稀土元素-吡啶氧正离子硼氢配合物的 XPS伴峰及其价带谱研究

王殿勋* 李二成 徐广智 张 伦

(中国科学院化学研究所, 北京 100080) (武汉大学化学系)

关键词 XPS 稀土元素 十氢化十硼

在以往十多年中, XPS技术用于稀土元素氧化物与卤化物, 探讨了稀土元素的内壳谱及其伴峰现象, 但对稀土元素配合物的研究报导甚少。本文报导我们新合成的稀土元素-吡啶氧正离子硼氢配合物 $[\text{Ln}(\text{PyO})_2]_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2$ 的XPS及其价带谱结果, 而这些研究尚未见文献报导。

实 验

按文献[1]合成的表1所列稀土元素-吡啶氧正离子硼氢配合物均做过元素分析、熔点测定及其光谱(IR、Raman和UV)表征。

分别将表1所列配合物粉末用双面胶带粘结在进样头上, 用KRATOS AEI ES300型X-射线光电子能谱仪进行XPS测试, 以 $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ X-射线($E_x = 1253.6\text{eV}$)作激发源, 分别测各配合物组成元素的窄扫描谱及其稀土元素的伴峰, 测试条件详见文献[2], XPS结合能均以碳 $1s$ 定为 285.0eV 做标准, 并以此推算其价带谱中费米能级($E_F = 0$)校准值。

结 果 和 讨 论

1. XPS内壳结合能及其配位原子结合能的“W”效应 表1给出本文研究配合物各组成元素的内壳结合能及其稀土元素伴峰结果, 从中可见不同稀土元素配合物的 O_{1s} 、 N_{1s} 和 B_{1s} 结合能变化不大。其有趣现象在于所有配合物的 B_{1s} 光电谱中除显示在 $\sim 187.5\text{eV}$ 处的主峰外, 在 $\sim 199.0\text{eV}$ 处也呈现一明显分离峰, 被认为是 B_{1s} 振起伴峰, 是其B原子体系中具有简并轨道的反映^[3-4]。

1989年10月17日收到初稿, 1990年7月18日收到修改稿。

表1 本文研究的稀土元素-吡啶氧正离子硼氢配合物的XPS结果

Table 1 XPS results of the studied rare earth complexes

rare earth complexes	inner shell E_b and the position of shake-up satellite peak for rare earth elements		O_{1s} (eV)	B_{1s} (eV)	N_{1s} (eV)
	inner shell E_b (eV)	position of satellite peaks (eV)			
$[La(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	La3d5/2 835.5	839.0	532.6	187.4 199.0	403.5
$[Pr(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Pr3d5/2 932.0	924.5	532.3	187.4 199.0	403.2
$[Nd(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Nd3d5/2 990.0	983.0	532.3	187.4 199.0	403.3
$[Sm(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Sm3d5/2 1093.5	1084.5	532.5	187.5 199.1	403.4
$[Eu(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Eu4d5/2 142.0	137.0	532.6	187.6 199.2	403.5
$[Gd(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Gd3d5/2 148.0	142.0	532.7	187.5 199.1	403.6
$[Ho(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Ho4d5/2 164.0	170.0	532.4	187.3 199.0	403.4
$[Er(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Er4d5/2 170.5	178.5	532.5	187.4 199.0	403.5
$[Tm(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Tm5s 50.5	47.5	532.6	137.5 199.1	403.6
$[Yb(PyO)_2]_2(B_{10}H_{10})_2$	Yb5s 51.5	43.5	532.8	187.6 199.1	403.8

由表1 XPS结果, 也可绘出稀土元素内壳结合能与其稀土元素原子序数间呈线性关系, 这与稀土元素氧化物和卤化物的XPS结果相似, 是稀土元素本性的反映, 不同在于相关斜率依赖于各配位原子的特性。

我们对该类配合物的光谱 (IR、Raman 和 UV) 研究表明: 配合物配体 PyO 是其中氧原子与 L_n^{3+} 配位, 配位数为 7, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 是以外界离子形式存在, 未参与配位。我们发现稀土元素原子序数与其配位的原子结合能间存在“W”效应, 即“稀土元素四分组效应”(见图1),

图1 本文研究的稀土配合物稀土元素原子序数与其配位原子结合能间的相关

Fig.1 The "inclined W" effect between the binding energies of the ligand atom O_{1s} , and the atomic numbers of rare earth elements in the studied complexes

图2 Tm和Yb 5s光电子谱上的多重分裂
Fig.2 The multiple splitting of Tm 5s and Yb 5s photoelectron spectra in the studied complexes

图3 部分研究稀土元素-吡啶氧正离子十氢十硼合物的XPS价带谱

Fig.3 XPS valence band spectra of the studied pyridineoxide decahydrodecaborate complexes

这同样是稀土元素固有特性的反映。

2. XPS伴峰结构：振起和多重分裂 稀土元素化合物的XPS伴峰现象反映了稀土元素内部的结构特征，被认为是配体到稀土元素间电荷转移的结果^[3, 5-8]。表1也给出了本文研究的La、Pr、Sm、Nd的 $3d_{5/2}$ 以及Eu、Gd、Ho和Er的 $4d_{5/2}$ 光电子谱的振起振落伴峰结果。

图2示出本文研究的反映在Tm、Yb配合物稀土元素5s光电子谱上的双峰结构，这被认为是Tm、Yb 5s多重分裂峰的特征，它归因于电离后的内壳电子与4f未配对电子间的自旋-轨道耦合作用所致。从中可见，分裂峰的间距也与自旋-轨道耦合的大小相一致，所以反映在Tm 5s光电子谱上的分裂峰间距较大。

3. XPS价带谱 人们知道，分子体系中的量子化轨道能级变成固体中的能带结构，一般说，分子的未占轨道变成固体的导带，而占有轨道变成了固体的价带。因此固体的XPS价带谱中具最低结合能的谱峰位对应的结合能大小，在系列化合物中可用以比较它们的“电离势”大小，而XPS价带谱本身正是该固体能态密度大小的表征^[(6-10)]。图3给出部分研究稀土配合物的XPS价带谱，有趣是的：具最低结合能区谱峰强度随稀土元素原子序数增加而增强，即能态密度增加的反映，且相同稀土元素的谱带结构相似（见文献3），似说明稀土元素配合物的XPS价带谱有其稀土元素存在的“指纹性”。

参 考 文 献

- [1] 张伦、丁自荣、张国敏，高等学校化学学报，1986，7，877
- [2] 王殿勋等，科学通报，1982，27，533
- [3] 王殿勋等，科学通报，1989，11，836
- [4] Clark, D.T. et al., *J. Electron Spectrosc.*, 1976, 8, 51
- [5] Weber, J. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 45, 1
- [6] Thornton, G. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77, 409
- [7] Tatsumi, K. et al., *J. Electron Spectrosc.*, 1979, 18, 113
- [8] Tatsumi, K. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 484
- [9] 王殿勋，化学通报，1981，7，29
- [10] "Topics in Applied Physics, Photoemission in Solids" Ed by Cardona, M. and Ley, L., Vol. 26, Springer-Verlag, Berlin, 1978

**STUDIES OF XPS SATELLITE PEAKS AND ITS
VALENCE BAND SPECTRA OF THE PYRIDOXYGEN
COMPLEXES OF RARE EARTH DECAHYDRO-
DECABORATE**

Wang Dianxun* Li Recheng Xu Guangzhi
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)
Zhang Lun
(*Department of Chemistry, Wuhan University*)

ABSTRACT

XPS inner shell, satellite peaks and its valence band spectra of the pyridoxigen complexes of rare earth decahydrodecaborate have been investigated. The binding energies of the ligand atoms show variation with increasing atomic number of rare earth elements and a specific "tetrad effect" is observed in the plot of binding energies of ligand atoms versus rare earth atomic numbers. The XPS valence band spectra of different rare earth complexes are characteristic for the rare earth elements.

Keywords: XPS, Rare earth complexes, Decahydrodecaborate