

УДК 539.184.2:535.333:546.65

©1995

## РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУБВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК В ОКСИДАХ САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ

В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев

Научно-исследовательский институт физики  
при Ростовском государственном университете  
Поступило в Редакцию 8 апреля 1994 г.

Из анализа тонкой структуры рентгеновских эмиссионных  $L\alpha$ -спектров Sm и Yb в оксидах установлено образование молекулярных орбиталей в результате взаимодействия заполненных субвалентных оболочек  $O2s$  и  $L5p$  соответствующих атомов.

В ряде работ [1-5] по исследованию электронного строения оксидов лантаноидов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) было обнаружено, что в области энергий связи  $L5p$ - и  $O2s$ -уровней происходит усложнение структуры РФС-спектра. Особенно сильное усложнение спектра наблюдалось для кислородсодержащих соединений лантаноидов середины ряда, для которых энергии субвалентных  $L5p$ - и  $O2s$ -электронов наиболее близки. На основании этих результатов и проведенных квантово-химических расчетов [1,6,7] было сделано предположение о возможности образования внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) из атомных орбиталей (АО) субвалентных атомных оболочек и об их заметном вкладе в химическую связь. Однако, поскольку данные РФС не дают информации о степени гибридизации АО исследуемых соединений, а результаты расчетов молекулярных орбиталей (МО) с помощью *Xrpha*-метода сильно зависят от используемых приближений, существование ВМО не является полностью доказанным.

Вопрос об образовании ВМО в соединениях лантаноидов можно однозначно решить с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии [8]. Действительно, согласно квантово-механическим расчетам, взаимодействие субвалентной АО  $\varphi_1$  с энергией  $E_1$  рассматриваемого атома с аналогичной АО ( $\varphi_2$ ,  $E_2$ ) соседнего атома приводит к образованию, по крайней мере двух МО  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  с энергиями близкими соответственно к  $E_1$  и  $E_2$ . Поскольку обе МО содержат бóльшие или меньшие вклады АО  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , существует конечная вероятность электронных переходов (разрешенных дипольными правилами

отбора) из состояний  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  на вакансии в глубоких оболочках каждого из атомов. Таким образом, при наличии заметного взаимодействия  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  в соответствующих рентгеновских спектрах каждого из атомов будут присутствовать две компоненты, соответствующие энергиям связи  $E_1$  и  $E_2$  (вместо одной при отсутствии взаимодействия).

В настоящей работе исследованы  $L\gamma_4$ -спектры атомов самария и иттербия в  $Ln_2O_3$ , которые соответствуют электронным переходам из 5р-оболочки на вакансию в 2s-уровне. В случае, если существует  $\varphi(Ln5p) - \varphi(O2s)$  взаимодействие, в исследуемом рентгеновском спектре должны проявиться компоненты, соответствующие  $E(Ln5p)$ - и  $E(O2s)$ - энергиям, и, следовательно, рентгеноспектральные данные можно использовать в качестве критерия реализации указанных взаимодействий.

В связи с малой вероятностью электронных переходов с валентных и субвалентных уровней на уровни глубоких атомных оболочек, интенсивности соответствующих линий весьма слабы, особенно для атомов РЗЭ. Вследствие этого и недостаточной светосилы рентгеновских спектрографов, исследования тонкой структуры (ТС) указанных спектров соединений РЗЭ до настоящего времени не проводились. Исследуемые нами рентгеновские эмиссионные линии были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2М [9] с изогнутым кварцевым кристаллоанализатором (1340). Для обеспечения высокой светосилы использовались кварцевые пластины с увеличенной длиной рабочей поверхности до 60 мм, изгиб которых производился по кривой, близкой к логарифмической спирали. Это позволило увеличить светосилу спектрографа по сравнению с приборами со стандартными кристаллоанализаторами в 3–5 раз при разрешении не хуже 10000. Однако и в этом случае время экспозиций составляло 30–40 часов. В качестве источника рентгеновского излучения использовались рентгеновские трубки БХВ-7Cu (при съемке спектров соединений самария) и БХВ-7Pd (для съемки соединений иттербия) при напряжении 40 кВ и токе 60 мА. Регистрация спектров производилась на фотопленку РТ-3. В качестве линий-стандартов, по которым определялась дисперсия прибора и энергетическое положение исследуемых линий РЗЭ, были взяты:  $AsK\alpha_1$  и  $AsK\alpha_2$  — для иттербия,  $NiK\alpha_{1,2}$  и  $CoK\beta_1$  — для самария. Энергетическое положение указанных стандартов определено с высокой точностью, и они получают за короткие времена экспозиции ( $\sim 1$  min).

На рис. 1 и 2 приведены рентгеновские эмиссионные  $LnL\gamma_4$ -спектры оксидов иттербия и самария. Буквами А–Е обозначено положение компонент ТС  $LnL\gamma_4$ -спектров. На этих рисунках также показаны РФС-спектры этих соединений [5], сопоставление с которыми позволило дать интерпретацию особенностей ТС полученных  $LnL\gamma_4$ -спектров. Поскольку ширины  $L_1$ -уровней довольно значительны (4.9 и 5.6 eV для самария и иттербия соответственно [10]) ТС  $LnL\gamma_4$ -спектров проявляется недостаточно четко. В связи с этим проведено исправление  $LnL\gamma_4$ -спектров на ширину  $L_1$ -уровня методом Байеса [11]. Результаты такого исправления приведены на рис. 1 и 2 штриховыми линиями. Как видно из рисунков, разрешение ТС спектров после исправления сравнимо с разрешением РФС-спектров. Достоверность существова-

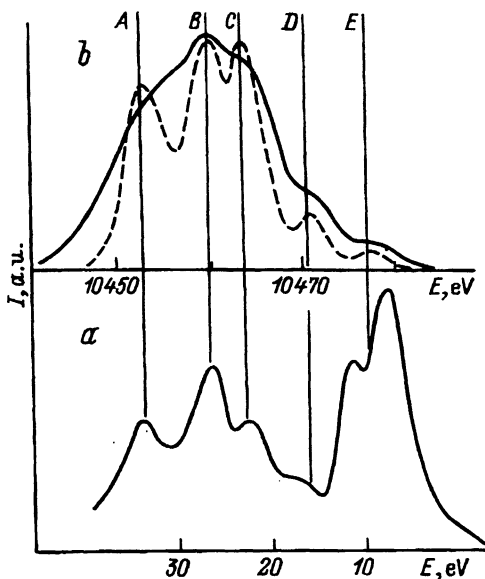


Рис. 1. РФС (а) и  $YbL\gamma_4$ -спектр (б)  $Yb_2O_3$ .

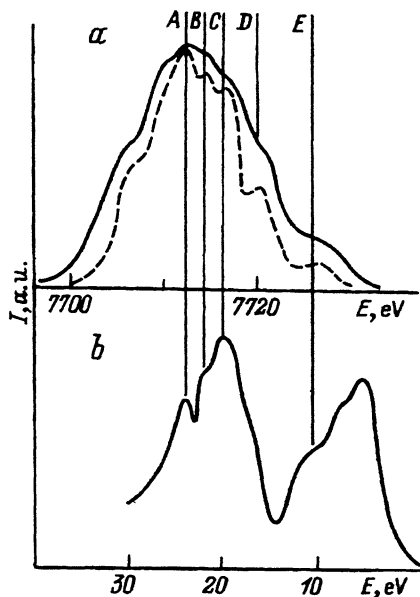


Рис. 2. РФС (а) и  $SmL\gamma_4$ -спектр (б)  $Sm_2O_3$ .

ния слабовыраженных деталей спектров подтверждена данными, полученными при повторных съемках.

В таблице приведены энергии  $E_i$  отдельных компонент ТС  $LnL\gamma_4$ -спектров, энергии связи образующихся МО, найденные из разности  $E_{L_1} - E_i$ , где  $E_{L_1}$  — энергия связи  $L_1$ -уровня, а также  $E_b$ , определенные с помощью метода РФС. В последней колонке таблицы приведены АО, вносящие основной вклад в соответствующие МО [5].

Из сопоставления  $LnL\gamma_4$ -спектров оксидов иттербия и самария с РФС [5] следует, что основные компоненты А и В и энергии связи составляющих их МО находятся в хорошем соответствии с энергиями

Энергии компонентов  $LnL\gamma_4$ -спектров ( $E_i$ )  
и энергии связи соответствующих АО (в eV)

Компо- ненты	$Yb_2O_3$			$Sm_2O_3$			АО
	$E_i$	$E_L^* - E_i$	$E_b$ [5]	$E_i$	$E_L^{**} - E_i$	$E_b$ [5]	
A	10453.0	33.4	33.6	7712.6	24.2	24.4	$Ln5p_{1/2}$
B	10460.0	26.4	26.7	7716.6	20.2	20.4	$Ln5p_{3/2}$
C	10463.8	22.6	21.5–23.8	7714.6	22.2	—	$O2s$
D	10470.6	15.8	—	7720.0	16.8	—	—
E	10477.0	9.4	7.6–10.1	7726.0	10.8	5.7–11	$O2p$
Погреш- ность	0.5	—	0.1	0.5	—	0.1	—

П р и м е ч а н и е.  $E_{L_1}^* = 10486.4 \pm 0.4$  — энергия  $L_1$ -уровня иттербия,  
 $E_{L_1}^{**} = 7736.8 \pm 0.5$  — энергия  $L_1$ -уровня самария [12].

связи  $5p_{1/2}$  и  $5p_{3/2}$  АО самария и иттербия в этих соединениях. Компонент  $C$ , который особенно хорошо разрешен для  $Yb_2O_3$  (рис. 1), имеет энергию связи соответствующей МО 22.2–22.6 eV. В  $SmL\gamma_4$ -спектре  $Sm_2O_3$  (рис. 2) компонент  $C$  находится между компонентами, отвечающими проявлению  $5p$ -АО и виден в виде наплыва на компоненте  $B$ . В этом же интервале, по данным РФС, лежат значения  $E_b$ , характерные для  $O2s$  АО в оксидах РЗЭ. Такое проявление  $O2s$ -АО в  $LnL\gamma_4$ -спектрах возможно, как указывалось выше, лишь при образовании МО из  $O2s$ -орбиталей кислорода и  $Ln5p$ -АО. Таким образом, этот результат указывает на образование ВМО из субвалентных  $O2s$ - и  $Ln5p$ -орбиталей.

Коротковолновая структура  $LnL\gamma_4$ -спектров (компонент  $E$ ) связана нами со слабым перекрыванием  $Ln5p$ -АО с  $2p$ -валентной оболочкой кислорода, причем энергетическое расстояние  $C-E$  хорошо соответствует разности энергий  $2s$ - и  $2p$ -АО в оксидах лантаноидов [5].

### Список литературы

- [1] Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. Внутренние валентные молекулярные орбитали и влияние их электронов на характер химической связи соединений: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1985. 85 с.
- [2] Рыжков М.В., Губанов В.А., Тетерин Ю.А., Баев А.С. // ЖНХ 1985. Т. 30. № 10. С. 2475–2482.
- [3] Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
- [4] Баев А.С., Тетерин Ю.А., Кулаков В.М., Невзоров Н.Б., Пиркес С.Б., Красовская Т.А. Физические и математические методы в координационной химии. Кишинев: Штиница, 1980. С. 75.
- [5] Тетерин Ю.А., Баев А.С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений лантаноидов: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1987. 128 с.
- [6] Тетерин Ю.А., Баев А.С., Кулаков В.М., Губский А.Л., Ковтун А.П., Пиркес С.Б., Макушова Г.Н., Красовская Т.А. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 416–419.
- [7] Тетерин Ю.А., Баев А.С., Кулаков В.М., Зеленкова А.Г. // ВАНТ, Общая и ядерная физика. 1982. Т. 20. № 2. С. 68.
- [8] Нефедов В.И. // Строение молекул и химическая связь. (Итоги науки и техники). 1975. № 3. С. 5–175.
- [9] Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. 386 с.
- [10] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
- [11] Richardson W.H. // J. Opt. Soc. Am. 1972. V. 62. P. 55–59.
- [12] Bearden J.A. // Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. № 1. P. 78–142.