

二价钇配位化合物的 ESCA 的表征

胡 刚 金鹰泰 于亚莉 张瑞峰

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文用钇的 $3P_{1/2}$ 和 $3P_{3/2}$ 的间距及 $3P$ 能级的半高宽(FWHM)的变化以及 $Y4s$ 能级的多重分裂确定了新合成的有机金属化合物的价态。在铝靶上, 利用韧致辐射诱导的俄歇谱, 对高动能的 $YL_3M_{45}M_{45}$ 峰(大约 1737eV)进行了研究, 进一步验证了钇的价态。这与 X 射线衍射的结果相互补充。

关键词: 钇的配位化合物 X 射线光电子能谱学 韧致辐射

我们新合成的钇有机金属化合物($(CF_3COO)_6Y_2Al_2(C_2H_5)_4THF$), 用 X 射线衍射确定其结构。从配位状况看, 钇并非正常的三价, 我们用 ESCA 进一步确定其价态。对于内壳层来说, 由于配位状况的改变引起的化学位移有时并不很大, 而俄歇峰的化学位移往往比光电子峰大, 并且俄歇峰、光电子峰之间的距离(俄歇参数)是较准确的, 它值不受荷电效应影响。对于 $YL_3M_{45}M_{45}$ 的俄歇跃迁其动能大约在 1737eV 附近, 而通常的铝靶的 $K\alpha$ 射线能量为 1486.6eV, 此能量并不能激发钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 俄歇跃迁。本文用韧致辐射激发了钇的俄歇谱, 实现了在一个 X 光源下, 同时进行光电子峰和高动能俄歇谱的研究。

实 验 部 分

一.样品: YCl_3 , Y_2O_3 为试剂。 Y_2O_3 在进谱仪前, 400℃ 烧 2 小时, $Y(CF_3COO)_3$, $(CF_3COO)_6Y_2Al_2(C_2H_5)_4THF$ (28-1)样品为单晶, 是我们最近新合成的^[1]。 YCl_3 、28-1、 $Y(CF_3COO)_3$ 样品是在充氮气的袋中制样及进样的。

二.表面分析: 用英国 VG 公司产的 ESCA Mark II 电子能谱仪进行表面分析。采用 $AlK\alpha$ 射线, 以样品中不与氧氟结合的或污染的碳作为样品荷电效应进行校准 ($C_{1s} = 285.0eV$)。仪器工作真空度为 2×10^{-9} torr, 仪器分辨率 $Ag3d5h$ 峰 FWHM 为 1.0eV。

结 果 与 讨 论

表 1 一些钇的化合物有关 XPS 数据

Table 1 XPS Data for Yttrium Compounds, (eV)

samples	$Y3d_{5/2}$	ΔE	$Y3s$	FWHM	ΔE	$O1s$
Y_2O_3	157.3	0	394.3	4.6	0	529.2
YCl_3	158.9	1.6	396.0	4.5	1.7	
$Y(CF_3COO)_3$	159.3	2.0	396.5	4.6	2.3	532.2
28-1	159.0	1.7	396.0	4.7	1.7	532.2

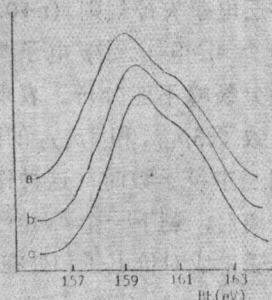


图 1 一些钇化合物 $Y3d$ XPS 图

Fig.1 XPS of $Y3d$ for some yttrium compounds

图 1 表明一些钇的化合物 $Y3d_{5/2}$ 和 $Y3d_{3/2}$ 峰, 两峰重叠未完全分辨, 但 $Y3d_{5/2}$ 的峰位还是比较清楚的。 $Y3d_{5/2}$ 的结合能数据列于表 1 中。从表 1 可以看出, 虽然 Y_2O_3 、 YCl_3 、

本文于1988年5月4日收到。

国家自然科学基金资助项目。

(CF₃COO)₃ 三种化合物钇均是三价, 但由于配体不同, 结合能大约有不到 2eV 的变化。28-1 化合物也是与 (CF₃COO)₃ 配位的 Y-Al 双金属化合物, 配位情况大致与 Y(CF₃COO)₃ 相似。28-1 化合物中 Y3d_{5/2} 为 159.0eV, 与 Y(CF₃COO)₃ 相比只小 0.3eV, 但这么小的差异使人很难相信这是由于钇的价态变化导致。根据配位场理论, 中心离子和配位体完全有可能形成新的分子轨道, 使电子结构发生变化。在上述那几种化合物中, Y3s 的化学位移变化趋势与 Y3d_{5/2} 完全一致, 并且 Y3s 的 FWHM 在几种化合物中几乎没有什么差异。

表 2 一些钇化合物的 Y3p、Y4s 的 XPS 数据

Table 2 XPS data of Y3p and Y4s for some yttrium compounds(eV)							
samples	Y3p _{3/2}	FWHM	Y3p _{1/2}	FWHM	$\Delta E(3p_{1/2}-3p_{3/2})$	Y4s	FWHM
Y ₂ O ₃	300.3	3.6	312.2	3.8	11.9	45.0	3.2
YCl ₃	301.9	3.5	313.8	3.7	11.9	46.8	3.1
Y(CF ₃ COO) ₃	302.6	3.5	314.5	3.6	11.9	47.5	3.2
28-1	302.1	3.9	314.3	3.9	12.2	46.8	4.7

从图 1、表 1 钇的光电子能谱数据, 很难看出 28-1 样品的价态与其他三价钇的化合物有什么区别。表 2 给出了一些化合物的 Y3p_{1/2}、3p_{3/2} 的结合能数据, 样品 28-1 的 Y3p_{3/2} 的结合能比 Y₂O₃ 和 YCl₃ 的大, 而比 Y(CF₃COO)₃ 小 0.5eV。28-1 样品的 3p_{1/2} 与 3p_{3/2} 之间的间距与其他三个钇的化合物有较明显的差别。Y₂O₃、YCl₃、Y(CF₃COO)₃ 的 3p_{1/2}、3p_{3/2} 之间的间距都是 11.9eV, 唯独 28-1 样品为 12.2eV。从表 2 中还可以看出, 28-1 样品的 Y3p_{1/2}、3p_{3/2} 峰的 FWHM 也比其他三个样品的略宽。用四圆衍射仪对 28-1 样品进行结构分析表明, 从其配位情况看钇是二价的。我们知道钇的化合物大多数是三价的, 而这种不通常的价态, 可能是由于烷基铝强还原剂的作用结果。虽然从 28-1 样品的 Y3d_{5/2} 结合能略小于配位情况大致相似的 (CF₃COO)₃Y 这一点不足以说明钇的价态是低的, 但 Y3p_{1/2} 与 3p_{3/2} 的间距增大和 3p_{1/2}、3p_{3/2} 的 FWHM 的加宽预示着钇的一些结构信息。当钇为二价时, 根据离子外层电子失掉规则 (n+0.4)^[2], 则 5s 为 5, 4d 为 4.8, 因此 5s 电子应先电离, 因此二价钇有一个 4d 电子。3p 电子与 4d 电子的相互作用, 导致 3p 电子的多重分裂, 但这种作用较弱, 使分裂峰不能分辨, 表现为 3p 光电子峰略微加宽, 峰加宽的结果使平均峰位有些位移, 因而导致了 3p_{1/2} 和 3p_{3/2} 的间距增大。多重分裂在 s 能级表现较为明显, 尤其 s 电子与价电子为同一主量子数时, 这种作用最大, 也就是 $K_{4d,4s} > K_{3p,4d}$ 。对二价钇来说, 当 4s 的一个电子光电离后, 剩下一个 4s 电子可以与 4d 电子自旋平行或相反, 因而产生多重分裂, 多重分裂的间隔受未成对价电子和处在被光电离轨道上的电子之间的单中心交换积分所支配^[3]:

$$E = (2s+1)K_{4s,4d}$$

式中 s 是价能级未成对电子的全部自旋, K 为 4s、4d 电子的交换积分。表 2 给出了一些钇化合物的 Y_{4s} 能级峰的 FWHM。28-1 样品的此值最大为 4.7eV, 比其他样品宽 1.5-1.6eV。28-1 样品的 Y3p_{3/2} 能级的 FWHM 只比其他样品宽 0.2-0.4eV, 由此可知, Y4s 能级的多重分裂较强, 但仍未分辨成两个峰, 这是由于弛豫和构型的相互作用抵消了一部分多重分裂效应。当然这种峰的加宽是由于多种化学状态导致, 还是多重分裂引起, 有时很难区别。但 X 射线衍射清楚表明 28-1 样品中的钇处于相同的化学状态。因而可以排除钇的多种化学状态导致峰加宽的可能, 结合 Y3d 峰更可以坚信这一点, 因 28-1 样品的特征 Y3d 能级并没有比其

他样品加宽, 而只有 $Y4s$ 才表现出明显峰的加宽, $Y3p_{1/2}$, $Y3p_{3/2}$ 之间的间距增加和 $Y4s$ 峰的 FWHM 增大, 这些为 28-1 样品存在未成对价电子提供依据^[4,5]。由于钇有一个 $4d$ 电子, 结合 X 射线衍射确定的配位情况, 可以认为 28-1 样品中的钇是二价的。虽然上面 XPS 数据对钇的价态提供了一些根据, 但我们希望从钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 的俄歇峰中进一步提供一些信息, 而钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 的俄歇峰其动能在 1737eV 附近, 用铝靶不能激发钇的俄歇跃迁。

当灯丝电子与阳极碰撞时, 不仅产生特征 X 射线 (内韧致辐射, 或本征韧致辐射), 而且还有一部分能量损失, 这是由于电子在核库仑场中减速运动, 其动能转化为电磁能, 这种以辐射形式而损失的效应称为韧致辐射, 是一种连续 X 光。由于韧致辐射强度很低, 不被人们所注意。在我们的实验条件下, 阳极电压为 15kV, 因此可以获得能量范围较大的韧致辐射。在我们仪器电学测量范围内, 最大可测得 2500V, 因而用韧致辐射可以激发 $YL_3M_{45}M_{45}$ 的俄歇跃迁。在现有的仪器下, 不需作任何修改, 便可以实现一种阳极下, 既可测得光电子峰, 又可测得高动能的俄歇峰, 这样可以减少能量坐标的测量误差, 方便地表征元素的电子结构。

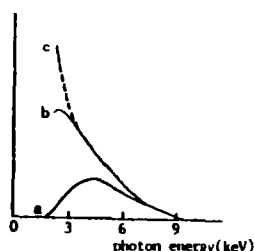


图2 铝靶韧致辐射强度分布^[6]

Fig.2 Bremsstrahlung distribution from aluminium target

a. after passing through 6 micrometer Al window

b. Be window (8m) c. emitted from target

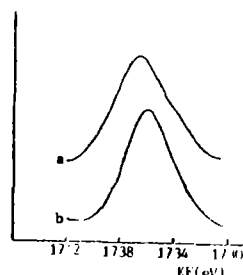


图3 一些化合物 $YL_3M_{45}M_{45}$ 俄歇谱

Fig.3 Auger spectra of $YL_3M_{45}M_{45}$ for yttrium compounds

a. Y_2O_3

b. YCl_3

表3 一些钇化合物的 $L_3M_{45}M_{45}$ 俄歇峰位及俄歇参数

Table 3 Auger Peak Positions and Auger Parameters of $YL_3M_{45}M_{45}$ for Some Yttrium Compounds,

in Electronvolts				
samples	$YL_3M_{45}M_{45}$	chemical shift	FWHM	Auger parameter*
Y_2O_3	1737.6	0	2.5	1894.9
YCl_3	1736.2	1.4	2.3	1895.2
$Y(CF_3COO)_3$	1733.6	4.0	3.8	1892.9
28-1	1734.7	2.9	3.2	1893.7

* = $YL_3M_{45}M_{45} + Y3d_{3/2}$

图2表明了用 Be 作为 X 射线的过滤窗口, 在 X 射线能量范围为 2-3keV 时, 可获得高强度的光子, 但换过滤窗口麻烦。如用铝箔为光源过滤窗口, 虽然光源较弱, 但不需更改仪器。由于高动能端背景较弱, 在低强度的光源下仍可获得较好的信噪比。

图3表明了 Y_2O_3 , YCl_3 的 $YL_3M_{45}M_{45}$ 俄歇谱, 由于俄歇谱的化学位移较大, 28-1 和 $Y(CF_3COO)_3$ 样品的钇俄歇谱没有在图3中画出。图3是经过平滑后的图形。图3和表3表明, 这些俄歇谱的 FWHM 都比较窄, 最窄的只有 2.3eV, 因此峰位很容易确定, 这不像有些

元素的俄歇峰那样宽, 并且其信噪比与 $Y3s$ 相似。由于俄歇参数不受荷电效应的影响, 并且在一次实验中既获得高动能的俄歇谱, 又得到光电子能谱峰, 因而数据较准确。从表 3 中还可以看出钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 俄歇峰化学位移很大, 相对于 Y_2O_3 来说, $Y(CF_3COO)_3$ 的化学位移 $4.0eV$, 这比 $Y3d_{5/2}$ 峰在这几种化合物中引起的化学位移大得多。28-1 样品与 $Y(CF_3COO)_3$ 相比, 俄歇峰位相差 $1.1eV$, 此数据是比较大的化学位移。K. Sieghan 指出, 俄歇谱的化学位移趋向应大致与光电子谱相似。这是由于在原子中电子云密度及屏蔽效应的作用对俄歇电子和光电子云密度也差不多。28-1 样品中钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 的动能比具有相似配位体的 $Y(CF_3COO)_3$ 大, 也就是说钇束缚电子的能力降低, 这正是钇的价态低的缘故。28-1 样品的俄歇参数也与其他样品有一定差别。综上所述, 由于价态变化, 在钇的 $L_3M_{45}M_{45}$ 的俄歇峰化学位移有较大的差别。因而用钇的高动能俄歇峰结合出与 L_3 一些能级, 可以对钇的价态作出较准确的判断。

参 考 文 献

- [1] 金震泰等, 高分子通讯, **5**, 351(1984).
- [2] 徐光宪, 物质结构, 上册, 人民教育出版社(1961).
- [3] Braggs, D. and Seah, M. P., Practical Surface Analysis, New York, p. 128(1983).
- [4] Fadley, C. S., Shirley, D. A., *Phys. Rev. A*, **2**, 1109(1970).
- [5] Carver, J. C. et al., *J. Chem. Phys.*, **57**, 973(1972).
- [6] Wagner, C. D., Talar, T. A., *J. Electron Spectroscopy*, **20**, 83(1980).

CHARACTERIZATION OF YTRIIUM COMPLEXES BY X-RAY YTTRIUM COMPLEXES BY X-RAY

Hu Gang Jin Yintai Yu Yali Chang Kaitong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The X-ray photoelectron spectra of a variety of $Y(II)$ and $Y(III)$ complexes have been investigated. The broadening of full width at half maximum (FWHM) of $3p$ and $4s$ was observed for $Y(II)$ complex, but not for $Y(III)$ complex. The broadening of $3p$ and $4s$ is well explained as arising from multiplet splitting of the levels. The multiplet splitting of $3p$ level for $Y(II)$ is responsible for an increase in the doublet separation of the $3p_{1/2}$ and $3p_{3/2}$ spin-orbit levels.

Bremsstrahlung-induced Auger lines of kinetic energy 1500–2200 eV can be recorded in the normal operation of an X-ray photoelectron spectrometer. For conventional Al-target, the principal photo-electron lines and the $L_3M_{45}M_{45}$ Auger lines of yttrium complexes in one experiment were observed by bremsstrahlung radiation. Although the intensities for the bremsstrahlung induced Auger lines are not high, the background and the line energies are also reduced. The signal/background ratio for $Y L_3M_{45}M_{45}$ is about 10% that for $Y3s$.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy yttrium complexes

bremsstrahlung-induced Auger spectroscopy