные различия в разных спектрах их интенсивностей

Энергетические положения (в эВ) деталей тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения кристалла K_2TiF_6

	a	b	a'	b'	c	c_1	c_2	d	c'	d'	e	f
$L_{2,3}$-спектр титана	459.0	461.5	464.0	466.6	472.0	—	—	474.5	477.8	480.0	490	510
K-спектр фтора	683.9	686.5	—	—	—	692.1	694.8	699.1	—	—	—	724

относительно уровня непрерывного поглощения, имеют в спектрах фтора и титана близкие энергетические положения относительно уровня вакуума. Аналогичная корреляция наблюдается и для полос c и d. Как и в случае гексафторкомплексов $(AF_6)^{n-}$, где A — элемент третьего периода [13], это позволяет предполагать, что ближняя тонкая структура спектров K_2TiF_6 связана с единой системой возбужденных состояний радикала $(TiF_6)^{2-}$, т. е. имеет квазимолекулярную природу.

Так как полосы a и b очень интенсивные в $2p$-спектре титана и довольно слабые в $1s$-спектре фтора, то с учетом результатов предыдущих исследований [1-10] представляется вполне естественным отождествление с d-состояниями атома титана возбужденных состояний, ответственных за появление в спектрах этих полос. Принимая во внимание, что d-состояния атома титана в октаэдрическом кристаллическом поле радикала $(TiF_6)^{2-}$ расщепляются на две группы состояний t_{2g}- и e_g-симметрии, мы связываем полосы a и b с переходами внутренних электронов атомов титана и фтора в возбужденные состояния радикала $(TiF_6)^{2-}$ t_{2g}- и e_g-симметрии. Следует обратить внимание на нарушение соотношения интенсивностей t_{2g}- и e_g-компонентов (полос a и b): при учете степени вырождения расщепленных d-состояний отношение интенсивностей должно быть 3 : 2,

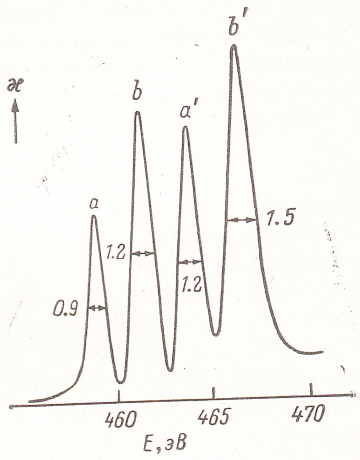


Рис. 2. Тонкая структура спектра квантового выхода радикала $(TiF_6)^{2-}$ в районе $L_{2,3}$-порога ионизации атома титана.

Числовые величины дают полную энергетическую ширину (в эВ) пиков на полувысоте без исправления на аппаратурное искажение и ширину внутреннего уровня. Энергетическое аппаратурное разрешение спектрометра $\Delta E = 0.5$ эВ.

тогда как в $L_{2,3}$-спектре титана наблюдается соотношение, близкое к обратному (2 : 3). Как показано в работе [4], к существенному перераспределению интенсивностей между t_{2g}- и e_g-компонентами, а также L_3- и L_2-спектрами, приводит кулоновское взаимодействие между вакансией в $2p$-оболочке атома переходного элемента с электронами незаполненной $3d$-оболочки. По мнению авторов [4], обусловленная этим взаимодействием мультиплетная структура $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ переходов доминирует в спектре и определяет основные закономерности в ближней тонкой структуре $L_{2,3}$-спектров поглощения атомов первого переходного периода. Согласно выполненным в цитируемой работе расчетам, протяженность мультиплета может достигать 3—5 эВ, что не позволяет связывать детали тонкой структуры спектров с незанятыми одноэлектронными МО невозбужденного кластера, в нашем случае радикала $(TiF_6)^{2-}$.

Для получения дополнительной информации о роли кулоновского $2p$—$3d$-взаимодействия в процессе формирования ближней тонкой структуры $2p$-спектров поглощения титана мы исследовали $L_{2,3}$-спектр титана в $(TiF_6)^{2-}$ с максимально доступным в наших условиях аппаратурным разрешением $\Delta E = 0.5$ эВ. Полученный спектр приведен на рис. 2. Вместо ожидаемой дополнительной структуры за счет неразрешенных в первоначальном спектре других компонентов мультиплета мы обнаружили все те же четыре полосы a—b', теперь уже практически не перекрывающиеся друг с другом и имеющие ширину в пределах 0.9—1.5 эВ. Очевидно, что собственная ширина уровней, ответственных за появление в спектре этих полос, меньше 1 эВ, т. е. протяженность мультиплетной структуры в исследованном спектре значительно меньше расчетной (3—5 эВ) [4]. В результате можно утверждать, что основные закономерности в изучен-

ном спектре титана определяются не кулоновским $2p—3d$-взаимодействие а спин-орбитальным взаимодействием и кристаллическим полем, и, сл довательно, при интерпретации тонкой структуры этого спектра возмож использование одноэлектронного кластерного подхода.

Величина расщепления в кристаллическом поле $(TiF_6)^{2-}$ свободны d-состояний титана оказывается примерно равной по данным разны спектров: 2.5 эВ (L_3-спектр титана), 2.6 эВ (L_2-спектр титана) и 2.6 э (K-спектр фтора). Эти значения находятся в хорошем согласии с оценко $t_{2g}—e_g$ расщепления в кристаллическом поле (3.1 эВ), полученной в р боте [10] при использовании параметров МО ЛКАО расчета кластер $(TiO_6)^{8-}$ [19], подобного радикалу $(TiF_6)^{2-}$.

Учитывая результаты кластерных расчетов для $(TiO_6)^{8-}$ [19, 20], можн предполагать, что полосы c и d в спектрах $(TiF_6)^{2-}$ связаны с переходам внутренних электронов в состоянии a_{1g}- и t_{1u}-симметрии, происходящи из $4s$- и $4p$-состояний атома титана. В такой качественной идентификаци тонкой структуры полученных спектров $(TiF_6)^{2-}$ остается неясным рас щепление в K-спектре фтора полосы c на два компонента c_1 и c_2, а такж происхождение в спектрах широких полос e и f.

Сравним теперь полученные нами на основе экспериментального иссле дования выводы о природе рентгеновских возбужденных состояний в кри сталле K_2TiF_6 с результатами расчета припороговой структуры в сечени L_3-фотопоглощения атома титана в радикале $(TiF_6)^{2-}$, выполненного мето дом многократно рассеянных волн с использованием X_α локальной аппрок симации обменного потенциала и K-матричной нормировки волновых функ ций непрерывного спектра [14]. Расчетные данные представлены на рис. 1 в виде отрезков вертикальных линий для состояний ниже предполагае мого уровня вакуума в спектре (468.6 эВ) и штриховой линией выше уровня вакуума. Согласно расчету, в L_3-спектре титана должны наблю даться три полосы поглощения, связанные с переходами в состояния t_{2g}-, e_g- и a_{1g}-симметрии, которые расположены ниже уровня вакуума на расстоянии 8.2, 5.9, и 2.7 эВ соответственно. Переход в состояние t_{1u}-симметрии не рассматривался, так как он дипольно запрещен в поле октаэдрической симметрии. Состояния t_{2g}- и e_g-симметрии по своему энер гетическому положению хорошо коррелируют с положением полос a и b в L_3-спектре титана, причем рассчитанная величина $t_{2g}—e_g$ расщепления в кристаллическом поле радикала $(TiF_6)^{2-}$ 2.3 эВ практически совпадает с наблюдаемой в эксперименте 2.5—2.6 эВ. В отношении состояния a_{1g}- симметрии согласие нашего расчета с результатами эмпирической иден тификации значительно худшее: полоса c, на основании косвенных сообра жений связанная с переходами в a_{1g}-состояние, находится при энергии на 6 эВ большей, чем дает расчет.

Возможен альтернативный вариант идентификации полос c и d в L_3- спектре титана. Экспериментальные факты — слабость высокоэнергети ческих полос c и d в сравнении с полосами a и b, а также совпадение энер гетического расстояния E $(c—d)$ с расстоянием между полосами a и b — позволяют предполагать двухэлектронный характер переходов, ответ ственных за появление в L_3-спектре титана полос c и d, т. е. рассматривать эти полосы как результат переходов $2p_{3/2}$-электронов титана в t_{2g}— и e_g- состояния кластера $(TiF_6)^{2-}$ с одновременным возбуждением валентных электронов.

Выполненный нами недавно расчет относительной вероятности образо вания двухэлектронных состояний при $L_{2,3}$-фотоионизации атома серы в молекуле SF_6 (в сравнении с одноэлектронными) дал для нее величину порядка 10% [21], что вполне достаточно для проявления этих состояний в эксперименте.

Выше уровня вакуума рассчитанное сечение непрерывного L_3-фото поглощения титана в $(TiF_6)^{2-}$ имеет гладкий ход и мало по величине. С увеличением кинетической энергии ε фотоэлектрона парциальные сече-

ния $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}(\varepsilon)$ и $2p_{3/2} \rightarrow e_g$ (ε) переходов возрастают и проходят через максимум, расположенный для обоих переходов практически при одном значении (~37 эВ выше уровня вакуума). Ширина рассчитанной в сечении фотопоглощения полосы составляет примерно 7 эВ. Эта полоса по своему энергетическому положению хорошо совпадает с полосой f в экспериментальном спектре поглощения титана, что позволяет нам считать полосу f связанной с переходами $2p$-электронов титана в состояния непрерывного спектра, имеющие d-симметрию. Таким образом, расчет позволяет качественно объяснить на экспериментальных спектрах появление узких интенсивных полос a и b и широкой полосы f.

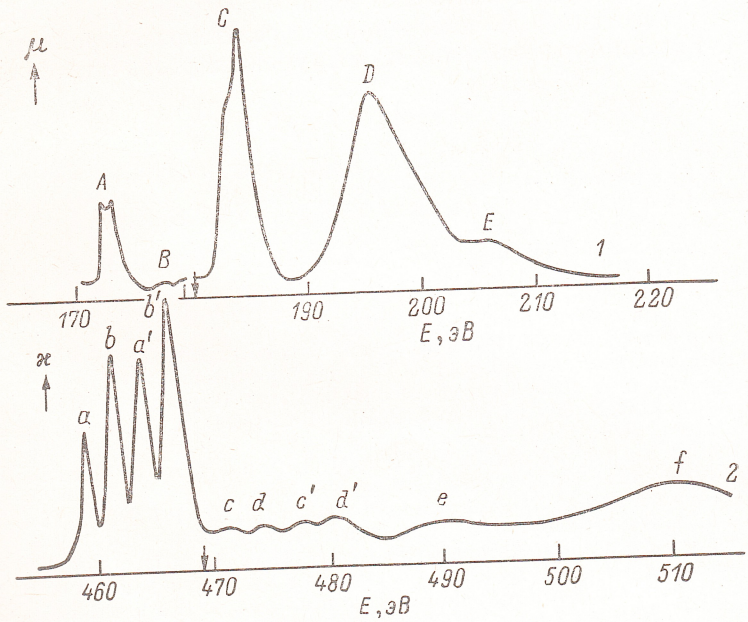


Рис. 3. Тонкая структура $L_{2,3}$-спектров поглощения центральных атомов в молекуле SF_6 (*1*) и радикале $(TiF_6)^{2-}$ (*2*).

При сравнении на рис. 3 тонкой структуры спектров центрального атома в радикале $(TiF_6)^{2-}$ и близкой к нему по строению свободной молекуле SF_6 [16] обращает на себя внимание отсутствие в спектре поглощения титана характерных для $L_{2,3}$-спектра серы в SF_6 интенсивных резонансов C и D в континууме. Причина происшедших изменений в структуре сечения поглощения центрального атома может быть понята с точки зрения результатов работы [22], где показана определяющая роль в формировании припороговой структуры непрерывного спектра молекул и кластеров резонанса формы, наблюдающегося в сечении $2p$-фотопоглощения изолированного атома. В свете этих результатов резонансы C и D в спектре серы можно трактовать как t_{2g}- и e_g-компоненты расщепленного молекулярным полем резонанса формы в сечении $2p$-фотопоглощения атома серы. С другой стороны, известно [23], что при переходе от атомов конца третьего периода к атомам четвертого периода наблюдается переход в дискретный спектр резонанса формы в парциальном сечении $2p \rightarrow \varepsilon d$ непрерывного поглощения, при этом сечение непрерывного поглощения оказывается сильно подавленным. В силу вышесказанного очевидно, что в $L_{2,3}$-спектре титана в $(TiF_6)^{2-}$ не должно наблюдаться в континууме резонансной структуры, аналогами резонансов C и D в спектре серы являются узкие полосы a и b в спектре титана. Легко объяснимо также и значительно меньшее энергетическое расстояние между полосами a и b в спектре титана (2.6 эВ) в сравнении с расстоянием C—D в спектре серы (12 эВ). Переход от атома серы к атому титана сопровождается коллапсом $3d$-электронной оболочки,

т. е. резким уменьшением характерных размеров электронной оболочк поэтому влияние анизотропии кристаллического поля на d-состояни в комплексе $(TiF_6)^{2-}$ заметно уменьшается по сравнению с SF_6, что прояляется в спектре как уменьшение расстояния между t_{2g}- и e_g-компонентам

Подводя итоги, следует отметить, что на основании результатов пр веденного исследования спектров K_2TiF_6 можно надеяться, что квазим лекулярный подход, использованный нами ранее при интерпретации блиней тонкой структуры спектров поглощения соединений третьего периода в будущем окажется весьма полезным и при рассмотрении структур спектров поглощения элементов первого переходного периода.

В заключение авторы выражают свою благодарность Ю. Н. Лукин (ЛНПО «Буревестник») за измерение на рентгеноэлектронном спектрометре СЭР-1 взаимного положения K- и L_3-уровней фтора и титана в K_2TiF_6

Литература

[1] D. W. Fischer, W. L. Baun. J. Appl. Phys., *39*, 4757, 1968.
[2] D. W. Fischer. Phys. Rev., *B5*, 4219, 1972.
[3] K. Ichikawa, O. Terasaki, T. Sagawa. J. Phys. Soc. Japan, *36* 706, 1974.
[4] В. Ф. Демехин, Т. В. Шелкович. Изв. СО АН СССР, № 9, сер. хим. наук вып. 4, 57, 1975.
[5] И. А. Брытов, В. С. Нешпор, Ю. Н. Ромащенко. Изв. СО АН СССР № 9, сер. хим. наук, вып. 4, 142, 1975.
[6] И. А. Брытов, Ю. Н. Ромащенко. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 19, с. 168. Л., Машиностроение, 1977.
[7] K. Tsutsumi, O. Aita, K. Ichikawa. Phys. Rev., *B15*, 4638, 1977
[8] D. Denley, R. S. Williams, P. Perfetti, D. A. Shirley, J. Stöhr Phys. Rev., *B19*, 1762, 1979.
[9] L. I. Johansson, P. M. Stefan, M. L. Shek, A. N. Christensen Phys. Rev., *B22*, 1032, 1980.
[10] A. Balzarotti, F. Comin, L. Inoccia, M. Piacentini, S. Mobilio, A. Savoia. Sol. St. Commun., *35*, 145, 1980.
[11] А. С. Виноградов. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л., 1971.
[12] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, Т. М. Зимкина, В. М. Ипатов, И. В. Карунина, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов, Е. О. Филатова. ФТТ, *22*, 2602, 1980.
[13] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. Н. Акимов. ФТТ, *22*, 3595, 1980.
[14] А. А. Павлычев. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л., 1981.
[15] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, с. 4. Л., Машиностроение, 1967.
[16] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, Л., Изд. ЛГУ, 1971.
[17] J. A. Bearden. Rev. Mod. Phys., *39*, 78, 1967.
[18] B. Wallbank, J. S. H. O. Perera, D. C. Frost, C. A. McDowell. J. Chem. Phys., *69*, 5405, 1978.
[19] T. Wolfram, R. Hurst, F. V. Movin. Phys. Rev., *B15*, 1151, 1977.
[20] J. A. Tossell, D. Vaughan, K. H. Johnson. Amer. Mineralog., *59*, 319, 1974.
[21] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений, с. 254, Л., 1981.
[22] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Оптика и спектроск., *52*, 231, 1982.
[23] А. А. Майсте, Р. Э. Руус, М. А. Эланго. ЖЭТФ, *79*, 1671, 1980.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
НИИ физики

Поступило в Редакцию
3 ноября 1981 г.
В окончательной редакции
5 января 1982 г.