

# Структура рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов

Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин

*Институт общей и ядерной физики Российского научного центра «Курчатовский институт»  
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (095) 742–5868*

Обобщены результаты исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) электронного строения трифторидов, оксидов и других соединений скандия, иттрия и лантанидов (Ln) от La до Lu, за исключением Pm, в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ. Показано, что зависимости энергии связи  $\text{Ln}4f$ -электронов и относительной интенсивности их линий от атомного номера элемента не противоречат теоретическим данным о заметном участии атомных орбиталей (АО)  $\text{Ln}4f$  в образовании молекулярных орбиталей (МО) изученных соединений лантанидов. Установлено, что кроме внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) в этих системах образуются внутренние валентные МО (ВВМО), состоящие из  $\text{Sc}3p$ -,  $\text{Y}4p$ -,  $\text{Ln}5p$ -АО металла и  $\text{O}, \text{F}2s$ -АО лигандов. Показано, что тонкая структура спектров, обусловленная мультиплетным расщеплением, многоэлектронным возбуждением и динамическим эффектом, связана со степенью окисления лантанидов, спиновым состоянием их ионов и механизмами вторичных электронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов, и может служить характеристикой при идентификации соединений лантанидов. На примере двойных оксидов титана и ниобия обсуждено явление индуцирования заряда.

Библиография — 206 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                        | 403 |
| II. Трифториды лантанидов                                                                          | 404 |
| III. Оксиды лантанидов                                                                             | 421 |
| IV. Общие закономерности формирования структуры рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов | 430 |
| V. Заключение                                                                                      | 437 |

## I. Введение

К группе лантанидов (Ln) относятся элементы с атомными номерами ( $Z$ ) в диапазоне  $58 \leq Z \leq 71$ . Вместе со скандием, иттрием и лантаном они образуют класс редкоземельных элементов (РЗЭ) и подразделяются на две подгруппы: цериевую ((La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) и иттриевую (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Электронная конфигурация атомов лантанидов может быть выражена общей формулой  $\{\text{Xe}\}4f^n5d^m6s^2$ , где  $0 \leq n \leq 14$ ,  $m = 0, 1$ . В основном состоянии лантаниды, за исключением лантана, гадолиния, лютеция и, возможно, тербия, не содержат  $\text{Ln}5d$ -электронов

( $m = 0$ ), однако для перехода одного или двух электронов с  $\text{Ln}4f$ - на  $\text{Ln}5d$ -оболочку требуется небольшая энергия. В соединениях лантаниды могут проявлять различную валентность — II, III, IV; наиболее характерно для них трехвалентное состояние.<sup>1–4</sup>

Индивидуальные лантаниды, их химические соединения и сплавы широко применяют в различных областях науки и техники. Так, из сплавов редкоземельных элементов типа  $\text{SmCo}_5$  изготавливают постоянные магниты, обладающие огромной энергией.<sup>5,6</sup> Самарий, европий и гадолиний, имеющие большие коэффициенты поглощения тепловых нейтронов, а также их соединения используют в атомной промышленности. Оксиды указанных лантанидов входят в состав защитных керамических покрытий ядерных реакторов и могут применяться для изготовления управляющих стержней.<sup>5</sup> Добавки лантанидов используют в катализе.<sup>7,8</sup> Иттрий, лантан и другие лантаниды применяют для создания высокотемпературных сверхпроводников. Разработка эффективных технологий выделения чистых лантанидов и получения их соединений, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами, требует знания их электронной структуры и характера химической связи в них. С этой целью редкоземельные металлы активно изучают методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).<sup>9–17</sup>

В настоящее время исследование электронного строения веществ методом РЭС проводят на дорогостоящих спектрометрах с использованием как рентгеновского, так и синхротронного возбуждающих излучений. Однако применение

**Ю.А.Тетерин.** Доктор физико-математических наук, профессор, начальник Лаборатории прецизионной спектроскопии Института общей и ядерной физики РНЦ «Курчатовский институт». Телефон: (095)196–9252, e-mail: tetarin@ignph.kiae.ru  
Область научных интересов: строение молекул и природа химической связи.

**А.Ю.Тетерин.** Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Горячей радиохимической лаборатории того же института. Телефон: (095)196–9028, e-mail: tetarin@ignph.kiae.ru  
Область научных интересов: рентгеноэлектронная спектроскопия и квантовая химия.

Дата поступления 14 марта 2002 г.

таких спектрометров для изучения соединений лантанидов сопряжено с рядом проблем, поскольку из-за наличия в их молекулах неспаренных  $\text{Ln}4f$ -электронов, особенностей химической связи в них и вторичных электронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов, рентгеноэлектронные спектры указанных соединений в диапазоне энергий связи ( $E_b$ ) от 0 до 1350 эВ (в котором обычно измеряют спектры РЭС) содержат очень сложную тонкую структуру. Это затрудняет проведение элементного количественного анализа соединений лантанидов и определение их степени окисления на основании традиционных характеристик спектров РЭС (интенсивностей линий и их химических сдвигов). Поэтому основные усилия исследователей направлены на расшифровку тонкой структуры спектров соединений лантанидов, выяснение механизмов ее возникновения и установление связей параметров спектральных характеристик тонкой структуры с физико-химическими свойствами рассматриваемых соединений.<sup>5,18</sup>

Так, методом РЭС изучено влияние степени заполнения электронами  $\text{Ln}4f$ -оболочки соединений лантанидов на структуру их спектров, а также явление гигантских кosterониковских переходов электронов (динамический эффект) в пределах внутренних и валентных электронных оболочек.<sup>19,20</sup> Кроме того, определена степень участия относительно глубоколежащих заполненных оболочек соседних атомов в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО).<sup>18</sup> Поскольку при увеличении атомного номера ( $Z$ ) лантанидов в диапазоне  $57 \leq Z \leq 71$  энергии связи  $\text{Ln}5p_{3/2}$ -электронов ( $E_b(\text{Ln}5p_{3/2})$ ) в их оксидах возрастают от 17.7 до 27.5 эВ, а энергия связи  $\text{O}2s$ -электронов кислорода ( $E_b(\text{O}2s)$ ) равна приблизительно промежуточному значению, эти соединения являются удобными объектами для изучения влияния изменения разности энергий электронов атомных оболочек (АО)  $\text{Ln}5p$  и  $\text{O}2s$  на эффективность их участия в образовании ВВМО.<sup>18</sup> Так, например, в оксидах лантанидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  длины ( $R$ ) связей  $\text{Ln}-\text{O}$  достаточно велики ( $\sim 0.240$  нм), поэтому образование ВВМО для оксидов лантанидов начала ряда происходит не очень эффективно. Однако в случае монооксидов  $\text{LnO}$  в газовой фазе состояние  $\text{Ln}-\text{O}$  относительно небольшое ( $\sim 0.180$  нм),<sup>21</sup> поэтому участие  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО в образовании ВВМО может оказаться значительным, что нужно принимать во внимание при исследовании взаимодействия между атомами, входящими в состав монооксидов.

Учет характеристик тонкой структуры спектров (наряду с интенсивностями линий и химическими сдвигами) значительно расширяет возможности РЭС при исследовании лантанидов и их соединений. Этот метод является наиболее адекватным при определении степени окисления лантанидов в соединениях и широко используется на практике.<sup>6,7,12–17,22–33</sup> Большое внимание уделяется и теоретическому рассмотрению многоэлектронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов и обуславливающих возникновение в спектрах РЭС тонкой структуры.<sup>34–41</sup>

В настоящей работе представлены результаты исследования методом РЭС электронного строения нескольких рядов устойчивых соединений лантанидов, за исключением малодоступного Pm, а кроме того, Sc, Y и La. Обсуждены корреляции между характеристиками спектров РЭС, физико-химическими свойствами этих соединений и природой химической связи в них. Основное внимание уделено трифторидам и оксидам лантанидов. Рассмотренные соединения лантанидов достаточно устойчивы к окислению на воздухе, высокому вакууму и рентгеновскому излучению. Поскольку некоторые из оксидов лантанидов могут иметь переменный стехиометрический состав, не согласующийся с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , при анализе структуры спектров РЭС таких соединений проводилось сравнение с аналогичными спектрами неко-

торых комплексов типа  $\text{LnL}_3$ , содержащих ионы  $\text{Ln}^{3+}$  и органические лиганды L. Эти соединения можно рассматривать не как твердые тела с электронной зонной структурой, а как кластеры, состоящие из конденсированных молекул. Напротив, оксиды и ниобаты лантанидов представляют собой твердые тела, в которых ионы лантанидов располагаются в узлах кристаллической решетки в окружении атомов кислорода.

## II. Трифториды лантанидов

Трифториды лантанидов  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}$ , за исключением Pm) — относительно устойчивые вещества; ионы металлов  $\text{Ln}^{3+}$  в них формально трехвалентны.<sup>1–4</sup> В процессе получения спектров РЭС этих соединений с использованием предложенной в работе<sup>42</sup> методики приготовления образцов заметных изменений в их спектрах не наблюдалось. Помимо работы<sup>42</sup>, данные о спектрах РЭС фторидов отдельных лантанидов содержатся также в работах<sup>43–54</sup>.

Рентгеноэлектронные спектры трифторидов лантанидов в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ содержат тонкую структуру для электронов практически всех уровней.<sup>42,52,55</sup> При анализе спектров РЭС и установлении связи характеристик их структуры со свойствами изучаемых веществ удобно выделить три условные спектральные области.

1. Диапазон энергий связи электронов от 0 до  $\sim 15$  эВ. Для трифторидов лантанидов в этой области спектров РЭС проявляется слабо разрешенная структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), которые образованы в большой степени из недозаполненных валентных  $\text{Ln}5d$ -,  $\text{Ln}6s$ - и  $\text{F}2p$ -АО. В этой области возникает также структура, обусловленная  $\text{Ln}4f$ -электронами. На основании результатов теоретических расчетов в работах<sup>54–59</sup> высказано предположение, что  $\text{Ln}4f$ -АО могут принимать существенное участие в образовании ВМО в соединениях лантанидов. В таком случае при рассмотрении химической связи  $\text{Ln}4f$ -электроны, вообще говоря, нельзя относить к внутренним (как это традиционно считалось прежде).

2. Диапазон энергий связи электронов от  $\sim 15$  до 50 эВ. В этой области спектров РЭС возникает относительно разрешенная структура, обусловленная электронами внутренних валентных МО (ВВМО),<sup>18,42,52,55,60–63</sup> которые в основном состоят из низкоэнергетических заполненных  $\text{Ln}5p$ -,  $\text{Ln}5s$ - и  $\text{F}2s$ -АО соседних атомов. Структуру спектров электронов ВВМО можно использовать для характеристики строения рассматриваемых соединений и даже для оценок длин связей в них.

3. Энергии связи электронов  $> 50$  эВ. В этой области спектров РЭС проявляются электроны внутренних (остовных) МО (ОМО); так, для трифторидов лантанидов наблюдаются спектры электронов в основном только внутренних АО. К ним относятся  $\text{Ln}3p_{3/2}$ -,  $\text{Ln}3d$ -,  $\text{Ln}4s$ -,  $\text{Ln}4p$ -,  $\text{Ln}4d$ - и  $\text{F}1s$ -АО. Как в области энергии связи этих электронов, так и в низкоэнергетической части спектров РЭС рассматриваемых соединений могут проявляться различные эффекты, приводящие к усложнению структуры спектров.<sup>18,38–40</sup> Поскольку эти эффекты в той или иной энергетической области могут возникать одновременно, при интерпретации тонкой структуры спектра электронов отдельных оболочек следует учитывать также структуру, наблюдаемую и в других частях спектра. Поэтому при изучении соединений лантанидов методом РЭС целесообразно получать весь экспериментально возможный спектр их электронов (табл. 1). Следует отметить, что тот или иной механизм возникновения тонкой структуры проявляется с разной вероятностью при формировании спектров электронов различных оболочек, что в значительной степени облегчает задачу их расшифровки.

**Таблица 1.** Энергии связи электронов ( $E_b$ , эВ) для основных линий и спутников в спектрах РЭС трифторидов лантанидов.<sup>42</sup>

| Соединение     | BMO       | $\text{Ln}5p_{3/2}$ | $\text{F}2s$  | $\text{Ln}5s$     | $\text{Ln}4d_{5/2,3/2}$              | $\text{Ln}4p_{3/2,1/2}$ (см. <sup>a,b</sup> ) | $\text{Ln}4s$      | $\text{Ln}3d_{5/2}$ (см. <sup>b</sup> ) | $\text{Ln}3d_{3/2}$ | $\text{F}1s$ |
|----------------|-----------|---------------------|---------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|---------------------|--------------|
| $\text{LaF}_3$ | —; 8.1    | 18.6                | 29.3          | 36.4              | 104.4; 107.5; 120.3;<br>134.6; 137.7 | 198.1; 203.4;<br>213.1; (231.5)               | 276.9              | 837.3; (841.6)                          | 854.1; (858.3)      | 685.1        |
| $\text{CeF}_3$ | 3.4; 8.4  | 19.4                | 29.5          | 38.0              | 110.7; 112.8; 125.7;<br>135.7; 143.2 | 208.2; 223.9;<br>243.5; 250.1                 | 289.4; 291.0       | 884.7; (888.2)                          | 903.3; (906.3)      | 685.4        |
| $\text{PrF}_3$ | 5.2; 8.3  | 20.1                | 29.6          | 39.4; 40.5        | 118.4; 137.2; 147.6;<br>151.8; 169.6 | 219.1; 233.4;<br>—; (251.4)                   | 306.5; 309.5       | 934.4                                   | 955.2               | 685.3        |
| $\text{NdF}_3$ | 6.5; 8.0  | 20.7                | 29.4          | 40.4; 41.7        | 122.8; 139.4; 136.3;<br>154.0; 160.0 | 229.6; 246.4;<br>259.9; (266.0)               | 319.0; 321.8       | 982.6                                   | 1005.6              | 685.1        |
| $\text{SmF}_3$ | 7.5; 9.2  | 22.1                | 29.7          | 43.1; 45.5        | 132.3; 134.5; 137.3;<br>154.1; 164.0 | 251.8; 269.0                                  | 348.2; 352.1       | 1084.4; (1099.4)                        | 1111.4              | 685.2        |
| $\text{EuF}_3$ | 8.3; 11.8 | 22.4                | Не определено | 43.8; 46.4        | 137.1; 142.6; 152.0<br>158.7; 168.2  | 261.9                                         | 365.5; 370.2       | 1135.3                                  | 1164.8; (1167.5)    | 685.0        |
| $\text{CdF}_3$ | —; 9.8    | 22.9                | 29.2          | 45.4; 48.5        | 143.4; 148.6; 159.3<br>172.0; 183.0  | 272.7; 278.7;<br>289.4                        | 379.8; 388.1       | 1187; (1200.2)                          | 1219.8              | 684.8        |
| $\text{TbF}_3$ | 4.2; 9.4  | 23.9                | 29.1          | 46.8; 49.5        | 147.5; 151.2; 155.0;<br>167.0; 178.8 | 288.5; 306.6;<br>—; (322.6)                   |                    | 1242.6                                  | 1277.3              | 685.1        |
| $\text{DyF}_3$ | 5.9; 9.7  | 24.5                | 29.4          | 49.2; 51.5        | 155.1; 157.3; 162.1;<br>173.6; 183.9 | 297.3; 301.3;<br>—; (336.9)                   | 415.4; 421.1       | 1297.6                                  | 1335.6; (1351.0)    | 685.2        |
| $\text{HoF}_3$ | 8.0; 11.1 | 26.2                | 30.4          | 50.3; 52.3        | 163.1; 168.1; 177.2;<br>187.0; 191.4 | 309.9; 315.0;<br>322.6; (347.0)               | 433.7; 438.2       | 1356.5; (1346.1)                        | Не определено       | 685.2        |
| $\text{ErF}_3$ | 7.7; 10.8 | 26.1                | 29.7          | 53.8; 55.1        | 170.2; 173.6; 185.1;<br>194.1; 197.7 | 321.3; 327.3;<br>—; (366.7)                   | 452.1; 455.6       | Не определено                           | То же               | 685.4        |
| $\text{TmF}_3$ | 7.5; 10.8 | 26.8                | 29.8          | 55.0; 56.0        | 177.9; 201.0; 185.8;<br>192.4; 204.1 | 334.4; 339.6;<br>—; (392.4)                   | 470.9; 472.4       | То же                                   | »                   | 685.4        |
| $\text{YbF}_3$ | 8.8; 12.6 | 27.2                | 29.6          | 57.0; 57.7        | 186.3; 189.3; 194.1<br>200.7; 206.2  | 347.2; 351.2;<br>—; (399.0)                   | 489.3; 491.3       | »                                       | »                   | 685.2        |
| $\text{LuF}_3$ | —; 10.2   | 28.4                | Не определено | 59.0              | 197.3; 207.3                         | 361.1; 414.3                                  | 508.9              | »                                       | »                   | 685.5        |
| $\text{YF}_3$  | —; 8.9    | 26.1 <sup>e</sup>   | Не определено | 47.1 <sup>d</sup> | 159.4; 161.3 <sup>e</sup>            | 302.5; 314.5 <sup>f</sup>                     | 397.0 <sup>g</sup> | —                                       | —                   | 685.2        |
| $\text{ScF}_3$ | —; 8.7    | 33.9 <sup>h</sup>   | 29.4          | 55.3 <sup>i</sup> | Не определено                        | 405.0; 409.3 <sup>j</sup>                     | 503.9 <sup>k</sup> | —                                       | —                   | 685.6        |

**Примечание.** Энергии связи приведены для максимумов линий относительно энергии связи  $\text{Cl}_{1s}$ -электронов углеводородов на поверхности образцов ( $E_b(\text{Cl}_{1s}) = 285.0$  эВ). <sup>a</sup> Средневзвешенные значения энергий электронов сложной структуры. <sup>b</sup> В скобках приведены энергии спутников или плеча. <sup>c</sup> Линия  $\text{Y}4p_{3/2,1/2}$ -электронов. <sup>d</sup> Линия  $\text{Y}4s$ -электронов. <sup>e</sup> Линия  $\text{Y}3d_{5/2,3/2}$ -электронов. <sup>f</sup> Линия  $\text{Y}3p_{3/2,1/2}$ -электронов. <sup>g</sup> Линия  $\text{Y}3s$ -электронов. <sup>h</sup> Линия  $\text{Sc}3p_{3/2,1/2}$ -электронов. <sup>i</sup> Линия  $\text{Sc}3s$ -электронов. <sup>j</sup> Линия  $\text{Sc}2p_{3/2,1/2}$ -электронов. <sup>k</sup> Линия  $\text{Sc}2s$ -электронов.

Для выяснения особенностей структуры спектров РЭС низкоэнергетических электронов фторидов лантанидов были изучены также спектры фторидов скандия и иттрия.<sup>52, 55</sup>

### 1. Область спектров электронов внешних валентных молекулярных орбиталей

Спектры электронов внешних валентных МО трифторидов скандия, иттрия и лантана,<sup>52, 55</sup> которые не содержат  $4f$ -электронов, обусловлены в большей степени  $Mnd$ -,  $M(n+1)s^2$ - и  $F2p$ -электронами соседних атомов металла ( $M$ ) и фтора соответственно (рис. 1). Они наблюдаются в виде линий колоколообразной формы с размытой структурой с шириной 3.7, 3.3 и 2.9 эВ и средневзвешенными значениями энергий связи электронов 8.9, 8.9 и 8.4 эВ соответственно. Сравнение последних величин со значениями энергий для максимумов этих уширенных линий (см. табл. 1) показывает, что наиболее симметричной является линия в спектре  $YF_3$ . Линии, связанные с  $F2p$ - и  $F2s$ -электронами, отстоят в спектрах друг от друга приблизительно на 21 эВ (см. табл. 1). В спектрах трифторидов лантанидов, содержащих  $Ln4f$ -электроны, интенсивность их линий существенно повышается с ростом заряда ядра ( $Z$ ) металла из-за увеличения числа таких электронов ( $n_{4f}$ ) (рис. 2). Если предположить, что  $Ln4f$ -электроны не принимают участия в образовании химической связи рассматриваемых трифторидов, то структура их спектра

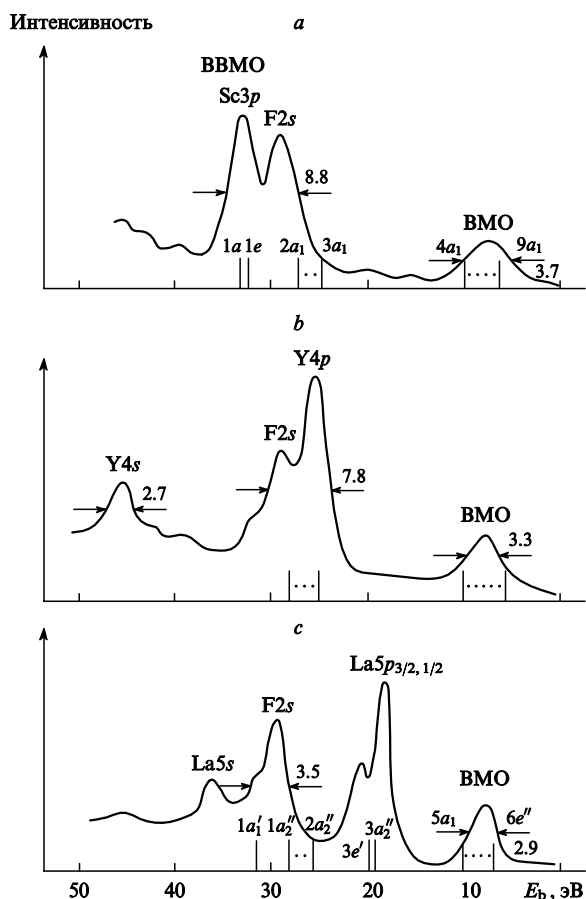


Рис. 1. Спектры РЭС трифторидов скандия (а), иттрия (б) и лантана (с).<sup>5</sup>

Вертикальными отрезками показаны энергии МО кластеров  $ScF_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ),  $YF_6^{3-}$  (несимметричный) и  $LaF_6^{3-}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ), вычисленные в приближении метода самосогласованного поля (ССП) Х<sub>α</sub>-ДВ (дискретное варьирование).<sup>63</sup>

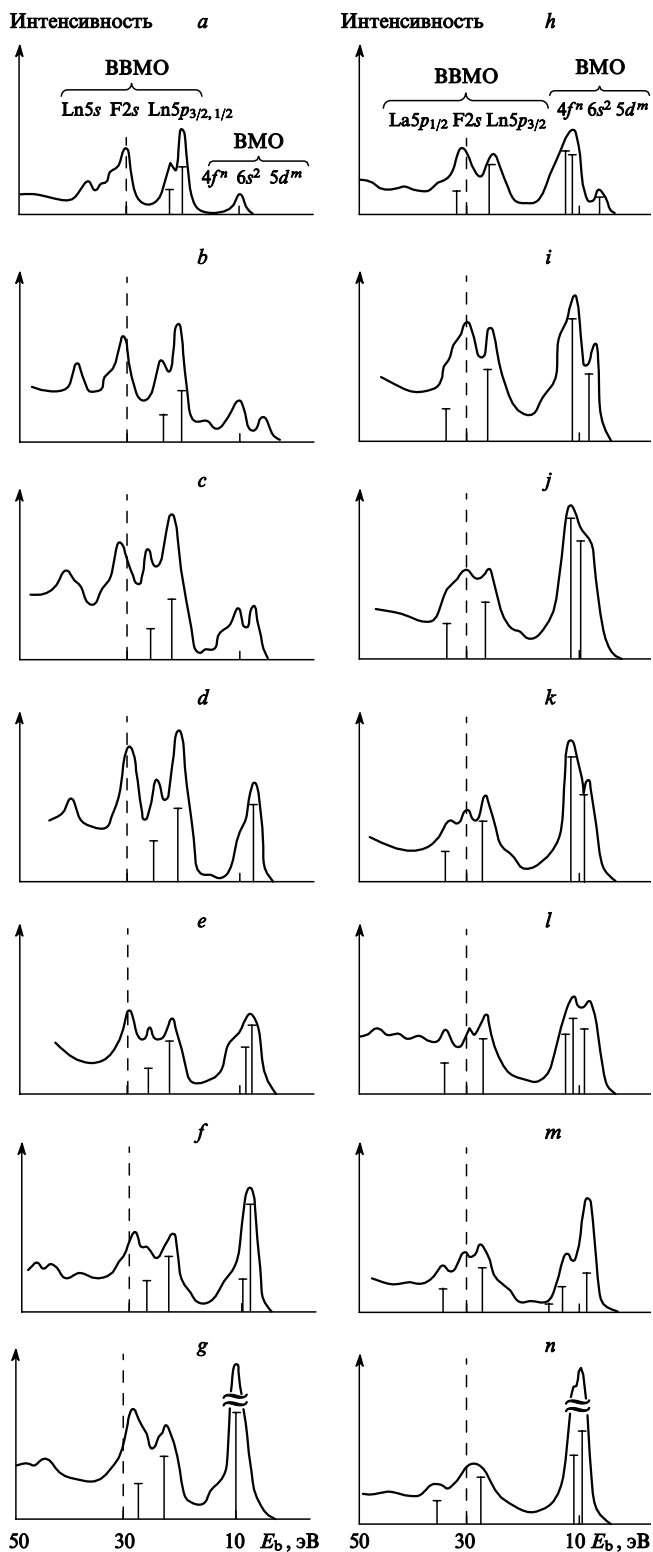


Рис. 2. Спектры РЭС слабосвязанных электронов трифторидов лантанидов.<sup>42</sup>

$a$  —  $LaF_3$ ,  $b$  —  $CeF_3$ ,  $c$  —  $PrF_3$ ,  $d$  —  $NdF_3$ ,  $e$  —  $SmF_3$ ,  $f$  —  $EuF_3$ ,  $g$  —  $GdF_3$ ,  $h$  —  $TbF_3$ ,  $i$  —  $DyF_3$ ,  $j$  —  $HoF_3$ ,  $k$  —  $ErF_3$ ,  $l$  —  $TmF_3$ ,  $m$  —  $YbF_3$ ,  $n$  —  $LuF_3$ . Вертикальными отрезками в области энергии BMO показаны линии спектров  $Ln4f$ -электронов, найденные в ионном приближении,<sup>66</sup> а в области энергии BBMO — линии атомных спектров  $Ln5p$ - и  $F2s$ -электронов.<sup>22</sup> Штриховые линии — положения линий  $F2s$ -электронов атома фтора.

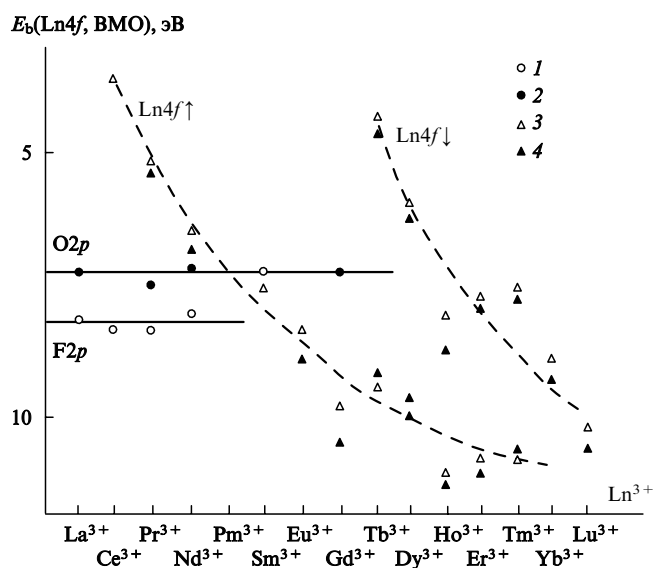


Рис. 3. Зависимость энергии связи ( $E_b$ ) электронов ВМО (1, 2) и  $\text{Ln}4f$ -электронов (3, 4) от их числа в ряду  $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ . 1, 3 —  $\text{LnF}_3$  (см. табл. 1); 2, 4 —  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .<sup>37</sup>

должна в основном определяться конечным состоянием иона, возникающего после фотоэмиссии  $\text{Ln}4f$ -электрона.<sup>43, 51, 53, 54, 64–67</sup>

Для РЗЭ начала ряда линия  $\text{Ln}4f$ -электронов в спектрах РЭС  $\text{LnF}_3$  располагается при более низких по сравнению с линией электронов ВМО энергиях связи (рис. 3, см. также рис. 2). С возрастанием атомного номера ( $Z$ ) лантанидов и, соответственно, числа  $n_{4f}$  (взаимосвязь между этими величинами показана ниже) энергия связи  $\text{Ln}4f$ -электронов заметно увеличивается, а их спектр перекрывается с линией электронов ВМО.<sup>37, 67, 68</sup>

| $\text{Ln}^{3+}$ | $n_{4f}$ | $Z$ | $\text{Ln}^{3+}$ | $n_{4f}$ | $Z$ |
|------------------|----------|-----|------------------|----------|-----|
| $\text{La}^{3+}$ | 0        | 57  | $\text{Tb}^{3+}$ | 8        | 65  |
| $\text{Ce}^{3+}$ | 1        | 58  | $\text{Dy}^{3+}$ | 9        | 66  |
| $\text{Pr}^{3+}$ | 2        | 59  | $\text{Ho}^{3+}$ | 10       | 67  |
| $\text{Nd}^{3+}$ | 3        | 60  | $\text{Er}^{3+}$ | 11       | 68  |
| $\text{Pm}^{3+}$ | 4        | 61  | $\text{Tm}^{3+}$ | 12       | 69  |
| $\text{Sm}^{3+}$ | 5        | 62  | $\text{Yb}^{3+}$ | 13       | 70  |
| $\text{Eu}^{3+}$ | 6        | 63  | $\text{Lu}^{3+}$ | 14       | 71  |
| $\text{Gd}^{3+}$ | 7        | 64  |                  |          |     |

Начиная с тербия, в спектре  $\text{Ln}4f$ -электронов со стороны меньших энергий связи от наиболее интенсивной компоненты появляется дополнительная линия, которая, увеличиваясь по интенсивности, приближается по мере заполнения  $\text{Ln}4f$ -оболочки к высокоэнергетической компоненте (см. рис. 2). В спектре  $\text{Tb}4f$ -электронов  $\text{TbF}_3$  эта линия отстоит на 5.2 эВ от второй компоненты. Наблюдаемое расщепление качественно можно рассмотреть на примере  $\text{Tb}^{3+}$  (см.<sup>43</sup>). Ион  $\text{Tb}^{3+}$  находится в энергетическом состоянии  $(4f^7)(4f^7) \rightarrow \text{терм } {}^7F_6$ , т.е.  $\text{Tb}4f$ -оболочка заполнена более чем наполовину. После фотоэмиссии одного  $\text{Tb}4f$ -электрона возникают два конечных состояния:  $(4f^7) \rightarrow \text{терм } {}^8S$  и  $(4f^7)(4f^7) \rightarrow \text{терм } {}^{2s+1}L_J$ . Поскольку первое из них может быть получено только одним способом, а второе — семью, отношение интенсивностей двух возникающих компонент в спектре  $\text{Tb}4f$ -электронов должно быть равно 1 : 7, что близко к экспериментальному значению (см. рис. 2).

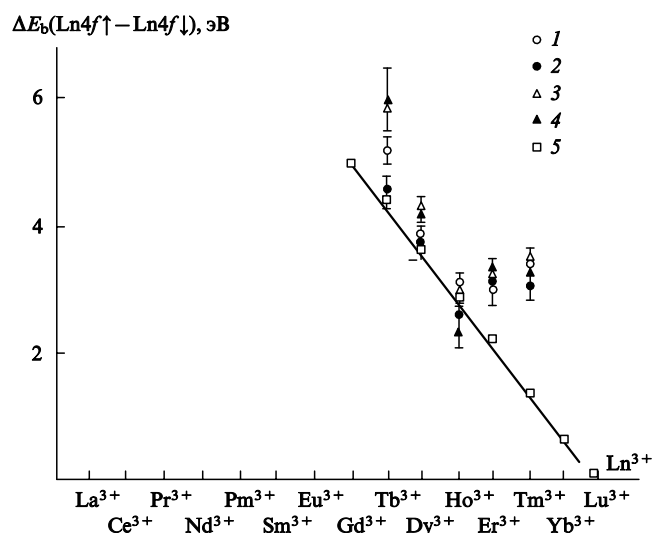


Рис. 4. Зависимость расщепления ( $\Delta E_b(\text{Ln}4f\uparrow - \text{Ln}4f\downarrow)$ ) линии спектра  $\text{Ln}4f$ -электронов от их числа в ряду  $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ . 1 —  $\text{LnF}_3$  (см. табл. 1); 2 —  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{LnL}_3$  ( $L^1$  — остаток *o*-метоксibenзойной кислоты);<sup>67</sup> 4 —  $\text{LnL}_3^2$  ( $L^2$  — остаток дифенил-уксусной кислоты); 5 — расчет ССП  $X_\alpha$ -ДВ для  $\text{LnVO}_4$ .<sup>69</sup>

Известно,<sup>43, 69</sup> что для удаления электрона со спином  $\beta(\downarrow)$  необходима меньшая энергия, чем для фотоэмиссии электрона со спином  $\alpha(\uparrow)$ . Результаты выполненного в приближении метода ССП  $X_\alpha$ -ДВ (с учетом спин-поляризации)<sup>69</sup> расчета обменного расщепления в спектрах  $\text{Ln}4f$ -электронов соединений РЗЭ второй половины ряда качественно согласуются с соответствующими экспериментальными значениями (рис. 4), а для  $\text{LnF}_3$  — с данными работы<sup>43</sup>.

В действительности при фотоэмиссии  $\text{Ln}4f$ -электрона возникает более сложное конечное состояние, что приводит к дальнейшему усложнению спектров  $\text{Ln}4f$ -электронов. Структура этих спектров удовлетворительно согласуется с системой уровней, полученных при теоретическом рассмотрении мультиплетного расщепления линии  $\text{Ln}4f$ -электронов катионов  $\text{Ln}^{3+}$  (см.<sup>66, 70</sup>). Результаты таких расчетов отражены на рис. 2 в виде вертикальных отрезков под спектрами  $\text{Ln}4f$ -электронов. Структура спектров этих электронов может служить характеристикой степени окисления атома лантанида в соединениях. Так, для  $\text{Lu}^{3+}$  в  $\text{LuF}_3$ , как и следовало ожидать, в результате спин-орбитального взаимодействия происходит расщепление линии  $\text{Lu}4f$ -электронов только на две компоненты, разности энергий связи которых ( $\Delta E_{so}$ ) равны (по модулю) 1.2 эВ. Аналогичный эффект должен был бы возникать в спектре  $\text{Yb}4f$ -электронов  $\text{Yb}^{2+}$  в  $\text{YbX}_2$  ( $\text{Yb}^{2+}$  имеет, как и лютеций, электронную конфигурацию  $4f^{14}$ ), что и наблюдается для атома  $\text{Yb}$ ,<sup>71</sup> а также для металлического  $\text{Yb}$ .<sup>72, 73</sup> Однако структура спектра этих электронов для фторида итербия (см. рис. 2) соответствует электронной конфигурации  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ). Структура спектров  $\text{Ln}4f$ -электронов других ионов лантанидов также индивидуальна и характерна для данного иона металла. При возрастании энергии возбуждающего рентгеновского излучения наблюдается увеличение интенсивности линий  $\text{Ln}4f$ -электронов металлов.<sup>74, 75</sup> На рис. 5 приведены экспериментальные значения суммарной относительной интенсивности ( $I_{\text{exp}}$ ) линии электронов ВМО и  $\text{Ln}4f$ -оболочки, полученной как отношение общей площади линий спектра этих электронов к полной площади линий спектра  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{F}2s$ -электронов, в зависимости от числа  $\text{Ln}4f$ -электронов ( $n_{4f}$ ) в трифторидах

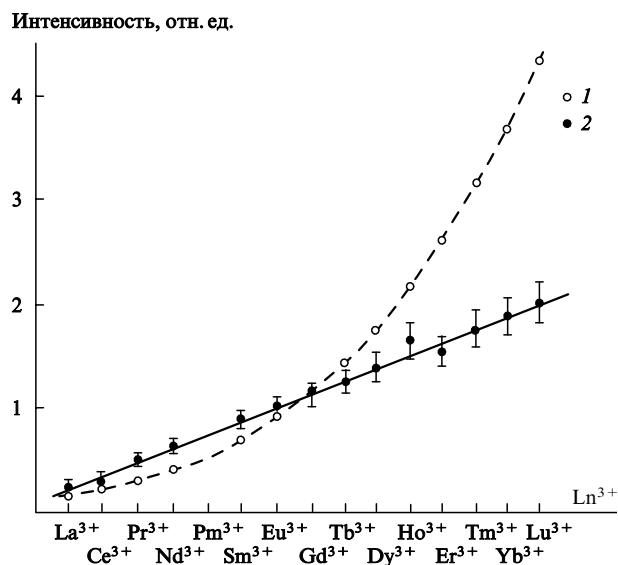


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности линии Ln4f-электронов от их числа в ряду  $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ . 1 — теоретическая зависимость (уравнение (5)); 2 — экспериментальные данные для  $\text{LnF}_3$  (уравнение (1)).<sup>68</sup>

лантанидов. Значения  $I_{\text{exp}}$  приближенно описываются линейным соотношением

$$I_{\text{exp}} = 0.128n_{4f} + 0.20, \quad (1)$$

полученным методом наименьших квадратов. Уравнение (1) отражает найденную экспериментально зависимость относительной интенсивности линии спектра Ln4f-электронов от их числа в молекулах  $\text{LnF}_3$ . Свободный член в уравнении (1), равный 0.20, характеризует относительную интенсивность линий электронов ВМО, частично обусловленных Ln5d- и F2p-АО. Следует отметить, что найденное значение несколько превосходит соответствующую теоретическую величину, при расчете которой не учитывается вклад занятых Ln4f-состояний. Поэтому можно предположить, что Ln4f-электрон при вступлении в химическую связь не теряет своего f-характера (традиционно считалось, что Ln4f-электрон переходит предварительно на Ln5d-орбиталь), и в случае  $\text{LaF}_3$  в его внешней валентной оболочке образуются La4f-состояния. Однако для проверки этих гипотез необходима более строгая экспериментальная оценка относительных интенсивностей линий, чем та, что выполнена в работах<sup>37, 67, 68</sup>. Важно, что такие данные в принципе могут дать ответ на обсуждаемый вопрос. Разность между относительными интенсивностями для соединений  $\text{LnF}_3$ , содержащих Ln4f-электроны, и значением свободного члена в уравнении (1) (0.20) пропорциональна числу Ln4f-электронов, слабо участвующих в химической связи, и может быть использована для оценки степени окисления лантанидов во фторидах.

Теоретическую зависимость относительной интенсивности ( $I_{\text{theor}}$ ) линии Ln4f-электронов в спектрах  $\text{LnF}_3$  от их числа ( $n_{4f}$ ) можно получить на основании данных для сечений фотоионизации низкоэнергетических подоболочек.<sup>76, 77</sup> В этом случае выражение для  $I_{\text{theor}}$  может быть записано в виде

$$I_{\text{theor}} = \frac{\sigma(4f)n_{4f} + \sum_i \sigma_i(\text{ВМО})n_i}{\sigma(5p)n_{5p} + 3\sigma(\text{F}2s)n_{\text{F}2s}} = \quad (2)$$

$$= \frac{\sigma(4f)n_{4f}}{\sigma(5p)n_{5p} + 3\sigma(\text{F}2s)n_{\text{F}2s}} + \frac{\sum_i \sigma_i(\text{ВМО})n_i}{\sigma(5p)n_{5p} + 3\sigma(\text{F}2s)n_{\text{F}2s}},$$

где  $\sigma(nl)$  — сечение фотоионизации  $nl$ -оболочки ( $n$  и  $l$  — главное и орбитальное квантовое число соответственно);  $n_{nl}$  — число электронов; суммирование проводится по занятым ВМО.<sup>37, 67, 68</sup> Первый член этого выражения найден в предположении, что Ln4f-электроны непосредственно не участвуют в химической связи. Для оценки значения второго слагаемого выражение в числителе было заменено суммой членов, характеризующих валентные АО,

$$\sum_i \sigma_i(\text{ВМО})n_i \approx \sigma(5d)n_{5d} + \sigma(6s)n_{6s} + 3\sigma(\text{F}2p)n_{\text{F}2p}. \quad (3)$$

В этом достаточно грубом приближении найдено, что второе слагаемое в уравнении (2) для  $\text{LaF}_3$  составляет 0.17, что меньше значения свободного члена 0.20 в уравнении (1). Для  $\text{GdF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  аналогичные величины равны 0.16 и 0.15 соответственно. В частности, выражение (2) можно записать в виде

$$I_{\text{theor}} = \frac{\sigma(4f)n_{4f}}{\sigma(5p)n_{5p} + 3\sigma(\text{F}2s)n_{\text{F}2s}} + 0.17. \quad (4)$$

Предполагая, что атомы Ln, вступающие в химическую связь в  $\text{LnF}_3$ , имеют конфигурацию  $4f^n 5d^1 6s^2$ , используя значения атомных сечений фотоионизации Ln4f-оболочки<sup>52</sup> и учитывая уравнение (4), можно получить следующее выражение для  $I_{\text{theor}}$ :

$$I_{\text{theor}} = 0.01 n_{4f}^{2.24} + 0.17. \quad (5)$$

График функции  $I_{\text{theor}}$  и соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 5.

Значительное расхождение между рассматриваемыми теоретическими и экспериментальными величинами трудно объяснить ошибками, возникающими в результате приближенных вычислений отдельных членов уравнения (5), а также изменением интенсивности Ln4f-линий за счет различного рассеяния низкоэнергетических электронов при их фотоэмиссии. Отметим, что если использовать данные работ<sup>76, 77</sup> по сечениям фотоионизации внешних 3d-электронов четвертого периода и различных глуболежащих внутренних уровней электронов любых других элементов для определения относительных интенсивностей их линий, то, как правило, теоретические и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются в пределах ошибки измерения. Одной из причин наблюдаемого расхождения может быть участие Ln4f-электронов в химической связи.

## 2. Область энергий Ln5p и F2s-электронов

При изучении структуры спектров РЭС низкоэнергетических электронов в диапазоне энергий от 0 до 50 эВ, в частности спектров соединений лантанидов, было замечено, что некоторые линии в этой области во многих случаях существенно шире соответствующих линий внутренних электронов.<sup>78, 79</sup> Действительно, из соотношения неопределенности  $\Delta E \Delta t \approx h/2\pi$  ( $\Delta E$  — ширина атомного уровня,  $\Delta t$  — время жизни образовавшейся на нем «дырки» после фотоэмиссии электрона,  $h$  — постоянная Планка) следует, что наиболее широкими должны быть линии электронов глубоких оболочек, так как параметр  $\Delta t$  уменьшается при возрастании абсолютной величины энергии уровня атома. Однако, например, для  $\text{LaF}_3$  ширина ( $\Gamma$ ) линии F2s-электронов равна 3.5 эВ (см. рис. 1), в то время как для глуболежащих F1s-электронов  $\Gamma(\text{F}1s) = 1.6$  эВ<sup>5</sup> (табл. 2).

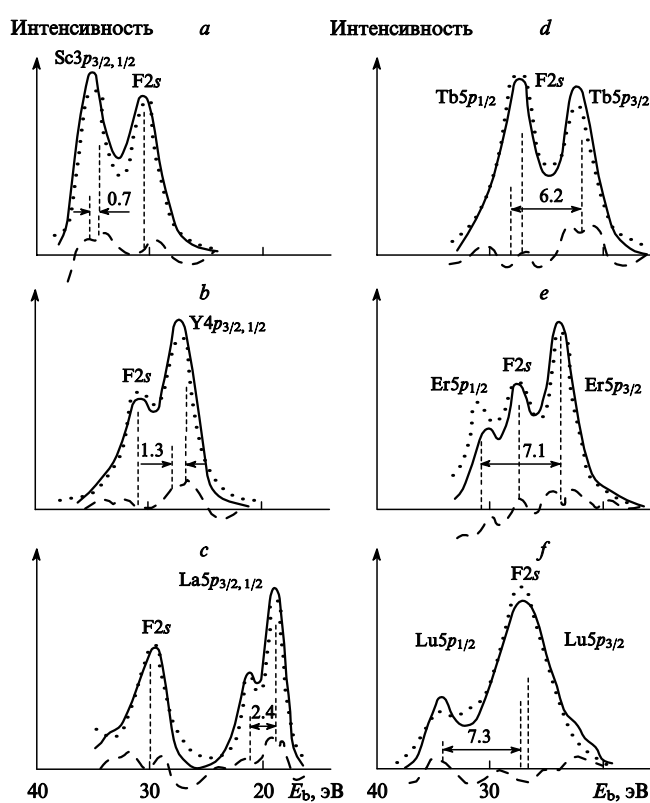
**Таблица 2.** Спектральные параметры, найденные при сравнении приближенных атомных (расчет) и экспериментальных спектров РЭС фторидов металлов: энергии связи ( $E_b$ , эВ) электронов, спин-орбитальное расщепление ( $\Delta E_{so}(M5p)$ , эВ), разности энергий связи F2s- и F1s-электронов ( $\Delta E_b(F2s - F1s)$ , эВ), ширины линий ( $\Gamma$ , эВ)<sup>55</sup> и сечения фотоионизации ( $\sigma$ ) при 1487 эВ.<sup>76</sup>

| Соединение                           | Ln5p <sub>3/2</sub>       |          |                              | Ln5p <sub>1/2</sub> |          | $\Delta E_{so}(M5p)$ |                          | F2s (см. <sup>a</sup> ) |          | $\Gamma(F1s)$ , эксперимент | $\Delta E_b(F2s - F1s)^b$ |                          |
|--------------------------------------|---------------------------|----------|------------------------------|---------------------|----------|----------------------|--------------------------|-------------------------|----------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                                      | $E_b$ (см. <sup>c</sup> ) | $\Gamma$ | $\sigma$ (см. <sup>d</sup> ) | $E_b$               | $\sigma$ | расчет               | эксперимент <sup>e</sup> | $E_b$                   | $\Gamma$ |                             | расчет                    | эксперимент <sup>e</sup> |
| LaF <sub>3</sub>                     | 18.6                      | 0.9      | 0.458                        | 21.1                | 0.230    | 2.4                  | 2.3                      | 29.5                    | 1.6      | 1.6                         | 656.6                     | 655.8                    |
| CeF <sub>3</sub>                     | 19.4                      | 1.0      | 0.439                        | 22.5                | 0.221    | 3.1                  | 2.9                      | 29.7                    | 1.3      | 1.7                         | 655.7                     | 655.9                    |
| PrF <sub>3</sub>                     | 21.7                      | 1.5      | 0.456                        | 25.6                | 0.229    | 3.9                  | Не определено            | 31.2                    | 2.0      | 2.1                         | 654.1                     | 655.7                    |
| NdF <sub>3</sub>                     | 20.7                      | 1.1      | 0.472                        | 24.0                | 0.236    | 3.7                  | То же                    | 29.6                    | 1.4      | 1.5                         | 655.5                     | 655.7                    |
| SmF <sub>3</sub>                     | 22.1                      | 1.4      | 0.501                        | 26.2                | 0.249    | 4.1                  | »                        | 30.0                    | 1.5      | 1.5                         | 655.2                     | 655.5                    |
| EuF <sub>3</sub>                     | 22.4                      | 1.7      | 0.515                        | 27.0                | 0.255    | 4.6                  | »                        | 29.7                    | 2.0      | 1.7                         | 655.3                     | 655.8                    |
| GdF <sub>3</sub>                     | 22.9                      | 1.8      | 0.568                        | 29.3                | 0.279    | 6.4                  | »                        | 28.6                    | 2.2      | 1.6                         | 656.2                     | 655.6                    |
| TbF <sub>3</sub>                     | 23.9                      | 1.6      | 0.539                        | 30.1                | 0.265    | 6.2                  | 6.2                      | 29.0                    | 1.9      | 1.8                         | 656.1                     | 656.0                    |
| DyF <sub>3</sub>                     | 24.5                      | 1.7      | 0.551                        | 32.0                | 0.270    | 7.5                  | 6.4                      | 29.4                    | 1.7      | 1.8                         | 655.8                     | 655.8                    |
| HoF <sub>3</sub>                     | 26.2                      | 1.9      | 0.562                        | 33.5                | 0.274    | 7.3                  | 6.7                      | 30.6                    | 2.1      | 2.5                         | 654.6                     | 654.8                    |
| ErF <sub>3</sub>                     | 26.1                      | 1.1      | 0.572                        | 33.2                | 0.277    | 7.1                  | 6.7                      | 29.9                    | 1.9      | 2.1                         | 655.5                     | 655.7                    |
| TmF <sub>3</sub>                     | 26.6                      | 1.1      | 0.583                        | 34.0                | 0.281    | 7.4                  | 6.8                      | 29.7                    | 1.3      | 1.7                         | 655.7                     | 655.6                    |
| YbF <sub>3</sub>                     | 27.1                      | 1.4      | 0.592                        | 34.7                | 0.284    | 7.6                  | 6.9                      | 29.9                    | 1.6      | 1.6                         | 655.3                     | 655.6                    |
| LuF <sub>3</sub>                     | 28.4                      | 2.5      | 0.645                        | 35.7                | 0.304    | 7.3                  | 7.0                      | 28.7                    | 3.2      | 2.1                         | 656.8                     | Не определено            |
| YF <sub>3</sub> (см. <sup>f</sup> )  | 26.1                      | 1.2      | 0.599                        | 27.4                | 0.311    | 1.3                  | —                        | 30.2                    | 1.6      | 1.7                         | 655.0                     | 655.3                    |
| ScF <sub>3</sub> (см. <sup>g</sup> ) | 33.9                      | 1.4      | 0.429                        | 34.6                | 0.221    | 0.7                  | —                        | 29.8                    | 1.8      | 2.3                         | 655.8                     | 656.2                    |

<sup>a</sup> Для F2s-электронов  $\sigma = 0.210$ . <sup>b</sup> Величины  $\Delta E(F2s - F1s)$  для MnF<sub>2</sub> и MnF<sub>3</sub> равны 655.4 и 655.2 эВ соответственно. <sup>c</sup> Сравнение приближенных атомных спектров Ln, Y, Sc, F с экспериментальными спектрами их фторидов проводилось для La – Er, Y, Sc относительно энергий Ln5p<sub>3/2</sub>-, Y3p<sub>3/2</sub>-, Sc3p<sub>3/2</sub>-электронов, а для Tm – Lu — относительно энергий Ln5p<sub>1/2</sub>-электронов. <sup>d</sup> В относительных единицах, 1 отн. ед. = 13.600 барн. <sup>e</sup> Даны значения для индивидуальных металлов (см.<sup>80</sup>). <sup>f</sup> Приведены энергии Y4p<sub>3/2, 1/2</sub>-электронов. <sup>g</sup> Приведены энергии Sc3p<sub>3/2, 1/2</sub>-электронов.

Если уширение линий в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ может быть обусловлено образованием МО и твердотельными эффектами, то уширение линий в диапазоне энергий от ~15 до 50 эВ невозможно объяснить с учетом только известных классических механизмов возникновения тонкой структуры. Более того, спектры РЭС области энергий связи Ln5p- и F2s-электронов имеют более сложную структуру, чем та, которую следовало бы ожидать при простом наложении линий электронов соответствующих атомных оболочек лантанидов и фтора (см. рис. 2).<sup>52</sup> Поэтому было высказано предположение, что такая структура может возникать из-за образования внутренних валентных молекулярных орбиталей, состоящих в большой степени из Ln5p- и F2s-АО соседних атомов.<sup>18, 42</sup> Кроме того, оказалось, что в спектрах можно выделить отдельные максимумы и в определенном приближении отнести их к Ln5p<sub>3/2</sub>- и Ln5p<sub>1/2</sub>-компонентам дублета (см. рис. 2).

Суммарные атомные спектры этой области, полученные в результате сложения линий электронов Sc3p-, Y4p-, Ln5p<sub>3/2, 1/2</sub>- и F2s-АО трифторидов скандия, иттрия и некоторых лантанидов, представлены на рис. 6. При моделировании таких спектров варьировали значения спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{so}(Mnp)$  вблизи их значений для металлов,<sup>80</sup> полуширины линий  $\Gamma$  и энергии связи F2s-электронов с учетом сечений фотоионизации<sup>76, 77</sup> до достижения наилучшего согласия с экспериментальными спектрами. При этом предполагалось, что состав рассматриваемых соединений — стехиометрический и соответствует формуле MF<sub>3</sub>, а линии спектров их электронов имеют лоренцеву форму. Полученные таким образом спектральные параметры и соответствующие экспериментальные значения приведены в табл. 2 и на рис. 7. Эти величины характеризуют основные черты рассматриваемых спектров и практически не отражают их сложной структуры. Поэтому не следует ожидать слишком больших расхождений между теоретическими и экспериментальными значениями (см. рис. 6, табл. 2). Так, прослеживается общая тенденция роста величин спин-орбитального



**Рис. 6.** Спектры РЭС фторидов MF<sub>3</sub> в области энергий связи Sc3p- (a), Y4p- (b), La5p- (c), Tb5p- (d), Er5p- (e), Lu5p- (f) и F2s-электронов.<sup>42</sup>

Сплошные линии — экспериментальные спектры, вертикальные штриховые отрезки — атомные спектры; точки — суммарные спектры; штриховые линии — разности между экспериментальными и рассчитанными спектрами.



иттрия в ней окружен восемью атомами фтора, расположенными на расстояниях от 0.225 до 0.232 нм. Кроме того, на расстоянии 0.260 нм находится еще один (девятый) атом F.

Для качественного обсуждения формы спектров в области энергий Ln5*p*-, Y4*p*-, Sc3*p*- и F2*s*-электронов с использованием концепции ВВМО авторы работы<sup>42</sup> выбрали не реальные, а по возможности близкие к ним более симметричные модели структуры ближайшего окружения атомов металлов в их фторидах. С использованием теории групп в нерелятивистском приближении для выбранных модельных кластеров можно схематически описать структуру и энергии ВВМО, состоящих из Mns-, Mnp- и L2*s*-АО соседних атомов металла и лигандов (см. рис. 8). Между ВВМО, соответствующими разному локальному окружению атома металла лигандами, имеются существенные различия. Так, для кластера  $ML_3^{n+}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ) вместо одного уровня энергии, отвечающего Mnp-АО, возникают два уровня энергии, соответствующие ВВМО  $a_2''$  и  $e'$ . Для кластеров  $ML_6^{n+}$  и  $ML_8^{n+}$  (группа симметрии  $O_h$ ), так же как и для атома металла, в этой области энергии находится один уровень, положение которого может меняться (см. рис. 8). Относительные интенсивности линий теоретических спектров электронов ВВМО для кластеров различной симметрии пропорциональны сечениям фотоионизации электронов разных уровней и степеням их вырождения ( $a_1'$ ,  $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$  — невырожденные,  $e'$  — дважды вырожденные,  $t_{2g}$  и  $t_{1u}$  — трижды вырожденные ВВМО) и, следовательно, должны иметь характерные и заметно различающиеся величины.

В рассматриваемых кластерах взаимодействие заполненных Mnp- и L2*s*-АО приводит к образованию связывающих  $e'$ -,  $t_{1u}$ - и разрыхляющих  $e'^*$ -,  $t_{1u}^*$ -ВВМО. Если вклады незаполненных валентных Ln4*f*-, Ln5*d*-, Ln6*s*-АО в эти ВВМО малы, то в совокупности электроны указанных МО должны слабо влиять на энергию химической связи кластера. Если же вклады таких АО в ВВМО будут значительными, это приведет к ослаблению разрыхляющего характера  $e'^*$ ( $t_{1u}^*$ )-МО и усилению связывающего характера  $e'$ ( $t_{1u}$ )-МО. В таком случае образование этих ВВМО будет способствовать упрочнению связи между соседними атомами.<sup>18, 55, 60, 86, 87</sup> Взаимодействие Mns-АО с L2*s*-АО также может приводить к парам связывающих  $a_1'$ -,  $a_{1g}$ - и соответствующих разрыхляющих  $a_1'^*$ -,  $a_{1g}^*$ -ВВМО. Для этих ВВМО могут быть проведены аналогичные рассуждения о характере влияния их электронов на химическую связь в кластерах. Такие ВВМО, как  $a_2''$ ,  $e_g$ ,  $a_{2u}$ ,  $t_{2g}$ , состоят в основном из Mnp- или L2*s*-АО. Однако в их состав могут входить валентные незаполненные АО. Если вклады от этих АО незначительны, то ВВМО будут иметь квазиатомный характер.

Ограниченная разрешающая способность рентгеноэлектронных спектрометров и уширение линий в рассматриваемой области спектров за счет твердотельных эффектов не позволяют выявить все тонкости структуры ВВМО трифторидов лантанидов. Тем не менее наиболее явно выраженные изменения в структуре спектров электронов ВВМО по сравнению со структурой спектров электронов АО соседних атомов могут быть экспериментально зафиксированы. Следует отметить, что при более строгом подходе реальные спектры соединений лантанидов необходимо сравнивать с теоретическими спектрами, полученными на основе релятивистских расчетов с учетом многоэлектронных процессов, которые происходят при фотоэмиссии электронов. Однако такие расчеты до настоящего времени не проводились.

При обсуждении структуры спектров слабосвязанных электронов соединений MF<sub>3</sub>, для которых величина спин-орбитального взаимодействия электронов низкоэнергетических заполненных Mnp-оболочек относительно мала, можно основываться на результатах нерелятивистских расчетов. К таким соединениям относятся, например, ScF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub>; величины спин-орбитального расщепления ( $\Delta E_{so}$ ) Sc3*p*-, Y4*p*- и La5*p*-уровней составляют 0.7, 1.3 и 2.3 эВ

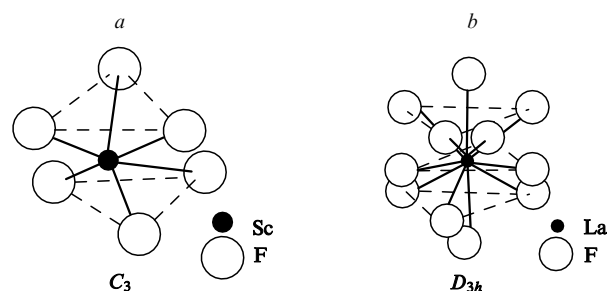


Рис. 9. Строение кластеров  $ScF_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ) (a) и  $LaF_8^{3-}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ) (b).

В кластере  $ScF_6^{3-}$  длина связи Sc—F равна 0.202 нм, в кластере  $LaF_8^{3-}$  для пяти длин связей среднее значение  $\bar{R}(La-F) = 0.239$  нм, а для шести остальных —  $\bar{R}(La-F) = 0.272$  нм.<sup>63</sup>

соответственно (см. табл. 2). Результаты расчетов электронной структуры кластеров  $ScF_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ), несимметричного  $YF_6^{3-}$  и  $LaF_8^{3-}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ) (рис. 9), выполненные в приближении нерелятивистского варианта ССП X<sub>α</sub>-ДВМ,<sup>63</sup> приведены в виде схем на рис. 10,

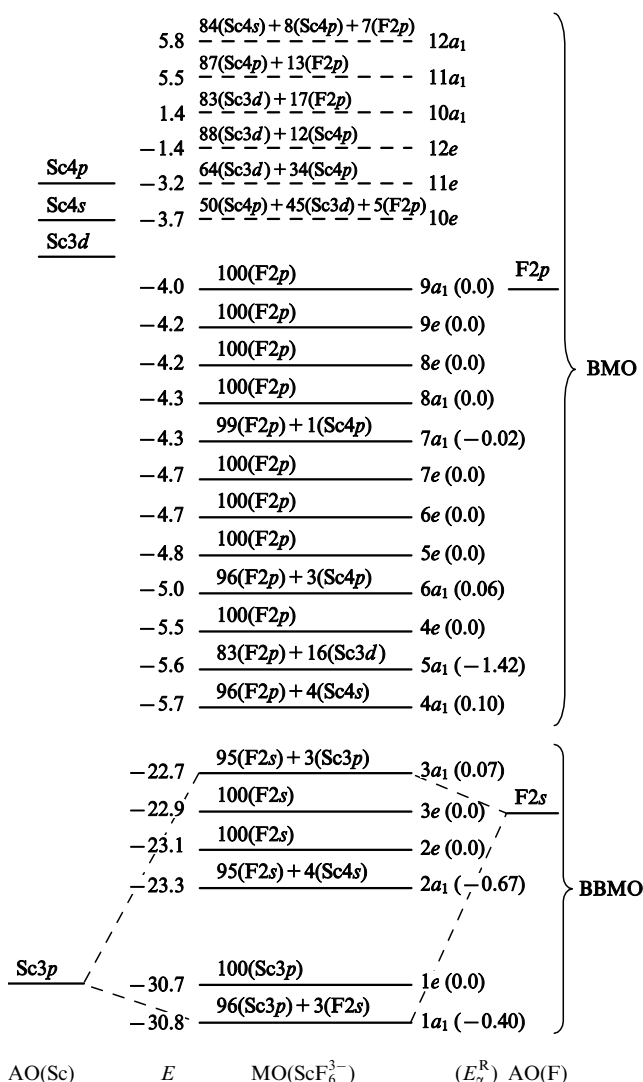


Рис. 10. Схема МО кластера  $ScF_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ,  $\bar{R}(Sc-F) = 0.202$  нм), рассчитанных в приближении метода ССП X<sub>α</sub>-ДВМ.<sup>63</sup> Энергии МО выражены в эВ (масштаб не выдержан). В скобках приведены величины резонансной энергии  $E_x^R(Sc-F)$  в а.е.



вклад электронов  $2a_1$ -ВВМО, то общий ковалентный вклад электронов ВВМО в энергию химической связи кластера  $\text{ScF}_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ) составит  $\sim 43\%$ . При сравнении результатов расчета энергии уровней с экспериментальными спектрами необходимо использовать данные не для основного, а для так называемого переходного состояния.<sup>88</sup> Однако известно, что энергии уровней в переходном состоянии для небольшого интервала энергий МО отличаются от энергий, полученных для основного состояния кластера, практически на постоянную величину и сдвинуты на несколько электрон-вольт в область больших по абсолютному значению  $E_b$  (см., например, работу<sup>89</sup>). Для сравнения на рис. 1 под экспериментальным спектром РЭС трифторида скандия приведены в виде вертикальных отрезков энергии МО кластера  $\text{ScF}_6^{3-}$  (группа симметрии  $C_3$ ), увеличенные по абсолютным значениям на 2 эВ. Как видно из рис. 1, экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими результатами.

Строение ближайшего окружения иттрия в  $\text{YF}_3$  является довольно сложным. Поэтому при расчете электронной структуры был выбран кластер  $\text{YF}_9^{6-}$ , не содержащий элементов симметрии, окружение металла в котором наиболее близко к окружению иттрия в его трифториде. В этом случае атом иттрия имеет в своем окружении восемь атомов фтора, находящихся на расстояниях  $\bar{R}(\text{Y}-\text{F}) = 0.229$  нм, и один атом фтора на расстоянии  $R(\text{Y}-\text{F}) = 0.260$  нм.<sup>2, 63, 90</sup> Из результатов расчета следует, что верхние заполненные ВМО состоят в основном из  $\text{F}2p$ -АО, а нижние ВМО включают в себя  $\text{F}2p$ - и  $\text{Y}4d$ -АО (см. рис. 11). При образовании ВВМО происходит сильное смешивание  $\text{Y}4p$ - и  $\text{F}2s$ -АО, которое в отдельных случаях достигает 50%.

При сравнении результатов расчетов электронного строения кластера  $\text{YF}_9^{6-}$  со структурой спектра РЭС трифторида  $\text{YF}_3$  абсолютные значения энергии МО были увеличены на 10 эВ. Эти результаты приведены под спектром РЭС трифторида иттрия на рис. 1 в виде вертикальных отрезков. На основании рассмотренных данных расчета можно предположить, что спектр в области энергий связи  $\text{Y}4p$ - и  $\text{F}2s$ -электронов отражает систему ВВМО в  $\text{YF}_3$ . Возникновением таких МО также можно объяснить дополнительную структуру, наблюдаемую в этой области спектра  $\text{YF}_3$ , в виде плеч у предполагаемых атомных линий.

При интерпретации структуры спектра РЭС слабосвязанных электронов трифторида лантана использовали результаты расчета электронной структуры кластера  $\text{LaF}_{11}^{8-}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ), выполненного в приближении нерелятивистского метода ССП  $X_\alpha$ -ДВ.<sup>5, 63</sup> При расчете основывались на кристаллографических данных для  $\text{LaF}_3$ ,<sup>2, 63</sup> из которых следует, что в кластере  $\text{LaF}_{11}^{8-}$  пять атомов фтора удалены от атома лантана в среднем на расстояние  $\bar{R}(\text{La}-\text{F}) = 0.239$  нм, а остальные шесть — на расстояние  $\bar{R}(\text{La}-\text{F}) = 0.272$  нм (см. рис. 9). Данные расчета отражены на рис. 12, из которого видно, что в результате перекрытия  $\text{La}5s$ -,  $\text{La}5p$ - и  $\text{F}2s$ -АО происходит образование системы ВВМО  $1a'_1 - 3a''_2$ . Из-за значительной разности энергий связи  $\text{La}5p$ - и  $\text{F}2s$ -электронов (экспериментальная величина  $\Delta E_b(\text{La}5p_{3/2} - \text{F}2s)$  равна 10.7 эВ) и длинных связей  $\text{La}-\text{F}$  степень смешивания  $\text{La}5p$ - и  $\text{F}2s$ -АО этих электронов оказывается небольшой.

Для сравнения результатов расчетов электронного строения кластера  $\text{LaF}_{11}^{8-}$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ) со структурой экспериментального рентгеновского фотоэлектронного спектра  $\text{LaF}_3$  абсолютные значения энергий МО были увеличены на 14 эВ (см. рис. 1).

При образовании химической связи в  $\text{LaF}_3$  в пределах ошибки измерения не наблюдается изменения разности энергий связи  $\text{La}5p_{3/2}$ - и  $\text{La}3d_{5/2}$ -электронов. Так, для металлического лантана  $\Delta E_b(\text{La}5p_{3/2} - \text{La}3d_{5/2}) = 818.6$  (см.<sup>91</sup>) и 818.2 эВ,<sup>5</sup> а для  $\text{LaF}_3$  — 818.7 эВ<sup>42</sup> (см. табл. 1). Однако

какого-либо заметного возрастания разности энергий связи при образовании ВВМО типа  $3e'$  и  $3a''_2$  (см. рис. 12) может и не происходить, поскольку из-за смешивания внешних и внутренних валентных АО при формировании ВВМО возможно значительное уменьшение разрыхляющего характера таких орбиталей.<sup>18</sup> К сожалению, в настоящее время результаты расчета как в нерелятивистском, так и в релятивистском приближениях для трифторидов более тяжелых лантанидов отсутствуют. Тем не менее из рассмотренных примеров следует, что результаты теоретических расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет предположить, что основное усложнение структуры спектров РЭС трифторидов РЗЭ в области энергий связи  $\text{Mnp}$ - и  $\text{F}2s$ -электронов обусловлено образованием ВВМО.

### 3. Спектры внутренних электронов

#### а. Структура спектров $\text{Ln}5s$ -, $\text{Ln}4s$ -электронов

Из результатов теоретических расчетов<sup>56–59</sup> следует, что  $\text{Ln}5s$ -АО в соединениях лантанидов могут участвовать в образовании ВВМО. Однако связанные с этим изменения в спектрах  $\text{Ln}5s$ -электронов при переходе от металлов к их соединениям наблюдать трудно, поскольку в данной области спектров РЭС могут проявляться различные эффекты, определяющие их структуру (рис. 13). Усложнение структуры спектров в области энергий связи  $\text{Ln}5s$ -электронов рассматриваемых соединений может быть сопряжено с появлением дополнительных уширенных линий, обусловленных электронными оже-переходами. Так, в работе<sup>5</sup> предполагается, что линии в спектрах  $\text{ErF}_3$  и  $\text{TmF}_3$  при 63 и 46 эВ соответственно относятся к электронным оже-переходам типа  $M_5NN$ .<sup>92</sup> Несмотря на это, во многих случаях в рассматриваемых спектрах можно выделить основную линию  $\text{Ln}5s$ -электронов, которая также имеет сложную форму. Со стороны более высоких (на 14–16 эВ) энергий связи электронов относительно этих линий проявляется достаточно интенсивная дополнительная структура. Подобная, но менее интенсивная структура наблюдается в спектрах электронов различных более глуболежащих внутренних оболочек. Поэтому предполагается, что одной из причин возникновения такой структуры может быть многоэлектронное возбуждение приводящее к появлению в спектрах «shake up»-сателлитов (см. рис. 13).

Из сравнения энергий связи  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{Ln}5s$ -электронов (см. табл. 1) следует, что для рассматриваемых трифторидов лантанидов выполняется приближительное равенство  $E_b(\text{Ln}5s) \approx 2E_b(\text{Ln}5p)$ . Это позволило предположить, что существенное усложнение структуры спектров  $\text{Ln}5s$ -электронов может происходить за счет динамического эффекта, связанного с гигантскими кoster-крониковскими переходами в пределах  $\text{Ln}5s$ -,  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{Ln}4f$ -оболочек. Как следствие, в результате фотоэмиссии  $\text{Ln}5s$ -электрона возникает не только основное конечное состояние ( $\text{Ln}5s^1 5p^6 4f^n$ ), но и возбужденное конечное состояние ( $\text{Ln}5s^2 5p^4 f^{n+1}$ ), энергия которого близка к энергии основного состояния. В таком случае иногда говорят о взаимодействии конфигураций конечных состояний:  $\text{Ln}5s^1 5p^6 4f^n \leftrightarrow \text{Ln}5s^2 5p^4 f^{n+1}$ . В частности, это может быть причиной возникновения некоторых дополнительных максимумов в спектрах  $\text{Ln}5s$ -электронов (см. рис. 13).

В спектрах  $\text{Ln}5s$ -электронов соединений лантанидов наблюдается в наиболее простой форме структура, связанная с мультиплетным расщеплением ( $\Delta E_{\text{ms}}$ ).<sup>44, 93, 94</sup> В этом случае вместо ожидаемой одиночной линии возникают две компоненты, величина расщепления для которых пропорциональна числу неспаренных  $\text{Ln}4f$ -электронов. Наибольшее мультиплетное расщепление отмечено для трифторидов лантанидов середины ряда, оно достигает максимального значения в

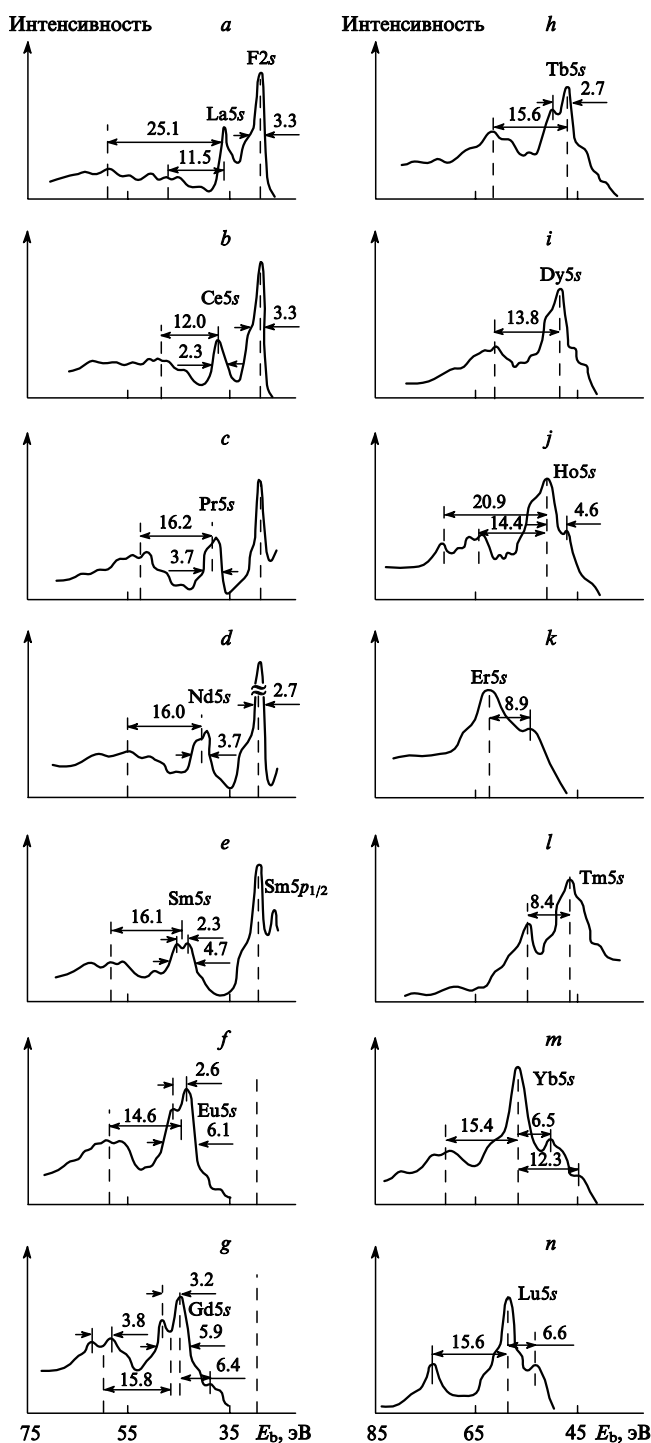


Рис. 13. Спектры РЭС трифторидов лантанидов в области энергий связи Ln5s-электронов.<sup>42</sup>  
 а — LaF<sub>3</sub>, б — CeF<sub>3</sub>, в — PrF<sub>3</sub>, д — NdF<sub>3</sub>, е — SmF<sub>3</sub>, ф — EuF<sub>3</sub>, г — GdF<sub>3</sub>, h — TbF<sub>3</sub>, и — DyF<sub>3</sub>, j — HoF<sub>3</sub>, k — ErF<sub>3</sub>, л — TmF<sub>3</sub>, m — YbF<sub>3</sub>, n — LuF<sub>3</sub>.

случае GdF<sub>3</sub>:  $\Delta E_{ms}(Gd^{3+}) = 3.2$  эВ (см. рис. 13). Зависимость энергии связи электронов, отвечающих этим двум компонентам, от атомного номера лантанида представлена на рис. 14.

Аналогичная структура наблюдается в спектрах Ln4s-электронов изученных трифторидов лантанидов (рис. 15). В случае TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub> и ErF<sub>3</sub> в области энергий связи Ln4s-электронов возникают интенсивные линии, обусловлен-

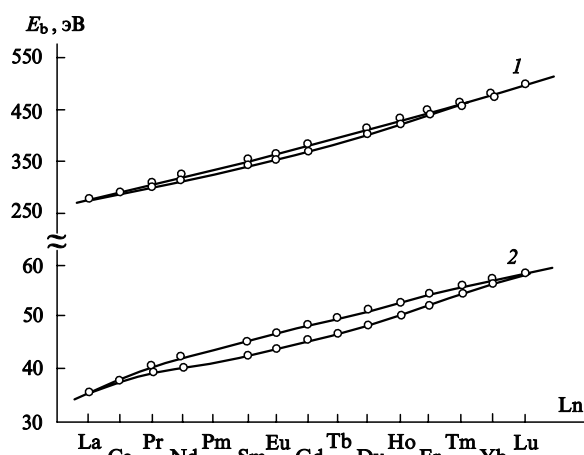


Рис. 14. Зависимость энергий связи ( $E_b$ ) Ln4s- (1) и Ln5s-электронов (2) трифторидов лантанидов от атомного номера металла в ряду La–Lu.<sup>5</sup>  
 Погрешность в определении величин энергий связи электронов —  $\pm 0.2$  эВ.

ные электронными оже-переходами типа  $M_5N_{45}O_3$ ,  $M_5N_{45}O_1$ ,  $M_5N_4N_{45}$  и  $M_4N_4N_{45}$  соответственно.<sup>92</sup> В спектрах Ln4s-электронов этих соединений, полученных на спектрометре, в котором в качестве возбуждающего излучения вместо AlK<sub>α1,2</sub> (1486.6 эВ) используется рентгеновское MgK<sub>α1,2</sub>-излучение (1253.6 эВ), оже-линии вблизи линий Ln4s-электронов, как и следовало ожидать, не наблюдаются.<sup>44</sup> В этом случае оже-линии сдвинуты в область более слабых энергий связи электронов на величину

$$\Delta E = E(AlK_{\alpha 1,2}) - E(MgK_{\alpha 1,2}) = 233 \text{ эВ.}$$

Найденные в работе<sup>44</sup> характеристики спектров Ln4s-электронов TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub> и ErF<sub>3</sub> позволили интерпретировать отдельные линии в полученных ранее спектрах этих электронов<sup>5</sup> (см. табл. 1, рис. 13). Использование рентгеновского возбуждающего AlK<sub>α1,2</sub>-излучения дало возможность зарегистрировать спектры Ln4s-электронов трифторидов легких лантанидов.<sup>42, 52</sup>

Так же как и в спектрах Ln5s-электронов, со стороны более высоких (на  $\sim 14$ – $16$  эВ) энергий связи от основных линий спектров Ln4s-электронов наблюдается структура, которую связывают с многоэлектронным возбуждением (см. рис. 15). Поскольку для всего ряда лантанидов выполняется приблизительное равенство

$$E_b(Ln4s) \approx E_b(Ln4p) + 2 E_b(Ln5p),$$

следует ожидать, что в спектрах Ln4s-электронов может проявляться структура, обусловленная динамическим эффектом, который приводит к образованию двух конечных состояний:  $Ln4s^1 4p^6 5p^6 4f^n \leftrightarrow Ln4s^2 4p^5 5p^4 4f^{n+2}$ .

Указанное выше равенство наименее удовлетворительно выполняется для наиболее тяжелых лантанидов, поэтому в спектрах Ln4s-электронов этих металлов конфигурационное взаимодействие должно проявляться в меньшей степени, чем для легких лантанидов (см. табл. 1, рис. 15). Такое взаимодействие может приводить к уширению Ln4s-линий рассматриваемых спектров трифторидов лантанидов. Для Gd<sup>3+</sup> это согласуется с результатами теоретических расчетов.<sup>95</sup>

Мультиплетное расщепление в спектрах Ln4s-электронов LnF<sub>3</sub>, так же как и в спектрах металлических лантанидов,<sup>93</sup> проявляется примерно в 2 раза эффективнее, чем в спектрах Ln5s-электронов (рис. 16, см. также рис. 15). Его наибольшее значение достигается в случае GdF<sub>3</sub>, в котором ион Gd<sup>3+</sup>

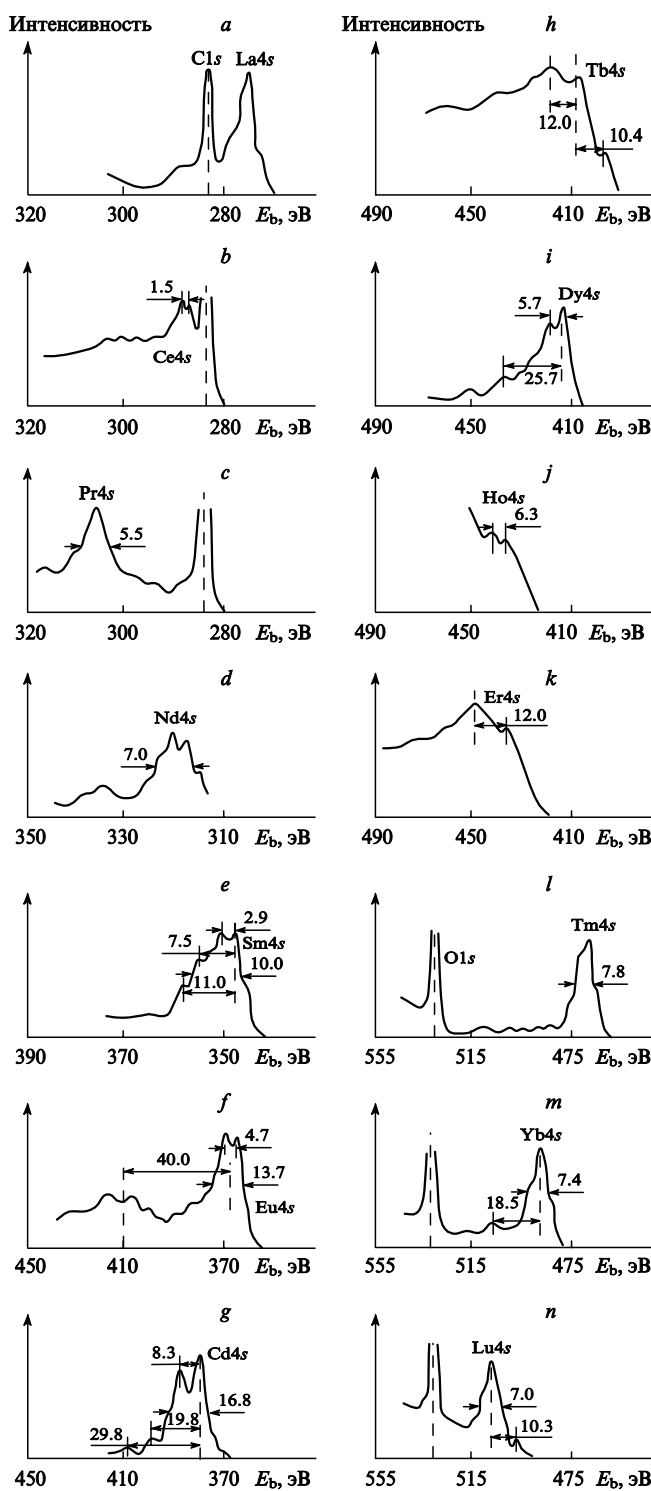


Рис. 15. Спектры РЭС трифторидов лантанидов в области энергий связи Ln4s-электронов.<sup>42</sup>  
 а — LaF<sub>3</sub>, б — CeF<sub>3</sub>, в — PrF<sub>3</sub>, д — NdF<sub>3</sub>, е — SmF<sub>3</sub>, ф — EuF<sub>3</sub>, г — GdF<sub>3</sub>, h — TbF<sub>3</sub>, и — DyF<sub>3</sub>, j — HoF<sub>3</sub>, k — ErF<sub>3</sub>, l — TmF<sub>3</sub>, m — YbF<sub>3</sub>, n — LuF<sub>3</sub>.

содержит максимальное число неспаренных Gd4f-электронов и находится в энергетическом состоянии с мультиплетностью  $2S + 1 = 8$ . Зависимости энергии мультиплетного расщепления линий Ln4s-, Ln5s-электронов от мультиплетности  $(2S + 1)$  состояний ионов лантанидов в их трифтори-

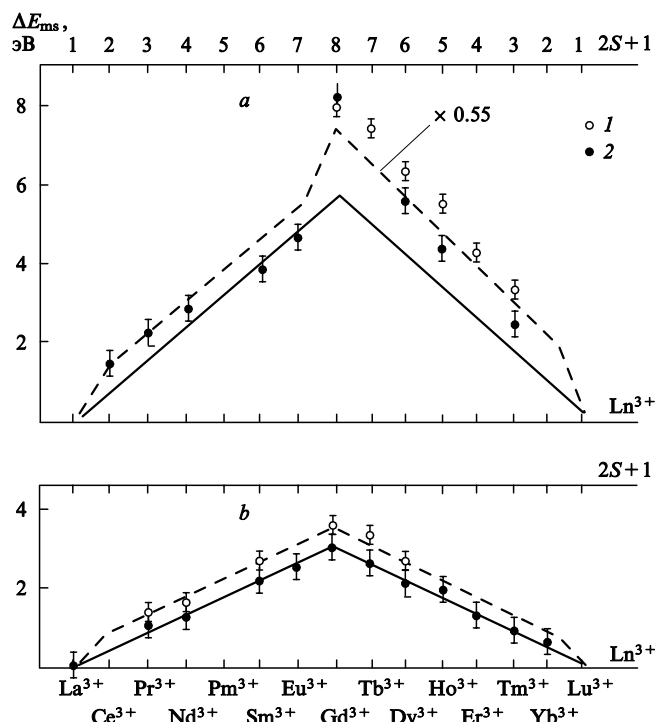


Рис. 16. Мультиплетное расщепление ( $\Delta E_{ms}$ ) Ln4s- (а) и Ln5s-линий (б) в спектрах РЭС трифторидов лантанидов.

1 — данные работы<sup>44</sup> (MgK $\alpha_{1,2}$ -излучение); 2 — данные работы<sup>52</sup> (AlK $\alpha_{1,2}$ -излучение); сплошная линия — результаты расчета в приближении метода ССП X $\alpha$ -ДВМ;<sup>69</sup> штриховая линия — результаты неэмпирических расчетов, выполненных в работах<sup>44, 93</sup>; зависимость  $\Delta E_{ms}(\text{Ln}4s)$  от мультиплетности  $(2S + 1)$  умножена на 0.55.<sup>93</sup>

дах отражены на рис. 16, где приведены данные разных авторов, полученные с использованием как AlK $\alpha_{1,2}$ , так и MgK $\alpha_{1,2}$ -излучения. (Данные, полученные при различных возбуждающих излучениях, дополняют друг друга.)

Величины мультиплетного расщепления ( $\Delta E_{ms}$ ), найденные в работах<sup>5, 42</sup>, несколько меньше соответствующих значений, полученных в работе<sup>44</sup>. По-видимому, это связано с тем, что авторы работ<sup>5, 42</sup> при определении величин  $\Delta E_{ms}$  по возможности использовали энергии связи 4s-, 5s-электронов, найденные из положений экспериментальных максимумов, а не в результате разложения линий на две компоненты, как это делали авторы работы<sup>44</sup>.

Экспериментальные оценки величины  $\Delta E_{ms}$  для Ln5s-электронов согласуются с результатами расчетов, выполненных в различных приближениях.<sup>44, 69, 87, 93</sup> В случае Ln4s-электронов авторы работы<sup>93</sup> для согласия с экспериментальными данными умножали найденные значения  $\Delta E_{ms}$  на 0.55 (см. рис. 16). Симметричную форму зависимостей  $E_{ms}$  от мультиплетности можно объяснить тем, что по мере заполнения электронами Ln4f-оболочки ионов Ln<sup>3+</sup> их полный спин ( $S$ ) сначала (от La<sup>3+</sup> до Gd<sup>3+</sup>) увеличивается, а затем постепенно уменьшается до нуля. Таким образом, из рис. 16 видно, что величина расщепления линий Ln4s-, Ln5s-электронов характеризует число неспаренных электронов ионов лантанидов и, как следствие, их степень окисления в соединении. Например, расщепление линии Ce4s-электронов  $\Delta E_{ms}(\text{Ce}4s) = 1.5$  эВ в спектре РЭС однозначно указывает на то, что церий в изученном фториде трехвалентен. Максимальное расщепление линий Gd5s- и Gd4s-электронов также согласуется с тем, что гадолиний в рассматриваемом фториде трехвалентен (см. рис. 16). В связи с этим можно отметить, что структура спектров Ln4s- и Ln 5s-электронов

может быть использована при определении степени окисления и спинового состояния лантанидов в их соединениях.

### 6. Структура спектров $\text{Ln}4d$ -электронов

В спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов изученных фторидов лантанидов наблюдается сложная тонкая структура в диапазоне энергий  $\sim 40$  эВ (рис. 17, см. также табл. 1). Следует отметить, что максимальное значение спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{\text{so}}(\text{Ln}4d)$  в ряду лантанидов зафиксировано для Lu и составляет только 10 эВ. Для остальных лантанидов из-за сложности структуры спектров РЭС  $\text{Ln}4d$ -электронов не удается экспериментально оценить соответствующие величины  $\Delta E_{\text{so}}(\text{Ln}4d)$ . В области спектров  $\text{Dy}4d$ -,  $\text{Ho}4d$ - и  $\text{Tm}4d$ -электронов при 231, 163 и 235 эВ могут возникать линии оже-электронов, связанные с переходами типа  $L_1MN$ ,  $L_1MN$  и  $M_5N_5O_3$  соответственно.<sup>92</sup> Оже-линии, обусловленные электронными переходами  $M_5N_5O_1$  и  $M_5N_4O_2$ , возможно, также проявляются при 187 и 207 эВ в спектре  $\text{Yb}4d$ -электронов (см. рис. 17). Усложнение рассматриваемых спектров может происходить и за счет многоэлектронного возбуждения с возникновением «shake up»-сателлитов в области больших энергий связи относительно основных линий, например при  $\Delta E_b = 14$ –16 эВ. Как уже отмечалось при рассмотрении спектров  $\text{Ln}4s$ -,  $\text{Ln}5s$ -электронов (см. рис. 13, 15), интенсивность таких сателлитов должна быть небольшой. Среди электронных конфигураций, которые могут образовываться у ионов лантанидов после фотоэмиссии  $\text{Ln}4d$ -электронов в результате гигантских костер-крониговских электронных переходов между основными и валентными оболочками, наиболее вероятными являются  $\text{Ln}4d^9 5s^2 5p^6 4f^n \leftrightarrow \text{Ln}4d^{10} 5s^0 5p^5 4f^{n+2}$ . Однако поскольку приближительное равенство

$$E_b(\text{Ln}4d) \approx 2 E_b(\text{Ln}5s) + E_b(\text{Ln}5p)$$

для лантанидов практически не выполняется (см. табл. 1), в работе<sup>42</sup> было высказано предположение, что структура, связанная с динамическим эффектом, в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов должна проявляться слабо.

Структура спектров  $\text{Ln}4d$ -электронов зависит от атомного номера лантанида (Z) и имеет наиболее простую форму для  $\text{LaF}_3$  (см.<sup>50, 52</sup>) и  $\text{LuF}_3$ . В этих фторидах отсутствуют неспаренные  $\text{Ln}4f$ -электроны, и в спектрах их  $\text{Ln}4d$ -электронов наблюдаются явно выраженные дублеты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием. К концу ряда лантанидов спин-орбитальное расщепление заметно возрастает: так, для  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  его величина равна 3.1 и 10.0 эВ соответственно (см. рис. 17). Дополнительная структура, наблюдаемая в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов этих соединений, может быть обусловлена как многоэлектронным возбуждением, так и (в меньшей степени) динамическим эффектом.

В спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов ионов лантанидов, содержащих неспаренные  $\text{Ln}4f$ -электроны, следует ожидать проявления мультиплетного расщепления.<sup>38, 45, 96</sup> Впервые мультиплетное расщепление наблюдали в спектрах ионов  $3d$ -элементов и европия.<sup>97, 98</sup> В отличие от спектров  $\text{Ln}s$ -электронов, в которых происходит расщепление линии на две компоненты, в случае  $\text{Ln}4d$ -электронов конечное состояние иона после фотоэмиссии этих электронов может оказаться довольно сложным. В частности, в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов большинства трифторидов лантанидов мультиплетное расщепление приводит к усложнению структуры спектров в диапазоне энергий  $\sim 40$  эВ (см. рис. 17). Результаты расчета<sup>45, 66</sup> мультиплетной структуры спектров  $\text{Ln}4d$  электронов ионов  $\text{Ln}^{3+}$  представлены на рис. 17 в виде вертикальных отрезков под экспериментальными спектрами. Видно, что экспериментальные и теоретические данные качественно согласуются. Например, в спектре  $\text{Gd}4d$ -электронов наблю-

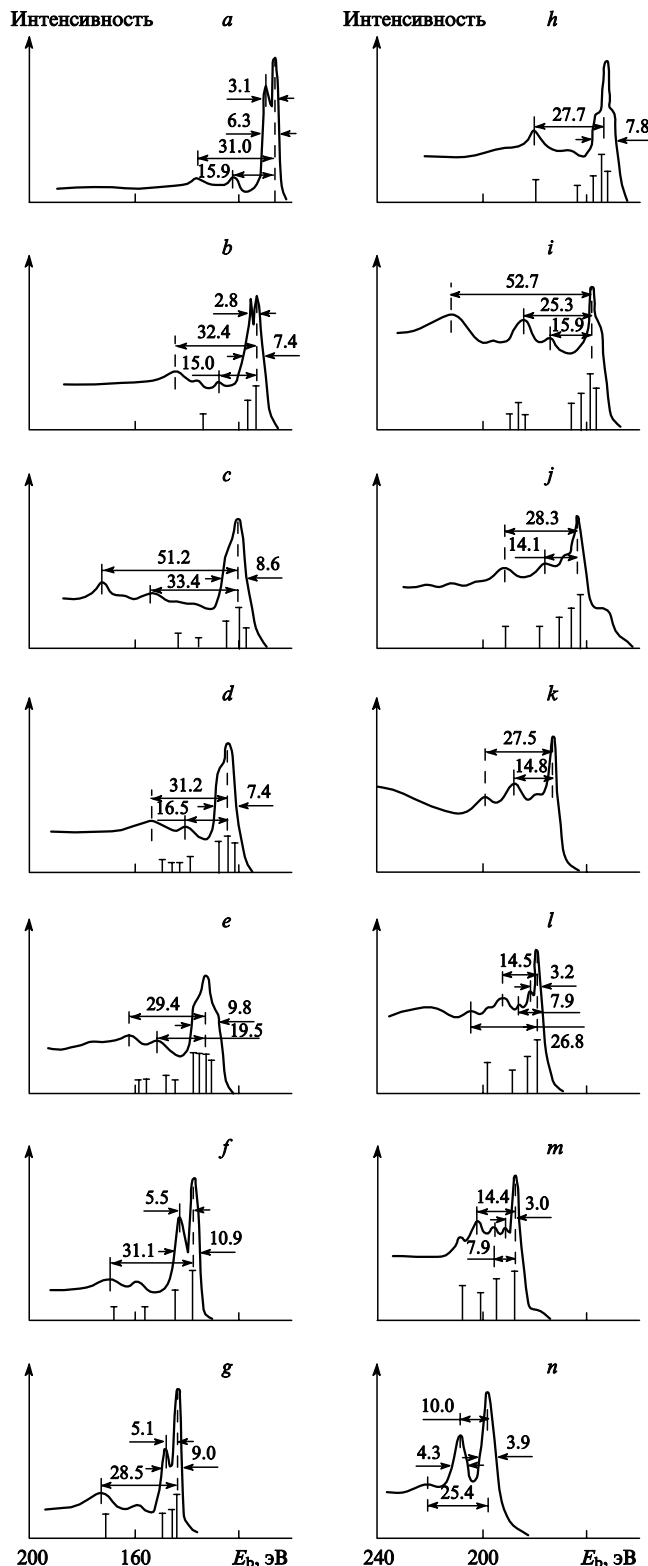


Рис. 17. Спектры РЭС трифторидов лантанидов в области энергий связи  $\text{Ln}4d$ -электронов.<sup>52</sup>

$a$  —  $\text{LaF}_3$ ,  $b$  —  $\text{CeF}_3$ ,  $c$  —  $\text{PrF}_3$ ,  $d$  —  $\text{NdF}_3$ ,  $e$  —  $\text{SmF}_3$ ,  $f$  —  $\text{EuF}_3$ ,  $g$  —  $\text{GdF}_3$ ,  $h$  —  $\text{TbF}_3$ ,  $i$  —  $\text{DyF}_3$ ,  $j$  —  $\text{HoF}_3$ ,  $k$  —  $\text{ErF}_3$ ,  $l$  —  $\text{TmF}_3$ ,  $m$  —  $\text{YbF}_3$ ,  $n$  —  $\text{LuF}_3$ . Вертикальными отрезками показаны результаты расчета спектров этих электронов ионов  $\text{Ln}^{3+}$  с учетом мультиплетного расщепления.<sup>66</sup>

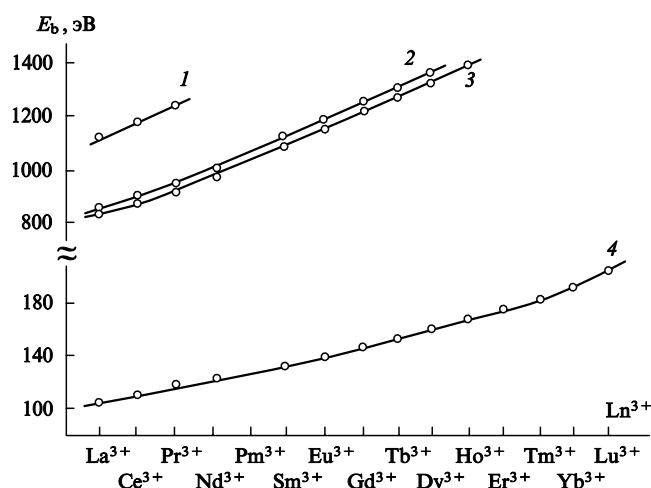


Рис. 18. Зависимость энергий связи ( $E_b$ )  $\text{Ln}3p_{3/2}$ - (1),  $\text{Ln}3d_{3/2}$ - (2),  $\text{Ln}3d_{5/2}$ - (3) и  $\text{Ln}4d_{5/2}$ -электронов (4) трифторидов лантанидов от атомного номера металла в ряду La–Lu.<sup>5</sup>

Величины энергий связи  $\text{Ln}4d_{5/2}$ -электронов определены для максимумов наиболее интенсивных линий; погрешность в определении энергий связи электронов —  $\pm 0.2$  эВ.

даются две наиболее интенсивные линии, которые только по своей форме похожи на дублет, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием этих электронов (см. рис. 17). Поэтому авторы работы<sup>99</sup> ошибочно отнесли эти компоненты в спектре  $\text{Gd}4d$ -электронов металлического гадолиния и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  к  $\text{Gd}3d_{5/2,3/2}$ -компонентам дублета. В действительности это две компоненты мультиплетной структуры, в большой степени связанные с конечными состояниями  $^9D$  и  $^7D$  (см.<sup>96</sup>). Для атома Eu (см.<sup>98</sup>) и  $\text{EuO}_2$  (см.<sup>44</sup>) соответствующие пики в спектре  $\text{Eu}4d$ -электронов также неоправданно отнесены к дублету. Такая мультиплетная структура спектра характерна для различных фторидов лантанидов и может быть использована в отдельных случаях для определения спинового состояния ионов лантанидов и их степени окисления.

Наиболее интенсивная компонента спектра  $\text{Ln}4d$ -электронов с возрастанием атомного номера лантанида монотонно сдвигается в область больших энергий связи. Этой компоненте можно формально поставить в соответствие  $\text{Ln}4d_{5/2}$ -электроны. На рис. 18 представлена зависимость их энергий связи от атомного номера лантанида, которая имеет такой же характер, как и в случае внутренних электронов.<sup>22</sup> Энергии  $\text{Ln}4d_{3/2}$ -электронов могут быть оценены с учетом того, что в ряду лантанидов от La до Lu спин-орбитальное расщепление  $\Delta E_{so}(\text{Ln}4d)$ , как отмечалось выше, постепенно увеличивается от 3.1 до 10.0 эВ.

### в. Спектры $\text{Ln}4p$ -, $\text{Ln}3p$ -электронов

В области энергий связи  $\text{Ln}4p$ -электронов спектров трифторидов лантанидов наряду с линией  $\text{Cl}1s$ -электронов, принадлежащих адсорбированному на поверхности образцов молекулам углеводородов, могут проявляться линии, связанные с оже-электронами.<sup>20</sup> Они имеют большую ширину и часто отражают целую серию оже-переходов (рис. 19). Так, например, начинающееся увеличение интенсивности при 350 эВ в спектре  $\text{Dy}4p$ -электронов трифторида диспрозия может быть частично связано с электронами оже-переходов типа  $M_5NO$ .<sup>92</sup> В спектре  $\text{Ho}4p$ -электронов линии оже-электронов, обусловленные  $M_5NO$ -переходами при  $E_b > 310$  эВ, настолько интенсивные, что не позволяют наблюдать элект-

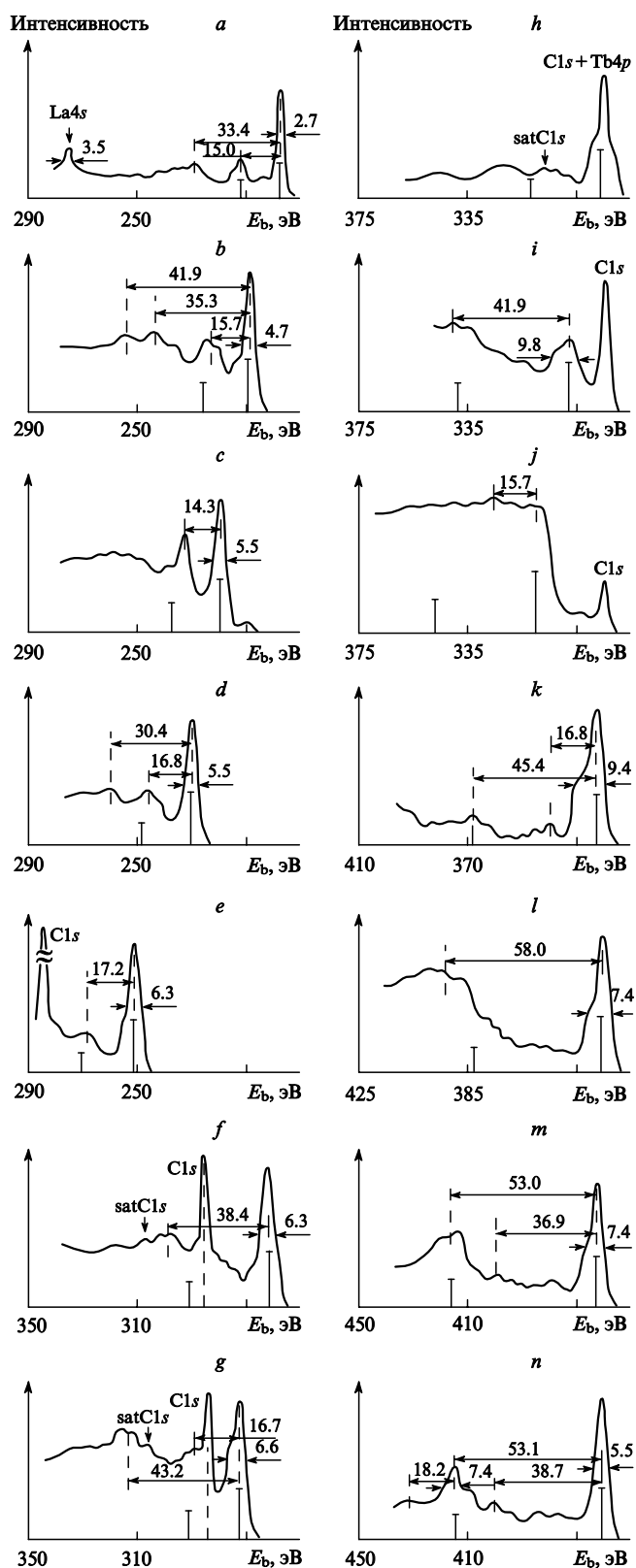


Рис. 19. Спектры РЭС трифторидов лантанидов в области энергий связи  $\text{Ln}4p$ -электронов.

$a$  —  $\text{LaF}_3$ ,  $b$  —  $\text{CeF}_3$ ,  $c$  —  $\text{PrF}_3$ ,  $d$  —  $\text{NdF}_3$ ,  $e$  —  $\text{SmF}_3$ ,  $f$  —  $\text{EuF}_3$ ,  $g$  —  $\text{GdF}_3$ ,  $h$  —  $\text{TbF}_3$ ,  $i$  —  $\text{DyF}_3$ ,  $j$  —  $\text{HoF}_3$ ,  $k$  —  $\text{ErF}_3$ ,  $l$  —  $\text{TmF}_3$ ,  $m$  —  $\text{YbF}_3$ ,  $n$  —  $\text{LuF}_3$ .<sup>20</sup> Вертикальными отрезками показаны ожидаемые энергии для атомных компонент  $\text{Ln}4p_{3/2,1/2}$ -электронов;<sup>22</sup> sat — спутник.

ронную структуру спектра РЭС. Широкая полоса при 400 эВ в спектре  $\text{Tm}4p$ -электронов связана с оже-электронами  $M_5N_3O_3$ - (395.2 эВ),  $M_5N_4N_5$ - (391.1 эВ) и  $M_5N_4N_4$ -переходов (403.2 эВ). Оже-электроны  $M_5N_2O_2$ - (385.8 эВ) и  $M_5N_1N_7$ -переходов (421.7 эВ) могут проявляться в спектрах  $\text{Yb}4p$ - и  $\text{Lu}4p$ -электронов соответственно.

Помимо линий оже-электронов, в области больших (на 14–16 эВ) энергий связи относительно основных линий спин-дублета наблюдаются «shake up»-спутники небольшой интенсивности. В этой области энергий связи электронов трифторидов лантанидов, содержащих неспаренные  $\text{Ln}4f$ -электроны, может также проявляться мультиплетное расщепление. Поскольку в молекулах  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  нет неспаренных  $\text{Ln}4f$ -электронов, возникновение сложной структуры в спектрах их  $\text{Ln}4p$ -электронов нельзя объяснить таким расщеплением. В этих спектрах наблюдается размытие  $\text{Ln}4p_{1/2}$ -компоненты, причем если для линии  $\text{La}4p_{1/2}$  такое размытие происходит в значительной степени, то спектр  $\text{Lu}4p_{1/2}$ -электронов меньше отличается от ожидаемого.

Сравнение энергий связи  $\text{Ln}4p$ - и  $\text{Ln}4d$ -электронов (см. табл. 1) показывает, что для всего ряда лантанидов удовлетворительно выполняется приближенное равенство  $E_b(\text{Ln}4p) \approx 2E_b(\text{Ln}4d)$ . Этот факт, а также наличие сложной структуры в спектре  $\text{Ln}4p$ -электронов трифторида лантана позволили предположить, что существенное усложнение спектров  $\text{Ln}4p$ -электронов  $\text{LnF}_3$  обусловлено динамическим эффектом, который приводит к возникновению нескольких конечных состояний:  $\text{Ln}4p^54d^{10}4f^n \leftrightarrow \text{Ln}4p^64d^84f^{n+1}$  (см.<sup>20</sup>). В случае  $\text{LuF}_3$ , у которого  $\text{Lu}4f$ -оболочка полностью заполнена, гигантский кoster-крониговский переход электрона с  $\text{Lu}4d$ -оболочки может происходить на следующую более высокую по энергии пустую оболочку. Такой переход осуществляется с меньшей вероятностью, чем переход на  $\text{Ln}4f$ -оболочку, поэтому структура спектра  $\text{Lu}4p$ -электронов меняется за счет динамического эффекта меньше, чем структура спектра  $\text{La}4p$ -электронов.

Аналогично можно проанализировать спектры  $\text{Ln}3p_{3/2}$ -электронов лантана, церия и празеодима (рис. 20). В этих спектрах могут проявляться линии оже-электронов.<sup>92</sup> Так, на спектр  $\text{Ln}3p_{3/2}$ -электронов могут накладываться линии оже-электронов  $M_5N_1N_3$ -переходов (1125.6, 1132.0 эВ). Возможно появление линий оже-переходов типа  $M_3NO$  (1184.5 эВ),  $M_3NN$  (1184.5 эВ) и  $M_5N_1N_1$  (1202.3 эВ) в области спектра  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -электронов трифторида церия, чем отчасти объясняется интенсивный максимум при 1200 эВ в его спектре РЭС. Одной из причин возникновения интенсивной широкой полосы при 1226 эВ в спектре  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -электронов трифторида празеодима могут быть оже-электроны  $M_3NN$ - (1175.4 эВ) и  $M_5N_1N_1$ -переходов (1184.6 эВ).

В этих спектрах максимумы, расположенные в области больших (на 14–16 эВ) энергий связи относительно основных линий, могут быть обусловлены многоэлектронным возбуждением. Поскольку выполняется приближенное равенство

$$E_b(\text{Ln}3p) \approx E_b(\text{Ln}3d) + E_b(\text{Ln}4s),$$

можно ожидать проявления в спектрах  $\text{Ln}3p$ -электронов структуры, связанной с динамическим эффектом, который приводит к возникновению конечных состояний типа  $\text{Ln}3p^53d^{10}4s^24f^n \leftrightarrow \text{Ln}3p^63d^94s^14f^{n+1}$ . Структуру спектра, обусловленную динамическим эффектом, можно отделить от оже-линий, если использовать другой источник возбуждающего излучения. Однако в настоящее время кроме  $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$ -излучения (1486.6 эВ) наиболее доступно лишь  $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ -излучение (1253.6 эВ), но энергии последнего недостаточно для получения таких спектров. В этом случае необходимо использовать источник синхротронного излучения с изменяющейся энергией. Зависимость энергий связи  $\text{Ln}3p_{3/2}$ -

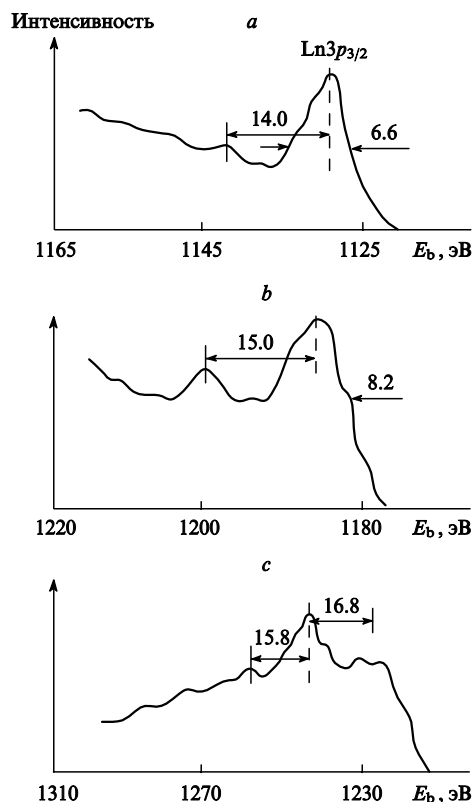


Рис. 20. Спектры РЭС трифторидов лантана (a), церия (b) и празеодима (c) в области энергий связи  $\text{Ln}3p_{3/2}$ -электронов.<sup>52</sup>

электронов от атомного номера лантанида для трех изученных фторидов приведена на рис. 18 (кривая 1). Спектры  $\text{Ln}4p$ - и  $\text{Ln}3p$ -электронов трифторидов лантанидов являются характерными для отдельных соединений и могут быть использованы при их идентификации.

#### г. Структура спектров $\text{Ln}3d$ -электронов

В рентгеноэлектронной спектроскопии при определении степени окисления элементов на основании химических сдвигов их внутренних уровней энергии обычно используют наиболее интенсивные одиночные линии, соответствующие конечному основному состоянию иона при фотоэмиссии электрона. В ходе решения таких задач для соединений лантанидов возникают трудности, поскольку, как уже отмечалось, в диапазоне энергий связи электронов, в котором обычно проводят исследования, практически все линии спектров лантанидов имеют сложную структуру. Как правило, для этой цели там, где это возможно, используют линии  $\text{Ln}3d$ -электронов. Однако спектры этих электронов соединений легких лантанидов также имеют явно выраженную тонкую структуру, а для более тяжелых РЗЭ соответствующие линии сильно уширены или их вообще невозможно наблюдать без применения синхротронного излучения из-за больших энергий связи  $\text{Ln}3d$ -электронов (рис. 21). Структура спектров  $\text{Ln}3d$ -электронов РЗЭ, связанная со спин-орбитальным расщеплением, теоретически рассмотрена в работе<sup>100</sup>.

Необходимость определения энергий связи  $\text{Ln}3d$ -электронов в соединениях лантанидов стимулировала изучение природы возникновения тонкой структуры спектров этих электронов.<sup>41, 46, 75, 101–109</sup> Отметим, что в данной области спектров могут проявляться линии оже-электронов.<sup>92</sup> Так, в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов лантана и церия наблюдаются

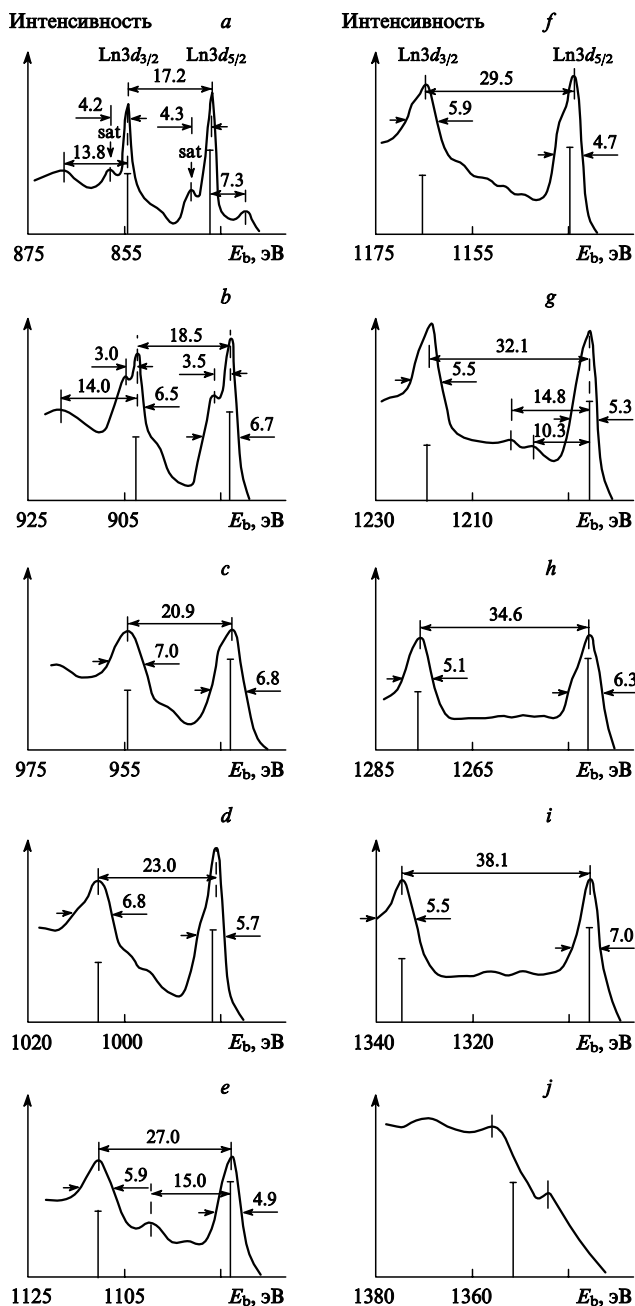


Рис. 21. Спектры РЭС трифторидов лантанидов в области энергий связи  $\text{Ln}3d$ -электронов.<sup>42</sup>  
 а —  $\text{LaF}_3$ , б —  $\text{CeF}_3$ , в —  $\text{PrF}_3$ , д —  $\text{NdF}_3$ , е —  $\text{SmF}_3$ , ф —  $\text{EuF}_3$ , г —  $\text{GdF}_3$ , h —  $\text{TbF}_3$ , и —  $\text{DyF}_3$ , j —  $\text{HoF}_3$ . Вертикальными отрезками показаны линии атомных спектров лантанидов.<sup>22</sup>

максимумы, связанные с оже-электронами  $M_5N_3O_3$ - (865.6 эВ) и  $M_5N_1O_2$ -перехода (918.3 эВ) соответственно (см. рис. 21). Плечо со стороны больших энергий связи по отношению к линии  $\text{Nd}3d_{3/2}$ -электронов частично может быть обусловлено оже-электронами  $M_2N_2N_2$ -перехода (1012.1 эВ). Уширение линии  $\text{Sm}3d_{3/2}$ -электронов также может быть связано с наложением на их спектр линии оже-электронов  $M_5N_1N$ -перехода (1118.6 эВ). Из-за оже-перехода  $N_3OO$  (1341.0 эВ) практически не удается наблюдать спектр  $\text{Ho}3d_{5/2}$ -электронов. Аналогичная сложная структура, за исключением линий оже-электронов, проявляется в области энергий связи  $\text{Ln}3d$ -электронов в спектрах  $\text{LaF}_3$  и  $\text{CeF}_3$ ,

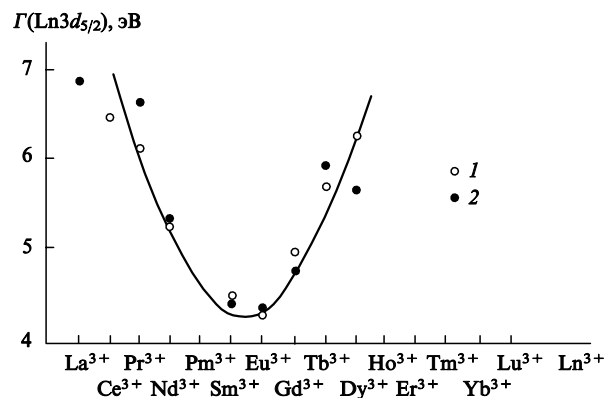


Рис. 22. Зависимость ширины ( $\Gamma$ ) линии  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов от атомного номера лантанида в ряду La—Lu.<sup>42</sup>  
 1 —  $\text{LnF}_3$ , 2 —  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Величины  $\Gamma$  приведены по отношению к значению  $\Gamma(\text{Cl}s) = 1.3$  эВ.

полученных при возбуждающем рентгеновском  $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ -излучении (1253.6 эВ).<sup>46</sup> Следовательно, интенсивная дополнительная структура в спектрах этих электронов не связана с оже-переходами.

На основании сравнения энергий связи электронов низкоэнергетических оболочек ( $E_b \leq E_b(\text{Ln}3d)$ ) можно предположить, что проявление в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов структуры, обусловленной динамическим эффектом, маловероятно. Из зависимости полуширины линии ( $\Gamma$ )  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов от атомного номера лантанида ( $58 \leq Z \leq 66$ ) можно сделать заключение, что мультиплетное расщепление не играет главной роли в возникновении дополнительной структуры и уширении этих линий (рис. 22). Если бы такое уширение было в значительной степени связано с мультиплетным расщеплением, как отмечается в работах<sup>101–103</sup>, то максимальную ширину линий в ряду  $\text{Ce}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  следовало бы ожидать для  $\text{Gd}3d_{5/2}$ -электронов, что противоречит найденной экспериментально зависимости  $\Gamma(Z)$  (см. рис. 22).

В спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов трифторидов лантанидов со стороны больших (на 14–16 эВ) энергий связи относительно самых интенсивных линий  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов наблюдаются «shake up»-спутники небольшой интенсивности. Мнения авторов различных работ о природе низкоэнергетической структуры спектра вблизи основных линий, не совпадают. Признавая, что эта структура спектра в области энергии связи  $\text{Ln}3d$ -электронов легких лантанидов, таких как La, Ce и другие, обусловлена в основном многоэлектронным возбуждением, одни авторы считают эти дополнительные линии «shake up»-спутниками,<sup>45, 104–107</sup> а другие — «shake down»-спутниками.<sup>75, 108, 109</sup> Принципиальное различие двух приведенных выше точек зрения заключается в отнесении линии, располагающейся при более низкой энергии связи в области спектра  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов, как к основной или как к обусловленной многоэлектронным возбуждением. Следует отметить, что для решения многих задач необходимо знать энергию связи  $\text{Ln}3d$ -электронов основного состояния.

Предполагаемый механизм возникновения спутников в спектрах РЭС  $\text{Ln}3d$ -электронов можно проиллюстрировать с помощью схем, приведенных на рис. 23. Они построены на основании результатов расчета, проведенного в приближении метода  $X_\alpha$ -PB (рассеянных волн) для кластеров  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeF}_3^+$ ,  $\text{YbF}_3$  (группа симметрии  $D_{3h}$ ), в которых  $R(\text{La}-\text{F}) = 0.246$  нм,  $R(\text{Ce}-\text{F}) = 0.241$  нм и  $R(\text{Yb}-\text{F}) = 0.226$  нм.<sup>47, 48</sup> Были выполнены расчеты электронной структуры этих кластеров до и после удаления (фотоэмиссии)  $\text{Ln}3d$ -электрона и проанализированы заселенности

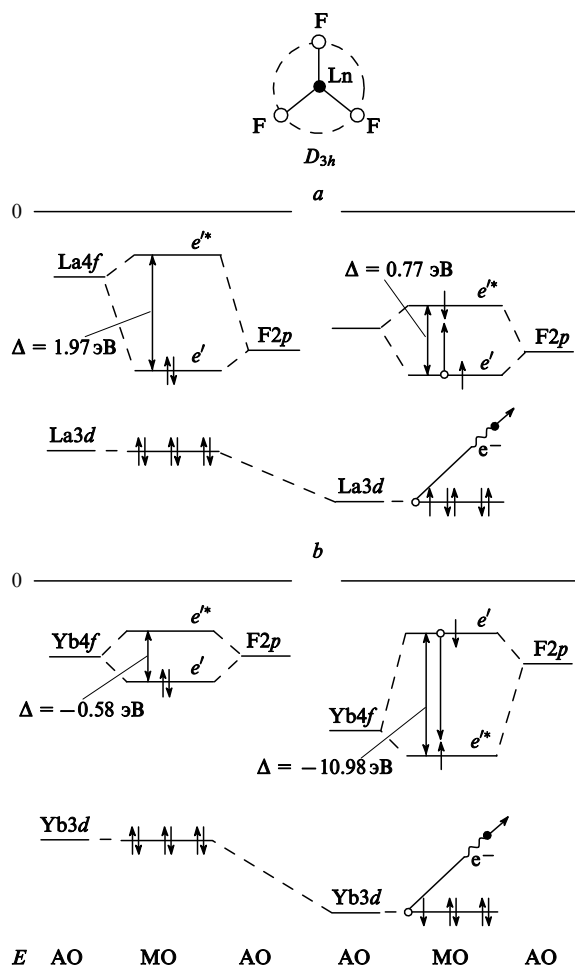


Рис. 23. Схемы, иллюстрирующие механизмы возникновения «shake up»- (a) и «shake down»-спутников (b) в спектрах РЭС Ln3d-электронов, построенные с учетом результатов расчета методом Х<sub>α</sub>-РВ кластеров LnF<sub>3</sub> (группа симметрии D<sub>3h</sub>).<sup>47</sup>

В левой части схемы представлены начальные состояния систем, а в правой — их конечные состояния после фотоэмиссии электрона.

различных МО в них. На основании этих данных с использованием двухуровневой модели Ларссона (см. работы<sup>47, 110</sup> и ссылки в них) в приближении внезапных возмущений (sudden approximation)<sup>111, 112</sup> были проведены оценки интенсивностей спутников и их энергий относительно основных линий спектров. Эти результаты позволили авторам работы<sup>47</sup> сделать некоторые качественные заключения.

Так, для кластера LaF<sub>3</sub> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) было найдено, что при удалении Ln3d-электрона разности между энергиями систем заполненных связывающих  $d_1'$ ,  $e'$ ,  $e''$ ,  $d_2'$ ,  $d_2''$ ,  $e'$ -ВМО, которые в основном состоят из F2p-АО, и незаполненных разрыхляющих  $e''$ ,  $d_2''$ ,  $e''$ ,  $d_2'$ ,  $d_1'$ -ВМО, в состав которых входят Ln4f-АО, значительно уменьшаются. Это связано с тем, что ВМО, содержащие Ln4f-АО, в большей степени реагируют на возникновение «дырки» на атоме лантана, чем ВМО, включающие F2p-АО. Для пары  $e'$ - и  $e''$ -ВМО трифторидов лантанидов это отражено на схеме (см. рис. 23, a). В данном случае разность энергий (Δ) указанных МО уменьшается от 1.97 до 0.77 эВ. Поэтому при фотоэмиссии Ln3d-электрона может происходить дополнительное возбуждение электрона в пределах рассматриваемых ВМО, отражающее переход его с  $e'$ - на  $e''$ -ВМО. Поскольку энергия  $e'$ -ВМО по абсолютной величине больше энергии

$e''$ -ВМО, такой переход отвечает «shake up»-процессу. В спектре Ln3d-электронов соответствующие спутники должны проявляться в области больших энергий, чем энергия основных линий. Эти результаты показывают, что в спектре La3d-электронов трифторида лантана наиболее интенсивные линии, наблюдаемые при низких энергиях, следует отнести к линиям основного конечного состояния с «дыркой» на La3d-уровне. Теоретические величины энергии и интенсивности спутников относительно основных линий  $\Delta E_{\text{sat}} = 1.1$  эВ и  $I_{\text{sat}}/I_0 = 0.42$  ( $I_{\text{sat}}$  и  $I_0$  — интенсивности спутников и основных линий соответственно) заметно отличаются от их экспериментальных значений (4.3 эВ и 0.30).<sup>42</sup> Аналогичные результаты получены для кластеров CeF<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $\Delta E_{\text{sat}} = 1.1$  эВ,  $I_{\text{sat}}/I_0 = 0.23$ ) и CeF<sub>3</sub> (1.1 эВ и 0.37 соответственно). Экспериментальные значения  $\Delta E_{\text{sat}}$  и  $I_{\text{sat}}/I_0$  для CeF<sub>3</sub> равны 3.5 эВ и 0.58.<sup>42</sup>

Для кластера YbF<sub>3</sub> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) из данных расчета следует, что МО, связанные с Yb4f-АО, оказываются по энергии сопоставимы с ВМО, обусловленными F2p-АО.<sup>47</sup> При этом удаление Yb3d-электронов приводит к очень сильному увеличению разности энергий этих двух групп МО, причем по абсолютному значению энергии ВМО, связанных с Yb4f-АО, сильно возрастают, и энергетические уровни этих МО оказываются значительно ниже уровней ВМО, обусловленных F2p-АО. Так, для пары  $e''$ - и  $e'$ -ВМО, показанной на рис. 23, b, разность энергий достигает по абсолютной величине 10.98 эВ. В таком случае одновременно с фотоэмиссией Yb3d-электрона может происходить переход электрона с верхней ВМО, например  $e'$ , на нижнюю МО  $e''$ . Поскольку энергия  $e'$ -МО меньше энергии  $e''$ -МО, такой переход, как отмечалось ранее, называют «shake down»-процессом, а структуру, обусловленную им, — «shake down»-спутником. В частности, из результатов расчетов<sup>47</sup> следует, что «shake down»-спутники в спектре Yb3d-электронов должны наблюдаться в области меньших энергий связи относительно основных линий ( $\Delta E_{\text{sat}} = -16.0$  эВ), причем их интенсивность приблизительно в 5 раз больше интенсивности основных линий ( $I_{\text{sat}}/I_0 = 4.81$ ). Следует отметить, что к настоящему времени экспериментальные данные для этой области энергий электронов итербия в соединениях отсутствуют по указанным выше причинам.

На основании результатов расчетов сделан вывод,<sup>47</sup> что с увеличением числа Ln4f-электронов во фторидах лантанидов в спектрах Ln3d-электронов линии спутников сдвигаются слева направо по отношению к основным компонентам дублета. При этом остается открытым вопрос, в спектре какого лантанида в ряду La–Lu происходит изменение знака  $\Delta E_{\text{sat}}$ .

Отметим, что некоторые предположения относительно причин возникновения спутников в спектрах Ln3d-электронов, сделанные на основании результатов теоретических расчетов, не противоречат полученным экспериментальным данным. Так, для изученных фторидов следует ожидать, что линия электронов ВМО, обусловленных в основном F2p-АО, изменяет свое положение незначительно (см. рис. 3), поскольку при возрастании номера лантанида (Z) энергии связи ( $E_b$ ) F1s-электронов меняются слабо. В случае LaF<sub>3</sub> линия электронов ВМО наблюдается при 8.1 эВ (см. табл. 1, рис. 1). При этом в спектрах LnF<sub>3</sub> центр тяжести структуры, обусловленной Ln4f-электронами, смещается от уровня, принятого за начало отсчета энергии, в сторону больших энергий связи. В результате такого смещения при некотором значении Z может произойти выравнивание энергий ВМО, связанных как с Ln4f-АО, так и с F2p-АО, с чем согласуются результаты расчета (см. рис. 3). Следовательно, можно ожидать, что при фотоэмиссии Ln3d-электрона уровни энергии Ln4f-электронов будут расположены ниже соответствующих

уровней энергии  $F2p$ -электронов. Это должно способствовать электронному «shake down»-переходу (см. рис. 23).

При увеличении атомного номера лантанида, по крайней мере при переходе от  $\text{LaF}_3$  к  $\text{PrF}_3$ , в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов наблюдается уменьшение разности энергий связи электронов основных и обусловленных спутниками линий ( $\Delta E_{\text{sat}}$ ). Более того, если предположить, что одной из причин значительного уширения компонент дублета  $\text{Ln}3d$ -электронов является возникновение в их спектрах спутников, то изменение полуширины линии  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов при увеличении  $Z$  (см. рис. 22) можно объяснить именно перемещением спутника слева направо при переходе от  $\text{La}$  к  $\text{Lu}$ , как и предполагается на основании результатов расчета. В таком случае изменение знака величины  $\Delta E_{\text{sat}}$  следует ожидать примерно при  $Z = 63$  ( $\text{Eu}$ ) (см. рис. 22).

Авторы работы<sup>5</sup> предлагают при идентификации линий в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов трифторидов легких лантанидов сравнивать разности энергий связи электронов различных оболочек металлических лантанидов и их соединений. Для  $\text{LaF}_3$  получены следующие величины:  $\Delta E_b(\text{La}5p_{3/2} - \text{Ln}3d_{5/2}) = 818.4$  (823.0) эВ,  $\Delta E_b(\text{La}5p_{3/2} - \text{La}4d_{5/2}) = 85.8$  эВ и  $\Delta E_b(\text{La}4d_{5/2} - \text{La}3d_{5/2}) = 732.6$  (737.2) эВ (в скобках приведены энергии для менее интенсивных линий или плеча; см. табл. 1). Соответствующие разности энергий электронов для металлического лантана равны 818.2, 86.0 и 732.2 эВ. Величина  $\Delta E_b(\text{La}5p_{3/2} - \text{La}3d_{5/2}) = 818.2$  эВ в пределах погрешности измерения согласуется со значением 818.6 эВ, полученным в работе<sup>91</sup>.

Если предположить, что при образовании ВВМО из  $\text{La}5p$ - и  $F2s$ -АО в трифториде лантана спектр в области  $\text{La}5p_{3/2}$ -электронов ненамного отличается от атомного (см. табл. 1), то из сопоставления величин  $\Delta E_b$  можно сделать заключение, что основная линия в спектре  $\text{La}3d$ -электронов  $\text{LaF}_3$  располагается при меньших энергиях связи электронов. При этом спутники, наблюдаемые в области больших (на 4.3 эВ) энергий связи относительно основных линий, обусловлены «shake up»-процессом.

Результаты сравнения разностей энергий связи  $\Delta E_b(\text{Ce}5p_{3/2} - \text{Ce}3d_{5/2})$  для  $\text{CeF}_3$  (865.3, 868.8 эВ) (см. табл. 1) и для металлического церия (866.3 эВ),<sup>113</sup> по крайней мере, не противоречат утверждению, что в спектре  $\text{Ce}3d$ -электронов спутники имеют природу «shake up» и наблюдаются в области больших энергий связи относительно энергий основных линий. Это не опровергают и теоретические данные.<sup>114</sup> Сравнение результатов расчетов для  $\text{YbF}_3$  с экспериментальными спектрами затруднено из-за того, что энергия связи  $\text{Yb}3d_{5/2}$ -электронов ( $E_b = 1527$  эВ) находится за пределами возможного диапазона исследования, если в качестве возбуждающего излучения используется рентгеновское  $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$ -излучение (1486.6 эВ).

Зависимость энергии связи  $\text{Ln}3d$ -электронов от атомного номера лантанидов приведена на рис. 18. На основании значений энергий связи этих электронов могут быть сделаны заключения о степени окисления лантанидов от  $\text{La}$  до  $\text{Ho}$ . Отметим, что использование синхротронного излучения дает возможность изучить спектры РЭС  $\text{Ln}3d$ -электронов и соединений более тяжелых лантанидов.

### III. Оксиды лантанидов

Оксиды лантанидов — наиболее распространенные в природе соединения РЗЭ. Они являются основными исходными веществами для получения различных технологически важных соединений лантанидов. В связи с этим, несмотря на трудности, возникающие при экспериментальном и теоретическом исследовании электронной структуры оксидов лантанидов, ее изучению уделяется все большее внимание. Указанные трудности связаны со сложностью электронных

конфигураций лантанидов, с низкой симметрией ближайшего окружения атомов металла в решетках кристаллов, а также с присутствием в некоторых оксидах ионов  $\text{Ln}$  различной степени окисления. Так, известно,<sup>1</sup> что оксиды празеодима и тербия могут иметь сложный стехиометрический состав ( $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PrO}_2$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ). О степени окисления церия в его оксиде нет единого мнения. По данным разных авторов, этот оксид или описывается общей формулой  $\text{CeO}_2$  (см.<sup>1</sup>), или содержит смесь состава  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{Ce}_2\text{O}_3$  на поверхности,<sup>115</sup> или включает церий, проявляющий переменную валентность.<sup>116</sup> Остальные оксиды лантанидов могут иметь стехиометрический состав, соответствующий общей формуле  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

В последние годы метод РЭС широко используется при исследовании оксидов<sup>27, 39, 41, 42, 50, 80, 99, 108, 115, 117–127</sup> и некоторых других кислородсодержащих соединений РЗЭ.<sup>19, 28–30, 41, 53, 78, 79, 84, 128</sup> Важную информацию об электронной структуре таких оксидов можно получить и из рентгеновских эмиссионных спектров,<sup>129, 130</sup> однако в большинстве случаев изучают оксидные пленки и спектры электронов отдельных оболочек металлов. Авторы работ<sup>5, 18, 20, 37, 68</sup> исследовали оксиды лантанидов (за исключением  $\text{Pm}$ ) в виде объемных образцов спрессованных порошков. Основное внимание они уделяли установлению механизмов возникновения тонкой структуры спектров этих соединений и ее зависимости от физико-химических свойств и природы химической связи в оксидах лантанидов. С этой целью были проанализированы спектры электронов всего доступного для изучения диапазона энергий. Энергии связи электронов различных оболочек рассматриваемых оксидов в диапазоне  $\sim 0–1350$  эВ приведены в табл. 3. Во всех случаях наблюдались две линии  $\text{O}1s$ -электронов. Линию при меньших энергиях связи следует отнести к кислороду оксидов лантанидов,<sup>33, 41</sup> а менее интенсивную линию при больших энергиях связи — к примесям, содержащим карбонатные или гидроксильные группы.<sup>19, 131</sup> Отмечается,<sup>5, 42</sup> что для успешной расшифровки механизмов возникновения тонкой структуры спектров в соединениях лантанидов необходимо, чтобы данные для всего ряда РЗЭ были получены на одном спектрометре и в одинаковых условиях. Результаты таких экспериментальных работ<sup>20, 37, 68, 79, 132–136</sup> представляют особый интерес.

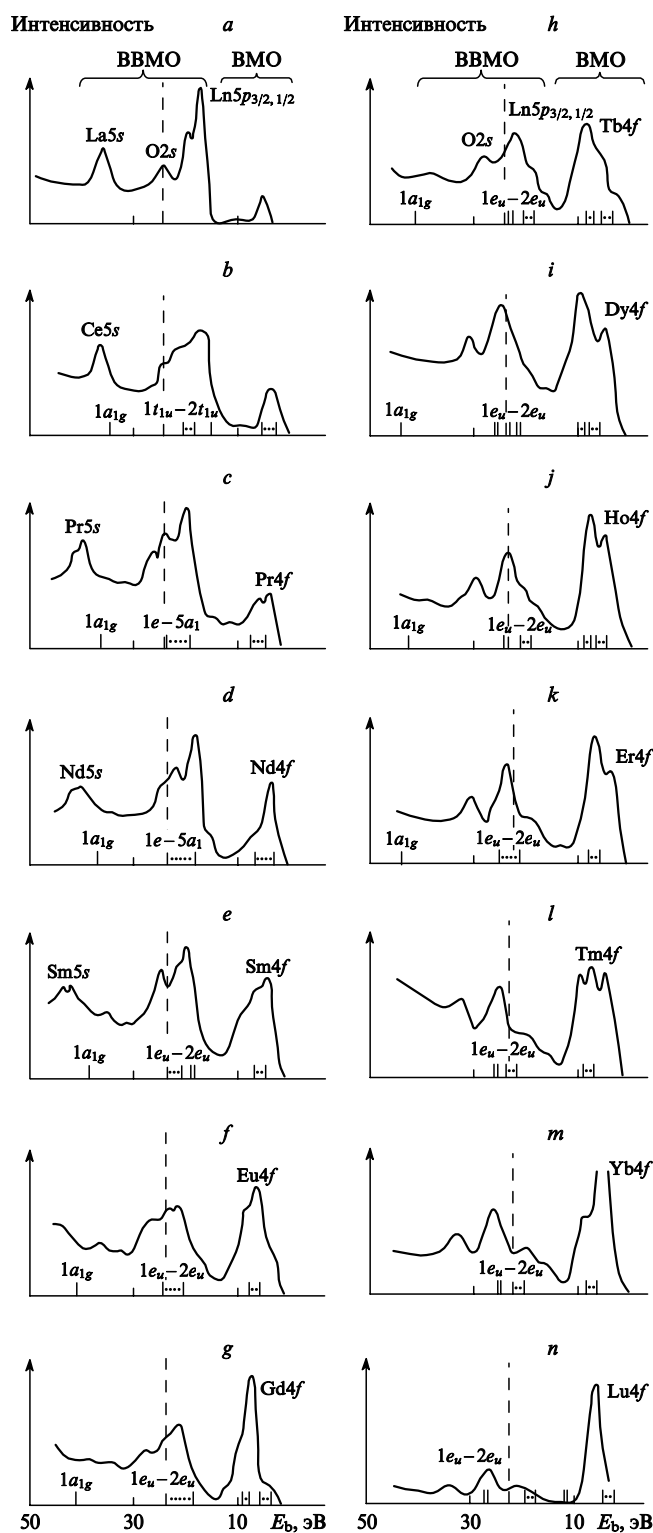
#### 1. Структура спектров слабосвязанных электронов

В спектрах низкоэнергетических электронов оксидов лантанидов наблюдаются две группы линий, располагающиеся в интервалах энергии  $\sim 0–15$  и  $\sim 15–50$  эВ, которые можно отнести к электронам ВМО и ВВМО соответственно (рис. 24, см. табл. 3). В области спектра электронов ВМО оксида лантана кроме линии при 5.6 эВ, в основном обусловленной  $\text{La}5d$ -,  $\text{La}6s$ - и  $\text{O}2p$ -электронами, при  $E_b = 11$  эВ могут проявляться два слабых максимума, которые возникают из-за примесей, содержащих предположительно группу  $\text{CO}_3^{2-}$  (это справедливо и для других  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ). Соответствующая линия  $\text{Cl}1s$ -электронов расположена при  $E_b = 290.8$  эВ. В спектрах оксидов лантанидов, содержащих  $\text{Ln}4f$ -электроны, интенсивность линий, отвечающих этим электронам, постепенно возрастает при увеличении атомного номера ( $Z$ ) металла. Форма спектров  $\text{Ln}4f$ -электронов оксидов лантанидов в основных чертах совпадает с соответствующей структурой спектров  $\text{Ln}4f$ -электронов трифторидов лантанидов (см. рис. 2). Отличие состоит в том, что линия ВМО, отражающая в большой степени  $\text{O}2p$ -АО, в спектрах РЭС оксидов РЗЭ располагается при более низких по абсолютной величине энергиях связи по сравнению с линией  $F2p$ -электронов в спектрах фторидов лантанидов. Для удобства сопоставления энергий связи электронов ВМО и  $\text{Ln}4f$ -электронов в оксидах РЗЭ с соответствующими характеристиками фторидов лан-

**Таблица 3.** Энергии связи электронов ( $E_b$ , эВ) оксидов лантанидов.<sup>5, 59</sup>

| Соединение                                         | ВМО                  | ВВМО <sup>а</sup> |               |               |                   | Ln4 $d_{5/2, 3/2}$                | Ln4 $p_{3/2, 1/2}$        | Ln4 $s$            | Ln3 $d_{5/2}$ (см. <sup>б</sup> ) | O1 $s$ (см. <sup>б</sup> ) |
|----------------------------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------------|
|                                                    |                      | Ln5 $p_{3/2}$     | Ln5 $p_{1/2}$ | O2 $s$        | Ln5 $s$           |                                   |                           |                    |                                   |                            |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 4.9                  | 17.7              | 19.4          | —; 24.0       | 35.0              | 102.8; 105.8                      | 196.3; 199.4; 206.4       | 274.9              | 835.1; (888.6)                    | 528.9; (531.4)             |
| CeO <sub>2</sub> (см. <sup>с</sup> )               | 5.0                  | 18.0              | Не определено | Не определено | 36.8              | 108.5; 112.0; 114.4               | 207.1; 214.1              | 288.8              | 832.3; (888.8)                    | 529.5; (531.8)             |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (см. <sup>с</sup> ) | 3.7; 5.9             | 19.3              | 22.9          | —; 24.0       | 37.4; 38.4        | 114.0; 116.8; 119.8; 128.2; 131.0 | 218.5                     | 303.9; 305.9       | (929.5); 933.5                    | 528.9; (531.8)             |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 5.3; 9.0             | 19.4              | 23.0          | —; 24.1       | 39.1; 40.6        | 122.0; 125.0                      | 226.4; 229.7; 243.5       | 319.0; 321.5       | (978.0); 981.9                    | 529.4; (531.1)             |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 5.7; 8.2             | 20.4              | 24.4          | Не определено | 40.8; 43.3        | 132.7; 135.1                      | 250.4                     | 348.8; 353.3       | 1083.1                            | 529.2; (531.6)             |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | —; 7.3               | 21.5              | 25.7          | То же         | 43.3; 46.2        | 136.5; 142.0; 166.4               | 261.2; 264.2              | 364.3; 369.8       | 1134.6                            | 529.2; (531.6)             |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 5.7; 9.0             | 22.3              | 27.4          | »             | 44.3; 48.0        | 142.8; 147.9; 171.8               | 270.6; 272.6              | 378.8; 386.7       | 1187.3                            | 529.3; (531.7)             |
| Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (см. <sup>с</sup> ) | 3.0; 7.6; 9.8        | 23.0              | 28.1          | 19.4          | 46.2; 48.8        | 150.1; —; 178.2                   | 284.0; 323.0              | Не определено      | 1241.1                            | 529.2; (531.4)             |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 3.4; 6.0; 9.1        | 23.4              | 28.5          | 19.7          | 47.0; 49.5        | 154.8; 156.0; 176.5; 178.9; 184.0 | 292.6; 294.3; 335.5       | 413.7; 419.6       | 1296.0                            | 529.1; (531.7)             |
| Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 7.1; 9.7             | 24.7              | 30.4          | 19.5; 21.5    | 49.0; 50.7        | 161.9; 167.4; 176.6; 189.0; 198.0 | 308.2; 314.2              | 433.8; 438.2       | 1352.5                            | 529.3; (531.8)             |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 6.3; 9.5             | 25.3              | 31.1          | 20.5; 22.5    | 51.3; 52.8        | 169.1; 175.0; 163.4; 191.7; 196.0 | 320.3; 326.1; 362.9       | 449.5; 453.0       | Не определено                     | 529.4; (531.3)             |
| Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 6.0; 7.2; 9.1; 10.9  | 26.0              | 32.4          | 20.5; 23.0    | 53.5; 54.6        | 176.8; 180.0; 189.7; 192.2; 201.3 | 333.0; 337.0              | 468.8; 470.5       | То же                             | 529.4; (531.7)             |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 7.6; 11.1            | 26.7              | 33.6          | 21.5; 23.8    | 55.4; 56.1        | 185.1; 188.4; 193.2; 199.3; 205.3 | 346.4; 399.6              | 488.0; 489.0       | »                                 | 529.6; (531.8)             |
| Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 7.8; 9.0             | 27.5              | 33.9          | 21.6; 23.5    | 57.0              | 196.5; 206.3                      | 359.3; 412.5              | 506.7              | »                                 | 529.6; (531.6)             |
| НfO <sub>2</sub>                                   | 5.7; 7.4; 17.4; 18.4 | 32.8              | 40.1          | Не определено | Не определено     | 213.4; 223.9                      | Не определено             | »                  | »                                 | 530.7                      |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 4.3; 5.6             | 25.0 <sup>д</sup> | 20.0          | 20.0          | 45.4 <sup>е</sup> | 156.7; 158.5 <sup>г</sup>         | 299.8; 312.0 <sup>з</sup> | 394.0 <sup>б</sup> | »                                 | 530.8; (532.2)             |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 6.0                  | 31.5 <sup>и</sup> | 21.9          | 21.9          | 53.4 <sup>ж</sup> | Не определено                     | 401.9; 406.4 <sup>к</sup> | 501.0 <sup>л</sup> | »                                 | 530.1; (531.8)             |

**Примечание.** Значения  $E_b$  приведены для максимумов линий относительно энергии связи Cl $s$ -электронов углеводородов на поверхности образцов ( $E_b(Cl s) = 285.0$  эВ). <sup>а</sup> Даны энергии электронов ВВМО, линии которых наблюдаются в областях спектров электронов валентных АО. <sup>б</sup> В скобках приведены энергии электронов для менее интенсивных линий или плеча. <sup>с</sup> Значения  $E_b$  приведены для Ln<sup>3+</sup> сложных оксидов (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $n$ LnO<sub>2</sub>). <sup>д</sup> Линия Y4 $p$ -электронов. <sup>е</sup> Линия Y4 $s$ -электронов. <sup>г</sup> Линии Y3 $d_{5/2, 3/2}$ -электронов. <sup>з</sup> Линии Y3 $p_{3/2, 1/2}$ -электронов. <sup>б</sup> Линия Y3 $s$ -электронов. <sup>и</sup> Линия Sc3 $p$ -электронов. <sup>ж</sup> Линия Sc3 $s$ -электронов. <sup>к</sup> Линии Sc2 $p_{3/2, 1/2}$ -электронов. <sup>л</sup> Линия Sc2 $s$ -электронов.



**Рис. 24.** Спектры РЭС слабосвязанных электронов оксидов лантанидов.<sup>132</sup>  
 а —  $\text{La}_2\text{O}_3$ , б —  $\text{CeO}_2$ , в —  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , д —  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , е —  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ф —  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , г —  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , h —  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , i —  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , j —  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , k —  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , l —  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , m —  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , n —  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Вертикальными отрезками показаны результаты расчета (ССП НР  $X_\alpha$ -ДВМ) электронной структуры кластеров  $\text{CeO}_8^{12-}$  (группа симметрии  $O_h$ ),  $\text{PrO}_7^{11-}$  и  $\text{NdO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ),  $\text{LnO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ) для остальных оксидов.<sup>57, 58</sup>

танидов абсолютные значения  $E_b$  для оксидов лантанидов увеличены на 1.6 эВ (см. рис. 3). Эта величина равна сдвигу линий в спектре РЭС трифторида лантана по отношению к положению линий в спектре  $\text{La}_2\text{O}_3$  (см. табл. 1, 3). В случае оксидов лантанидов рассуждения относительно природы возникновения структуры линий  $\text{Ln}4f$ -электронов аналогичны тем, что были проведены при анализе спектров этих электронов для фторидов РЗЭ (см. раздел II). Но перекрытие линий электронов ВМО и  $\text{Ln}4f$ -электронов в спектрах РЭС оксидов лантанидов начинается при меньших  $Z$ , чем в случае  $\text{LnF}_3$  (см. рис. 3).

Экспериментальная зависимость интенсивности ( $I_{\text{exp}}$ ) линий  $\text{Ln}4f$ -электронов от числа  $n_{4f}$  электронов в ионах  $\text{Ln}^{3+}$ , найденная как отношение общей интенсивности  $I[(\text{Ln}4f) + (\sum \text{ВМО})]$  в диапазоне энергий связи электронов 0–15.5 эВ к суммарной интенсивности  $I(\sum \text{ВВМО})$ , за исключением линии  $\text{Ln}5s$ -электронов, приведена на рис. 25. С использованием метода наименьших квадратов показано, что для оксидов лантанидов эта зависимость имеет линейный характер

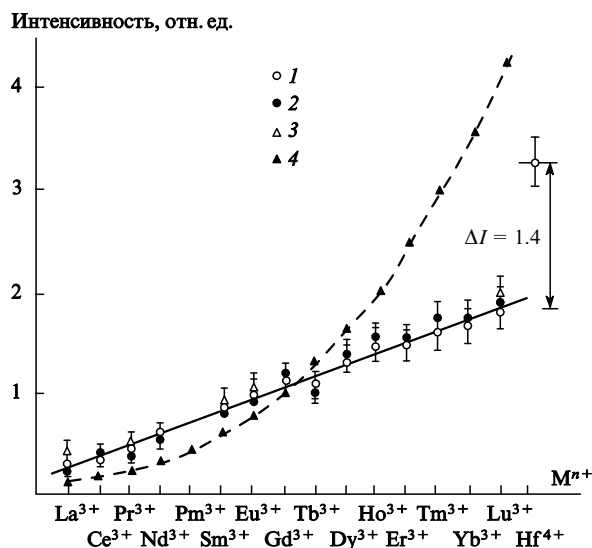
$$I_{\text{exp}} = 0.12n_{4f} + 0.25. \quad (6)$$

По аналогии с выражением (5) для  $\text{LnF}_3$  получена следующая теоретическая зависимость для  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ :

$$I_{\text{theor}} = 0.01n_{4f}^{2.24} + 0.18. \quad (7)$$

Видно, что, как и для трифторидов лантанидов (см. рис. 5), графики экспериментальной и теоретической зависимостей интенсивности от  $n_{4f}$  (см. уравнения (6), (7) и рис. 25) существенно различаются.

При переходе от  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  к  $\text{HfO}_2$  атомный номер металла  $M$  увеличивается на единицу, число  $M4f$ -электронов (14) остается постоянным, а интенсивность рассматриваемой линии скачкообразно возрастает, стремясь к соответствующей теоретической величине (см. рис. 25). Энергия связи  $\text{Hf}4f_{7/2}$ -электронов, равная 17.4 эВ, также существенно (на 9.6 эВ)



**Рис. 25.** Зависимость относительной интенсивности линии спектров РЭС  $\text{Ln}4f$ -электронов от их числа в оксидах (1, 2)<sup>134</sup> и орthonиобатах лантанидов  $\text{LnNbO}_4$  (3)<sup>133</sup> и соответствующая теоретическая зависимость (4) (см. уравнение (7)).

Использовались две серии образцов оксидов, предоставленных Российским научным центром «Курчатовский институт» (1) и Саратовским государственным университетом (2). Для сравнения приведены данные для  $\text{HfO}_2$  ( $n_{4f} = 14$ ).

превышает энергии связи электронов ВМО лутетия (см. табл. 3). Из этих данных следует, что по спектральным характеристикам  $\text{Lu}4f$ -электроны, которые в определенном приближении можно рассматривать как внутренние валентные электроны, заметно отличаются от  $\text{Hf}4f$ -электронов, которые уже приобретают характеристики внутренних электронов.

В области спектров  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов наблюдается тонкая структура. Она принимает наиболее сложную форму к середине ряда рассматриваемых оксидов лантанидов (см. рис. 24). Одной из причин усложнения тонкой структуры спектра в этой области может служить присутствие в некоторых оксидах ионов лантанидов в различных степенях окисления. В связи с этим следует отметить, что, как установлено на основании анализа структуры спектров внутренних электронов, изученные оксиды РЗЭ, за исключением церия, празеодима и тербия, содержат ионы  $\text{Ln}^{3+}$ . В оксидах празеодима и тербия ионы  $\text{Pr}$  и  $\text{Tb}$  в более высокой степени окисления наблюдаются на уровне примесей, концентрация которых не превышает 5%.<sup>5</sup> Структура спектра РЗЭ оксида церия более сложная. Если предположить, что в спектре  $\text{Ce}3d$ -электронов дополнительные линии (36%) обусловлены ионами  $\text{Ce}^{4+}$ , то содержание ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхности изученного оксида церия должно составлять 36 и 64% соответственно, а это должно привести к существенному усложнению рассматриваемой структуры спектра (см. рис. 24). Авторы работ<sup>137, 138</sup> полагают, что дополнительная структура (36%) возникает из-за многоэлектронного возбуждения с участием  $\text{Ce}5s$ -электронов и не усложняет структуру спектров  $\text{Ce}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов. Поскольку в спектрах  $\text{O}1s$ -электронов изученных оксидов РЗЭ в некоторых случаях наблюдаются две линии кислорода, в спектре  $\text{O}2s$ -электронов также должны присутствовать две линии, что приведет к усложнению спектров  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов.

Многоэлектронное возбуждение в спектрах  $\text{Ln}5p$ -электронов оксидов наиболее легких лантанидов, в частности лантана, должно проявляться в большей степени, чем в спектрах их фторидов. Такое предположение основывается на том, что в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов оксидов наблюдаются более интенсивные спутники, чем в соответствующих спектрах фторидов. Влияние мультиплетного расщепления и динамического эффекта на структуру спектров  $\text{Ln}5p$ -электронов оксидов лантанидов не должно быть более сильным, чем в случае фторидов РЗЭ, и не должно приводить к существенному усложнению структуры их спектров.

Поскольку значение  $E_b$  для  $\text{O}2s$ -электронов попадает в середину интервала, в котором изменяются энергии связи  $\text{Ln}5p$ -электронов при возрастании атомного номера лантанида, одной из причин возникновения тонкой структуры спектра в области энергий связи  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов может быть образование внутренних валентных МО.<sup>55–59, 61, 62, 78, 79, 83, 84</sup> Эти ВВМО в большой степени состоят из  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО.<sup>18, 133, 135</sup>

Оксиды лантанидов имеют сложное геометрическое строение (рис. 26),<sup>57–59</sup> что обуславливает усложнение их электронной структуры, а следовательно, и структуры спектров РЭС их низкоэнергетических электронов, и затрудняет проведение расчетов. При интерпретации спектров РЭС во многих случаях используют результаты квантово-химических расчетов электронной структуры оксидов лантанидов.<sup>55, 59, 79, 84</sup> В частности, авторами работ<sup>57–59</sup> в приближении спин-поляризованного нерелятивистского варианта метода  $\text{HP X}_2\text{-ДВ}$  выполнены теоретические исследования кластеров  $\text{PrO}_7^{11-}$ ,  $\text{NdO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) и двух рядов кластеров  $\text{LnO}_6^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) (группы симметрии  $D_{3d}$  и  $C_2$ ), а также комплекса  $\text{CeO}_8^{12-}$  (группа симметрии  $O_h$ ). Уровни энергии, найденные в результате расчетов, показаны на рис. 24 вертикальными отрезками в низкоэнергети-

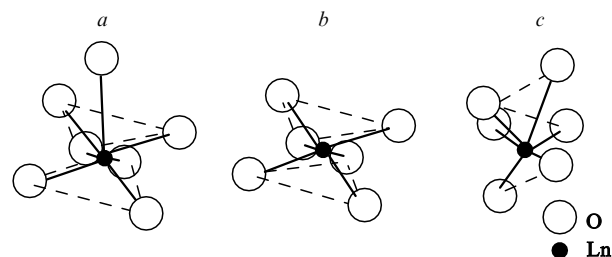


Рис. 26. Модельные кластеры оксидов лантанидов, в структуре которых учтено строение ближайшего окружения.<sup>59</sup>  
a —  $\text{LnO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) для оксидов La–Nd; b —  $\text{LnO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ); c —  $\text{LnO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) для оксидов Sm–Lu.

ческой области спектров. На рис. 27, 28 приведены схемы МО для кластеров  $\text{PrO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) и  $\text{TbO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ).

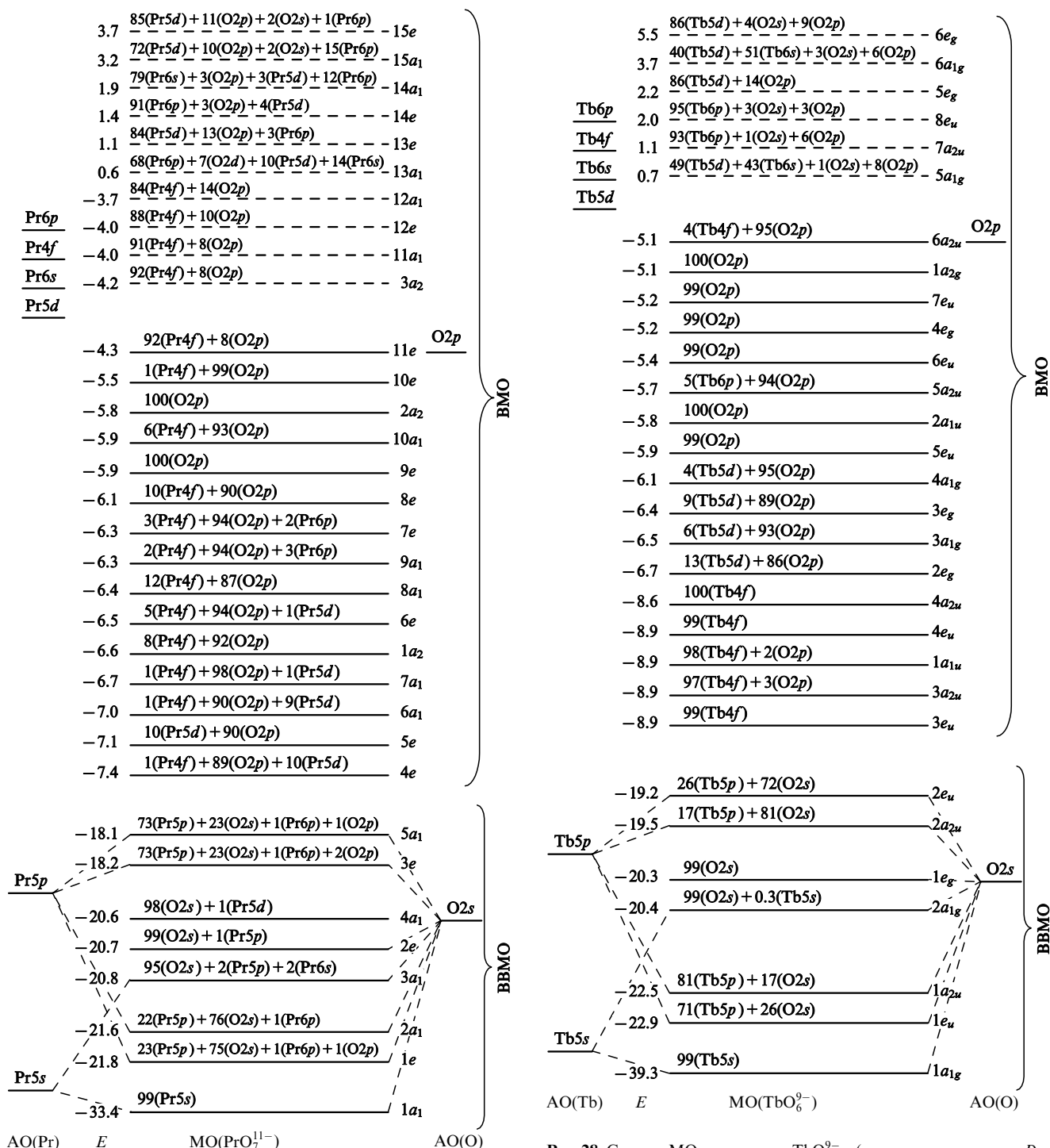
Как следует из результатов расчетов, в кластере  $\text{PrO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) образуются две группы МО, состоящие из орбиталей типа  $4e-15e$ -ВМО и  $1a_1-5a_1$ -ВВМО (см. рис. 27). На основании расчетных данных с учетом соответствующих характеристик спектров РЭС авторы работ<sup>56–59, 68, 78, 79, 83, 84, 132</sup> сделали вывод об участии  $\text{Ln}4f$ -АО в образовании ВМО в соединениях лантанидов.

Внутренние валентные МО ( $1a_1-5a_1$ ) кластера  $\text{PrO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ) в основном состоят из низкоэнергетических заполненных АО соседних атомов празеодима и кислорода. Наибольшее смешивание  $\text{Pr}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО имеет место в случае  $1e$ -,  $2a_1$ -,  $3e$ - и  $5a_1$ -ВВМО (см. рис. 27). Внутренние валентные  $\text{Pr}5s$ -АО принимают слабое участие в образовании ВВМО. Из этих результатов следует, что в кластере  $\text{PrO}_7^{11-}$  происходит сильное перекрывание  $\text{Pr}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО, способствующее образованию ВВМО.

При увеличении атомного номера лантанида энергия  $\text{Ln}5p$ -электронов приближается к энергии  $\text{O}2s$ -электронов, а при достаточно больших значениях  $Z$  превосходит ее, поэтому для соединений РЗЭ первой половины ряда наблюдается возрастание степени смешивания  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО при образовании ВВМО, а при дальнейшем увеличении  $Z$  степень такого смешивания постепенно уменьшается.

Для иллюстрации расположения уровней энергии МО и их состава при моделировании структуры кластеров  $\text{LnO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ) учитывали ближайшее окружение в оксидах элементов второй половины ряда РЗЭ. На рис. 28 в качестве иллюстрации приведена схема МО, построенная на основании результатов расчета электронной структуры кластера  $\text{TbO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ) в приближении спин-поляризованного нерелятивистского варианта метода  $\text{HP X}_2\text{-ДВ}$ .<sup>58, 59</sup> В образовании заполненных  $3e_u-6a_{2u}$ -ВМО этого кластера, так же как и в  $\text{PrO}_7^{11-}$ , принимают участие  $4f$ -АО. Однако в данном случае, в отличие от  $\text{PrO}_7^{11-}$ , молекулярные орбитали, в состав которых входят  $\text{Tb}4f$ -АО, расположены в основном по энергии ниже ВМО, состоящих в большой степени из  $\text{O}2p$ -АО. Это связано с понижением уровня энергии  $\text{Tb}4f$ -электронов по сравнению с энергией  $\text{Pr}4f$ -электронов относительно уровня энергии  $\text{O}2p$ -электронов (см. рис. 3).

В кластере  $\text{TbO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ) ВВМО отличаются по структуре от соответствующих ВВМО кластера  $\text{PrO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ). Это связано с различным строением двух указанных кластеров. Однако для кластера тербия, как и для кластера празеодима, наблюдается достаточно сильное смешивание  $\text{Tb}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО при формировании ВВМО (см. рис. 28). При увеличении атомного номера лантанида степень участия  $\text{Ln}5p$ -АО в образовании, напри-



**Рис. 27.** Схема МО кластера  $\text{PrO}_7^{11-}$  (группа симметрии  $C_2$ ,  $R(\text{Pr}-\text{O}) = 0.237$  нм,  $R'(\text{Pr}-\text{O}) = 0.262$  нм), рассчитанных в приближении метода ССП НР  $X_\alpha$ -ДВМ для  $\alpha(\uparrow)$ .<sup>57</sup> Приведены энергии МО (эВ) и их состав (%) (масштаб энергий не выдержан). Незаполненные уровни энергии показаны штриховыми линиями.

**Рис. 28.** Схема МО кластера  $\text{TbO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ,  $R(\text{Tb}-\text{O}) = 0.230$  нм), рассчитанных в приближении метода ССП НР  $X_\alpha$ -ДВМ для  $\alpha(\uparrow)$ .<sup>58</sup> Приведены энергии МО (эВ) и их состав (%) (масштаб энергий не выдержан). Незаполненные уровни энергии показаны штриховыми линиями.

мер,  $2e_u$ -BBMO рассматриваемых кластеров уменьшается, и для  $\text{LuO}_6^{9-}$  (группа симметрии  $D_{3d}$ ) она составляет 4%.

Согласно расчетам, при возрастании атомного номера (Z) лантанидов в их оксидах должно происходить смещение уровней энергии МО, обусловленных  $\text{Ln}4f$ -электронами, в сторону больших значений, что наблюдается в эксперимен-

тальных спектрах (см. рис. 3, 24). Действительно, структура экспериментальных спектров  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в области энергии связи  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов при приближении к середине ряда лантанидов значительно усложняется, в то время как спектры оксидов элементов начала и конца ряда, например  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , по своей форме близки к суммарным атомным спектрам лантанидов и кислорода (см. рис. 24).

Близость по энергии уровней  $\text{Ln}4f$ - и  $\text{O}2p$ -электронов и относительно небольшие расстояния между соседними атомами лантанидов и кислорода в рассматриваемых оксидах могут способствовать увеличению степени смешивания  $\text{Ln}4f$ - и  $\text{O}2p$ -АО с образованием ВМО. Отметим также, что одной из причин возникновения тонкой структуры в области спектров  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов оксидов лантанидов является участие  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО в образовании ВВМО.

## 2. Спектры внутренних электронов оксидов лантанидов

### а. Оксиды $\text{Ln}_2\text{O}_3$

По своей структуре спектры внутренних электронов оксидов лантанидов имеют много общих черт со спектрами аналогичных электронов трифторидов лантанидов при условии, что степень окисления РЗЭ в этих соединениях одинакова. Механизмы возникновения тонкой структуры для этих оксидов также могут быть рассмотрены в ионном приближении. Так, в спектрах  $\text{Ln}5s$ - и  $\text{Ln}4s$ -электронов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , как и в спектрах соответствующих электронов  $\text{LnF}_3$ , наблюдается мультиплетное расщепление, характеризующее спиновое состояние лантанидов в оксидах и во фторидах (рис. 29, см. также рис. 16). В отдельных случаях эти данные можно использовать для определения степени окисления лантанидов. Например, из сравнения величин мультиплетного расщепления линий  $\text{Ln}4s$ - и  $\text{Ln}5s$ -электронов индивидуальных лантанидов и их оксидов следует, что наибольшее расхождение наблюдается для европия и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (см. рис. 29). Значение

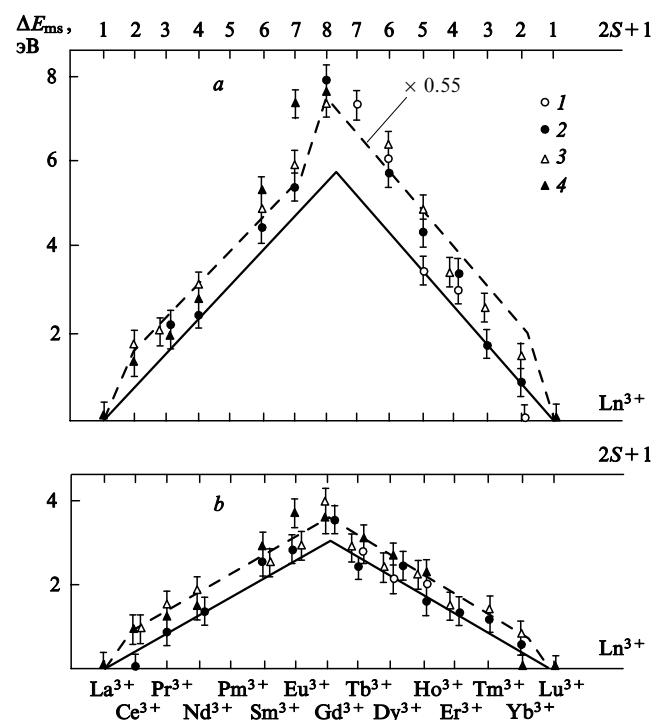


Рис. 29. Мультиплетное расщепление ( $\Delta E_{ms}$ ) линий  $\text{Ln}4s$ - (а) и  $\text{Ln}5s$ -электронов (б) в спектрах РЭС кислородсодержащих соединений лантанидов и индивидуальных металлов.

1 — поверхностные оксиды;<sup>80</sup> 2 — оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{LnL}_3$  (L — остаток *o*-метоксибензойной кислоты);<sup>5</sup> 4 — индивидуальные металлы;<sup>93</sup> сплошная линия — результаты расчета методом ССП НР  $X_\alpha$ -ДВМ;<sup>69</sup> штриховая линия — результаты неэмпирических расчетов, выполненных в работах<sup>44, 93</sup>; зависимость  $\Delta E_{ms}$  от мультиплетности ( $2S+1$ ) для  $\text{Ln}4s$ -электронов умножена на 0.55.<sup>93</sup>

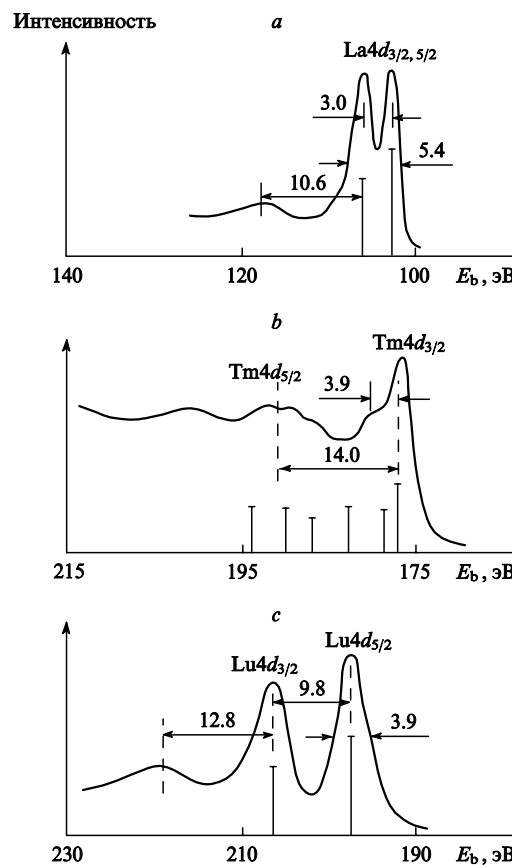


Рис. 30. Спектры РЭС оксидов лантана (а), тулия (б) и лютеция (с) в области энергий связи  $\text{Ln}4d$ -электронов. Интенсивность компоненты  $\text{La}4d_{3/2}$ -электронов увеличена за счет наложения «shake up»-спутника от линии  $\text{La}4d_{5/2}$ -электронов.<sup>83</sup>

Под спектром  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  вертикальными отрезками показаны результаты расчета с учетом мультиплетного расщепления.<sup>66</sup>

$\Delta E_{ms}$  линии  $\text{Eu}4s$ -электронов в спектрах РЭС металлического европия ( $\Delta E_{ms}(\text{Eu}) = 7.4 \pm 0.2$  эВ) заметно отличается от соответствующей величины для его оксида ( $\Delta E_{ms}(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 5.5 \pm 0.2$  эВ) и приблизительно равно мультиплетному расщеплению в спектре оксида гадолиния ( $\Delta E_{ms}(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 7.8 \pm 0.2$ ). Эти данные можно объяснить тем, что число  $n_f$  неспаренных  $\text{Eu}4f$ -электронов в атомах индивидуального Eu больше, чем в европии в составе оксида и равно числу таких электронов в гадолинии в составе оксида. В ионном приближении это соответствует тому, что в металлическом европии, как известно, присутствуют ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , а в оксиде —  $\text{Eu}^{3+}$ .

Мультиплетное расщепление в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в интервале  $58 \leq Z \leq 70$  имеет более сложный характер, чем в спектрах  $\text{Ln}4s$ - и  $\text{Ln}5s$ -электронов этих соединений, а обусловленная таким расщеплением структура в основном согласуется с соответствующей структурой спектров  $\text{Ln}4d$ -электронов  $\text{LnF}_3$  (рис. 30, см. также рис. 17). В качестве примера на рис. 30 приведен спектр  $\text{Tm}4d$ -электронов  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Если наблюдаемая сложная структура спектра  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  связана главным образом с мультиплетным расщеплением, то в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  такое расщепление отсутствует, поскольку ионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  в оксидах не содержат неспаренных  $\text{Ln}4f$ -электронов. Действительно, в спектрах этих электронов оксидов лантана и лютеция наблюдаются в основном дублеты, обусловленные спин-орбитальным расщеплением:  $\Delta E_{so}(\text{La}4d) = 3.0 \pm 0.1$  эВ и  $\Delta E_{so}(\text{Lu}4d) = 9.8 \pm 0.1$  эВ. Эти значения хорошо согласуются

с аналогичными величинами для  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  ( $3.1 \pm 0.1$  и  $10.0 \pm 0.1$  эВ соответственно; см. рис. 17, 30 и табл. 1, 3). Наблюдаемое нарушение в соотношении интенсивностей линий дублета  $\text{La}4d_{5/2}$ - и  $\text{La}4d_{3/2}$ -электронов  $\text{La}_2\text{O}_3$  связано, как отмечается, например, для  $\text{La}(\text{OH})_3$  (см. <sup>139, 140</sup>) и  $\text{La}_2\text{O}_3$ , <sup>50</sup> с наложением «shake up»-спутника от линии  $\text{La}4d_{5/2}$ -электронов на компоненту дублета  $\text{La}4d_{3/2}$ -электронов. Структура спектров  $\text{Ln}4d$ -электронов других оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , в которых ионы лантанидов имеют электронные конфигурации, содержащие  $\text{Ln}4f$ -электроны, значительно сложнее спин-дублета (см. рис. 30). По своей структуре рассмотренные спектры объемных образцов оксидов лантанидов <sup>5, 123</sup> подобны спектрам их поверхностных оксидов. <sup>73, 80, 118, 122</sup>

Эти результаты служат экспериментальным доказательством того, что мультиплетное расщепление в спектрах  $\text{Ln}4d$ -электронов оксидов лантанидов приводит к возникновению сложной тонкой структуры, основные черты которой могут быть рассмотрены в ионном приближении. <sup>45, 66</sup> При замене лигандов, окружающих ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , тонкая структура спектров изменяется, что отчасти может быть объяснено проявлением многоэлектронного возбуждения и динамического эффекта в спектрах этих электронов. Другими словами, параметры тонкой структуры спектра зависят от природы лигандов в соединениях лантанидов, т.е. от характера химической связи в них. Как следствие, тонкая структура спектров  $\text{Ln}4d$ -электронов, несмотря на свою сложность, является характерной для данного соединения лантанида и может быть использована на уровне «отпечатков пальцев» при его идентификации.

Тонкая структура, наблюдаемая в спектрах  $\text{Ln}4p$ -электронов оксидов лантанидов, в основных чертах согласуется со структурой спектров аналогичных электронов трифторидов лантанидов (рис. 31). Вместо ожидаемого дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением в спектрах  $\text{Ln}4p$ -электронов оксидов РЗЭ, в ряду от La до Yb возникает структура в окрестности линии  $\text{Ln}4p_{3/2}$ -электронов и происходит сильное размытие компоненты, отвечающей  $\text{Ln}4p_{1/2}$ -электронам. <sup>20, 83</sup> Отметим, что для оксидов конца ряда лантанидов, в частности  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , структура спектра  $\text{Ln}4p$ -электронов по своей форме близка к дублету, а спектр соответствующих электронов для  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  уже представляет собой главным образом спин-дублет (см. рис. 31).

На основании спектров РЭС фторидов лантанидов было высказано предположение, что структура спектров  $\text{Ln}4p$ -электронов обусловлена динамическим эффектом, приводящим к образованию после фотоэмиссии  $\text{Ln}4p$ -электрона конечных состояний типа  $\text{Ln}4p^5 4d^{10} 4f^n \leftrightarrow \text{Ln}4p^6 4d^8 4f^{n+1}$  (см. <sup>42</sup>). Возникновение дополнительного конечного состояния  $\text{Ln}4p^6 4d^8 4f^{n+1}$  возможно лишь в том случае, когда  $\text{Ln}4f$ -оболочка заполнена не полностью. Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными для оксидов РЗЭ (см. рис. 31). Действительно, поскольку электронные конфигурации ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  —  $\text{La}4f^0$  и  $\text{Er}4f^{11}$  соответственно, то при фотоэмиссии  $\text{Ln}4p$ -электрона из  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  кроме основного состояния  $\text{Ln}4p^5 4d^{10} 4f^n$  может возникнуть дополнительное двухдырочное конечное состояние  $\text{Ln}4p^6 4d^8 4f^{n+1}$ , что приведет к появлению тонкой структуры в спектрах  $\text{La}4p$ - и  $\text{Er}4p$ -электронов этих оксидов (см. рис. 31). При фотоэмиссии  $\text{Lu}4p$ -электрона из  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  такое дополнительное конечное состояние образоваться не может, и в спектре  $\text{Lu}4p$ -электронов наблюдаются спин-дублет и спутники, связанные с многоэлектронным возбуждением. Полученные результаты служат еще одним доказательством того, что тонкая структура в спектрах РЭС  $\text{Ln}4p$ -электронов соединений РЗЭ в основном возникает из-за динамического эффекта. Рассмотренные данные <sup>20</sup> не согласуются с высказанным в работе <sup>80</sup> предположением, что

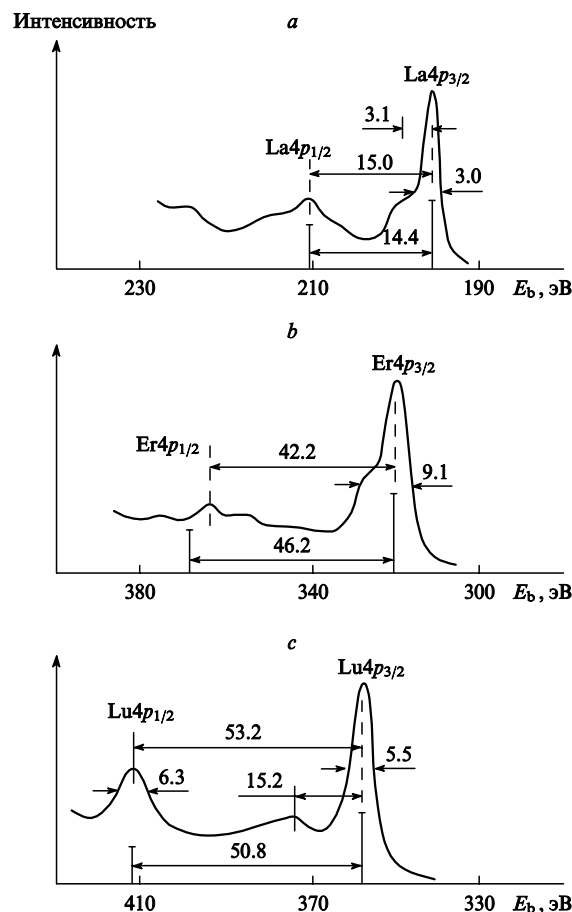


Рис. 31. Спектры РЭС оксидов лантана (а), эрбия (b) и лютеция (с) в области энергий связи  $\text{Ln}4p$ -электронов. <sup>20</sup> Вертикальными отрезками показаны ожидаемые атомные спектры без учета динамического эффекта. <sup>22</sup>

структура спектров  $\text{Ln}4p$ -электронов оксидов РЗЭ определяется главным образом мультиплетным расщеплением.

Спектры  $\text{Ln}3d$ -электронов оксидов легких лантанидов содержат тонкую структуру, характеристики которой существенно отличаются от характеристик тонкой структуры других соединений РЗЭ (рис. 32, см. также рис. 21). Как отмечалось выше при обсуждении спектров  $\text{Ln}3d$ -электронов трифторидов лантанидов, их тонкая структура обусловлена многоэлектронным возбуждением. Зависимость ширины ( $\Gamma$ ) линии  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов от атомного номера ( $Z$ ) для оксидов лантанидов напоминает аналогичную зависимость для  $\text{LnF}_3$  (см. рис. 22). Как указывалось ранее, наблюдаемое изменение ширины этой линии не может быть объяснено мультиплетным расщеплением. Уменьшение величины  $\Gamma(\text{Ln}3d_{5/2})$  для оксидов РЗЭ начала ряда, как следует из спектров, связано со снижением интенсивности низкоэнергетической компоненты структуры, содержащей спутники.

Для соединений  $3d$ -металлов показано, <sup>24, 141</sup> что интенсивность спутников в спектрах электронов различных оболочек падает с уменьшением их энергии связи. Аналогичная закономерность наблюдается в спектрах  $\text{La}3d$ - и  $\text{La}4d$ -электронов  $\text{LaNbO}_4$ . <sup>133</sup> Поэтому можно ожидать, что и в спектрах соединений лантанидов, в частности оксидов, картина будет такая же. Другими словами, если тонкая структура спектров  $\text{Ln}3d$ -электронов обусловлена многоэлектронным возбуждением, то спутники должны проявляться и в спектрах других

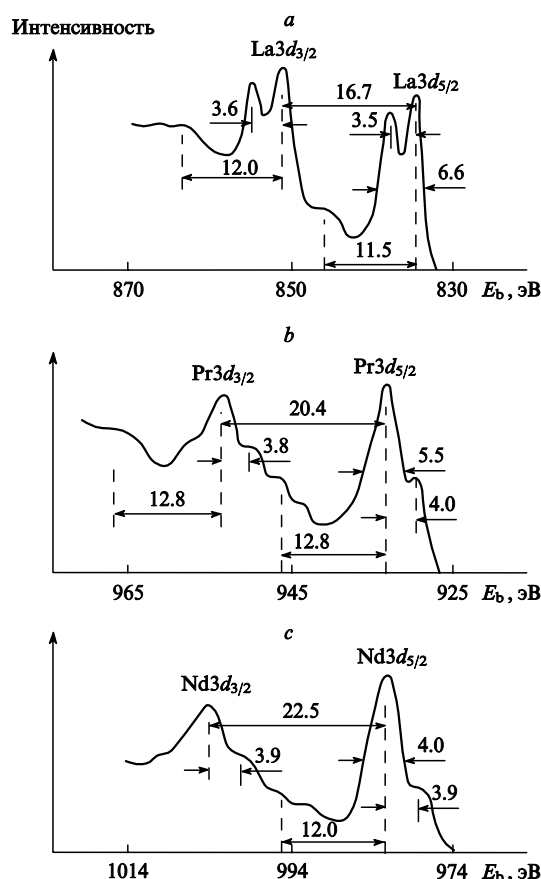


Рис. 32. Спектры РЭС оксидов лантана (а), празеодима (b) и неодиима (с) в области энергий связи  $\text{Ln}3d$ -электронов, в которой проявляются эффекты многоэлектронного возбуждения.<sup>83</sup>

менее связанных электронов, но с меньшей интенсивностью. При этом их положения относительно основных линий должны быть приблизительно такими же, как и в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов. Действительно, наиболее четко (с интенсивностью 43%) подобные спутники проявляются в спектре  $\text{La}4d$ -электронов оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$  (см. рис. 30), причем они располагаются при больших энергиях связи относительно основных линий и могут быть отнесены к «shake up»-спутникам. Аналогичный спутник наблюдается в спектре  $\text{La}4p_{3/2}$ -электронов (интенсивность 30%). Это служит экспериментальным доказательством того, что в спектре  $\text{La}3d$ -электронов спутники расположены при больших энергиях связи относительно основных линий.

Сравнивая разности энергий связи электронов внутренних уровней  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и металлического лантана, также можно прийти к заключению, что к основным линиям в спектре  $\text{La}3d$ -электронов оксида лантана следует отнести компоненты, располагающиеся при меньших энергиях связи. Так, величины разностей энергий связи  $\text{La}4d_{5/2}$ - и  $\text{La}3d_{5/2}$ -электронов  $\Delta E_b(\text{La}4d_{5/2} - \text{La}3d_{5/2})$  для металлического лантана, его оксида и фторида, найденные с учетом низкоэнергетических компонент спектров  $\text{La}3d_{5/2}$ -электронов, равны  $732.2 \pm 0.4$ ,<sup>5</sup>  $732.3 \pm 0.4$  и  $732.9 \pm 0.4$  эВ соответственно (см. табл. 1, 3). Эти значения в пределах погрешности удовлетворительно согласуются друг с другом, в то время как для высокоэнергетических компонент спектров  $\text{La}3d_{5/2}$ -электронов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaF}_3$  величины  $\Delta E_b(\text{La}4d_{5/2} - \text{La}3d_{5/2})$  равны  $735.8 \pm 0.4$  и  $737.2 \pm 0.4$  эВ, т.е. заметно превосходят соответствующую разность энергий ( $732.2 \pm 0.4$  эВ) для

металлического лантана (см. табл. 1, 3). Следует также учитывать, что в спектре  $\text{La}3d$ -электронов индивидуального лантана не наблюдается дополнительных линий,<sup>91, 142–144</sup> сопоставимых по интенсивности с основными, что противоречит данным работы<sup>145</sup>, в которой обнаружена интенсивная дополнительная структура в спектрах металлического лантана.

Рассмотренные выше данные служат убедительным доказательством того, что спутники в спектрах  $\text{La}3d$ -электронов изученных соединений лантана обусловлены «shake up»-процессом, сопровождающим фотоэмиссию  $\text{La}3d$ -электронов, и согласуются с результатами других исследований.<sup>50, 105, 140</sup>

Как отмечалось выше, оксиды празеодима и тербия могут иметь сложный стехиометрический состав, отличающийся от  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Предполагается,<sup>1</sup> что эти оксиды содержат ионы лантанидов в различной степени окисления, например  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{4+}$ . Интенсивность дополнительной структуры в спектрах  $\text{Pr}3d$ - и  $\text{Tb}3d$ -электронов, которую можно отнести к ионам  $\text{Pr}^{4+}$  и  $\text{Tb}^{4+}$ , не превышает 3–5 % от интенсивности линий ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  (см.<sup>5</sup>). Отмечается,<sup>117</sup> что при переходе от  $\text{Eu}^{2+}$  в металле к  $\text{Eu}^{3+}$  в оксиде  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  происходит сдвиг уровней энергии внутренних электронов приблизительно на 10 эВ. Существенные изменения в структуре спектров сложных оксидов лантанидов по сравнению со спектрами индивидуальных  $\text{Ln}^{3+}$  наблюдаются также для оксида церия.<sup>116, 137</sup>

## 6. Оксид церия

В последние годы большое внимание уделяется изучению переменной валентности в лантанидах и их соединениях.<sup>146–148</sup> Это явление может приводить к возникновению тонкой структуры в их спектрах РЭС. Дополнительную структуру в спектрах валентных и внутренних электронов редкоземельных металлов,<sup>101, 149, 150</sup> интерметаллидов РЗЭ<sup>119, 151–156</sup> и их соединений<sup>157–165</sup> объясняют присутствием в них атомов лантанидов переменной валентности. При теоретическом расчете спектров РЭС редкоземельных металлов<sup>166, 167</sup> и их соединений<sup>116, 168–170</sup> часто используют так называемую примесную модель Андерсона<sup>38, 39, 171</sup> и ее различные модификации. В частности, с помощью этой модели объясняли сложную структуру спектров РЭС внутренних электронов  $\text{CeO}_2$ .<sup>116, 170</sup>

Структура спектра  $\text{Ce}3d$ -электронов оксида церия содержит ряд дополнительных линий, отсутствующих в соответствующих спектрах других кислородсодержащих соединений и фторида церия (рис. 33, см. также рис. 21).<sup>137, 138</sup> Эта дополнительная структура представляет собой дублет, величина расщепления ( $\Delta E_b = 18.3$  эВ) которого хорошо согласуется со значением спин-орбитального расщепления линии  $\text{Ce}3d$ -электронов ( $\Delta E_{so}(\text{Ce}3d) = 18.3$  эВ)<sup>138</sup> и данными работы<sup>119</sup>. Например, на основании анализа спектров церия в интерметаллидах предполагается,<sup>172–174</sup> что такие две интенсивные дополнительные линии при  $E_b \approx 898.0$  и  $916.3$  эВ являются компонентами спин-дублета и относятся к иону  $\text{Ce}^{4+}$ , а низкоэнергетический дублет, содержащий сложную структуру, соответствует  $\text{Ce}3d$ -электронам иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Высказано предположение, что возникновение двух типов ионов церия в оксиде может быть связано либо с переменной валентностью, проявляемой этим элементом в химических соединениях<sup>175</sup> и интерметаллидах,<sup>155</sup> либо с образованием смеси оксидов на поверхности образца.

Так, на основании рентгеновских  $\text{CeL}_{III}$ -спектров поглощения и спектров РЭС  $\text{Ce}4d$ -электронов было сделано заключение,<sup>176</sup> что на поверхности  $\text{CeO}_2$  образуются ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . Спектры РЭС оксида  $\text{CeO}_2$  и теоретические данные<sup>177</sup> указывают на то, что переменная валентность церия в оксиде исключена, а структура в спектре  $\text{Ce}3d$ -электронов обуслов-

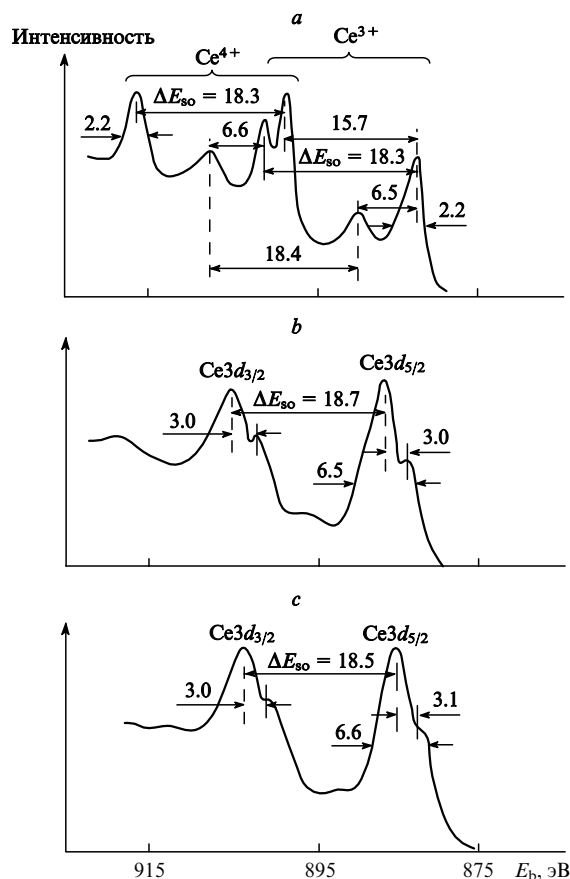


Рис. 33. Спектры РЭС оксида  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CeO}_2$  (a) и комплексов церия  $\text{CeL}_3^1$  (b) и  $\text{CeL}_3^2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (c) в области энергий связи  $\text{Ce}3d$ -электронов ( $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  — остатки *o*-метоксибензойной и дифенилуксусной кислот соответственно).<sup>137</sup>

лена конфигурациями  $\text{Ce}3d^9 4f^0$  и  $\text{Ce}3d^9 4f^1$  конечного состояния. Результаты расчета в приближении метода HP  $X_\alpha$ -PB позволяют предположить,<sup>178</sup> что в спектрах  $\text{Ce}3d$ - и  $\text{Ce}4d$ -электронов  $\text{CeO}_2$  дополнительная структура возникает из-за «shake up»-сателлитов. Эти сателлиты в спектрах  $\text{Ce}3d$ -электронов соответствуют конечным состояниям  $\text{Ce}3d^9 4f^0$ ,  $\text{Ce}3d^9 4f^1$  и  $\text{Ce}3d^9 5p^5(np)$  иона церия.

Рентгеноэлектронные спектры дают однозначный ответ на вопрос, связана структура спектров  $\text{Ce}3d$ -электронов со сложным начальным или с конечным состоянием иона церия в соединениях.<sup>137, 138</sup> При этом одно из основных предположений состоит в том, что наблюдаемые спектры внутренних электронов церия в оксиде являются суперпозицией структур, связанных с конечными состояниями типа  $\text{Ce}3d^9 4f^0$ ,  $\text{Ce}3d^9 4f^1$  и  $\text{Ce}3d^9 5p^5(np)$  иона церия. (Образование необычного конечного состояния  $\text{Ce}3d^9 5p^5(np)$  подтверждается тем, что в спектрах  $\text{Ce}5p$ -электронов и электронов ВМО отсутствует наблюдаемая в спектрах  $\text{Ce}3d$ -,  $\text{Ce}4d$ -,  $\text{Ce}4p$ -электронов дополнительная структура.) Действительно, сравнение спектров  $\text{Ce}4d$ - и  $\text{Ce}4p$ -электронов оксида церия и комплекса  $\text{CeL}_3$  ( $\text{L}$  — остаток *o*-метоксибензойной кислоты) показывает, что в спектрах как указанных электронов, так и  $\text{Ce}3d$ -электронов оксида церия, можно выделить три группы линий, относящиеся к ионам церия в различных конечных состояниях (рис. 34). В этих спектрах линия, отвечающая иону  $\text{Ce}^{4+}$ , отстоит от соответствующей линии иона  $\text{Ce}^{3+}$  на 13.2 эВ, что согласуется с результатами расчета.<sup>179</sup> Из отношения интенсивностей линий  $\text{Ce}3d$ -электронов ионов

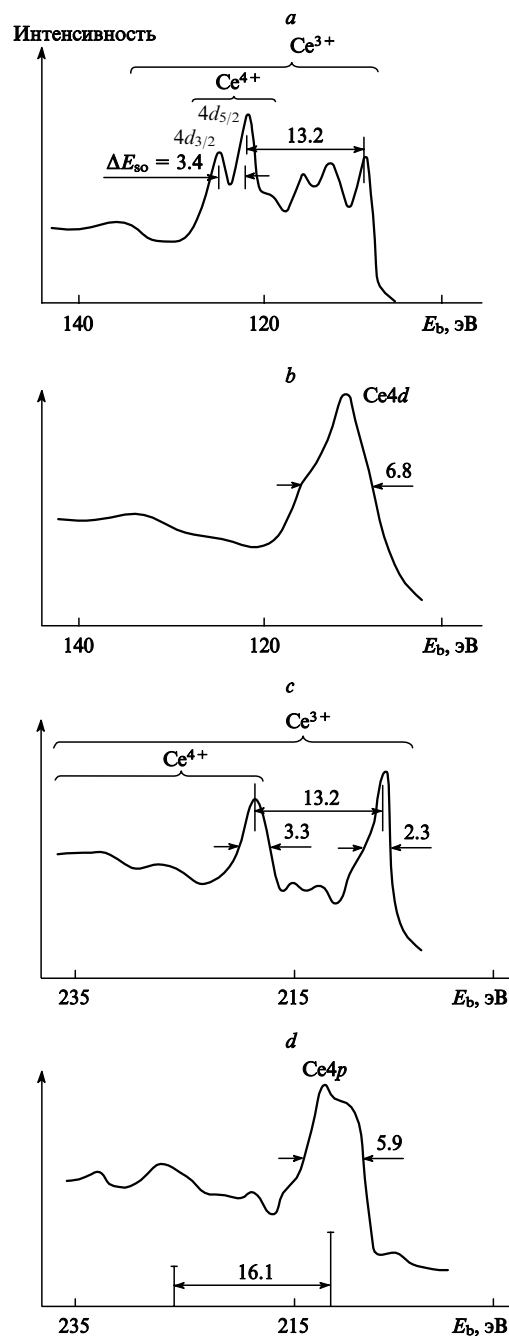


Рис. 34. Спектры РЭС оксида  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CeO}_2$  и комплекса церия  $\text{CeL}_3$  в области энергий связи  $\text{Ce}4d$ - (a, b) и  $\text{Ce}4p$ -электронов (c, d) ( $\text{L}$  — остаток *o*-метоксибензойной кислоты).<sup>138</sup> a, c —  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CeO}_2$ ; b, d —  $\text{CeL}_3$ .

церия в различных степенях окисления следует, что изученный приповерхностный слой образца содержал 36%  $\text{Ce}^{4+}$  и 64%  $\text{Ce}^{3+}$  в конечном состоянии.

Как и ожидалось, спектр  $4d$ -электронов иона  $\text{Ce}^{4+}$  наблюдается в виде дублета, обусловленного спин-орбитальным расщеплением электронов, при этом  $\Delta E_{so}(\text{Ce}4d) = 3.4$  эВ (см. рис. 34, a, b). Этот факт является экспериментальным доказательством того, что сложная структура спектра  $4d$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$  с конечным состоянием  $\text{Ce}5s^2 5p^6 4f^1$  определяется мультиплетным расщеплением.

Структура спектров  $\text{Ce}4p$ -электронов ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  имеет много общих черт (см. рис. 34, c, d). Так, в обоих случаях практически не наблюдаются компоненты от  $\text{Ce}4p_{1/2}$ -электронов, несмотря на то что электронная конфигурация  $\text{Ce}^{4+}$  —  $\text{Ce}4p^5 5s^2 5p^6 4f^0$ , т.е. в нем нет неспаренных  $4f$ -электронов. Это может служить экспериментальным доказательством того, что сложная структура в спектре  $\text{Ce}4p$ -электронов в основном обусловлена динамическим эффектом.

Спектры  $3d$ - и  $4d$ -электронов иона  $\text{Ce}^{4+}$  состоят из двух компонент дублета и не содержат сложной структуры, в частности сателлитов (см. рис. 33, 34). Это позволяет определить разность их энергий связи:  $\Delta E_b(4d_{5/2} - 3d_{5/2}) = 776.3$  эВ. Полученное значение близко к разности энергий, соответствующих низкоэнергетическим компонентам в спектрах  $3d_{5/2}$ - и  $4d_{5/2}$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\Delta E_b = 882.3 - 108.5 = 773.8$  эВ, см. табл. 3). Наблюдаемую разницу между этими величинами ( $776.3 - 773.8 = 2.5$  эВ) можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, мультиплетное расщепление изменяет структуру спектра  $4d$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$ , что может привести к изменению положения наиболее интенсивного максимума по сравнению с компонентой  $4d_{5/2}$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Однако такая же разница в 2.5 эВ наблюдается при сравнении наиболее интенсивных компонент дублета  $\text{Ce}4p$ -электронов, структуры спектров которых для  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  подобны. Во-вторых, хорошо известно,<sup>33</sup> что химические сдвиги различных уровней энергии при изменении степени окисления иона металла неодинаковы. Из сопоставления спектров электронов оболочек  $\text{Ce}3d$  ( $\sim 900$  эВ),  $\text{Ce}4p$  ( $\sim 220$  эВ) и  $\text{Ce}4d$  ( $\sim 120$  эВ) видно, что разности энергий связи электронов, отвечающих наиболее интенсивным линиям отдельных оболочек  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , равны 15.7, 13.2 и 13.2 эВ соответственно (см. рис. 33, 34). На основании этих данных можно предположить, что при увеличении энергии связи электронов в диапазоне 100–900 эВ различие в химических сдвигах отдельных уровней не превышает 16%.<sup>137, 138</sup>

Из полученных результатов следует, что в спектрах  $3d_{5/2}$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$  к основной линии можно отнести самую интенсивную низкоэнергетическую компоненту, а следующие по энергии компоненты рассматривать как «shake up»-сателлиты. Наиболее интенсивные сателлиты возникают в результате многоэлектронного возбуждения с участием  $\text{Ce}5p$ -электронов, что приводит к образованию иона со слабо экранированной «дыркой» на  $\text{Ce}5p$ -уровне.

На основании спектров внутренних электронов можно также сделать заключение, что оксиды празеодима и тербия по стехиометрическому составу в основном соответствуют формуле  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

#### IV. Общие закономерности формирования структуры рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов

В структуре спектров РЭС различных соединений лантанидов наблюдается много общего, если входящие в них ионы металлов имеют одинаковую формальную степень окисления, равную трем. Когда степень окисления лантанидов в соединении принимает другое значение, структура их спектров РЭС существенно изменяется.

##### 1. Область спектров низкоэнергетических электронов

В области спектров РЭС слабосвязанных электронов различных соединений лантанидов при возрастании атомного номера ( $Z$ ) и числа  $\text{Ln}4f$ -электронов ( $n_{4f}$ ) наблюдается увеличение интенсивности линий вблизи уровня Ферми (см. рис. 2, 24). Структура этой части спектра для соединений лантани-

дов середины и конца ряда в основном обусловлена  $\text{Ln}4f$ -электронами, так как сечения фотоионизации для этих электронов значительно превышают соответствующие значения для электронов внешних валентных  $\text{Ln}5d$ -,  $\text{Ln}6s$ - и  $\text{Ln}2p$ -АО атомов лантанида и лиганда в них.<sup>76</sup> Как отмечалось выше, данные, полученные в последние годы с использованием методов ССП НР  $X_\alpha$ -ДВ и  $X_\alpha$ -РВ для расчета электронной структуры кластеров,<sup>56–59</sup> подтверждают существенное участие  $\text{Ln}4f$ -АО в образовании ВМО. В связи с этим авторы работ<sup>37, 68, 132</sup> попытались на основании спектральных параметров оценить степень участия  $\text{Ln}4f$ -электронов в химической связи или, по крайней мере, сделать заключение о том, насколько  $\text{Ln}4f$ -электроны можно считать внешними валентными.

При переходе от оксидов лантанидов к их фторидам наблюдается увеличение средневзвешенных значений энергии связи  $\text{Ln}4f$ -электронов. Химические сдвиги уровней этих электронов при переходе от одних соединений к другим сопоставимы с соответствующими величинами для внутренних электронов.

Так, например, химический сдвиг энергии ( $\Delta E_b$ ) уровня  $\text{Lu}4p_{3/2}$ -электронов для  $\text{LuF}_3$  (относительно  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), в котором ион лютетия формально трехвалентен, равен 1.8 эВ, а для уровня  $\text{Lu}4f$ -электронов средневзвешенное значение  $\Delta E_b(\text{Lu}4f)$  составляет 1.7 эВ. При этом разности энергий связи  $\Delta E_b(\text{Lu}4f - \text{Lu}4p_{3/2})$  для оксида и фторида лютетия совпадают в пределах ошибки измерения и для  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{LuF}_3$  равны 350.8 и 350.9 эВ соответственно. Следует отметить, что на небольшие изменения эффективного заряда ядра лантанидов  $\text{Ln}4f$ -электроны реагируют примерно в такой же степени, как и электроны внутренних оболочек. Для отдельных рядов соединений лантанидов при значительном возрастании атомного номера металла в диапазоне  $58 \leq Z \leq 71$  средневзвешенные значения энергии связи  $\text{Ln}4f$ -электронов изменяются относительно слабо. Так, энергия связи этих электронов в ряду лантанидов увеличивается на 6.8 эВ для фторидов и на 4.5 эВ для оксидов (рис. 35). При дальнейшем возрастании атомного номера, т.е. при переходе от  $\text{Lu}$  к  $\text{Hg}$  ( $Z = 72$ ), энергия связи  $\text{M}4f$ -электронов резко повышается. Аналогично изменяется энергия связи  $\text{M}5p_{3/2}$ -электронов,

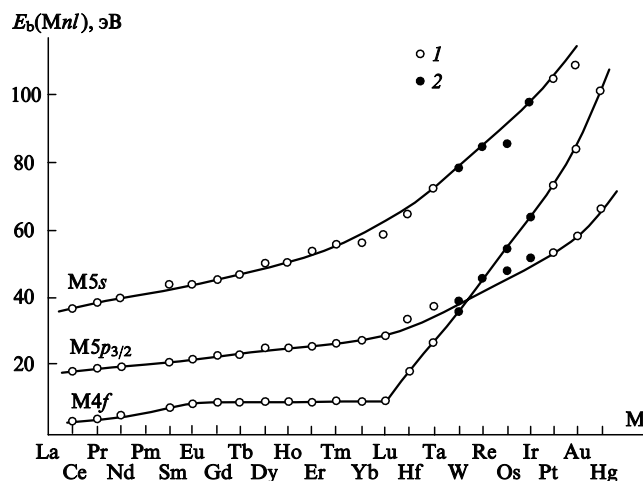


Рис. 35. Зависимость энергии связи  $\text{Mnl}$ -электронов ( $E_b(\text{Mnl})$ ) оксидов металлов ( $M$ ), за исключением металлических  $\text{Au}$  и  $\text{Pt}$ , от атомного номера металла в ряду  $\text{La} - \text{Hg}$ .

1 — результаты работы<sup>132</sup>; 2 — данные работы<sup>22</sup>. Для  $\text{M}4f$ - и  $\text{M}5s$ -электронов приведены средневзвешенные значения энергии связи, а для оксидов  $\text{Hf} - \text{Hg}$  ( $Z > 71$ ) — энергии только  $\text{M}4f_{7/2}$ -электронов.

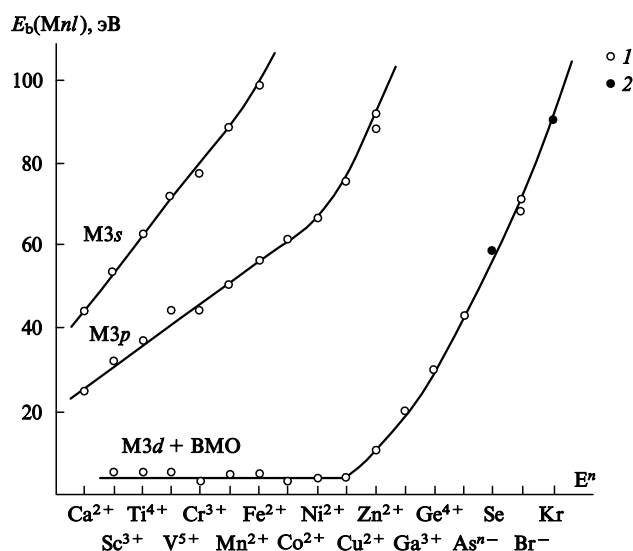


Рис. 36. Зависимость энергий связи ( $E_b$ )  $MnL$ -электронов оксидов  $CaO$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$ , а также  $FeAs_2$ ,  $Se$ ,  $KBr$ ,  $Kr$  от атомного номера элемента ( $E$ ) в ряду  $Ca - Kr$ .

1 — результаты работы<sup>5</sup>; 2 — данные работы<sup>22</sup>. Для  $M3d$ -электронов приведены средневзвешенные энергии связи этих электронов ВМО, для оксидов  $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Ge$ , а также для  $As^{n-}$ ,  $Se$ ,  $Br^-$  и  $Kr$  ( $Z \geq 30$ ) даны энергии  $M3d$ -электронов.

хотя и в меньшей степени. Еще в более слабой форме такая тенденция прослеживается для  $M5s$ -электронов (см. рис. 35).

Зависимость энергий связи  $M4f$ -электронов от  $Z$  для соединений лантанидов и более тяжелых металлов (см. рис. 35) напоминает соответствующие зависимости для  $Mnd$ -электронов переходных и следующих за ними элементов.<sup>22, 132</sup> Например, для оксидов  $3d$ -металлов, так же как и для оксидов лантанидов, средневзвешенная величина энергии связи  $M3d$ -электронов слабо зависит от изменения  $Z$  в интервале  $21 < Z \leq 29$ , но, начиная с цинка, резко возрастает (рис. 36).

Относительная интенсивность линии  $Ln4f$ -электронов изученных соединений лантанидов почти линейно зависит от атомного номера металла в диапазоне  $57 < Z \leq 71$  (см. рис. 5, 25). Дальнейшее увеличение  $Z$  приводит к

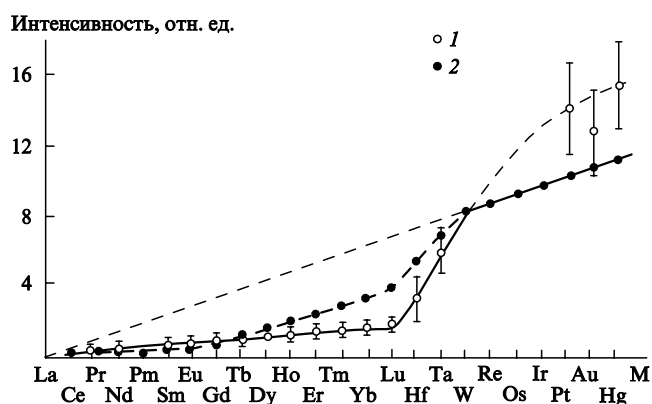


Рис. 37. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости относительной интенсивности линий  $M4f$ -электронов оксидов РЗЭ и более тяжелых металлов, за исключением металлических  $Pt$  и  $Au$ , от атомного номера металла в ряду  $La - Hg$ .<sup>132</sup>

резкому изменению характера этой зависимости (рис. 37). Для сравнения с экспериментальной зависимостью<sup>132</sup> на рис. 37 приведены соответствующие данные, полученные с использованием сечений фотоионизации.<sup>76</sup> Наблюдаемое принципиальное качественное различие рассматриваемых экспериментальной и теоретической кривых не может быть объяснено, например, тем, что при фотоэмиссии электронов из вещества происходит сильное их рассеяние. Экстраполяция прямолинейного участка теоретической кривой на значение  $Z = 57$  ( $La$ ) показывает, что зависимость относительной интенсивности линии  $M4f$ -электронов от  $Z$  в случае полностью заполненных всех  $Ln4f$ -оболочек имеет вид прямой. Отклонение от линейной зависимости интенсивности линии  $Ln4f$ -электронов для  $Hf$ ,  $Ta$  происходит вследствие того, что в этих металлах внешние валентные  $Ln4f$ -электроны становятся внутренними. Из экспериментальных данных следует, что относительная интенсивность линии  $M4f$ -электронов для оксидов лантанидов возрастает пропорционально  $Z$ . Для РЗЭ второй половины ряда ее значения сначала заметно ниже теоретических, но в интервале  $71 < Z \leq 78$  они быстро увеличиваются и затем превышают теоретические величины в среднем на 25–27%, приблизительно так же, как и они, возрастают с ростом  $Z$ . Так, для  $Hg$  ( $Z = 82$ ) в  $HgO$   $I_{exp} = 15.6$ ,  $I_{theor} = 11.4$  и  $\Delta I(I_{theor} - I_{exp}) = 4.2$ , а для урана ( $Z = 92$ ) в  $K_4UO_2(CO_3)_3$   $I_{exp} = 22.3$ ,  $I_{theor} = 16.9$  и  $\Delta I = 5.4$ .

Для сравнения в качестве примера на рис. 38 показана зависимость относительных интенсивностей линий электронов ВМО и  $E3d$ -электронов оксидов элементов ( $E$ ) IV периода. Соответствующие теоретические значения интенсивностей получены для атомов  $E$  с использованием данных работы<sup>76</sup>. Для элементов с  $Z > 30$  экспериментальные и теоретические величины приведены в виде отношений интенсивностей линий  $3d$ - и  $3p$ -электронов. Это не вносит существенной ошибки, так как сечения фотоионизации для  $E3d$ - и  $E3p$ -оболочек намного превышают соответствующие значения для  $E4s$ -,  $E4p$ - и  $O2p$ -оболочек. Если учесть вклад в интенсивность  $O2p$ -электронов атомов кислорода в оксидах элементов с  $20 \leq Z \leq 29$ , то ее теоретические значения

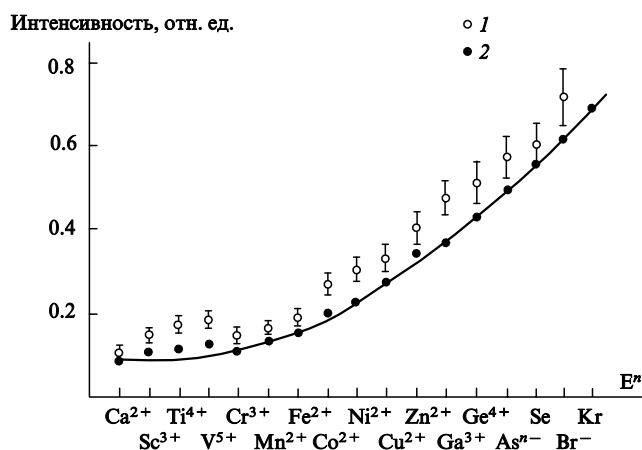


Рис. 38. Экспериментальная<sup>132</sup> (1) и теоретическая<sup>76</sup> (2) зависимости относительной интенсивности линий электронов  $E3d$  и ВМО оксидов  $CaO$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$ , а также  $FeAs_2$ ,  $Se$ ,  $KBr$ ,  $Kr$  от атомного номера элемента ( $E$ ) в ряду  $Ca - Kr$ .

Для оксидов элементов с  $Z \leq 30$  ( $Ca - Zn$ ) интенсивности определены как отношения суммарной интенсивности линий электронов ВМО и  $E3d$ -электронов к интенсивности линий  $3p$ -электронов, а для веществ с  $Z > 30$  ( $Ga - Kr$ ) — как отношение интенсивностей линий  $3d$ - и  $3p$ -электронов.

возрастут примерно на 10% и их качественное согласие с экспериментальными данными улучшится (см. рис. 38).

Из полученных результатов следует, что по спектральным характеристикам Ln4f-электроны во многом сходны с Mnd-электронами соединений nd-переходных металлов, которые могут принимать активное участие в образовании МО. В лантанидах Ln4f-оболочка имеет валентный характер и может участвовать в формировании МО в соединениях Ln. По крайней мере, данные РЭС не противоречат предположению о существенном участии АО Ln4f-электронов в образовании МО изученных соединений, сделанному на основании результатов расчетов.<sup>56–59, 180</sup> Действительно, одной из причин уменьшения экспериментальной интенсивности линии Ln4f-электронов по сравнению с соответствующими теоретическими значениями для оксидов лантанидов второй половины ряда может являться вовлечение этих электронов в химическую связь.

## 2. Спектры электронов внутренних валентных МО

С целью выяснения общих закономерностей формирования ВВМО, обусловленных Ln5p- и O2s-АО, в кислородсодержащих соединениях лантанидов были выполнены модельные расчеты кластеров LnO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) в приближении нерелятивистского варианта метода ССП X<sub>α</sub>-PB как с учетом, так и без учета спиновой поляризации электронов.<sup>79, 84</sup> При этом длины связей R(Ln–O) выбирали

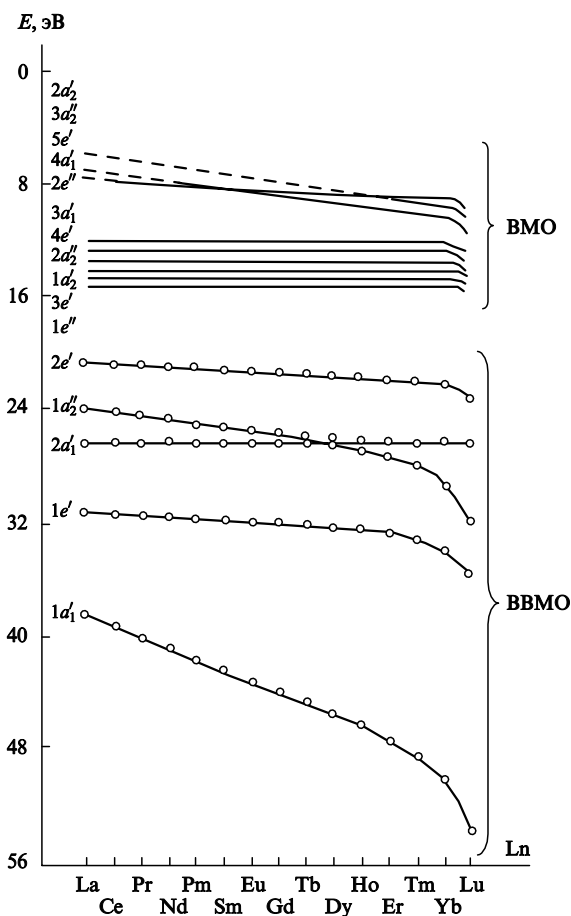


Рис. 39. Зависимость энергий ( $E$ ) МО для кластера LnO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) от атомного номера лантанида в ряду La–Lu.<sup>79</sup> Энергии 4a<sub>1</sub>'- и 5e'-ВМО не приведены. Штриховыми линиями показаны незаполненные МО.

равными сумме ковалентных радиусов ионов лантанидов и кислорода.<sup>1</sup> Результаты расчета отражены на рис. 39 и для кластера LaO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) при R(La–O) = 0.174 нм представлены в табл. 4. Полные парциальные заряды ( $Q^j$ , ед. заряда электрона) для этого кластера, рассчитанные в МТ-приближении (muffin-tin) метода ССП X<sub>α</sub>-PB,<sup>79</sup> приведены ниже (область II — несимметричная область внутри сферы Ватсона, а область III находится вне этой сферы<sup>56</sup>).

| La  |     |     |     | O   |      | Области<br>II, III |
|-----|-----|-----|-----|-----|------|--------------------|
| s   | p   | d   | f   | s   | p    |                    |
| 1.6 | 4.0 | 0.6 | 0.8 | 4.3 | 10.4 | 10.3               |

Из данных табл. 4 следует, что для рассматриваемого кластера в образовании МО могут принимать существенное участие заполненные низкоэнергетические валентные Ln5p- и O2s-АО.

Так, для кластера LaO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (группа симметрии D<sub>3h</sub>) 1a<sub>2</sub>'-ВВМО можно приближенно рассматривать как квазиатомную МО, состоящую в основном из La5p-АО. ВВМО 1e' и 2e' (1a<sub>1</sub>' и 2a<sub>1</sub>') формально можно отнести к связывающим и разрыхляющим орбиталям соответственно (см. табл. 4). Связывающая 1a<sub>1</sub>'-ВВМО содержит 85% La5s- и 12% O2s-АО, а разрыхляющая 2a<sub>1</sub>'-ВВМО — 17% La5s- и 80% O2s-АО. Кроме того, вклады внешних валентных АО лантана и кислорода в эти пары ВВМО достаточно заметны, но различаются. Например, если в состав связывающей 1e'-МО входит только 2.5% O2p-АО, то разрыхляющая 2e'-МО содержит 14% O2p-АО. Эти вклады внешних валентных АО в ВВМО, как отмечается в работах<sup>18, 55, 61, 86, 87</sup> для молекул легких элементов, а в работах<sup>18, 55, 181–183</sup> — для тяжелых, приводят к ослаблению разрыхляющего характера верхних МО, в частности 2e'-ВВМО. В результате вклады электронов таких пар ВВМО, как, например, 1e' и 2e', будут способствовать упрочнению химической связи между атомами лантана и кислорода.

Таблица 4. Энергии ( $E$ , эВ) МО, парциальные электронные вклады (%) в различные области кластера LaO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (группа симметрии D<sub>3h</sub>, R(La–O) = 0.174 нм), рассчитанные в приближении метода ССП X<sub>α</sub>-PB.<sup>79</sup>

| Тип<br>МО | Орби-<br>таль     | –E    | La   |      |     |      | O    |      | Обла-<br>сти II, III |
|-----------|-------------------|-------|------|------|-----|------|------|------|----------------------|
|           |                   |       | s    | p    | d   | f    | s    | p    |                      |
| ВМО       | 2a <sub>2</sub> ' | 6.25  | —    | —    | —   | 88.0 | —    | 6.3  | 5.7                  |
|           | 3a <sub>2</sub> ' | 6.91  | —    | 1.1  | —   | 84.9 | —    | 3.3  | 10.7                 |
|           | 5e'               | 7.15  | —    | 0.6  | 1.2 | 83.0 | —    | 2.7  | 12.5                 |
|           | 4a <sub>1</sub> ' | 7.35  | 2.0  | —    | 8.4 | 25.7 | —    | —    | 63.9                 |
|           | 2e''              | 7.38  | —    | —    | 2.2 | 77.9 | —    | —    | 19.9                 |
|           | 3a <sub>1</sub> ' | 12.29 | 1.3  | —    | 5.0 | 15.7 | 0.3  | 53.1 | 24.6                 |
|           | (см. а)           |       |      |      |     |      |      |      |                      |
|           | 4e'               | 12.60 | —    | 7.4  | 5.3 | 4.0  | —    | 52.2 | 41.1                 |
|           | 2a <sub>2</sub> ' | 13.51 | —    | 6.2  | —   | 4.2  | —    | 57.0 | 32.6                 |
|           | 1a <sub>2</sub> ' | 14.66 | —    | —    | —   | 6.8  | —    | 57.6 | 35.6                 |
|           | 3e'               | 14.96 | —    | 2.3  | 3.0 | —    | 1.5  | 55.8 | 37.4                 |
| ВВМО      | 1e''              | 15.11 | —    | —    | 2.8 | 1.8  | —    | 53.7 | 41.7                 |
|           | 2e'               | 20.67 | —    | 40.0 | 0.7 | 0.1  | 20.4 | 10.2 | 28.6                 |
|           | 1a <sub>2</sub> ' | 24.03 | —    | 59.6 | —   | —    | —    | 3.0  | 37.4                 |
|           | 2a <sub>1</sub> ' | 26.50 | 13.1 | —    | 0.9 | 1.1  | 61.8 | 0.3  | 22.8                 |
|           | 1e'               | 31.23 | —    | 18.2 | 0.9 | 0.2  | 49.5 | 1.8  | 29.4                 |
|           | 1a <sub>1</sub> ' | 38.87 | 66.0 | —    | —   | 0.1  | 9.3  | 2.1  | 22.5                 |

<sup>а</sup> Верхняя полностью заполненная орбиталь.

При увеличении атомного номера лантанида в кластерах  $\text{LnO}_3^{3-}$  существенно изменяются энергии и состав их МО. При построении зависимости энергий МО этих кластеров от  $Z$  предполагалось, что энергия практически квазиатомной  $2d'_{1/2}$ -МО кислорода остается постоянной и составляет 26.5 эВ (см. рис. 39).<sup>79</sup> Эта энергия выбрана в качестве реперной величины при сравнении результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. При возрастании  $Z$  наиболее заметное изменение энергий наблюдается для верхних  $2e''-2d'_{1/2}$ -ВМО и  $1a''_{1/2}$  и  $1a'_{1/2}$ -ВВМО. При этом состав рассматриваемых МО значительно изменяется. Так, группа  $2e''-2d'_{1/2}$ -ВМО с увеличением атомного номера  $Z$  все в большей степени приближается к  $\text{O}2p$ -АО, а орбитали  $1e''-3a'_{1/2}$  — соответственно к  $\text{Ln}4f$ -АО. Степень смешивания  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2p$ -АО при изменении  $Z$  от 57 до  $\sim 64$  увеличивается. Из этих данных следует, что степень смешивания  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -АО в  $1e'$ - и  $2e'$ -ВВМО, например в  $\text{TbO}_3^{3-}$ , значительно возрастает по сравнению с таковой в  $\text{LaO}_3^{3-}$ , а нижняя  $1a'_{1/2}$ -ВВМО все в большей степени становится квазиатомной МО.

Как уже отмечалось, образование ВВМО в соединениях лантанидов из  $\text{Ln}5p$ -АО металла и  $\text{L}2s$ -АО лиганда может привести к усложнению структуры спектров РЭС этих электронов по сравнению с суммарным атомным спектром (см. рис. 24). Следует ожидать, что самое сильное усложнение спектра в области энергий рассматриваемых электронов будет в случае кислородсодержащих соединений лантанидов середины ряда, так как для этих оксидов энергии  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{O}2s$ -электронов наиболее близки. Для проведения экспериментальной оценки степени участия  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{L}2s$ -АО в образовании ВВМО можно использовать метод разностей энергий связи внутренних и валентных электронов.<sup>182, 183</sup>

Кислородсодержащие соединения лантанидов имеют довольно сложное строение. Атомы металла в них окружены большим числом ионов кислорода. Однако сильной анизотропии для длин связей  $R(\text{Ln}-\text{O})$  в этих соединениях не наблюдается. Поэтому при качественных рассуждениях можно использовать ВВМО кластеров типа  $\text{ML}_8^{n_2-}$  и  $\text{ML}_8^{n_3-}$  (группа симметрии  $O_h$ ) (см. рис. 8, b, c). Из корреляционных схем этих ВВМО следует, что в соединениях лантанидов при образовании ВВМО типа  $t_{1u}^*$  их энергии сдвигаются в область меньших (по абсолютной величине) значений по отношению к основным уровням. В этом случае величина  $\Delta_1$  (см. рис. 8), характеризующая степень участия  $\text{Ln}5p$ - и  $\text{L}2s$ -АО в образовании  $t_{1u}^*$ -ВВМО, может быть оценена экспериментально. Значения  $\Delta E_3(\text{Ln}5p_{3/2}-\text{Ln}3d_{5/2})$ , отражающие разность энергий связи  $\text{Ln}3d_{5/2}$ -электронов и электронов МО типа  $t_{1u}^*$ , для различных соединений лантанидов представлены в табл. 5. Для оценки величины  $\Delta_1$  (см. рис. 8) приведены также экспериментальные значения аналогичных разностей энергии для металлических лантанидов. Если в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов соединений легких лантанидов основная линия возникает при больших энергиях связи, как предполагалось в работах<sup>50, 140</sup>, то из сравнения этих данных следует, что для кислородсодержащих соединений лантана величина  $\Delta_1$  достигает 2.3 эВ, церия — 4.5 эВ, празеодима — 0.6 эВ (для оксида) (см. табл. 5).

На основании рассмотренных данных можно сделать заключение, что в изученных соединениях образуются ВВМО, причем верхние из них имеют разрыхляющий характер. Если основные линии в спектрах  $\text{Ln}3d$ -электронов легких лантанидов наблюдаются при меньших энергиях связи, как показано для соединений  $\text{Ln}$ , исследованных в работах<sup>5, 50, 140</sup>, величина  $\Delta_1$  (см. рис. 8) меняет знак и ее абсолют-

Таблица 5. Энергии связи ( $E_b$ , эВ) и разности энергий связи ( $\Delta E_i$ , эВ) электронов лантанидов и лигандов в соединениях.<sup>5</sup>

| Соединение <sup>a</sup>                       | $-E_b(\text{Ln}5p_{3/2})$ | $\Delta E_1(\text{Ln}5p_{3/2}-\text{Ln}5p_{1/2})$ | $-E_b(\text{Ln}3d_{5/2})^b$ | $\Delta E_2(\text{Ln}3d_{5/2})$ | $\Delta E_3(\text{Ln}5p_{3/2}-\text{Ln}3d_{5/2})$ | $\Delta E_4(\text{X}2s-\text{X}1s)^c$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{LaF}_3$                                | 18.6                      | 2.2                                               | 837.3 (1.00); 841.6 (0.30)  | 4.3                             | 818.7; 823.0                                      | 655.8                                 |
| $\text{La}_2\text{O}_3$                       | 17.7                      | 1.7                                               | 835.1 (1.00); 838.6 (0.83)  | 3.5                             | 817.4; 820.9                                      | 507.4                                 |
| $\text{LaL}_3^1$                              | 18.3                      | 2.1                                               | 835.7 (0.76); 838.8 (1.00)  | 3.1                             | 817.4; 820.5                                      | —                                     |
| $\text{LaL}_3^2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 18.3                      | —                                                 | 836.0 (1.00); 838.8 (1.00)  | 2.8                             | 817.7; 820.5                                      | 506.8                                 |
| $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$            | 17.3                      | 2.0                                               | 834.6 (1.00); 838.8 (0.91)  | 4.2                             | 817.3; 821.5                                      | 507.9                                 |
| $\text{LaNbO}_4$                              | 17.2                      | —                                                 | 834.8 (1.00); 838.8 (0.72)  | 4.0                             | 817.6; 821.6                                      | 508.2                                 |
| $\text{LaH}_3$ (см. d) <sup>91</sup>          | 19.3                      | 2.4                                               | 835.5 (0.48); 839.2 (1.00)  | 3.7                             | 816.2; 819.9                                      | —                                     |
| $\text{La}$ (см. d) <sup>91</sup>             | 17.7                      | 2.3                                               | —; 836.3                    | —                               | —; 818.6                                          | —                                     |
| $\text{CeF}_3$                                | 19.4                      | 3.0                                               | 884.7 (1.00); 888.2 (0.58)  | 3.5                             | 865.3; 868.3                                      | 655.9                                 |
| $\text{CeO}_2$                                | 18.0                      | —                                                 | 882.3 (1.00); 888.8 (0.68)  | 6.5                             | 864.3; 870.8                                      | —                                     |
| $\text{CeL}_3^1$                              | 18.7                      | 3.0                                               | 882.8 (0.32); 885.8 (1.00)  | 3.0                             | 864.1; 867.1                                      | —                                     |
| $\text{CeL}_3^2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 19.3                      | 2.2                                               | 882.3 (0.30); 885.4 (1.00)  | 3.1                             | 863.0; 866.1                                      | 506.6                                 |
| $\text{CeH}_3$ (см. d) <sup>113</sup>         | 19.2                      | 2.6                                               | 882.4 (0.36); 886.4 (1.00)  | 4.0                             | 863.2; 867.2                                      | —                                     |
| $\text{Ce}$ (см. d) <sup>113</sup>            | 18.0                      | 2.9                                               | —; 884.3                    | —                               | —; 866.3                                          | —                                     |
| $\text{PrF}_3$                                | 20.1                      | 3.7                                               | —; 934.4                    | —                               | —; 914.3                                          | 655.7                                 |
| $\text{Pr}_2\text{O}_3$ (см. e)               | 19.3                      | 3.6                                               | 929.5 (0.32); 933.5 (1.00)  | 4.0                             | 910.2; 914.2                                      | —                                     |
| $\text{PrL}_3^1$                              | 19.7                      | 2.5                                               | 929.0 (0.22); 932.8 (1.00)  | 3.8                             | 909.3; 913.1                                      | —                                     |
| $\text{PrL}_3^2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 20.2                      | 2.8                                               | 929.9 (0.24); 934.1 (1.00)  | 4.2                             | 909.7; 913.9                                      | 506.1                                 |
| $\text{PrNbO}_4$                              | 18.9                      | —                                                 | 929.2 (0.25); 933.2 (1.00)  | 4.0                             | 910.3; 914.3                                      | 507.9                                 |
| $\text{PrH}_3$ (см. d) <sup>109</sup>         | 20.2                      | —                                                 | 930.4 (0.21); 934.6 (1.00)  | 4.2                             | 910.2; 914.4                                      | —                                     |
| $\text{Pr}$ (см. d) <sup>109</sup>            | 18.8                      | —                                                 | —; 932.4                    | —                               | —; 913.6                                          | —                                     |
| $\text{NdF}_3$                                | 20.7                      | 3.7                                               | —; 982.6                    | —                               | —; 961.9                                          | 655.7                                 |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3$                       | 19.4                      | 3.6                                               | 978.0 (0.29); 981.9 (1.00)  | 3.9                             | 958.6; 962.5                                      | 507.0                                 |
| $\text{NdL}_3^1$                              | 20.3                      | 3.9                                               | 978.8 (0.37); 982.8 (1.00)  | 4.0                             | 958.5; 962.5                                      | —                                     |
| $\text{NdL}_3^2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 20.7                      | 4.2                                               | 979.0 (0.35); 982.9 (1.00)  | 3.9                             | 958.3; 962.2                                      | 505.7                                 |
| $\text{NdPc}_2$                               | 20.3                      | 3.0                                               | 978.1 (0.35); 982.1 (1.00)  | 4.0                             | 957.8; 961.8                                      | 381.6                                 |
| $\text{NdPct}_2$                              | 19.9                      | 3.9                                               | 978.6 (0.38); 982.4 (1.00)  | 3.8                             | 958.7; 962.5                                      | 381.7                                 |
| $\text{Nd}$ (см. d) <sup>142</sup>            | —                         | —                                                 | —; 981.2                    | —                               | —                                                 | —                                     |
| $\text{SmF}_3$                                | 22.1                      | 4.3                                               | 1084.4                      | —                               | 1062.3                                            | 655.5                                 |
| $\text{Sm}_2\text{O}_3$                       | 20.4                      | 4.0                                               | 1083.1                      | —                               | 1062.7                                            | —                                     |

Таблица 5 (окончание).

| Соединение <sup>a</sup>                                          | $-E_b(\text{Ln}5p_{3/2})$ | $\Delta E_1(\text{Ln}5p_{3/2} - \text{Ln}5p_{1/2})$ | $-E_b(\text{Ln}3d_{5/2})^b$  | $\Delta E_2(\text{Ln}3d_{5/2})$ | $\Delta E_3(\text{Ln}5p_{3/2} - \text{Ln}3d_{5/2})$ | $\Delta E_4(X2s - X1s)^c$ |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|
| SmL <sub>3</sub> <sup>1</sup>                                    | 20.8                      | —                                                   | 1083.8                       | —                               | 1063.0                                              | —                         |
| SmL <sub>3</sub> <sup>2</sup> · 1.5 H <sub>2</sub> O             | 21.3                      | 4.4                                                 | 1084.5                       | —                               | 1063.2                                              | 505.7                     |
| SmNbO <sub>4</sub>                                               | 20.0                      | 4.5                                                 | 1080.1 (0.18); 1083.1 (1.00) | 3.0                             | 1060.1; 1063.1                                      | 509.2                     |
| EuF <sub>3</sub>                                                 | 22.4                      | —                                                   | 1135.3                       | —                               | 1112.9                                              | 655.8                     |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 21.5                      | 4.2                                                 | 1134.6                       | —                               | 1113.1                                              | —                         |
| EuL <sub>3</sub> <sup>1</sup>                                    | 22.0                      | —                                                   | 1135.2                       | —                               | 1113.2                                              | —                         |
| EuL <sub>3</sub> <sup>2</sup> · 1.5 H <sub>2</sub> O             | 22.6                      | 4.7                                                 | 1135.3                       | —                               | 1112.7                                              | 507.0                     |
| EuNbO <sub>4</sub>                                               | 21.3                      | —                                                   | 1134.8                       | —                               | 1113.5                                              | —                         |
| GdF <sub>3</sub>                                                 | 22.9                      | —                                                   | 1187.7                       | —                               | 1164.8                                              | 655.6                     |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 22.3                      | 5.1                                                 | 1187.3                       | —                               | 1165.0                                              | —                         |
| GdL <sub>3</sub> <sup>1</sup>                                    | 22.7                      | 5.0                                                 | 1187.3                       | —                               | 1164.6                                              | —                         |
| GdL <sub>3</sub> <sup>2</sup> · 1.5 H <sub>2</sub> O             | 23.3                      | 4.3                                                 | —                            | —                               | —                                                   | 506.7                     |
| LuF <sub>3</sub>                                                 | 28.4                      | 7.3                                                 | 197.3 <sup>f</sup>           | —                               | 168.9 <sup>g</sup>                                  | —                         |
| Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 27.5                      | 6.4                                                 | 196.5 <sup>f</sup>           | —                               | 169.0 <sup>g</sup>                                  | 508.1                     |
| LuL <sub>3</sub> <sup>1</sup>                                    | 29.0                      | 6.4                                                 | 197.6 <sup>f</sup>           | —                               | 168.6 <sup>g</sup>                                  | —                         |
| LuL <sub>3</sub> <sup>2</sup> · 2 H <sub>2</sub> O               | 28.5                      | 6.4                                                 | 197.7 <sup>f</sup>           | —                               | 169.2 <sup>g</sup>                                  | —                         |
| LuNbO <sub>4</sub>                                               | 27.4                      | —                                                   | 196.4 <sup>f</sup>           | —                               | 169.0 <sup>g</sup>                                  | 508.8                     |
| Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (см. <sup>d</sup> ) <sup>80</sup> | 27.7                      | —                                                   | 196.7 <sup>f</sup>           | —                               | 169.0 <sup>g</sup>                                  | —                         |
| Оксид, адсорбированный на металлическом Lu (см. <sup>80</sup> )  | 27.8                      | 6.4                                                 | 197.4 <sup>f</sup>           | —                               | 169.6 <sup>g</sup>                                  | —                         |
| Lu (см. <sup>d</sup> ) <sup>80</sup>                             | 26.6                      | 7.0                                                 | 196.3 <sup>f</sup>           | —                               | 169.7 <sup>g</sup>                                  | —                         |

<sup>a</sup> L<sup>1</sup> — остаток дифенилуксусной кислоты, L<sup>2</sup> — остаток *o*-метоксibenзойной кислоты, Pс — остаток незамещенного дифталоцианина, Pсt — остаток 4-*трет*-бутилдифталоцианина. <sup>b</sup> В скобках приведены интенсивности одной из линий Ln3d<sub>5/2</sub>-электронов по отношению к линии, интенсивность которой принята за единицу. <sup>c</sup> X = O, F, N; разности энергий связи приведены для тех соединений, в спектрах X1s-электронов которых наблюдается одиночная линия. <sup>d</sup> Значения энергий связи приведены по отношению к величине энергии связи электронов углерода адсорбированных углеводородов, E<sub>b</sub>(C1s) = 285.0 эВ (при E<sub>b</sub>(Au4f<sub>7/2</sub>) = 83.8 эВ для эталонной золотой пластины E<sub>b</sub>(C1s) = 284.4 эВ). <sup>e</sup> Величины E<sub>b</sub> приведены для Ln<sup>3+</sup>. <sup>f</sup> Энергия связи Lu4d<sub>5/2</sub>-электронов. <sup>g</sup> Величины ΔE<sub>3</sub>(Lu5p<sub>3/2</sub> — Lu4d<sub>5/2</sub>).

ное значение для кислородсодержащих соединений лантана |Δ<sub>1</sub>| достигает 1.3 эВ (см. табл. 5). Эти результаты подтверждают образование ВВМО в указанных соединениях. Кроме того, из них следует, что верхняя ВВМО в данном случае имеет связывающий характер.

К такому же выводу можно прийти, если рассматривать разности энергий ΔE<sub>b</sub>(Ln5p<sub>3/2</sub> — Ln4d<sub>5/2</sub>) для соединений лантанидов. Их значения для LaF<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaL<sub>3</sub><sup>1</sup>, LaL<sub>3</sub><sup>2</sup> · 1.5 H<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LaNbO<sub>4</sub> и металлического лантана равны 85.8, 85.1, 85.4, 86.0, 85.0, 85.7 и 86.1 эВ соответственно. Эти данные еще раз подтверждают, что в спектрах La3d-электронов изученных соединений лантанидов основные линии наблюдаются в области меньших энергий связи.

При переходе от легких лантанидов к тяжелым уровень энергии Ln5p<sub>3/2</sub>-электронов понижается. В случае лютеция он располагается ниже уровня энергии O2s-электронов; следовательно, для рассматриваемых соединений лютеция величина Δ<sub>1</sub> (см. рис. 8) должна менять знак. Другими словами, разность ΔE<sub>3</sub> (см. табл. 5) для кислородсодержащих соединений лютеция по абсолютной величине должна стать меньше, чем для металлического Lu. Действительно, из данных табл. 5 следует, что для индивидуального лютеция в отдельных случаях значение ΔE<sub>3</sub>(Ln5p<sub>3/2</sub> — Ln4d<sub>5/2</sub>) больше соответствующих величин для Lu в соединениях на 1.1 эВ (Δ<sub>1</sub> = –1.1 эВ).

В работе<sup>184</sup> отмечается, что в эмиссионных спектрах<sup>185</sup> Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других полупрозрачных оксидов лантанидов наблюдаются максимумы, связанные с гибридными Ln5p- и O2s-орбиталями. В рентгеновских SL<sub>II,III</sub>-эмиссионных спектрах некоторых полупрозрачных сульфидов PЗЭ<sup>186</sup> и моносulfидов лантанидов<sup>187</sup> также присутствуют максимумы, связанные с образованием в этих соединениях ВВМО, которые состоят из Ln5s-, Ln5p- и S3s-АО.

### 3. Мультиплетное расщепление

Наиболее четко мультиплетное расщепление проявляется в случае Ln4s-, Ln4d-, Ln5s-электронов соединений лантанидов. В спектрах PЭС Ln4s-, Ln5s-электронов оно приводит к возникновению двух компонент, расстояние между которыми по энергетической шкале коррелирует с числом n<sub>df</sub> неспаренных Ln4f-электронов (см. рис. 16, 29). Эти результаты удовлетворительно согласуются с теоретическими данными,<sup>44, 69, 93</sup> а величина мультиплетного расщепления может быть использована как параметр при определении спинового состояния и степени окисления ионов PЗЭ в соединениях.

Спектры PЭС соединений лантанидов, содержащих неспаренные Ln4f-электроны, в области энергий связи Ln4d-электронов обусловлены мультиплетным расщеплением и имеют сложную структуру (см. рис. 17, 30). Вместо ожидаемых дублетов с энергией спин-орбитального расщепления, не превосходящей 10 эВ даже для тяжелых лантанидов, в спектре этих электронов наблюдается тонкая структура в диапазоне энергии до ~40 эВ. Результаты теоретических расчетов,<sup>45, 66</sup> выполненных в ионном приближении, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Тонкая структура спектров PЭС Ln4d-электронов характерна для различных PЗЭ в соединениях и может быть использована при их идентификации и определении степени окисления иона лантанида в них. Так, например, на основании такой структуры можно сделать заключение, что степень окисления церия во всех изученных соединениях, кроме оксида, близка к Ce<sup>3+</sup>. Церий в оксиде, видимо, образует специфические кластеры, фотоэмиссия из которых его внутреннего электрона ведет к возникновению трех конечных состояний, включающих необычное двухдырочное состояние Ce3d<sup>9</sup>5p<sup>5</sup>(np) (см. рис. 33, 34). Наличие одного неспаренного Ce4f-электрона в

$\text{Ce}^{3+}$  приводит к сильному нарушению структуры спин-дублета, возникающего в спектрах  $\text{Ce}4d$ -электронов в ионе  $\text{Ce}^{4+}$ , в котором такой  $\text{Ce}4f$ -электрон отсутствует. На основании структуры спектров  $\text{Yb}4d$ -электронов можно сделать вывод, что во всех изученных соединениях иттербий проявляет степень окисления  $\text{Yb}^{3+}$ . Ион  $\text{Yb}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^{13}$ , что приводит к значительному усложнению ожидаемой структуры спектра. В спектре  $\text{Yb}4d$ -электронов иона  $\text{Yb}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $4f^{14}$  (в интерметаллиде  $\text{YbCu}_2\text{Ge}_2$  (см.<sup>156</sup>) и металлическом иттербии<sup>71, 96, 188</sup>) наблюдается дублет, связанный со спин-орбитальным расщеплением.

#### 4. Расщепление, обусловленное индуцированным зарядом

Впервые индуцирование заряда на ранее считавшиеся диамагнитными центры ( $\text{Ti}^{4+}$ ) в двойных оксидах типа  $\text{FeTiO}_3$  наблюдали методом эмиссионной спектроскопии в работе<sup>189</sup>. Избыточная электронная плотность на ионе титана в сложных оксидах типа  $\text{MTiO}_3$  возникает при наличии во второй координационной сфере парамагнитных ионов металла (М). На основании анализа рентгеновских эмиссионных спектров показано,<sup>189–191</sup> что, например, при переходе от  $\text{TiO}_2$  к  $\text{FeTiO}_3$  и, возможно, к  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (см.<sup>128, 192, 193</sup>) ионы титана, которые, как предполагалось ранее, должны быть диамагнитными, в действительности становятся парамагнитными. Это приводит к расщеплению эмиссионных линий ионов титана. Аналогичная картина наблюдается и для соединений ниобия. Такое расщепление линий представляет собой частный случай мультиплетного расщепления, которое косвенно обусловлено наличием парамагнитных ионов, связанных с рассматриваемым ионом металла через кислородный мостик.

С использованием методики получения спектров РЭС высокого разрешения для диэлектрических материалов авторам работ<sup>133–136, 194, 195</sup> удалось измерить относительную ширину линии спектров и энергии связи электронов с точностью, большей чем  $\sim 0.1$  эВ. Это позволило впервые методом РЭС зарегистрировать небольшие изменения плотности ( $\Delta\rho$ ) неспаренных электронов на ионе металла в диэлектриках с относительно высокой точностью и провести полуколичественную оценку величины  $\Delta\rho$ . Так, известно,<sup>44, 93, 94, 196</sup> что увеличение числа неспаренных электронов на ионе  $3d$ -металла или лантанида в соединении на один электрон ( $\Delta\rho = 1e^-$ ) приводит к возрастанию расщепления  $M3s$ - или  $\text{Ln}4s$ -линии примерно на 1 эВ (см., например, рис. 29). Поскольку энергия связи внутренних электронов и ширина их линий могут быть измерены с точностью, большей чем  $\pm 0.1$  эВ, изменение величины  $\Delta\rho$  на  $0.1e^-$  можно зафиксировать методом РЭС. С использованием результатов, полученных в работе<sup>194</sup>, найдено, что для  $\text{Ti}$  в  $\text{FeTiO}_3$  значение  $\Delta\rho$  составляет  $\sim 0.5e^-$ , а для  $\text{Nb}$  в  $\text{SmNbO}_4$  оно превышает  $1e^-$ .

Более детально это явление было изучено методом РЭС в работах<sup>133, 134, 136</sup> на примере ортониобатов лантанидов (кроме  $\text{Pm}$  и  $\text{Tm}$ ). При переходе от оксида ниобия ( $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) к ортониобатам ( $\text{LnNbO}_4$ ), содержащим парамагнитные ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , характеристики спектров РЭС электронов внутренних оболочек ниобия изменяются. Так, ширина линий в спектрах  $\text{Nb}3p_{3/2}$ -,  $\text{Nb}4s$ -,  $\text{Nb}4p$ -электронов  $\text{LnNbO}_4$  для лантанидов середины ряда заметно больше соответствующих величин для оксида  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . При этом уширение линий  $\text{Nb}4s$ -электронов становится настолько значительным, что четко проявляются по крайней мере две компоненты сложной структуры. Предполагается, что наблюдаемое уширение линий в основном происходит за счет индуцирования заряда ( $\Delta\rho$ ) на ион  $\text{Nb}^{5+}$  и при переходе от  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  к  $\text{LnNbO}_4$  ( $\text{Ln}$  — лантаниды середины ряда) электронная конфигурация иона

$\text{Nb}^{5+}$  существенно изменяется от  $\{4d\}$  до  $\{4d^{\Delta\rho}\}$ . Отмечалось,<sup>44, 93, 94, 196</sup> что мультиплетное расщепление возникает с наибольшей вероятностью в спектрах внутренних электронов, которые имеют такое же главное квантовое число, как и неспаренные валентные электроны. В данном случае следует ожидать, что наиболее заметным мультиплетное расщепление будет в спектрах  $\text{Nb}4s$ -электронов. Это и наблюдалось экспериментально. Однако авторы работы<sup>136</sup> не исключают, что в спектрах этих электронов может проявляться и динамический эффект, но в меньшей степени, чем мультиплетное расщепление.

Для оценки избыточной плотности неспаренных электронов ( $\Delta\rho$ ) в работах<sup>133, 134, 136</sup> использовались данные по мультиплетному расщеплению линий  $\text{Ln}4s$ -электронов оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,<sup>80</sup> из которых следует, что присутствие одного неспаренного  $4f$ -электрона в ионе лантанида приводит к расщеплению линии  $\text{Ln}4s$ -электронов на величину  $\Delta E_{\text{ms}}(\text{Ln}4s) \approx 1.1$  эВ. В этом случае для  $\text{GdNbO}_4$  было найдено, что  $\Delta\rho_1 > 1e^-$ . Возникновение дополнительной электронной плотности  $\Delta\rho$  на ионе ниобия при переходе от  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$   $\{4d^0\}$  к  $\text{GdNbO}_4$   $\{4d^{\Delta\rho}\}$  приводит к сдвигу линий внутренних электронов в область слабых энергий связи, например, для  $\text{Nb}3p_{3/2}$ -электронов — на величину  $\Delta E_b(\text{Nb}3p_{3/2}) = 0.8$  эВ. Поскольку известно, что при изменении формальной степени окисления металла в соединениях на единицу химический сдвиг его внутренних уровней также меняется приблизительно на один электрон-вольт (см., например, работу<sup>33</sup>), избыточная электронная плотность ( $\Delta\rho_2$ ), определенная по значению химического сдвига уровня  $\text{Nb}3p_{3/2}$ -электронов, меньше значения  $\Delta\rho_1$ , найденного из расщепления  $\text{Nb}4s$ -линий, и составляет  $\sim 0.8e^-$ . Такое различие рассматриваемых величин может объясняться, в частности, тем, что  $\Delta\rho_1$  равна сумме двух вкладов ( $\Delta\rho_1 = \Delta\rho_2 + \Delta\rho_3$ ), один из которых ( $\Delta\rho_2$ ) обусловлен избыточным зарядом непосредственно на ионе  $\text{Nb}^{4\rho_2}$ , а другой ( $\Delta\rho_3$ ) связан с поляризацией (например, с поляризацией электронов валентной оболочки).

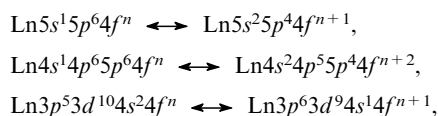
Полученные результаты — это один из первых шагов в изучении возникновения избыточной плотности неспаренных электронов на ионных центрах рассматриваемых веществ, которые ранее считались диамагнитными. Поскольку двойные оксиды обладают сегнетоэлектрическими ( $\text{LnNbO}_4$ ), антиферромагнитными ( $\text{FeTiO}_3$ ) и другими важными физическими свойствами, дальнейшее изучение механизма индуцирования заряда может пролить свет на природу таких явлений и способствовать разработке методов получения веществ с заранее заданными полезными свойствами. Использование характеристик тонкой структуры спектров позволяет эффективно применять метод РЭС при изучении индуцирования заряда, связанного с косвенным обменным взаимодействием между ионами металлов в сложных важных веществах.

#### 5. Динамический эффект

Экспериментальные данные показывают, что тонкая структура, связанная с динамическим эффектом, наиболее четко проявляется в спектрах электронов тех атомных уровней, энергии которых имеют значения, кратные энергиям верхних близлежащих уровней (см. выше). В виде индивидуальной структуры она наблюдается в спектрах  $\text{Ln}4p$ -электронов всех изученных соединений лантанидов, для которых наиболее удовлетворительно выполняется приближительное равенство  $E_b(\text{Ln}4p) \approx 2 E_b(\text{Ln}4d)$  (см. рис. 19, 31, 34). Общим в спектрах этих электронов для различных соединений лантанидов является то, что у компонентов  $\text{Ln}4p_{3/2}$ -электронов наблюдается тонкая структура, а интенсивность  $\text{Ln}4p_{1/2}$ -компоненты в большинстве случаев сильно подавлена.

Гораздо менее сложной является структура спектров Ln4*p*-электронов изученных соединений лантанида. Это позволило предположить,<sup>5,20</sup> что одна из возможных конечных конфигураций ионов лантанидов при фотоэмиссии Ln4*p*-электрона возникает в результате перехода электрона с Ln4*d*- на Ln4*f*-уровень:  $4p^5 4d^{10} 4f^n \leftrightarrow 4p^6 4d^8 4f^{n+1}$ . Полученные данные противостоят сделанному в работе<sup>80</sup> предположению, что структура спектров Ln4*p*-электронов обусловлена мультиплетным расщеплением, но согласуются с результатами расчета, выполненного при рассмотрении рентгеновских LnL $\gamma_{II,III}$ -эмиссионных спектров<sup>197</sup> и других рентгеновских спектров лантанидов.<sup>198,199</sup>

Структура, связанная с динамическим эффектом, в результате которого возникают конечные состояния типа



может существенно усложнить спектр Ln5*s*-, Ln4*s*-, Ln3*p*-электронов лантанидов в соединениях.<sup>5,200</sup>

Изучение природы возникновения структуры спектра РЭС, связанной с динамическим эффектом, позволяет понять роль вторичных электронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов из отдельных оболочек. В частности, анализ спектров РЭС стимулирует теоретическое изучение этих процессов,<sup>168,200</sup> а критерием правильности выбранных расчетных моделей могут служить рентгено-электронные спектры.

## 6. Многоэлектронное возбуждение

Многоэлектронное возбуждение в тех случаях, когда оно проявляется в заметной степени, приводит к возникновению спутников в спектрах электронов различных оболочек. Наиболее интенсивные из таких спутников, как показано для соединений 3*d*-переходных металлов<sup>23,122</sup> и лантанидов,<sup>44,48,135</sup> должны наблюдаться в спектрах электронов глуболежащих оболочек, поскольку эти электроны при фотоэмиссии имеют относительно небольшую кинетическую энергию. Для соединений легких лантанидов вопрос о выяснении механизма возникновения спутников встал особенно остро по нескольким причинам.

Как отмечалось во Введении, в диапазоне энергий связи, обычно используемом при исследованиях, практически все спектры РЭС электронов различных оболочек в соединениях лантанидов имеют сложную структуру. Возникновение такой структуры в спектрах внутренних электронов затрудняет измерение их энергий связи, величины которых традиционно используются для определения относительной степени окисления лантанидов в соединениях. Считается, что в случае легких лантанидов для этих целей может быть использована одна из компонент спин-дублета Ln3*d*<sub>5/2, 3/2</sub>-электронов. Однако спектр как Ln3*d*<sub>5/2</sub>-, так и Ln3*d*<sub>3/2</sub>-электронов в соединениях лантанидов может содержать по крайней мере две интенсивные линии. Изучению причин возникновения сложной структуры в спектрах Ln3*d*-электронов редкоземельных металлов<sup>201</sup> и соединений легких лантанидов<sup>177</sup> уделяется большое внимание.

Один из важных вопросов, возникающих при анализе структуры спектров Ln3*d*-электронов в соединениях лантанидов, — какая из двух линий отражает основное конечное состояние с «дыркой» на Ln3*d*-уровне, образующееся при фотоэмиссии электрона. С одной стороны, выяснение этого вопроса необходимо для измерения относительной энергии связи указанных электронов, а с другой — это дает возможность использовать метод разностей энергий связи электро-

нов внутренних и валентных МО при рассмотрении характера отдельных МО.

В ряде работ<sup>45,50,105,178</sup> предполагалось, что структура спектров Ln3*d*-электронов в соединениях лантанидов обусловлена многоэлектронным возбуждением с возникновением «shake up»-спутников, интенсивность которых может превосходить интенсивность основных линий. Из результатов, полученных для индивидуальных легких лантанидов,<sup>108,109,155,201</sup> следует, что спектры Ln3*d*-электронов не содержат высокоинтенсивных спутников, наблюдаемых авторами работы<sup>126</sup>. Дополнительные линии небольшой интенсивности ( $\sim 10^{-2}\%$ ) в спектрах Ln3*d*-электронов металлических лантанидов в области меньших энергий связи относительно основных линий возникают, по-видимому, из-за «shake down»-процесса.<sup>201</sup> По аналогии с этим авторы работ<sup>75,108,109</sup> предположили, что и в спектрах Ln3*d*-электронов гидридов, оксидов и гидроксидов легких лантанидов дополнительные интенсивные линии обусловлены многоэлектронным возбуждением и появлением интенсивных «shake down»-спутников. Другими словами, те линии в спектрах Ln3*d*-электронов, которые ранее<sup>45,50,178</sup> считали спутниками, предлагается<sup>75,108,109</sup> рассматривать в качестве основных линий. По сравнению с спутниками эти линии должны проявляться при более высоких энергиях связи (см. рис. 21, 33).

В качестве аргумента в пользу возникновения «shake down»-спутников в спектрах Ln3*d*-электронов наиболее легких РЗЭ приводится тот факт,<sup>108,109</sup> что энергия связи электронов, соответствующих высокоэнергетической компоненте, в соединениях лантанидов увеличивается по сравнению с энергией Ln3*d*-электронов в индивидуальных металлах (см. табл. 5). Однако если энергию связи Ln3*d*-электронов в соединениях лантанидов измерять более строго, то необходимо учитывать всю структуру спектра рассматриваемых электронов.<sup>202</sup> В этом случае энергия связи Ln3*d*-электронов может быть найдена на основании средневзвешенного значения, полученного из сложного спектра. Более того, если дополнительная структура в спектрах этих электронов обусловлена «shake down»-спутниками, то соответствующие спутники (но менее интенсивные) должны наблюдаться и в спектрах электронов, имеющих меньшую энергию связи, чем Ln3*d*-электроны. К сожалению, ни в одной из работ,<sup>75,108,109</sup> в которых для объяснения структуры спектров Ln3*d*-электронов предлагается «shake down»-процесс, такой анализ не проводился.

При выяснении механизма возникновения высокоинтенсивных спутников в спектрах Ln3*d*-электронов легких лантанидов<sup>51,64,135</sup> использовались три спектральные характеристики: 1) химический сдвиг уровня энергии электронов рассматриваемой компоненты относительно уровня энергии Ln3*d*-электронов металла; 2) наличие спутников в спектрах электронов других уровней энергии; 3) разности энергий связи различных электронов в соединениях лантанидов и в металлических Ln, в спектрах которых такие интенсивные спутники отсутствуют.

Рассматривая структуру спектров La3*d*-электронов соединений лантана с этих позиций, можно установить, что она содержит «shake up»-спутники. Действительно, средневзвешенные значения энергий связи La3*d*-электронов соединений лантана примерно на 0.3 эВ больше соответствующей величины  $E_b(\text{La}3d_{5/2}) = 836.6$  эВ для металлического La (см. табл. 5). В спектрах других электронов соединений лантана также наблюдаются спутники в области больших энергий связи относительно основных линий, интенсивность которых падает с уменьшением энергии связи этих электронов (табл. 6). Такое утверждение согласуется и с соотношением между величинами разностей энергий связи  $\Delta E_3(5p_{3/2} - 3d_{5/2})$  для изученных соединений лантана и метал-

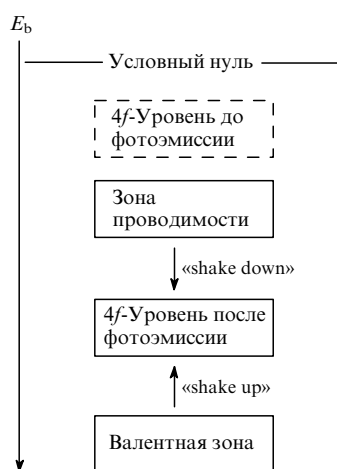
**Таблица 6.** Интенсивности «shake up»-спутников  $I = I_{\text{sat}}/I_0$  (%) и их энергии ( $\Delta E_{\text{sat}}$ , эВ) относительно основных линий в спектрах РЭС электронов различных оболочек лантана в соединениях.<sup>20, 79, 84, 135</sup>

| Соединение <sup>a</sup>                             | $I(3d_{5/2})$ | $\Delta E_{\text{sat}}(3d_{5/2})$ | $I(4p_{3/2})$ | $I(4d_{5/2})$ |
|-----------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|---------------|
| LaF <sub>3</sub>                                    | 30            | 4.3                               | 18            | 13            |
| LaNbO <sub>4</sub>                                  | 72            | 4.2                               | 34            | 27            |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 83            | 3.5                               | 29            | 22            |
| La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>      | 91            | 4.2                               | 27            | —             |
| LaL <sub>3</sub> <sup>2</sup> ·1.5 H <sub>2</sub> O | 100           | 2.8                               | —             | 24            |
| LaL <sub>3</sub> <sup>1</sup>                       | 132           | 3.1                               | —             | 55            |

**Примечание.** Погрешности в определении величин  $I$  составляют  $\pm 10\%$ ,  $\Delta E_{\text{sat}}$  —  $\pm 0.2$ . <sup>a</sup> L<sup>1</sup> — остаток дифенилуксусной кислоты, L<sup>2</sup> — остаток *o*-метоксibenзойной кислоты.

лического La. Например, увеличение  $\Delta E_3$  на 4.4 эВ для высокоэнергетической компоненты спектра при переходе от металлического лантана к его трифториду трудно объяснить в предположении, что основная линия La3*d*-электронов наблюдается в спектре в области больших энергий связи электронов (см. табл. 5). Вместе с тем происходящее при этом возрастание величины  $\Delta E_3$  на 0.1 эВ для низкоэнергетической компоненты легко объяснить тем, что при образовании связи La—F верхняя ВВМО имеет разрыхляющий характер. Небольшое участие La5*p*- и F2*s*-АО в образовании ВВМО в LaF<sub>3</sub> подтверждается и расчетами (см. рис. 12). Однако для более строгой оценки характера ВВМО на основании рассматриваемых разностей энергий необходимо использовать энергии связи La3*d*-электронов, найденные как средневзвешенные значения  $\Delta E_b$  электронов, отражающих всю структуру спектра.

Сделанное предположение хорошо согласуется с результатами работы<sup>140</sup>, в которой иллюстрируется возникновение «shake down»-спутников в спектрах La3*d*-электронов металлического лантана и «shake up»-спутников в спектрах этих электронов диэлектрика La(OH)<sub>3</sub> (рис. 40). При образовании «дырки» на внутреннем уровне лантана энергия пустых уровней La4*f*-АО понижается. В металле эти уровни могут заполняться за счет перехода электрона из зоны проводимости, что характеризует «shake down»-процесс. В диэлектрике, в котором вместо зоны проводимости при более высокой энергии



**Рис. 40.** Схема, иллюстрирующая положение энергетического 4*f*-уровня в соединениях легких лантанидов до фотоэмиссии внутреннего электрона и после нее.<sup>140</sup>

Зона проводимости в диэлектрике, например в La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пустая.

связи имеется валентная зона, заполнение таких 4*f*-уровней может происходить за счет перехода электрона из этой зоны, что характеризует «shake up»-процесс.

В действительности процесс возникновения спутников более сложный.<sup>41, 203, 204</sup> Структура и интенсивность таких спутников очень чувствительны к изменению стехиометрического состава вещества и природы окружающих лантанид лигандов. Так, было замечено,<sup>45, 46</sup> что при возрастании ковалентного характера связи, например в ряду галогенидов лантана LaF<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub>, наблюдается уменьшение энергий связи «shake up»-спутников относительно основных линий La3*d*-электронов и значительное увеличение их интенсивности. Следовательно, спектральные характеристики спутников позволяют сделать заключение о степени ионности (ковалентности) химической связи La—L в соединениях лантана. Так, например, из спектров РЭС следует, что ионный характер связи La—O в ряду LaL<sub>3</sub><sup>1</sup>, LaL<sub>3</sub><sup>2</sup>·1.5 H<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно возрастает (см. табл. 6). Аналогичные рассуждения относительно природы спутников можно провести и для соединений церия.<sup>137, 138, 205</sup> Однако, как следует из спектров низкоэнергетических электронов, в которых наблюдается смещение Ln4*f*-состояний относительно энергии ВМО, а также из характера изменения полуширины линии Ln3*d*<sub>5/2</sub>-электронов трифторидов лантанидов с возрастанием атомного номера Ln (см. рис. 23, 22), в спектрах соединений более тяжелых элементов можно ожидать возникновения «shake down»-спутников.<sup>206</sup> Это согласуется и с результатами теоретических расчетов.<sup>47, 114</sup>

Рассмотренные выше данные позволяют также сделать вывод, что при определении степени окисления лантанида на основании характеристик спектра РЭС Ln3*d*-электронов соединений лантанидов необходимо использовать средневзвешенное значение энергии связи, найденное с учетом всей сложной структуры спектра.

## V. Заключение

Из зависимостей энергии связи и относительной интенсивности линий Ln4*f*-электронов от атомного номера лантанида для оксидов лантанидов следует, что по своим спектральным характеристикам Ln4*f*-электроны во многом подобны M*nd*-электронам *nd*-переходных металлов. Эти данные не противоречат результатам теоретических расчетов, свидетельствующим о заметном участии Ln4*f*-АО в образовании МО соединений лантанидов. Во всех изученных соединениях скандия, иттрия и лантанидов эффективно образуются ВВМО с участием заполненных низкоэнергетических Sc3*p*-, Y4*p*-, Ln5*p*- и L2*s*-АО, что также согласуется с результатами теоретических расчетов. Это позволяет экспериментально оценить характер (связывающий или разрыхляющий) некоторых ВВМО.

Установлены зависимости величины мультиплетного расщепления ( $\Delta E_{\text{ms}}$ ) линии Ln4*s*-, Ln5*s*-электронов трифторидов, оксидов и других соединений лантанидов от числа неспаренных Ln4*f*-электронов, которые позволяют определять спиновую заселенность на атоме Ln в соединениях. Показано, что спектр Ln4*d*-электронов изученных соединений лантанидов вследствие мультиплетного расщепления простирается в диапазоне ~40 эВ, что в несколько раз превышает спин-орбитальное расщепление линий таких электронов. Проанализирован механизм возникновения спутников в спектрах Ln3*d*-электронов изученных соединений. Для LnF<sub>3</sub> и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получено экспериментальное подтверждение теоретической концепции об изменении знака разности энергии связи  $\Delta E_{\text{sat}} = |E_{\text{sat}}| - |E_0|$  электронов принадлежащей спутникам и основной линии (от знака «плюс» к знаку «минус») при увеличении атомного номера (*Z*) в ряду лантанидов. Показано, что структура спектра Ln4*p*-, а иногда и

$\text{Ln}3p$ -электронов в большой степени обусловлена динамическим эффектом, приводящим к возникновению конечных состояний типа  $\text{Ln}4p^5 4d^{10} 4f^n \leftrightarrow \text{Ln}4p^6 4d^8 4f^{n+1}$  и  $\text{Ln}3p^5 3d^{10} 4s^2 4f^n \leftrightarrow \text{Ln}3p^6 3d^9 4s^1 4f^{n+1}$  соответственно.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии на примере двойных оксидов титана и ниобия, содержащих лантаниды, изучено индуцирование электронной плотности на ионы, ранее считавшиеся диамагнитными.

Расшифровка механизмов возникновения тонкой структуры спектров РЭС соединений лантанидов и установление связи ее параметров с физико-химическими свойствами этих веществ значительно расширяет область применения метода РЭС при исследовании таких соединений. В этом случае рентгеноэлектронная спектроскопия становится наиболее адекватным методом при определении элементного и ионного состава соединений лантанидов, электронной конфигурации и магнитных характеристик ионов лантанидов, при изучении природы химической связи и вторичных электронных процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов, а также при определении структуры ближайшего окружения ионов металлов.

Это позволяет эффективно использовать дорогостоящее оборудование и синхротронное излучение в самых различных исследованиях соединений лантанидов и других элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант № 1358) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-32138, 00-15-97289).

## Литература

1. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1979
2. Д.Браун. *Галогениды лантаноидов и актиноидов*. Атомиздат, Москва, 1972
3. Г.А.Бандуркин, Б.Ф.Джуринский, И.В.Тананаев. *Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов*. Наука, Москва, 1984
4. В.И.Спицын, Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **53**, 1249 (1984)
5. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений лантаноидов*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1987
6. I.N.Shabanova, A.I.Efimenko, V.A.Trapeznikov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, 197 (1977)
7. J.Mitome, E.Aceves, U.S.Ozkan. *Catal. Today*, **53**, 597 (1999)
8. Z.Zhang, W.Liu, Q.Xue. *Thin Solid Films*, **330**, 120 (1998)
9. Ю.А.Тетерин, Л.Д.Шустов. В кн. *Сверхпроводимость: Физика. Химия. Техника. Т. 4*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1988. С. 12
10. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov, V.I.Ozhogin, T.M.Senchenkova, N.S.Tolmacheva, L.D.Shustov. *Physica C*, **185–189**, 837 (1991)
11. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov, L.D.Shustov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 453 (1994)
12. D.S.-L.Law, M.N.Mikheeva, V.G.Nazin, A.V.Svishchev, M.B.Tsetlin, N.Hayes, S.Downes. *Physica C*, **272**, 233 (1996)
13. S.M.Buturin, V.R.Galakhov, L.D.Finkelstein, E.Z.Kurmaev, Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov, S.M.Cheshnitsky, S.A.Lebedev, A.I.Akimov. *Physica C*, **177**, 8 (1991)
14. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov. *Appl. Supercond.*, **1**, 457 (1993)
15. Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov. *Physica C*, **212**, 306 (1993)
16. L.D.Finkelstein, V.R.Galakhov, V.V.Fedorenko, L.V.Elokhina, A.A.Samokhvalov, E.Z.Kurmaev, S.M.Buturin, J.Nordgren, B.V.Slobodin, Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 431 (1994)
17. L.D.Finkelstein, V.R.Galakhov, V.V.Fedorenko, L.V.Elokhina, A.A.Samokhvalov, E.Z.Kurmaev, S.M.Buturin, J.Nordgren, B.V.Slobodin, Yu.A.Teterin, M.I.Sosulnikov. *Solid State Commun.*, **90**, 769 (1994)
18. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Успехи химии*, **65**, 895 (1996)
19. D.F.Mullica, C.K.C.Lok, H.O.Perkins, G.A.Benesh, V.Young. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **71**, 1 (1995)
20. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, И.О.Уткин, А.С.Никитин. *Журн. структ. химии*, **39**, 1059 (1998)
21. Л.В.Гурвич, Ю.Н.Дмитриев, Л.А.Каледин, А.Н.Кобылянский, А.Н.Куликов, Е.А.Шеняевская. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **48**, 721 (1984)
22. К.Зигбан, К.Нордлинг, А.Фальман, Р.Нордберг, К.Хамрин, Я.Хедман, Г.Йоханссон, Т.Бергмарк, С.Карлссон, И.Линдгрэн, Б.Линдберг. *Электронная спектроскопия*. Мир, Москва, 1971
23. В.М.Кулаков, Ю.А.Тетерин. *Природа*, (2), 78 (1977)
24. Ю.А.Тетерин, А.Н.Баранов, В.М.Кулаков, Л.Н.Николенко, Н.С.Толмачева. *Координац. химия*, **4**, 1860 (1978)
25. S.Suga, A.Sekiyama. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**, 659 (2001)
26. B.W.Veal, A.P.Paulikas. *Phys. Rev. B*, **31**, 5399 (1985)
27. M.J.Capitán, M.A.Centeno, P.Malet, I.Carrizosa, J.A.Odriozola, A.Márquez, J.F.Sanz. *J. Phys. Chem. B*, **99**, 4655 (1995)
28. D.A.Pawlak, K.Wozniak, Z.Frukacz, T.L.Barr, D.Fiorentino, S.Hardcastle. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3332 (1999)
29. D.A.Pawlak, K.Wozniak, Z.Frukacz, T.L.Barr, D.Fiorentino, S.Seal. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1454 (1999)
30. K.Yoshida, H.Sasakura, S.Tsukui, R.Oshima, Y.Mizokawa. *Physica C*, **329**, 292 (2000)
31. J.-S.Kang, Y.Onuki, C.G.Olson, B.I.Min. *Physica B*, **281–282**, 731 (2000)
32. J.-S.Kang, C.G.Olson, M.Hedo, Y.Inada, E.Yamamoto, Y.Haga, Y.Onuki, S.K.Kwon, B.I.Min. *Phys. Rev. B*, **60**, 5348 (1999)
33. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984
34. J.J.Joyce, A.J.Arko, J.Lawrence, P.C.Canfield, Z.Fisk, R.J.Bartlett, J.D.Thompson, J.L.Smith. *J. Alloys Compd.*, **181**, 161 (1992)
35. O.Eriksson, M.S.S.Brooks, B.Johansson. *Phys. Rev. B*, **41**, 7311 (1990)
36. E.Z.Kurmaev, M.A.Korotin, V.R.Galakhov, L.D.Finkelstein, E.I.Zabolotzky, N.N.Efremova, S.Stadler, D.L.Ederer, A.Moewes, S.Bartkowski, M.Neumann, J.Matsuno, T.Mizokawa, A.Fujimori, J.Mitchell. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**, 793 (1999)
37. Yu.A.Teterin, A.S.Baev, A.Yu.Teterin, L.Vukchevich. In *Proceedings of Yugoslav Nuclear Society Conference (YUNSC'96)*. (Ed. D.P.Antic). VINCA Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, 1997. P. 457
38. A.Kotani. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **100**, 75 (1999)
39. A.Kotani, H.Ogasawara. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **86**, 65 (1997)
40. J.D.Lee, O.Gunnarsson, L.Hedin. *Phys. Rev. B*, **60**, 8034 (1999)
41. M.Takahashi, C.Suzuki, H.Adachi, J.Kawai, T.Mukoyama, A.M.Vlaicu. *Chem. Phys.*, **253**, 27 (2000)
42. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин. *Радиохимия*, **28**, 318 (1986)
43. G.K.Wertheim, A.Rosencwaig, R.L.Cohen, H.J.Guggenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 505 (1971)
44. R.L.Cohen, G.K.Wertheim, A.Rosencwaig, H.J.Guggenheim. *Phys. Rev. B*, **5**, 1037 (1972)
45. A.J.Signorelli, R.G.Hayes. *Phys. Rev. B*, **8**, 81 (1973)
46. S.Suzuki, T.Ishii, T.Sagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37**, 1334 (1974)
47. J.Weber, H.Berthou, C.K.Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 1 (1977)
48. J.Weber, H.Berthou, C.K.Jørgensen. *Chem. Phys.*, **26**, 69 (1977)
49. G.K.Wertheim, M.Campagna. *Solid State Commun.*, **26**, 553 (1978)
50. W.-Y.Howng, R.J.Thorn. *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 463 (1978)
51. R.J.Thorn. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 393 (1982)
52. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин. В кн. *Тезисы докладов XIV Всесоюз. совещ. по рентгеновской и электронной спектроскопии*. Иркутск, 1984. С. 77
53. Z.Hu, G.Kaindl, H.Ogasawara, A.Kotani, I.Felner. *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 241 (2000)
54. В.А.Губанов, М.В.Рыжков. *Журн. структ. химии*, **27**, 123 (1986)
55. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Внутренние валентные молекулярные орбитали и влияние их электронов на характер химической связи соединений*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1985

56. В.А.Губанов, Э.З.Курмаев, А.Л.Ивановский. *Квантовая химия твердого тела*. Наука, Москва, 1984
57. M.V.Ryzhkov, V.A.Gubanov, Yu.A.Teterin, A.S.Baev. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **59**, 1 (1985)
58. M.V.Ryzhkov, V.A.Gubanov, Yu.A.Teterin, A.S.Baev. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **59**, 7 (1985)
59. М.В.Рыжков, В.А.Губанов, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Журн. неорг. химии*, **30**, 2475 (1985)
60. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, Ю.П.Диков, Г.Л.Гуцев, В.В.Немошкаленко. *Теорет. эксперим. химия*, **19**, 259 (1983)
61. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, А.Г.Зеленков. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 2 (20). (Сер. Общая и ядерная физика)*. Харьковский физико-технический институт, Харьков, 1982. С. 68
62. Yu.A.Teterin. In *Proceedings of the 5th Seminar on Electron Spectroscopy of Socialist Countries*. Technische Universitat, Dresden, 1984. P. 145
63. М.В.Рыжков, Н.И.Медведева, А.Ф.Голота, М.Я.Ходос, В.А.Губанов. *Журн. структ. химии*, **26** (6), 76 (1985)
64. F.R.McFeely, S.P.Kowalczyk, L.Ley, D.A.Shirley. *Phys. Lett. A*, **45**, 227 (1973)
65. P.O.Hedén, H.Löfgren, S.B.M.Hagström. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 432 (1971)
66. В.Ф.Демехин, С.А.Явна, Ю.И.Байрачный, В.Л.Сухоруков. *Журн. структ. химии*, **18**, 644 (1977)
67. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Ю.Тетерин. *Радиохимия*, **38**, 403 (1996)
68. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, Л.Вукчевич. *Поверхность*, **8**, 40 (1997)
69. F.W.Kutzier, D.E.Ellis, D.J.Lam, B.W.Veal, A.P.Paulikas, A.T.Aldred, V.A.Gubanov. *Phys. Rev. B*, **29**, 1008 (1984)
70. J.K.Lang, Y.Baer, P.A.Cox. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **11**, 121 (1981)
71. W.A.Svensson, M.O.Krause, T.A.Carlson, V.Radojevic, W.R.Johnson. *Phys. Rev. A*, **33**, 1024 (1986)
72. Y.Baer, G.Busch. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **5**, 611 (1974)
73. W.C.Lang, B.D.Padalia, D.J.Fabian, L.M.Watson. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **5**, 207 (1974)
74. A.Platau, A.Callenas, S.E.Karlsson. *Solid State Commun.*, **37**, 829 (1981)
75. A.Fujimori, N.Tsuda. *Phys. Status Solidi B*, **114**, K139 (1982)
76. J.H.Scofield. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976)
77. I.M.Band, Yu.I.Kharitonov, M.B.Trzhaskovskaya. *At. Data Nucl. Data Tables*, **23**, 443 (1979)
78. А.С.Баев, Ю.А.Тетерин, 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
79. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, А.Л.Губский, А.П.Ковтун, С.Б.Пиркес, Г.Н.Макушова, Т.А.Красовская. *Докл. АН СССР*, **259**, 416 (1981)
80. B.D.Padalia, W.C.Lang, P.R.Norris, L.M.Watson, D.J.Fabian. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **354**, 269 (1977)
81. В.Л.Сухоруков, С.А.Явна, В.Ф.Демехин. *Физика тв. тела*, **26**, 2172 (1984)
82. J.F.Herbst. *Phys. Rev. B*, **30**, 3020 (1984)
83. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, И.О.Уткин. В кн. *Сборник докладов Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ'97). Т. 2*. ОИЯИ, Дубна, 1997. С. 442
84. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, В.М.Кулаков, А.Л.Губский, А.П.Ковтун, С.Б.Пиркес, Г.Н.Макушова. В кн. *Физические и математические методы в координационной химии*. Штиинца, Кишинев, 1980. С. 75
85. Б.Ф.Ормонт. *Структура неорганических веществ*. Гостехтеориздат, Москва; Ленинград, 1950
86. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин, Ю.П.Диков, Г.Л.Гуцев. *Докл. АН СССР*, **268**, 921 (1983)
87. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин, А.П.Ковтун. *Докл. АН СССР*, **273**, 156 (1983)
88. J.C.Slater, K.H.Johnson. *Phys. Rev. B*, **5**, 844 (1972)
89. T.Mukoyama, H.Nakamatsu, H.Adachi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **63**, 409 (1993)
90. M.Piotrowski, H.Ptasiewicz-Bak, A.Mukrasik. *Phys. Status Solidi A*, **55**, K163 (1979)
91. L.Schlapbach, H.R.Scherrer. *Solid State Commun.*, **41**, 893 (1982)
92. F.P.Larkins. *At. Data Nucl. Data Tables*, **20**, 311 (1977)
93. F.R.McFeely, S.P.Kowalczyk, L.Ley, D.A.Shirley. *Phys. Lett. A*, **49**, 301 (1974)
94. V.Prabhawalkar, B.D.Padalia. *Solid State Commun.*, **49**, 805 (1984)
95. В.Ф.Демехин, В.Л.Сухоруков, Т.В.Шелкович, С.А.Явна, В.А.Явна, Ю.И.Байрачный. *Журн. структ. химии*, **20**, 38 (1979)
96. S.P.Kowalczyk, N.Edelstein, F.R.McFeely, L.Ley, D.A.Shirley. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 491 (1974)
97. C.S.Fadley, D.A.Shirley, A.J.Freeman, P.S.Bagua, J.V.Mallow. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 1397 (1969)
98. C.S.Fadley, D.A.Shirley. *Phys. Rev. A*, **2**, 1109 (1970)
99. K.Wandelt, C.R.Brundle. *Surf. Sci.*, **157**, 162 (1985)
100. J.F.Herbst, J.W.Wilkins. *Phys. Rev. B*, **20**, 2999 (1979)
101. G.K.Wertheim, G.Crecelius. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 813 (1978)
102. N.Spector, C.Bonnelle, G.Dufour, C.K.Jørgensen, H.Berthou. *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 199 (1976)
103. С.А.Явна, В.Л.Сухоруков, В.Ф.Демехин. *Физика тв. тела*, **26**, 2300 (1984)
104. C.K.Jørgensen. *Struct. Bonding (Berlin)*, **24**, 1 (1975)
105. D.J.Lam, B.W.Veal, D.E.Ellis. *Phys. Rev. B*, **22**, 5730 (1980)
106. C.K.Jørgensen, H.Berthou. *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 186 (1972)
107. H.Berthou, C.K.Jørgensen, C.Bonnelle. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 199 (1976)
108. В.Е.Коел, G.Praline, H.I.Lee, J.M.White. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **21**, 31 (1980)
109. A.Fujimori, J.Osterwalder. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **17**, 2869 (1984)
110. С.А.Просандеев, Ю.А.Тетерин, Р.В.Ведринский, В.М.Кулаков. *Препринт ИАЭ-3206*. Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, Москва, 1979
111. В.П.Саченко, В.Ф.Демехин. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **49** [3(9)], 765 (1965)
112. T.Ålberg. *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **308**, 1 (1969)
113. L.Schlapbach, J.Osterwalder. *Solid State Commun.*, **42**, 271 (1982)
114. A.Fujimori. *Phys. Rev. B*, **27**, 3992 (1983)
115. G.Praline, В.Е.Коел, R.L.Hange, H.I.Lee, J.M.White. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **21**, 17 (1980)
116. A.Fujimori. *Phys. Rev. B*, **28**, 4489 (1983)
117. C.S.Fadley, S.B.M.Hagström, M.P.Klein, D.A.Shirley. *J. Chem. Phys.*, **48**, 3779 (1968)
118. W.C.Lang, B.D.Padalia, L.M.Watson, D.J.Fabian. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **7**, 357 (1975)
119. P.Burroughs, A.Hamnett, A.F.Orchard, G.Thornton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1686 (1976)
120. Л.П.Казанский, А.С.Сапрыкин, А.М.Голубев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **233**, 405 (1977)
121. A.F.Orchard, G.Thornton. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, 1 (1977)
122. B.D.Padalia, W.C.Lang. *Indian J. Phys. A*, **52**, 463 (1978)
123. A.F.Orchard, G.Thornton. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **13**, 27 (1978)
124. И.Н.Шабанова, Е.И.Заболоцкий. *Физика тв. тела*, **21**, 2147 (1979)
125. J.C.Fuggle, M.Campagna, Z.Zolnieriek, R.Lässer, A.Platau. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1597 (1980)
126. И.Н.Шабанова, А.А.Самохвалов, Б.А.Гижевский. *Физика тв. тела*, **22**, 246 (1980)
127. W.-D.Schneider, C.Laubschat, I.Nowik, G.Kaindl. *Phys. Rev. B*, **24**, 5422 (1981)
128. T.N.Bondarenko, V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, S.V.Borisenko, A.I.Senkevich. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88–91**, 385 (1998)
129. Т.М.Зимкина, А.С.Шулаков, А.П.Брайко. *Физика тв. тела*, **23**, 2006 (1981)

130. А.С.Шулаков, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 1495 (1985)
131. D.F.Mullica, C.K.C.Lok, H.O.Perkins, V.Young. *Solid State Commun.*, **52**, 775 (1984)
132. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, А.Ю.Тетерин, В.М.Кулаков. *Докл. АН*, **347**, 359 (1996)
133. Ю.А.Тетерин, Т.Н.Бондаренко, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, И.О.Уткин. *Радиохимия*, **40**, 103 (1998)
134. Yu.A.Teterin, T.N.Bondarenko, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, I.O.Utkin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88–91**, 267 (1998)
135. Yu.A.Teterin, T.N.Bondarenko, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, I.O.Utkin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **96**, 221 (1998)
136. А.М.Лебедев, Ю.А.Тетерин, Т.Н.Бондаренко, А.С.Никитин, А.Ю.Тетерин, К.Е.Иванов, И.О.Уткин. *Конденс. среды межфаз. границы*, **2**, 324 (2000)
137. Ю.А.Тетерин, А.Ю.Тетерин, А.М.Лебедев, И.О.Уткин. *Радио-химия*, **40**, 97 (1998)
138. Yu.A.Teterin, A.Yu.Teterin, A.M.Lebedev, I.O.Utkin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88–91**, 275 (1998)
139. K.Tatsumi, M.Tsutsui, G.W.Beall, D.F.Mullica, W.O.Milligan. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **16**, 113 (1979)
140. D.F.Mullica, C.K.C.Lok, H.O.Perkins, V.Young. *Phys. Rev. B*, **31**, 4039 (1985)
141. M.S.Ioffe, Yu.G.Borod'ko. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **11**, 235 (1977)
142. G.Creclius, G.K.Wertheim, D.N.E.Buchanan. *Phys. Rev. B*, **18**, 6519 (1978)
143. J.F.Herbst, J.M.Burkstrand, J.W.Wilkins. *Phys. Rev. B*, **22**, 531 (1980)
144. L.Schlapbach. *Solid State Commun.*, **38**, 117 (1981)
145. I.Nagakura, T.Ishii, T.Sagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**, 754 (1972)
146. M.Campagna, G.K.Wertheim, E.Bucher. *Struct. Bonding (Berlin)*, **30**, 99 (1976)
147. Д.И.Хомский. *Успехи физ. наук*, **129**, 443 (1979)
148. А.Н.Кочарян, Д.И.Хомский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **26**, 639 (1981)
149. G.K.Wertheim, M.Campagna. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 182 (1977)
150. Å.Fäldt, H.P.Myers. *Phys. Rev. B*, **33**, 1424 (1986)
151. I.Nowik, M.Campagna, G.K.Wertheim. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 43 (1977)
152. J.C.Fuggle, F.U.Hillebrecht, Z.Zolnicrek, R.Lässer, Ch.Freiburg, O.Gunnarsson, K.Schönhammer. *Phys. Rev. B*, **27**, 7330 (1983)
153. C.Laubach, B.Perscheid, W.-D.Schneider. *Phys. Rev. B*, **28**, 4342 (1983)
154. S.Raen, R.D.Parks. *Phys. Rev. B*, **32**, 4241 (1985)
155. G.Krill, L.Abadli, M.F.Ravet, J.P.Kappler, A.Meyer. *J. Phys. (France)*, **41**, 1121 (1980)
156. C.N.R.Rao, D.D.Sarma, P.R.Sarode, E.V.Sampathkumaran, L.C.Gupta, R.Vijayaraghavan. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 413 (1980)
157. A.Francioli, J.H.Weaver, N.Martensson, M.Croft. *Phys. Rev. B*, **24**, 3651 (1981)
158. J.-N.Chazalviel, M.Campagna, G.K.Wertheim, P.H.Schmidt. *Phys. Rev. B*, **14**, 4586 (1976)
159. J.-N.Chazalviel, M.Campagna, G.K.Wertheim, P.H.Schmidt. *Solid State Commun.*, **19**, 725 (1976)
160. J.-N.Chazalviel, M.Campagna, G.K.Wertheim, P.H.Schmidt, Y.Yafet. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 919 (1979)
161. F.Iga, Y.Takakuwa, T.Takahishi, M.Kasaya, T.Kasuya, T.Sagawa. *Solid State Commun.*, **50**, 903 (1984)
162. G.Krill, J.P.Senateur, A.Amamou. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **10**, 1889 (1980)
163. C.N.R.Rao, D.D.Sarma. *J. Solid State Chem.*, **45**, 14 (1982)
164. A.Fujimori. *Phys. Rev. B*, **28**, 2281 (1983)
165. W.-D.Schneider, B.Delley, E.Wuilloud, J.-M.Imer, Y.Baer. *Phys. Rev. B*, **32**, 6819 (1985)
166. S.H.Liu, K.-M.Ho. *Phys. Rev. B*, **26**, 7052 (1982)
167. A.Fujimori, J.H.Weaver. *Phys. Rev. B*, **32**, 3422 (1985)
168. O.Gunnarsson, K.Schönhammer. *Phys. Rev. B*, **28**, 4315 (1983)
169. Р.В.Ведринский, Э.В.Винников, С.А.Просандеев, М.И.Булеев, А.П.Дементьев, В.И.Запороженко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 1555 (1985)
170. T.Jo, A.Kotani. *J. Magn. Magn. Mater.*, **52**, 396 (1985)
171. P.W.Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961)
172. G.Krill, J.P.Kappler, A.Meyer, L.Abadli, M.F.Ravet. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **11**, 1713 (1981)
173. B.D.Padalia, V.Prabhawalkar, P.D.Prabhawalkar, E.V.Sampathkumaran, L.C.Gupta, R.Vijayaraghavan. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **14**, L93 (1981)
174. L.Schlapbach, S.Hüfner, T.Riesterer. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **19** (4), L63 (1986)
175. A.Fujimori, J.H.Weaver. *Phys. Rev. B*, **31**, 6345 (1985)
176. C.N.R.Rao, D.D.Sarma, P.R.Sarode, R.Vijayaraghavan, S.K.Dhar, S.K.Malik. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **14**, L451 (1981)
177. E.Wuilloud, B.Delley, W.-D.Schneider, Y.Baer. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 202 (1984)
178. G.Thornton, M.J.Dempsey. *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 409 (1981)
179. J.F.Herbst, J.W.Wilkins. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1760 (1979)
180. D.W.Lynch, R.D.Cowan. *Phys. Rev. B*, **36**, 9228 (1987)
181. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. *Квантовая химия твердого тела. (Препринт УНЦ АН СССР). (Под ред. В.А.Губанова). Ин-т химии, Свердловск, 1984*
182. Ю.А.Тетерин, М.В.Рыжков, В.А.Губанов, С.Г.Гагарин. *Докл. АН СССР*, **284**, 915 (1985)
183. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, С.Г.Гагарин, В.Д.Климов. *Радиохимия*, **27**, 3 (1985)
184. В.А.Губанов, Д.Е.Эллис, А.Дж.Фримен. *Физика тв. тела*, **19**, 409 (1977)
185. J.A.Bearden. *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967)
186. А.В.Солдатов, А.Н.Гусатинский, М.Г.Карин, К.К.Сидорин, О.А.Садовская. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **19**, 1052 (1983)
187. А.В.Солдатов, А.Н.Гусатинский, Г.И.Альперович. *Физика тв. тела*, **27**, 3423 (1985)
188. S.B.M.Hagström, P.O.Hedén, H.Löfgren. *Solid State Commun.*, **8**, 1245 (1970)
189. Р.Л.Баринский, И.М.Куликова, Е.П.Шевченко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **46**, 724 (1982)
190. Р.Л.Баринский, Е.П.Шевченко, И.М.Куликова, А.И.Лихтенштейн. *Докл. АН СССР*, **274**, 562 (1984)
191. И.М.Куликова, Р.Л.Баринский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 1476 (1985)
192. Т.Н.Бондаренко, V.N.Uvarov, S.V.Borisenko, Yu.A.Teterin, V.P.Dzeganovski, A.M.Sych, Yu.A.Titov. *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, 65 (1998)
193. Т.Н.Бондаренко, S.V.Borisenko, V.N.Uvarov, Yu.A.Teterin, A.N.Yaresko, V.P.Dzeganovski, A.M.Sych, Yu.A.Titov, A.I.Senkevich. *Ferroelectrics*, **223**, 91 (1999)
194. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Т.Н.Бондаренко. В кн. *Вопросы атомной науки и техники. Т. 4 (40). (Сер. Общая и ядерная физика). ЦНИИатоминформ, Москва, 1987. С. 8*
195. Т.Н.Бондаренко, Ю.А.Тетерин, А.С.Баев. *Докл. АН СССР*, **279**, 109 (1984)
196. Ю.А.Тетерин, А.С.Баев, Ю.П.Диков, А.И.Горшков. *Докл. АН СССР*, **263**, 610 (1982)
197. В.Ф.Демехин, В.Л.Сухоруков, Ю.И.Байрачный. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **9** (4), 68 (1975)
198. C.Bonnelle, G.Giorgi. *Phys. Rev. B*, **50**, 16255 (1994)
199. M.Ohno, R.E.LaVilla. *Phys. Rev. B*, **39**, 8852 (1989)
200. G.Wendin. *Struct. Bonding (Berlin)*, **45**, 1 (1981)
201. J.F.Herbst, D.N.Lowy, R.E.Watson. *Phys. Rev. B*, **6**, 1913 (1972)
202. Р.В.Ведринский, С.А.Просандеев, И.И.Гегузин, Ю.А.Тетерин. *Препринт ИАЭ-3200. Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, Москва, 1979*
203. В.И.Матвеев, Э.С.Парилс. *Успехи физ. наук*, **138**, 573 (1982)
204. E.-J.Cho, S.-J.Oh, S.Suga, T.Suzuki, T.Kasuya. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **77**, 173 (1996)
205. D.R.Mullins. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**, 333 (2001)
206. R.Vercaemst, D.Poelman, L.Fiermans, R.L.van Meirhaeghe, W.H.Lafere, F.Cardon. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **74**, 45 (1995)

## STRUCTURE OF PHOTOELECTRON SPECTRA OF LANTHANIDE COMPOUNDS

**Yu.A.Teterin, A.Yu.Teterin***Institute of General and Nuclear Physics, Russian Research Centre «Kurchatov Institute»**1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)742-5868*

The results of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of the electronic structures of trifluorides, oxides, and other compounds of Sc, Y and lanthanides (Ln) from La to Lu except for Pm in the binding energy range from 0 to 1350 eV are generalised. The established dependences of the Ln4f binding energy and relative intensity on the atomic number  $Z$  do not contradict the theoretical data stating that the Ln4f atomic orbitals (AO) participate noticeably in the formation of molecular orbitals (MO) in the lanthanide compounds studied. It is established that inner valence molecular orbitals (IVMO) with participation of the Sc3p, Y4p, Ln5p and L(O,F)2s AO of the ligands are formed in these systems in addition to the outer valence molecular orbitals (OVMO). It is shown that the fine spectral structure caused by the multiplet splitting, multielectron excitation and dynamic effect is related to the lanthanide oxidation state, the spin state of ions and the mechanisms of the secondary electronic processes that accompany the photoemission of electrons and can serve as a characteristics for identification of lanthanide compounds. Charge induction phenomenon is discussed using titanium and niobium double oxides as examples.

Bibliography — 206 references.

*Received 14th March 2002*