

СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРА В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА

А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. Н. Акимов

Исследованы спектры квантового выхода координационных соединений Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 и ионного кристалла AlF_3 в районе К-края поглощения фтора. На основе наблюдаемого подобия тонкой структуры спектров кластера $(\text{SiF}_6)^{2-}$ и $(\text{AlF}_6)^{3-}$ с ранее исследованными спектрами кластера $(\text{PF}_6)^-$ и свободной молекулы SF_6 высказывается предположение о квазимолекулярном характере поглощения рентгеновского излучения в изученных соединениях и дается качественная идентификация возбужденных состояний, ответственных за появление в спектрах основных деталей тонкой структуры. Отмечается сильное подобие спектров поглощения ионного кристалла AlF_3 и координационного соединения Na_3AlF_6 и делается вывод о доминирующей роли ближайшего окружения (октаэдра из ионов фтора) в процессе формирования рентгеновских возбужденных состояний кристалла AlF_3 .

В работе [1] в результате сопоставления со спектрами свободной молекулы SF_6 было обнаружено и расчетным путем подтверждено, что формирование рентгеновских возбужденных состояний в твердотельных координационных соединениях KPF_6 и NH_4PF_6 происходит, главным образом, внутри октаэдра из атомов фтора, составляющих в твердом теле кластер $(\text{PF}_6)^-$.

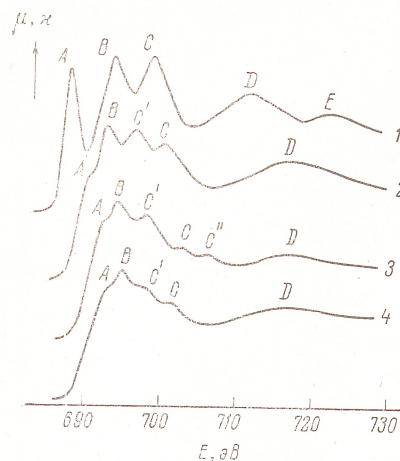
Очевидно, что установление степени общности такого квазимолекулярного характера поглощения мягкого рентгеновского излучения в координационных соединениях требует проведения дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. В связи с этим нами были изучены К-спектры поглощения фтора в гексафторкомплексах Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 и ионном кристалле AlF_3 , в которых могут быть выделены октаэдрические кластеры, аналогичные $(\text{PF}_6)^-$.

Тонкая структура спектров поглощения фтора в указанных выше соединениях была исследована методом квантового выхода [2] на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 [3] с использованием дифракционной решетки, имеющей радиус кривизны 6 м и плотность штрихов 600 штр./мм. Энергетическое разрешение спектрометра составляло 1.2 эВ. Более детально методика получения спектров квантового выхода в районе К-края поглощения фтора описана в нашей предыдущей работе [1].

Полученные спектры квантового выхода соединений Na_2SiF_6 и Na_3AlF_6 представлены на рис. 1 вместе с К-спектрами поглощения фтора свободной молекулы SF_6 [4] и кластера $(\text{PF}_6)^-$ [1]. Энергетические положения деталей тонкой структуры исследованных спектров приведены в табл. 1. Обозначения деталей тонкой структуры даны с учетом результатов последнего обсуждения.

К-спектры фтора соединений Na_2SiF_6 и Na_3AlF_6 по внешнему виду похожи друг на друга и на К-спектр фтора кластера $(\text{PF}_6)^-$: они состоят из мощной полосы поглощения в районе К-края фтора, имеющей собственную структуру А—С'', и широкой полосы D, которая энергетически рас-

положена значительно выше края и имеет малую интенсивность относительно уровня непрерывного поглощения. Наблюдаемое подобие спектров всех гексафторкомплексов естественно рассматривать как экспериментальное свидетельство близости характера поглощения рентгеновского излучения в этих соединениях. Это в свою очередь означает, что при идентификации тонкой структуры спектров фтора изученных соединений



можно, как и в случае KPF_6 и NH_4PF_6 , ограничиться рассмотрением лишь октаэдрических кластеров $(SiF_6)^{2-}$ и $(AlF_6)^{3-}$, т. е. использовать квазимолекулярный подход, примененный в работе [1] при интерпретации спектров KPF_6 и NH_4PF_6 .

Учитывая вышесказанное, естественно связать основные полосы (A, B, C и D) тонкой структуры спектров поглощения исследованных соединений с переходами $1s$ -электронов атомов фтора на систему рент-

Рис. 1. К-спектры поглощения фтора в гексафторсоединениях элементов третьего периода. 1 — SF_6 , 2 — $(PF_6)^-$, 3 — $(SiF_6)^{2-}$, 4 — $(AlF_6)^{3-}$. μ — коэффициент поглощения (1), κ — квантовый выход (2—4).

геновских возбужденных состояний кластера, слабо изменяющих свое энергетическое положение в ряду $SF_6 \rightarrow (PF_6)^- \rightarrow (SiF_6)^{2-} \rightarrow (AlF_6)^{3-}$ (рис. 1, табл. 2). Порядок следования этих возбужденных состояний (a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} и e_g) был установлен нами ранее при совместном рассмотрении спектров свободной молекулы SF_6 и кластера $(PF_6)^-$ [1]. Следует заметить, что последовательная замена в ряду $SF_6 \rightarrow (AlF_6)^{3-}$ центрального атома серы другими атомами третьего периода, к коротковолновому сдвигу начала поглощения (полоса A), небольшому сжатию и замазыванию тонкой структуры в районе К-края поглощения фтора.

Сравнивая спектры всех твердотельных гексафторкомплексов со спектром свободной молекулы SF_6 (рис. 1), видно, что наибольшее сходство

Таблица 1
Энергетические положения (в эВ) деталей тонкой структуры К-спектров квантового выхода фтора в Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 и AlF_3

Соединение	A	B	C'	C	C''	D'	D
Na_2SiF_6	692.6	694.3	698.5	702.5	706.3	—	715.6
Na_3AlF_6	692.9	695.0	697.9	701.1	—	—	716.0
AlF_3	693.4	695.7	698.5	701.4	—	709.4	716.5

Таблица 2
Взаимные энергетические положения (в эВ) полос поглощения (относительно полосы B) в К-спектрах поглощения фтора молекулы SF_6 и гексафторкомплексов

Комплекс	—B	B—C'	B—C	B—C''	B—D
SF_6	5.6	—	5.3	—	18.5
$(PF_6)^-$	2.1	4.3	7.7	—	22.1
$(SiF_6)^{2-}$	1.7	4.2	8.2	12.0	21.3
$(AlF_6)^{3-}$	2.1	2.9	6.1	—	21.0

в тонкой структуре наблюдается для спектров молекулы SF_6 и кластера $(\text{PF}_6)^-$. Если принять во внимание тот факт, что основные детали тонкой структуры спектра молекулы SF_6 обусловлены эффектами резонансного рассеяния рентгеновских фотоэлектронов на октаэдре из атомов фтора [4-6], то логично попытаться связать наблюдаемые изменения в структуре спектров при переходе от SF_6 к $(\text{AlF}_6)^{3-}$ с изменением размеров фторного октаэдра. Согласно [7], межатомные расстояния в октаэдре практически не изменяются при замене атома серы на атом фосфора: в SF_6 расстояние $d(\text{S}-\text{F})=1.564 \text{ \AA}$, а в $(\text{PF}_6)^-$ расстояние $d(\text{P}-\text{F})=1.599 \text{ \AA}$. Последующее же движение по периоду $\text{P} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Al}$ приводит к более заметным изменениям межатомных расстояний в октаэдре: в $(\text{SiF}_6)^{2-}$ оно равно $1.706 \text{ \AA}$ и в $(\text{AlF}_6)^{3-}$ $1.800 \text{ \AA}$. Очевидно, что такое увеличение размеров октаэдра из атомов фтора, на которых происходит рассеяние рентгеновских фотоэлектронов, будет приводить к уширению возбужденных состояний, имеющих интерференционную природу, и уменьшению энергетической протяженности всей структуры, т. е. к изменениям в спектрах, экспериментально наблюдаемым в ряду $\text{SF}_6 \rightarrow (\text{AlF}_6)^{3-}$.

Из экспериментального факта коротковолнового смещения начала поглощения в спектрах ряда $\text{SF}_6 \rightarrow (\text{AlF}_6)^{3-}$ следует, что наплыв A в спектрах поглощения исследованных гексафторкомплексов нельзя связывать с K -краем поглощения фтора. Действительно, уменьшение электроотрицательности центрального атома в ряду $\text{S} \rightarrow \text{Al}$ и увеличение отрицательного заряда на радикале при переходе от $(\text{PF}_6)^-$ к $(\text{AlF}_6)^{3-}$ от -1 до -3 должны приводить к уменьшению энергии связи $1s$ -электронов фтора, т. е. длинноволновому смещению K -края поглощения фтора.

В спектрах гексафторкомплексов, кроме основных пиков поглощения A , B , C и D , наблюдается еще дополнительная структура в виде полос C' и C'' , которые в представленной выше эмпирической интерпретации остаются без объяснения. Существование этой структуры не позволяет в настоящее время однозначно идентифицировать в спектрах полосу C .

В качестве одной из возможных причин появления этих полос поглощения можно указать на существование тетрагональных искажений кластера $(\text{AF}_6)^-$ в кристалле [8], которые должны приводить к расщеплению t_{1u} - и t_{2g} -возбужденных состояний, ответственных за полосы поглощения B и C .

Вполне возможно также, что появление в спектрах гексафторкомплексов структуры, отсутствующей в спектре свободной молекулы SF_6 , есть результат влияния кристаллического поля на процесс рентгеновского поглощения. Окончательное выяснение природы состояний, ответственных за эту структуру, требует дополнительных экспериментальных исследований, а также целенаправленного теоретического изучения роли молекулярных и твердотельных эффектов в рентгеновских спектрах поглощения координационных соединений.

В качестве одного из возможных экспериментов, дающих дополнительную информацию об интересующих нас особенностях рентгеновского поглощения, может выступать сравнительное исследование спектров твердых тел, имеющих структурные различия лишь в дальнем порядке. В связи с этим определенный интерес представляет исследование спектров поглощения ионного кристалла AlF_3 и сравнение его с рассмотренным выше спектром кластера $(\text{AlF}_6)^{3-}$, так как в ионном кристалле AlF_3 анионы фтора в первой координационной сфере октаэдрически окружают катион алюминия.

На рис. 2 приведены K -спектры квантового выхода фтора в AlF_3 ¹ и $(\text{AlF}_6)^{3-}$, энергетические положения деталей структуры спектра AlF_3 даны в табл. 1.

Сравнение спектров AlF_3 и $(\text{AlF}_6)^{3-}$ обнаруживает практически полную их идентичность: при переходе от Na_3AlF_6 к AlF_3 имеется лишь небольшое

¹ Спектр AlF_3 был исследован методами пропускания и квантового выхода и были получены идентичные результаты.

высокоэнергетическое смещение (0.3—0.7 эВ) деталей структуры и появляется слабая дополнительная полоса D' .² Этот экспериментально наблюдаемый факт тождественности структуры K -спектров поглощения фтора в ионном кристалле AlF_3 и координационном соединении Na_3AlF_6 указывает, на наш взгляд, на доминирующую роль ближайшего порядка (окта-

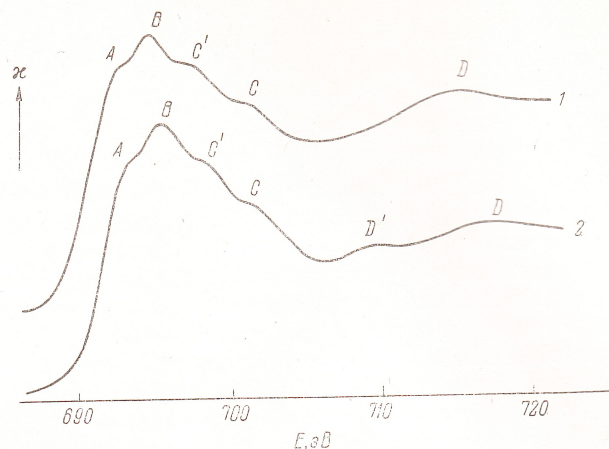


Рис. 2. Рентгеновские спектры поглощения фтора в Na_3AlF_6 (1) и AlF_3 (2).

эдра из ионов фтора) в процессе формирования рентгеновских возбужденных состояний в ионном кристалле AlF_3 . Из этого в свою очередь следует, что тонкая структура K -спектра поглощения фтора в AlF_3 может быть идентифицирована, как и в случае $(AlF_6)^{3-}$, с помощью электронных переходов на систему возбужденных состояний a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} и e_g .

Что касается природы состояний, ответственных за появление полос поглощения C' и D' , то из наблюдаемого соответствия спектров AlF_3 и Na_3AlF_6 следует, по-видимому, предполагать их квазимолекулярное происхождение.

В заключение авторы выражают благодарность Т. М. Зимкиной за постоянный интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [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] 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. Кояк. В сб.: «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, 4. Л., 1967.
- [4] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ж. структурн. химии, 12, 899, 1971.
- [5] В. И. Нефедов. Ж. структурн. химии, 11, 292, 1970.
- [6] J. L. Dehmer. J. Chem. Phys., 56, 4496, 1972.
- [7] B. M. Gimarc, J. F. Liebman, M. Kohn. J. Amer. Chem. Soc., 100, 2334, 1978.
- [8] М. Л. Афанасьев, А. Г. Лундин, С. А. Серышев. Координац. химия, 5, 1453, 1979.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
27 июня 1980 г.

² Учитывая значительно большую ширину полосы D в спектре $(AlF_6)^{3-}$ в сравнении с AlF_3 , вообще говоря, можно предполагать существование неразрешенного наплыва D' и в спектре $(AlF_6)^{3-}$ с низкоэнергетической стороны полосы D (в районе 708—710 эВ).