

УДК 535.34:535-32

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ SiF_4
И КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ Na_2SiF_6
ВБЛИЗИ К-КРАЯ АТОМА ФТОРА

А. Ю. Духняков и А. С. Виноградов

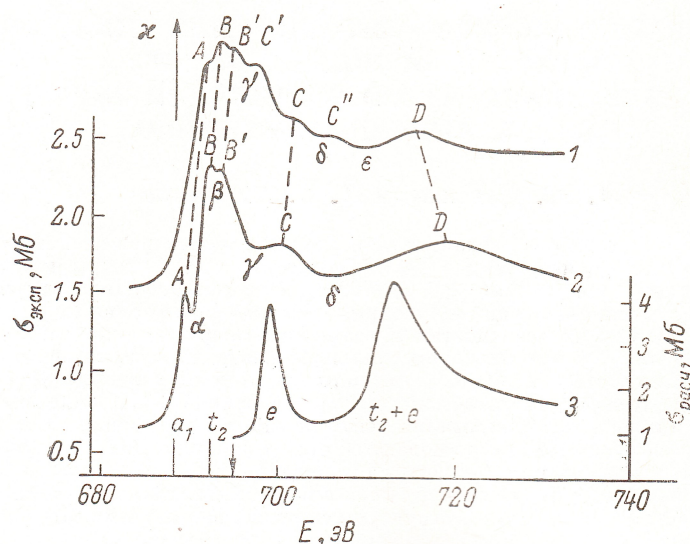
В районе К-края фтора исследована тонкая структура спектров поглощения и квантового выхода молекулы SiF_4 и кристалла Na_2SiF_6 соответственно. Спектры получены на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 с энергетическим аппаратным разрешением 1.2 эВ. В результате сравнения полученных спектров обнаружено их сильное сходство по числу, относительным интенсивностям и взаимному энергетическому положению полос поглощения. На основе данного экспериментального факта делается вывод о подобии процессов формирования рентгеновских возбужденных состояний молекулы SiF_4 и кристалла Na_2SiF_6 . Вследствие этого предполагается доминирующая роль потенциала октаэдрического кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в процессе формирования рентгеновских возбужденных состояний в кристалле Na_2SiF_6 . Близость по структуре молекулы SiF_4 и кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ позволяет использовать результаты интерпретации К-спектра поглощения фтора молекулы SiF_4 для идентификации деталей тонкой структуры спектра кристалла Na_2SiF_6 . На основе такого молекулярного подхода основным деталям тонкой структуры спектра кристалла Na_2SiF_6 сопоставляются переходы в возбужденные состояния симметрии a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} и $e_g + t_{2g}$.

В предыдущих работах [1, 2] на основе квазимолекулярного подхода нами была интерпретирована структура возбужденных состояний в координационных соединениях KPF_6 , Na_2SiF_6 и Na_3AlF_6 . Дополнительным подтверждением правомерности подобного подхода при изучении процесса фотопоглощения рентгеновского излучения в данном классе соединений, на наш взгляд, может явиться сравнение К-спектров фтора одного из вышеперечисленных соединений и свободной молекулы, подобной по строению и близкой по симметрии кластеру $[\text{AF}_6]^{n-}$ этого координационного соединения. В качестве объектов для подобного сравнения нами было выбрано твердотельное координационное соединение Na_2SiF_6 и молекулярный газ SiF_4 .

Структура рентгеновских возбужденных состояний молекулы SiF_4 и кристалла Na_2SiF_6 вблизи К-порога ионизации фтора исследовались на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 [3] с использованием дифракционной решетки, имеющей радиус кривизны 6 м и плотность штрихов 600 штр/мм. В качестве детектора рентгеновского излучения использовался пропорциональный счетчик с метилалевым наполнением. Тонкая структура спектров изучалась с использованием тормозного излучения вольфрамового анода рентгеновской трубки. Интенсивность падающего излучения составляла приблизительно 400 имп/с при режиме работы рентгеновской трубки $U_a = 7$ кВ, $I_a = 80$ мА и ширине щелей спектрометра 10 мкм. Исследование тонкой структуры спектра поглощения молекулярного газа SiF_4 проводилось методом пропускания [4]. Для учета влияния фона рассеянного излучения на эмиссионных линиях CoL_γ и FeL_α были измерены также абсолютные коэффициенты поглощения молекулы SiF_4 перед краем и в области непрерывного поглощения. Тонкая структура спектра поглощения кристалла Na_2SiF_6 исследовалась методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [5]. Интенсивность рентгеновской фотоэмиссии измерялась вторично-электронным умножителем открытого типа, работавшим в режиме счета импульсов.

Все спектры были получены при ширине щелей спектрометра 10 мкм, что в районе K -края поглощения фтора ($\lambda \approx 18 \text{ \AA}$) соответствует энергетическому аппаратурному разрешению 1.2 эВ. Энергетическая привязка спектров осуществлялась с помощью эмиссионных линий CoL_γ (18.292 А) и FeL_α (17.59 А) [1].

Полученные K -спектры поглощения и квантового выхода фтора молекулы SiF_4 и кристалла Na_2SiF_6 представлены на рисунке. Спектр SiF_4 приведен в виде зависимости сечения поглощения σ в мегабарнах от энергии поглощаемых квантов, а спектр Na_2SiF_6 — в виде энергетической зависимости величины квантового выхода χ , отложенной по оси ординат в произвольных относительных единицах. Энергетические положения деталей тонкой структуры исследуемых спектров даны в табл. 1.



Тонкая структура спектра квантового выхода кристалла Na_2SiF_6 (1) и спектра поглощения молекулы SiF_4 (2) в районе K -порога ионизации атома фтора.

χ — квантовый выход, σ — сечение поглощения. Кривая 3 — структура непрерывного K -поглощения атома фтора в молекуле SiF_4 согласно расчету [9]. Вертикальные отрезки и стрелка указывают соответственно энергии переходов в дискретные возбужденные состояния и энергетическое положение K -порога ионизации атома фтора в молекуле SiF_4 [9].

K -спектр поглощения фтора молекулы SiF_4 изучался ранее в работе [7]. При сравнении данного спектра и полученного в цитируемой работе видно, что число полос поглощения и соотношение их интенсивностей примерно одинаково в обоих спектрах. Однако имеются и некоторые различия в тонкой структуре обсуждаемых спектров: так наплыв A в данной работе выделился в отдельную полосу; кроме того, обнаружена полоса B' , проявлявшаяся ранее в виде затянутого коротковолнового хвоста полосы B . По-видимому, отмеченные различия являются результатом более высокого аппаратурного разрешения в данном эксперименте.

K -спектр квантового выхода фтора кристалла Na_2SiF_6 практически совпадает со спектром, полученным нами ранее [2]. Исключение составляет обнаруженная дополнительная полоса B' , проявлявшаяся ранее в виде затянутого коротковолнового хвоста полосы B .

Таблица 1

Энергетические положения (в эВ) деталей тонкой структуры K -спектров фтора молекулы SiF_4 и кристалла Na_2SiF_6

	A	α	B	β	B'	γ	C'	C	δ	C''	ϵ	D
SiF_4	689.6	690.4	692.2	693.2	693.6	697.5	—	700.4	705.6	—	—	719
Na_2SiF_6	691.8	—	693.2	—	694.7	696.1	697.3	701.0	703.7	705.7	709.2	715

При совместном рассмотрении полученных нами спектров SiF_4 и Na_2SiF_6 (рисунок) видно, что имеется коротковолновый сдвиг деталей тонкой структуры спектра Na_2SiF_6 относительно спектра SiF_4 . Данный факт свидетельствует о наличии большего отрицательного заряда на атомах фтора в SiF_4 по сравнению с Na_2SiF_6 , что представляется вполне разумным из самых общих квантово-химических соображений. Также следует отметить заметное сжатие протяженности тонкой структуры спектра Na_2SiF_6 по сравнению со спектром SiF_4 (рисунок, табл. 2). Однако наиболее важным результатом совместного рассмотрения является факт большого внешнего сходства полученных спектров. Действительно, оба спектра состоят из близко расположенных друг к другу полос $A-C''$ в районе края поглощения фтора и более широкой полосы D , расположенной энергетически значительно выше края поглощения. Относительные интенсивности полос A, B, B', C, D в приведенных спектрах достаточно близки по своим величинам.

Таблица 2
Взаимные энергетические положения (в эВ) основных
деталей K -спектров фтора молекулы SiF_4
и кристалла Na_2SiF_6

	$A-B$	$A-B'$	$A-C$	$A-D$
SiF_4	2.6	4.0	10.8	29.4
Na_2SiF_6	1.4	2.9	9.2	23.2

На основе обнаруженного сходства тонкой структуры исследованных спектров естественно предположить, что соответствующие детали спектров имеют общую природу. Данный результат и факт подобия $L_{II, III}$ -спектров кремния в SiF_4 и Na_2SiF_6 [8] подтверждает сделанное ранее в работе [2] предположение о квазимолекулярном характере поглощения мягкого рентгеновского излучения в координационном соединении Na_2SiF_6 . Таким образом, можно утверждать, что потенциал кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ играет доминирующую роль в процессе формирования рентгеновских возбужденных состояний в кристалле Na_2SiF_6 , что позволяет интерпретировать спектр кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ с использованием результатов идентификации полос поглощения в K -спектре фтора молекулы SiF_4 , близкой по своему строению к кластеру $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

В работе [9], результаты которой также приведены на рисунке, был проведен расчет сечения поглощения K -оболочки атома фтора молекулы SiF_4 методом многократно рассеянных волн. На основе этого расчета полосам A и $B-B'$ сопоставляются переходы $1s$ -электронов фтора в связанные возбужденные состояния молекулы SiF_4 симметрии a_1 и t_2 . Происхождение же в спектре полос поглощения C и D связывается с наличием в $L_{II, III}$ -сечении поглощения свободного атома кремния резонанса формы, которой в случае SiF_4 трансформируется под действием поля лигандов в два отдельных компонента: молекулярное e -состояние и «квазиатомное» t_2+e -состояние, волновая функция которого близка к d -волновой функции атома кремния. Эти состояния, генетически связанные с d -состояниями атома кремния, тем не менее проявляются в K -спектре поглощения атома фтора вследствие смешивания молекулярным полем d - и p -состояний атомов кремния и фтора соответственно [9]. Следует также отметить, что результаты этой работы, сопоставляющей полосам $A, B-B', C$ и D переходы на возбужденные состояния симметрии a_1, t_2, e и t_2+e , хорошо согласуются с эмпирической интерпретацией предыдущей работы [7] за исключением полосы D , которой ранее приписывался переход в состояние только t_2 -симметрии.

В данной интерпретации K -спектра поглощения фтора молекулы SiF_4 не удается объяснить расщепление полосы $B-B'$. Его, по-видимому, можно связывать с проявлением эффекта Яна-Теллера, вследствие которого состояние t_2 , ответственное за полосу $B-B'$, распадается на два состояния a_1 и e [10].

При использовании результатов интерпретации спектра молекулы SiF_4 для идентификации деталей тонкой структуры спектра Na_2SiF_6 следует учитывать факт энергетической инверсии расщепленных d -состояний центрального атома в октаэдрических комплексах по сравнению с тетраэдрическими [11]. В таком случае полосы A , $B-B'$, C и D в спектре кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ кристалла Na_2SiF_6 идентифицируются как переходы на возбужденные состояния, волновые функции которых преобразуются по следующим неприводимым представлениям точечной группы симметрии октаэдра O_h : a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} , $e_g + t_{2g}$. Данная интерпретация согласуется с результатами нашей предыдущей работы [2],¹ в которой тонкая структура спектра Na_2SiF_6 эмпирически идентифицировалась на основе сопоставления с K -спектрами фтора кластера $[\text{PF}_6]^-$ и свободной молекулы SF_6 .

Из приведенной выше интерпретации спектра кристалла Na_2SiF_6 следует, что полосам $B-B'$ соответствует состояние t_{1u} . Можно указать две возможные причины расщепления полосы $B-B'$, а именно: а) эффект Яна—Теллера, б) наличие тетрагональных искажений кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в кристалле Na_2SiF_6 [12] (изменение симметрии от O_h до D_{4h}). Окончательное решение этого вопроса требует проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Что же касается полос C' и C'' в спектре кристалла Na_2SiF_6 , также не укладывающихся в приведенную выше схему возбужденных состояний кластера $[\text{SiF}_6]^{2-}$, то их, на наш взгляд, более естественно связывать с влиянием на процесс формирования рентгеновских возбужденных состояний поля кристаллической решетки.

В свете выявленного квазимолекулярного характера поглощения в кристалле Na_2SiF_6 становится понятным отмеченный ранее факт сжатия тонкой структуры спектра Na_2SiF_6 по сравнению со спектром SiF_4 , если учесть интерференционную природу состояний, ответственных за тонкую структуру этих спектров, а также факт увеличения размеров резонатора при переходе от молекулы SiF_4 ($d[\text{Si}-\text{F}]=1.55$ А) к кластеру $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ($d[\text{Si}-\text{F}]=1.706$ А) [13].

Подводя итог сказанному, следует отметить, что результаты данной работы являются подтверждением справедливости предложенного нами ранее [1, 2] квазимолекулярного подхода при исследовании особенностей процессов поглощения мягкого рентгеновского излучения атомами октаэдрических кластеров $[\text{AF}_6]^{n-}$ координационных соединений типа Me_nAF_6 (Me — произвольный катион, А — элемент III периода таблицы Менделеева).

В заключение авторы выражают признательность Т. М. Зимкиной, А. А. Павлычеву и В. Н. Акимову за обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] 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.
- [2] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. Н. Акимов. ФТТ, 22, 3595, 1980.
- [3] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Ромяк. Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, 4, СКБ РА, Л., 1967.
- [4] А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 817, 1963.
- [5] А. П. Лукирский, М. А. Румш, Л. А. Смирнов. Опт. и спектр., 9, 511, 1960.
- [6] J. A. Bearden. X-ray wavelengths. USA, 1964.
- [7] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 31, 541, 1971.
- [8] А. С. Виноградов. Автореф. канд. дис., ЛГУ, Л., 1971.
- [9] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., 52, 506, 1982.
- [10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, М., 1974.
- [11] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
- [12] М. Л. Афанасьев, А. Г. Лундин, С. А. Серышев. Координационная химия, 5, 1453, 1979.
- [13] И. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969.

Поступило в Редакцию 26 марта 1981 г.

¹ Исключение составляет полоса D , которой в работе [2] сопоставляется переход в состояние только t_{2g} .