

Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров

Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин

Российский научный центр «Курчатовский институт»

123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (095)882–5804

Институт горючих ископаемых Министерства топлива и энергетики Российской Федерации

117910 Москва, Ленинский просп., 29, факс (095)952–5521

С использованием результатов рентгеноэлектронной спектроскопии и теоретических расчетов показано, что при выполнении определенных условий в соединениях многих элементов Периодической системы в довольно широком диапазоне энергий связи электронов (от ~ 15 до ~ 50 эВ) могут образовываться внутренние валентные молекулярные орбитали. Это приводит к возникновению в рентгеноэлектронных спектрах таких соединений тонкой структуры. Установлена взаимосвязь структуры рентгеноэлектронных спектров, обусловленной с электронами внутренних валентных МО, со степенью участия заполненных АО в их образовании и строением соединений. Показано, что в отдельных случаях суммарный вклад электронов внутренних валентных МО в абсолютную величину энергии химической связи молекул и соединений может быть сравним с соответствующей величиной вклада электронов внешних валентных МО. Отмечается, что этот факт является исключительно важным и принципиально новым в химии.

Библиография — 128 ссылок.

Оглавление

I. Введение	895
II. Основные положения	896
III. Теоретическое рассмотрение	897
IV. Структура рентгеноэлектронных спектров	901
V. Участие электронов ВВМО в связывании атомов	911
VI. Заключение	917

I. Введение

В рентгеноэлектронных спектрах химических соединений самых различных элементов Периодической системы часто вместо ожидаемых синглетных и дублетных атомных линий, связанных со спин-орбитальным взаимодействием, может наблюдаться более тонкая структура. Такая тонкая структура в спектрах может возникать из-за образования молекулярных орбиталей (МО),^{1–8} мультиплетного расщепления, динамического эффекта, многоэлектронного возбуждения и др.^{7–10} Поскольку тонкая спектральная структура содержит информацию о физических свойствах и строении соединений, о характере химической связи в них, о степени окисления входящих в них атомов и др., то в последние годы изучению причин возникновения такой тонкой структуры в рентгено-

электронных спектрах различных соединений уделяется большое внимание.^{10–20} Несмотря на то, что этот вопрос далек от своего полного разрешения, в некоторых случаях основываясь на тонкой структуре рентгеноэлектронных спектров можно получить уникальную информацию о соединениях.

При изучении спектральными методами природы химической связи традиционно учитывались в основном электроны незаполненных низкоэнергетических (от 0 до ~ 15 эВ) оболочек соседних атомов. Этому в определенной мере способствовало широкое использование в спектроскопии атомов и молекул источников возбуждения видимой и ультрафиолетовой областей. На эти области энергий электронов в большинстве случаев ориентировались и работы по рентгеновской эмиссионной спектроскопии различных веществ. И несмотря на то, что с квантово-химической точки зрения возможность участия электронов глубоколежащих заполненных атомных оболочек в образовании молекулярных орбиталей не подвергалась сомнению,^{21, 22} предполагалось, что их влиянием на связь между атомами в соединениях по сравнению с наиболее слабосвязанными электронами (от 0 до ~ 15 эВ) можно пренебречь.

Развитие прецизионной рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), использующей в качестве источников возбуждения мягкое рентгеновское излучение ($h\nu < 1.5$ кВ), позволило проводить исследования тонкой структуры спектров как слабосвязанных, так и внутренних электронов. В спектрах соединений, снятых в области от ~ 15 до ~ 50 эВ,

Ю.А.Тетерин. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Отдела ядерной физики и радиохимии РНЦ «Курчатовский институт». Телефон: (095) 196–9252.

Область научных интересов: строение молекул и природа химической связи.

С.Г.Гагарин. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории математического моделирования ИГИ Минтопэнерго.

Область научных интересов: строение молекул и квантовая химия.

Дата поступления 18 декабря 1995 г.

вместо отдельных линий, относящихся к электронам атомных заполненных подоболочек, наблюдается более сложная структура, обусловленная электронами молекулярных орбиталей.

Изучение структуры рентгеноэлектронных спектров соединений самых различных элементов Периодической системы показало, что во многих случаях довольно сильное взаимодействие между электронами низкоэнергетических АО соседних атомов, заполненных в их основном состоянии, приводит к образованию МО с энергиями в диапазоне от 0 до ~ 50 эВ,^{1–8, 11–16, 23–28} что согласуется с результатами теоретических расчетов.^{29–33} Таким образом получены наглядные экспериментальные доказательства образования МО из заполненных АО. Вместе с тем значительная разница в энергиях связи электронов отдельных пар (связывающих и разрыхляющих) глубоколежащих (от ~ 15 до ~ 50 эВ) МО некоторых соединений, позволила предположить, что возмущения, вносимые электронами таких МО, могут существенно влиять на прочность химических связей в этих соединениях.^{1–6}

В связи с этим при интерпретации рентгеноэлектронных спектров соединений с практической точки зрения их удобно условно разделить на три области в зависимости от энергии связи электронов. Первая область (от 0 до ~ 15 эВ) включает, как правило, плохо разрешенную структуру, связанную с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), образованных в основном из незаполненных электронов валентных атомных орбиталей. Вторая область ($\sim 15–50$ эВ) содержит хорошо разрешенную структуру, обусловленную электронами внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО), состоящих главным образом из полностью заполненных АО. Третья область ($> \sim 50$ эВ) содержит линии, отражающие внутренние (остовные) молекулярные орбитали (ОМО), в основном состоящие из АО глубоколежащих внутренних (остовных) электронов. Однако из-за ограниченной разрешающей способности рентгеноэлектронных спектрометров не удается наблюдать отдельные линии электронов этих молекулярных орбиталей (даже для гомоядерных газообразных молекул).¹ Целесообразность такого разделения наиболее очевидна, когда рассматривается взаимосвязь строения соединений со структурой их ВВМО.

Следует отметить, что нельзя провести строгой границы между ВМО, ВВМО и ОМО, когда вопрос о ВВМО рассматривается с общих позиций их образования в самых различных соединениях. Так, в случае соединений легких элементов рассматриваемые в настоящей работе ВВМО ближе по характеру к привычным ВМО. Для соединений тяжелых элементов некоторые из ВВМО близки по характеру к ОМО. Другими словами, этот вопрос должен рассматриваться для каждого соединения отдельно. Более того, если понятие ВВМО для соединений легких элементов фактически использовалось ранее, то для соединений тяжелых элементов оно стало применяться лишь в последние годы, после того, как в рентгеноэлектронных спектрах таких соединений, снятых в энергетическом диапазоне от ~ 15 до ~ 50 эВ, была обнаружена тонкая структура, которую можно интерпретировать в терминах ВВМО.^{2–6}

Одной из причин выделения из общей системы МО отдельной группы орбиталей, названных ВВМО, как отмечается в работах^{17, 20}, является то, что линии электронов этих МО в спектрах РЭС могут быть хорошо разрешены, в отличие от соответствующих линий ВМО, а их структура определяется строением ближайшего окружения рассматриваемого центрального атома в молекуле или кластере. Следует отметить, что одновременно с возникновением спектральной тонкой структуры, обусловленной электронами ВВМО, в низкоэнергетической области спектров РЭС соединений могут также проявляться и многоэлектронные эффекты. Показано,^{1, 17–20} что многоэлектронные эффекты

приводят к появлению дополнительных линий, как правило, значительно меньшей интенсивности, чем основные линии спектра, и к некоторому размытию основного спектра. При этом структура спектра, связанная с основными начальным и конечным состояниями электронной системы с дыркой после фотоэмиссии электрона, практически всегда остается явно выраженной.

Тонкая структура, наблюдаемая в спектрах РЭС электронов различных оболочек всевозможных соединений, говорит о том, что многоэлектронные эффекты могут играть заметную роль в ее формировании. Однако следует помнить, что для широкого круга исследователей наибольшую практическую ценность рентгеноэлектронные спектры соединений представляют до тех пор, пока они могут быть интерпретированы в терминах одноэлектронного приближения.

В настоящем обзоре проблема ВВМО рассматривается с общих позиций для соединений самых различных элементов Периодической системы. Здесь мы постараемся ответить на следующие вопросы:

1. Насколько общим для соединений самых различных элементов Периодической системы является образование ВВМО?

2. Какая качественная и количественная информация о физико-химических свойствах соединений может быть получена на основании характеристик тонкой структуры спектров, обусловленной электронами ВВМО?

3. Какова роль ВВМО в формировании химической связи и какой суммарный вклад в ковалентную составляющую энергии этой связи вносят электроны этих орбиталей?

Для простоты обсуждения спектров, содержащих тонкую структуру, в настоящей работе наряду с молекулярными используются атомные обозначения.

II. Основные положения

В рамках модельных представлений считается, что химическое связывание атомов в двухатомных молекулах осуществляется обобществленными электронами, заполняющими молекулярные орбитали. В зависимости от характера МО — связывающего, разрыхляющего или несвязывающего — заполняющие их электроны вносят соответственно положительный, отрицательный или нулевой вклад в энергию связи между атомами. Эти представления получили наибольшее развитие при рассмотрении природы химической связи в двухатомных молекулах (гомоядерных, описываемых точечной группой симметрии $D_{\infty h}$, и гетероядерных, относящихся к группе симметрии $C_{\infty v}$). Основным качественным постулатом, с помощью которого определяется относительная прочность связи в различных двухатомных молекулах, является утверждение о примерном равенстве по абсолютной величине вкладов в ковалентную составляющую связи электронов, находящихся на связывающих и соответствующих разрыхляющих МО. Кратность связи, определяющая ее прочность, равна полуразности числа электронов на связывающих и разрыхляющих МО.^{21, 22, 34–37} Таким образом число избыточных связывающих электронов рассматривается в качестве меры прочности связи.^{35, 38–41} Вместе с тем отмечается приближенность такого правила,^{21, 35} поскольку дестабилизация молекулы электронами разрыхляющих МО несколько сильнее, чем стабилизация электронами соответствующих связывающих МО.

Связывающий или разрыхляющий характер отдельных МО может быть установлен экспериментально по изменению таких параметров, как равновесное межъядерное расстояние (ΔR_e) (вследствие фотоэмиссии электрона),^{41, 42} энергия диссоциации на атомы (ΔD_e),^{37, 41, 43} частота валентных колебаний при переходе от молекулы к ионам.⁴⁴ Качественную оценку характера МО можно дать на основании рассмотрения особенностей распределения электронной плотности между ядрами,²¹ а также на основании карт

дифференциальной электронной плотности $\Delta\rho$,³⁹ т.е. разности электронной плотности в молекуле и исходных атомах.

Как было отмечено выше,^{21, 22, 34–41} вклады в ковалентную составляющую энергии связи электронов связывающих и разрыхляющих ВВМО взаимно компенсируются и суммарное связывание в молекуле обеспечивается электронами ВМО. Так, полагают, что в случае двухатомной молекулы АВ группы симметрии $C_{\infty v}$, где А и В — элементы второго периода, связывающая (3σ) и разрыхляющая (4σ) ВВМО, образованные из $2s$ -АО соседних атомов, не влияют в первом приближении на связывание атомов А и В. Суммарный порядок связи определяется заполнением электронами 1π -, 5σ -, $2\pi^*$ -ВМО, образованных из $2p$ -АО соседних атомов. В случае гомоядерных молекул A_2 такими орбиталями являются $2\sigma_g$ - и $2\sigma_u^*$ -ВВМО. Внешние валентные МО в точечной группе $D_{\infty h}$ классифицируются как $1\pi_u$ -, $3\sigma_g$ - и $1\pi_g^*$ -ВМО. Такое представление о пренебрежимо малом влиянии электронов МО, образованных из полностью заполненных АО соседних атомов, на химическое связывание атомов в молекулах настолько широко укоренилось, что приняло аксиоматический характер. Оно отражено в монографиях^{21, 34, 38, 39, 43, 44}, пособиях для вузов^{35, 37, 40, 41} и для учителей средних школ.^{45, 46} До последнего времени практически не предпринималось попыток пересмотра этих установившихся понятий.

Однако уже первые расчеты *ab initio* молекулы СО (см., например, обзор⁴⁷) свидетельствовали о слабосвязывающем либо разрыхляющем характере 5σ -ВМО. Последним обстоятельством обычно объясняется увеличение частоты валентных колебаний иона CO^+ , а также $CO^{\delta+}$ ($\delta+$ — небольшой заряд, который образуется при адсорбции молекулы СО на акцепторных центрах поверхности различных твердых тел). Авторы работы⁴⁴, пытаясь увязать эти факты с простой схемой построения МО, приписывают связи между атомами С и О в молекуле СО не тройной, а двойной характер, обусловленный четырьмя электронами 1π -ВМО. При этом считается, что электроны 3σ - и 4σ -ВВМО не вносят вклад в химическую связь вследствие компенсации связывания и разрыхления.

При другом подходе (см. работы^{41, 44}) 3σ -ВВМО в молекуле СО приписывается несвязывающий характер (на ней располагают неподеленную пару электронов атома кислорода). Считается, что тройная связь в этой молекуле образована двумя электронами 4σ -ВВМО и четырьмя электронами 1π -ВМО. В работе²¹, напротив, предполагается, что электроны 4σ -ВВМО и 5σ -ВМО являются несвязывающими, а в образовании тройной связи в молекуле СО участвуют электроны 3σ -ВВМО и 1π -ВМО.

Традиционно же считается, что в образовании связи СО в этой молекуле участвуют электроны 5σ - и 1π -ВМО.^{34, 43} Отметим, что согласно методу валентных связей,⁴⁸ порядок связи в молекуле СО является промежуточным между 2 и 3 вследствие вклада структур типа $:C \equiv O:$ и $\cdot C \equiv O \cdot$.

В последнее время были предприняты попытки количественно оценить связывающий характер МО в молекуле СО на основе разделения полной хартри-фоковской электронной энергии⁴⁹ или по значениям малликовских заселенностей МО.⁵⁰ В этих работах было установлено, что в связывание атомов С и О в молекуле СО существенный вклад вносят электроны 3σ -ВВМО. Качественные аргументы в пользу участия электронов ВВМО в химическом связывании могут быть получены с использованием линейного преобразования 4σ -ВВМО и 5σ -ВМО.⁴² Было найдено, что электроны, располагающиеся на этих МО, представляют собой, по существу, неподеленные пары, а в образовании тройной связи в СО (или N_2) участвуют электроны $3\sigma(2\sigma_g)$ -ВВМО и $1\pi(1\pi_u)$ -ВМО.

Изучение электронной структуры различных соединений, проведенное методом РЭС,^{1–9, 17–20, 26–28} а также с помощью теоретических расчетов, выполненных в различных прибли-

жениях,^{3, 4, 29–32, 49–57} показало, что используемая ранее традиционная концепция об основном участии электронов ВМО в образовании химической связи оказывается слишком грубым приближением.

III. Теоретическое рассмотрение

В настоящее время не существует единой количественной меры, которая позволила бы оценить вклад электронов отдельных МО в прочность химической связи (даже в двухатомных молекулах). Такая мера должна обладать свойствами аддитивности, т.е. приводить к общей величине прочности связи при суммировании вкладов отдельных МО (с учетом их заселенности электронами). Этому условию удовлетворяют заселенности связей по Малликену, а также различные квантово-химические характеристики прочности связей, основанные на разделении полной энергии молекулы на орбитальные и другие компоненты. Представляют также интерес критерии, оперирующие значениями силы, возникающей между ядрами, при изменении заселенности МО. В этом разделе приведены возможные подходы к решению рассматриваемого вопроса.

1. Вклады электронов МО в заселенность связей

Этот способ оценки вклада электронов различных МО в прочность химической связи основан на анализе орбитальных и атомных заселенностей по Малликену.⁴⁷ В случае двухатомной гомоядерной молекулы АВ для пары взаимодействующих орбиталей в приближении МО ЛКАО справедливо следующее выражение:

$$\psi^{\pm} = \frac{1}{(2 \pm 2S)^{1/2}} (\chi^A \pm \chi^B), \quad (1)$$

где ψ^+ и ψ^- — связывающая и разрыхляющая МО соответственно; $\chi^A(\chi^B)$ — атомная орбиталь или, в более общем случае, линейная комбинация АО атома А(В); S — модуль интеграла перекрывания между χ^A и χ^B . Электронная плотность, соответствующая одному электрону на этих МО, находится из выражения

$$|\psi^{\pm}|^2 = \frac{1}{2(1 \pm S)} [|\chi^A|^2 + |\chi^B|^2] \pm \frac{1}{1 \pm S} \chi^A \chi^B. \quad (2)$$

Областью связи является часть пространства, заключенная между двумя плоскостями, проходящими через ядра А и В перпендикулярно оси связи. Если χ — негибризованная АО, то электронные плотности $|\chi^A|^2$ и $|\chi^B|^2$ вносят равные вклады в общую плотность электронных состояний как в области связи, так и в остальном пространстве. Второй член в уравнении (2) представляет собой плотность заряда, сосредоточенную в основном в области между ядрами, поэтому его можно рассматривать в качестве количественной меры связывающего (разрыхляющего) характера МО. Если χ — это s , p -гибризованная АО, то первый член в уравнении (2) также будет вносить вклад в величину порядка связи. Интегрирование второго члена приводит к выражению

$$n(j_{\pm}, AB) = \pm \int \frac{1}{1 \pm S} \chi^A \chi^B d\tau = \pm \frac{S}{1 \pm S}, \quad (3)$$

которое определяет вклад электрона j -й МО в заселенность связи по Малликену. Из уравнения (3) следует, что вклад в заселенность связи от электронов связывающей МО (ψ^+) положителен, а вклад от электронов разрыхляющей МО (ψ^-) отрицателен, причем абсолютное значение вклада связывающей МО меньше соответствующей величины для разрыхляющей МО.

В случае двухатомных гетероядерных молекул j -я МО представляется в виде

$$\psi_j = c_j^A \chi^A + c_j^B \chi^B, \quad (4)$$

а вклад электрона, находящегося на этой МО, в заселенность связи равен

$$n(j, AB) = 2c_j^A c_j^B \int \chi^A \chi^B d\tau. \quad (5)$$

Аддитивность вкладов приводит к суммарной заселенности связи А–В

$$n(AB) = \sum_j N_j n(j, AB), \quad (6)$$

где N_j — заселенность j -й МО.

Для многоатомных молекул величина $n(j, AB)$ относится к парам соседних атомов. Парциальный вклад электронов j -й МО может быть определен, как

$$n(j) = \sum n(j, AB), \quad (7)$$

где суммирование ведется по всем связям.

2. Оценка характера МО по методу разделения полной энергии

Методика разделения полной энергии многоатомной молекулы на одно-, двух-, трех- и четырехцентровые вклады широко применяется в квантовой химии для анализа различного рода взаимодействий. Рассмотрим этот подход на примере разделения полной энергии в методе полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO/2⁵⁵). Общая энергия E_{tot} в этом методе может быть представлена в виде

$$E_{\text{tot}} = \sum_A E_A + \sum_{B,A} E_{AB}, \quad (8)$$

где E_A и E_{AB} — соответствующие одно- и двухцентровые составляющие. Последние записываются в виде

$$E_{AB} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B p_{\mu\nu} H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B p_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} + Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - p_{AA} Z_B \gamma_{AB} - p_{BB} Z_A \gamma_{AB} + p_{AA} p_{BB} \gamma_{AB}, \quad (9)$$

где $p_{\mu\nu}$ — так называемый порядок связи, обусловленный взаимодействием μ -АО на атоме А и ν -АО на атоме В; $H_{\mu\nu}$ — элементы гамильтониана остова; γ_{AB} — интегралы межэлектронного отталкивания, вычисляемые на функциях s -типа; $Z_A(Z_B)$ — заряд ядра (эффективный — для валентной оболочки); $p_{AA}(p_{BB})$ — электронная плотность на атомах.

Первый член в выражении (9) представляет собой так называемую резонансную энергию,⁵⁶ величина которой характеризует степень ковалентности связи А–В. Остальные члены в уравнении (9) определяют соответственно энергию обмена электронами, энергию отталкивания остова, потенциальную энергию электрона атома А в поле остова В, потенциальную энергию электрона атома В в поле остова А и энергию отталкивания электронов на атомах А и В.

Хотя метод CNDO/2 и является вариационным, его полумпирическая природа не позволяет получить значения полных энергий, которые соответствовали бы результатам более точных методов или экспериментальным данным. Тем не менее составляющие полной энергии в уравнении (8) оказываются вполне пригодными для оценок теплот атомизации и энергии связи молекул.⁵⁷

В дальнейшем (см. гл.V.1) будет показано, как результаты расчетов по методу CNDO/2 могут быть применены для оценки связывающего характера МО. Для этого резонансная энергия E_{AB}^R разбивается на вклады E_{α}^R отдельных МО

$$E_{AB}^R = \sum_{\alpha} E_{\alpha}^R, \quad E_{\alpha}^R = 2n_{\alpha} \sum_i^A \sum_j^B c_{i\alpha} c_{j\alpha} H_{ij}, \quad (10)$$

где n_{α} — заселенность α -МО; H_{ij} — элементы гамильтониана остова; $c_{i\alpha}$ и $c_{j\alpha}$ — коэффициенты разложения МО по атомным орбиталям, найденные для i -й и j -й АО при проведении самосогласованного расчета по методу ССП (самосогласованного поля) и CNDO/2. Положительный (отрицательный) знак вклада E_{α}^R в резонансную энергию соответствует разрыхляющему (связывающему) характеру α -МО.

3. Оценка характера МО на основе орбитальных сил

Известно, что сила, действующая между ядрами, есть среднее значение величины $\partial \hat{H} / \partial R$, где $\hat{H}$ — гамильтониан, а R — расстояние между ядрами (теорема Гельмана – Фейнмана).

Силы, действующие на ядра молекулы, можно определить через производные потенциальной энергии по внутренним (длины валентных связей и углы) или декартовым координатам. Их можно вычислить также по известным волновым функциям. Так, для двухатомной молекулы АВ полная сила, действующая на ядро А, равна⁵⁸

$$F_A(R) = \frac{Z_A}{R^2} \left(Z_B - n_e R^2 \int \psi_{AB}^* \frac{\cos \theta_{\mu A}}{r_{\mu A}^2} \psi_{AB} d\tau \right), \quad (11)$$

где n_e — полное число электронов; R — межъядерное расстояние; μ — индекс электрона; А — индекс атома; $r_{\mu A}$ — расстояние μ -го электрона от ядра А; $\theta_{\mu A}$ — угол между осью связи и радиус-вектором μ -го электрона атома А; $d\tau$ — элемент объема. При $R = R_e$ имеем $F_A = -F_B = 0$, поэтому второй член в уравнении (11) должен быть равен Z_B , т.е.

$$n_e R_e^2 \int \psi_{AB}^* \frac{\cos \theta_{\mu A}}{r_{\mu A}^2} \psi_{AB} d\tau = Z_B. \quad (12)$$

Этот член отражает вклад электронов в полную силу, действующую на ядро. В приближении МО ЛКАО для каждой из МО можно записать

$$\eta_i = R^2 N_i \int \phi_i^* \frac{\cos \theta_{\mu A}}{r_{\mu A}^2} \phi_i d\tau, \quad (13)$$

где ϕ_i — молекулярная орбиталь; N_i — число электронов i -й МО. Из уравнений (12) и (13) следует, что

$$\sum_i \eta_i = Z_B, \quad (14)$$

где суммирование ведется по занятым МО.

Можно ввести модифицированную орбитальную силу f_i , которая определяет вклад в величину силы одного электрона¹⁷

$$f_i = \frac{Z_B}{N_i R^2} \eta_i, \quad (15)$$

также обладающую аддитивными свойствами, т.е.

$$\sum_i N_i f_i = \frac{Z_B^2}{R^2}. \quad (16)$$

Таблица 1. Орбитальные силы f_i и производные энергий МО E_i' (10^{-8} Н).¹⁷

Молекула	$2\sigma_g$ -ВВМО		$2\sigma_u$ -ВВМО		$1\pi_u$ -ВМО		$3\pi_g$ -ВМО		$1\pi_u$ -ВМО	
	E_i'	f_i	E_i'	f_i	E_i'	f_i	E_i'	f_i	E_i'	f_i
B ₂	0.824	5.257	−0.585	−1.121	0.634	2.711	—	—	—	—
C ₂	1.524	10.086	−1.162	−1.953	1.038	5.043	—	—	—	—
N ₂	3.486	18.087	−1.195	−3.123	2.175	8.199	0.709	1.014	—	—
O ₂	4.227	18.573	−1.640	−3.280	1.838	8.240	1.129	1.104	−1.607	2.694

Сила f_i может быть вычислена с использованием значения производной орбитальной энергии по межъядерному расстоянию. Действительно, из уравнения Фока для МО

$$\hat{F}\phi_i = E_i\phi_i, \quad (17)$$

следует, что

$$E_i' = \frac{dE_i}{dR} = \int \phi_i^* \left| \frac{d\hat{F}}{dR} \right| \phi_i d\tau. \quad (18)$$

Поскольку

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G},$$

где $\hat{h}$ — одноэлектронный оператор Гамильтона; $\hat{G}$ — оператор, описывающий электростатическое взаимодействие между электронами, то

$$E_i' = f_i + \int \phi_i^* \left| \frac{d\hat{G}}{dR} \right| \phi_i d\tau. \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что f_i отличается от E_i' только членами межэлектронного отталкивания, величину которых можно оценить по приведенным в табл. 1 значениям E_i' и f_i .

Можно предположить, что второй член в уравнении (19) представляет собой некоторую долю f_i . В этом случае уравнение (19) можно записать в виде

$$E_i' \simeq f_i + cf_i = (1+c)f_i. \quad (20)$$

Корреляционная зависимость между E_i' и f_i , построенная по данным табл. 1, подтверждает это предположение (рис. 1). Согласно этой зависимости, значение коэффициента c в уравнении (20) приблизительно равно 0.23. Поэтому выражение (20) можно переписать в виде¹⁷

$$E_i' \simeq 1.23f_i. \quad (21)$$

Возможность замены орбитальных сил значениями производных E_i' при полуколичественной оценке относительного вклада электронов отдельных МО в ковалентное связывание вытекает также из возможности аналитического представления полной ковалентной составляющей энергии связи молекулы суммой орбитальных энергий (с учетом чисел их заполнения).⁵⁹ Рюденом⁶⁰ предложено уравнение, связывающее полную ковалентную составляющую энер-

гии E молекулы в приближении Хартри–Фока с суммой орбитальных энергий для занятых МО

$$E \simeq k \sum_i N_i E_i, \quad (22)$$

где k — константа. Из уравнения (22) вытекает, что

$$F = -\frac{\partial E}{\partial R} \simeq -k \sum_i N_i E_i'. \quad (23)$$

Предложенное Рюденом⁶⁰ значение для константы k в уравнении (22), равное $3/2$, несколько отличается от величины 1.23 в формуле (21). По-видимому, коэффициент в уравнении (21) различен для рядов двухатомных молекул, построенных из атомов элементов различных периодов. Аналогичное заключение справедливо и для коэффициента k в уравнении (22). На приближенный характер оценки орбитальных сил по данным E_i' указывал также Госцинский.⁶¹ Им предложена методика определения производных, в которой учитывается релаксация орбиталей при ионизации молекулы. В этом подходе сила, которая возникает на ядрах при выбывании электрона с i -й МО, находится дифференцированием энергии иона (i) по межъядерному расстоянию в точке равновесия для исходной молекулы

$$\tilde{f}_i = -\left. \frac{dE_i^i(R)}{dR} \right|_{R_e}. \quad (24)$$

В приближении Купманса

$$E_i^i(R) = E(R) - E_i(R), \quad (25)$$

где $E(R)$ — полная энергия основного состояния молекулы. Поэтому в данном приближении

$$\tilde{f}_i = E_i'. \quad (26)$$

Если не пренебрегать реорганизацией орбиталей при изменении чисел заполнения, то

$$\tilde{f}_i = E_i' + \left. \frac{dE_i^{\text{rel}}(R)}{dR} \right|_{R_e}, \quad (27)$$

где $E_i^{\text{rel}}(R)$ — энергия релаксации системы при удалении электрона с i -й МО. В работе⁶¹ предложен способ определения вклада релаксации МО в рамках метода переходного оператора.

Эффект релаксации учитывается автоматически, если для определения орбитальных сил используются не расчетные, а экспериментальные спектроскопические данные.⁶² В этом случае орбитальные силы называются орбитальными вибранными константами (ОВК).^{63–65} Деформирующую силу, возникающую на ядрах при вертикальном электронном возбуждении или при ионизации двухатомной молекулы, можно определить, дифференцируя по межатомному расстоянию потенциальную кривую конечного состояния в точке перехода. В случае потенциала Морзе можно записать²¹

$$U(x) = D_e[\exp(-2\beta x) - 2\exp(-\beta x)], \quad (28)$$

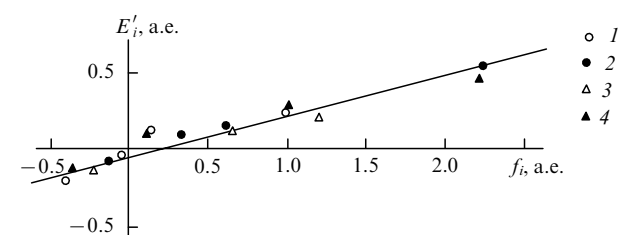


Рис. 1. Зависимость производных орбитальных энергий E_i' от орбитальных сил f_i : 1 — O₂, 2 — B₂, 3 — C₂, 4 — N₂, (1 а.е. = $8.24 \cdot 10^{-8}$ Н).¹⁷

где D_e — глубина ямы, β — варьируемый параметр, x — отклонение межъядерного расстояния R от равновесного R_e . В этом случае классическая сила f равна

$$\tilde{f} = - \left. \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x^*} = -2D_e\beta[\exp(-\beta x^*) - 2\exp(-2\beta x^*)], \quad (29)$$

где x^* — разность между равновесными расстояниями в начальном и конечном состояниях.

4. Взаимосвязь различных характеристик орбитальных вкладов

Наиболее простой способ оценки вклада МО в связывание — это определение значения заселенности связи по Малликену, относящееся к рассматриваемой МО. В работе⁴⁷ приведены значения заселенностей для ряда двухатомных молекул. Для некоторых из них даны также значения орбитальных сил (см. табл. 1). На рис. 2 приведена корреляция между заселенностью связей и значениями f_i для валентных МО молекул C_2 , N_2 и O_2 . Из рис. 2 видно, что для каждой молекулы выполняется линейная зависимость. В этом отражается приближенный характер порядков связей как индексов прочности связей. Следует отметить, что удовлетворительные корреляции между $n(j, AB)$ и другими характеристиками, такими как орбитальные силы f_i , орбитальные вибронные константы для МО одной и той же молекулы наблюдаются в тех случаях, когда вклады МО в порядок связей $n(j, AB)$ рассчитываются расширенным методом Хюккеля (PMX).¹⁷

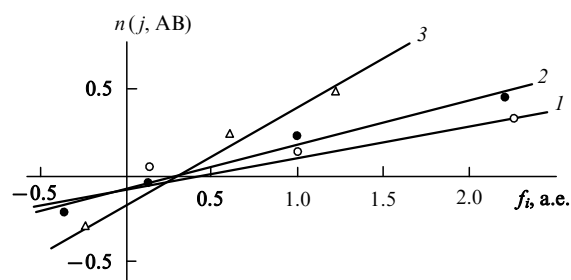


Рис. 2. Зависимость заселенности связи $n(j, AB)$ от орбитальных сил f_i для валентных МО: 1 — O_2 , 2 — N_2 , 3 — C_2 .⁶⁵

С целью проверки возможности использования для оценки связывающего характера МО значений орбитальной резонансной энергии был проведен расчет методом CNDO/2 молекул N_2 , CO , NO , O_2 , C_2 и CN .⁶⁵ Для первых четырех молекул в качестве индексов связывания были использованы значения ОВК, вычисленные ранее по спектроскопическим данным.⁶² Для двух последних молекул значения ОВК были определены исходя из валентных МО.⁶² Общее число данных составило 19. Была установлена корреляция между рассчитанными по методу CNDO/2 орбитальными резонансными энергиями и вибронными константами (рис. 3). Характерно, что корреляционная прямая проходит через начало координат и описывается выражением

$$a_\alpha = -7.1E_\alpha^R, \quad (30)$$

где a_α — орбитальная вибронная константа, измеряемая в 10^{-8} Н, а E_α^R резонансная энергия, измеряемая в а.е. Найденная корреляция позволяет рассчитывать значения вибронных констант произвольных орбиталей по данным об их вкладах в резонансную энергию. В частности, появляется возможность определения ОВК для ВВМО, спектроскопическая информация по которым в настоящее время отсутствует.

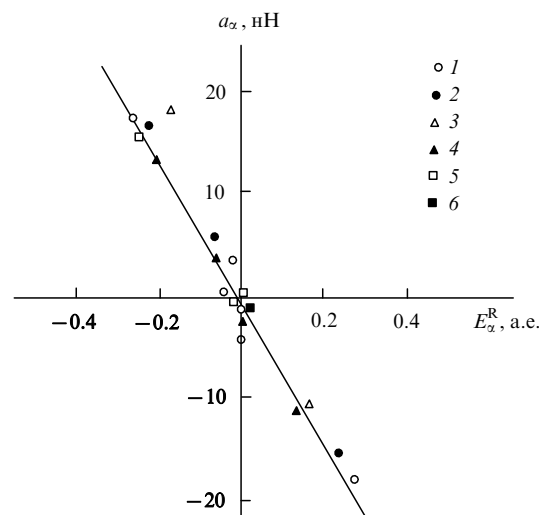


Рис. 3. Зависимость орбитальных вибронных констант a_α от орбитальных резонансных энергий E_α^R для молекул N_2 (1), CO (2), O_2 (3), NO (4), CN (5), C_2 (6).⁶⁵

На основе результатов расчета *ab initio* электронной структуры молекул N_2 ,^{66, 67} CO ^{67, 68} и радикала CN ⁶⁹ численным дифференцированием были определены значения производных (E'_α) при равновесных межъядерных расстояниях. Графический анализ показывает, что величины E'_α и a_α коррелируют между собой, причем зависимость a_α от E'_α можно представить в виде

$$a_\alpha = 0.71E'_\alpha, \quad (31)$$

где E'_α и a_α выражены в нН (рис. 4).

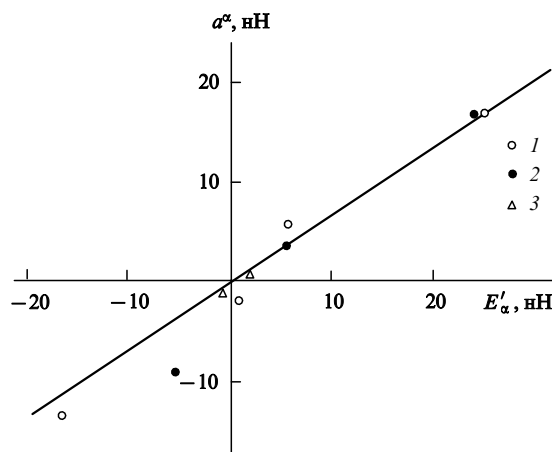


Рис. 4. Корреляция орбитальных вибронных констант a_α с производными энергиями МО E'_α для молекул CO (1), N_2 (2) и CN (3).⁶⁵

Очевидно, что формула (31) также может служить для вычисления недостающих значений вибронных констант. Следует учитывать, что для вывода зависимости (31) было использовано ограниченное число данных, что обусловлено не столько отсутствием результатов расчетов *ab initio* энергий МО с варьированием R , сколько неполнотой экспериментальных значений a_α .⁶² Поэтому целесообразно было бы для подтверждения справедливости соотношения (31) провести анализ зависимости между E'_α и E_α^R , учитывая, что в литературе описаны эмпирические зависимости $E_\alpha(R)$ для целого

ряда двухатомных молекул, а расчет соответствующих значений E_{α}^R по методу CNDO/2 не представляет проблемы. В этой связи к данным по N_2 , CO и CH были добавлены значения производных орбитальных энергий, вычисленные на основе *ab initio* расчетов гидридов LiH, BeH, BH, NH и HF,^{69,70} так что общее число точек составило 32. Обработка собранных данных методом наименьших квадратов по формуле

$$E'_{\alpha} = b_0 + b_1 E_{\alpha}^R$$

показала, что коэффициент $b_0 = 0$, а $b_1 = -10$. Таким образом зависимость между определяемыми неэмпирически производными энергий МО и полуэмпирическими значениями орбитальных резонансных энергий имеет вид

$$E'_{\alpha} = -10E_{\alpha}^R. \quad (32)$$

Сопоставление зависимостей (32) и (30) подтверждает формулу (31). Можно убедиться также в том, что рассчитываемые по методу CNDO/2 производные орбитальных энергий представляют определенный интерес для оценки ОБК. Действительно, по аналогии с выражением (32) имеем

$$E'_{\alpha}(\text{CNDO/2}) = -10.9E_{\alpha}^R. \quad (33)$$

С другой стороны,

$$\alpha_{\alpha} = 0.65E'_{\alpha}(\text{CNDO/2}). \quad (34)$$

Последние две зависимости служат дополнительным подтверждением справедливости формулы (30). Из уравнений (33) и (34) вытекает, что значения E'_{α} , получаемые в неэмпирических расчетах и по методу CNDO/2, должны коррелировать между собой. Это подтверждается зависимостью, представленной на рис. 5.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что значения производных энергий МО по межъядерному расстоянию могут использоваться для оценки вибронных констант двухатомных молекул.¹⁷ Успешное применение для этих целей наряду с неэмпирическими данными результатов расчетов по методу CNDO/2 не удивительно, поскольку исходная параметризация полуэмпирического метода была проведена с учетом *ab initio* расчетов малых молекул. В то же время производные E'_{α} , рассчитанные расширенным методом Хюккеля, коррелируют с ОБК в меньшей степени, хотя в отдельных случаях можно добиться удовлетворительных результатов. То же относится и к зависимости ОБК от орбитальных заселенностей по Малликену (рис. 6).

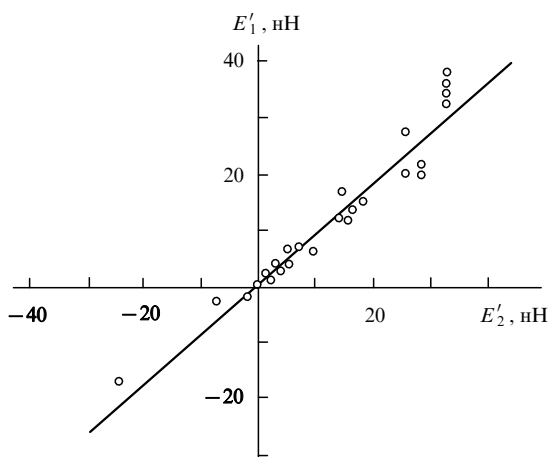


Рис. 5. Корреляция производных орбитальных энергий E'_{α} , полученных при неэмпирических расчетах (*ab initio*), с аналогичными величинами E'_2 , рассчитанными в приближении ССП CNDO/2, для различных молекул: N_2 , CO, CH, LiH, BeH, BH, NH, HF.⁷⁰

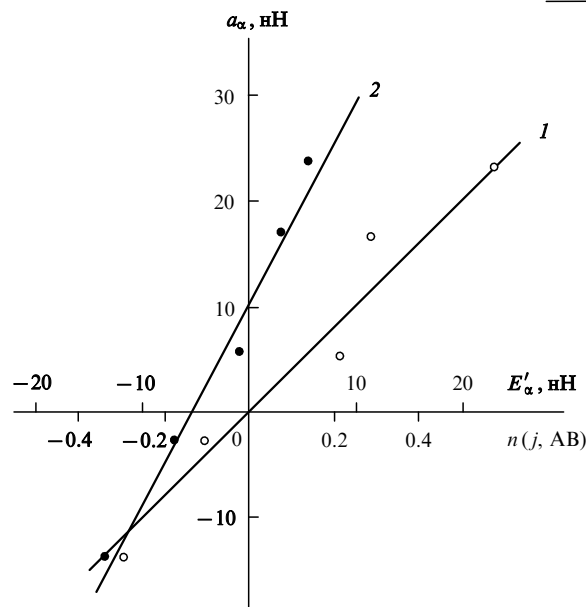


Рис. 6. Взаимосвязь орбитальных вибронных констант α_{α} молекулы CO с индексами прочности связи $n(j, \text{AB})$ (1) и производными E'_{α} (2), рассчитанными методом PMX.¹⁷

IV. Структура рентгеноэлектронных спектров

В основе метода рентгеноэлектронной спектроскопии лежит явление фотоэффекта.¹ При воздействии на исследуемое вещество возбуждающего рентгеновского излучения, например $MgK_{\alpha 1,2}$, происходит фотоэмиссия электронов с кинетической энергией от 0 до ~ 1.2 КэВ, величина которой измеряется с погрешностью ± 0.1 эВ. В результате, используя уравнение Эйнштейна, можно определить энергии связи (работу выхода) электронов для внешних и внутренних уровней изучаемого вещества с точностью до постоянной величины.

Рентгеноэлектронный спектр представляет собой зависимость числа фотоэлектронов (интенсивность линий I , отн. ед.) от энергии связи электронов E_b (эВ). Для удобства сравнения различных спектров производится их калибровка по отношению к известной величине энергии связи электронов определенной оболочки эталонного вещества, например, к величине $E_b(\text{Au}4f_{7/2})$ электронов золота.

Рентгеноэлектронные спектры соединений, рассматриваемые в настоящем обзоре, получены как в газовой,¹ так и в твердой^{17–20} фазах. Спектры высокого разрешения соединений в твердой фазе обычно получают с использованием монохроматизированного возбуждающего $AlK_{\alpha 1,2}$ (1486.6 эВ) характеристического рентгеновского излучения и пушки низкоэнергетических электронов. Обычно образцы готовят в виде плотных слоев, осажденных из инертных растворителей или впрыснутых в индиевую подложку. Исследования проводят либо при комнатной температуре, либо при температуре жидкого азота. Рассматриваемые в обзоре спектры приведены к единой шкале, для которой энергия связи E_b (эВ) $1s$ -электронов атомов углерода в углеводородах принята равной 285.0 эВ (за исключением спектров молекул, полученных в газовой фазе).

При интерпретации структуры рентгеноэлектронных спектров во многих случаях используют результаты расчетов электронной структуры молекул и кластеров, выполненные, в основном, в нерелятивистском варианте в приближении методов самосогласованного поля — ССП CNDO/2, ССП Х α -РВ^{29, 55, 71–75} и ССП Х α -ДВ.^{31, 32, 76–80}

Для образования ВВМО между соседними атомами в молекулах необходимо, чтобы: а) энергии электронов соот-

ветствующих заполненных АО этих атомов были сравнимы по величине; б) эти АО обладали одинаковыми свойствами симметрии относительно оси, соединяющей два соседних атома; в) расстояние между этими атомами было достаточным для наиболее полного перекрытия этих АО.^{17, 21, 81–85} В соответствии с первыми двумя пунктами следует ожидать, что ВВМО должны эффективно образовываться в гомоядерных молекулах, а при выполнении третьего условия — и в гетероядерных соединениях.

При изучении методом РЭС химически высокоактивных веществ, для которых можно ожидать образования ВВМО, возникают трудности, обусловленные быстрым окислением и разложением этих соединений, а также влиянием таких веществ, как фтор, хлор и др. на поверхности узлов спектрометра. Эти трудности, вообще говоря, не являются принципиальными, поскольку уровень техники проведения эксперимента в настоящее время при необходимости позволяет их преодолеть. Однако для получения наиболее достоверных результатов при решении тех или иных задач методом РЭС исследования стараются проводить с устойчивыми, химически неактивными веществами. Это в основном и определило круг полученных к настоящему времени спектров гомоядерных и гетероядерных соединений.

Следует также отметить, что изученные вещества в конденсированном состоянии образуют твердое тело, для которого энергетические состояния обобществленных электронов отдельных атомов описываются зонной структурой. В определенном приближении можно считать, что эти зоны соответствуют молекулярным орбиталям, неся на себе отпечаток электронной структуры кластеров, характерных для данного вещества в твердой фазе. Для глубоколежащих и менее делокализованных электронов это, видимо, вполне допустимо, и в рентгеноэлектронных спектрах этих электронов наблюдается уширение линий. Такие уширенные за счет твердотельных эффектов полосы зонной структуры в рентгеноэлектронных спектрах твердых тел в дальнейшем для простоты обсуждения будем называть линиями и относить к электронам отдельных кластеров.

В настоящем обзоре рассмотрены рентгеноэлектронные спектры соединений элементов IVA – VIIA групп, кислород- и фторсодержащие соединения лантанидов (за исключением прометия) и широкий ряд соединений актинидов.

1. Проявление ВВМО в спектрах соединений различных элементов

а. Гомоядерные молекулы и кластеры элементов IVA – VIIA групп

В рентгеноэлектронных спектрах низкоэнергетических электронов гомоядерных соединений элементов IVA – VIIA групп в твердой фазе наблюдается тонкая структура. Поскольку электронная конфигурация этих элементов — ns^2np^m , где $2 \leq m \leq 5$, то такая тонкая спектральная структура в большой степени может быть обусловлена взаимодействием электронов ns – ns -АО. Более простая тонкая структура возникает в спектрах газообразных двухатомных молекул элементов рассматриваемых групп (рис. 7). В этом случае, с одной стороны, реализуются наиболее благоприятные условия для образования ВВМО, а с другой — относительно просто могут быть выполнены строгие теоретические расчеты электронной структуры этих молекул и проведен анализ полученных данных.

Из результатов теоретических расчетов, выполненных в приближении методов CNDO/2 и Х α -ДВ,^{1, 32, 51, 56, 86, 87} следует, что две низкоэнергетические наиболее интенсивные линии в спектре молекулы N₂, отделенные друг от друга по энергии на 18.7 эВ, обусловлены в основном электронами разрыхляющей $2\sigma_u^*$ - и связывающей $2\sigma_g$ -ВВМО. Причем разность энергий связи электронов $2\sigma_g$ - и $2\sigma_u^*$ -ВВМО

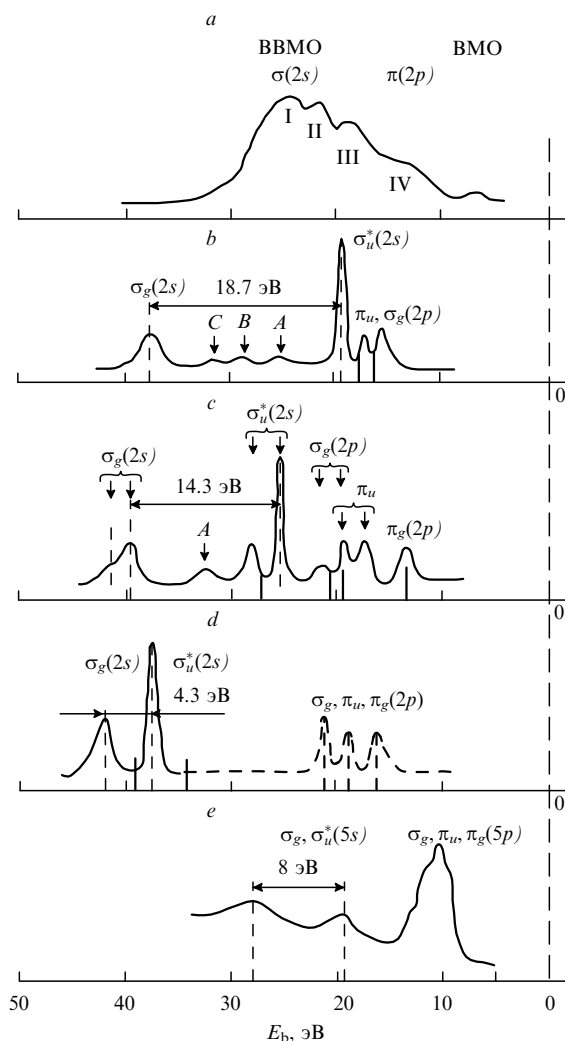


Рис. 7. Спектры РЭС пирографита ($E_b Cl_{1s} = 290$ эВ)²⁵ (а) и газообразных молекул азота (б),¹ кислорода (с),¹ фтора (д)²³ и иода (е).²⁴ Длины связей: 0.142 (C–C), 0.1098 (N≡N), 0.1207 (O=O), 0.1417 (F–F), 0.2666 нм (I–I).

($\Delta E_{\text{теор}}$) для равновесной длины связи $R_e = 0.109$ нм в молекуле N₂ равна 16.9 (Х α -ДВМ) и 18.1 эВ (CNDO/2). Тонкая структура спектра РЭС молекулы азота, рассчитанная в приближении ССП Х α -ДВМ для длины связи $R = 0.106$ нм ($\Delta E_{\text{теор}} = 18.59$ эВ), показана в виде вертикальных линий под экспериментально полученным спектром (рис. 7, б). При совмещении экспериментального и теоретического спектров шкалы для энергий связи N1s-электронов не совпадают ($|E_{\text{экс}} N1s| - |E_{\text{теор}} N1s| = 7.5$ эВ). В спектре РЭС молекулы N₂ наблюдается ряд дополнительных линий (А, В, С), обусловленных как проявлением многоэлектронных эффектов, так и характеристическими потерями и возбуждением MgK $\alpha_{3,4}$ -излучением.¹ Рентгеноэлектронный спектр слабосвязанных электронов молекулы N₂ является наглядным отражением образования ВВМО в молекулах.

Другим примером служит рентгеноэлектронный спектр молекулы O₂.¹ В низкоэнергетической части спектра этой молекулы так же, как и в спектре молекулы N₂, наблюдаются линии электронов $2\sigma_g$ -и $2\sigma_u^*$ -ВВМО, в большой степени обусловленные O2s-электронами, разность энергий связи которых равна $\Delta E_{\text{экс}} = 14.3$ эВ (рис. 7, с). Поскольку молекула O₂ является парамагнитной, то в ее спектре проявляется эффект мультиплетного расщепления энергетических уровней электронов. Так, все линии, за исключением линии π_g^* -электронов, расщеплены на две компоненты, отвечающие

$^2\Sigma^- (^2\Pi)$ - и $^4\Sigma^- (^4\Pi)$ -конечным состояниям системы после фотоэмиссии электрона. В спектре молекулы кислорода так же, как и в спектре молекулы азота, наблюдаются дополнительные линии (*A*, *B*, ...), обусловленные многоэлектронными процессами, характеристическими потерями и возбуждением $\text{MgK}_{\alpha 3,4}$.¹ На рис. 7, *c* под экспериментальным спектром молекулы O_2 вертикальными линиями показаны результаты теоретических расчетов, полученных в приближении ССП $X\alpha$ -ДВМ в работе³².

Отметим, что теоретические расчеты спектров РЭС молекул N_2 , CO , O_2 , NO и др.,^{86, 87} учитывающие многоэлектронные эффекты, показывают, что конфигурационное взаимодействие приводит к некоторому усложнению спектров, рассчитанных в одноэлектронном приближении.¹ Несмотря на это, экспериментальные спектры сохраняют основные черты одноэлектронных спектров (рис. 7), что позволяет в определенном приближении использовать их при рассмотрении ВВМО этих молекул.

Разность энергий связи электронов $2\sigma_g^-$ и $2\sigma_u^*$ -ВВМО в молекуле F_2 существенно меньше соответствующих величин в молекулах N_2 и O_2 и равна $\Delta E_{\text{эсп}} = 4.28$ эВ.²³ На рис. 7, *d* для сравнения с экспериментальным спектром приведены также результаты расчета электронной структуры молекулы F_2 ($\Delta E_{\text{теор}} = 5.6$ эВ), выполненного в приближении ССП $X\alpha$ -ДВМ.³² В работе⁷³ в приближении метода ССП $X\alpha$ -РВ проведено детальное исследование формирования ВВМО в этой молекуле и оценен вклад электронов ВВМО в энергию химической связи.

Низкоэнергетические области спектра молекулярного иода в газообразном и конденсированном состояниях различаются в небольшой степени.²⁴ В газообразной молекуле I_2 в области спектра $\text{I}5s$ -электронов (от ~ 15 до ~ 35 эВ), как и для конденсированной фазы, наблюдаются две уширенные линии электронов, которые авторы работы²⁴ относят к σ_g^- и σ_u^* -ВВМО, обусловленным взаимодействием $\text{I}5s$ -АО. Разница в энергиях этих электронов приблизительно равна 8 эВ (см. рис. 7). Заметим, что связь в молекуле I_2 ($R_e = 0.2666$ нм) является относительно длинной. Это не должно привести к такой значительной разнице в энергиях $\text{I}\sigma_g^-$ и $\text{I}\sigma_u^*$ -ВВМО. Поэтому было высказано предположение,¹⁷ что энергии этих ВВМО отличаются значительно меньше и должны находиться в области спектра при $E_b = 19$ эВ. Однако это предположение необходимо еще подтвердить результатами теоретических расчетов.

Из результатов расчета электронной структуры молекулы C_2 ⁸⁸ также следует, что происходит существенное перекрывание $\text{C}2s$ - $\text{C}2s$ -АО атомов углерода с образованием $2\sigma_g^-$ и $2\sigma_u^*$ -ВВМО. При расстоянии между атомами углерода $R_e = 0.1242$ нм разность энергий связи электронов $2\sigma_u^*$ и $2\sigma_g^-$ -ВВМО равна 18.2 эВ, что приводит к существенному увеличению энергетического диапазона, в котором может наблюдаться рентгеноэлектронный спектр электронов МО молекулы C_2 по сравнению с атомным спектром углерода. Этим можно объяснить большую ширину полосы низкоэнергетических электронов высокоориентированного пиролитического графита (рис. 7, *a*) и алмаза, для которых она равна ~ 25 эВ,^{17, 25} по сравнению с шириной валентных зон кремния и германия, имеющих такое же строение, как и алмаз.¹⁷ Поскольку рентгеноэлектронный спектр графита и алмаза, снятый в этой области, в основном обусловлен $\text{C}2s$ -электронами,^{17, 25} было высказано предположение,⁸⁸ что сильное понижение дна валентной зоны этих веществ обусловлено образованием ВВМО из $\text{C}2s$ -АО.

В рассматриваемой области рентгеноэлектронных спектров ns -электронов других гомоядерных соединений элементов IVA – VIIA групп также наблюдаются линии электронов ВВМО, в основном обусловленные взаимодействием ns - ns -АО (см. работы^{17, 52, 72} и рис. 8 и 9). Для элементов одной группы при увеличении атомного номера *Z* наблюдается уменьшение величины разности энергий связи электро-

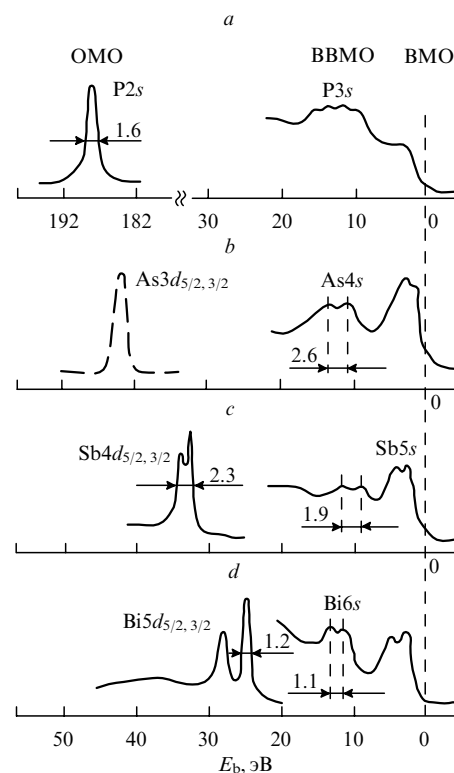


Рис. 8. Спектры РЭС красного фосфора (*a*), мышьяка (*b*),¹¹ сурьмы (*c*) и висмута (*d*)⁷² в твердой фазе. Здесь и далее калибровка по интенсивности спектров ОМО и ВВМО не проведена. В данном случае для Р интенсивность спектра ВВМО в 15 раз меньше, чем ОМО, а для As, Sb и Bi — в 20 раз.

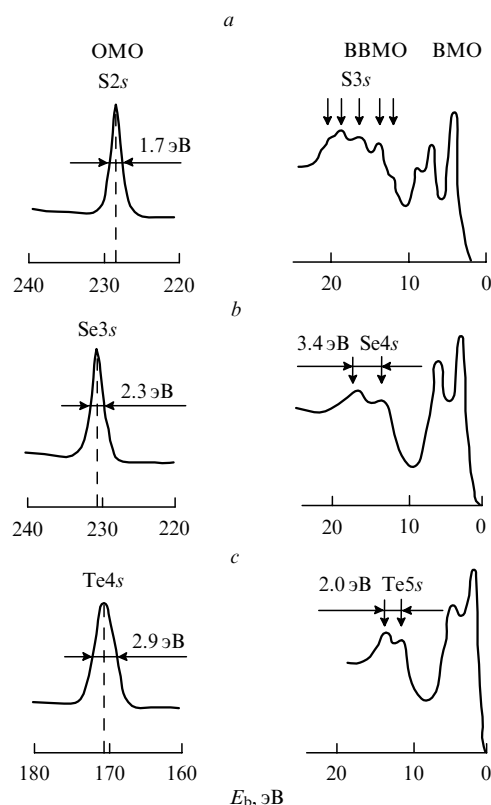


Рис. 9. Спектры РЭС серы (*a*), селена (*b*) и теллура (*c*) в твердой фазе.⁵²

нов ВВМО.^{17,20} Другими словами, ВВМО все в большей степени становятся внутренними (основными) МО, т.е. в этом случае все в меньшей степени происходит смешивание незаполненных и заполненных валентных АО при образовании рассматриваемых МО. Аналогичная тенденция в формировании ВВМО наблюдается и при возрастании Z в периодах.

б. Гетероядерные соединения элементов IVA – VIIA групп

Сам факт возникновения ВВМО в гетероядерных соединениях так же, как и в гомоядерных молекулах, в отдельных случаях может быть надежно установлен на основе характеристик тонкой структуры их рентгеноэлектронных спектров. Это обусловлено тем, что при образовании ВВМО в рентгеноэлектронном спектре гетероядерного соединения в диапазоне энергий связи электронов от ~ 15 до ~ 50 эВ вместо отдельных линий электронов атомных оболочек возникает более сложная тонкая структура. Во многих случаях на основе совместного анализа характеристик тонкой структуры спектров внешних и внутренних электронов отдельные линии можно идентифицировать как относящиеся к электронам ВВМО. При этом, основываясь на теоретико-групповых понятиях, можно провести качественную интерпретацию спектра. Однако в некоторых случаях, особенно когда электроны АО, участвующие в образовании ВВМО, имеют существенно различные сечения фотоэмиссии, строгая идентификация линий этих МО может быть проведена только на основании результатов теоретического расчета. Так, в спектре SiO_2 с высокоэнергетической стороны $\text{O}2s$ -линии наблюдается плечо и она заметно уширена (рис. 10). Такая структура спектра $\text{O}2s$ -электронов не могла быть связана с участием кислорода в различных химических связях, так как спектр $\text{O}1s$ -электронов состоит из одной относительно узкой линии. Расчет электронной структуры кластера $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, проведенный в приближении метода ССП Х α -ДВ,¹⁷ показал, что имеет место заметное взаимодействие между электронами $\text{Si}3s$ - и $\text{O}2s$ -АО с образованием ВВМО (рис. 10). Эти результаты согласуются с данными, полученными в работе³³.

Для соединений $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+ \text{PF}_6^-$, $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PPh}_3]^+ \text{PF}_6^-$ и $[\text{CpMnNO}(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{PF}_6^-$, где Cp — циклопентадиенил, в области спектра $\text{F}2s$ -электронов наблюдается сложная структура (рис. 10),¹⁷ которая не может быть отнесена к ионам фтора с различным эффективным зарядом на ядре, так как спектр $\text{F}1s$ -электронов состоит из одной симметричной относительно узкой линии. Это позволило предположить,¹⁷ что структура $\text{F}2s$ -линии кластера PF_6^- частично обусловлена ВВМО, образованными из $\text{F}2s$ - и $\text{P}3s$ -АО.

Подобная форма линии наблюдается также в области спектра $\text{F}2s$ -электронов молекулы SF_6 , где три ее компоненты в порядке уменьшения энергии по абсолютной величине идентифицированы как $1a_{1g^-}$, $1t_{1u^-}$ и $1e_g^-$ -МО.¹ Они состоят соответственно на 64% из $\text{F}2s$ -АО и на 33% из $\text{S}3s$ -АО; 77% $\text{F}2s$ - и 20% $\text{S}3p$ -АО; 98% $\text{F}2s$ - и 2% $\text{F}2p$ -АО. Поскольку электронные конфигурации атомов $\text{S}\{3s^23p^4\}$ и $\text{P}\{3s^23p^3\}$ близки, то спектр кластера PF_6^- был интерпретирован по аналогии со спектром молекулы SF_6 .

В спектре газообразной молекулы CF_4 вместо ожидаемой одиночной атомной линии $\text{F}2s$ -электронов наблюдались две линии, обусловленные электронами $1a_1$ - и $1t_2$ -ВВМО, состоящие из атомных орбиталей 69% $\text{F}2s$ + 27% $\text{C}2s$ ($1a_1$) и 82% $\text{F}2s$ + 15% $\text{C}2p$ ($1t_2$).¹ Тонкая структура спектра, обусловленная участием электронов заполненных АО в образовании ВВМО, наблюдается также в спектрах молекул NO , CO , CH_3OH , H_2O , H_2S .¹ В работах^{74,89} отмечается, что структура рентгеноэлектронных спектров оксидов МО, где $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , в области $\text{O}2s$ -электронов обусловлена образованием ВВМО, отчасти состоящих из $\text{M}np$ - и $\text{O}2s$ -АО соседних атомов, что согласуется с результатами расчета электрон-

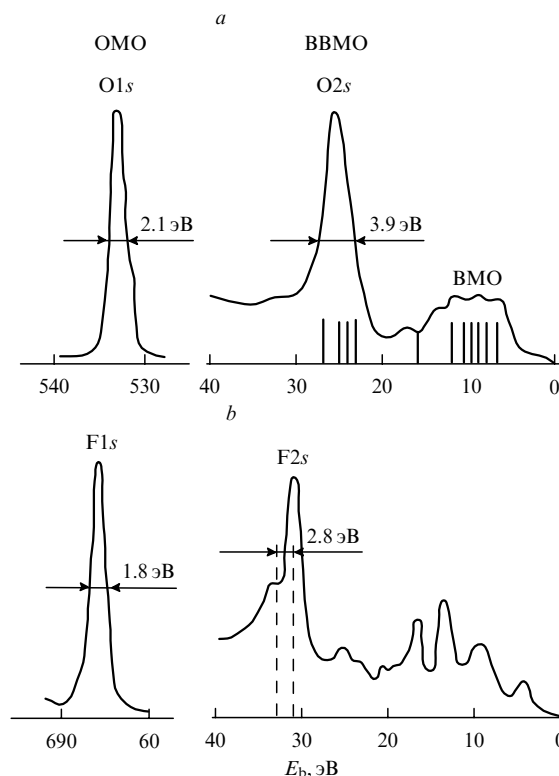


Рис. 10. Спектры РЭС оксида кремния (а) и металлоорганического комплекса марганца $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+ \text{PF}_6^-$ (b). Вертикальные линии — теоретические спектры внешних электронов.¹⁷

ной структуры кластера CaO_6^{10-} группы симметрии O_h методом Х α -РВ.⁷⁴

При расшифровке структуры рентгеноэлектронных спектров низкоэнергетической области высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе лантана, иттрия, висмута и таллия^{90–92} также было замечено, что в этих соединениях образуются ВВМО, связанные с взаимодействием $\text{O}2s$ -АО и близлежащих по энергии оболочек атомов металлов. Ранее^{93,94} на основании такой структуры рентгеноэлектронных спектров было предположено, что все элементы, входящие в состав ВТСП, должны иметь оболочки, близкие по энергии $\text{O}2s$ -АО. Это позволило с учетом корреляции степени окисления ионов металлов с их радиусами очертить круг элементов, из которых должны состоять ВТСП.⁹³

в. Соединения лантанидов

Для образования в соединениях ВВМО при прочих благоприятных условиях необходимо также, чтобы энергии электронов соответствующих заполненных АО соседних атомов были сравнимы по величине.²¹ В этой связи большой интерес представляют соединения лантанидов, в которых энергии $\text{Ln}5p$ - и $\text{O}(\text{F})2s$ -электронов близки по своей величине. В оксидах лантанидов при изменении атомного номера Z от 57 (La) до 71 (Lu) энергии связи $\text{Ln}5p_{3/2}$ -электронов изменяются в диапазоне от 17.7 до 27.5 эВ.¹⁹ Энергии связи $\text{O}2s$ -электронов (~ 21 эВ) попадают приблизительно в середину этого диапазона. Методом РЭС были изучены все оксиды лантанидов от лантана до лютеция, за исключением прометия.^{19,78–80}

Так как структура оксидов рассматриваемого ряда неодинакова, а в отдельных случаях изменяется и степень окисления металла, то для решения вопроса об образовании ВВМО были изучены два ряда изоструктурных соединений лантанидов (исключая прометий) — *o*-метоксибензоатов и дифенил-

ацетатов (рис. 11).¹⁹ Эти соединения не гигроскопичны, устойчивы к высокому вакууму и рентгеновскому возбуждающему излучению. Это позволяет надеяться, что рассматриваемые соединения не претерпевают структурных изменений и не разлагаются в процессе измерения спектров.

В области энергий связи $\text{Ln}5p$ - и $\text{O}2s$ -электронов в рентгеноэлектронных спектрах всех изученных соединений помимо ожидаемых отдельных линий $\text{Ln}5p_{3/2, 1/2}$ - и $\text{O}2s$ -электронов наблюдается дополнительная тонкая структура (см. рис. 11). Эта структура является наиболее сложной в спектрах соединений середины ряда лантанидов, поскольку в этом случае энергии электронов $\text{Ln}5p$ - и $\text{O}2s$ -АО наиболее близки по своему значению.^{4,5} Результаты теоретических расчетов, выполненных в приближении метода ССП $\text{X}\alpha$ -ДВ для кластеров LnO_7^{1-} и LnO_6^{9-} (группы симметрии C_{3v} и D_{3d} соответственно)⁷⁸⁻⁸⁰ и в приближении ССП $\text{X}\alpha$ -РВ для кластеров LnO_3^{3-} (группа симметрии D_{3h})⁴ для различных длин связей $\text{Ln}-\text{O}$, подтверждают предположение о том, что сложная структура в спектрах соединений лантанидов рассматриваемой области отчасти обусловлена $\text{Ln}5p$ - и $\text{O}2s$ -электронами ВВМО (рис. 12). Учитывая то, что расчеты⁴ проведены в нерелятивистском приближении, а также то, что кластер LnO_3^{3-} группы симметрии D_{3h} не совсем точно отражает структуру изученных кислородсодержащих соединений, нельзя провести прямого количественного сравнения теоретических и экспериментальных результатов. Однако сам факт возникновения ВВМО результатами расчета подтверждается.

В спектрах фторидов лантанидов в области $\text{F}2s$ -электронов также наблюдается сложная структура,^{19,82} которая не может быть объяснена присутствием в образце атомов фтора с различной степенью окисления, поскольку в спектре $\text{F}1s$ -электронов наблюдается относительно узкая синглетная линия. Это позволило авторам работ^{19,82} предположить, что наблюдаемая в области спектра $\text{F}2s$ -электронов

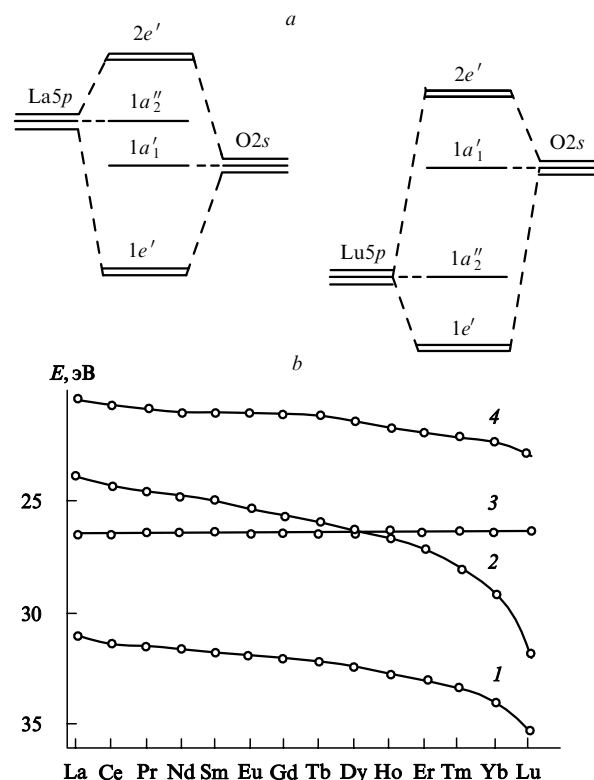


Рис. 12. Схема ВВМО (а) и зависимость энергий ВВМО (б), обусловленных $\text{Ln}5p$ - и $\text{O}2s$ -АО, в кластере LnO_3^{3-} (группа симметрии D_{3h}) от атомного номера лантанида.⁴ 1 — $1e'$, 2 — $1a_2''$, 3 — $1a_1'$, 4 — $2e'$.

структура фторидов лантанидов связана с электронами ВВМО. Результаты расчета электронной структуры кластера LaF_{11}^{8-} группы симметрии D_{3h} , полученные в приближении метода ССП $\text{X}\alpha$ -ДВ,⁹⁵ качественно согласуются с этими экспериментальными данными.

г. Соединения актинидов

При изучении методом РЭС соединений актинидов большое внимание уделялось соединениям урана. Именно на основании их спектров удалось сделать наиболее интересные выводы о роли $\text{U}5f$ -электронов в химической связи соединений актинидов,⁹⁶ а также об участии в этой связи электронов низкоэнергетических заполненных подболочек соседних атомов.^{2, 3, 6, 18, 78}

Наиболее удобно рассмотреть вопрос об участии $\text{U}5f$ -электронов в химической связи на примере устойчивых оксидов урана. Диоксид урана имеет структуру типа флюорита (CaF_2), а триоксид представляет собой плоские сетки, в центре четырехугольных ячеек которых находятся почти линейные ураниловые группы UO_2^{2+} .¹⁸ Ураниловая группа является также остовом многих кислородсодержащих соединений урана, в экваториальной плоскости которых располагаются другие заместители. В спектрах РЭС таких соединений особое внимание привлекает низкоэнергетическая область.

На основе нейтронографических данных для диоксида урана, в котором ион урана имеет электронную конфигурацию $\{\text{Rn}\}5f^2$, где $\{\text{Rn}\}$ — электронная конфигурация атома радона в основном состоянии, было сделано предположение, что $\text{U}5f$ -электроны, не участвующие в химической связи, должны быть сильно локализованы на ионах урана.⁹⁷ Это предположение было подтверждено исследованиями РЭС^{18,96} и результатами теоретических расчетов.^{3, 31, 54}

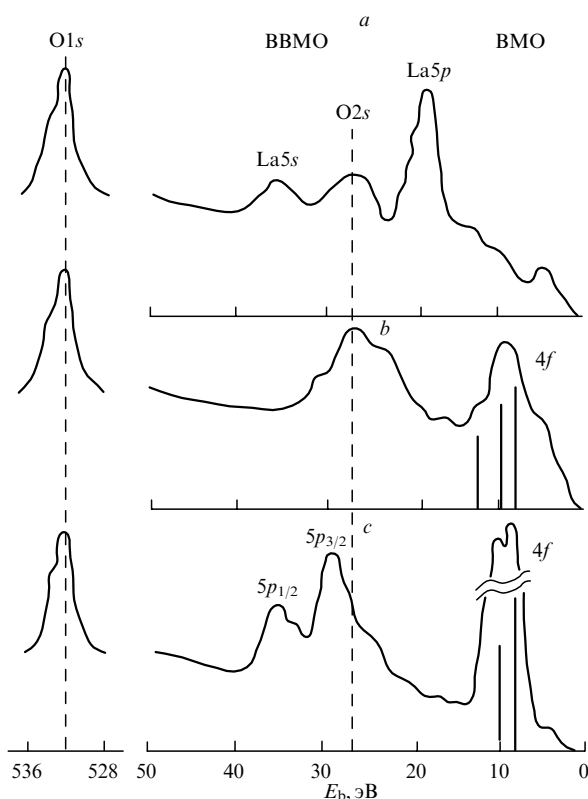


Рис. 11. Спектры РЭС *o*-метоксибензоатов лантана (а), европия (б) и лутетия (с) (LnL_3). Вертикальные линии — теоретические спектры $\text{Ln}4f$ -электронов.⁴

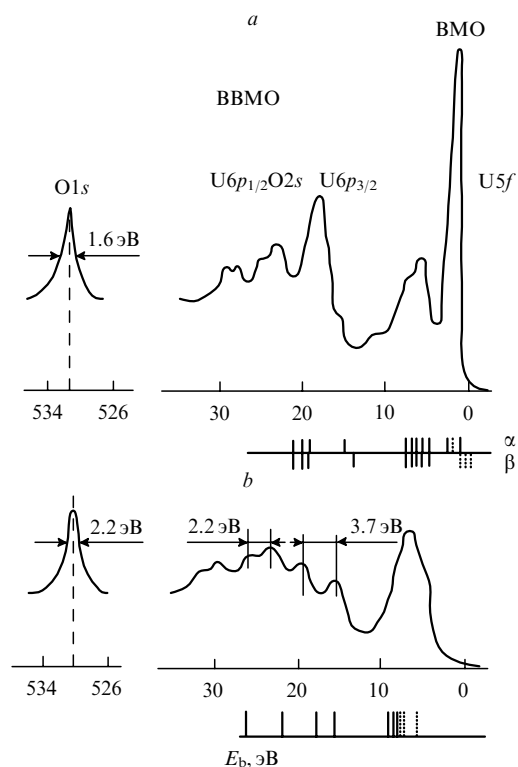


Рис. 13. Спектры РЭС UO_2 (a) и $\gamma-UO_3$ (b) и соответствующие энергетические уровни, рассчитанные методом ССП Х α -РВ.³

В рентгеноэлектронном спектре UO_2 вблизи уровня Ферми проявляется довольно узкая линия, соответствующая $U5f$ -электронам (рис. 13, a). В спектре $\gamma-UO_3$ (рис. 13, b) такая линия отсутствует, но в области $U6p$ - и $O2s$ -электронов вместо ожидаемых отдельных линий, обусловленных $U6p_{3/2}$ и $O2s$ -электронами, наблюдается тонкая структура. В зависимости от длины связи $U-O$ в ураниловой группе UO_2^{2+} различных соединений наблюдается изменение в энергиях связи электронов, обуславливающих различные компо-

ненты в спектре. В частности, наиболее удобной для измерения является разность в энергиях компонент спектра в области $U6p_{3/2}$ -электронов. Эта разность может служить мерой длины связи R_{U-O} в ураниловой группе различных соединений.^{2, 3, 6, 14, 18, 76, 85}

В спектрах UO_2 , UF_4 и других соединений урана, не содержащих ураниловую группу, такого сильного усложнения спектра в области $U6p_{3/2}$ -электронов не наблюдается. Это говорит о том, что тонкую структуру, наблюдаемую в этой области спектра в случае ураниловых соединений, нельзя объяснить проявлением динамического эффекта.¹⁸ Наиболее интенсивные линии этой структуры нельзя также объяснить многоэлектронным возбуждением. Оно проявляется в спектрах внутренних электронов соединений в виде спутников «встряски» (shake up) интенсивностью $\sim 20\%$ по отношению к интенсивности основных линий. Рассматриваемая структура низкоэнергетической части спектров ураниловых соединений существенно отличается по относительным интенсивностям присутствующих в ней линий, по их энергетическому распределению и взаимному расположению от структуры, обусловленной многоэлектронным возбуждением, наблюдаемой в спектрах внутренних электронов этих соединений.⁷⁸ В $\gamma-UO_3$ наличие двух компонент в области спектра $O2s$ - и $U6p_{1/2}$ -электронов (см. рис. 13, b) не согласуется с предположением, сделанным в работе¹⁴, о расщеплении $U6p_{3/2}$ -компоненты в кристаллическом поле.

На основе экспериментальных данных^{2, 3, 6, 78, 83} и результатов теоретических расчетов, проведенных в приближении методов ССП Х α -РВ^{3, 29} и ССП Х α -ДВ,³⁰ было показано, что сложная структура в области спектров $U6p$ - и $O2s$ -электронов связана с электронами ВВМО, в образовании которой участвуют $U6s$, $U6p$ - и $O2s$ -АО соседних атомов.

Обращает на себя внимание тот факт, что величина расщепления $U6p$ - и $Th6p$ -уровней, связанного со спин-орбитальным взаимодействием, различна для фторидов, оксидов и металлических урана и тория (табл. 2).⁹⁸⁻¹⁰¹ Такое изменение в расщеплении рассматриваемого уровня для тория и его соединений не может быть связано с наложением линий $Th6p$ -электронов на соседние с ними линии электронов лигандов, так как в данном случае эффект должен быть обратным (рис. 14). Оно не может быть также обусловлено

Таблица 2. Разности энергий связи ΔE_b электронов различных подоболочек тория, урана и их соединений.

Металл или соединение	ΔE_b , эВ ^a						Ссылки
	$6p_{3/2}-6p_{1/2}$	$6p_{3/2}-6s_{1/2}$	$6p_{3/2}-4f_{1/2}$	$6s_{1/2}-4f_{7/2}$	$5d_{5/2}-4f_{7/2}$	$X2s_{1/2}-X1s_{1/2}$	
ThO_2	9.0	25.4	317.8	292.4	248.0	508.2	17
	8.5	—	317.6	—	247.9	508.0	98
ThF_4	7.2	26.1	318.2	291.1	248.1	655.7	17
$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	—	25.3	317.4	292.1	248.0	506.6	17
Th	7.5	—	316.6	—	247.6	—	17
	7.9	24.8	316.5	291.7	247.7	—	98
$Th_{теор}$	9.2	28.7	318.8	290.1	248.0	—	99
UO_2	10.5	27.6, 29.4	362.5	335.3, 333.5	283.6	507.2	17
	10.6	27.8	362.5	334.7	283.8	507.9	98
UF_4	—	28.2	362.6	334.4	283.6	655.7	17
	11.7	—	362.8	—	—	655.4	100
U	10.0	—	360.6	—	283.0	—	17
	10.0	27.1	360.6	333.5	283.2	—	78
$U_{теор}$	10.4	31.0	360.9	329.9	283.0	—	79
$\gamma-UO_3$	—	—	363.0, 366.7	—	284.0	505.9, 508.1	17

^a $\Delta E_b = E_b Mn_{il} j_i - E_b Mn_{kl} j_k$.

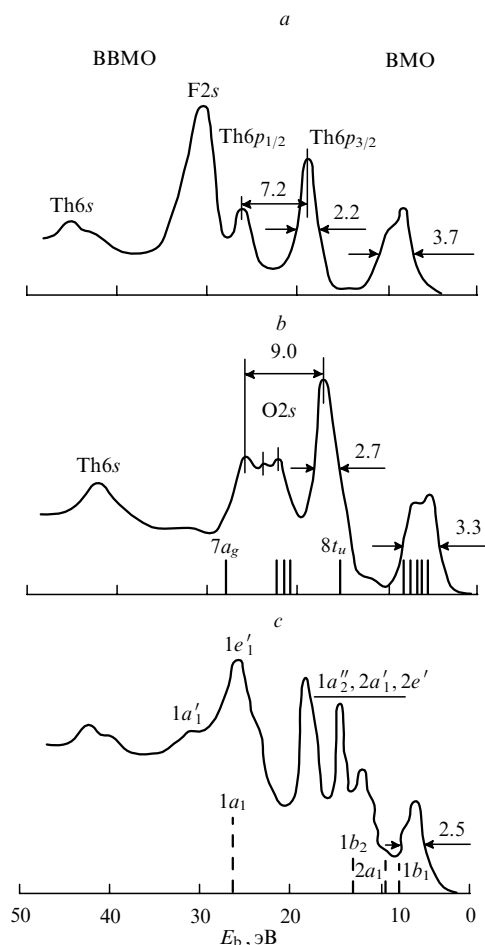


Рис. 14. Спектры РЭС слабосвязанных электронов тория в тетрафториде тория (а), оксиде тория (б)⁸¹ (сплошными вертикальными линиями показана энергия электронов кластера ThO_6^{12-} группы симметрии O_h),⁵⁴ и азотнокислом тории (с) (пунктирные вертикальные линии — экспериментальный спектр молекулы H_2O).¹ Над спектром приведены обозначения МО кластера NO_3^- группы симметрии D_{3h} .

и эффектом мультиплетного расщепления, поскольку рассматриваемые соединения диамагнитны. На основании обширного экспериментального материала известно,^{1–8} что величина спин-орбитального расщепления внутренних уровней ионов металлов слабо зависит от свойств окружающих их лигандов. С учетом этого было высказано предположение,^{2,3,18} что электроны низкоэнергетических подболочек тория и урана в рассматриваемых соединениях не остаются индифферентными к связыванию и принимают участие в образовании ВВМО.

Из общих соображений ясно, что, например, образование ВВМО из $\text{Th}(\text{U})6p$ - и $\text{O}2s$ -АО может привести к сдвигу в область малых энергий связи уровня $\text{Th}(\text{U})6p_{3/2}$ -электронов и т.п. Отмечается,¹⁸ что при образовании МО могут оказаться существенными и другие эффекты, влияющие на сдвиги уровней электронов низкоэнергетических АО. Наиболее строго такие смещения уровней можно зафиксировать, рассматривая разности энергий связи электронов ВВМО и глубоколежащих по энергии внутренних атомных уровней для металлических тория и урана и их соединений (табл. 2). Эти данные согласуются с предположением об участии по крайней мере $\text{Th}(\text{U})6p_{3/2}$ -электронов в химической связи рассматриваемых соединений.

Разность энергий связи электронов $\text{Th}5d_{5/2}$ - и $\text{Th}4f_{7/2}$ -внутренних атомных уровней в пределах ошибки измерения не изменяется для металлического тория и его соединений.

Таким образом, значительное увеличение разности энергий связи $\text{Th}(\text{U})6p_{3/2}$ - и $\text{Th}4f_{7/2}$ -электронов, наблюдаемое при переходе от металлического тория к его соединениям, является довольно надежным критерием участия $\text{Th}(\text{U})6p_{3/2}$ - и $\text{F}(\text{O})2s$ -электронов в химической связи между соседними атомами в оксидах и фторидах тория и урана.^{81, 101} Отмечается,¹⁸ что разность энергий связи этих электронов может быть измерена с наибольшей точностью, поскольку соответствующие им линии являются относительно узкими и слабо перекрываются с другими линиями спектров. Предположение об участии заполненных $\text{Th}(\text{U})6p$ - и $\text{O}2s$ -АО в образовании ВВМО диоксидов урана и тория согласуются с результатами теоретических расчетов.^{31, 54}

С целью экспериментального подтверждения образования ВВМО, обусловленных $\text{An}6p$ - и $\text{O}2s$ -АО, в соединениях актинидов, содержащих AnO_2^{n+} -группы, были получены рентгеноэлектронные спектры изоструктурных монокристаллов соединений урана, нептуния и плутония ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$) и поликристаллов нептуния ($\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$).^{102–104} На основании анализа спектров низкоэнергетических и внутренних электронов изученных соединений с учетом спектров их оксидов и CsCl , а также сечений фотоионизации¹⁰⁵ сделано заключение,^{102–104} что в рассматриваемых соединениях нептуния и плутония, так же как в соединениях урана, образуются ВВМО, электроны которых обуславливают тонкую структуру в низкоэнергетической области спектров этих соединений (рис. 15 и 16). Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными расчета электронной структуры кластеров AnO_2^{2+} ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) группы симметрии $D_{\infty h}$ в приближении нерелятивистского метода ССП $X\alpha$ -РВ^{104, 106} и в релятивистском приближении,^{107, 108} а также кластеров $\text{AnO}_2\text{Cl}_4^{2-}$

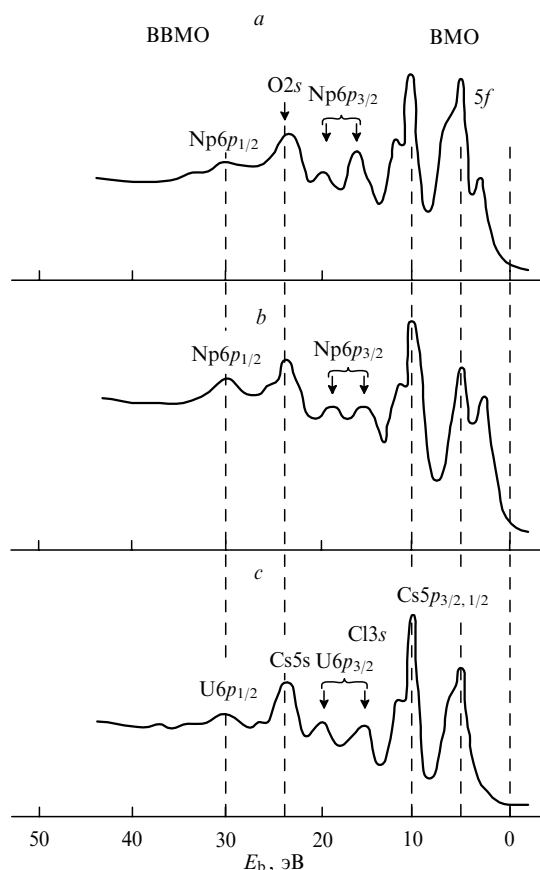


Рис. 15. Рентгеноэлектронные спектры слабосвязанных электронов монокристаллов $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (а), $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ (б), $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (с).¹⁰²

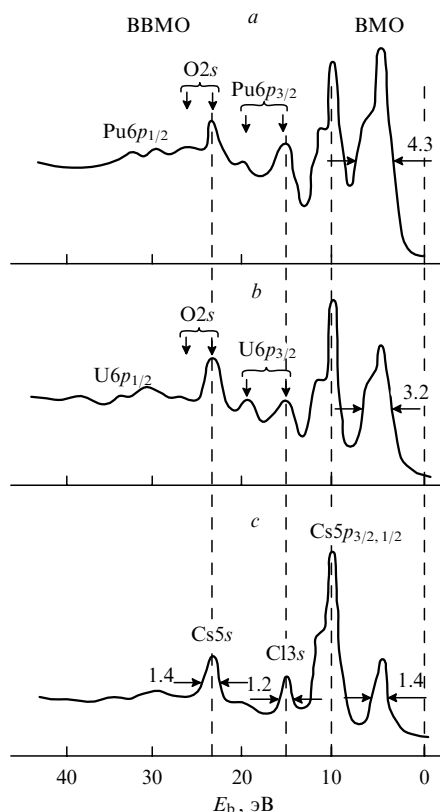


Рис. 16. Спектры РЭС слабосвязанных электронов монокристаллов $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (a), $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (b) и CsCl (c).¹⁰³

(An = U, Np, Pu) в приближении релятивистского метода Х α -ДВ.¹¹¹ Структуры спектров «новообразования» на Чернобыльской АЭС¹⁰⁹ и азотнокислого америция¹¹⁰ также согласуются с этими данными.

Из рассмотренных в настоящем разделе примеров следует, что образование ВВМО может эффективно происходить в соединениях любых элементов Периодической системы, если реализуются соответствующие условия их возникновения.

2. Связь структуры спектров соединений с их строением

При идентификации тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров, обусловленной электронами ВВМО, наряду с экспериментальными данными часто привлекаются и результаты довольно трудоемких и сложных расчетов электронной структуры вещества, полученные с использованием Х α - и других методов, которые требуют применения мощных ЭВМ.^{32, 106–108} При этом не всегда удается сразу правильно выбрать кластерную модель расчета. В некоторых случаях известно только приблизительное строение соединений (особенно в случае аморфных веществ). Все это увеличивает машинное время, необходимое для проведения расчета электронной структуры рассматриваемого соединения. В этом случае качественная информация о строении изучаемого соединения, полученная на основании его рентгеноэлектронного спектра, может оказаться довольно полезной (см., например,¹⁰⁹).

Такая информация важна по нескольким причинам: во-первых, получение качественной информации из рентгеноэлектронных спектров позволяет определить круг объектов, в которых образуются ВВМО, с тем, чтобы в дальнейшем проводить более точные трудоемкие расчеты с целью учета роли электронов ВВМО в химическом связывании; во-вторых, качественная информация оказывается полезной в тех

случаях, когда при интерпретации спектров соединений необходимо учитывать релятивистские эффекты; в-третьих, возможность качественной интерпретации тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров расширяет область применения метода РЭС для решения прикладных задач по изучению физико-химических свойств вещества.^{6, 78, 109}

Из теоретико-групповых соображений следует ожидать, что структура рентгеноэлектронных спектров электронов ВВМО должна отражать строение ближайшего окружения рассматриваемого атома в веществе. Можно считать, что структура РЭС определяется группой симметрии кластера, состоящего из центрального атома и лигандов из ближайших координационных сфер. Очевидно и то, что расстояние между линиями, отвечающими электронам различных ВВМО, должно изменяться в зависимости от длин связи между соседними атомами в кластере. Если структура, обусловленная электронами ВВМО, в спектре явно выражена, то на ее основании можно легко и просто определить расположение лигандов вокруг рассматриваемого центрального атома.^{17, 20, 78} Можно также оценить, насколько эффективно участвуют в химическом связывании электроны заполненных оболочек соседних атомов. Если имеется экспериментальная или теоретическая зависимость энергий связи электронов ВВМО от расстояния между соседними атомами в определенном кластере, например UO_2^{2+} , то можно определить длину связи в ураниловой группе в любом соединении или на поверхности твердого тела.¹⁸ Отмечается,^{20, 85} что для аморфных веществ такая информация не может быть так легко получена, так как для них нельзя определить длины связей с помощью рентгеноструктурного анализа. Из этого следует, что если длины связей в выбранном кластере ранее не были определены, то расчет необходимо проводить для некоторого диапазона предполагаемых расстояний. Эти положения удобно рассмотреть на конкретных примерах.^{1, 17–19, 20, 78}

Как отмечалось ранее (см. разд. IV.1), наиболее простая структура спектров электронов ВВМО наблюдается для двухатомных газообразных молекул N_2 , O_2 , F_2 , I_2 (см. рис. 7). В этом случае из заполненных ns -АО образуются две ВВМО, одну из которых в соответствии с общепринятой квантово-химической терминологией для двухуровневой системы формально можно назвать связывающей $n\sigma_g$ -МО, а другую — разрыхляющей $n\sigma_u^*$ -МО.²¹ Большая величина разности энергий связи электронов этих ВВМО (так, для молекулы N_2 она равна 18.7 эВ) указывает на значительное взаимодействие между электронами заполненных АО соседних атомов. Отметим, что максимальная из известных на сегодняшний день разность энергий связи электронов $n\sigma_u^*$ - $n\sigma_g$ -ВВМО наблюдается в спектре молекулы азота.^{1, 51, 56} Несмотря на то, что тонкая структура этой области спектра усложняется за счет проявления конфигурационного взаимодействия,^{86, 87} линии, отвечающие электронам этих орбиталей, легко отличить от других (рис. 7).

Взаимодействие между электронами подоболочек атомов углерода в плоских слоях пирогрфита носит более сложный характер, поэтому в спектрах $\text{C}2s$ -электронов не наблюдается четкой тонкой структуры, отвечающей системе ВВМО (рис. 7, a).²⁵ Тем не менее из спектра следует, что взаимодействие между $\text{C}2s$ -электронами соседних атомов существует и проявляется так же, как и в рентгеноэлектронном спектре алмаза: в значительном уширении валентной полосы⁸⁸ по сравнению с шириной этой полосы в спектрах слабосвязанных электронов кремния, германия и олова в твердой фазе, имеющих аналогичную структуру.¹⁷

В области спектров ns -электронов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в твердой фазе, имеющих электронные конфигурации $\text{P}\{3s^23p^3\}$, $\text{As}\{4s^24p^3\}$, $\text{Sb}\{5s^25p^3\}$ и $\text{Bi}\{6s^26p^3\}$,⁷² а также серы, селена и теллура с электронными конфигурациями $\text{S}\{3s^23p^4\}$, $\text{Se}\{4s^24p^4\}$ и $\text{Te}\{5s^25p^4\}$,⁵² наблюдается тонкая структура (см. рис. 8 и 9). Известно, что атомы серы

образуют восьмичленные изогнутые кольца, а селена и теллура — искривленные линейные цепи.^{52, 72} Для понимания структуры спектров $S3s$ -, $Se4s$ - и $Te5s$ -электронов гомоядерных соединений в твердой фазе была построена диаграмма энергий ВВМО, обусловленных заполненными ns -АО, в зависимости от числа атомов в плоском замкнутом кольце и в линейной цепи (рис. 17).⁵² Эти модели являются близкими к реальной картине. С увеличением числа атомов (k) в цикле число полностью заполненных ВВМО растет. Наибольшее соответствие между теоретическими и экспериментальными спектрами $S3s$ -электронов наблюдается при $k = 8$. Спектр $S3s$ -электронов в этом случае состоит из пяти линий с отношением интенсивностей $1 : 2 : 2 : 2 : 1$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 9). Объяснить структуру спектра $S3s$ -электронов для серы в твердой фазе на основании модели линейной цепи не удастся. В то же время для спектров $Se4s$ - и $Te5s$ -электронов наибольшее согласие между теоретическими и экспериментальными данными наблюдается для модели линейной структуры с четным и небольшим k (рис. 9 и 17).⁵² Ионная бомбардировка поверхностей селена и теллура приводит к исчезновению двух линий в спектрах $Se4s$ - и $Te5s$ -электронов и к появлению одной относительно узкой линии,^{17, 52} что указывает на атомизацию селена и теллура на поверхности образца, т.е. на ослабление связи между соседними атомами в этих веществах. На практике это явление может быть использовано при изучении радиационных повреждений и дефектов в веществе.

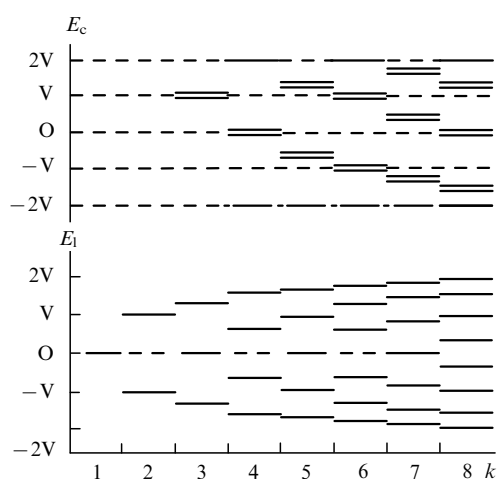


Рис. 17. Зависимость энергетической структуры ВВМО (E_c — энергия кольцевых молекул, E_l — энергия линейных молекул) от числа атомов (k) в замкнутом кольце и в линейной цепи. V — относительные (хьюккелевские) единицы энергии.⁵²

Между разностью энергий связи (ΔE_b) электронов рассматриваемых ВВМО и длиной связи R_{X-X} для Se , Te , As , Bi и др. в твердой фазе наблюдается взаимосвязь (рис. 18). Линейная зависимость между ΔE_b и R_{X-X} , предложенная в работе¹¹, по-видимому, имеет чисто иллюстративное значение.

В дисульфидах и диселенидах переходных $3d$ -металлов сера и селен присутствуют в виде кластеров X_2^{2-} , в которых имеет место заметное взаимодействие между электронами ns -АО соседних атомов.¹⁶ В результате этого в рентгено-электронных спектрах $S3s$ - и $Se4s$ -электронов этих веществ наблюдаются две линии, отвечающие электронам ВВМО.¹⁶ Аналогичное явление наблюдается в рентгеноэлектронном спектре CuP_2 , в котором в области $P3s$ -электронов вместо одиночной линии появляются две, отстоящие друг от друга на расстоянии ~ 4.5 эВ. Отмечается,¹⁵ что эти две линии

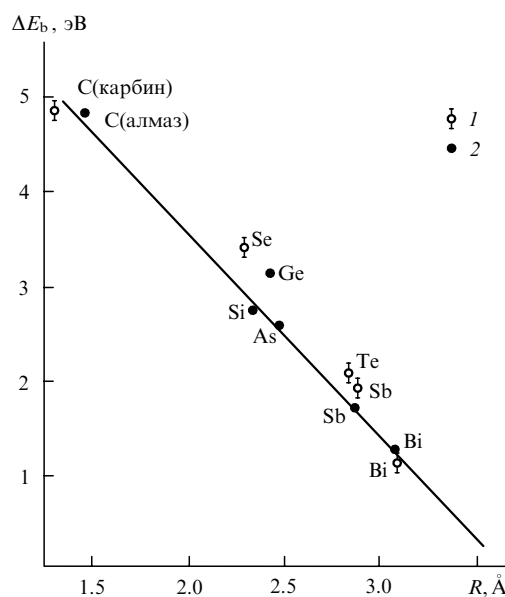


Рис. 18. Зависимость разности энергий связи ΔE_b электронов ВВМО, обусловленных взаимодействием ns -АО твердых веществ, от длины связи R . Уравнение $\Delta E_b = 8.0 - 2.2 R$ качественно согласуется с данными работ^{52, 72} (1) и работы¹¹ (2).

обусловлены взаимодействием электронов $P3s$ -АО соседних атомов фосфора. Для кластеров S_2^{2-} наблюдается качественное согласие между экспериментальной и теоретической зависимостями разности энергий связи (ΔE_b) электронов ВВМО от длины связи R_{S-S} (рис. 19). Теоретическая зависимость, полученная в приближении метода CNDO/2,¹⁷ отличается от экспериментальной примерно на 3 эВ.

Для иллюстрации зависимости энергий и структуры ВВМО в соединениях лантанидов от локального окружения атома металла и длины связи R_{Ln-X} до ближайших атомов могут быть использованы кластерные модели. В нерелятивистском приближении в случае кластеров LnO_3^{3-} группы симметрии D_{3h} спектр ВВМО, обусловленных $Ln5p$ - и $O2s$ -АО, состоит из четырех уровней энергии: крайние уровни

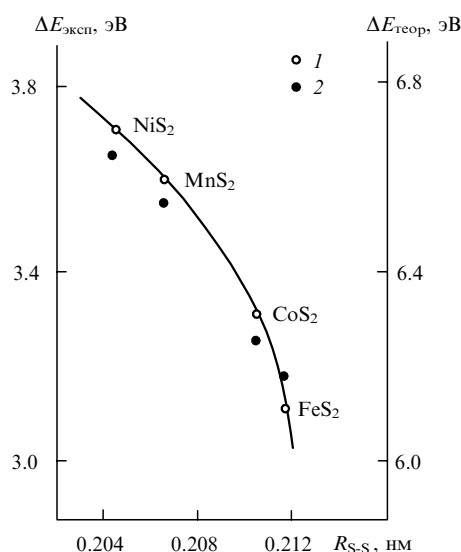


Рис. 19. Зависимость разности энергий связи электронов $3\sigma_u^+$ - и $3\sigma_g$ -ВВМО, обусловленных $S3s$ -АО, от длины связи R_{S-S} в кластере S_2^{2-} дисульфидов $3d$ -переходных металлов: 1 — эксперимент,¹⁶ 2 — теоретические результаты.¹⁷

соответствуют дважды вырожденным $1e'$ - и $2e'$ -ВВМО, а два другие относятся к квазиатомным $1a'_1$ - и $2a'_2$ -ВВМО (рис. 12, а).⁴ Энергии $1e'$ - и $2e'$ -МО должны зависеть от длины связи R_{Ln-O} в большей степени, чем энергии $1a'_1$ - и $1a'_2$ -МО. Методом ССП Х α -РВ⁴ были найдены зависимости энергий этих МО от атомного номера Z для различных длин связи R_{Ln-O} (рис. 12, б). В этом случае калибровка энергии проведена по отношению к энергии квазиатомной $1a'_1$ -ВВМО, обусловленной в основном O2s-AO.

Из рассмотренных данных следует, что структура ВВМО кластера LnO_3^{3+} , полученная из общих теоретико-групповых соображений, качественно согласуется с результатами расчета.⁴ Для кластеров LnO_7^{11-} и LnO_6^{9-} групп симметрии C_{3v} и D_{3d} соответственно, структура ВВМО иная.^{78–80} Проведение релятивистских расчетов электронной структуры соединений лантанидов позволит провести более строгое количественное сравнение между экспериментальными и теоретическими данными.

Примером соединений, структура рентгеноэлектронных спектров электронов ВВМО которых используется для определения строения ближайшего окружения атома металла и его степени окисления, являются кислородсодержащие соединения актиноидов.^{3, 6, 17, 18, 85, 106, 107, 111} Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на спектрах соединений урана. Результаты теоретических расчетов рентгеноэлектронных спектров в этой области показывают, что учет релятивистских эффектов приводит в основном к сильному расщеплению $U6p_{1/2}$ -компоненты дублета и слабо влияет на энергию $U6p_{3/2}$ -электронов урана.³¹ Это позволяет проводить интерпретацию области спектра $U6p_{3/2}$ -O2s-электронов в нерелятивистском приближении.³

Существенное различие в строении диоксида и триоксида урана ведет к принципиальным отличиям спектров их слабо-связанных электронов (рис. 13). Поскольку длины связей U—O в ураниловой группе UO_2^{2+} триоксида урана значительно меньше длин связей U—O с участием атомов кислорода, расположенных в экваториальной плоскости, то структура спектров валентной области в первом приближении во многом определяется этой группой. Отмечается,^{6, 85} что корреляционная диаграмма ВВМО, обусловленных U6s-, U6p- и O2s-AO, в нерелятивистском приближении позволяет не только понять структуру рассматриваемых спектров оксидов урана, но и использовать ее для изучения строения этих соединений (рис. 20).^{6, 85} Как видно из этой схемы, изменение длин связей в кластерах UO_8^{12-} и UO_2^{2+} слабо влияет на энергии квазиатомных t_{2g} -, t_{2e} - и π_u -МО, но может существенно повлиять на энергии t_{1u} -, t'_{1u} - и σ_u -, σ'_u -, σ_g -, σ'_g -ВВМО соответственно. Этот эффект на практике может быть использован для определения строения оксидов и длин связи в них.

Однако такая диаграмма не описывает полностью структуру, наблюдаемую в спектре γ - UO_3 .^{2, 3, 6} Это связано с тем, что в этой схеме не учитывается влияние на структуру валентной области спектра кислорода лигандов, расположенных в экваториальной плоскости ураниловой группы. Естественнo предположить, что это влияние должно привести к образованию ВВМО, обусловленных U6p- и L2s-AO. На схеме, учитывающей влияние экваториального окружения на структуру ВВМО уранилового иона, этим ВВМО соответствуют орбитали e_u и e'_u (рис. 21).¹⁰⁶ Последняя схема позволяет практически полностью качественно идентифицировать структуру спектров в области валентных электронов ураниловых соединений. Данные теоретических расчетов кластеров соединений уранила,^{3, 106} учитывающие влияние лигандов, расположенных в экваториальной плоскости, согласуются с результатами, полученными на основании рассматриваемой схемы.

Таким образом, становится понятной экспериментальная зависимость разности энергий между двумя компонентами в области спектра $U6p_{3/2}$ -электронов (на рис. 20 им соответ-

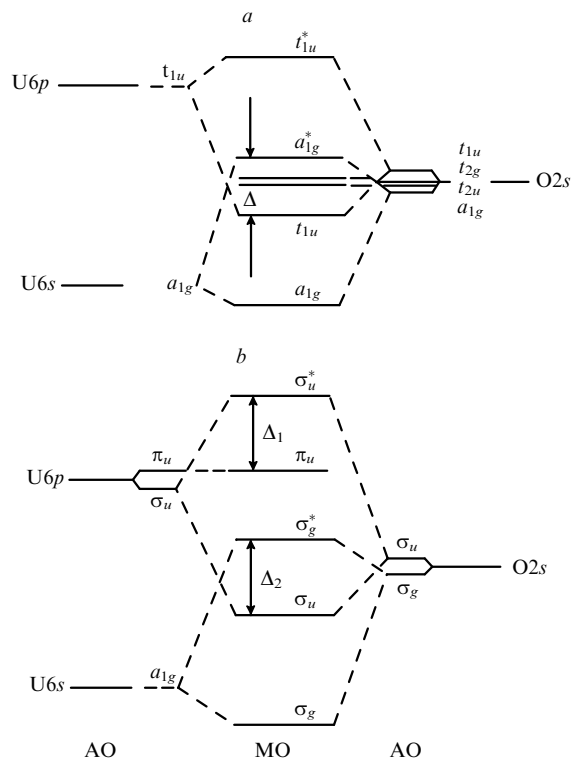


Рис. 20. Схема ВВМО, обусловленных взаимодействием U6p- и O2s-AO для кластеров UO_8^{12-} (a) (группа симметрии O_h) и UO_2^{2+} (b) (группа симметрии $D_{\infty h}$).^{6, 85}

ствуют a_{2u}^* - и e'_u -ВВМО) от длины связи U—O в группе UO_2^{2+} различных ураниловых соединений.^{17, 85} Результаты полуэмпирических расчетов¹⁰⁶ структурных характеристик кластеров $UO_2L_n^{m-}$ согласуются с этой зависимостью. Эти данные в отдельных случаях позволили сделать заключение о фазовом составе природных оксидов урана и оценить длины некоторых связей.^{2, 6, 17, 85} Взаимосвязь строения соединения и тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров валентной области была изучена и на примере соединений нептуния, плутония (см. рис. 15 и 16)^{102–104} и америция.¹¹⁰ Поскольку ThO_2 и UO_2 имеют сходное строение,¹⁷ то в их спектрах

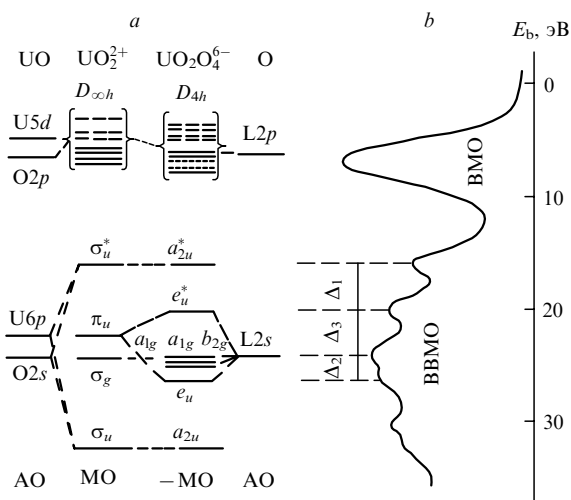


Рис. 21. Принципиальная схема формирования МО в кластерах UO_3^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) и $UO_2O_4^{6-}$ (группа симметрии D_{4h}) (a) и спектр РЭС γ - UO_3 (b).¹⁰⁶

(рис. 13 и 14) имеются общие черты (см. рис. 20). Так, в области $O2s$ -электронов наблюдается структура, связанная с электронами t_{1u} -ВВМО. В спектре $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области $\text{Th}6p_{1/2}$ -электронов наблюдаются линии, отвечающие $1d'_{1/2}$ - и $1e'_{1/2}$ -ВВМО кластера NO_3^- .⁸¹

Из результатов, приведенных в настоящем разделе, следует, что факт образования ВВМО в различных соединениях во многих случаях может быть установлен на основании тонкой структуры их рентгеноэлектронных спектров слабо-связанных электронов. Идентификацию такой структуры часто можно провести, не прибегая к строгим теоретическим расчетам, с помощью упрощенной схемы, построенной с использованием теоретико-групповых понятий.^{17, 20, 78} Установлена взаимосвязь между строением соединений (длинами связей) и структурой их спектров, обусловленной электронами ВВМО. Это позволяет в отдельных случаях из рассматриваемой структуры спектров извлекать качественную и количественную информацию о строении различных соединений, что исключительно важно в случае аморфных веществ.

V. Участие электронов ВВМО в связывании атомов

С квантово-химической точки зрения при выполнении соответствующих условий МО в молекуле могут образовываться из сколь угодно глубоколежащих по энергии заполненных АО.^{21, 22} При этом вклад электронов тех или иных МО в химическую связь определяется моделью, описывающей образование связи. Для гомоядерных молекул предполагается, что химическое связывание в основном обусловлено электронами незаполненных валентных атомных оболочек,^{21, 22} а электроны полностью заполненных АО участвуют в химическом связывании в небольшой степени, несколько ослабляя связь. Так, в молекуле A_2 из двух заполненных АО $1s$ -типа соседних атомов могут образовываться разрыхляющая $1\sigma_u^*$ и связывающая $1\sigma_g$ -ОМО, при этом электроны разрыхляющей МО ослабляют связь несколько больше, чем электроны связывающей МО ее усиливают,²¹ т.е. общий вклад в ковалентную составляющую связи от электронов ОМО будет отрицательным. Этим объясняется, в частности, нестабильность молекулы гелия.²¹

Однако из экспериментальных данных известно, что в случае соединений легких элементов в связывании атомов участвуют электроны как валентной, так и заполненных оболочек, причем главное квантовое число электронов заполненных оболочек, принимающих участие в связывании, то же, что и у электронов валентной оболочки.¹ Результаты расчета электронной структуры двухатомных молекул легких элементов в приближении МО ЛКАО показывают, что из заполненных низкоэнергетических АО образуются не чистые ОМО, а МО, содержащие вклад валентных АО.^{1, 51, 52, 56, 73, 88} Это приводит к тому, что ОМО таких молекул теряют свой внутренний характер и должны рассматриваться в совокупности с ВМО. Однако, поскольку они не стали полностью валентными, то они получили название ВВМО.^{51, 56}

Если вопрос об участии электронов низкоэнергетических заполненных оболочек в связывании соседних атомов в соединениях легких элементов в определенной степени рассматривался, то для соединений тяжелых элементов до последнего времени он практически не ставился.^{17, 85} Рассмотрим, например, установленный факт участия $U6p$ - и $O2s$ -АО ураниловых соединений в образовании ВВМО.^{2, 3, 6} Если бы эти молекулярные орбитали состояли только из $U6p$ - и $O2s$ -АО, то их нельзя было бы назвать валентными МО, но поскольку известно,^{3, 29–31} что они в своем составе содержат также валентные $U7s, 6d, 4f$ - и $O2p$ -АО, то рассматриваемые молекулярные орбитали получили название ВВМО.

Вопрос о роли электронов низкоэнергетических заполненных АО тяжелых элементов (актинидов, лантанидов и др.) в химическом связывании, поставленный на основании результатов рентгеноэлектронной спектроскопии,^{2–6, 26, 27, 78} имеет важное значение. Его рассмотрение поможет понять природу химической связи в этих соединениях, объяснить наличие устойчивых почти линейных групп AnO_2^{n+} в некоторых соединениях актинидов, которые не образуют никакие другие элементы, и т.д. Однако очевидно, что для актинидных соединений в настоящее время сложно провести достаточно строгие теоретические расчеты. Поэтому, как отмечается в работах^{17, 20}, задача состоит в том, чтобы рассмотреть участие электронов заполненных АО в химическом связывании соединений на самых простых молекулах,^{51–53, 56, 71, 73–75, 88} а затем постепенно перейти к соединениям тяжелых элементов.

1. Простые модели

При изучении формирования различных МО оказывается полезным рассмотрение зависимостей энергий этих МО от межатомных расстояний.^{3, 4, 51–53, 56, 72, 73, 85, 112} Наиболее удобным объектом таких исследований является двухатомная молекула азота. Расчет энергий МО для различных длин связи в молекуле N_2 был проведен методами ССП CNDO/2 и ССП Х α -ДВ (рис. 22).^{51, 56} Результаты, полученные в этих двух приближениях, находятся в хорошем согласии. Они приводят к одинаковому характеру изменения энергии различных МО при уменьшении длины связи в молекуле N_2 и к одинаковому порядку следования этих МО при равновесной длине связи $R_e = 0.109$ нм, а также дают сравнимые по величине значения разности энергий связи электронов разрыхляющей $2\sigma_u^*$ и связывающей $2\sigma_g$ -ВВМО.

При сближении атомов азота до равновесного расстояния в молекуле N_2 наблюдается изменение не только в энергиях МО, но и в порядке следования орбиталей по

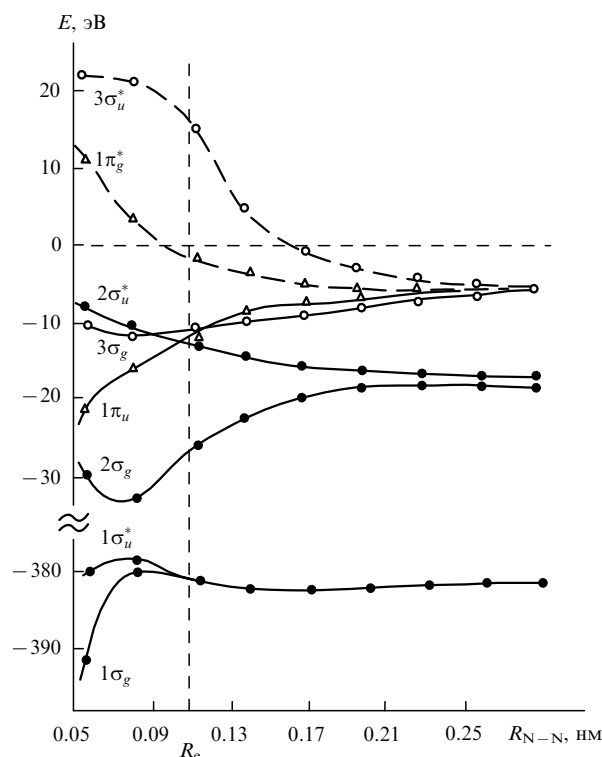


Рис. 22. Зависимость энергий МО молекулы N_2 от длины связи R_{N-N} , полученная методом ССП Х α -ДВ.^{51, 56} R_e — равновесное расстояние.

энергиям. При этом образуются $1\sigma_g$ -, $1\sigma_u^*$ -ОМО и $2\sigma_g$ -, $2\sigma_u^*$ -ВВМО, содержащие вклад $N1s$ - и $N2s$ -АО соответственно. Увеличение по абсолютной величине энергии дважды вырожденной $1\pi_u$ -ВМО, состоящей из $2p_x$ - и $2p_y$ -АО, по сравнению с энергией $3\sigma_g$ -ВМО, состоящей главным образом из $2p_z$ -АО, указывает на больший вклад в ковалентную составляющую энергии связи молекулы N_2 электронов $1\pi_u$ -ВМО, по сравнению с электронами $3\sigma_g$ -ВМО. Слабая зависимость энергий $2\sigma_u^*$ и $3\sigma_g$ -МО от длины связи в диапазоне ее изменения от R_e до 0.35 нм указывает на незначительную величину орбитальных сил f_i , что свидетельствует о существенно несвязывающем характере $2\sigma_u^*$ и $3\sigma_g$ -МО.

На основании слабой зависимости энергий $1\sigma_g$ - и $1\sigma_u^*$ -ОМО от длины связи в этом же диапазоне значений R вкладом $N1s$ -электронов в химическое связывание молекулы азота в первом приближении можно пренебречь. При дальнейшем сближении атомов в молекуле N_2 наблюдается увеличение абсолютных значений энергий $1\pi_u$ - и уменьшение энергий $3\sigma_g$ -ВМО. Одной из причин изменения энергий этих МО может быть увеличение интегралов перекрывания $2p_x$ - и $2p_y$ -АО и уменьшение интегралов перекрывания для $2p_z$ -АО соседних атомов при переходе к малым длинам связи. При $R < R_e$ характер изменения энергий $1\sigma_g$ - и $1\sigma_u^*$ -ОМО с уменьшением R такой же, как и для $2\sigma_g$ - и $2\sigma_u^*$ -ВВМО при $R > R_e$, причем абсолютные значения энергий разрыхляющих $1\sigma_u^*$ и $2\sigma_u^*$ -МО зависят от длины связи в меньшей степени, чем энергии связывающих $1\sigma_g$ - и $2\sigma_g$ -МО.

Чтобы проследить за изменениями в энергиях МО молекулы азота с уменьшением длины связи, удобно воспользоваться упрощенной схемой (рис. 23).^{51,56} Эта схема может быть использована при рассмотрении МО любых двухатомных молекул, содержащих два одинаковых атома с электронной конфигурацией $\{ns^2np^m\}$. На рис. 23, *a* приведен пример молекулы, в которой МО образованы из отдельных АО ($1\sigma_g$ - и $1\sigma_u^*$ -ОМО, $2\sigma_g$ - и $2\sigma_u^*$ -ВВМО и $3\sigma_g$ -, $1\pi_u$ -, $1\pi_g^*$ - и $3\sigma_u^*$ -ВМО). В этом случае отклонение Δ'_i больше Δ_i ($i = 1, 2, 3$), а величина расщепления $\Delta_+ = \Delta_i + \Delta'_i$ зависит от длины связи. Электроны полностью заполненных ОМО ослабляют связь. Поскольку разность $\Delta_- = |\Delta'_i - \Delta_i|$ не слишком велика, то при уменьшении длины связи абсолютные значения изменения энергий связывающих и разрыхляющих МО должны быть сравнимы по величине. В частности, такой характер изменения наблюдается для $1\pi_u$ - и $1\pi_g^*$ -ВМО (рис. 22). В образовании МО σ -типа в отличие от МО π -типа, наряду с $2s$ -АО принимают участие также $2p_z$ -АО. В рассматриваемом слу-

чае молекулы N_2 при $R_e = 0.109$ нм $2\sigma_g$ -ВВМО состоит на 84% из $2s$ -АО и на 16% из $2p_z$ -АО; $2\sigma_u^*$ -ВВМО — на 69% из $2s$ -АО и на 31% из $2p_z$ -АО; а $3\sigma_g$ -ВМО — на 84% из $2p_z$ -АО и на 16% из $2s$ -АО. На рис. 23, *b* схематично в очень упрощенной форме показано образование МО σ -типа, обусловленное участием $2p_z$ - и $2s$ -АО. Величина этого « s - p -взаимодействия» также зависит от длины связи в молекуле. При одинаковом вкладе такого взаимодействия в связывающие и разрыхляющие МО они окажутся сдвинутыми по энергии в разные стороны примерно на одинаковую величину (рис. 23, *b*). В действительности смешивание различных АО при образовании связывающих и разрыхляющих МО различно, что приводит к еще большему асимметричному сдвигу энергий МО от энергий исходных АО. Это проявляется в том, что при сближении атомов азота «центр тяжести» энергий ВМО σ -типа сдвигается больше «центра тяжести» ВВМО, т.е. формально $\delta_3 > \delta_2$ (см. рис. 22, 23). В результате может измениться порядок следования ВМО по энергиям, как это наблюдается для $1\pi_u$ - и $3\sigma_g$ -ВМО. При сближении атомов азота перекрывание $2p_z$ -АО уменьшается по сравнению с перекрыванием $2p_x$ - и $2p_y$ -АО, что также способствует изменению энергий $1\pi_u$ - и $3\sigma_g$ -ВМО.

Несмотря на формальный подход к разделению энергии взаимодействия между электронами оболочек соседних атомов, данная упрощенная (не учитывающая атомной s - p -гибридизации) схема, позволяет понять наблюдаемые изменения в энергиях различных МО при уменьшении длины связи в молекуле азота и инверсию $3\sigma_g$ - и $1\pi_u$ -уровней. Становятся также понятными причины, обуславливающие несвязывающий характер $2\sigma_u^*$ - и $3\sigma_g$ -МО и тот факт, что суммарно электроны $2\sigma_u^*$ и $2\sigma_g$ -ВВМО вносят положительный вклад в энергию связи молекулы N_2 .

Оценка вкладов в химическое связывание молекулы азота электронов различных МО проводилась в приближении CNDO/2 на основе анализа величины резонансной энергии E_{AB}^R (уравнение (10)), отражающей степень ковалентности связи молекулы АВ (рис. 24).^{51,52,56} Вклад электронов $1\sigma_g$ - и $1\sigma_u^*$ -ОМО в энергию связи этой молекулы не оценивался.

Отметим, что полученные результаты не согласуются с обычно принятыми представлениями о характере химической связи в молекуле азота.^{21,22} В определенном приближении, как и прежде, можно считать, что связь в молекуле азота тройная, но образована электронами не $3\sigma_g$ - и $1\pi_u$ -ВМО,^{21,22}

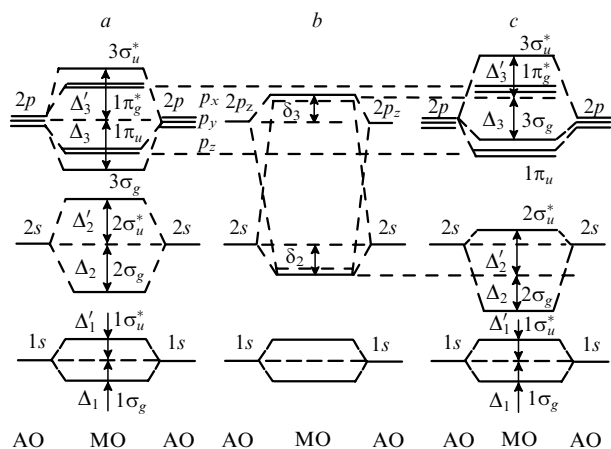


Рис. 23. Схема формирования ВМО, ВВМО и ОМО в молекуле азота *a* — без учета перекрывания $2s$ - и $2p_z$ -АО соседних атомов; *b* — « s - p -взаимодействие»; *c* — с учетом перекрывания $2s$ - и $2p_z$ -АО.^{51,56}

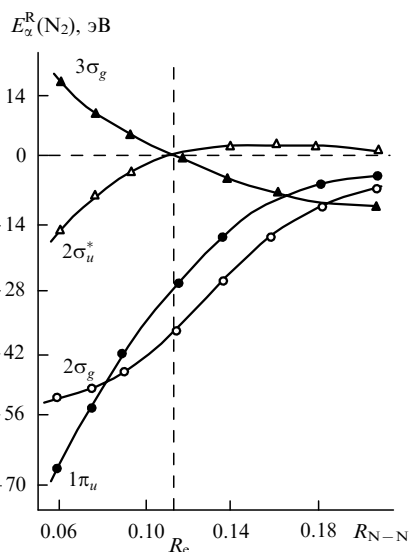


Рис. 24. Зависимость величин E_A^R , характеризующих вклад электронов различных МО в ковалентное связывание, от длины связи R_{N-N} в молекуле N_2 .^{51,56}

Таблица 3. Энергии (эВ) и состав (%) молекулярных орбиталей при различных длинах связи R_{F-F} (нм) в молекуле F_2 , вычисленные в приближении CNDO/2.⁷³

Молекулярная орбиталь	$R_1 = 0.05$				$R_e = 0.1417$				$R_2 = 0.20$			
	E_1	2s-AO	2p _z -AO	2p _x (2p _y)-AO	E_c	2s-AO	2p _z -AO	2p _x (2p _y)-AO	E_2	2s-AO	2p _z -AO	2p _x (2p _y)-AO
3 σ_u^* -ВМО	22.83	79	21	—	2.05	5	95	—	—5.91	—	100	—
1 π_g^* -ВМО	—1.00	—	—	100	—22.09	—	—	100	—23.69	—	—	100
3 σ_g -ВМО	—16.13	21	79	—	—22.73	2	98	—	—16.20	—	100	—
1 π_u -ВМО	—46.86	—	—	100	—25.77	—	—	100	—24.17	—	—	100
2 σ_u^* -ВВМО	—40.60	39	61	—	—41.99	5	95	—	—44.41	100	—	—
2 σ_g -ВВМО	—78.51	90	10	—	—49.74	98	2	—	—45.89	100	—	—

а электронами 1 π_u -ВМО и 2 σ_g -ВВМО. При этом вклад электронов 2 σ_g -ВВМО, состоящей в основном из 2s-AO, в связывание молекулы азота сравним по величине с вкладом электронов дважды вырожденной 1 π_u -ВМО.^{51, 56}

Другим примером участия электронов ВВМО в химическом связывании соединений может служить молекула фтора, в которой полностью заполнены как связывающая 1 π_u -, так и разрыхляющая 1 π_g^* -ВМО. В соответствии с традиционной схемой образования химической связи^{21, 22} вклады электронов этих ВМО в химическое связывание должны взаимно компенсироваться, равно как и вклады электронов связывающей 2 σ_g - и разрыхляющей 2 σ_u^* -ВВМО. Однако из зависимости энергии МО молекулы F_2 от длины связи R_{F-F} видно,⁷³ что для 2 σ_g - и 2 σ_u^* -ВВМО такое предположение не соответствует действительности, поскольку их орбитальные силы f_i различны.

Оценка вклада в химическое связывание молекулы F_2 электронов различных МО на основе метода разделения полной энергии показывает, что при равновесной длине связи влияние электронов 1 π_u - и 1 π_g^* -ВМО взаимно компенсируется, а вклад электронов 2 σ_g -ВВМО в связывание F_2 несколько больше вклада электронов 2 σ_u^* -ВВМО.⁷³ В результате основной вклад в ковалентную составляющую связи в молекуле фтора вносят электроны 3 σ_g -ВМО и частично 2 σ_g -ВВМО, причем участие последних составляет 44% от общей величины связи. Таким образом существенное участие в химическом связывании молекулы фтора электронов ВВМО обусловлено смешиванием незаполненных и заполненных АО (табл. 3).

Квантово-химическая оценка связывающего (разрыхляющего) характера МО молекулы F_2 была сделана на основе орбитальных сил f_α . Расчет проводили методом ССП Х α -РВ с учетом релаксации орбиталей в рамках принципа переходного состояния.⁷³ При интерпретации полученных данных использовался рентгеноэлектронный спектр слабосвязанных электронов молекулы F_2 (см. рис. 7).²³ Из сопоставления экспериментальных и теоретических данных следует (табл. 4), что *ab initio* расчет¹¹³ и полуэмпирический расчет по методу CNDO/2⁷³ в отличие от результатов Х α -расчетов дают неправильную последовательность уровней

Таблица 4. Сопоставление вертикальных потенциалов ионизации валентных электронов молекулы F_2 при равновесной длине связи $R_e = 0.1417$ нм.

Метод вычисления	ПИ, эВ					Ссылки
	1 π_g^* -ВМО	1 π_u -ВМО	3 σ_g -ВМО	2 σ_u^* -ВВМО	2 σ_g -ВВМО	
Эксперимент	15.9	18.8	21.1	37.5	41.8	23
<i>Ab initio</i>	18.0	21.9	20.3	40.7	47.8	113
Х α -ДВМ	16.0	18.6	20.8	33.7	39.3	32
CNDO/2	22.1	25.8	22.7	42.0	49.7	73
Х α -РВ	16.8	19.5	20.7	34.7	39.5	73

МО в приближении теоремы Купманса: 3s-ВМО оказываются расположенными между двумя МО π -типа, что не согласуется с экспериментально определенным порядком энергетических уровней (см. рис. 7). В количественном отношении результаты, полученные этими методами, также уступают данным Х α -методов, причем использование метода Х α -РВ является более предпочтительным при описании энергий связи электронов ВВМО.

Значения производных E'_b (орбитальных сил f_i) при равновесной длине связи $R_e = 0.1417$ нм в молекуле F_2 показывают, что наибольший вклад в связывание атомов F

Таблица 5. Орбитальные силы E'_b для валентных орбиталей молекулы F_2 при равновесной длине связи $R_e = 0.1417$ нм.¹⁷

Молекулярная орбиталь	$E'_b, 10^{-8}$ Н на 1 электрон		
	<i>ab initio</i> ^a	CNDO/2	Х α -РВ
1 π_g^* -ВМО	—0.93	—0.89	—0.71
1 π_u -ВМО	0.98	0.89	1.79
3 σ_g -ВМО	1.69	1.08	1.43
2 σ_u^* -ВВМО	—1.24	—0.96	—1.78
2 σ_g -ВВМО	2.42	2.05	2.85

^a Вычислено по приведенным в работе¹¹³ энергиям МО при двух значениях R_{F-F} , равных 0.1336 и 0.1417 нм.

вносят электроны 2 σ_g -ВВМО. Электроны 2 σ_u^* -ВВМО разрыхляют связь F—F, однако полной компенсации связывающего вклада 2 σ_g -ВВМО не наблюдается (табл. 5).

В рентгеноэлектронном спектре молекулы F_2 области ВВМО линия 2 σ_g -электронов более широкая, чем линия 2 σ_u^* -электронов (полные полуширины линий равны 2.7 и 1.6 эВ соответственно).²³ Одной из причин такого различия в полуширинах линий может служить существование нескольких конечных состояний после фотоэмиссии электрона. Для подтверждения этого предположения необходимо провести теоретические расчеты с включением в них конфигурационного взаимодействия. Другой причиной может быть зависимость градиента потенциалов ионизации данных уровней от длины связи R_{F-F} , что полностью согласуется с результатами расчета методом Х α -РВ. Действительно, отношение полуширин линий 2 σ_u^* - и 2 σ_g -электронов составляет 0.59, в то время как отношение абсолютных значений орбитальных сил f_α равно 0.62 (см. табл. 5).

Несмотря на отличие в форме максимумов, обусловленное различными вкладами электронов 2 σ_u^* - и 2 σ_g -ВВМО в химическое связывание атомов фтора, полные интенсивности линий практически совпадают,²³ что указывает на равенство сечений фотоионизации. Это обстоятельство говорит об одинаковом вкладе 2s-AO в 2 σ_u^* - и 2 σ_g -ВВМО. Результаты расчета Х α -РВ⁷³ также подтверждают это предположение (табл. 6). Если бы эти вклады отличались, то следовало бы предположить существенную зависимость сечений фотоэф-

Таблица 6. Энергии E_b и распределение электронного заряда Q (%) для валентных орбиталей молекулы F_2 при равновесной длине связи $R_e = 0.1417$ нм для основного и переходного состояний.⁷³

Молекулярная орбиталь	E_b , эВ	Заряд Q в областях			
		атомной		меж-атомной	внешней
		$F2s$	$F2p$		
Основное состояние					
$1\pi_g^*$ -ВМО	10.50	0	79.2	15.0	5.8
$1\pi_u$ -ВМО	13.50	0	70.7	23.1	6.2
$3\sigma_g^*$ -ВМО	14.56	2.2	77.3	11.7	8.8
$2\sigma_u^*$ -ВВМО	28.31	81.8	2.0	11.1	5.1
$2\sigma_g^*$ -ВВМО	33.18	78.3	2.0	17.1	2.6
Переходное состояние					
$1\pi_g^*$ -ВМО	16.80	0	80.8	14.4	4.8
$1\pi_u$ -ВМО	19.50	0	72.8	22.0	5.2
$3\sigma_g^*$ -ВМО	20.70	2.4	78.5	11.3	7.8
$2\sigma_u^*$ -ВВМО	34.70	82.7	1.9	10.8	4.6
$2\sigma_g^*$ -ВВМО	39.50	79.0	2.0	16.7	2.3

факта от энергии рассматриваемых уровней, что маловероятно ввиду близости энергий связи электронов $2\sigma_u^*$ - и $2\sigma_g^*$ -ВВМО (см. табл. 5).

Как видно из данных табл. 6, ВВМО построены в основном из $2s$ -АО фтора, вклад которых примерно одинаков и мало меняется при релаксации орбиталей, вызванной удалением электрона. Существенный вклад $2s$ -АО в $2\sigma_u^*$ -ВВМО объясняет значительную стабилизацию этой МО, в отличие $2\sigma_g^*$ -ВВМО молекулы N_2 , которая характеризуется более высоким вкладом $2p$ -АО.^{51,56} Разность энергий электронов ВВМО в молекуле F_2 , равная 4.3 эВ (табл. 4), существенно меньше соответствующей величины (18.7 эВ) в молекуле N_2 .^{51,56} Специфика ВВМО в молекуле F_2 обуславливает также отчетливо связывающий характер $3\sigma_g^*$ -ВМО (табл. 5), поскольку, как видно из данных табл. 6, эта ВМО составлена в основном из $2p_\sigma$ -АО атомов фтора.

Аналогичные результаты были получены и для других двухатомных молекул и кластеров элементов IVA–VIIA групп 2-го и 3-го периодов.^{17, 52, 71, 72, 88}

Подобные рассуждения могут быть проведены и при рассмотрении зависимости энергий МО ураниловой группы UO_2^{2+} от длины связи R_{U-O} , полученной в приближении метода ССП Х α -РВ, (рис. 25).^{3,106} Полученная зависимость находится в хорошем качественном согласии с данными для молекулы N_2 . Так при сближении соответствующих атомов разрыхляющие $8\sigma_u^*(UO_2^{2+})$ - и $2\sigma_u^*(N_2)$ -ВВМО изменяются по энергии в меньшей степени, чем связывающие $7\sigma_u(UO_2^{2+})$ - и $2\sigma_g(N_2)$ -ВВМО. Следовательно, можно предположить существенное участие в связывании ураниловой группы электронов $7\sigma_u$ - и $8\sigma_u$ -ВВМО. Такой эффект, как уже отмечалось для молекулы азота, возникает в результате смешивания валентных и заполненных низкоэнергетических АО, участвующих в образовании ВВМО, соседних атомов. Этим, видимо, объясняется инверсия $7\pi_u$ - и $9\sigma_u$ -, а также $4\pi_g$ - и $12\sigma_g$ -ВМО ураниловой группы при изменении длин связей $U-O$ (рис. 25). По величинам орбитальных сил f_i , рассчитанным на основании зависимостей энергий МО от междядерного расстояния, была оценена степень участия в химическом связывании электронов различных МО.¹¹³ Было найдено, что при $R_{U-O} = 0.173$ нм в ураниловой группе вклад электронов ВВМО в энергию химической связи составляет 29% от общего вклада электронов всех МО.

Аналогичные результаты были получены при проведении расчетов электронной структуры ураниловой группы методом ССП Х α -ДВ (рис. 26, 27).⁷⁷ Наблюдается некоторое изменение вклада электронов ВМО и ВВМО в прочность

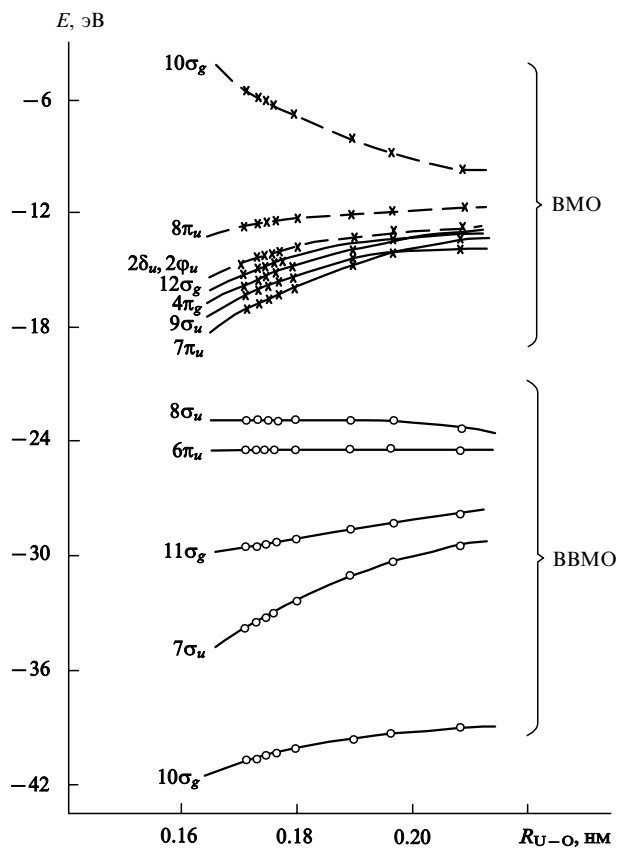


Рис. 25. Зависимость энергий МО для кластеров UO_2^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) от длины связи R_{U-O} , рассчитанная по методу ССП Х α -РВ.¹⁰⁶

химической связи в ураниловой группе в зависимости от длины связи R_{U-O} (рис. 26). На рис. 27 незаполненные молекулярные орбитали изображены в виде штрихов, а заполненные МО в виде сплошных линий, над которыми приведены атомный состав, энергии (слева) и величины E_α^R (справа), характеризующие ковалентный вклад электронов этих МО в химическое связывание кластера UO_2^{2+} . Так, при $R_{U-O} = 0.173$ нм для UO_2^{2+} -группы найдено, что вклад

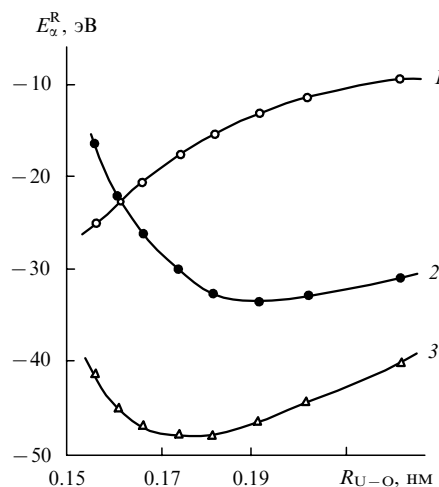


Рис. 26. Зависимость энергетических вкладов E_α^R электронов ВВМО (1), ВМО (2) и суммарного вклада электронов МО (3) в ковалентное связывание кластера UO_2^{2+} от длины связи R_{U-O} .⁷⁷

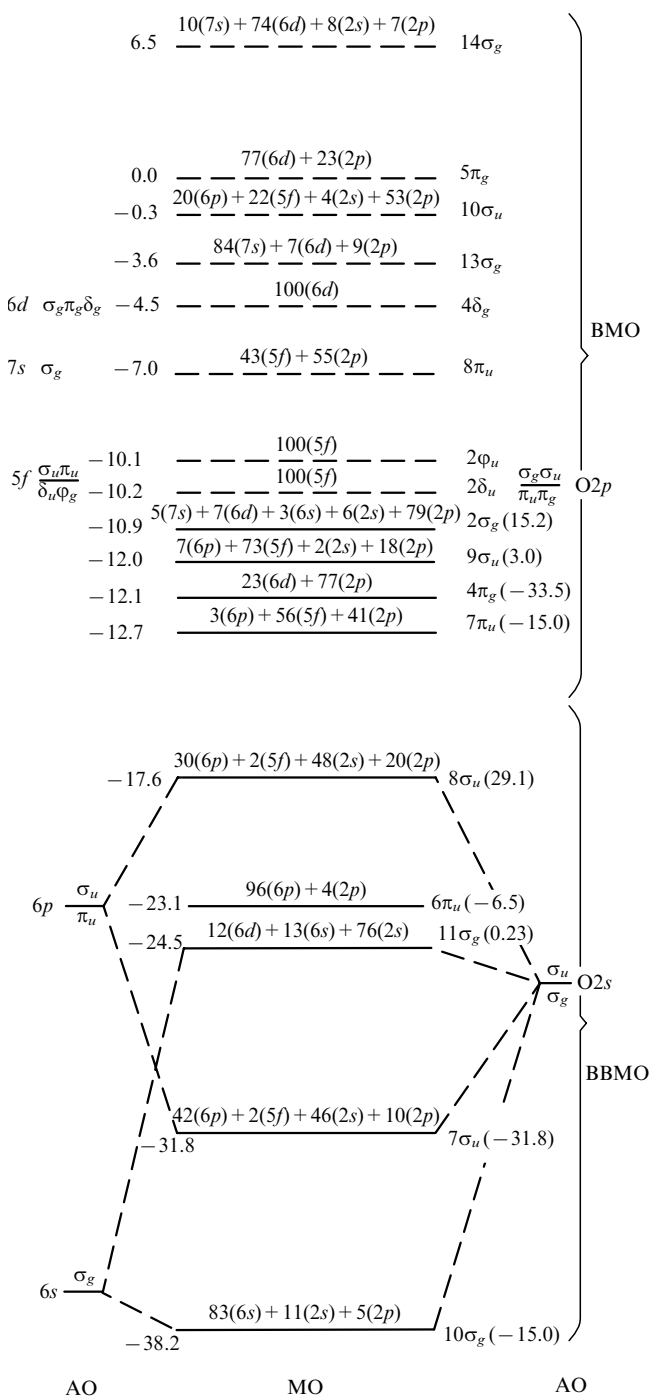


Рис. 27. Схема МО кластера UO_2^{2+} (группа симметрии $D_{\infty h}$) при $R_{\text{U-O}} = 0.173$ нм (ССП Х α -ДВ) с указанием энергий МО (эВ), их состава (%) и величин E_{α}^R (эВ), характеризующих ковалентный вклад в химическую связь (в скобках).⁷⁷

электронов ВВМО в энергию химической связи составляет 37% от общего вклада электронов всех МО. Подобные расчеты были проведены также для кластера $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ (группа симметрии D_{4h}).¹⁷

2. Кристаллическая решетка

На основе рассмотренных выше данных можно предположить, что внутренние валентные электроны будут обуславливать химическое связывание не только в молекулах, но и в кристаллах. Это в основном относится к ковалентным кри-

сталлам. В этой связи были проведены квантово-химические расчеты энергетических зон черного фосфора.⁷⁵ Выбор объекта исследования обусловлен моноатомностью решетки, что исключает ионную составляющую связи, наличием надежных кристаллографических данных¹¹⁴ и фотоэлектронных спектров, полученных с применением синхротронного источника возбуждения.¹¹⁵ Расчеты зонной структуры черного фосфора проведены методом кристаллических орбиталей в приближении расширенного метода Хюккеля (PMX) по программе, описанной в работе¹¹⁶.

Кристаллическая решетка черного фосфора состоит из гофрированных слоев.¹¹⁴ Размеры элементарной ячейки — $a = 0.33136$, $b = 1.0478$ и $c = 0.43763$ нм. Каждый атом фосфора имеет трех ближайших соседей в слое на расстояниях 0.2244, 0.2224 и 0.2224 нм соответственно. Слои удалены друг от друга, так что наименьшее расстояние между атомами фосфора, принадлежащих двум слоям, равно 0.3592 нм. Для этого расстояния интеграл перекрывания между атомными слейтеровскими $3s$ - и $3p$ -орбиталями, экспоненты которых приняты по Клементи,¹¹⁷ близок к нулю. Поэтому основные особенности зонной структуры черного фосфора могут быть удовлетворительно описаны в двумерном представлении с четырьмя атомами в элементарной ячейке (ЭЯ).

Элементарная ячейка слоя состоит из двух пар атомов фосфора, оси связей которых направлены под углом 44.17° к оси a кристалла.¹¹⁴ Расстояние $R_{\text{P-P}}$ внутри пар составляет 0.2224 нм, а между осями пар по координате c — 0.2130 нм. Постоянные трансляции ЭЯ в двух перпендикулярных направлениях равны приведенным выше значениям констант a и c соответственно. Двумерная зона Бриллюэна (ДЗБ) для выбранного слоя — прямоугольная, ее центр обозначен Γ , а середина наибольшей стороны и угловая точка ДЗБ — точками J и K соответственно. Направления $\Gamma \rightarrow J$ обозначены Σ_1 , $J \rightarrow K$ — Σ_2 и $K \rightarrow \Gamma$ — Σ_3 .

Энергии кристаллических валентных орбиталей $E_i(k)$ определены вдоль этих направлений и в точках Γ , J , K решением секулярного уравнения

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu}(k) - S_{\mu\nu}(k)E_i(k)]c_{\nu}(k) = 0, \quad (35)$$

где $F_{\mu\nu}(k)$ и $S_{\mu\nu}(k)$ — соответственно матричные элементы одноэлектронного оператора и интеграла перекрывания между базисными блоховскими функциями.

Для $3s$ - и $3p$ -АО фосфора приняты значения орбитальных потенциалов ионизации, рекомендованные Чаркиным.¹¹⁸ Уравнение (35) применительно к зонным расчетам впервые рассматривалось Мессмером¹¹⁹ и было успешно использовано Нишидой¹²⁰ и Гоффманом.¹²¹ В этом подходе критическим моментом является надлежащий выбор параметров.¹²² Как будет показано далее, принятые в работе¹¹⁸ значения потенциалов ионизации и в работе¹¹⁷ значения орбитальных экспонент приводят к удовлетворительному описанию электронной структуры валентной зоны черного фосфора.

Уравнение ЛКАО (35) в s,p -базисе с четырьмя атомами в элементарной ячейке, каждый из которых имеет 5 валентных электронов, дает 16 кристаллических орбиталей, из которых нижние 10 заполнены. На рис. 28 приведены полученные в расчете дисперсионные кривые для всех заполненных и двух пустых кристаллических орбиталей. Нуль энергии соответствует потолку валентной полосы, который достигается вблизи точки J в направлении Σ_1 . Согласно расчету, черный фосфор должен обладать свойствами полупроводника.

Две нижние валентные кристаллические орбитали генетически связаны с $2\sigma_g$ -ВВМО двухатомных кластеров P_2 , следующие две — с $2\sigma_u$ -ВВМО. Три пары верхних заполненных кристаллических орбиталей происходят от $1\pi_u$ - и $3\sigma_g$ -ВМО. В направлении Σ_2 соответствующие кристаллические орбитали энергетически вырождены. С правой стороны

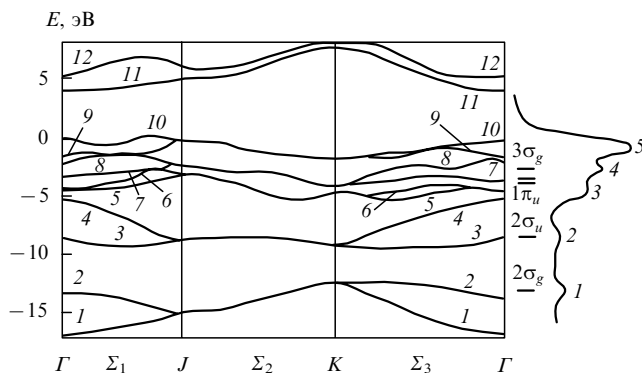


Рис. 28. Сопоставление дисперсионных зависимостей энергетических зон черного фосфора, рассчитанных в приближении РМХ⁷⁵ и ФЭС спектра.¹¹⁵ Горизонтальными линиями отмечены уровни кластера P₂.

на рис. 28 приведен фотоэлектронный спектр (ФЭС) монокристалла черного фосфора, полученный при энергии фотонов 110 эВ.¹¹⁵ В этом спектре отчетливо проявляются пять пиков, последовательные энергетические расстояния между которыми, начиная с первого, составляют 4.6, 4.2, 1.9 и 2.0 эВ. Все особенности фотоэлектронного спектра, включая данные по энергиям и относительным высотам пиков, хорошо передаются полученными в расчете дисперсионными зависимостями. На рис. 28 отмечено также положение МО кластера P₂ с расстоянием R_{P-P}, равным 0.2224 нм. Видно, что расщепление 2σ_g- и 2σ_u-ВВМО, образованных при взаимодействии 3s-АО (с участием 3p_σ-АО), хорошо описывает взаимное расположение пиков 2 и 1, в то время как 1π_u- и 3σ_g-МО попадают в район центра пиков 3–5. Таким образом, качественные особенности химической связи в кристалле черного фосфора могут быть поняты уже в терминах двухатомных взаимодействий (т.е. в приближении ближнего порядка), тогда как детали электронной структуры обусловлены зонным характером волновых функций.

В случае двухатомных молекул в качестве количественной меры вклада электронов отдельных МО в химическое связывание атомов могут служить орбитальные вибронные константы (ОВК), определяемые на основе спектроскопических данных. Показано также, что ОВК тесно коррелируют с величинами орбитальных сил f_i [уравнение (24)], вычисляемых как производные энергий МО $E_i(R)$ по междядерному расстоянию R в равновесной точке R_e , где i — индекс МО. Если энергии МО получены в расчетах *ab initio* молекул, то зависимость ОВК от f_i проходит через начало координат.⁵³ Для проверки правомочности такого подхода в рамках принятого в данной работе полумпирического метода Гоффмана был проведен расчет⁷⁵ зависимостей $E_i(R)$ и определены значения f_i для молекулы N₂ (аналога P₂), поскольку ОВК молекулы N₂ известны.^{53, 65}

На рис. 29 приведена корреляционная зависимость между ОВК молекулы N₂ и орбитальными силами f_i , вычисленными по уравнению (24) для экспериментального значения R_e .^{17, 75} Из этого рисунка видно, что расширенный метод Хьюккеля вполне пригоден для оценки орбитальных вибронных констант. Найдено, что ОВК коррелирует с вкладами $n(j, NN)$ отдельных МО в суммарный порядок связи.⁵³ Следовательно, орбитальные заселенности связей по Малликену также пригодны для расчета ОВК. Сопоставление рис. 29 и данных⁵³ указывает в свою очередь на проявление в случае N₂ взаимосвязи между $n(j, NN)$ и f_i , наличие которой подтверждается и при расчете молекулы P₂.⁷⁵

Следует отметить, что в связывании P₂, как и N₂, особое положение занимает 2σ_g-ВВМО. Таким образом, орбитальные силы по РМХ можно рассматривать как своеобразные квантово-химические индексы при качественном анализе

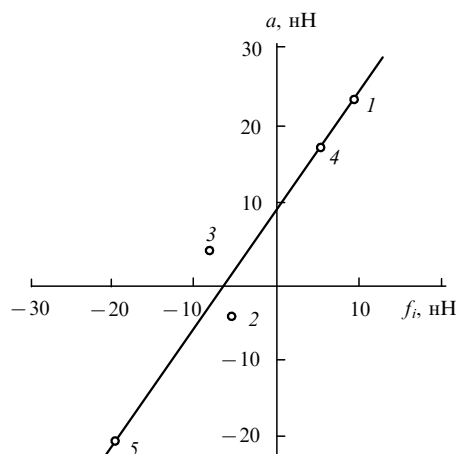


Рис. 29. Зависимость орбитальных вибронных констант a молекулы N₂ от орбитальных сил f_i (расчет в приближении РМХ МО). 1 — 2σ_g, 2 — 2σ_u, 3 — 3σ_g, 4 — 1π_u, 5 — 1π_g.⁷⁵

вкладов, которые вносят электроны отдельных МО в химическое связывание атомов.

Данный подход, как отмечается в работах^{17, 75}, естественно распространить на расчеты зонной структуры твердых тел. Для этого решение секулярного уравнения (35) необходимо продифференцировать по R . Удобно провести два дополнительных расчета зон при $R = R_e - \Delta R$ и $R = R_e + \Delta R$, где ΔR — небольшое смещение междядерного расстояния. В расчетах зонной структуры черного фосфора для всех расстояний в элементарной ячейке принято $\Delta R = 0.001$ нм. Полученные таким образом дисперсионные кривые дифференцировались по R численно с определением орбитальных сил для приведенных на рис. 28 дисперсионных зависимостей в разных точках ДЗБ. Полученные данные приведены в табл. 7, в которой точкам Σ_1 , Σ_2 и Σ_3 соответствуют средние положения этих направлений ДЗБ. Из приведенных в таблице данных видно, что небольшим связывающим характером (положительное значение орбитальных сил) обладают внутренние валентные кристаллические орбитали 1 и 2. Более высокие по энергии кристаллические орбитали проявляют либо слабосвязывающий (несвязывающий) характер, либо разрыхляющий (отрицательные значения орбитальных сил). Нижние свободные кристаллические орбитали 11 и 12, как и следовало ожидать, имеют сильно разрыхляющие свойства. Следует отметить также, что значения орбитальных сил f_i зависят от координат точек ДЗБ. Например, в точке K наблюдается ослабление

Таблица 7. Орбитальные силы f_i (10⁻⁸ Н) для энергетических зон черного фосфора.⁷⁵

Номер дисперсионной кривой	Точки ДЗБ					
	Γ	Σ_1	J	Σ_2	K	Σ_3
12	-2.9	-3.9	-8.4	-8.3	-8.0	-7.2
11	-4.5	-6.0	-6.4	-7.3	-6.4	-4.5
10	-2.4	-2.6	-3.2	-1.7	-1.0	-2.0
9	-2.1	-1.1	-3.1	-1.7	-0.9	-1.1
8	-0.1	-1.7	-1.9	-0.6	-0.2	-1.4
7	-1.2	-1.5	-1.6	-0.6	-0.2	0.3
6	-2.1	-1.3	0.4	0.1	0.5	-0.3
5	0.7	0.6	0.4	0.1	0.5	0.6
4	0.9	0.0	0.5	-0.3	-0.1	-1.0
3	-2.1	-0.3	0.5	-0.3	-0.1	-0.9
2	2.2	1.8	1.8	1.1	-0.3	1.1
1	2.5	2.3	1.8	1.1	-0.2	1.7

связывания всех кристаллических орбиталей, включая и внутренние валентные кристаллические орбитали. Угловая зависимость индексов межатомного связывания f_i для различных, например 1 и 2, кристаллических орбиталей может быть использована при изучении анизотропии свойств черного фосфора и других веществ.

Результаты проведенного исследования приводят к заключению о преобладающем вкладе электронов внутренних валентных зон атомного кристалла в ковалентное связывание атомов. Вывод о связывающем характере ВВМО двухатомного кластера, на основе которого построена решетка, сохраняется при переходе к описанию электронной структуры твердого тела в рамках зонной теории.

Таким образом из данных, рассмотренных в настоящем разделе, следует, что участием электронов ВВМО в связывании пренебрегать нельзя. В отдельных случаях их вклад в энергию ковалентного связывания соединений может быть сравним с вкладом электронов ВМО.

VI. Заключение

Широкое применение рентгеноэлектронной спектроскопии при исследованиях электронной структуры молекул и твердых тел, состоящих из самых различных элементов Периодической системы, позволило получить оригинальные результаты о взаимодействии электронов низкоэнергетических заполненных подоболочек соседних атомов в веществе. Для многих соединений такое взаимодействие может быть достаточно сильным и им нельзя пренебрегать при рассмотрении электронной структуры. В рентгеноэлектронных спектрах таких соединений в области относительно слабосвязанных ($\sim 15-50$ эВ) электронов, как правило, возникает тонкая структура, обусловленная электронами ВВМО. Ее изучение показало, что характеристики такой структуры взаимосвязаны со строением рассматриваемых соединений. Данные рентгеноэлектронной спектроскопии об образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей, взаимосвязи строения соединений со структурой этих ВВМО, а также о вкладе электронов таких ВВМО в химическое связывание между атомами находятся в хорошем согласии с результатами теоретических расчетов. Возможность качественной интерпретации структуры рентгеноэлектронных спектров многих соединений в области энергий связи электронов ВВМО на основе общих теоретико-групповых понятий позволяет использовать метод РЭС широкому кругу исследователей при решении тех или иных задач по строению вещества, его радиационным повреждениям и изучению дефектов в нем.

Следует отметить, что в настоящее время пока нет окончательно сформировавшегося мнения о роли и значении ВВМО в образовании соединений, в формировании их физико-химических свойств и строения. В частности, для соединений лантанидов и актинидов этот вопрос мало изучен. Однако уже сейчас можно привести ряд примеров, в которых использование концепции эффективного (наблюдаемого в опыте) образования ВВМО позволяет объяснить некоторые экспериментальные результаты, например, инверсию уровней $3\sigma_u$ - и $1\pi_u$ -ВВМО в молекуле азота и аномально большую энергию связи атомов в ней;^{51, 56} относительно большие величины ширины валентных зон (25.2 эВ) графита и алмаза, и энергии связи между атомами углерода в слоях;^{25, 88} возникновение тонкой структуры в рентгеноэлектронных спектрах соединений лантанидов^{4, 5} и актинидов^{2, 3, 102, 103} в области энергий связи электронов $\sim 15-50$ эВ; связь характеристик тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров соединений актинидов^{18, 109, 123} и других элементов¹⁷ со строением ближайшего окружения и длинами связей от ионов металлов до ближайших атомов лигандов; возникновение тонкой структуры в эмиссионных спектрах соединений лантанидов,¹⁹ урана¹²⁴ и электронных

конверсионных спектров соединений урана^{125, 126} в случаях, когда в формировании таких спектров принимают участие электроны из области энергий связи $\sim 15-50$ эВ.

Не исключено, что одной из причин образования устойчивых актиновых групп AnO_2^{2+} в соединениях актинидов является возникновение в них ВВМО. Отметим также, что на основе рассмотренных выше данных был предложен новый метод определения расстояния U—O, способствующий идентификации продуктов реакции соединений урана с поверхностью твердых тел.^{109, 123, 127, 128}

На основании рассмотренных в настоящей работе результатов можно сделать следующие выводы, которые являются ответами на вопросы, перечисленные во Введении при постановке задачи настоящего исследования.

1. При выполнении необходимых условий ВВМО могут образовываться в соединениях практически любых элементов Периодической системы.

2. Тонкая структура спектров РЭС, связанная с электронами ВВМО, позволяет делать заключения о степени участия электронов заполненных АО в химическом связывании, а также о строении ближайшего окружения рассматриваемого атома и длинах связей в соединениях.

3. В отдельных случаях суммарный вклад электронов ВВМО в абсолютную величину энергии химической связи может быть сравним с соответствующей величиной вклада электронов ВМО в связывание атомов. Этот факт является важным и новым в химии.

Литература

1. K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer. *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland, Amsterdam, 1969
2. Ю.А.Тетерин, В.М.Кулаков, А.С.Баев, А.Г.Зеленков, И.В.Мельников, Н.Б.Невзоров, В.А.Стрельцов. В кн. *Тез. докл. совещания «Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений»*. Физико-технический ин-т, Ижевск. 1979. С. 25
3. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Р.В.Ведринский, А.Л.Губский, А.Г.Зеленков, А.П.Ковтун, В.М.Кулаков, В.П.Саченко. *Докл. АН СССР*, **256**, 381 (1981)
4. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, А.Л.Губский, А.П.Ковтун, С.Б.Пиркес, Г.Н.Макушова. *Докл. АН СССР*, **259**, 416 (1981)
5. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, Н.Б.Невзоров, С.Б.Пиркес, Т.А.Красовская. В кн. *Физические и математические методы в координационной химии*. Штиинца, Кишинев, 1980. С. 75
6. Yu.A.Teterin, V.M.Kulakov, A.S.Baev, N.B.Nevzorov, I.V.Melnikov, V.A.Streltsov, L.G.Mashirov, D.N.Suglovov, A.G.Zelenkov. *Phys. Chem. Miner.* **7**, 151 (1981)
7. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987
8. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура органических и элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
9. Д.В.Корольков. *Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов*. Химия, Санкт-Петербург, 1992
10. В.М.Кулаков, Ю.А.Тетерин. *Природа*, (2), 78 (1978)
11. L.Ley, R.A.Pollak, S.P.Kowalczyk, R.McFeely, D.A.Shirly. *Phys. Rev. B Solid State*, Ser. **3**, 8, 641 (1973)
12. В.И.Нефедов. *Журн. структ. химии*, **15**, 1093 (1974)
13. F.Jellinek, R.A.Pollak, M.W.Shafer. *Matter. Res. Bull.*, **9**, 845 (1974)
14. B.W.Veal, D.J.Lam, W.T.Carnall, H.R.Hoekstra. *Phys. Rev. B, Solid State*, Ser. **3**, **12**, 5651 (1975)
15. Э.П.Домашевская, В.И.Нефедов. В кн. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*. Наукова думка, Киев, 1977. С. 86
16. H.Heid, R.Hemmel, C.F.Bruggen, C.Naas. *J. Solid State Chem.*, **33**, 17 (1980)
17. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Внутренние валентные молекулярные орбитали и влияние их электронов на характер химической связи соединений*. ЦНИИатоминформ. Москва, 1985

18. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1986
19. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений лантаноидов*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1987
20. Ю.А.Тетерин. В кн. *Рентгеновские электронные спектры и химическая связь*. (Под ред. В.В.Горчакова, В.И.Вовны, В.И.Нефедова). ДВГУ, Владивосток, 1986. С. 165
21. Ч.Коулсон. *Валентность*. Мир, Москва, 1965
22. М.Орчин, Г.Джаффе. *Разрыхляющие орбитали*. Мир, Москва, 1969
23. P.Weightman, T.D.Thomas, D.R.Jennison. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1652 (1983)
24. W.R.Salaneck, R.W.Bigelow, H.J.Frbeund, E.W.Plummer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **24**, 2403 (1981)
25. А.С.Баев, А.Г.Зеленков, В.М.Кулаков, Б.В.Одинов, В.П.Смилга, Ю.А.Тетерин, Ю.П.Туманов, О.К.Чугунов. *Журн. структ. химии*, **21**, 29 (1980)
26. Ю.А.Тетерин, А.П.Ковтун, С.Г.Гагарин, Н.Б.Невзоров, А.С.Баев, Ю.П.Диков. В кн. *Тез. докл. «XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»*. Вып. 3. Наука, Москва, 1981. С. 131
27. А.С.Баев, В.М.Кулаков, Ю.А.Тетерин, Н.Г.Горшков, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. В кн. *Тез. докл. «XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»*. Вып. 1. Наука, Москва, 1981. С. 154; *Радиохимия*, **24**, 576 (1982)
28. V.A.Terekhov, L.N.Marshakova, N.P.Sergushin, E.M.Smolyarenko, Yu.A.Teterin, E.P.Domachevskaya. *Физика твердого тела*, **24**, 283 (1982)
29. M.Boring, J.H.Wood. *J. Chem. Phys.*, **63**, 638 (1975)
30. P.F.Walch, D.E.Ellis. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2387 (1976)
31. V.A.Gubanov, A.Rosen, D.E.Ellis. *Solid State Commun.*, **22**, 219 (1977)
32. Г.Л.Гуцев, Ф.Ф.Левин. *Жур. структ. химии*, **20**, 771(1979)
33. T.Sasaki, H.Adachi. *Intern. J. Quant. Chem.*, **18**, 227 (1980)
34. В.Хабердтитл. *Строение материи и химическая связь*. Мир, Москва, 1974
35. К.Б.Яцимирский, В.К.Яцимирский. *Химическая связь*. Вища школа, Киев, 1975
36. Л.А.Блюменфельд, А.К.Кукушкина. *Курс квантовой химии и строение молекул*. Изд-во МГУ, Москва, 1980
37. Ю.Н.Кукушкин, Е.И.Маслов. *Строение атомов и химическая связь*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1973
38. Дж.Марелл, С.Кеттл, Дж.Теддер. *Теория валентности*. Мир, Москва, 1968
39. М.Дьюар, Р.Догерти. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*. Мир, Москва, 1977
40. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Теория строения молекул (электронные оболочки)*. Высшая школа, Москва, 1979
41. К.С.Краснов. *Молекулы и химическая связь*. Высшая школа, Москва, 1977
42. Г.Хенрици-Оливэ, С.Оливэ. *Координация и катализ*. Мир, Москва, 1980
43. Ф.Котон, Дж.Уилкинсон. *Основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1979
44. Э.Картмелл, Г.В.А.Фоулс. *Валентность и строение молекул*. Химия, Москва, 1978
45. Т.И.Красовицкая. *Электронные структуры атомов и химическая связь*. Просвещение, Москва, 1980
46. В.И.Корнев, М.Н.Конюхов. *Строение атома и природа химической связи*. Физико-технический ин-т, Ижевск, 1972
47. M.Kotani, K.Ohno, K.Kayama. In *Handbuch der Physik*. Vol. **37/2**, Springer-Verlag, Berlin ets, 1961. P. 173
48. R.D.Harcourt. *Qualitative Valence-Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules: Pauling «3-Electron Bonds» and «Increased-Valence» Theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
49. M.S.Gopinathan, C.Ravimohan. *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 307 (1982)
50. K.Hermann, P.S.Bagus, C.R.Brundle, D.Menzel. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **24**, 7025 (1981)
51. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, Ю.П.Диков, Г.Л.Гуцев. *Докл. АН СССР*, **268**, 921 (1983)
52. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин, А.П.Ковтун. *Докл. АН СССР*, **273**, 156 (1983)
53. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин, Ю.П.Диков. *Журн. физ. химии*, **57**, 2624 (1983)
54. V.A.Gubanov, A.Rosen, D.E.Ellis. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 975 (1979)
55. Г.М.Жидомиров, А.А.Багатурьянц, И.А.Абронин. *Прикладная квантовая химия*. Химия, Москва, 1979
56. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, Ю.П.Диков, Г.Л.Гуцев, В.В.Немошкаленко. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 259 (1983)
57. С.Г.Гагарин, И.А.Лыгина. В кн. *Квантовая химия*. Штинца, Кишинева, 1975. С. 50
58. R.F.W.Bader, W.H.Henneker, P.E.Cade. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967)
59. А.М.Гульмалиев, И.В.Станкевич. *Журн. физ. химии*, **46**, 2711 (1972)
60. K.Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, **66**, 375 (1977)
61. O.Goscinski. In *Quantum Science. Methods and Structure*. (Eds J.-L.Calais, O.Goscinski, J.Linderberg, Y.Ohrn). Plenum, New York, 1976. P. 427
62. С.Г.Гагарин. *Координац. химия*, **6**, 215 (1980)
63. И.Б.Берсукер. *Кинетика и катализ*, **18**, 1268 (1977)
64. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. *Журн. структ. химии*, **25**, (4) 125 (1984)
65. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. *Журн. структ. химии*, **25**, (6) 18 (1984)
66. P.E.Cade, K.D.Sales, A.C.Wahl. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1973 (1966)
67. R.K.Nesbet. *J. Chem. Phys.*, **40**, 3619 (1964)
68. H.Lefebvre-Brion, C.M.Moser, R.K.Nesbet. *Chem. Phys.*, **34**, 1950 (1961)
69. P.E.Cade, W.M.Huo. *J. Chem. Phys.*, **47**, 614 (1967)
70. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. *Журн. физ. химии*, **58**, 3015 (1984)
71. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1915 (1984)
72. Ю.А.Тетерин, А.Д.Сидоренко, С.Г.Гагарин. В кн. *Квантовая химия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР*. Свердловск, 1984. С. 55
73. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. В кн. *Квантовая химия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР*. Свердловск, 1984. С. 58; *Теорет. и эксперим. химия*, **21**, 211 (1985)
74. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. *Журн. физ. химии*, **59**, 920 (1985)
75. С.Г.Гагарин, Ю.А.Тетерин. В кн. *Квантовая химия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР*. Свердловск, 1984. С. 68; *Журн. структ. химии*, **26** (4), 54 (1985)
76. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. В кн. *Квантовая химия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР*. Свердловск, 1984. С. 62
77. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика)*. Т. 4, Вып. 29. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1984. С. 91; *Докл. АН СССР*, **284**, 915 (1985)
78. Ю.А.Тетерин. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1989
79. M.V.Ryzkov, V.A.Gubanov, Yu.A.Teterin, A.S.Baev. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **59**, 1; 7 (1985)
80. М.В.Рыжков, В.А.Губанов, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Журн. неорг. химии*, **30**, 2475 (1985)
81. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин, В.Д.Климов. *Радиохимия*, **27**, 3 (1985)
82. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин. *Радиохимия*, **28**, 318 (1986)
83. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **28**, 460 (1986)
84. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика)*. Т. 36, Вып. 3. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1986. С. 60
85. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика)*. Т. 36, Вып. 3, ЦНИИАтоминформ, Москва, 1986. С. 60
86. J.Schirmer, L.S.Cederbaum, W.Domcke, W. Von Niessen. *Chem. Phys.*, **26**, 149 (1977)
87. N.Honjou, T.Sasajima, F.Sasaki. *Chem. Phys.*, **57**, 475 (1981)
88. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, А.С.Баев. *Поверхностные и теплофизические свойства алмазов. Препринт ИСМ АН УССР*. Киев, 1985. С. 17
89. M.I.Sosulnikov, Yu.A.Teterin. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **59**, 111 (1992)

90. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov. *Appl. Supercond.*, **3–6**, 457 (1993)
91. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov, Yu.A.Petrov. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 469 (1994)
92. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov, L.D.Shustov. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, **68**, 453 (1994)
93. Ю.А.Тетерин, В.М.Кулаков, В.В.Ломоносов, А.С.Баев, М.И.Сосульников. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Ядерно-физические исследования). Т. 5, Вып. 13.* ЦНИИатоминформ, Москва, 1990. С. 71
94. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, М.И.Сосульников, Ю.Н. Сими́рский. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, (3), 25 (1988)
95. В.М.Рыжков, Н.И.Медведева, А.Ф.Голота, М.Я.Ходос, В.А. Губанов. *Журн. структ. химии*, **26**, (6), 76 (1985)
96. Ю.А.Тетерин, В.М.Кулаков, А.С.Баев, А.Г.Зеленков, Н.Б.Невзоров, И.В.Мельников, В.А.Стрельцов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **255**, 434 (1980)
97. B.C.Frazer, G.Shirane, D.E.Cox, C.E.Olsen. *Phys. Rev. A*, **140**, 1448 (1965)
98. J.C.Fuggle, A.F.Burr, L.M.Watson, D.J.Fabian, W.Lang. *J. Phys. F*, **4**, 335 (1974)
99. K.N.Huang, M.Aojagi, M.N.Chen, B.Crasemann, H.Mark. *At. Data Nucl. Data Tabl.*, **18**, 243 (1976)
100. J.J.Pireaux, N.Martensson, R.Didriksson, K.Siegbahn, J.Riga, J.Verbit. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 215 (1977)
101. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика). Т. 4, Вып. 33.* ЦНИИатоминформ, Москва, 1985. С. 53
102. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **276**, 154 (1984)
103. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Докл. АН СССР*, **277**, 131 (1984)
104. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Д.Сидоренко, С.Г.Гагарин. В кн. *Рентгеновская спектроскопия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР.* Свердловск, 1984. С. 23
105. J.N.Scofield. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976)
106. А.Л.Губский, А.П.Ковтун, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Электронное строение и структура РЭС ураниевых соединений. Препринт ИАЭ.* Москва, 1984. № 4053/12
107. В.А.Глебов. *Электронное строение и свойства ураниевых соединений.* Энергоатомиздат, Москва, 1983
108. Г.В.Ионова, В.Г.Першина, В.И.Спицин. *Электронное строение актиноидов.* Наука, Москва, 1986
109. Yu.A.Teterin, A.S.Baev, S.A.Bogatov. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 685 (1994)
110. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Н.Г.Яковлев. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика). Т. 3.* ЦНИИатоминформ, Москва, 1992. С. 58
111. М.В.Рыжков, В.А.Губанов, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Радиохимия*, **33** (1), 22 (1991); **34** (1), 85 (1992)
112. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. (Сер. Общая и ядерная физика). Т. 4, Вып. 29.* ЦНИИатоминформ, Москва, 1984. С. 89
113. P.E.Cade, A.C.Wahl. *At. Data Nucl. Data Tables*, **13**, 339 (1974)
114. A.Brown, S.Rundqvist. *Acta Crystallogr.*, **19**, 684 (1965)
115. M.Taniguchi, S.Suga, M.Seki, H.Sakamoto, H.Kanzaki, Y.Alkahama, S.Terada, S.Endo, S.Narita. *Solid State Commun.*, **45**, 59 (1983)
116. С.Г.Гагарин. *Журн. физ. химии*, **57**, 1212 (1983)
117. E.Clementi, D.L.Raimondi. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963)
118. О.П.Чаркин. *Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов.* Наука, Москва, 1980
119. R.P.Messmer. *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 589 (1971)
120. M.Nishida. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **95**, 263 (1979)
121. L.A.Grune, R.D.Leapman, C.N.Hoffmann, A.B.Kunz. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **5**, 7157 (1982)
122. С.Г.Гагарин, Ю.А.Колбановский. *Кинетика и катализ*, **23**, 1454 (1982)
123. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, К.Е.Иванов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **38**(4), 365 (1996)
124. Ю.А.Тетерин, В.А.Терехов, К.Е.Иванов. *Докл. АН*, **345**, 365 (1995)
125. В.И.Жудов, А.Г.Зеленков, В.М.Кулаков, Б.В.Одинов, Ю.А.Тетерин. В кн. *Тез. докл. XXX Всесоюз. совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра.* Наука, Ленинград, 1980. С. 614
126. 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**, 627 (1980)
127. Ю.А.Тетерин, В.И.Нефедов, К.Е.Иванов, А.С.Баев, Г.Гайпель, Т.Райх, Ч.Ниче. *Докл. АН*, **344**, 206 (1995)
128. В.И.Нефедов, Ю.А.Тетерин, Т.Райх, Х.Ниче. *Докл. АН*, **348**, 634 (1996)

INNER VALENCE MOLECULAR ORBITALS OF COMPOUNDS AND STRUCTURE OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA

Yu.A.Teterin, S.G. Gagarin

Russian Research Centre «Kurchatov Institute»

1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)882–5804

Fossil Fuel Institute, Fuel and Energetic Ministry of Russian Federation

29, Leninskii prosp., 117910 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–5521

Results of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and theoretical calculation show that under certain conditions inner valence molecular orbitals (IVMOs) form within the binding energy range of $\sim 15–50$ eV in various compounds. It induces appearance of a fine structure in their XPS spectra. A correlation of the structure of XPS spectra attributed to the inner valence molecular orbitals (IVMOs) with contributions of filled atomic orbitals (AOs) to the IVMO formation and structure of compounds is established. In certain instances, the total contribution of the inner valence electrons to the bond strength is comparable to that of the outer valence electrons. This phenomenon is novel and extremely important for chemistry.

Bibliography — 128 references.

Received 18 December 1995