

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

В.И. НЕФЕДОВ

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность 02.073 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации, представленной на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1972

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

В.И. НЕФЕДОВ

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНЭЛЕКТРОННОЕ
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность 02.073 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации, представленной на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1972

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты:

ЯЦИМИРСКИЙ К.Б., академик АН УССР,
БОРОВСКИЙ И.Б., доктор физико-математических наук, профессор,
ДЯТКИНА М.Е., доктор химических наук, профессор.

Ведущее учреждение - Институт неорганической химии (рентгено-спектральная лаборатория) СО АН СССР, Новосибирск.

Автореферат разослан " " 1972 г.
Защита диссертации состоится " " 1972 г.
на заседании Ученого совета Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР, г.Москва, Лечинский просп., 31.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы АН СССР.

Ученый секретарь ИОНХ им.Н.С.Курнакова
АН СССР

кандидат химических наук

М.А.Глушкова (М.А.Глушкова)

Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия относятся к числу основных физических методов исследования вещества. Единство предмета исследования и общность теоретических основ этих методов делают их совместное применение особенно целесообразным. Оба метода отличаются большой универсальностью — с их помощью можно исследовать практически все атомы в химических соединениях при любом агрегатном состоянии вещества. Вследствие этого круг проблем, для решения которых применяются рентгеноспектральный [1-4] и рентгеноэлектронный [5,6] методы, весьма широк.

В диссертации изложены работы автора по применению этих двух методов для изучения химической связи. Диссертация объемом 398 стр. состоит из двух частей, включающих соответственно 16 и 14 параграфов.

В первой части рассмотрено использование рентгеноспектрального и рентгеноэлектронного методов для определения энергии и характера волновых функций валентных электронных уровней в химических соединениях. Экспериментальное определение этих характеристик необходимо для глубокого понимания природы химической связи и развития ее теории. Знание электронного строения вещества и понимание его взаимосвязи с физико-химическими свойствами является также одним из необходимых условий целенаправленного синтеза веществ с заранее заданными свойствами.

Во второй части представлены результаты рентгеноэлектронных исследований сдвигов внутренних уровней атомов примерно в 300 простых и комплексных химических соединениях. Сдвиги внутренних уровней позволяют оценивать распределение электронной плотности в соединениях. Впервые проведено систематическое изучение способностей лигандов к оттягиванию электронной плотности от переходного металла в комплексе.

Часть I. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ УРОВНЕЙ И ПОЛОС

В § I этой части изложены общие принципы интерпретации рентгеновских спектров валентных уровней в свободных молекулах и изолированных группировках. Достоинства рентгеноспектрального метода исследования электронного строения в полной мере

проявляются в случае свободных молекул и изолированных групп, т.к. только в этом случае можно получить количественную информацию о взаимном положении валентных уровней, величине коэффициентов в МО ЛКАО и о симметрии уровня.

Рассмотрим переходы с молекулярных уровней 1 и 2 на внутренний уровень К (рис.1). Как видно из рисунка 1,

$$E_1 - E_2 = I_2 - I_1,$$

где I_i — потенциал ионизации валентного уровня.

Можно использовать также переходы на другие внутренние уровни, например, переходы E_3 и E_2 . В этом случае имеем

$$E_3 + E_{K\alpha} - E_2 = I_2 - I_3.$$

Таким образом, при изучении эмиссионных линий различных серий и различных элементов получаем взаимное положение молекулярных уровней в молекуле. Для получения абсолютных значений энергий достаточно знать хотя бы один потенциал ионизации внутреннего или молекулярного уровня.

Перейдем к определению коэффициентов МО ЛКАО по рентгено-спектральным данным. Выпишем волновые функции ψ_1 и ψ_2 уровней 1 и 2 в самом общем виде МО ЛКАО. Для интенсивности J_1 перехода в молекуле $A_x B_y C_z \dots$ получим:

$$J_1 = \langle 1s_A | \tilde{r} | \psi_1 \rangle = \langle 1s_A | \tilde{r} | (c_1' p_A + c_2' s_A + c_3' d_A + \dots +$$

$$+ \sum_{\substack{x=B,C,\dots \\ k=s,p,d}} c_{kx} \psi_{kx}' \rangle = (c_1')^2 \langle 1s_A | \tilde{r} | p_A \rangle^2,$$

т.к. интегралы $\langle 1s_A | \tilde{r} | s_A \rangle$ и $\langle 1s_A | \tilde{r} | d_A \rangle$ точно равны нулю, а интегралы типа $\langle 1s_A | \tilde{r} | \sum \psi_{kx} \rangle$ или равны нулю или малы, поскольку вблизи ядра атома А, где сконцентрирована основная плотность функции $1s_A$, форма и амплитуда вол-

новой функции должна определяться состоянием атома А.

Выписав аналогичное выражение для J_2 , получим

$$J_1/J_2 = (c_1^1)^2 / (c_1^2)^2.$$

При различных степенях вырождения уровней интенсивность J_i очевидно еще пропорциональна и степени вырождения уровня. Таким образом, относительные интенсивности К-переходов определяют вклад валентных р-электронов в волновые функции соответствующих уровней. (Интенсивность L-переходов связана с вкладами валентных S- и d- состояний).

Для определения симметрии уровня можно использовать правила отбора, относительные интенсивности, поляризационный характер рентгеновских эмиссионных спектров монокристаллов и теоретические расчеты. Например, в октаэдрах A_{X_6} К-переходы для атома А возможны лишь с уровнями симметрии t_{1u} , а L-переходы - с уровнями симметрии a_{1g} , e_g , t_{2g} . Нами составлена подробная таблица возможных К- и L-переходов атомов А, X, Y в наиболее распространенных типах молекул $A_{X_n}Y_m$.

В § 2 общие положения предыдущего параграфа продемонстрированы на примере ряда простейших молекул (C_2H_4 , C_2H_6 , CO , C_2H_2 , CO_2 и др.), для которых имеются независимые экспериментальные данные других методов и точные расчеты. Анализ SK_{α} -линий в этих соединениях показал, что данные рентгеноспектрального метода по взаимному положению энергий уровней совпадают с результатами фотоэлектронного метода (см. табл. I для C_2H_2).

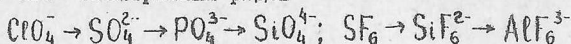
Данные для C_2H_2

Таблица I

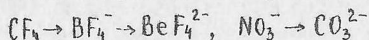
C_2H_2	МО	π_u	σ_g	σ_u	σ_g
I, эв	[7] Ф.Э.	11,4	16,44	18,42	
	K_{α}	11,4	16,4	18,4	24
$ C_{2p} $	K_{α} (ЭКСП.)	0,61	0,46	0,27	0,19
	[8] Рас-	0,61	0,46	0,29	0,18
	[9] че-	0,61	0,47	0,31	0,19
	[10] ты	0,61	0,49	0,28	0,11

Сопоставление результатов различных расчетов (табл. I) показывает, что значения коэффициента C_{2p} перед $2p$ -орбиталью углерода в МО ЛКАО в работе [10] заметно хуже согласуются с экспериментом, чем данные работ [8,9]. Этот результат показателен, т.к. в работе [10] многие интегралы оценивались по приближенным формулам. Таким образом, рентгеновские спектры могут служить экспериментальным критерием точности расчета, т.к. волновые функции более чувствительны к различным приближениям, чем энергии уровней.

В § 3,5,6 и 7 на основе рентгеновских эмиссионных спектров для изоэлектронных рядов



и рентгеноэлектронных спектров для рядов



впервые экспериментально определены энергии валентных уровней этих молекул (рис.2,3, табл.2).

Таблица 2

Энергии связи (Эв)

	F1s	F2s		σ-уровни		π-уровни		
		1a ₁	1t ₂	2a ₁	2t ₂	1e	3t ₂	1t ₁
LiF	690,2	34,4		13,5				
Li ₂ BeF ₄	691,1	36,3		15,2		14,4		
LiBF ₄	692,8	39,7	37,8	21,2	19,3	16,0-14,7		
CF ₄	695,2	43,8	40,3	25,1	22,2	18,5	17,4	16,1

В указанных изоэлектронных рядах ионность связи возрастает слева направо, и отрицательный эффективный заряд на периферийных атомах кислорода и фтора также увеличивается в связи с ростом ионности связи и ростом общего отрицательного заряда группы. В этом же направлении растут атомные орбитальные энергии валентных s- и p-электронов центрального атома.

Вследствие этого изменение взаимного положения уровней (и абсолютных значений энергий ионизации) во всех изоэлектронных рядах протекает по одним и тем же закономерностям (рис.2,3, табл.2).

В качестве примера проанализируем данные для ряда



В предельном случае чисто ионной связи F_4^- было бы только два валентных уровня: $2s$ - и $2p$ - уровни иона F^- . В случае ковалентной связи должно быть 7 уровней: $1a_1$ и $1t_2$, которые в основном соответствуют $2s$ -электронам F , $2a_1$ и $2t_2$ (это уровни σ -связи F-F) и $1e$, $3t_2$ и t_1 - это уровни F^{2p} электронов, участвующих в слабой π -связи, или уровни неподеленных пар. Спектр VeF_4^{2-} чрезвычайно близок к спектру LiF , где связь близка к ионному типу. Наличие ковалентной составляющей химической связи приводит все же к отделению σ -уровней от π -уровней. В VF_4^- и особенно в CF_4 уже четко проявляются расщепление $2s$ -уровней F на $1a_1$ - и $1t_2$ - уровни, отделение σ -уровней от π -уровней и дальнейший рост различий в энергиях отдельных σ - и π -уровней.

Следует отметить далее систематический рост энергии $2a_1$ -уровня^{х)} в связи с ростом орбитальной энергии $2s$ -электронов в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$. Все эти закономерности и некоторые другие, рассмотренные в диссертации, хорошо передаются теоретическими расчетами рядов EO_4^{X-} [11], EO_3^{X-} [11] и EF_6^{X-} [12] (рис.3). Особенно отчетливо проявляется переход системы уровней при росте ионности связи к двум граничным уровням ($2s$, $2p$ -уровни F или O).

В § 4 приводятся данные по электронному строению CeO_3^- и рассмотрены различия в рядах CeO_4^- , CeO_3^- и SO_4^{2-} , SO_3^- .

х) В волновой функции этого уровня заметно представлены $2s$ - состояния центрального атома.

I. В анионах ClO_4^- и SO_4^{2-} взаимодействие $2p_{\pi}(0) - Zr_{Cl}$ или $2p_{\pi}(0) - Zr_S$ полностью отсутствует, т.к. в волновой функции уровня $3t_2$ не содержится Zr -орбиталей Cl или S . С другой стороны, эти взаимодействия заметно проявляются для анионов ClO_3^- и SO_3^{2-} : в этих анионах в волновой функции уровня $4a_1$ заметно представлены Zr -орбитали Cl или S .

2. Участие $3d$ -состояний Cl и S в химической связи уменьшается в рядах $ClO_4^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_2^-$ и $SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$, т.е. с уменьшением степени окисления рассматриваемого атома. Этот вывод согласуется с расчетом [13].

В § 6 рассмотрено электронное строение CH_xCl_{4-x} и CCl_xF_{4-x} ($X=0-4$) на основе рентгеновских спектров CK_{α} , FK_{α} , $ClL_{II,III}$, ClK_{β} и составлены схемы уровней. Рост X приводит к уменьшению положительного заряда на атоме углерода и росту отрицательного заряда на атоме Cl в ряду CH_xCl_{4-x} , а в ряду CCl_xF_{4-x} приводит еще также к росту отрицательного заряда на атоме F .

В § 8 на основе ClK_{β} и PdL_{β_2} - линий определены энергии валентных уровней и коэффициенты перед Zr -орбиталями Cl и $4d$ -орбиталями Pd в $PdCl_4^{2-}$, $PdCl_6^{2-}$, $Pd(NH_3)_4^{2+}$ и $Pd(NH_3)_2Cl_2$.

В табл. 3,4 приводятся данные по энергетическому положению уровней и вкладу различных атомных орбиталей в волновую функцию соответствующего уровня. В таблицах приведено лишь относительное положение уровней - для оценки абсолютного потенциала ионизации к величинам в табл.3,4 необходимо прибавить - II,4 эв. Точность энергетических величин порядка $\pm 0,10 \div 0,15$ эв., а величин $C^2 \sim 5-10\%$. Сравнение с оптическими данными приведено в табл.5.

Таблица 3

Уровни ξ_i в $PdCl_6^{2-}$ (в эв.) и значение C_{Zr}^2 при групповых функциях из Zr -орбиталей Cl

MO	a_{1g}	e_g	$1t_{1u}$	$1t_{2g}$	$2t_{1u}$	t_{2u}	t_{1g}	$2t_{2g}$
ξ_i	-2,6	-1,8	-0,9	-0,1	0,5	0,9	1,4	2,0
C_{Zr}^2	0,73	0,73	0,73	0,87	I	I	I	0,34

Таблица 4

Уровни ϵ_i в $PdCl_4^{2-}$ (в эв.)

MO	$1a_{1g}$	b_{1g}	$1e_u$	$1b_{2g}$	$1e_g$	a_{2u}	b_{2u}	$2e_u$	$2a_{1g}$	a_{2g}	$2e_g$	$2b_{2g}$
ϵ_i	-1,9	-1,4	-0,9	-0,8	-0,1	0,8	0,9	0,9	1,0	1,5	1,9	2,1
C_{3p}^2	0,77	0,77	0,77	0,71	0,71	1	1	1	~ 0	1	0,88	0,88
C_{4d}^2 (Pd)	0,05	0,21		0,28	0,28				0,90		0,78	0,78

Таблица 5

Сравнение с оптическими данными (в эв.) . Для $PdCl_4^{2-}$ положение уровня $2b_{2g}$ условно принято за 0 $PdCl_6^{2-}$ б. $PdCl_4^{2-}$

a.	$1t_{1u} \rightarrow 2t_{1u} + t_{2u}$	$1t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$
опт.	1,5	2,5
рентг.	1,6	2,9

б. MO	$2b_{2g}$	$2e_g$	$2a_{1g}$	$2e_u(\pi)$	$1e_u(\sigma)$
опт.	0	0,8	1,2	2,0	3,1
рентг.	0	0,2	1,1	1,2	3,0

Участие $4d$ - орбиталей Pd различной симметрии в химической связи $PdCl_4^{2-}$ полностью определяется геометрическими факторами. Минимальное участие в связях принимают орбитали d_{z^2} , уровни a_{1g} (табл.4), т.к. основная плотность d_{z^2} - орбиталей перпендикулярна плотности комплекса: примесь d_{z^2} орбиталей в уровне $1a_{1g}$ ничтожна, а уровень $2a_{1g}$ представляет собой почти чистую пару d_{z^2} -электронов. Незначительное "отталкивание" уров-

ней $1a_{1g}$ $-2 a_{1g}$ объясняет большую устойчивость $2a_{1g}$ -уровня. Активное участие в σ -связи принимают орбитали $d_{x^2-y^2}$: их поддержание в МО уровня $1b_{1g}$ значительно; а сильное "отталкивание" уровней $1b_{1g}$ и $2b_{1g}$ приводит к тому, что $2b_{1g}$ является незанятым уровнем. Наличие $3d_{xy}$ ($3d_{xy}$) - $4d_{xy}$ взаимодействия приводит к заметной роли $4d_{xy}$ - орбиталей в уровнях $1b_{2g}$ и $1e_g$ и является причиной меньшей стабильности уровней $2e_g$ и $2b_{2g}$ по сравнению с уровнем $2a_{1g}$.

В § 9 показано, что максимумы K_{ρ_5} - линии в комплексах элементов первого переходного периода отражают энергетическое положение σ -уровней лигандов, а интенсивности этих максимумов - амплитуду волновой функции лигандов в районе ядра атома переходного элемента. Теоретическое построение профиля K_{ρ_5} - линии на основе расчетных характеристик лигандов находится в хорошем согласии с экспериментом (рис.4). В этом параграфе табулирован также ряд энергий уровней (симметрии t_{1u} для октаэдров) в комплексах $Cr(CO)_6$, $K_3Cr(NCS)_6$, $Cr(C_6H_6)_2$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $K_3Co(NO_2)_6$, $K_3Co(CN)_6$ и показана возможность решения ряда структурных вопросов на основе K_{ρ_5} линии. Сопоставление спектров соединений ML_xL_y , $ML'_xL'_y$, ML_{x+y} , где M - металл, L и L' - лиганды, позволяет судить о трансферабельности связей $M-L$ и $M-L'$ в комплексах.

Наибольший интерес представляет сравнение энергий уровней, которые соответствуют групповым орбиталям лигандов в комплексах, с энергиями этих же орбит в свободных лигандах. Так как рентгеноспектральные данные дают лишь взаимное положение уровней, то в настоящее время можно сравнить лишь разности энергий уровней. Приведенные в табл.6 данные показывают, что взаимное положение целого ряда уровней в комплексах практически полностью совпадает с их положением в свободных лигандах.

Необходимо подчеркнуть, что речь идет не о всех групповых орбиталях, образованных из соответствующих орбит лигандов, а только о тех групповых орбиталях, которые преобразуются по тому же неприводимому представлению точечной группы симметрии комплекса, что и $4p$ - орбитали переходного металла. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что роль

Таблица 6

Сравнение разностей энергий уровней (в эв.). Начало отсчета выбрано условно. Р.С. - рентгеновские спектры, Ф.Э. - фотоэлектронные спектры

МО	6a ₁	5a ₁	4a ₁
NO ₂ в K ₂ Co(NO ₂) ₆ . Р.С.	0	6,5	9,9
Свободная молекула NO ₂ . Ф.Э.	0	6,4	10,0

4p - состояний металла в образовании химической связи σ-типа невелика. Из полученных результатов следует также, что 4p - состояния заметного участия в π-связи не принимают.

В § 10 изложены исследования СКр - линии в 37 соединениях (преимущественно комплексы переходных металлов). СКр - линия дает представление о распределении 3p - орбиталей Cl по молекулярным орбиталям. Это распределение, как видно из рис.5, высоко специфично. Показана возможность различия цис- и транс-изомеров, определения соотношения числа внутри- и внешнесферных атомов хлора в комплексе, анализа характера химической связи в комплексе.

В § 11 пояснен подход к интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров координационных кристаллов, применяемый в § 12 и 13.

В § 12 методом эквивалентных орбит проведен расчет СК_α - полосы монокристалла графита для трех вариантов взаимной ориентации монокристалла и кристалла-анализатора (рис.6). В случае α (рис.6) можно получить чистую σ -полосу графита. Расчет находится в хорошем согласии с экспериментом (рис.6). На основе экспериментальных данных для ширины σ -зоны графита получена величина 20±2 эв, а для π-зоны - 10±2 эв. Проведенное исследование показало, что использование поляризованного характера рентгеновского излучения монокристаллов позволяет существенно облегчить определение симметрии валентных уровней.

В § 13 рассмотрено электронное строение Al₂O₃ и SiO₂ на основе рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров. Анализ

полученных спектров показал, что максимумы плотностей состояний, которые проявляются в отдельных спектрах, совпадают (рис.7), если привести спектры к единой шкале отсчета. Число и относительную интенсивность наблюдаемых максимумов, их последовательность, а также их отсутствие или наличие в определенном спектре, можно понять при учете лишь ближайшего окружения центрального атома, например, в SiO_2 можно ограничиться тетраэдром SiO_4 . В этом случае наблюдаемые максимумы можно условно идентифицировать с молекулярными уровнями группы SiO_4 (рис.7).

В этом же параграфе проанализирована взаимосвязь атомных орбитальных энергий и максимумов распределения электронной плотности этих же состояний в молекулах и кристаллах. Показано, что в молекулах и кристаллах обычно сохраняется последовательность и взаимное расположение максимумов, наблюдаемое для свободных атомов. Основное различие связано с перераспределением электронной плотности, в результате чего уменьшаются энергии уровней, в волновых функциях которых заметно представлены орбитали отрицательно заряженного атома, и повышаются энергии уровней, содержащих орбитали положительно заряженных атомов (Ср, например, положение максимума SiK_β - линии с энергией Zr -орбиталей Si и максимум OK_α -линии с энергией $2p$ -электронов O на рис.7). Существенное влияние на различие энергий атомных уровней и молекулярных уровней оказывает также "отталкивание" уровней одинаковой симметрии в молекулах и кристаллах.

В § 14 материал предыдущих параграфов, а также экспериментальные данные других авторов использованы для установления некоторых закономерностей в электронном строении неорганических соединений.

1. Энергии уровней

а. Связь уровней молекул с атомными орбитальными энергиями

Экспериментальные данные по энергиям молекулярных уровней показывают, что весьма часто величина энергии уровня определяется в основном лишь одной или двумя атомными орбитальными энергиями. Этот вывод справедлив не только для уровней свободных

молекул и изолированных групп в кристаллах, но и для максимумов электронной плотности таких кристаллов как SiO_2 , BN , TiC и т.д.

б. Закономерности в изоэлектронных сериях

Отмеченные выше закономерности для рядов EO_4^{x-} , EF_6^{x-} и т.д. носят общий характер: они могут быть, в частности, перенесены и на изоэлектронные серии элементов одной и той же группы (см., например, фотоэлектронные данные для тетрагалогенидов элементов четвертой группы и гексафторидов элементов шестой группы [14-16]).

в. Фиксация взаимного расположения уровней

В случае донорно-акцепторной связи переходного металла M и многоатомного лиганда L целый ряд уровней лиганда сохраняет свое взаимное положение. Этот вывод для соединений с донорно-акцепторной связью можно подтвердить также фотоэлектронными исследованиями молекул PF_3 и OPF_3 [17], BH_3 , NH_3 , CO и BH_3NH_3 , BH_3CO [18], PF_3 и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [19].

2. Волновые функции

Рассматриваемые закономерности справедливы не только для свободных молекул и изолированных групп, но и для более широкого круга соединений (см. п.1а).

а. Орбитали непереходного атома Э.

Рассмотрим соединения EX_n , где X - неметалл, а заряд на атоме Э - положительный. Валентные S -орбитали атома Э принимают существенное участие в химической связи лишь для атомов Э в первой половине периода. Основное участие в образовании химической связи принимают валентные p -электроны. Из анализа $\text{ЭК}_{p,p}$ -линии в EO_4^{x-} , EF_6^{x-} и целого ряда других соединений следует, что $3p$ -орбитали в основном заселяют уровень b -связи. Сравнительно велика их заселенность также на уровнях, которые в основном соответствуют S -состояниям ато-

ме X. В π -связи Зр-электроны в изолированных группировках с симметрией O_h , T_d вообще практически не участвуют. Участие их в π -связи наблюдается для низко-симметричных молекул и в кристаллах (например, в SiO_2 и т.д.).

Орбитали Зр элементов второго периода принимают более заметное участие в π -связи, чем орбитали Зр элементов третьего периода.

б. Орбитали переходного атома Э.

Рассмотрим соединения $ЭX_n$, где X - неметалл, а заряд на Э положительный. Валентные d-электроны элемента Э принимают более заметное участие в π -связи по сравнению с валентными p-электронами непереходных элементов. Валентные d-электроны практически не перемешиваются с s-состояниями X: интенсивность линий L_{α} и L_{β_2} в соответствующей области всегда крайне низка.

Линия $K_{\beta_2\beta}$ дает представление о распределении 4p-орбиталей по МО для атомов первого переходного периода. Целый ряд свойств этого распределения напоминает распределение Зр-орбиталей в соединениях элементов третьего периода: 4p-состояние не участвует в π -связи, в основном сосредоточены в σ -орбитах, заметно взаимодействуют с s-состояниями X, причем их заселенность на этом уровне также растет со степенью окисления. С другой стороны, в отличие от суммарной заселенности Зр-орбиталей элементов третьего периода, которая уменьшается с ростом степени окисления, суммарная заселенность 4p-орбиталей растет с ростом степени окисления. Это свойство полностью аналогично поведению $3d$ -электронов в элементах третьего периода и является таким образом общей закономерностью для орбиталей, не представленных в основном состоянии соответствующего атома.

в. Орбитали атома X

Рассмотрим соединения $ЭX_n$ (см. а и б). Следует отметить следующие две закономерности.

Во-первых, s - и p -орбитали X не бывают заметно представлены в одном и том же уровне, если даже это и разрешено по теоретико-групповым соображениям.

Во-вторых, с ростом степени ионности связи Э-Х энергетическая разность между уровнями, где заметно представлены валентные p -орбитали X , резко уменьшается.

Содержание § 15 и 16 отражено ниже (п. II и I2 раздела "Основные результаты").

Часть II. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Эта часть диссертации состоит из 14 параграфов. В § 1, который носит обзорный характер, изложены физические основы рентгеноэлектронного метода и взаимосвязь энергии связи внутренних электронов $E_{св}$ атома в химических соединениях с эффективным зарядом рассматриваемого атома и рядом других физико-химических характеристик соединения.

Применение рентгеноэлектронных спектров внутренних уровней для изучения химической связи базируется на зависимости величины $E_{св}$ от эффективного заряда q атома. Эта зависимость близка к линейной [5,6]. Определение величины q на основе $E_{св}$ в настоящее время для комплексных соединений неразработано, поэтому в наших исследованиях мы использовали лишь симбатный характер изменения $E_{св}$ и q для оценки тенденций в изменении заряда q переходного элемента в зависимости от степени окисления, лигандов и структуры соединения. Так как величина q , а тем самым и $E_{св}$, зависит от функциональной группы, в которую входит изучаемый атом, а интенсивность линии прямо пропорциональна числу таких атомов, то рентгеноэлектронные спектры позволяют определять характер и число различных функциональных групп. В качестве иллюстрации высокой специфичности рентгеноэлектронных спектров см. рис. 8, составленный на основе наших экспериментальных данных.

В § 2 рассмотрены методические вопросы получения рентгеноэлектронных спектров, основные характеристики рентгеноэлектронного спектрометра VIEE-15, на котором проводились

исследования, условия съемки образцов и подготовки образцов к съемке. Описана конструкция специальной камеры, позволяющей проводить съемки спектров веществ, которые легко гидролизуются или окисляются при доступе воздуха. Изложены результаты экспериментальной проверки достоинств и недостатков различных рентгеноэлектронных линий, используемых в качестве стандарта для определения абсолютного значения величины $E_{св}$. Наиболее удобным стандартом при изучении комплексных соединений на спектрометре VIEE-15 является линия $C1s$ ($E_{св}=285,0$ эв) от слоя углеводорода, оседающего на исследуемом образце вследствие дегазации различных органических материалов (вакуумные прокладки, пленка для крепления вещества и т.д.), находящихся в объеме спектрометра.

В § 3-7 изложены рентгеноэлектронные исследования $4f$ - уровней Pt в 80 соединениях, $4d$ в 35 соединениях, Re в 9 соединениях и $3d$ -уровней Pd в 30 соединениях, Rh в 65 соединениях. В этих же соединениях изучены линии лигандов: $N1s$, $Cl2p$, $Br3d$, $S2p$ и некоторые другие. Исследованы также линии $F1s$ в 20 соединениях (§ 9). В качестве иллюстрации в табл. 7 и 8 частично приводятся результаты исследования соединений Pt и Rh .

При исследовании комплексов мы стремились измерить величины $E_{св}$ уровней $4f$ и $3d$ переходного элемента в рядах однотипных соединений, например $(PPh_3)_2PtA_2$, в зависимости от A . Это позволяет определить способность лиганда A к оттягиванию электронной плотности от металла. В частности, способность лиганда A в ряду $(PPh_3)_2PtA_2$ выражается рядом (см. табл. 7)

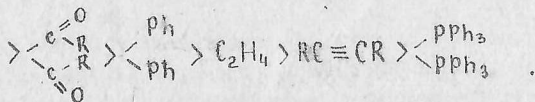
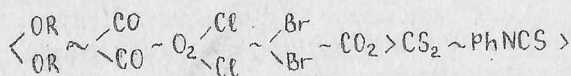


Таблица 7

Энергия $Pt4f_{7/2}$ -электронов (в эв.) $L=PPh_3$

Соединение	Pt4f	Соединение	Pt4f
$L_2PtO_2 \cdot (CF_3)_2C=C=O$	73,5	L_2PtCl_2	73,3
L_2PtCO_3	73,4	L_2PtBr_2	73,2
$L_2Pt(OOCCOCH_3)_2$	73,4	L_2PtCO_2	73,2
$L_2Pt \begin{array}{l} / \quad O - O \\ \quad \quad \\ \backslash \quad O - C=O \end{array}$	73,4	$L_2PtPPhCS$	73,1
$L_2Pt(OOCH)_2$	73,4	L_2PtCS_2	73,0
$L_2Pt \begin{array}{l} / \quad O - O \\ \quad \quad \\ \backslash \quad O - O-CPh_2 \end{array}$	73,3	$L_2Pt(C \begin{array}{l} \diagup \quad Ph \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array})_2$	73,1
$L_2Pt(OOCEt)_2$	73,3	$L_2Pt(C \begin{array}{l} \diagup \quad OEt \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array})_2$	73,0
$L_2PtO_2 \cdot (CH_3)_2CO$	73,3	L_2PtPh_2	72,6
L_2PtO_2	73,3	$L_2Pt(C_2H_4)[6]$	72,4
		$L_2Pt(Ph-C=C-Ph)$	72,1
		$L_2Pt(C_2H_2)$	72,1
		L_2PtL_2	71,7
		$(CH_3)_3PtI$	74,2
		L_3PtHCl	72,8
		$(LPt)_4$	72,0
		Pt	71,3

Некоторые результаты, справедливые для всех изученных элементов, суммированы в § 8,9.

I. Сдвиг внутренних линий 4f или 3d изученных переходных металлов возрастает примерно на 1 эв с ростом формальной

степени окисления на единицу (при однотипных лигандах). Например, $\Delta E_{\text{СВ}}$ для 4f-линии $K_2Pt(NO_2)_6$ и $K_2Pt(NO_2)_4$ равно 1,8 эв, а в K_2PtBr_6 и K_2PtBr_4 0,8 эв. Это позволяет определять степень окисления переходного элемента в соединении. В частности, показано, что в соединениях $[Pt(NO_2)(NH_3)_2Br_2]_2$ и $(NH_4)_2[Pt(NH_3)NO_2Br_3]_2$ отсутствует Pt (III), а есть Pt (II) и Pt (IV) в соотношении 1:1.

2. Сдвиг внутренних линий переходных элементов в комплексных соединениях можно представить как аддитивную функцию парциальных сдвигов, вызванных координированными лигандами. Парциальные параметры сдвига были определены для комплексов Pt (II), Pt (IV), Ir (III), Pd (II) (см. в качестве иллюстрации табл.9 для Rh (III)).

Расчет парциальных параметров проводился в предположении, что их величина не зависит от знака и величины заряда комплекса и тем более - от природы внешнесферных ионов. Даже в рамках такой упрощенной схемы получается хорошее соответствие расчета и эксперимента (табл.8).

Постоянство парциального параметра сдвига лиганда отнюдь не означает, что степень оттягивания электронной плотности на данный лиганд всегда постоянна независимо от природы других лигандов: в диссертации (§ 3-7), например, показано, что наличие сильных акцепторов (доноров) уменьшает (увеличивает) способность атома Cl к оттягиванию электронной плотности от металла. Нетривиальность принципа приблизительной аддитивности сдвига уровней центрального атома заключается в том, что перераспределение электронной плотности между лигандами не влияет на сдвиг уровней металла. В качестве примера рассмотрим данные для цис- и транс-изомеров $PtCl_2(PEt_3)_2$. Хотя в цис-измере отрицательный заряд на Cl возрос (уменьшение величины $Cl 2p$ по сравнению с ее значением в транс-комплексе) вследствие транс-влияния группы PEt_3 , значение $Pt 4f$ (а тем самым и заряда Pt) не изменилось.

х) Соединения синтезированы Г.С.Муравейской с сотрудниками (ИОНХ АН СССР).

Таблица 8

Энергии связи (эВ). Сравнение расчета по аддитивной схеме и эксперимента проводятся лишь для тех случаев, где имеется элемент проверки аддитивной схемы

Соединение	Rh ^{5d} _{5/2}		NIS	C12p _{3/2} (K2p _{3/2}) [*] S2p _{3/2}
	эксп.	расчет		
K ₃ Rh(NO ₃) ₆	311,3	311,4	407,5	(293,5)
K ₃ Rh(CN) ₆	311,0	311,0	398,6	(293,4)
K ₃ Rh(C ₂ O ₄) ₃ · 4,5H ₂ O	310,8			(293,3)
K ₃ Rh(NO ₂) ₆	310,7	310,8	404,3	(293,3)
K ₃ Rh(NO ₂) ₃ Cl ₃	310,6	310,5	404,3	198,8, (293,2)
K ₃ Rh(SCN) ₆	309,6	309,6	398,4	(2,3,1) I63,3 ^x)
K ₃ Rh(SO ₃) ₃ · 2H ₂ O	310,1			(293,2) I67,6 ^x)
K ₃ RhCl ₆	310,0	310,2		(293,0) I98,6
Rh(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₃	311,2	311,1	400,5;	
			407,3	
Rh(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃	310,9	310,8	400,5;	
			404,4	
Rh(NH ₃) ₃ (CN) ₃	310,9	310,9	400,2;	
			398,3	
Rh(NH ₃) ₃ Cl ₃	310,5	310,5	400,4	198,8
Rh(NH ₃) ₃ Br ₃	310,2	310,2	400,4	
Rh(NH ₃) ₃ I ₃	309,8	309,9	400,4	
RhCl ₃ · Py ₃	310,2	310,2	400,0	198,2
RhCl ₃ · 3Et ₂ S	310,0			198,4, I64,5 ^x)
RhCl ₃ · 3(CH ₃) ₂ S	309,7	309,9		198,5; I64,5 ^x)
Rh(ThiO) ₃ Cl ₃	309,8	309,9	400,2	198,7; I63,2 ^x)
RhCl ₃ (PPh ₃) ₃	309,9	309,8		198,7
[Rh(H ₂ O) ₆](ClO ₄) ₃	311,7	311,7		208,9
Rh(NH ₃) ₆ Cl ₃	310,7	310,8	400,3	198,3
Rh(TSC) ₃ Cl ₃	310,2		400,9	198,3; I63,5 ^x)
[Rh(ThiO) ₆]Cl(NO ₃) ₂	309,8	309,6	399,9;	198,3; I63,0 ^x)
			406,9	

Частичные параметры сдвигов (в эв.)

а. Амидолиганды

NO ₂	CN	NO ₂	C ₂ O ₄	(NH ₂)	Cl	SO ₃ ²	Br	SCN	SO ₃ ³	I
0,1	0,03	0,00	0,00	0 ¹	-0,1	-0,12	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3

б. Нейтральные молекулы

CO	H ₂ O	NH ₃	C ₂ H ₅ NH ₂	I/2 TSC ⁴	Pu	Et ₂ S	(CH ₃) ₂ S	TriO	PPh ₃
0,17	0,15	0 ¹	-0,07	-0,1	-0,1	-0,17	-0,2	-0,2	-0,25

1) По определению

3) Монодентатная группа

2) Бидентатная группа

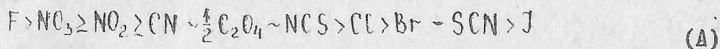
4) Глосемикарбазид.

Энергии внутренних уровней лигандов (в эв.)

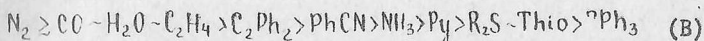
Молекула	C ₂ H ₄	CS ₂	PNCN	NH ₃	Et ₂ S	(NH ₂) ₂ CS		Pu	PPh ₃
						NIS	S ₂ P		
линия	CIS	S ₂ P	NIS	NIS	S ₂ P	NIS	S ₂ P	NIS	P ₂ P
свободная молекула	285,0	163,9	398,4	398,8	163,6	399,9	162,3	398,0	130,6
координ. молекула	283,2	163,0	400,3	400,4	164,5	400,2	163,1	400,3	131,7

Необходимо также подчеркнуть, что физический смысл парциальных параметров для нейтральных лигандов и ацидолигандов различен, поэтому сопоставление можно проводить только в рамках одного и того же ряда.

3. Для большинства лигандов относительная способность к оттягиванию электронной плотности от металлов сохраняется независимо от характера переходного металла и степени его окисления. Несмотря на некоторые исключения можно составить некий усредненный ряд для ацидолигандов:



и для нейтральных лигандов:



В § 8 проведено равнение полученных выше рядов с нефелоксетическим рядом.

4. При анализе ряда нейтральных молекул видно, что акцепторные свойства (начало ряда) характерны для молекул, в которых имеются низкорасположенные незанятые орбитали. В конце ряда расположены молекулы, у которых имеются неподеленные электронные пары с малыми потенциалами ионизации (см. табл. 10 для первых потенциалов ионизации, составленную по литературным данным).

Таблица 10

N_2	CO	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	NH_3	Py	$(CH_3)_2S$	PPh_3
15,1	14,0	12,6	11,4	10,5	10,2	9,2	8,7	8,2 (эб)

Хотя взаимодействие металл-лиганд носит несомненно сложный характер, сопоставление вышеприведенных рядов (А) и (В) с табл. 10 показывает, что донорные свойства молекул (молекулы от PPh_3 до NH_3 , см. ниже) следует связывать, в первую очередь, с легкостью перехода неподеленной электронной пары лиганда к

к металлу, которую можно охарактеризовать потенциалом ионизации соответствующего уровня. Акцепторные свойства молекул связаны, в первую очередь, с орбитальными энергиями нижних вакантных состояний. В пользу этого предположения свидетельствуют высокие значения первых потенциалов ионизации, т.к. в таких молекулах можно ожидать сравнительно большие орбитальные энергии для нижних вакантных состояний.

5. Изучение энергий связи внутренних уровней атомов лигандов позволяет установить, является ли данный лиганд донором или акцептором. Данные табл. II показывают, что в ряду (В) молекулы, расположенные справа от C_2Ph_2 являются донорами, т.к. заряд соответствующего атома при координации становится более положительным. Весьма интересен в этом плане пример тиомочевина: существенное увеличение энергии наблюдается только для атома серы, которым лиганд координирован, а величина $N 1s$ изменяется незначительно. В соединении $tr-[Iren_2Cl_2]Cl \cdot 3Thio$, где тиомочевина не входит в первую координационную сферу Ir , величины $S 2p_{3/2}$ (162,3 эв.) и $N 1s$ (400,0 эв.) совпадают с этими величинами в свободной тиомочевине.

6. Эффект транс-влияния изучен для соединений F (§ 9). В $Cs_2WO_2F_4$, $Cs_2MoO_2F_4$, K_2NbOF_5 атом F в транс-положении к "илловому" кислороду имеет меньшее значение $F 1s$, чем у атома в цис-положении, т.е. связь $M=O$, где $M=Wo, Mo, Nb$, приводит к накоплению отрицательного заряда на атоме F в транс-положении к этой связи. Если в соединении есть мостиковые и концевые атомы F, то, как показывают данные для K_2ZrF_6 , $AlF_3 \cdot 3H_2O$, $GaF_3 \cdot 3H_2O$, $InF_3 \cdot 3H_2O$, на мостиковых атомах F отрицательный заряд выше, чем на концевых.

7. Из общих соображений следует ожидать, что на внешнесферных лигандах типа Cl , NO_2 , NO_3 и т.д. накапливается больший отрицательный заряд, чем на этих же внутрисферных лигандах. В соответствии с этим величины $Cl 2p$, $N 1s$ и т.д. действительно оказались для внешнесферных лигандов меньше, чем для внутрисферных. Анализ свыше 100 величин $Cl 2p_{3/2}$ показал, что все внешнесферные атомы хлора имеют энергию меньше 198,4 эв., а подавляющее большинство внутрисферных - больше 198,4 эв (ис-

ключения составляют лишь атомы С₂ в соединениях, где в качестве лигандов имеются сильные доноры типа PPh₃ и Py).

Кроме анализа общих закономерностей рентгеноэлектронные спектры (§ 3-7) комплексных соединений использовались нами также для решения ряда частных вопросов. Некоторые из полученных результатов приведены нами ниже (см. Основные результаты, п.17).

В § 10-14 рассматривались в основном рентгеноэлектронные спектры в соединениях переходных элементов второго и третьего периода.

В § 10 показан аддитивный характер сдвига линий С 1s и S 2p. Для соединений углерода продемонстрировано наличие индукционного эффекта. В частности (табл.12), увеличение ионности связи в форматах при переходе Be → Ba приводит к накоплению заряда на атоме кислорода (уменьшение величины O1s), что, в свою очередь, ведет к уменьшению положительного заряда атома углерода (уменьшение величины C1s).

Таблица 12

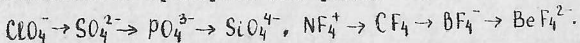
Энергии связи (в эв)

	Be(ОСОН) ₂	Mg(ОСОН) ₂	Ca(ОСОН) ₂	Sr(ОСОН) ₂	Ba(ОСОН) ₂
O1s	533,1	532,8	532,5	532,3	532,0
C1s	289,6	289,5	289,1	288,9	288,7

В § 11,12 изложено исследование химической связи в ~ 30 минералах Mg, Al, Si, а также лунного реголита из морей Изобилия и Спокойствия. Исследование линий Mg2p, Al2p и Si2p в минералах показало, что рентгеноэлектронные спектры позволяют отличить минералы кислых пород от минералов основных пород, т.к. величины Mg2p, Al2p и Si2p в последних заметно меньше. Наиболее неожиданный результат при изучении лунного реголита получен для Fe2p - линии. На основе подробного анализа спектров Fe2p в минералах земного происхождения,

в различных метеоритах и образцах стали сделан вывод, что в лунном реголите металлическое железо находится в расплывленном состоянии; это железо лишь в незначительной степени окисляется кислородом земной атмосферы.

В § 13 показано, что сдвиг внутренних линий непереходных элементов второго и третьего периода в соединениях, где эти элементы проявляют максимальную валентность и, прямо пропорционален n^2 для однотипных соединений. Эта полуэмпирическая зависимость проверена для рядов $SF_6 \rightarrow PF_6 \rightarrow SiF_6^{2-} \rightarrow AlF_6^{3-}$,



В § 14 проведена проверка приближенной линейной зависимости между величиной $E_{св}$ и зарядом атома q , определенным по сдвигу рентгеновских эмиссионных линий. Эта зависимость подтверждена для соединений элементов третьего периода и низкоспиновых комплексов железа.

Основные результаты

1. Изложены общие принципы интерпретации рентгеновских спектров валентных уровней в свободных молекулах и изолированных группах.

2. Рассчитаны теоретические профили $СК\alpha$ линий в C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , CO , CO_2 . Теоретические профили хорошо согласуются с экспериментальными. Определены коэффициенты перед $2p$ орбиталями в МО ЛКАО для этих молекул на основе экспериментального профиля $СК\alpha$.

3. Для изоэлектронных рядов $ClO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$, $SF_6 \rightarrow SiF_6^{2-} \rightarrow AlF_6^{3-}$, $CF_4 \rightarrow BF_4^- \rightarrow BeF_4^{2-}$, $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$

впервые экспериментально определены энергии валентных уровней и отмечены закономерности изменения энергетических характеристик.

4. Определены энергии валентных уровней ClO_3^- . В рядах $ClO_4^- \rightarrow ClO_3^-$, $SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ уменьшается участие $3d$ электронов Cl и S в химической связи. В анионах ClO_3^- и SO_3^{2-} заметно проявляется взаимодействие $3p_{се} - 2p_o(\pi)$ и $3p_s - 2p_o(\pi)$, которое полностью отсутствует в ClO_4^- и SO_4^{2-} .

5. Изучен систематический характер изменения различных электронных характеристик в рядах CN_xCl_{4-x} , CSe_xF_{4-x} .

6. Определены энергии уровней и коэффициенты перед $3p$ -орбиталями Ce и $4d$ -орбиталями Pd в $PdCl_4^{2-}$, $PdCl_6^{2-}$, $Pd(NH_3)_4^{2+}$, $Pd(NH_3)_2Cl_2$.

7. Разработан метод интерпретации K_{β_5} -линии переходного металла в комплексных соединениях на основе энергий и волновых функций электронных уровней лигандов. Теоретические профили

K_{β_5} -линии переходного металла в $K_3Co(NO_2)_6$, $K_3Cr(NCS)_6$, $Cr(CO)_6$, $Cr(C_6H_6)_2$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $K_3Co(CSM)_6$

хорошо согласуются с экспериментальными. Определены энергии некоторых уровней в комплексах и показано, что одна из особенностей донорно-акцепторной связи металл-лиганд заключается в том, что взаимное энергетическое положение уровней в координированных лигандах примерно совпадает с их положением в соответствующих свободных лигандах.

8. Исследована CeK_{β_1} -линия в 37 соединениях. Установлена взаимосвязь ширины CeK_{β_1} -линии и функции атома Ce в соединении.

9. Рассчитана CK_{α} -полоса графита для различных взаимных ориентаций монокристалла графита и кристалла-анализатора.

10. Обобщены закономерности для энергий и характера волновых функций валентных уровней в неорганических соединениях.

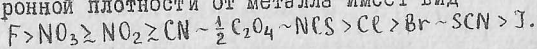
11. Рассчитаны параметры эквивалентных орбит из значений потенциалов ионизации некоторых простейших молекул. Параметры эквивалентных орбит коррелируют с энергиями связи и константами упругости соответствующей химической связи. Применение параметров эквивалентных орбит, определенных из экспериментальных данных, позволяет достигнуть высокой степени соответствия экспериментальных и теоретических потенциалов ионизации в сложных молекулах.

12. Доказан квазистационарный характер некоторых максимумов в рентгеновских спектрах поглощения газов и комплексных соединений.

13. Отработана методика работы на рентгеноэлектроном спектрометре VEE-15.

14. Изучены энергии связи $4f$ -электронов переходного металла в 80 соединениях Pt, 35 соединениях Ir, 9 соединениях Re и энергии связи $3d$ -электронов в 30 соединениях Pd, 65 соединениях Rh.

При увеличении формальной степени окисления на единицу энергия связи внутреннего электрона переходного металла увеличивается примерно на 1 эв при аналогичных лигандах. Усредненный ряд способности ацидолигандов к оттягиванию электронной плотности от металла имеет вид



Соответствующий ряд для нейтральных молекул имеет вид $N_2 \geq CO \sim H_2O \sim C_2H_4 > C_2Ph_2 > PhCN > NH_3 > Py > R_2S \sim Thio > PPh_3$.

Донорно-акцепторные свойства лигандов коррелируют с их первыми потенциалами ионизации.

15. Определены параметры парциальных сдвигов внутренних уровней изучаемых атомов в зависимости от соседних атомов. Аддитивные схемы расчета сдвигов разработаны для уровней Pt $4f$, Ir $4f$, Pd $3d$, Rh $3d$, Cl s , S $2p$.

16. Изучены внутренние уровни лигандов в соединениях Pt, Ir, Re, Pd, Rh и других переходных элементов. Энергия внутренних уровней атомов-доноров в лигандах вследствие перехода части их электронной плотности на металл увеличивается в комплексах по сравнению со свободным лигандом, а для атомов-акцепторов в лигандах - уменьшается. Анализ линии F_{1s} показывает накопление отрицательного заряда на атомах F в транс-положении к "идовому" кислороду и на мостиковых атомах F.

17. В соединениях Rh и Fe нитрозильная группа NO заряжена отрицательно. В комплексах с молекулярным азотом атом азота, связанный с атомом переходного металла, несет отрицательный заряд.

В розовой форме соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ заряды атомов Pt в катионе и анионе различны. В зеленой форме - заряды атомов Pt одинаковы, т.е. связь Pt-Pt в этом соединении приводит к выравниванию зарядов на атомах Pt.

18. Проведены рентгеноэлектронные исследования химической связи в минералах Mg, Al, Si и в лунном реголите из морей Спокойствия и Изобилия. Металлическое железо в лунном реголите находится в мелкодисперсном состоянии и лишь в незначительной степени окисляется кислородом земной атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Б.Боровский. Физические основы рентгеноспектральных исследований. Изд.МГУ. 1956.
2. М.А.Блохин. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат.1957
3. М.А.Блохин. Методы рентгеноспектральных исследований.М.1959
4. Р.Л.Баринский, В.И.Нефедов.Рентгеноспектральное определение зарядов атома. Изд."Наука".1966.
5. К.Зигбан и др. Электронная спектроскопия.Изд."Мир",1971.
6. K.Siegbahn et al. ESCA applied to free molecules North - Holland Amst. 1969.
7. C.Baker, D.W.Turner. Chem.Comm, 797 (1967)
8. W.E.Palke, W.N.Lipscomb. J.Amer.Chem.Soc.88, 2384 (1966)
9. A.D.Mc, Lean. J.Chem.Phys. 32, 1595 (1960).
10. L.Burnelle. J.Chem.Phys. 35, 311 (1961).
- 11.С.П.Долин. М.Е.Дяткина.Ж.структ.химии (в печати).
- 12.Е.Л.Розенберг, М.Е.Дяткина. Ж.структ.химии 12,548(1971)
13. I.N.Hillier, V.R.Saunders. Chem.Commun.18, 1183 (1970).
14. A.W.Potts et al. Phil.Trans.Roy.Soc. A 268, 59 (1970).
15. J.C. Green et al. Phil.Tran.Roy.Soc. A 268, 111 (1970).
16. P.J.Basset, D.R.Lloyd.Chem.Phys. Lett. 2, 28 (1969).
17. P.J.Basset et al. Chem.Phys.Lett. 6, 253 (1970).
18. D.R.Lloyd, H.Lynaugh. Chem.Commun. 22, 1545 (1970).
19. I.N.Hillier et al. Chem.Commun. 20, 1316 (1970).
20. G.Wiech В собр.Рентгеновские спектры и электронная структура вещества т.П, стр.25, Киев,1969.
21. О.Е.Ершов, А.П.Лукирский. ФТТ 6, 2137 (1966)
Материалы диссертации докладывались на II и IV всесоюзных совещаниях по применению физических методов к исследованию координационных соединений (Кишинев, октябрь 1965 и октябрь 1971 г.), на международном симпозиуме "Рентгеновские

спектры и электронная структура вещества" (Киев, сентябрь 1968 г.), на съезде физиков Казахстана (Алма-Ата, ноябрь 1969 г.), на IX Всесоюзном совещании по рентгеновской спектроскопии (Ивано-Франковск, февраль 1971 г.), на V Международном конгрессе по металлорганической химии (Москва, август 1971 г.), на III конференции по координационной химии (Братислава-Смолянице, декабрь 1971 г.), на третьей научной конференции по исследованию Луны (Ньюстон США, январь 1972 г.), на заседании Президиума АН СССР (Москва, 23.11.1972 г.).

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях.

1. A.Meisel, W.Nefedow, Z.Chem. I, 337 (1961)
2. A.Meisel, W.Nefedow, Z.Phys.Chem. 219, II4 (1962)
3. W.Nefedow. Phys. Stat.Sol. 2, 904 (1962)
4. В.И.Нефедов. Изв.АН СССР (сер.физ.) 28, 816(1964).
5. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 5, 649(1964).
6. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 5, 651(1964).
7. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 7, 549(1966).
8. В.И.Нефедов. Ж. структ.химии 7, 719(1966).
9. Р.Л.Баринский, В.И.Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах Изд. "Наука" 1966.

Перевод на немецкий язык:

R.L.Barinski, W.I.Nefedow. Röntgenspektroskopische Bestimmung der Atomladungen in Molekülen Akademie - Verlag, Leipzig 1969.

10. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 8, 686(1967).
11. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 8, 1087(1967).
12. В.И.Нефедов, В.А.Фомичев. Ж.структ.химии 9, 126(1968).
13. В.И.Нефедов, В.А.Фомичев. Ж.структ.химии 9, 279(1968).
14. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 10, 837(1969).
15. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 10, 938(1969).
16. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 10, 691(1969).
17. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 11, 292(1970).
18. В.И.Нефедов. Ж.структ.химии 11, 299(1970).

19. В.И.Нефедов. В сб. Рентгеновские спектры и электронная структура вещества. Киев 1968, т.П, стр.201.
20. В.И.Нефедов. Ж. структ.химии 12, 308 (1971)
21. В.И.Нефедов. Ж. структ.химии 12, 521 (1971)
22. В.И.Нефедов, К.И.Нарбутт. Ж. структ.химии 12, 1019(1971)
23. В.И.Нефедов, А.П.Садовский, Л.Н.Мезалов и др. Ж. структ. химии 12, 681(1971)
24. В.И.Нефедов, Л.Н.Мезалов, А. П.Садовский и др. Ж. структ. химии 12, 1015 (1971)
25. В.И.Нефедов, И.А.Захарова, М.А.Порай-Кошиц. Изв.АН СССР (сер.хим.) 8, 1846 (1971)
26. W.I. Nefedow. В сб. X-Ray Photoelectron spectroscopy (An International Symposium, Zurich, October 1971). стр 57. 1971
27. А.П.Виноградов, В.И.Нефедов, В.С.Урусов, Н.М.Жаворонков Доклады АН СССР, 201, 957 (1971); Sci. Conf. Houston, Texas (in press) 1972
28. В.И.Нефедов, И.Б.Барановский. Ж.неорг.химии 17, 466 (1972)
29. В.И.Нефедов, К.И.Нарбутт. Ж. структ.химии 13(1972) стр.63
30. В.И.Нефедов. Ж. структ.химии 13, 309 (1972)
31. В.И.Нефедов. Ж. структ.химии 13, 352(1972)
32. В.И.Нефедов, И.А.Захарова, М.А.Порай-Кошиц. Доклады АН СССР 202(3) (1972):
33. В.И.Нефедов. В.С.Урусов, М.М.Кажана. Геохимия 1, II (1972)
34. Н.М.Жаворонков, В.И.Нефедов, Ю.А.Буслаев и др. Изв.АН СССР (сер.физ.) 36, 371 (1972)
35. В.И.Нефедов, М.А.Порай-Кошиц, И.А.Захарова и др. Изв.АН СССР (сер.физ.) 36, 381 (1972)
36. В.И.Нефедов, А.И.Григорьев, М.А.Порай-Кошиц Доклады АН СССР 204 (1), (1972)

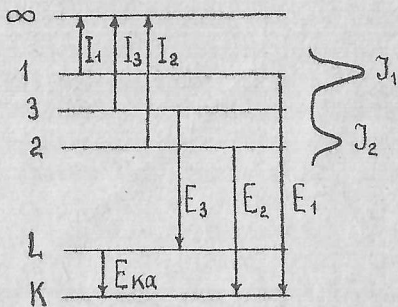


Рис 1 Схема рентгеновских переходов

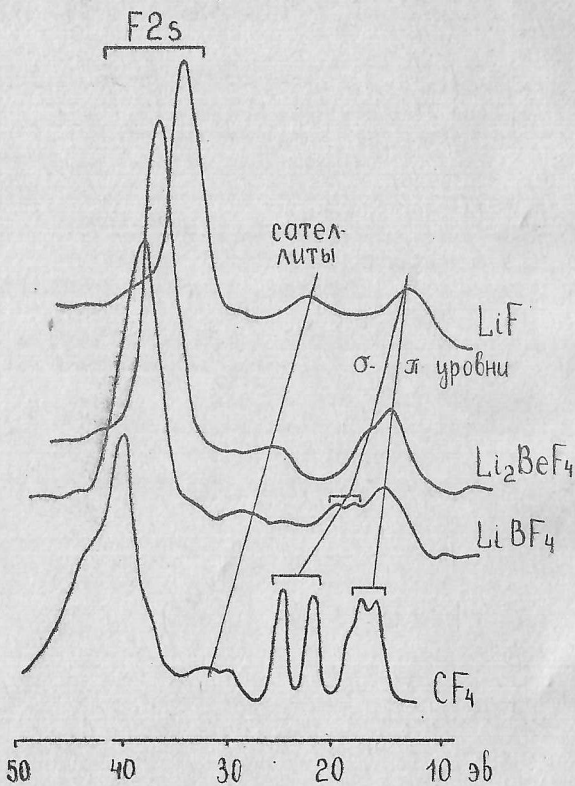


Рис.2 Рентгеноэлектронные спектры

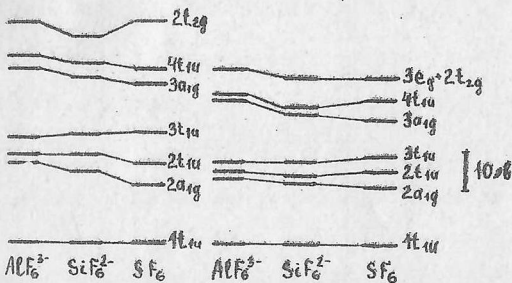
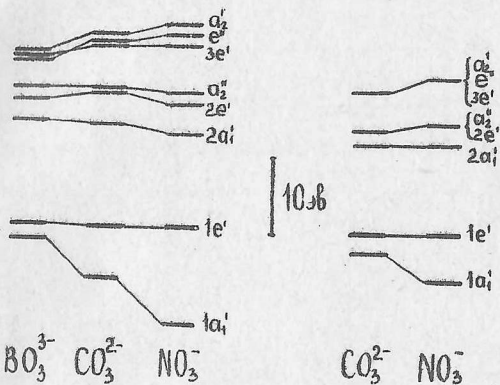
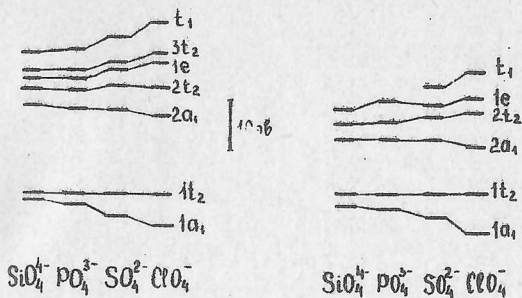


Рис. 3 Схемы валентных уровней
справа--эксперимент, слова--расчет [11, 12]

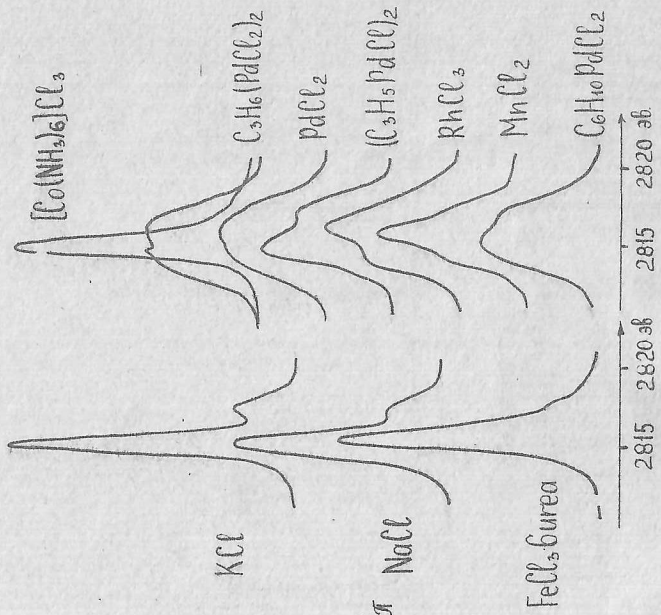


Рис.5 KBr -линии в соединениях

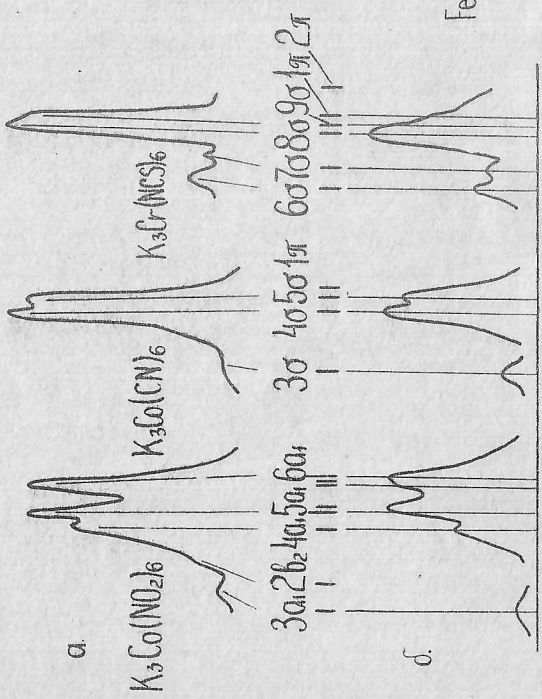


Рис.4 KBr -линия переходного металла в комплексах, а-эксперимент, б-расчет

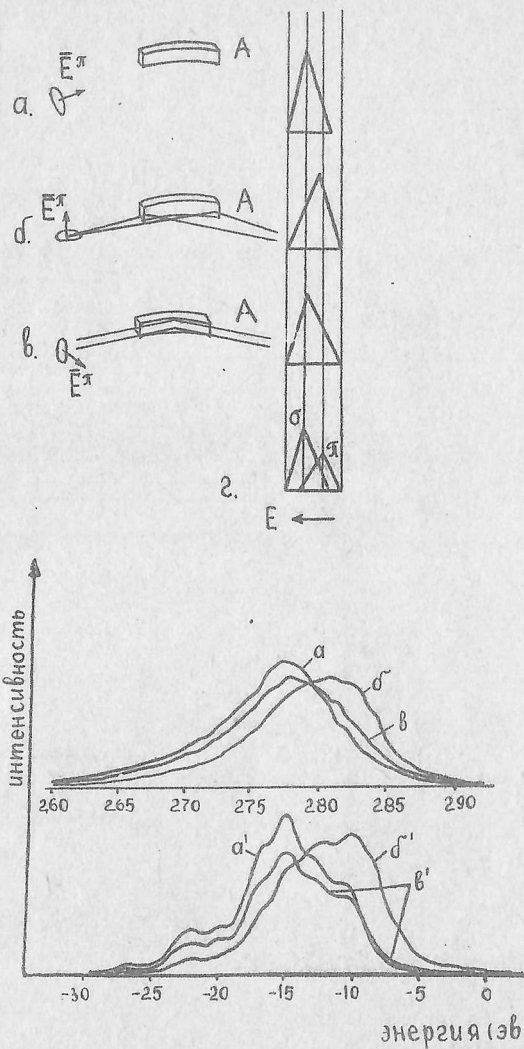


Рис.6 σ_α -полоса графита для трех случаев взаимной ориентации монокристалла графита и кристалла-анализатора /A/; внизу - экспериментальная /a, б, в/ и расчетная /a', б', в'/ σ_α -полоса в графите

Т-04697 от 17.Ш.1972г. Формат изд. 60x90/16

Печ.л. - 2,25 Тираж - 200 экз. Заказ - 57рт

Работа выполнена на ротодрийте в Типографии при НИИ труда