应用化学 1992,9(1):65～68·研究论文
Chinese Journal of Applied Chemistry

铈的卤氧化合物的ESCA表征

Ⅰ. Ce3*d*、4*d*峰及其伴峰

于亚莉* 胡 刚

(中国科学院长春应用化学研究所，长春130022)

关键词 *x*-射线光电子能谱，shake-up伴峰结构，Ce的价态

为进一步研究铈的配合物在双烯烃催化聚合反应体系中的作用，我们用XPS研究了一些铈的化合物,为探讨铈配合物的电子结构积累必要数据。对于某些简单的铈化合物,已有一些作者研究[1,2,3]，对于Ce3*d*的伴峰指定是Shake-up过程[4],还是Shake-down伴峰[5,6,7]说法不一。我们通过系统研究，对于Ce3*d*区域的峰提出一些看法。

实 验 部 分

1 试 样 Ce_2O_3、CeO_2为分析纯。由于试样极易吸附CO_2,水分,在进行表面分析前，制备室加热到400℃，通过检测C1*s*作为碳酸根和吸附的CO_2是否除掉的根据。加热前后Ce3*d*谱图表明在此加热条件下CeO_2没有分解。$CeCl_3$，CeF_3为实验室制备[8]，用自制塑料薄膜袋氮气保护下进样。金属Ce在氩离子刻蚀下，仍有较强的O1*s*峰，因此金属Ce的结合能数值只作参考。

2 仪器分析 英国VG公司ESCA LAB MARK Ⅱ型电子能谱仪,AIK。射线($h\nu=1486.6$ eV)，用污染的C1*s*(284.6eV)校正，真空度5×10^{-7}Pa，仪器分辨率Ag3$d_{5/2}$峰的半高宽1.0eV。

结 果 与 讨 论

图1表明了几种Ce化合物的Ce3*d* XPS谱，CeF_3，$CeCl_3$二者有相似的Ce3*d*谱，标记*A*，*A'*分别为Ce3$d_{5/2}$和3$d_{3/2}$峰，*B*，*B'*为相应的伴峰。金属铈缺少伴峰结构，而Ce_2O_3伴峰较强，Ce3*d*图与La的相应化合物有相类似的图形。对于Ce_2O_3，金属铈3*d*峰自旋分裂间距为18.4eV，而CeF_3，$CeCl_3$为18.6eV。对于图1中Ce_2O_3的峰的指定，意见并不统一，有的人认为低结合能峰为Shake-down伴峰即$3d^94f^2$状态，而*B*，*B'*为正常的$3d^94f^1$状态[9]，而有的则是相反的指定[10]，也有些人用多重分裂解释，其本身就遇到许多困难，尤其金属Ce缺乏伴峰结构使这种解释变得极其勉强。因此伴峰现象应不仅与中心离子的电

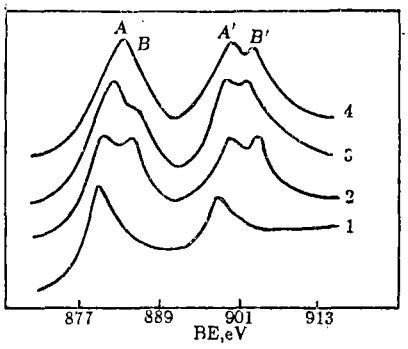


图 1　一些化合物的Ce3*d* XPS谱
1—金属Ce，2—Ce_2O_3，3—$CeCl_3$，4—CeF_3

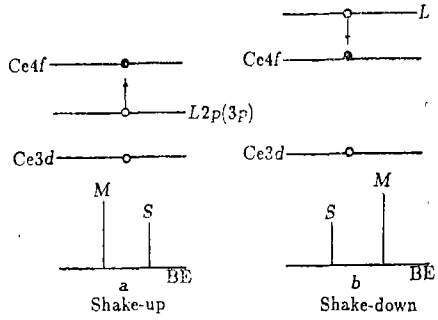


图 2　Shake-up，Shake-down电荷转移跃迁图解

子结构有关，而且与配位体密切相关。Ce在光电离过程中，由于引起电荷不平衡，必须进行电荷重新分布，一般认为配位体向铈的一些轨道进行电荷转移跃迁。因此，如果知道始态、终态能量的相对高低不同，或伴随着光电子能量的消耗，发生Shake-up现象，也可能伴随着光电子动能的增大，相应于Shake-down过程。如果能测得电离时电荷转移跃迁的始态和终态能量，即配位体价电子和4*f*轨道的相对高低，那么Shake-up，Shake-down 过程可以随之确定。可用图 2 解释上述两种过程。

从图2*a*可以看出，配位体的价轨道能量如果在Ce4*f*轨道以下，那么当Ce3*d*电子电离后，由于电荷不平衡，需要重新分布，配位体价电子可以往 Ce4*f* 轨道跃迁，这种跃迁需要消耗一定的能量，需要的能量$E = E_L - E_f$（E_L表示配位体价电子能量，E_f代表Ce4*f*轨道能量）。由于此过程是消耗能量过程。使激发产生的伴峰在光电子动能级较小的一端，也就是Shake-up 过程，图2*b*则显示了Shake-down 过程的情况。如果电荷转移跃迁发生在配位体价电子与Ce4*f*之间，那么可以用配位体价电子能级与Ce4*f*能级相对大小来判断是Shake-up过程，还是产生Shake-down电荷转移跃迁，也就是上面式中$E < 0$ 则发生Shake-up 过程，代表消耗能量过程。如果$E > 0$ 则产生Shake-down跃迁，代表得到能量。图2*a*，*b*中的*S*，*M*分别代表伴峰和主峰并且为两种过程在结合能标度中的相对位置。

有了如上的模型，对于我们认定是Shake-up还是 Shake-down 过程将是很方便的。一个关键的问题是如果能测得光电离时电荷转移跃迁的始态和终态能量，即配位轨道和Ce4*f*轨道能级的相对高低，就可能确定是Shake-up还是 Shake-down 电荷转移跃迁过程。按照一般的等价芯能级原则，Ce^{3+}3*d*电子光电离后，其4*f*能级与Pr^{4+}相似，但Pr^{4+}不存在芯能级空穴，Pr^{4+}4*f*能级在Fermi能级以下3.5eV[11]，而O2*p*，Cl3*p*电子能级均大于此数，也就是Ce4*f*能级高于O2*p*，Cl3*p*能级（$E_B = -I$），按照上面的模型，只能产生Shake-up电荷转移跃迁，不可能产生 Shake-down 过程，因此我们指定图 1 中高结合能端的 *B*、*B'* 峰为Shake-up伴峰（$3d^9 4f^2$），低结合能的*A*，*A'*峰为正常Ce$3d_{5/2}$，$3d_{3/2}$峰（$3d^9 4f^1$状态）。

CeO_2 3*d*峰显示比较复杂（图 3），$3d_{5/2}$，$3d_{3/2}$均延伸了大约17eV的范围。*A*，*B*，*C*表示Ce$3d_{5/2}$峰区域，*A'*，*B'*，*C'*表示$3d_{3/2}$峰区域，这些峰的指定有的认为峰*A*为$3d^9 4f^0$状态，*B*，*C*为Shake-up跃迁峰[10]，又有的认为*B*为通常的Ce3*d*峰[6]，而*A*为Shake-down伴峰，*C*为Shake-up伴峰；或认为*C*峰为正常的$3d_{5/2}$峰，*A*，*B*峰为不同的Shake-down过程。

从上面对Shake-up和 Shake-down 过程的分析可知，我们认为在 CeO_2 中不可能产生

Shake-down过程，只能产生Shake-up过程，因CeO_2中O2p能级在Fermi 能级以下 5 ～ 8 eV，而Ce4f能级在Fermi能级以下约1.5eV[7]，因此我们指定A,A'分别为正常的Ce3$d_{5/2}$和Ce3$d_{3/2}$峰，其结合能数值分别为882.8eV 和 901.1eV．B，B'区域很宽，可以看成分别为两峰重叠，B区域峰结合能为885.8eV和889.1eV，与主峰相距分别为3.1和6.4eV．B'区域两个峰峰位在904.1eV和907.4eV．可以认为B，B'区域伴峰为O2p向Ce4f空轨道转移引起的Shake-up伴峰，由于4f轨道不是简并的，O2p 电荷转移到几种非简并的4f轨道上，引起B，B'区域的峰形成未分辨的宽峰．Ce3$d_{5/2}$和3$d_{3/2}$自旋分裂间距为 18.4eV，B，B' 区域相应伴峰之间的距离也保持在18.4eV左右，对于 B，B' 区域的伴峰也有的作者认为是在$Ce^{4+}(3d^9 4f^1)$终态3d-4f的偶合效应引起的．由于3d-4f偶合而引起的峰距主峰约 9eV，不可能产生B，B'区域的峰．C峰距主峰大约有 16.2～16.5eV，对于此峰难于指定．虽然Ce5p能级距Ce4f 能级大约 17～20eV，但 5p 能级比O2p能级低，不可能产生 Shake-up 伴峰，如果发生也只能在比主峰结合能低的方向寻找Shake-down伴峰，并且5p能级中电子是充满的，不可能产生O2p～5p电荷转移跃迁．C峰很强，应该有大的跃迁几率．按 Larsson 的模型产生强的伴峰有两个原因[12]，一个是从配位体往中心离子有大的电荷转移，一个是在电离前中心离子的轨道组分占据电子少．因此我们认为C峰可能是O2p→5d（或6s）电荷转移，因 Ce5d(6s) 轨道高于 Ce4f 轨道 6 ～10 eV[10]，并且在Ce^{4+}中5d是空轨道，如果产生Shake-up现象，则伴峰应较强．我们指定峰C，C'为O2p电子往Ce5d或6s轨道转移的 Shake-up 伴峰，无论从能量上还是从峰强度上看都是比较合理的．C 峰是 CeO_2 中 4 价铈特有的峰，因此可以作为电子结构的指纹．但有的作者指出CeF_4中Ce$_3d$ 峰没有像CeO_2那样复杂，对此我们并没验证．

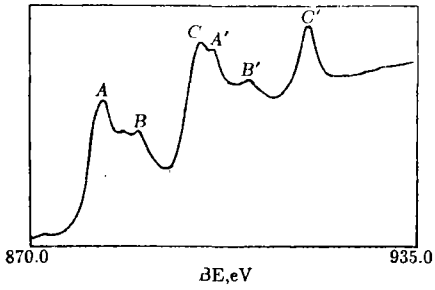


图 3　CeO_2的3d XPS谱

表 1　铈化合物的3d峰结合能及其伴峰(eV)

化合物	3$d_{5/2}$	伴峰	电荷转移类型	ΔE*	3$d_{3/2}$	伴峰	ΔE*	自旋分裂
CeF_3	884.5	886.8	$F_{2p}\rightarrow Ce_{4f}$	2.3	903.1	905.0	2.9	18.6
$CeCl_3$	883.8	886.2	$Cl_{3p}\rightarrow Ce_{4f}$	2.4	902.4	904.8	2.4	18.6
金属Ce	882.4				900.7			18.3
Ce_2O_3	882.4	886.0	$O_{2p}\rightarrow Ce_{4f}$	3.6	900.9	904.5	3.6	18.5
CeO_2	882.8	885.8	$O_{2p}\rightarrow Ce_{4f}$	3.1	901.1	904.1	3.1	18.3
		889.1	$O_{2p}\rightarrow Ce_5d(6S)$	6.4		907.4	6.4	
		899.0		16.2		917.6	16.5	

* 为伴峰与主峰之间的距离。

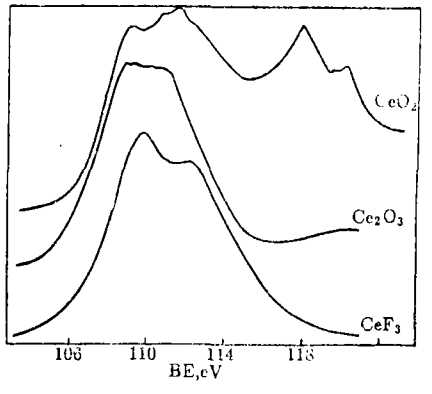


图 4　Ce_2O_3，CeO_2，CeF_3的Ce4d XPS谱

由于在我们的实验中，金属铈仍有较强的O1s峰，虽然Ce3d峰变成缺少伴峰结构，但铈表面仍有氧化成份，因此金属铈到Ce_2O_3

几乎没有化学位移。表1中各种化合物Ce3*d* 峰自旋分裂均在 18.3～18.6eV 之间，相对于金属铈的化学位移CeF_3最大为3.7eV，Ce^{4+}不会产生17eV的化学位移。

由于Ce3*d* 区域伴峰丰富，指定又比较混乱，因此一些峰位数值也比较乱。表1清楚地表明了各能级数值以及各种伴峰电荷转移跃迁的类型。

CeO_2的4*d* XPS图谱与3*d*谱相似，比Ce^{3+}化合物较复杂（图4），但并不像3*d*谱那样分辨的清楚。Ce_2O_3、CeF_3的Ce4*d*谱较为简单。对于CeO_2中 Ce4*d* 伴峰也归因于终态中的电荷转移，弛豫效应对于4*d*电子来说没有3*d*电子那样显著，再加上4*d*电子自旋分裂间距较小，使其伴峰与自旋分裂峰混杂在一起，形成了一组难以分辨的峰。

本工作系国家自然科学基金资助项目。

参 考 文 献

1 Jorgenser C K, Berthou H. *Chem Phys Letters*, 1972, 13:186
2 Nagakura I, Ishii T, Sagana T. *J Phys Soc Japan*, 1972, 33:754
3 Sighorrelli A J, Hayes R G. *Phys Rev*, 1973, B8:81
4 Sarma D D, Rao C N R. *J Electron Spectrosc*, 1980, 20:25
5 Fuggle J C, Campagna H, Zolnierek Z, et al. *Phys Rev Letters*, 1980, 45:1597
6 Praline G, Koel B E, Mance R L,et al. *J Electron Spectrosc*, 1980, 21:17
7 Burronghs P, Hamnett A, Orchard A F,et al. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1976, 17:1686
8 金鹰泰，孙玉芳，欧阳均. 高分子通讯，1979，6:367
9 Uwamino Y, Ishizuka T. *J Electron Spectrosc*, 1984, 34:67
10 Sarma D D, Kamath P V, Rao C N R. *Chem Phys*, 1983,73:71
11 Crecilius G, Wertheirm G K, Buchanan D N E. *Phys Rev*, 1978, B18:6519
12 Larsson S. *J Electron Spectrosc*, 1978, 8:171

（收稿：1991年2月8日，修改稿：1991年4月18日）

CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDES AND CERIUM HALIDES BY ESCA

I. Ce3*d*, 4*d* PHOTOELECTRON SPECTRA AND THEIR SATELLITE STRUCTURE

Yu Yali*, Hu Gang

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

A study of the core-electron *x*-ray photoelectron spectra showed the presence of satellite structure for the 3*d* and 4*d* signals in Ce_2O_3, CeO_2, $CeCl_3$, CeF_3. These satellites are discussed in terms of coexcitation of the charge transfer type principally O2*p* to Ce4*f* transitions. It is confirmed that in the cerium compounds studied the satellites are due to energy-loss (representing shake-up) rather than energy-gain (shake-down) processes.

Keywords: cerium, *x*-ray photoelectron spectrascopy, satellite structure, valence state