

УДК 537.531:535.3

П. МЮЛЛЕР, И. ФИНСТЕР и А. МАЙЗЕЛЬ

РЕНТГЕНОВСКИЕ *L*-СПЕКТРЫ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПЛАТИНЫ

1. Влияние химической связи на спектры

Изучение электронной структуры очень малых частиц или кластеров, которые, вероятно, уже не обладают свойствами твердых тел, а представляют собой промежуточное состояние между свободными атомами и твердыми телами, вызывает не только теоретический, но и практический интерес. Кластеры имеются, например, в катализаторах, которые содержат мелкодиспергированные металлы на носителях. Мы изучали рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры ряда соединений Pt, причем особый интерес представляет кластерное соединение Pt_6Cl_{12} . Ниже сообщается о результатах исследования этих соединений.

Рентгеноэлектронные измерения

Измерения проводились на приборе ESCA-3 фирмы «Vacuum Generators» (Англия) с возбуждением $Al K\alpha$ и калибровкой по $1s$ -линии углерода (285,0 эв). Результаты приведены в табл. 1. Энергия связи $4f$ -электронов

Таблица 1

Энергии связи ($E_{св}$) и ширины (ΔE) Pt $4f$ - и Cl $2p$ -уровней
(погрешность $\pm 0,2$ эв)

Объект	$E_{св}$		ΔE		$E_{св}$	
	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$
Pt	71,3	74,7	2,0	1,9	—	—
PtCl ₂	73,4	76,5	2,2	2,1	200,3	201,5
K ₂ PtCl ₄	73,5	77,3	2,4	2,2	199,1	200,8
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	75,3	78,3	2,1	2,2	199,0	200,7
PtO/PtO ₂	73,1	76,2	2,3	2,3	—	—
	75,2	78,4	2,4	2,3	—	—

Pt в соответствии с другими измерениями возрастает примерно на 1 эв по мере повышения степени формальной валентности платины в соединении [1, 2]. Сдвиг для двухвалентной Pt ~ 2 эв, для четырехвалентной ~ 4 эв. Спектры PtO₂ показали, что наш образец состоит преимущественно из PtO.

Внутренние рентгеновские линии

Линии внутренних переходов снимались на двухкристальном спектрометре [3] (флуоресцентное возбуждение, кварц (10 $\bar{1}1$), сцинтилляционный счетчик). Съемка проводилась таким образом, что в каждой точке спектра

поочередно снимались металл и соединение. С помощью компьютера были определены сдвиг максимума линии, ширина и индекс асимметрии. Параметры из четырех, пяти или шести измерений были усреднены.

В табл. 2 представлены сдвиги $L\beta_1$ -, $L\beta_3$ - и $L\beta_4$ -линий. Присутствие $L\beta_3$ -линии можно обнаружить только по асимметричной части $L\beta_2$ -линии. С помощью компьютера мы выделили $L\beta_3$ -линию, но результаты нам ка-

Таблица 2
Смещения относительно металла (мэв), ширины (эв)
и индексы асимметрии $L\beta$ -линий

Объект	$L\beta_1$ ($L_{II} - M_{IV}$)	$L\beta_2$ ($L_{III} - N_{IV}$)	$L\beta_4$ ($L_I - M_{II}$)
Pt	$b=7,6$ $\alpha=1,02$	$b \approx 11$	$b=18,8$ $\alpha=1,16$
PtCl ₂	+6	+22	+170
PtO/PtO ₂	-4	-19	-206
K ₂ PtCl ₄	-37	-25	-236
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	+30	+36	+162
Погрешность	±18	±23	±96

жутся слишком ненадежными. В табл. 2 для металлической Pt даны абсолютные значения ширины и индексов асимметрии линии. Их изменения для различных соединений были малыми, что и следовало ожидать, поскольку металл и все соединения являются диамагнетиками.

Смещения этих линий у Pt нами измерялись впервые. Они очень малы ($\leq 1\%$ ширины) и поэтому ошибки измерений достаточно большие.

Известно, что $K\alpha$ -линии смещаются в коротковолновую сторону при удалении s - или p -электронов и в длинноволновую сторону при удалении d -электронов [4]. Это значит, что по направлению смещения можно судить о симметрии удаленных валентных электронов (в K -спектрах в принципе также можно определить число удаленных электронов). Существование такого же эффекта в L -спектрах было бы обоснованием для измерения этих линий.

Наши исследования L -эмиссионных спектров молибдена [5] в соответствии с расчетами Банд и Тржасковской [6] показали, что общая картина сдвигов линий противоположна картине сдвигов в K -спектрах: удаление s -электронов вызывает длинноволновое смещение, а удаление p -электронов коротковолновое (роль p -электронов еще не так ясна). Нам пока не известны измерения линий $5d$ -электронов. Для $L\alpha_1$ -линий урана Вдовенко, Макаров и др. [7] нашли направления смещения такие же, как и в K -спектрах.

Наши результаты показывают, что линии двухвалентной Pt смещаются в длинноволновую сторону (за исключением PtCl₂, см. [8]), а линии четырехвалентной Pt — в коротковолновую сторону по отношению к металлу. С другой стороны, было установлено для переходных элементов первых рядов, что при переходе от металла к состояниям с меньшей валентностью (например, 1^+ , 2^+) удаляются преимущественно s -электроны, а при дальнейшем переходе к состояниям с большей валентностью удаляются главным образом d -электроны (см. [4]). Поэтому мы рассматриваем наши результаты как подтверждение того, что для $4d$ - и $5d$ -элементов действительны те же самые закономерности смещений.

L_{III}-Край поглощения

Спектры снимались на спектрометре с фокусировкой по Кошуа (кварц 1340), с вольфрамовой трубкой и с электронной регистрацией по точкам [9]. В каждой точке спектра поочередно снимались три образца: без поглотителя, металл и соединение (это гарантирует большую точность в измерении смещений). Оценка спектров проводилась с помощью компью- μx тера.

L_{III}-Спектры поглощения Pt и ее соединений уже были опубликованы [8, 10—13], но результаты (в особенности смещения края) очень различаются. Слишком невероятные результаты получили Деодар и Нигам [10] (смещения в длинноволновую сторону до 17,9 эв), другие авторы наблюдали в большинстве случаев смещения в коротковолновую сторону от 0,3 до 6 эв. Мы нашли малые сдвиги в коротковолновом направлении (табл. 3), причем смещение у четырехвалентной Pt оказалось вдвое большим по сравнению с двухвалентной Pt. Исключение составляет PtCl₂. Подобные же малые смещения получила Коле [11] для золота, в то время как при $Z > 79$ и < 78 смещения, очевидно, станут большими.

Края с тонкой структурой приведены на рис. 1. Особенно выражены изменения первого максимума (белая линия). Эти изменения можно хорошо

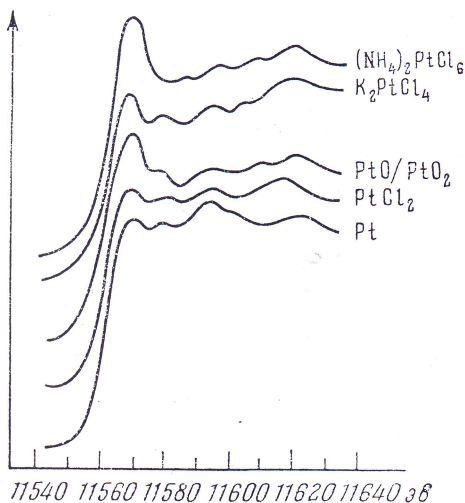


Рис. 1

Таблица 3

Смещение L_{III}-края поглощения (точка перегиба)
и смещение, ширина и относительная интенсивность белой
линии

Объект	Смещение края, эв	Белая линия		I, %
		смещение, эв	ширина, эв	
Pt	—	(расст. от края 5,8)	5,0	8
PtCl ₂	-0,32±0,03	+0,3	5,4	11
PtO/PtO ₂	+0,20±0,05	0	7,4	30
K ₂ PtCl ₄	+0,28±0,1	+0,3	5,6	18
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	+0,53±0,05	+0,2	7,0	37

объяснить (по крайней мере качественно) с помощью плотности свободных 5d-состояний вблизи уровня Ферми (вероятность для переходов $2p \rightarrow ns$ гораздо меньше). Падалиа и Гупта [14] показали, что ширина и относительная интенсивность этой линии уменьшаются в ряде 5d-элементов от Hf до Pt. В соединениях с ростом валентности надо ожидать возрастания интенсивности и ширины белой линии. Конечно, при интерпретации спектров соединений вместо модели жесткой полосы (как в [14]) надо рассматривать структуру молекулярных орбиталей (см., например, [8, 15]). При этом оказывается, что в соединениях, в которых атомы лигандов расположены в углах квадрата (D_{4h} -симметрию имеют в основном соединения двух-

валентной Pt), первые незанятые орбитали имеют примесь d -состояний в меньшей мере, чем соединения с октаэдрическим окружением (O_h -симметрии имеют в основном соединения четырехвалентной Pt).

Энергетические положения максимумов и минимумов тонкой структуры мы определили на расстоянии до 60 эв от точки перегиба края (величины для металла: $A=5,8$, $\alpha=11,4$, $B=16,7$, $\beta=23,1$, $C=30,4$, $\gamma=37,6$, $D=41,5$, $\delta=47,9$, $E=56,7$ эв). Совпадение с литературными данными (в распоряжении имеются данные только в случае металла [16]) удовлетворительное. Межатомные расстояния, определенные из этих положений по методу Леви [17], оказались не очень реальными.

$L\beta_5$ -Полоса

Эмиссионная полоса L_{III} -уровня снималась на том же самом спектрометре, что и края поглощения (вторичное возбуждение, кварц (1340), фокусировка по Иоганну, пропорциональный счетчик, измерения на каждой точке — 10 мин). Каждая полоса выглядит примерно как нормальная рентгеновская линия без тонкой структуры (ширина L_{III} -уровня 3,6 эв [16] или более широкая [18]). Параметры, определенные из этих данных, помещены в табл. 4. Сопоставление сдвига со смещением точки перегиба края поглощения дает приблизительное представление о ширине запрещенной зоны (табл. 4).

Таблица 4

Параметры $L\beta_5$ -полосы: смещение максимума (ΔE_1), ширина на половине высоты (δE_1), индекс асимметрии α , смещение точки перегиба коротковолнового края (ΔE_2), ширина запрещенной зоны (δE_2)

Объект	ΔE_1 , эв	δE_1 , эв	α	ΔE_2 , эв	δE_2 , эв
Pt	—	8,2	1,08	—	—
PtCl ₂	-0,8	7,4	1,11	-1,15	0,8
PtO/PtO ₂	-0,9	7,5	1,16	-1,2	1,4
K ₂ PtCl ₄	-0,8	7,3	1,06	-1,3	1,5
(NH ₄) ₂ PtCl ₂	-1,1	7,4	1,06	-1,5	2,0
Погрешность	±0,2	±0,1		±0,2	±0,5

2. Электронная структура кластерного соединения (PtCl₂)₆

Последние исследования [19] доказали кластерную структуру Pt₆Cl₁₂ (см. рис. 2), в которой каждый атом Pt окружен четырьмя соседями Pt на расстоянии 3,32–3,40 Å (в металле $d=2,78$ Å). Пятый атом Pt находится на расстоянии 4,75 Å. Ближайший атом Pt другого октаэдра находится на расстоянии 3,71 Å. Каждый атом Pt имеет в качестве четырех ближайших соседей атомы Cl, расположенные в одной плоскости в углах квадрата, причем атомы Cl находятся вне октаэдра, состоящего из атомов Pt. Такая структура наводит на мысль о существовании металл — металл-взаимодействий, но они не были доказаны, так как оба обычных метода (рентгеноструктурный анализ и магнитные измерения) не дали возможности сделать достоверные выводы.

Мы могли из спектров PtCl_2 определить следующее.

1) Тонкая структура L_{III} -края поглощения очень похожа на ту же структуру в металле. Поэтому и параметры белой линии PtCl_2 близки к тем же параметрам в металле. Сдвиг края поглощения происходит не в коротковолновую сторону, как и в других соединениях, а в длинноволновую сторону (см. рис. 1 и табл. 3 в [19]).

2) Параметры $L\beta_5$ -полосы PtCl_2 также лежат ближе к соответствующим параметрам металла, нежели для всех других соединений (см. табл. 4 в [19]).

3) L -Эмиссионные линии PtCl_2 сдвигаются в коротковолновую сторону, для других же соединений двухвалентной Pt — в длинноволновую сторону (см. табл. 2 в [19]). В противоположность этому в ЭСХА-спектрах сдвиги в кластерных соединениях и в простых соединениях совпадают, как это также было найдено другими авторами (например, для Rh[20] и Re[21]). Но $E_{св}$ $2p$ -электронов Cl в PtCl_2 больше, чем в других хлорсодержащих соединениях. Это означает, что здесь Cl более положителен (или менее отрицателен), чем в обоих других комплексах.

Если принять конфигурацию свободного атома Pt за $5d^9 6s^1$ и при сохранении обычной атомарной классификации принять, что в металле существует также и небольшая часть электронов s -симметрии, то в связи со сказанным выше (см. [19]) можно предположить, что в соединениях Pt(II) в связи в основном участвуют электроны s -симметрии. Этому соответствует (кроме сдвигов L -эмиссионных линий) также и то, что ширина и интенсивность белой линии в спектрах поглощения меняются очень слабо. При переходе к Pt(IV)-соединениям Pt отдают в связь главным образом d -электроны.

Положительный сдвиг L -линии для PtCl_2 может означать дополнительную отдачу d -электронов или прием s -электронов. Возможно также одновременное осуществление обоих процессов. Предположим первый вариант: Pt в PtCl_2 отдает по сравнению с другими соединениями двухвалентной Pt дополнительно d -электроны (очевидно, для образования связи металл — металл), поскольку связи Pt—Cl почти не изменяются, судя по идентичным расстояниям Pt—Cl во всех исследованных нами соединениях. Но это означало бы, что хотя внутренние рентгеновские переходы чувствуют эти электроны как отданные, это не относится, однако, к $4f$ -уровню, поскольку его $E_{св}$ не изменяется. Но это невероятно.

Вероятнее всего, дополнительная отдача d -электронов компенсируется приемом s -электронов от Cl, чем можно объяснить без противоречия и рентгеновские, и ЭСХА-сдвиги линии Pt. Об этом говорит также высокая $E_{св}$ $2p$ -уровня Cl в PtCl_2 . Различие по сравнению с анионом $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ частично объясняется отсутствием двукратного заряда аниона, однако сравнение со значениями для соответствующих линий соединений Pd показывает особую ситуацию у PtCl_2 (табл. 5).

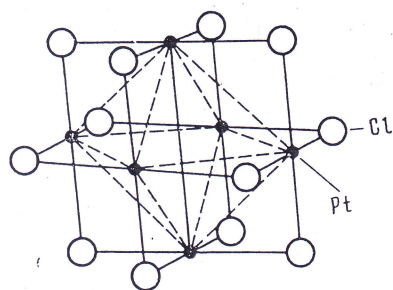


Рис. 2

Таблица 5

Энергия связи $E_{св}$ $2p_{3/2}$ -уровня Cl (в эв),
данные для Pd из [22]

$(\text{PdCl}_2)_n$	199,1	$(\text{PtCl}_2)_6$	200,3
K_2PdCl_4	199,0	K_2PtCl_4	199,1
K_2PdCl_6	198,9	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	199,0

С другой стороны, по представлениям Корсунского и Генкина (модель КЛЮ [23]) или Гуденафа [24] считается, что в переходных металлах часть валентных электронов локализована и участвует в образовании ковалентных связей между атомами металла. Если схожие связи имеют также в Pt_6Cl_{12} , становится понятным, что многие параметры спектров этого соединения очень похожи на аналогичные параметры металла. Большее расстояние $Pt-Pt$ в Pt_6Cl_{12} по сравнению с металлом можно связать с отсутствием коллективизированных электронов и с взаимодействием $Pt-Cl$.

Резюмируя, можно сказать, что спектроскопические данные позволяют объяснить существование взаимодействия металл — металл в Pt_6Cl_{12} .

Химический факультет
Университета им. К. Маркса
Лейпциг, Германская Демократическая
Республика

Литература

1. Нефедов В. И., Порай-Кошиц М. А., Захарова И. А., Коломников И. С., Кузмина Н. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **36**, 381 (1972).
2. Moddeman W. E., Blackburn J. R., Kinner G., Morgan K. A., Albridge R. G., Jones M. M., Inorg. Chem., **11**, 1715 (1972).
3. Tilgner J., Diss A., Leipzig, 1972; Tilgner J., Topol I., Leonhardt G., Meisel A., J. Phys. Chem. Solids, **36**, 27 (1975).
4. Meisel A., Röntgenspektren und chemische Bindung, Physical.—Chem. Inst. der Karl-Marx-Univ., Leipzig, 1966, s. 212 Первович Е. В., Смирнов Ю. П., Зыков В. С., Грушко А. И., Сумбаев О. И., Банд И. М., Тржасковская М. Б., Ж. Эксперим. и теор. физ., **61**, 1756 (1971); Leonhardt G., Meisel A., J. Chem. Phys., **52**, 6189 (1970).
5. Finster J., Müller P., Meusel N., Meisel A., X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter, v. 2, München, 1973, p. 467; Finster J., Meusel N., Meisel A., Physica Fennica, **9**, Suppl., S 1, 1974, p. 425.
6. Банд И. М., Тржасковская М. Б., Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей в нуле и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов, $37 \leq z \leq 64$. Физико-техн. ин-т АН СССР, Л., 1971.
7. Вдовенко В. М., Макаров Л. Л., Суглобова И. Г., Волков В. А., Чибисов Н. П., Докл. АН СССР, **202**, 868 (1972); Радиохимия, **14**, 3, (1972).
8. Okamoto N., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **88**, 165 (1967).
9. Müller P., Dis. A, Leipzig, 1975.
10. Deodhar G. B., Nigam A. N., Z. Naturwiss., **45**, 309 (1958).
11. Collet V., Dis., Paris 1959; C. R. Acad. Sci., **248**, 1314 (1959).
12. Еременко Н. К., Рачиковская Л. Н., Матвеев К. И., Овсянникова И. А., Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972, стр. 450.
13. Padalia B. P., Gupta S. N., Krishnan V., Chem. Phys. Letts., **27**, 224 (1974).
14. Padalia B. D., Gupta S. N., J. Phys., **F2**, 189 (1972).
15. Basch H., Gray H. B., Inorg. Chem., **6**, 365 (1967); Cotton F. A., Harris C. B., Inorg. Chem., **6**, 369, 376 (1967).
16. Keilacker H., Meisel A., Ann. Phys., **30**, 236 (1973); Bearden J. A., Snyder T. M., Phys. Rev., **59**, 162 (1944).
17. Levy R. M., J., Chem. Phys., **43**, 1846 (1965).
18. Keski-Rahkonen O., Krause M. O., Atomic Data and Nuclear Data Tables, **14**, 139 (1974).
19. Broderson K., Thiele G., Schnering H. G., Z. anorg. allg. Chemie, **337**, 120 (1965).
20. Нефедов В. И., Салынь Я. В., Майорова А. Г., Назарова Л. А., Барановский, Ж. неорган. химии, **19**, 1358 (1974).
21. Tisley D. G., Walton R. A., J. Inorg. Chem., **12**, 373 (1973); J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1905 (1973); J. Mol. Struct., **17**, 401 (1973).
22. Нефедов В. И., Захарова И. А., Моисеев И. И., Порай-Кошиц М. А., Варгафтик М. Н., Белов А. П., Ж. неорган. химии, **18**, 3264 (1973).
23. Корсунский М. И., Генкин Я. Е., Сб. Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, Ин-т Металлофиз. АН УССР, т. 1, Киев, 1969, стр. 123, 139.
24. Goodenough J. B., Mat. Res. Bull. (USA), **6**, 967 (1971).