

Исследование электронной структуры примесных атомов ртути в соединениях методом конверсионной электронной спектроскопии

© В.В. Харитонов, В.Н. Герасимов

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия
Институт общей и ядерной физики,
Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 11 февраля 1998 г.)

Выполнены первые исследования структуры валентной области конверсионного спектра 1.56 keV ($M1 + E2$)-перехода в ^{201}Hg . Обнаружено существенное влияние физико-химического окружения на локальную электронную плотность примесных атомов ртути. Обсуждаются механизмы, приводящие к перестройке электронной структуры.

С развитием техники эксперимента и теоретических представлений растет круг явлений ядерной физики, привлекаемых к исследованиям свойств вещества. Как показано в [1] (см. также ссылки там), такой классический метод ядерной физики, как спектроскопия электронов внутренней конверсии, может быть успешно применен к исследованию электронного строения вещества, если достигнуто разрешение ~ 1 eV. Действительно, при конверсии ядерного мультиполя электронные оболочки непосредственно участвуют в процессе, и поэтому перестройка электронных оболочек атома при изменении его физико-химического окружения должна проявляться в спектрах конверсионных электронов. Конверсионная спектроскопия в применении к задачам исследования электронного строения вещества получила название конверсионной электронной спектроскопии (КЭС) [1]. Характерная особенность метода КЭС заключается в том, что процесс конверсии сосредоточен в малой окрестности конвертирующего ядра (для всех мультипольностей перехода, кроме $E1$) [2,3], т.е. методом КЭС выделяется локальная плотность электронных состояний вблизи ядра-изомера.

Ранее влияние природы атомов окружения на структуру конверсионных спектров валентных электронов, регистрируемых с высоким разрешением (1–2 eV), было изучено для $E3$ -перехода в ^{99m}Tc (энергия перехода около 2.2 keV) [4–6], $E3$ -перехода в ^{235m}U (энергия перехода около 0.077 keV) [7–10], а также для $M1$ -перехода в ^{119}Sn (энергия перехода около 23.9 keV) и $E2$ -перехода в ^{73}Ge (энергия перехода около 13.3 keV) [11]. Вовлечение в практику метода КЭС широкого круга элементов таблицы Менделеева является актуальной задачей.

В данной работе были проведены аналогичные исследования для 1.56 keV ($M1 + E2$)-перехода в ^{201}Hg . Элемент ртуть был выбран из следующих соображений. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в частности таллиевых и ртутных ВТСП как наиболее перспективных. Наши исследования электронной структуры примесных атомов ртути в ряде простых соединений рассматривались как предварительный этап

к привлечению метода КЭС для изучения таллиевых и ртутных ВТСП.

Конверсионный электронный спектр, обусловленный 1.56 keV ($M1 + E2$)-переходом в ^{201}Hg , наблюдаемым в схеме распада $^{201}\text{Tl} \xrightarrow{\epsilon} ^{201}\text{Hg}$ [12], для внутренних N -подоболочек был получен в [13], а полный конверсионный спектр — в [14]. В этих работах в основном исследовались ядерные характеристики перехода. Целью настоящей работы было выделить (на интенсивном Оже-фоне [14]) и зарегистрировать сигнал от электронов валентной зоны, оценить характер изменений в структуре конверсионного электронного спектра валентной зоны данного перехода для образцов, приготовленных по разным методикам (далее разных образцов), а также для образцов, облученных и не облученных внешним рентгеновским излучением.

1. Экспериментальная часть

Спектры получены на рентгеноэлектронном спектрометре HP 5950 A фирмы Hewlett-Packard [15] с вакуумом в рабочей камере прибора $\leq 2 \cdot 10^{-9}$ Торр и точностью измерения энергий связи электронов 0.2 eV. Разрешение спектрометра в режиме конверсионных измерений, оцененное по экспериментальным ширинам линий, при размерах источника 1×5 mm составляет ≈ 1.1 eV.

Для приготовления образцов использовался изотоп ^{201}Tl (фирмы "Изотоп") в виде хлорида таллия в водном растворе. Образцы были приготовлены путем электролитического осаждения ^{201}Tl из раствора на платиновые подложки. Основные положения методики получения образцов (в том числе параметры напряжения, силы тока, времени электролиза) описаны в [14].

В данной работе была развита методика приготовления образцов в различных химических состояниях. Химическое состояние образцов контролировалось методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

Были приготовлены три различных образца. Согласно специфике использованных методик приготовления образцов, ожидалось, что образец I — твердый раствор

Pt–Au–Hg–Pt (возможно присутствие водорода), полученный за счет диффузии ^{201}Pt в специально приготовленный многокомпонентный твердый раствор; образец II — оксид таллия на поверхности платиновой подложки; образец III — серноокислый таллий (металлический таллий на платиновой подложке, обработанный в растворе H_2SO_4 ($6 \cdot 10^{-4}$ mol/l)). Химические сдвиги внутренних линий рентгеноэлектронных спектров поддерживают наше предположение. В частности, для линий $\text{Pt}4f$ -электронов наблюдается сдвиг $+1.4$ eV в оксиде по отношению к твердому раствору.

Известно, что излучение может влиять на состояние и состав поверхности твердых тел. Поэтому с целью изучения влияния рентгеновского излучения на физико-химическое состояние образцов конверсионные спектры валентной зоны для образцов I и III были измерены дважды. Первый раз — до облучения (оставим для них прежние обозначения I и III), второй раз — после облучения рентгеновским излучением с энергией квантов 1486.6 eV (обозначим их как образцы Ia и IIIa).

Методика измерений и обработки конверсионных спектров описана в [4].

Шкала энергий связи прибора прокалибрована по эталонным рентгеноэлектронным линиям. За нуль отсчета при этом принимается положение уровня Ферми. Для определения энергии связи конверсионных электронов было использовано выражение

$$\varepsilon_c = \varepsilon_x + \Delta E,$$

где ε_c — энергия связи конверсионных электронов, ε_x — положение конверсионных линий по стандартной рентгеноэлектронной шкале прибора, $\Delta E = 78.2$ eV — разность энергий конверсионной и рентгеноэлектронной линий для одной и той же подболочки $\text{Hg}4p_{3/2}$ [14].

Обработка спектров (сглаживание по методу наименьших квадратов [16,17], определение положения пиков) проводилось с использованием пакета программ "SPRO" [18].

2. Результаты и обсуждение

Спектры конверсионных электронов ртути в области валентной зоны для разных образцов до облучения мягким (1486.6 eV) рентгеновским излучением и после облучения приведены на рисунке, *a–e*. Известно [19], что в области энергий связи электронов до 15 eV и в области $15–50$ eV могут образовываться внешние валентные молекулярные орбитали (ВМО) и внутренние валентные молекулярные орбитали (ВВМО) соответственно, что приводит к возникновению тонкой структуры электронных спектров. Дополнительная тонкая структура в исследуемых конверсионных спектрах также может быть связана с характеристическими потерями, Оже-переходами и др. Поскольку Оже-пики в исследуемом нами диапазоне энергий образуют плавные широкие

максимумы [14], они не затрудняют анализа структуры конверсионных спектров, состоящих из узких линий.

Спектры, приведенные на рисунке, *a, d, e*, нормированы по интенсивности относительно внутренней линии $\text{Hg}5p_{3/2}$ -электронов. Данная линия регистрировалась параллельно с областью валентной зоны, что и позволило провести такую нормировку. Нормирование спектров позволяет оценить относительные вклады различных электронных состояний в спектр валентной зоны.

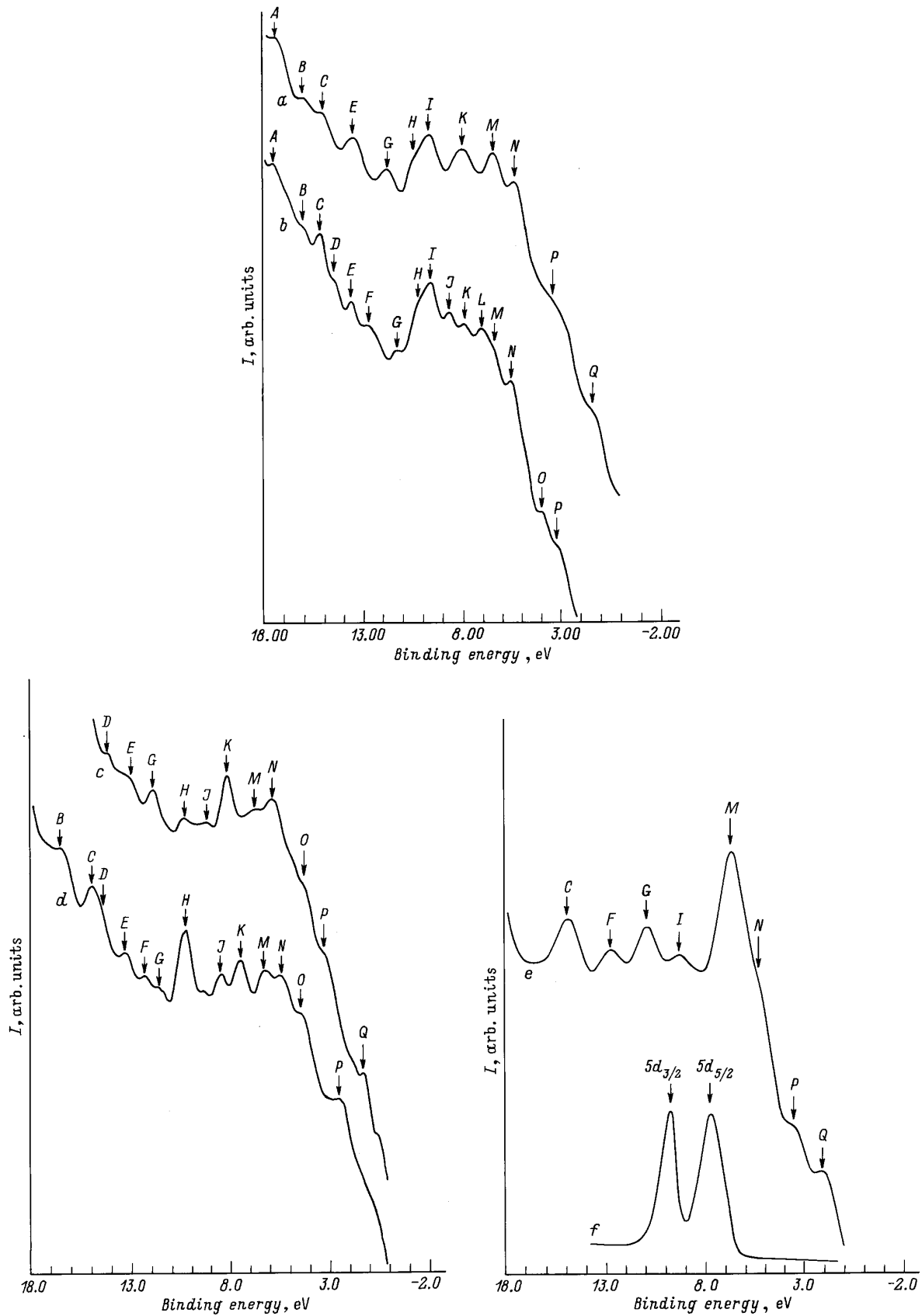
Как видно из рисунка, наблюдается существенное изменение структуры валентной зоны для разных образцов, а также для образцов до и после их облучения рентгеновским излучением.

Отметим, что, согласно [13,20], вероятности конверсии для данного перехода (при отношении смеси мультипольностей $\delta^2(E2/M1) = 2.1 \cdot 10^{-4}$ [14]) имеют один порядок для *s*- и *p*-состояний и существенно выделяют их в конверсионном спектре по интенсивности, а для отношений вероятностей конверсии на валентных подболочках выполняются следующие соотношения: $\omega(5d_{3/2})/\omega(5d_{5/2}) = 1.16$, $\omega(5d_{3/2})/\omega(6s) = 0.17$.

Свободный атом ртути имеет электронную конфигурацию $\{\text{Xe}\}4f^{14}5d^{10}6s^2$. В работах [21,22] показано, что в твердой металлической ртути образуется широкая (9.25 eV) *sp*-зона, которая отчасти включает в себя и $5d_{5/2}$ -подболочку, в результате чего происходит ее уширение. Из-за размытия *s*-электронной плотности в широкой *sp*-области амплитуда конверсионного спектра *sp*-зоны существенно уменьшится и по нашим оценкам станет одного порядка с амплитудами $\text{Hg}5d$ -электронов. Поэтому конверсионные спектры валентной зоны данных образцов в основном состоят из пиков $5d$ -электронов ртути и широкой *sp*-зоны. В отличие от конверсионного в рентгеноэлектронном спектре *s*- и *p*-состояния выражены существенно слабее (см., например, рисунок, *f* [22]).

Значения энергий связи электронов, отвечающих различным максимумам валентной зоны (см. рисунок), энергия связи $5d$ -электронов для металлической ртути [22,23], средневзвешенное значение энергии электронов *sp*-зоны [22] и энергия связи $\text{O}2p$ -электронов кислорода [24] приведены в таблице.

Анализ вида конверсионных спектров (см. рисунок) и данных таблицы свидетельствует о подобии структуры спектров, показанных на рисунке, *a, b* (образцы I и Ia соответственно), за исключением особенностей, связанных с явным расщеплением пиков *K* и *G* (*a*) на две компоненты после рентгеновского облучения образца. Аналогичное, хотя и менее выраженное изменение происходит с пиком *M*. Положение пиков *H* и *I* на обоих рисунках близко по энергии связи к $\text{Hg}5d_{3/2}$ -линии металлической ртути, а положение пика *K* — к линии $\text{Hg}5d_{5/2}$ -электронов. В целом для спектров валентной зоны ртути в твердом растворе Pt–Au–Hg–Pt наблюдается сложная структура, характеризующая смесь электронных состояний. Изменения в структуре валентной зоны после облучения, связанные с расщеплением пиков



Конверсионные электронные спектры (1.56 keV, $M1 + E2$ -переход в ^{201}Hg) в области валентных электронов для образцов: I (до облучения рентгеновским излучением) (a), Ia (после облучения образца I) (b), III (до облучения) (c), IIIa (после облучения образца III) (d), II (e). Для сравнения приведен рентгеноэлектронный спектр металлической ртути [22] (f). Спектры a, d, e нормированы по интенсивности относительно внутренней линии $\text{Hg}5p_{3/2}$ -электронов. Обозначения максимумов соответствуют обозначениям в таблице.

Энергетические положения максимумов электронного спектра области валентной зоны (в eV) (см. рисунок) и данные [22–24]. Обозначения максимумов в таблице соответствуют обозначениям на рисунке

Образец	Обозначения максимумов																
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
I	17.3	16.1	15.1		13.4		11.8	10.3	9.7		8.1		6.5	5.4		3.3	1.3
Ia*	17.5	16.0	15.2	14.4	13.6	12.7	11.4	10.2	9.7	8.7	7.9	7.1	6.5	5.5	4.0	3.1	
III				14.2	13.0		12.0	10.4		9.3	8.2		6.8	5.9	4.3	3.2	1.3
IIIa**		16.5	15.0	14.5	13.3	12.3	11.7	10.3		8.5	7.5		6.3	5.4	4.4	2.5	
II			15.0			12.8	11.0		9.3				6.8	5.2		3.5	2.1
Оболочка																	
Hg5d, 6s***									9.8		7.8					3.7	
Hg5d****									9.6		7.8						
O2p*****												7					

* После рентгеновского облучения образца I.

** После рентгеновского облучения образца III.

*** Данные работы [22], причем значению 3.7 отвечает средневзвешенное для всей *sp*-зоны.

**** Данные работы [23].

***** Данные работы [24].

на компоненты, возможно, отражают переход образца от аморфного состояния к более упорядоченному. Этот вопрос на примере экспериментальных спектров кремния, германия и др. обсуждается, в частности, в [25]. В работе [22] экспериментально и теоретически рассмотрено расщепление линии Hg5d_{5/2}-электронов ртути кристаллическим полем твердого тела.

Спектр рисунка, *c* отражает спектр ртути, образовавшейся в результате электронного захвата на месте атома таллия в образце III. После рентгеновского облучения образца III в конверсионном спектре валентной зоны происходят сильные изменения (см. рисунок, *d*, образец IIIa), и структура этого спектра отчасти напоминает структуру спектра ртути в твердом растворе Pt–Au–Hg–Pt. Можно предположить, что происходит восстановленная реакция в образце III под действием излучения и конверсионный спектр рисунка, *d* отражает спектр ртути, находящейся в окружении металлического таллия на поверхности Pt-подложки (образец IIIa). Пик *H* (см. рисунок, *d*) по положению близок к положению линии Hg5d_{3/2}-электронов, а пик *K* близок по энергии связи к Hg5d_{5/2}-линии. Как и в случае образца I, после рентгеновского облучения образца III наблюдается расщепление пиков *G* и *K* на компоненты. Следует также обратить внимание на особенность спектра, приведенного на рисунке, *c* (образец III), связанную с отсутствием существенной электронной плотности в области Hg5d_{3/2}-электронов (пик *H*) при наличии электронной плотности в области Hg5d_{5/2}-электронов (пик *K*). Данная особенность может быть обусловлена образованием в образце III молекулярной орбитали с участием Hg5d_{3/2}-электронов ртути и существенной их делокализацией. Это и приводит к уменьшению интенсивности этой линии в конверсионном спектре. Таким образом,

вместо системы атомных орбиталей в спектре образца III присутствует система образовавшихся молекулярных орбиталей.

Спектр рисунка, *e* отражает структуру валентной зоны ртути, образовавшейся на месте атома таллия в его оксиде (образец II). Как видно из таблицы разность энергий связи электронов пиков *G* и *I* этого спектра по значению близка к спин-орбитальному расщеплению Hg5d-линий ртути. Следует отметить, что, например, для соединения Tl₂O расстояние между атомами кислорода и металла имеет величину 2.15 Å [26]. Известно, что при таких расстояниях в валентной зоне могут эффективно образовываться молекулярные орбитали. Очень интенсивный пик *M*, показанный на этом рисунке, по энергии связи близок к положению линии кислорода O2p (см. таблицу). Поскольку процесс конверсии происходит в окрестности ядра ртути, наблюдение в конверсионном спектре такой молекулярной орбитали, содержащей O2p-атомную орбиталь, свидетельствует о присутствии электронной O2p-плотности кислорода в окрестности ядра ²⁰¹Hg. В ряде работ [5,7,8,10,27] аналогичные явления наблюдались для соединений урана и технеция.

Особенности структуры спектров, выявленные в результате проведенного анализа, согласуются с предположениями о химическом состоянии изученных образцов.

В целом спектры демонстрируют зависимость распределения локальной электронной плотности вблизи ядра-изомера от физико-химического состояния образцов. Настоящая работа позволяет составить общее представление о величине и характере изменений локальной электронной плотности (наблюдаемой в конверсионных спектрах) при изменении химического окружения атомов-зондов. Наблюдаемые изменения объясняются перестройкой электронной структуры и различиями в степени локализации внешних электронов ртути и

атомов окружения. Для лучшего понимания природы изменений, происходящих в спектрах валентной зоны, необходимо проведение адекватных теоретических расчетов, учитывающих конкретное химическое окружение атомов рутит, аналогичных выполненным для соединений технеция и урана [6,28–33].

Авторы выражают благодарность Ю.А.Тетерину за ценные замечания при обсуждении результатов эксперимента и С.К.Лисину за полезные дискуссии, способствовавшие отработке методики эксперимента.

Список литературы

- [1] В.Н. Герасимов, В.М. Кулаков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 9, 1705 (1990).
- [2] I.M. Band, L.A. Sliv, M.V. Trzhaskovskaya. Nucl. Phys. A **156**, 1, 170 (1970).
- [3] Д.П. Гречухин, А.А. Солдатов. Вопр. атомн. науки и техники. Ядерные константы. 2(56), 36 (1984).
- [4] В.Н. Герасимов, В.М. Кулаков. Влияние химического окружения на процесс конверсии. Конверсионная электронная спектроскопия соединений технеция. Обзор. ЦНИИАтоминформ, М. (1988). 71 с.
- [5] В.Н. Герасимов, А.Г. Зеленков, В.М. Кулаков, В.А. Пчелин, М.В. Соколовская, А.А. Солдатов, Л.В. Чистяков. ЖЭТФ **82**, 2, 362 (1982).
- [6] В.Н. Герасимов, А.Г. Зеленков, В.М. Кулаков, А.А. Солдатов. ЖЭТФ **89**, 2(8), 540 (1985).
- [7] В.И. Жудов, А.Г. Зеленков, В.М. Кулаков, Б.В. Одинов, Ю.А. Тетерин. Сб. тез. докл. XXX Всесоюзн. совещ. по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра (Ленинград, 1980). Наука, Л. (1980). С. 614.
- [8] Д.П. Гречухин, В.И. Жудов, А.Г. Зеленков, В.М. Кулаков, Б.В. Одинов, А.А. Солдатов, Ю.А. Тетерин. Письма в ЖЭТФ **31**, 11, 627 (1980).
- [9] В.И. Жудов, В.М. Кулаков, А.Д. Панов. Вопр. атомн. науки и техники. Общая и ядерная физика, 3(36), 48 (1986).
- [10] А.Д. Панов, В.М. Кулаков. Исследование электронной структуры соединений урана методом конверсионной спектроскопии. Обзор. ЦНИИАтоминформ, М. (1988). 45 с.
- [11] J.W. Petersen, G. Weyer, E. Holzschuh, W. Kundig and ISOLDE Collaboration. Phys. Lett. A **146**, 4, 226 (1990).
- [12] Table of isotopes / Ed. C.M. Lederer, V.S. Shirley. 7th Edn. John Wiley and Sons, N.Y.–Toronto (1978). P. 1291–1292.
- [13] O. Dragoun, V. Brabes, M. Ryšavý, A. Špalek, K. Freitag. Z. Phys. A **326**, 3, 279 (1987).
- [14] В.Н. Герасимов, Д.В. Гребенников, В.М. Кулаков, С.К. Лисин, В.В. Харитонов. ЯФ **60**, 11, 1948 (1997).
- [15] M.A. Kelly, C.E. Tyler. Hewlett-Packard J. **24**, 11, 2 (1973).
- [16] A. Savitzky, M.J.E. Golay. Anal. Chem. **36**, 8, 1627 (1964).
- [17] J. Steinier, Y. Termonia, J. Deltour. Anal. Chem. **44**, 11, 1906 (1972).
- [18] А.Д. Панов. Препринт ИАЭ-6019/15. М. (1997). 31 с.
- [19] Ю.А. Тетерин, С.Г. Гагарин. Успехи химии **65**, 10, 895 (1996).
- [20] И.М. Банд, М.Б. Тржасковская. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 11, 2121 (1991).
- [21] S.C. Keeton, T.L. Loucks. Phys. Rev. **152**, 2, 548 (1966).
- [22] S. Svensson, N. Martensson, E. Basilier, P.A. Malmqvist, U. Gelius, K. Siegbahn. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **9**, 1, 51 (1976).
- [23] J.C. Fuggle, N. Martensson. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **21**, 3, 275 (1980).
- [24] A.S. Koster, H. Mendel. J. Phys. Chem. Sol. **31**, 11, 2511 (1970).
- [25] В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Наук. думка, Киев (1976). С. 222–225.
- [26] К.С. Краснов. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Химия, Л. (1979). С. 96.
- [27] Д.В. Гребенников, В.И. Жудов, В.М. Кулаков, Б.В. Одинов, А.Д. Панов. Вопр. атомн. науки и техники. Ядерно-физические исследования, 5(13), 68 (1990).
- [28] C. Schober, N.E. Christensen, P. Ziesche. Solid State Commun. **77**, 3, 173 (1991).
- [29] В.Н. Герасимов, А.Г. Зеленков, В.М. Кулаков, В.А. Пчелин, М.В. Соколовская, А.А. Солдатов, Л.В. Чистяков. ЖЭТФ **86**, 4, 1169 (1984).
- [30] E. Hartmann, R. Der, M. Nagel. Z. Phys. A **290**, 4, 349 (1979).
- [31] E. Hartmann, G. Seifert. Phys. Stat. Sol. (b) **100**, 2, 589 (1980).
- [32] T. Ziegler, A. Rauk, E.J. Baerends. Chem. Phys. **16**, 2, 209 (1976).
- [33] В.Н. Герасимов, В.Ю. Добрецов, В.М. Кулаков, А.А. Солдатов. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 7, 181 (1992).