КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ХАРАКТЕР РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ KPF_6 И NH_4PF_6

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

Исследованы спектры квантового выхода KPF_6 и NH_4PF_6 в районе K-края фтора и $L_{II, III}$-края фосфора. Отмечается слабая зависимость тонкой структуры спектров кластера $(PF_6)^-$ от вида внешнесферного катиона. На основе наблюдаемого подобия тонкой структуры всех спектров кластера $(PF_6)^-$ с соответствующими спектрами свободной молекулы SF_6 высказывается предположение о квазимолекулярном характере поглощения рентгеновского излучения в твердотельных соединениях KPF_6 и NH_4PF_6 и дается качественная идентификация возбужденных состояний, ответственных за появление в спектрах основных деталей тонкой структуры. Результаты качественной идентификации подтверждаются расчетом структуры сечения поглощения рентгеновского излучения в районе $L_{II, III}$-края фосфора, выполненным методом многократно рассеянных волн со статистической аппроксимацией обменного потенциала.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, свидетельствующий о доминирующей роли молекулярного поля по сравнению с полем вакансии в процессе формирования рентгеновских возбужденных состояний молекул типа SF_6 [1-12]. В связи с этим большой интерес представляет исследование рентгеновских спектров поглощения твердотельных координационных соединений, в которых внутрисферный катион, так же как в SF_6, имеет октаэдрическое окружение из атомов галогенов. Целью данной работы было получение мягких рентгеновских спектров поглощения фосфора и фтора в координационных соединениях KPF_6 и NH_4PF_6, сравнение полученных спектров со спектрами молекулы SF_6 и идентификация тонкой структуры спектров на основе этого сопоставления и результатов расчета, выполненного методом многократно рассеянных волн (МРВ) со статистической аппроксимацией X_α обменного потенциала.

Экспериментальная часть работы была выполнена на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [13]: структура K ($1s$)-спектров поглощения фтора в области $\lambda=18-17$ Å исследовалась с использованием вогнутой дифракционной решетки радиуса кривизны 6 м; для исследования структуры $L_{II, III}$ ($2p$)-спектров фосфора в области $\lambda=93-70$ Å была использована решетка с радиусом кривизны 2 м. Обе решетки имели 600 штр./мм и тонкослойное золотое покрытие для увеличения коэффициента отражения рентгеновского излучения. Информация о тонкой структуре коэффициента поглощения μ в районе K-края фтора и $L_{II, III}$-края фосфора получалась из спектральной зависимости квантового выхода $\varkappa$ внешнего фотоэффекта для исследованных образцов, так как известно, что вблизи края спектральный ход $\varkappa(\lambda)$ аналогичен $\mu(\lambda)$ [14]. Тонкая структура спектров квантового выхода KPF_6 и NH_4PF_6 изучалась с использованием тормозного спектра вольфрамового анода рентгеновской трубки, работающей в режиме $U=5\div7$ кВ и $i=70\div100$ мА. Спектры исследовались в условиях отсутствия возможного наложения на рабочий спектральный

интервал коротковолнового излучения, отраженного от решетки в высших порядках дифракции. Для обеспечения этих условий съемки спектров были использованы фильтрующие зеркала с полистироловым покрытием, установленные под углами 1°30′ (при исследовании K-края фтора) и 5°55′ (при исследовании $L_{II,\,III}$-спектра фосфора). Энергетическое аппаратурное разрешение составляло 0.4 эВ при съемке спектров фосфора и 1.2 эВ при съемке спектров фтора. Энергетическая привязка спектров осуществлялась с помощью следующих эмиссионных линий: NiL_l (16.693 Å), FeL_α (17.59 Å), CoL_l (18.292 Å), NbM_ζ (72.19 Å), ZrM_ζ (82.1 Å), YM_ζ (93.4 Å) [15].

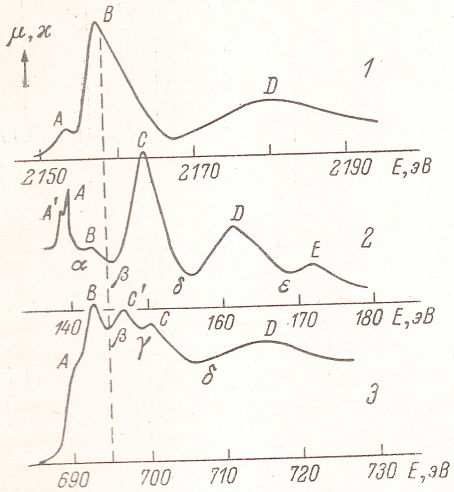


Рис. 1. Рентгеновские спектры поглощения и квантового выхода KPF_6.

Здесь и на рис. 2: *1* — K-спектр поглощения фосфора [16], *2* — $L_{II,III}$-спектр квантового выхода фосфора, *3* — K-спектр квантового выхода фтора.

Вертикальной штриховой линией указано положение K- и L_{II}-порогов ионизации атомов фтора и фосфора.

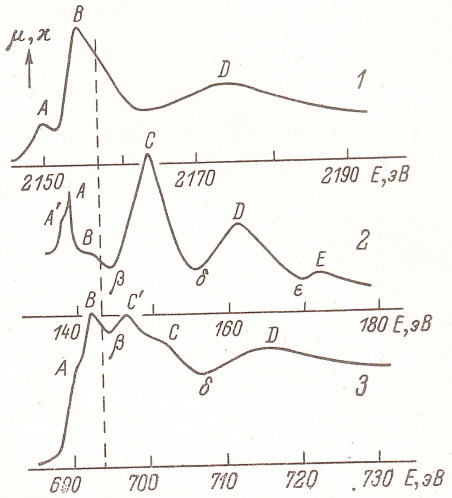


Рис. 2. Рентгеновские спектры поглощения и квантового выхода NH_4PF_6.

Полученные нами спектры квантового выхода KPF_6 и NH_4PF_6 в районе $L_{II,\,III}$-краев поглощения фосфора и K-краев поглощения фтора приведены на рис. 1 и 2 в виде энергетической зависимости величины квантового выхода ж, отложенной по оси ординат в произвольных относительных единицах. Здесь же представлены и K-спектры поглощения фосфора в KPF_6 и NH_4PF_6 по данным работы [16]. Энергетические положения деталей тонкой структуры полученных спектров даны в табл. 1.

Энергетическое совмещение полученных спектров фосфора и фтора было выполнено с учетом взаимного энергетического расположения K-уровня фтора и L_{II}-уровня фосфора в соединениях KPF_6 и NH_4PF_6. Измерение Ю. Н. Лукиным (ЛНПО «Буревестник») энергий связи этих электронных оболочек на рентгеноэлектронном спектрометре дало следующие величины: 688.4 и 688.1 эВ (K-фтора), 137.8 и 136.8 эВ ($L_{II,\,III}$-фосфора) для KPF_6 и NH_4PF_6 соответственно.

К сожалению, полученные величины энергий связи не являются абсолютными, т. е. измеренными относительно уровня вакуума. Для последующего же обсуждения желательно иметь хотя бы оценочные значения абсолютных энергий связи ионизируемых рентгеновским излучением электронных оболочек.

Согласно [17], химический сдвиг $2p$-уровня фосфора при переходе от элементарного фосфора к соединению NH_4PF_6 составляет 7.2 эВ. С учетом результатов Ю. Н. Лукина этот сдвиг возрастает на 1 эВ при переходе к KPF_6. Взяв для абсолютных энергий связи $L_{II}(2p_{1/2})$- и $L_{III}(2p_{3/2})$-электронов в элементарном фосфоре величины 136.2 и 135.3 эВ [18] соответственно, получаем для энергий связи этих электронных оболочек в NH_4PF_6 значения 143.4 и 142.5 эВ, а в KPF_6 — 144.4 и 143.5 эВ.

Таблица 1

Энергетические положения (в эВ) деталей тонкой структуры спектров квантового выхода KPF_6 и NH_4PF_6

		A'	A	α	B	β	C'	γ	C	δ	D	ε	E
KPF_6	K-спектр фтора	—	690.6	—	692.7	694.8	697.0	699.0	700.4	705.5	714.8	—	—
	$L_{II, III}$-спектр фосфора	138.6	139.5	141.0	142.5	145.5	—	—	149.6	155.5	160.9	169.0	171.1
NH_4PF_6	K-спектр фтора	—	690.3	—	692.4	694.5	697.2	—	700.7	706.0	715.2	—	—
	$L_{II, III}$ — спектр фосфора	138.6	139.5	—	142.0	145.0	—	—	149.4	155.5	161.5	170.0	171.5

Энергетическое расстояние между K- и L_{III}-краями поглощения атома равно энергии K_{α_1}-линии этого элемента в данном соединении. Для элементарного фосфора энергия этой линии составляет величину 2013.74 эВ[15]. Переход от ковалентного элементарного фосфора к кластерам с ионным типом связи $(PO_3)^-$ и $(PO_4)^{-3}$ приводит к высокоэнергетическим сдвигам K_{α_1}-линии, равным для этих соединений соответственно 0.75 и 0.85 эВ [19]. Экстраполируя величины этих сдвигов для $(PO_3)^-$ и $(PO_4)^{-3}$ на случай $(PF_6)^-$, можно думать, что сдвиг K_{α_1}-линии в $(PF_6)^-$ вряд ли существенно отличается от величины 1 эВ. К аналогичному результату приходим, оценивая величину химического сдвига K_{α_1}-линии фосфора для $(PF_6)^-$ из экспериментальной зависимости сдвига этой линии для соединений $(PF_6)^{x-}$, где Э — элемент III периода, от числа валентных электронов элемента Э [17]. Таким образом, получаем для энергии K_{α_1}-линии фосфора в $(PF_6)^-$ величину 2014.74 эВ. Отсюда следует, что энергия связи K-электронов фосфора равна приблизительно 2157.24 эВ в NH_4PF_6 и 2158.24 эВ в KPF_6. Так как приведенные на рис. 1 и 2 спектры энергетически совмещены, то вертикальная штриховая линия, указывающая абсолютное положение K- и L_{II}-порогов ионизации фосфора в KPF_6 и NH_4PF_6, определяет соответственно в K-спектрах фтора абсолютную энергию связи K-электронов фтора в этих соединениях: 694.4 эВ (KPF_6) и 694.1 эВ (NH_4PF_6). Следует отметить, что полученные оценки абсолютных энергий связи K-оболочек фтора хорошо согласуются с энергиями связи K-электронов для экваториальных атомов в свободных молекулах SF_4 (695.25 эВ), PF_5 (695.3 эВ) и SF_6 (695.04 эВ) [20].

Перейдем теперь к обсуждению полученных спектров. Прежде всего следует отметить значительное сходство соответствующих спектров KPF_6 и NH_4PF_6. Из рис. 1 и 2 хорошо видно, что замена внешнесферного катиона K^+ на NH_4^+ не приводит к качественным изменениям в характере поглощения: во всех соответствующих спектрах KPF_6 и NH_4PF_6 наблюдается одинаковое число полос поглощения, имеющих практически неизменное (в пределах нескольких десятых электрон-вольт) энергетическое положение (табл. 1).[1] Следует, правда, отметить, что структура всех спектров NH_4PF_6 по сравнению с KPF_6 выражена менее четко.

При одновременном рассмотрении всех спектров одного из соединений, например KPF_6, обращает на себя внимание сильное подобие тонкой структуры этих спектров, а именно: во всех спектрах проявляются несколько основных полос поглощения A—D, правда, с разными интенсивностями. В $L_{II, III}$-спектре фосфора только одна первая полоса поглощения наблю-

[1] Исключение составляют лишь К-спектры фосфора [16], для которых при переходе от NH_4PF_6 к KPF_6 коротковолновое смещение равно 3.7 эВ. Однако такое большое смещение представляется нам из самых общих соображений маловероятным: оно, по-видимому, обусловлено ошибками в энергетической привязке спектров.

Таблица 2

Взаимные энергетические положения (в эВ) максимумов тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения KPF_6 и NH_4PF_6

	KPF_6			NH_4PF_6		
	K-спектр фосфора [16]	$L_{II, III}$-спектр фосфора [2]	K-спектр фтора	K-спектр фосфора [16]	$L_{II, III}$-спектр фосфора [2]	K-спектр фтора
$A—B$	3.8	3.0	2.1	4.4	2.5	2.1
$A—C$	—	10.1	9.8	—	9.9	10.4
$A—D$	26.6	21.4	24.2	24.5	22.0	24.9

[2] В $L_{II, III}$-спектре фосфора за положение полос поглощения принималось положение L_{II}-полосы как наиболее интенсивной и определяющей, следовательно, энергетическое положение неразрешенных полос B, C и D.

дается в виде двух разрешенных подполос A' и A, отстоящих друг от друга на 0.9 эВ. Сложный характер этой полосы обусловлен спин-дублетным расщеплением $L_{II, III}$-уровня фосфора, которое, по данным [18], составляет как раз 0.9 эВ. Для остальных полос в $L_{II, III}$-спектре поглощения фосфора спин-дублетное расщепление не наблюдалось, по-видимому, вследствие

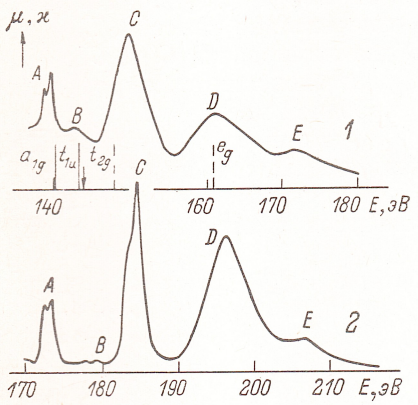


Рис. 3. $L_{II, III}$-спектры квантового выхода фосфора в $(PF_6)^-$ (*1*) и поглощения серы в SF_6 (*2*).

Вертикальной стрелкой отмечено энергетическое положение $L_{II, III}$-порога ионизации фосфора. Отрезками вертикальных линий показаны результаты расчета методом многократно рассеянных волн рентгеновских возбужденных состояний кластера $(PF_6)^-$: связанные состояния — сплошные линии, квазистационарные состояния — штриховые линии.

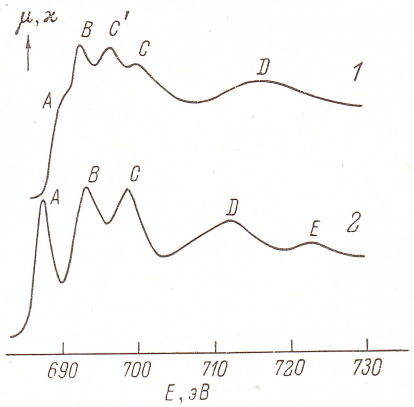


Рис. 4. K-спектры квантового выхода фтора в $(PF_6)^-$ (*1*) и поглощения фтора в SF_6 (*2*).

того, что энергетическая ширина компонентов этих полос больше, чем спин-дублетное расщепление. Следует заметить, что вместо раздельно проявляющихся в K-спектре фтора полос C' и C в $L_{II, III}$-спектре фосфора наблюдается одна мощная полоса C, а в K-спектре фосфора на месте этих полос имеется лишь достаточно интенсивный затянутый «хвост» полосы B. Наблюдаемая в $L_{II, III}$-спектре фосфора и не имеющая аналога в других спектрах полоса E (~171 эВ) не может быть отнесена к L_I ($2s$)-спектру поглощения фосфора, так как энергия связи L_I-электронов в элементарном фосфоре порядка 190 эВ [18], а в кластере $(PF_6)^-$ она будет еще больше.

Достаточно хорошая корреляция взаимных энергетических положений соответствующих полос поглощения в разных спектрах (табл. 2) указывает на возможность одновременной интерпретации тонкой структуры этих спектров посредством переходов внутренних электронов атомов фосфора и фтора на единую систему возбужденных состояний кластера $(PF_6)^-$, причем часть из которых энергетически расположена в непрерывном спектре, т. е. находится в положении квазистационарных.

Интересно также заметить, что в $L_{II,\,III}$-спектре фосфора в кластере $(PF_6)^-$ для спин-дублетных подполос поглощения A' и A отсутствует пропорциональность интенсивностей компонентов спин-дублета их статистическим весам. Действительно, вместо определяемого статистическими весами отношения интенсивностей $I_{L_{III}}/I_{L_{II}}=2$ в эксперименте получается величина порядка 0.6.

Отмеченные выше особенности полученных спектров кластера $(PF_6)^-$ — единая система возбужденных состояний кластера, наличие дискретного поглощения в континууме и нарушение соотношения интенсивностей в $L_{II,\,III}$-спин-дублете — наблюдались ранее в спектрах поглощения свободных молекул типа SF_6 [4]. На рис. 3 и 4 для сравнения приведены совместно спектры поглощения центральных атомов (серы и фосфора), а также K-спектры поглощения атомов лигандов (фтора) в свободной молекуле SF_6 [4] и в твердотельном кластере $(PF_6)^-$. Подобие спектров поглощения центральных атомов не вызывает большого удивления, так как аналогичный результат наблюдался ранее [12, 21] при сравнении рентгеновских спектров поглощения серы, кремния и алюминия в соединениях SF_6, Na_2SiF_6 и AlF_3. Наибольший интерес представляет сильное сходство K-спектров фтора. Различие этих спектров, обусловленное перераспределением электронной плотности между центральным атомом и атомами лигандов, а также влиянием кристаллического поля, состоит в коротковолновом смещении K-спектра фтора при переходе от SF_6 к $(PF_6)^-$, уменьшении интенсивности полос поглощения A и D относительно полос B, C и расщеплении в спектре $(PF_6)^-$ полосы C на два компонента C' и C.

Наблюдаемое сильное сходство всех рентгеновских спектров поглощения твердотельного кластера $(PF_6)^-$ и свободной молекулы SF_6, на наш взгляд, однозначно указывает на квазимолекулярный характер поглощения рентгеновского излучения в координационных соединениях KPF_6 и NH_4PF_6. Другими словами, это означает, что формирование рентгеновских возбужденных состояний этих твердых тел происходит главным образом внутри октаэдра из атомов фтора.

Учитывая факт подобия спектров кластера $(PF_6)^-$ спектрам молекулы SF_6, можно на основе известной интерпретации последних [4, 9, 12, 21, 22] идентифицировать полосы поглощения A, B, C и D в спектрах $(PF_6)^-$ посредством переходов внутренних электронов на следующую систему возбужденных состояний кластера: a_{1g}, t_{1u}, t_{2g} и e_g. Эта последовательность возбужденных состояний с привлечением дипольных правил отбора для поля октаэдрической симметрии позволяет довольно просто объяснить такие экспериментальные факты, как существование только одной сильной полосы поглощения B в K-спектре и ее слабость в $L_{II,\,III}$-спектре фосфора. Действительно, так как разрешены только переходы с изменением четности состояния, то для $1s$ (a_{1g})-электронов фосфора наблюдается лишь переход в t_{1u}-состояние (B), а для $2p$ (t_{1u})-электронов во все остальные состояния, кроме этого. В данной интерпретации спектров $(PF_6)^-$, так же как и в случае SF_6, пока без объяснения остается полоса E. Кроме этого, не совсем понятно происхождение полосы C', отчетливо проявляющейся лишь в K-спектре фтора. Можно, правда, предполагать, что ее появление связано с расщеплением t_{1u} (B)- или t_{2g} (C)-состояний кластера $(PF_6)^-$, которое в свою очередь обусловлено тетрагональным искажением октаэдра $(AF_6)^{n-}$ в кристалле [23]. Теоретико-групповой анализ [24] показывает, что понижение симметрии $O_h \rightarrow D_{4h}$ действительно может приводить к частичному снятию вырождения в трехкратно вырожденных состояниях: $t_{1u} \rightarrow a_{2u} + e_u$; $t_{2g} \rightarrow b_{2g} + e_g$. Сравнительный анализ рентгеновских спектров поглощения твердотельных соединений KPF_6, NH_4PF_6 и свободной молекулы SF_6 указывает на локализованный характер процесса фотопоглощения. В связи с этим можно надеяться на хорошее качество результатов расчета сечения фотопоглощения вблизи $L_{II,\,III}$-края фосфора в кластерном приближении, ограничивая размеры кластера фрагментом $(PF_6)^-$.

Волновые функции начального и конечного состояний были рассчитаны методом МРВ с X_α локальной аппроксимацией обменного потенциала. Для потенциала внутри кластера использовалось *muffin—tin* приближение [25]. Особенностью расчета припороговой структуры сечения фотопоглощения в рассматриваемом случае является необходимость учета резонансных состояний как ниже, так и выше порога ионизации поглощающей оболочки. Если возбужденные состояния системы расположены в дискретной области спектра ($\varepsilon_f < 0$, нуль в расчете совпадает с энергией $L_{II,\,III}$-порога ионизации P в $(PF_6)^-$), то волновые функции вычисляются стандартным методом МРВ X_α [26, 27]. В том случае, когда ε_f лежат в области непрерывного спектра ($\varepsilon_f > 0$), уравнения МРВ X_α модифицируются с учетом специфики поведения электрона в континууме [28].

Выполненные расчеты структуры свободных состояний ниже $L_{II,\,III}$-порога фосфора в $(PF_6)^-$ указывают на существование уровней с энергиями связи —3.45 и —0.5 эВ в a_{1g}- и t_{1u}-представлениях (на рис. 3 результаты расчета показаны сплошными вертикальными линиями). Все энергетические величины в расчете получались в приближении переходного состояния [29]. В сплошном спектре квазистационарные состояния с полуширинами ~1 эВ появляются в t_{2g}- и e_g-представлениях с максимумами плотности сил осцилляторов при энергиях 4.5 и 17.0 эВ (на рис. 3 они показаны штриховыми вертикальными линиями). Как видно из рис. 3, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет интерпретировать полосы поглощения A, B, C и D в $L_{II,\,III}$-спектре фосфора с помощью переходов $2p$ (t_{1u})-электронов в a_{1g}-, t_{1u}-, t_{2g}- и e_g-состояния соответственно. Существенно также, что в расчете получалась та же самая последовательность возбужденных состояний, которая ранее была нами получена при качественной идентификации структуры спектров $(PF_6)^-$. Все это свидетельствует о справедливости молекулярного подхода при интерпретации рентгеновских спектров поглощения таких твердых тел, как координационные соединения KPF_6 и NH_4PF_6.

В заключение авторы выражают благодарность Р. Сцаргану (Университет им. К. Маркса, г. Лейпциг, ГДР) за предоставление соединений KPF_6 и NH_4PF_6, а также Ю. Н. Лукину (ЛНПО «Буревестник») за измерение энергий связи внутренних электронов в исследованных соединениях.

Литература

[1] R. E. LaVilla, R. D. Deslattes. J. Chem. Phys., *44*, 4399, 1966.
[2] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. ДАН СССР, *169*, 1304, 1966.
[3] В. И. Нефедов. ЖСХ, *11*, 292, 1970.
[4] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. ЖСХ, *12*, 899, 1971.
[5] J. L. Dehmer. J. Chem. Phys., *56*, 4496, 1972.
[6] Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., *36*, 248, 1972.
[7] T. M. Zimkina, A. S. Vinogradov. J. de Phys., *32*, C4-3, 1971.
[8] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. Шлярбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 508, 1974.
[9] Р. В. Ведринский, А. П. Ковтун, В. В. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. В. Положенцев, В. П. Саченко. Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 434, 1974.
[10] В. Л. Крайзман. Автореф. канд. дис. РГУ, Ростов-на-Дону, 1978.
[11] D. Blechschmidt, R. Haensel, E. E. Koch, U. Nielsen, T. Sagawa. Chem. Phys. Lett., *14*, 33, 1972.
[12] В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. ЖСХ, *11*, 279, 1968.
[13] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, с. 4. 1967.
[14] М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев. Изв. АН СССР, сер. физ., *25*, 1060, 1961.
[15] J. A. Bearden. X-ray Wavelengths, Oak Ridge, Tennessee, 1964.
[16] A. Wagner, G. Wiech. Proc. Internat. Symposium «X-ray Spectra and Electronic Structure of Matter», vol. 1, p. 225. München, 1973.
[17] В. И. Нефедов. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. ИНТ, сер. «Строение молекул и химическая связь», т. 1, М., ВИНИТИ, 1973.

[18] J. A. Bearden, A. F. Burr. Atomic Energy Levels. Oak Ridge, Tennessee, 1965.
[19] Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. Наука, М., 1966.
[20] R. W. Shaw, Jr., T. X. Carroll, T. Thomas. J. Amer. Chem. Soc., *95*, 5870, 1973.
[21] В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев, Н. П. Сергушин, Л. Байер, Ю. В. Кокунов, А. А. Кузнецова. Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 448, 1974.
[22] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[23] М. Л. Афанасьев, А. Г. Лундин, С. А. Серышев. Координац. химия, *5*, 1453, 1979.
[24] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Химия, 1976.
[25] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М., 1966.
[26] K. H. Johnson. Adv. in quant. chem., *7*, 143, 1973.
[27] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *18*, 1413, 1976.
[28] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[29] J. C. Slater. Phys. Rev., *B5*, 844, 1972.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
20 марта 1980 г.