

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ
И ЕГО ФТОРЗАМЕЩЕННОГО АНАЛОГА****Л.Н. Мазалов^{1,3,4}, Г.И. Семушкина^{1,4}, С.А. Лаврухина^{1,4}, Е.В. Коротаев^{1,4}, А.И. Боронин^{2,3},
Р.В. Гуляев², Т.В. Басова¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: spectroscopy@mail.ru²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет⁴Новосибирский государственный технический университет

Статья поступила 31 мая 2012 г.

Проведено комплексное экспериментальное изучение рентгеноэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$, $\text{Cu}(2p_{1/2})$ и рентгеновских эмиссионных $K\alpha_{1,2}$ - и $L\alpha_{1,2}$ -спектров меди во фталоцианине меди CuPcN_{16} и его фторзамещенном аналоге CuPcF_{16} . Для интерпретации спектров использовали модель переноса заряда. Показано, что $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линии спин-дублета меди имеют сложную структуру, обусловленную процессами переноса заряда металл—лиганд. Выявлена роль сателлита в формировании эмиссионных линий.

Ключевые слова: фталоцианины, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, модель переноса заряда.

ВВЕДЕНИЕ

Изучению электронной структуры химических соединений Cu(II) методами рентгеноэлектронной спектроскопии посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [1—3]. Интерес к рентгеноэлектронным спектрам этих соединений связан с возможностью их использования для изучения особенностей электронно-дырочных взаимодействий в веществах с сильными электронными корреляциями, имеющих в своем составе ионы двухвалентной меди (сверхпроводящие купраты [4], оксиды и сульфиды меди [5, 6], дихалькогиниды меди [7, 8] и др.).

Изучаемые в настоящей работе фталоцианины меди [9—11] привлекают внимание исследователей с точки зрения изучения особенностей электронно-дырочных взаимодействий в системах с плоским строением металлоузла и развитой π -сопряженной электронной системой. Интерес к металлофталоцианинам обусловлен также и перспективностью их практического использования в молекулярной электронике. В частности, фталоцианины находят применение в солнечных батареях, датчиках давления и температуры, в химических газовых сенсорах [12, 13].

В настоящей работе проведено комплексное экспериментальное изучение рентгеноэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ - и $\text{Cu}(2p_{1/2})$ -спектров, рентгеновских эмиссионных $K\alpha_{1,2}$ - и $L\alpha_{1,2}$ -спектров меди во фталоцианине меди CuPcN_{16} и его фторзамещенном аналоге CuPcF_{16} .

Изучаемые металлокомплексные соединения являются полупроводниками, и в случае введения в качестве заместителей атомов фтора в тетрафенилпорфириновое кольцо комплекса ме-

няется характер проводимости соответствующих веществ. В этой связи изучение электронного строения замещенных металлофталоцианинов представляет самостоятельный интерес для понимания физико-химических свойств соответствующего класса веществ и материалов на их основе.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские флуоресцентные $K\alpha_{1,2}$ -спектры ($\lambda_{K\alpha_1} \sim 1,540 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} \sim 1,544 \text{ \AA}$) были получены на универсальном рентгеновском спектрометре УРС-1 и [14]. В качестве кристалл-анализатора использовали кварц (плоскость 1340, $2d = 2,36013 \text{ \AA}$). Радиус изгиба кристалла — 1000 мм. Режим работы рентгеновской трубки: напряжение $U = 24 \text{ кВ}$, ток $I = 20 \text{ мА}$. Спектры регистрировались с помощью полупроводникового позиционного детектора фирмы ВМК—Оптоэлектроника [15]. Спектральное разрешение прибора в области $K\alpha$ -линии меди $\sim 5 \cdot 10^3$. Ошибка измерения энергетического положения $K\alpha$ -линии меди $\sim 0,2 \text{ эВ}$.

Рентгеновские флуоресцентные $L\alpha_{1,2}$ -спектры меди ($\lambda = 13,336 \text{ \AA}$) получены на ультрамягком рентгеновском спектрометре "Стеарат" [16]. В качестве кристалл-анализатора использовали кристалл слюды ($2d = 19,926 \text{ \AA}$). Радиус изгиба кристалла $\sim 500 \text{ мм}$. Спектральное разрешение спектрометра $\sim 6 \cdot 10^3$. Режим работы трубки $U = 8 \text{ кВ}$, $I = 400 \text{ мА}$. Спектры регистрировали проточным счетчиком с аргон-метановым наполнением.

Рентгеноэлектронные $2p_{1/2}$ -, $2p_{3/2}$ -спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (ES 300 KRATOS) [17]. Для возбуждения рентгеноэлектронных спектров использовали $AlK\alpha$ - и $MgK\alpha$ -излучение.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены энергии эмиссионных $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линий меди, энергии $Cu(2p_{3/2})$, $Cu(2p_{1/2})$ рентгеновских фотоэлектронных линий, а также энергия валентной $L\alpha$ -линии. Эмиссионные спектры $K\alpha_1$ -, $K\alpha_2$ - и фотоэлектронные $2p_{3/2}$ -, $2p_{1/2}$ -спектры показаны на рис. 1, а $L\alpha$ -эмиссионные спектры — на рис. 2. На рис. 3 приведена схема рассматриваемых спектральных переходов. Как видно из этой схемы, в случае $K\alpha_{1,2}$ -спектров начальное состояние рентгеновского эмиссионного перехода имеет "дырку" на K -уровне атома меди, а конечное, соответственно, либо на уровне $2p_{3/2}$ ($K\alpha_1$ -линия), либо на $2p_{1,2}$ ($K\alpha_2$ -линия). Эти же состояния соответствуют конечным состояниям $Cu(2p_{3/2})$, $Cu(2p_{1/2})$ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах. Соответствующие дырочные состояния на $Cu(2p_{3/2,1/2})$ -уровнях являются исходными и для $L\alpha_{1,2}$ -эмиссионных рентгеновских переходов. Следуя схеме, можно определить энергию конечных уровней L_{II} ($2p_{1/2}$), L_{III} ($2p_{3/2}$) спин-дублета, используя экспериментальные значения энергий спектральных переходов (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Энергия спектральных переходов (E , эВ) и потенциалы ионизации внутренних уровней (I , эВ) фталоцианинов

Линия	CuPcH ₁₆		CuPcF ₁₆	
	E Эксперим.	E Расчет	I Эксперим.	I Расчет
$E(K\alpha_1)$	8047,8		8047,3	
$E(K\alpha_2)$	8027,9		8027,4	
$I(2p_{3/2})$	935,8	935,5	935,8	935,7
$I(2p_{1/2})$	955,7	955,4	955,5	955,6
$E(L\alpha)$	929,3		929,5	
$I(3d)$	6,2		6,2	
$I(3s)$	8983,6	8983,3	8982,9	8983,0

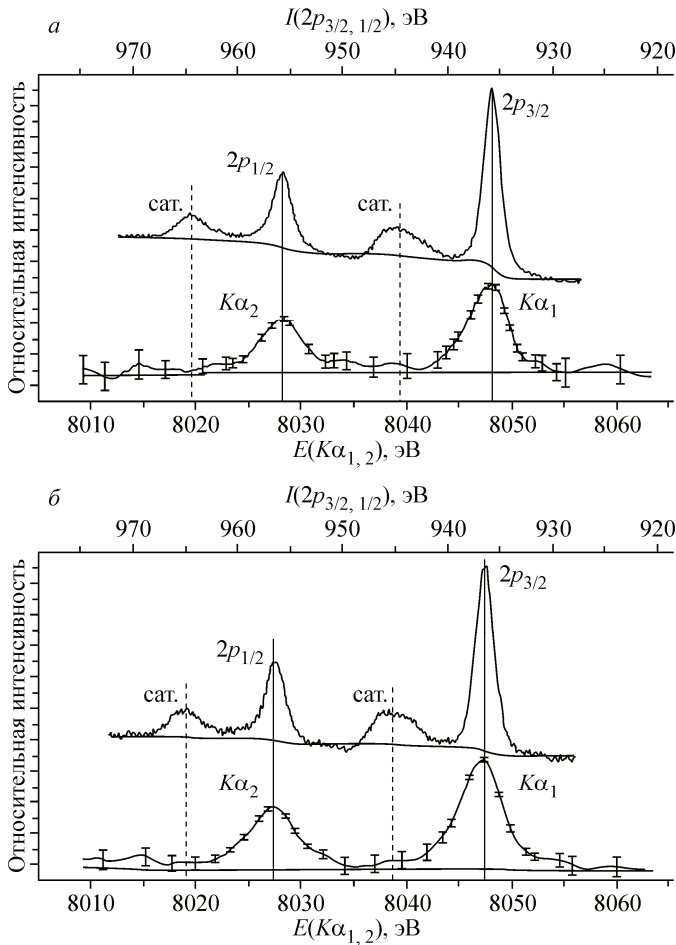


Рис. 1. Сопоставление рентгеновских эмиссионных $K\alpha_{1,2}$ -спектров меди с рентгеноэлектронными спектрами меди $2p_{3/2, 1/2}$ для CuPcH_{16} (а) и CuPcF_{16} (б)

На основе схемы переходов (см. рис. 3) можно записать ряд простых соотношений, используя комбинационный принцип:

$$I(2p_{3/2}) + E(K_{\alpha 1}) = I(1s), \quad (1)$$

$$I(2p_{1/2}) + E(K_{\alpha 2}) = I(1s), \quad (2)$$

$$E(L_{\alpha}) + E(K_{\alpha 1}) + I(3d) = I(1s). \quad (3)$$

Здесь $I(1s)$, $I(2p_{3/2})$, $I(2p_{1/2})$ — потенциалы ионизации $1s$ - и $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ -уровней; $E(K_{\alpha 1})$, $E(K_{\alpha 2})$, $E(L_{\alpha})$ — энергии рентгеновских эмиссионных переходов; $I(3d)$ — потенциал ионизации валентных $3d$ -электронов.

Результаты прямых рентгеноэлектронных измерений $I(1s)$ изучаемых комплексов не известны. В этой связи значение $I(1s)$ можно оценить на основе соотношения (3), определяя величину $I(3d)$ из РФЭ спектров валентной зоны. Значение $I(1s)$ может быть оценено также по положению границы непрерывного поглощения в K -спектрах поглощения меди в соответствующих комплексах [18] (см. табл. 1). Таким образом, используя соотношения (3), можно оценить энергии ($2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -уровней для CuPcH_{16}

$$I(2p_{3/2}) = I(1s) - E(K_{\alpha 1}) = 8983,3 - 8047,8 = 935,5 \text{ эВ}, \quad (4)$$

$$I(2p_{1/2}) = I(1s) - E(K_{\alpha 2}) = 8983,3 - 8027,9 = 955,4 \text{ эВ},$$

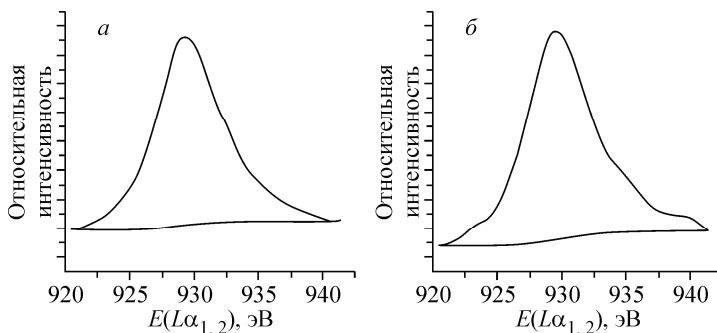
для CuPcF_{16}

$$I(2p_{3/2}) = I(1s) - E(K_{\alpha 1}) = 8983,0 - 8047,3 = 935,7 \text{ эВ}, \quad (5)$$

$$I(2p_{1/2}) = I(1s) - E(K_{\alpha 2}) = 8983,0 - 8027,4 = 955,6 \text{ эВ}.$$

На основании проведенных оценок видно, что энергии $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -уровней, определенные методами рентгеновской эмиссионной (соотношения (4), (5)) и рентгеноэлектронной спектроскопии, близки (см. табл. 1).

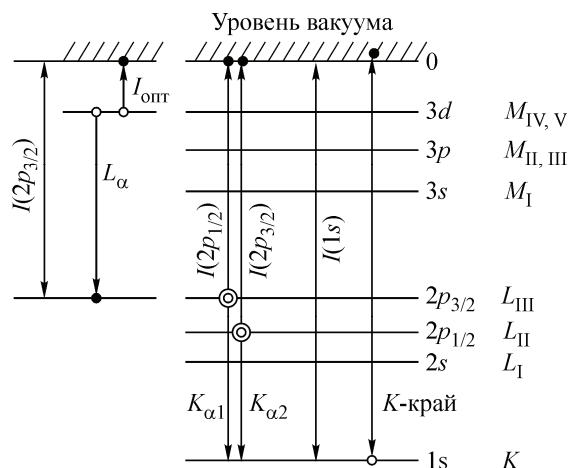
Таким образом, на основании проведенных оценок можно сделать заключение, что основ-



ные интенсивные линии в рентгеновских эмиссионных $K\alpha_{1,2}$ -спектрах по своему энергетическому положению соответствуют главным пикам в фотоэлектронных $2p_{3/2, 1/2}$ -спектрах (рис. 1, а, б). В то же время интен-

Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha_{1,2}$ -спектры CuPcH_{16} (а) и CuPcF_{16} (б)

Рис. 3. Схема рентгеновских переходов для атома меди во фталоцианинах меди



сивные сателлитные линии в рентгеноэлектронных спектрах не имеют соответствующих интенсивных аналогов в $K\alpha_{1,2}$ -спектрах. Интенсивные сателлитные линии в рентгеноэлектронных спектрах (см. рис. 1, а, б), отстоящие от основных линий на 7—9 эВ, в настоящее время принято относить к сателлитам, возникающим вследствие процессов переноса электрона лиганд \rightarrow металл ($L \rightarrow M$), сопровождающим процесс эмиссии выброса $2p$ -электрона в случае рентгеноэлектронных спектров [19, 20]. В работах [21, 22] рассмотрена возможность проявления соответствующих сателлитных процессов, приводящих к появлению сателлитов в рентгеновских эмиссионных $K\alpha_{1,2}$ -спектрах оксидов меди.

В настоящей работе соответствующий подход используется для интерпретации рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров фталоцианинов меди в комплексах $CuPcH_{16}$ и $CuPcF_{16}$.

3. МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Общепринятой моделью, используемой для интерпретации рентгеноэлектронных спектров меди в соединениях, в которых атом меди находится в состоянии $Cu(II)$, является модель переноса заряда (charge transfer СТ-модель) [7, 10, 18, 23]. Основное состояние многоэлектронной системы в этой модели описывается суперпозицией двух электронных конфигураций ($3d^9$) и ($3d^{10}L^{-1}$), где L — лигандная групповая орбиталь, построенная как линейная комбинация атомных орбиталей атомов лигандов, а L^{-1} означает наличие дырки, локализованной на орбиталях лиганда. Соответствующая лигандная L орбиталь может образовывать связующую ($\varphi_{св}$) и разрыхляющую ($\varphi_{разр}$) орбитали с $3d$ -АО атома металла (меди):

$$\varphi_{св} = \varphi(L) \cos \theta + \varphi_d \sin \theta, \tag{6}$$

$$\varphi_{разр} = -\varphi(L) \sin \theta + \varphi_d \cos \theta, \tag{7}$$

где φ_d — $Cu(3d)$ -АО; $\varphi(L)$ — групповая орбиталь лигандов.

Волновая функция (ВФ), соответствующая состоянию системы в основном состоянии с переносом заряда $L \rightarrow M$ [8], может быть записана в виде:

$$\Psi(L \rightarrow M) = \cos \theta |3d^9\rangle - \sin \theta |3d^{10}L^{-1}\rangle. \tag{8}$$

Здесь $|3d^9\rangle$ и $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ — ортонормированные многоэлектронные ВФ (слэтеровские детерминанты), отвечающие определенным электронным конфигурациям: $|3d^9\rangle$ — волновая функция, характеризующаяся значением электронной плотности на атоме меди, близким к $9e$, а $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ соответствует наличию d -плотности около $10e$ с одновременным уменьшением электронной плотности на лигандах [1, 5, 22].

Энергия соответствующих состояний определяется соотношением

$$E_{\pm} = E_0 + \Delta / 2 \pm (\Delta^2 + 4T^2)^{1/2} / 2, \tag{9}$$

где $E_0 = \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle$, а $T = \langle 3d^9 | H | 3d^{10}L^{-1} \rangle$ — интеграл переноса; Δ — энергия зарядового переноса ($L \rightarrow M$), определяемая разностью энергий ионных конфигураций:

$$\Delta = \langle 3d^{10}L^{-1} | H | 3d^{10}L^{-1} \rangle - \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle. \tag{10}$$

Параметр θ определяется соотношением

$$\text{tg}(2\theta) = 2T / \Delta. \tag{11}$$

Т а б л и ц а 2

Значения параметров для фотоэлектронного спектра

Соединение	I_S/I_M	W , эВ	T , эВ	Q , эВ	Δ (17)	θ (11)	θ' (16)	$\theta' - \theta$
CuPcH ₁₆	0,38	8,21	2,5	9	2,5	31,7	71,2	39,5
CuPcF ₁₆	0,36	8,1	2,5	9	2,6	31,1	70,9	39,8

4. ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Рентгеноэлектронные спектры меди Cu($2p_{3/2}$) ($2p_{1/2}$) возникают при удалении электронов с $2p$ -уровней металла. В этом случае состояния системы с электронной вакансией на $2p$ -уровне описываются волновыми функциями:

$$\Psi_M^{2p} = \cos \theta' |2p^{-1}3d^9\rangle - \sin \theta' |2p^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle, \quad (12)$$

$$\Psi_S^{2p} = \sin \theta' |2p^{-1}3d^9\rangle + \cos \theta' |2p^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle. \quad (13)$$

Соответствующие ВФ описывают состояния системы, проявляющиеся в рентгеноэлектронных спектрах в виде главной высокоинтенсивной линии (M — main) и сателлитной линии (S — satellite). Энергетическое положение и относительная интенсивность соответствующих рентгеноэлектронных линий определяется соотношениями (10), (12):

$$E_{M,S} = E_0 + \Delta / 2 \pm ((\Delta - Q)^2 + 4T^2)^{1/2} / 2, \quad (14)$$

$$\frac{I_S}{I_M} = \operatorname{tg}(\theta' - \theta)^2, \quad (15)$$

где
$$\operatorname{tg}(2\theta') = \frac{2T}{\Delta - Q}. \quad (16)$$

Величина Q в этих формулах учитывает наличие внутренней дырки и описывает ($2p-3d$)-дырочное взаимодействие. Энергетическое расстояние между главной (M) и сателлитной (S) линиями в рентгеноэлектронных спектрах определяется разностью:

$$W = E_S - E_M = ((\Delta - Q)^2 + 4T^2)^{1/2}. \quad (17)$$

Параметры θ и θ' , определяющие вес соответствующих электронных конфигураций, могут быть установлены на основе формул (11) и (16). В работе [24] было показано, что параметры T и Q мало зависят от природы лигандов и равны: $T = 2,5$ эВ и $Q = 9$ эВ. На основе равенств (11), (16) и (17), используя экспериментальную разность энергий $W = E_S - E_M$ между основной и сателлитной линиями, можно оценить величину параметров θ и θ' для изучаемых комплексов CuPcH₁₆ и CuPcF₁₆. Соответствующие оценки приведены в табл. 2. Волновая функция (13) в состоянии с дыркой в $2p$ -оболочке атома меди в CuPcH₁₆ будет иметь структуру:

$$\Psi_M^{2p} = 0,32 |2p^{-1}3d^9\rangle - 0,95 |2p^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle, \quad (18)$$

а для CuPcF₁₆

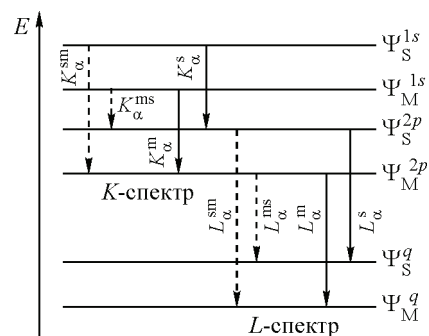
$$\Psi_M^{2p} = 0,33 |2p^{-1}3d^9\rangle - 0,94 |2p^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle. \quad (19)$$

Таким образом, главному максимуму в $2p_{3/2}^{-1}$ РФЭ спектрах фталоцианинов меди соответствует конфигурация ($3d^{10}L^{-1}$), а сателлитная линия может быть отнесена к конфигурации ($3d^9$).

5. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ $K\alpha_{1,2}$ -СПЕКТРЫ

Рентгеновские эмиссионные $K\alpha_{1,2}$ -линии возникают при переходах электронов между глубокими внутренними уровнями системы ($2p \rightarrow 1s$ переход). Начальным состоянием рентгеновского перехода в случае Cu($K\alpha_{1,2}$)-спектров является наличие $1s$ -дырки на глубоком внутреннем уровне атома меди $E(1s)$. В конечном состоянии $K\alpha_{1,2}$ -перехода дырка локализована либо на $2p_{3/2}$ -уровне ($K\alpha_1$ -линия), либо на $2p_{1/2}$ -уровне ($K\alpha_2$ -линия).

Рис. 4. Схема возможных спектральных переходов



Важную роль при анализе формы $K\alpha$ -линий в комплексах фталоцианинов играют результаты рассмотрения рентгеноэлектронных $2p_{3/2,1/2}$ -спектров меди в этих соединениях (см. раздел 4). В этих спектрах наблюдаются две компоненты, разделенные энергетическим расстоянием $\sim 8,5$ эВ (см. рис. 1), причем компонента с большей энергией имеет выраженную мультиплетную структуру. Эти две компоненты в рентгеноэлектронных спектрах отвечают двум возможным дырочным состояниям $|2p^{-1}3d^9\rangle$ и $|2p^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle$. Соответственно, можно ожидать, что появление глубокой $1s$ -дырки на атоме меди должно вызывать аналогичные перестройки электронной структуры исследуемых комплексов, которые наблюдаются и в случае дырок на $2p_{3/2}(2p_{1/2})$ -уровнях системы.

Экспериментальные данные о структуре $Cu(1s)$ рентгеноэлектронного спектра меди в соединениях меди(II) нам не известны, однако можно ожидать, что воздействие $2p$ - и $1s$ -дырок на валентную оболочку будет аналогичным.

В соответствии с рассмотренной двухконфигурационной моделью, описывающей электронное строение рассматриваемых фталоцианиновых комплексов меди, ВФ начального и конечного состояний рентгеновского эмиссионного спектрального перехода можно записать в виде, аналогичном использованному выше при рассмотрении рентгеноэлектронных спектров.

При наличии $1s$ -дырки, образовавшейся на первой стадии рентгеновского $K\alpha$ -перехода, состояние системы описывается ВФ:

$$\begin{aligned} \Psi_M^{1s} &= \cos\theta_1 |1s^{-1}3d^9\rangle - \sin\theta_1 |1s^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle, \\ \Psi_S^{1s} &= \sin\theta_1 |1s^{-1}3d^9\rangle + \cos\theta_1 |1s^{-1}3d^{10}L^{-1}\rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

При наличии $2p$ -дырки, образующейся на конечном этапе перехода, состояния системы описываются ВФ вида (12) и (13). Относительное энергетическое положение состояний системы, соответствующих электронным конфигурациям описываемых ВФ (20) [4], определяется соотношением типа:

$$W = E_S^i - E_M^i = ((\Delta - Q_i)^2 + 4T^2)^{1/2}, \quad (21)$$

где индекс $i = 1$ или 2 соответствует $1s^{-1}$ - и $2p^{-1}$ -дырочным состояниям; Q_i — величины кулоновских дырочных взаимодействий. Параметры θ_1 и θ_2 в (20) определяются формулой, аналогичной формуле (16), приведенной выше, т.е.:

$$\operatorname{tg}2\theta_i = \frac{2T}{(\Delta - Q_i)}, \quad i = 1, 2. \quad (22)$$

На рис. 4 приведена схема возможных спектральных переходов между состояниями системы, основанная на двухконфигурационной модели, которая положена в основу интерпретации природы сателлитной структуры, проявляющейся в рентгеноэлектронных спектрах. Согласно этой схеме в рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ -спектрах возможно проявление четырех компонент.

В рентгеновском $K\alpha_1$ -переходе будут проявляться в основном переходы между состояниями

$$\Psi_M^{1s} \rightarrow \Psi_M^{2p}, \quad (23)$$

$$\Psi_S^{1s} \rightarrow \Psi_S^{2p}, \quad (24)$$

а также "перекрестные" переходы

$$\Psi_M^{1s} \rightarrow \Psi_S^{2p}, \quad (25)$$

$$\Psi_S^{1s} \rightarrow \Psi_M^{2p}. \quad (26)$$

Причем крайние компоненты (25) и (26) (см. рис. 4) должны отстоять от двух центральных (23) и (24) на расстоянии, близком к W_i как высокоэнергетической, так и низкоэнергетической об-

ласти. При этом интенсивность крайних компонент будет существенно ниже по сравнению с основными компонентами [4].

Энергетическое расстояние между главной и спутной линиями определяется соотношением [5]:

$$\Delta E = -\Delta Q \cos 2\theta_1 + o(\Delta Q), \quad (27)$$

где $\Delta Q = Q_2 - Q_1$.

Таким образом, величина ΔE между главной и спутной линиями в $K\alpha_1$ -спектре будет зависеть от разности дырочных кулоновских взаимодействий $Q_1(1s-3d)$ и $Q_2(2p-3d)$.

Отношение интенсивностей спутной и главной линий в рентгеновском $K\alpha$ -спектре меди определяется соотношением, полученным на основе теории внезапных возмущений [6]:

$$\frac{I_S^{1s}}{I_M^{1s}} = \frac{(\langle \Psi_q | \Psi_S^{1s} \rangle \langle \Psi_M^{1s} | r | \Psi_S^{2p} \rangle)^2}{(\langle \Psi_q | \Psi_M^{1s} \rangle \langle \Psi_M^{1s} | r | \Psi_M^{2p} \rangle)^2} = \text{tg}(\theta - \theta_1)^2, \quad (28)$$

где θ и θ_1 определяются соотношениями (11) и (22). Для определения энергетического расстояния между главной и спутной линиями, а также определения отношения интенсивностей соответствующих линий, проявляющихся в рентгеновском $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -эмиссионных спектрах, необходима оценка величин ΔQ , Q_1 , Q_2 , θ_1 и θ_2 . Величина Q_2 может быть получена на основании анализа $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -рентгеноэлектронного спектра (часть 4). Для определения величины Q_1 по этой методике необходимы данные, полученные на основе $\text{Cu}(1s)$ -рентгеноэлектронных спектров, однако последние отсутствуют. В этой связи можно воспользоваться методом эффективного иона, с помощью которого устанавливается связь между величинами химического сдвига $K\alpha$ -линии и эффективным зарядом атома [25]. При изменении числа $3d$ -электронов изменяется энергетическое положение $1s$ - и $2p$ -уровней атома, что приводит к химическому сдвигу внутренних уровней $1s$ и $2p$ и, как следствие, к сдвигу $K\alpha$ -линии.

Члены гамильтониана, описывающего взаимодействие основной дырки с валентной оболочкой, имеют форму $Q_i n_i n_d$, где n_i — количество $1s$ - ($i = 1$) или $2p$ -дырок ($i = 2$), n_d — количество $3d$ -электронов. При изменении числа $3d$ -электронов сдвиг $K\alpha$ -линии определяется разностью $(Q_2 - Q_1)$.

В этой связи величину $\Delta Q = Q_2 - Q_1$, входящую в формулу (27), можно оценить на основе определения химического сдвига $K\alpha$ -линии при изменении числа $3d$ -электронов на единицу, т.е.

$$\Delta Q = \Delta E_{K\alpha} = E_{K\alpha}(3d^{10}) - E_{K\alpha}(3d^9). \quad (29)$$

В соответствии с [5] $\Delta Q = \Delta E_{K\alpha} = 0,501$ эВ.

Далее полученное значение может быть использовано для определения Q_1 ($Q_1 = Q_2 - \Delta Q \sim 8,5$ эВ). Полученные значения величин Q_1 , Q_2 , θ_1 , θ_2 позволяют определить относительное энергетическое положение спутной и главной линии (ΔE_{MS}), а также отношение интенсивностей соответствующих линий (табл. 3).

Рентгеновские эмиссионные $K\alpha_1$ -спектры изучаемых комплексов фталоцианинов меди приведены на рис. 5. Разложения приведенных спектров на компоненты проводили с помощью программы XPS-peak, учет фона линии осуществляли методом Ширли (Sherley) [26]. Энергетические положения максимумов $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линий приведены в табл. 1 (часть 2).

Как следует из приведенных данных, положение $K\alpha_1$ -линии остается неизменным в пределах ошибки измерений, что свидетельствует о близком зарядовом состоянии атомов меди в за-

Т а б л и ц а 3

Значения параметров для $K\alpha_1$ -эмиссионного спектра

Соединение	ΔE_{MS} , эВ (27)	I_S/I_M (28)	T , эВ	Δ_1 (21)	Δ_2 (21)	Q_1 , эВ	Q_2 , эВ	θ_1 (22)	θ_2 (22)
CuPcH_{16}	0,5	0,54	2,5	3,47	3,97	8,5	9	67,57	67,57
CuPcF_{16}	0,6	0,50	2,5	3,46	3,96	8,4	9	67,6	67,6

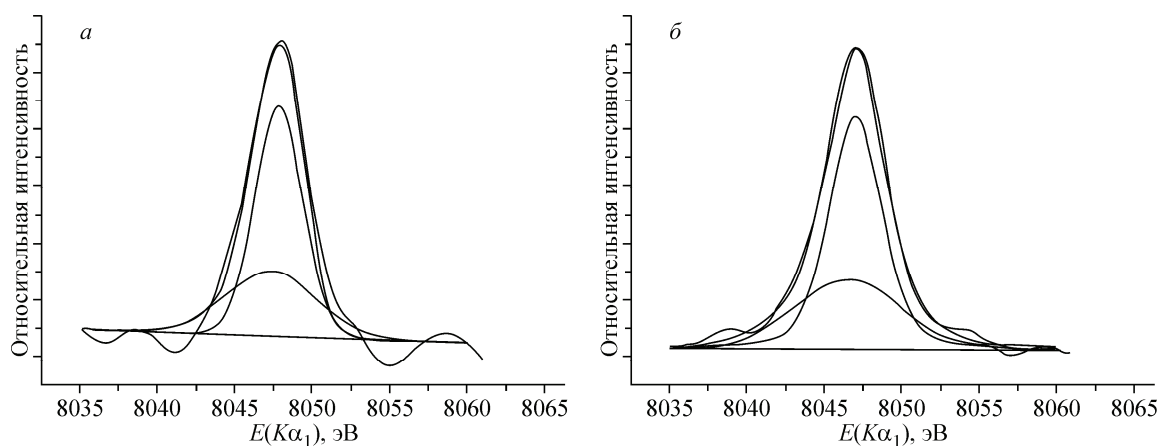


Рис. 5. Разложение рентгеновских эмиссионных K_1 линии CuPcH_{16} (а) и CuPcF_{16} (б)

мещенном и незамещенном фталоцианинах меди. Аналогичный вывод следует из рассмотрения рентгеноэлектронных $\text{Si}(2p_{3/2})$ -спектров меди в соответствующих комплексах. Теоретические квантово-химические расчеты характера распределения электронной плотности в рассматриваемых комплексах [17, 27] подтверждают близкое зарядовое состояние атома меди в комплексах CuPcH_{16} и CuPcF_{16} (табл. 4).

Проведенное выше теоретическое рассмотрение структуры $K\alpha_{1,2}$ -линий с учетом процессов, связанных с переносом заряда $L \rightarrow M$, показывает, что энергетическое положение максимума $K\alpha_1$ -линии будет зависеть от взаимного относительного энергетического положения и относительной интенсивности главной и сателлитной линий. В соответствующих спектрах будут присутствовать также компоненты, обусловленные "перекрестными" переходами.

Другим фактором, который оказывает влияние на энергетическое положение $K\alpha_1$ -линии и ее ширины, является наличие неспаренного электрона на внешней МО изучаемых комплексов ($3d^9$ -конфигурация). В этом случае необходимо учитывать обменное взаимодействие электронов незаполненной $2p^5$ -оболочки с неспаренным $3d$ -электроном, находящимся на внешней МО комплекса. Учет соответствующего $2p-3d$ -обменного взаимодействия приводит к мультиплетной структуре, которая может проявляться как в рентгеноэлектронных, так и рентгеновских эмиссионных спектрах.

В рентгеноэлектронных спектрах $\text{Cu}2p_{3/2}$ мультиплетное расщепление проявляется в хорошо выраженной структуре сателлитной линии (см. рис. 1). Этой компоненте спектра отвечает состояние $|3d^9\rangle$ системы, обладающее спиновым моментом. Следовательно, и сателлитная компонента рентгеновской эмиссионной $K\alpha_1$ -линии, соответствующая состоянию, близкому к $3d^9$, должна обладать мультиплетной структурой, приводящей к уширению линий (в частности, к наличию асимметрии $K\alpha_1$ -линий). Экспериментальные данные (см. рис. 1) показывают, что ширина сателлитной линии в рентгеноэлектронном $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектре в $2 \div 2,5$ раза превышает ширину главной линии. В случае главной компоненты $K\alpha_1$ -линии мультиплетная структура будет проявляться незначительно из-за преимущественного соответствия этой линии $|3d^{10}L^{-1}\rangle$ состоянию.

Помимо соответствующих компонент, обусловленных мультиплетным расщеплением основных переходов, в спектрах также должны присутствовать малоинтенсивные компоненты, обусловленные "неперекрестными" переходами. Наличие двухкомпонентной структуры $K\alpha_1$ -линии должно приводить к ее уширению. В этой связи в рамках рассматриваемой СТ-модели экспериментальный контур $K\alpha$ -линии комплексов (см. рис. 5, а, б)

Т а б л и ц а 4

Зарядовое состояние атомов меди и азота в фталоцианинах CuPcH_{16} и CuPcF_{16}

Атом	Заряд по Малликену	
	CuPcH_{16}	CuPcF_{16}
Cu	0,79	0,81
N α	-0,35	-0,33
N β	-0,53	-0,52

можно представить в виде суперпозиции двух линий различной ширины, гауссовской-лоренцевой формы с расстоянием между ними ($\sim 0,5(0,6)$ эВ) и относительными интенсивностями — $I_{\text{сат}}/I_{\text{гл}} = 0,54(0,50)$. Соответствующее разложение представлено на рис. 5.

6. РЕНТГЕНОВСКИЕ $L\alpha$ -ЭМИССИОННЫЕ ЛИНИИ

$L\alpha$ -спектры несут информацию о характере участия $3d$ -АО в высших занятых молекулярных орбиталях (ВЗМО) комплексов. В начальном состоянии рентгеновского эмиссионного $L\alpha$ -перехода имеется дырка на $2p_{3/2}$ -уровне атома меди. В конечном состоянии рентгеновского перехода дырка находится на одной из внешних валентных МО комплекса, волновые функции которых можно записать в виде (6) и (7).

Соответствующие одноэлектронные орбитали в случае дырочных конфигураций могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{связ}}^i &= \varphi(L) \cos \theta_i + \varphi_d \sin \theta_i, \\ \varphi_{\text{разр}}^i &= -\varphi(L) \sin \theta_i + \varphi_d \cos \theta_i.\end{aligned}\quad (30)$$

Таким образом, в $L\alpha$ -спектрах, так же как в $2p_{3/2, 1/2}$ -рентгеноэлектронных и $K\alpha_{1,2}$ -эмиссионных спектрах, можно ожидать проявления конфигураций ($2p^5 3d^9$) и ($2p^5 3d^{10} L^{-1}$), которые соответствуют начальным состояниям рентгеновского $L\alpha$ -перехода. Кроме того, в $L\alpha$ -спектрах могут проявляться конфигурации ($3d^8$) и ($3d^9 L^{-1}$), в которых отсутствует электрон на одной из внешних связующих ($\varphi_{\text{связ}}$) или разрыхляющих ($\varphi_{\text{разр}}$) МО, построенных с участием $3d$ -АО меди. Очевидно, что вакансия, образуемая в результате спектрального перехода, может находиться на различных ВЗМО, поэтому в экспериментальных спектрах будут проявляться все занятые МО, которые построены с участием $3d$ -АО металла.

Таким образом, в рамках используемой двухконфигурационной модели главная и сателлитная линии в $L\alpha$ -спектрах будут являться суперпозицией спектральных переходов с валентных ВЗМО. В реальном рентгеновском $L\alpha$ -спектре будут наблюдаться две линии, каждая из которых построена из отдельных переходов, отражающих структуру занятых МО комплекса.

Энергетическое положение соответствующих линий может быть оценено аналогичным путем, как и в случае $K\alpha$ -спектров. При проведении оценок взаимного положения соответствующих линий по изложенной выше методике необходимо значение величины $Q_3(3d-3d)$, входящее в соотношения (27) и (28). Согласно [24, 28], значение $Q_3(3d-3d)$ лежит в пределах 5—9 эВ. В случае нашей (нижней) оценки $Q_3(3d-3d)$ $L\alpha$ -линии будет являться суперпозицией двух линий, центр тяжести которых смещается на 8 эВ, а отношение интегральных интенсивностей равно $I_S/I_M = 0,4$.

При значении $Q_3(3d-3d) = 9$ эВ центр тяжести главной и сателлитной линий будут совпадать, однако структура соответствующих линий будет различна из-за различия спин-орбитальных взаимодействий в конечных состояниях рентгеноспектрального перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линии спин-дублета в фталоцианинах меди имеют сложную структуру, обусловленную процессами переноса заряда металл—лиганд.

Энергетическое положение максимумов $K\alpha_{1,2}$ -спектра будет зависеть от относительного положения и относительных интегральных интенсивностей сателлитной и главной линий. Аналогичная двухкомпонентная структура может проявляться и в эмиссионных $L\alpha$ -спектрах валентных полос изучаемых комплексов.

Для фталоцианиновых комплексов CuPcH_{16} и CuPcF_{16} рентгеновские $K\alpha_{1,2}$ - и $L\alpha$ -эмиссионные спектры меди остаются неизменными в пределах точности измерений, что свидетельствует о малом влиянии заместителей на электронное строение металлоузла комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hufner S.* Photoelectron spectroscopy. – Berlin, New York: Springer—Verlag, 1995.
2. *Kotani A., Toyozawa Y.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – **35**. – P. 1082 – 1088.
3. *van der Laan G., Westra C., Haas C., Sawatzky G.A.* // *Phys. Rev. B.* – 1981. – **23**, N 9. – P. 4369 – 4380.
4. *Мазалов Л.Н., Толстяков Д.М., Мурахтанов В.В., Осадчий М.С., Фомин Э.С.* // *Журн. структур. химии.* – 1989. – **30**, № 5. – С. 78 – 81.
5. *Осадчий М.С., Мурахтанов В.В., Фомин Э.С., Мазалов Л.Н.* // *ЖЭТФ.* – 1992. – **101**, № 4. – С. 1259 – 1269.
6. *Li S., Wang H.Z., Xu W.W., Si H.L., Tao X.J., Lou S., Du Z., Li L.S.* // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2009. – **330**. – P. 483 – 487.
7. *Larsson S.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – **40**, N 3. – P. 362 – 366.
8. *Shen Z.-X., Allen J., Yeh J., Kang J., Ellis W., Spicer W., Lindau I., Maple M., Dalichaouch Y., Torikachvili M., Sun J., Geballe Anderson T.* // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **36**, N 16. – P. 8414 – 8428.
9. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988.
10. *Carniato S., Dufour G., Luo Y., Ågren H.* // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **66**. – P. 045105-1 – 045105-12.
11. *Carniato S., Dufour G., Rochet F., Roulet H., Chaquin P., Giessner-Prettre C.* // *J. Electron Spectrosc. Relat Phen.* – 1994. – **67**, N 1. – P. 189 – 209.
12. *Blochwitz J.* Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers. – Dresden, 2001.
13. *Hains A.W., Liang Z., Woodhouse M.A., Gregg B.A.* // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**. – P. 6689 – 6735.
14. *Лабусов В.А., Мазалов Л.Н., Попов В.И., Фоменко С.В., Селютин Д.О., Миценко И.В., Бехтерев А.В.* // *Материалы IX международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности"* – Новосибирск, 2008.
15. *Лабусов В.А., Мазалов Л.Н., Фоменко С.В., Селютин Д.О.* // *Автометрия.* – 2009. – **45**, № 3. – С. 53 – 61.
16. *Доленко Г.Н.* Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и электронное строение органических соединений серы, фосфора, кремния и хлора – дис. ... д.х.н., Иркутск. – 1987.
17. *Гуляев Р.В., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н., Боронин А.И., Басова Т.В., Пляшкевич В.А.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2011. – № 1. – С. 1 – 9.
18. *Farrel W. Lytle et al.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 4. – P. 1550 – 1562.
19. *Larsson S.* // *Phys. Scr.* – 1980. – **21**, N 3-4. – P. 558 – 560.
20. *Frost D.C., Ishitani A., McDowell C.A.* // *Mol. Phys.* – 1972. – **24**, N 4. – P. 861 – 877.
21. *Ghijssen J., Tjeng L.H., van Elp J., Eskes H.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **38**, N 16. – P. 11322 – 11330.
22. *Осадчий М.С., Мурахтанов В.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1992. – **33**, № 4. – С. 8 – 13.
23. *Larsson S., Braga M.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – **48**, N 3. – P. 596 – 600.
24. *Inoue I.H., Kakizaki A.* // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **45**, N 11. – P. 5828 – 5833.
25. *Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. и др.* Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука, 1977.
26. *Walton J., Wincott P., Fairley N., Carrick A.* // *Acolyte Science.* – 2010, 140 p.
27. *Семушкина Г.И., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Боронин А.И., Гуляев Р.В., Басова Т.В., Пляшкевич В.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, Прилож. – С. S27 – S39.
28. *Okada K., Kawai J., Kotani A.* // *Phys. Rev. B.* – 1993. – **48**, N 15. – P. 10733 – 10738.