УДК 537.531 : 539.184

БЛИЖНЯЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА *K*-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИАНИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

С. В. Некипелов, В. Н. Акимов, А. С. Виноградов

Методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта исследована ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения анионов NO_2^- и NO_3^- в кристаллах KNO_2, $NaNO_2$, KNO_3 и $NaNO_3$. Проведено сравнение со спектрами поглощения молекулы NO, на основании чего основные особенности спектров интерпретируются как π- и σ-резонансы. Обнаружена линейная зависимость между величиной энергетического расщепления π—σ-резонансов и длиной связи N—O в NO, NO_3^- и NO_2^-.

Известно, что в ближней тонкой структуре (БТС) рентгеновских спектров поглощения (РСП) линейных и плоских молекул, состоящих из атомов II периода, доминируют резонансы π- и σ-формы, связанные с захватом в процессе фотопоглощения *K*-электронов на молекулярные орбитали, построенные в основном из атомных $2p$-орбиталей [1-7]. Основная причина наличия двух типов резонансов — резкая анизотропия молекулярного потенциала, приводящая к сильному энергетическому расщеплению молекулярных состояний, ориентированных вдоль линии связи ($\sigma 2p$) и перпендикулярных к ней ($\pi 2p$). Величина энергетического расщепления π—σ-резонансов, характеризующая степень анизотропии молекулярного поля, в значительной степени определяется величиной межатомного расстояния [1, 4] и, следовательно, может быть использована для экспериментального нахождения последнего. Можно ожидать, что подобные закономерности будут иметь место и в случае кристаллов с островной структурой, для которых известно, что поглощение в анионах имеет квазимолекулярный характер [8].

БТС N*K*- и O*K*-спектров поглощения плоских анионов NO_2^- NO_3^- в кристаллах KNO_2, $NaNO_2$, KNO_3 и $NaNO_3$ была исследована методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [9] с энергетическим разрешением 0.4 и 0.7 эВ соответственно в районе N*K*- и O*K*-краев поглощения с помощью рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500 и тормозного излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом.

Таблица 1

Энергетическое положение (в эВ) элементов тонкой структуры *K*-спектров квантового выхода и *K*-порогов ионизации [10] KNO_2 и $NaNO_2$

		A	*B*	*C*	*C'*	*K*-порог ионизации
KNO_2	O*K*-край	532.0	540.3	543.3	—	—
	N*K*-край	401.6	409.0	411.7	—	403.9
$NaNO_2$	O*K*-край	531.4	539.3	541.8	545.5	532.0
	N*K*-край	401.5	409.6	411.6	—	404.0

NK- и OK-спектры поглощения анионов NO_2^- и NO_3^- подобны по числу и взаимному энергетическому положению основных деталей тонкой структуре (рис. 1, 2; табл. 1, 2) и имеют слабую зависимость от внесферного катиона (калий, натрий). Существенно, что доминирующие в NK- и OK-спектрах обоих анионов дискретная полоса A и расположенная в континууме широкая полоса C имеют очевидные аналоги в K-спектрах погло-

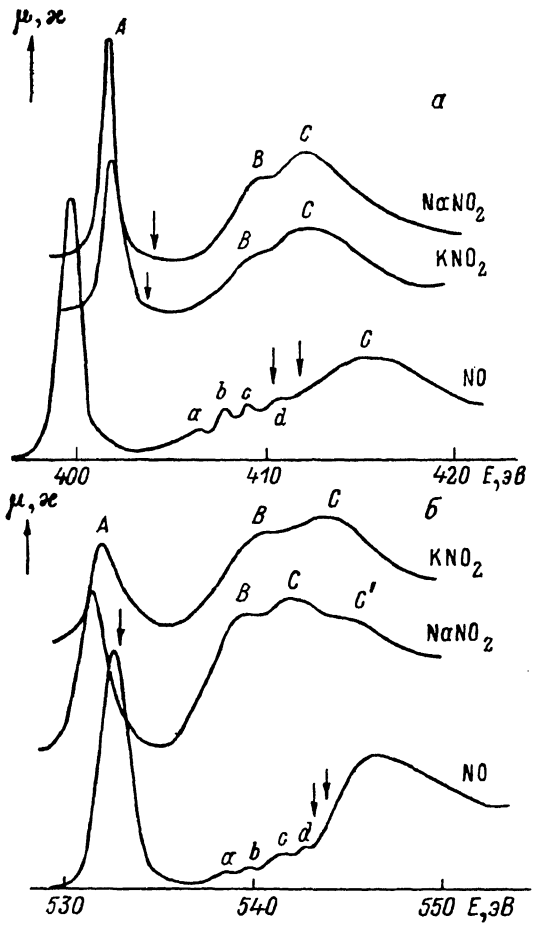

Рис. 1. Спектры NK (*а*) OK (*б*) квантового выхода аниона NO_2^- и спектры поглощения молекулы NO [10].

Вертикальными стрелками отмечены пороги ионизации для аниона NO_2^- [18] и молекулы NO [17].

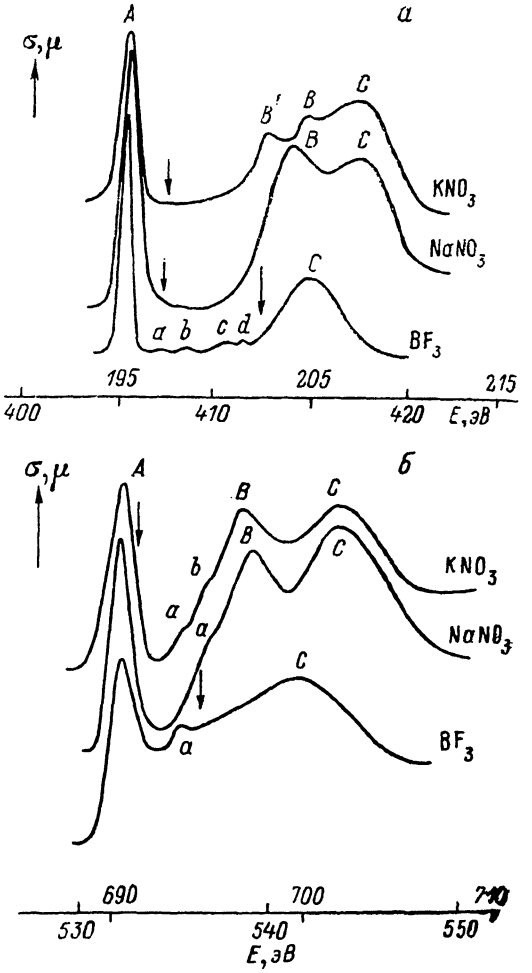

Рис. 2. Спектры квантового выхода аниона NO_3^- (*а* — NK, *б* — OK) и поглощения молекулы BF_3 (*а* — BK [7], *б* — FK [6]).

Верхние энергетические шкалы для спектров BF_3, нижние — для спектров NO_3^-. Молекулярные спектры совмещены с соответствующими спектрами анионов по положению первого резонанса. Вертикальными стрелками отмечены пороги ионизации для аниона NO_3^- [16, 18] и молекулы BF_3 [17].

щения молекулы NO [10] (рис. 1). Это позволяет связать происхождение полос поглощения A и C в спектрах NO_2^- и NO_3^- с наличием в этих анионах фрагментов N—O и воспользоваться для идентификации этих полос поглощения результатами интерпретации соответствующих деталей структуры спектров поглощения молекулы NO [10].

Как отмечалось выше, доминирующими деталями K-спектров поглощения молекулы NO и других линейных и плоских молекулярных соединений атомов II периода являются π- и σ-резонансы, связанные с переходами K-электронов на молекулярные орбитали, построенные в основном из атомных $2p$-орбиталей. Основываясь на известной интерпретации

Таблица 2

Энергетическое положение (в эВ) элементов тонкой структуры K-спектров квантового выхода и K-порогов ионизации [16, 17] KNO_3 и $NaNO_3$

		A	a	b	B'	B	C	K-порог ионизации
KNO_3	OK-край	532.0	535.3	536.5	—	538.3	543.2	533.0
	NK-край	405.5	—	—	412.6	414.7	416.6	407.6
$NaNO_3$	OK-край	532.2	—	537.2	—	539.0	543.8	—
	NK-край	405.6	—	—	—	413.9	417.6	407.4

K-спектров молекулы NO [10] и принимая во внимание соображения симметрии [11] для анионов NO_2^- (группа симметрии C_{2v}) и NO_3^- (группа симметрии D_{3h}), пик A можно идентифицировать как πb_1 и $\pi a_2''$, а полосу C — как σa_1- и $\sigma e'$-резонансы для анионов NO_2^- и NO_3^- соответственно. Следует отметить, что такая идентификация основных деталей спектров, в частности, для аниона NO_3^- хорошо согласуется с интерпретацией основных деталей K-спектров поглощения молекулы BF_3 (изоэлектронной и изоструктурной аниону NO_3^-) [6, 7] (рис. 2), выполненной на основе расчета [3].

Как известно [1, 4], величина энергетического расщепления π—σ-резонансов в значительной степени определяется величиной межатомного расстояния. В [5] было показано, что в случае K-спектров поглощения молекулы N_2 величина энергетического расщепления π—σ-резонансов

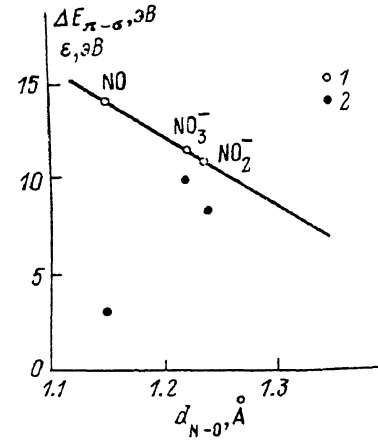

Рис. 3. Зависимость величины энергетического расщепления π—σ-резонансов $\Delta E_{\pi-\sigma}$ (*1*) и энергетического положения σ-резонанса относительно порога ионизации ε (*2*) от длины связи d_{N-O}.

увеличивается по мере уменьшения расстояния между атомами. В данном случае естественно предполагать, что такая закономерность существует и для спектров поглощения анионов NO_2^- и NO_3^- и молекулы NO. Действительно, при рассмотрении ряда NO_2^-, NO_3^- и NO (рис. 3) видно, что величина энергетического расщепления π—σ-резонансов $\Delta E_{\pi-\sigma}$ растет с уменьшением длины связи N—O. Более того, имеет место линейная зависимость между величиной энергетического расщепления и длиной связи N—O ($\Delta E_{\pi-\sigma}$=10.5, 11.5, 14.0 эВ, а d_{N-O}=1.24, 1.217 [12], 1.150 Å [13] для NO_2^-, NO_3^- и NO соответственно), что может служить основой для определения длин связи по величине π—σ-расщепления, полученной из K-спектров поглощения.

Следует отметить, что в случае K-спектров поглощения свободных молекул, содержащих однотипные связи, как правило прослеживается достаточно четкая линейная зависимость между длиной связи и энергетическим положением ε σ-резонанса, отсчитанным от соответствующего K-порога ионизации [4]. В рассматриваемом нами случае спектров поглощения молекулы NO и твердотельных анионов NO_2^- и NO_3^- такой линейной зависимости ε от d_{N-O} не наблюдается (рис. 3). Связано это в первую очередь, по-видимому, с тем, что для твердотельных соединений корректное определение абсолютных энергетических положений порогов ионизации представляет значительные трудности, и точность даваемых фотоэлектронной спектроскопией данных здесь невысока.

Другим существенным моментом, определяющим несоблюдение линейной зависимости ε от d_{N-O}, является, по всей видимости, то, что анионы

NO_2^- и NO_3^- несут на себе в твердом теле избыточный электронный заряд. Очевидно, что при прочих равных условиях наличие такого заряда должно приводить к энергетической дестабилизации резонансов относительно K-порога ионизации, т. е. к сдвигу их в сторону бо́льших кинетических энергий фотоэлектрона. Такое влияние на энергетическое положение резонансов различий в эффективных зарядах, локализованных на связи, можно наблюдать и у молекулярных спектров поглощения: K-спектров H_2CO, CH_3HCO и $(CH_3)_2CO$ [14], не укладывающихся в обсуждаемую в работе [1] зависимость $\varepsilon\ (d_{C-O})$.

Сопоставление резонансов формы в рентгеновских спектрах поглощения молекул и спектрах рассеяния на молекулах медленных электронов показывает [2], что величина энергетического расщепления π—σ-резонансов слабо зависит от эффективного заряда поглощающей системы. Этот факт, а также то, что при рассмотрении зависимости $\Delta E_{\pi-\sigma}$ от длины связи отпадает необходимость в знании точного положения K-порогов ионизации, делает такой подход более общим, чем подход, основанный на анализе зависимости $\varepsilon\ (d)$, и позволяет распространить его и на твердое тело.

При более подробном рассмотрении полученных нами спектров поглощения анионов видно наличие некоторых дополнительных деталей по сравнению со спектрами молекул NO и BF_3, что, видимо, объясняется наличием кристаллического окружения анионов. В частности, наличие связи внесферный катион—анион может привести к искажению формы аниона, что должно выразиться в изменении длины связи N—O. Можно предположить, что полоса B в спектрах поглощения анионов является, как и полоса C, σ-резонансом, но соответствует другой длине связи N—O. Полученная нами выше линейная зависимость $\Delta E_{\pi-\sigma}$ от d_{N-O} позволяет предсказать, что эта связь должна иметь длину $\sim$1.31 и 1.33 Å для анионов NO_3^- и NO_2^- соответственно. В литературе, однако, отсутствуют данные о наличии такого сильного искажения формы анионов в исследуемых кристаллах [12].

Можно предположить еще одну возможную причину появления полос B. В [2] было отмечено, что полоса B в спектрах поглощения аниона NO_3^-, по-видимому, связана, как и пик A, с $\pi a_2''$-резонансом, но в соседнем анионе без рентгеновской вакансии. Однозначно ответить на вопрос, какой из двух механизмов ответствен за появление полосы B в спектрах анионов NO_2^- и NO_3^-, пока не представляется возможным, так как для этого требуются дополнительные теоретические исследования.

Литература

[1] *Акимов В. Н., Виноградов А. С., Павлычев А. А., Сивков В. Н.* Опт. и спектр., 1985, т. 59, № 2, с. 342—347.
[2] *Виноградов А. С., Акимов В. Н., Зимкина Т. М., Павлычев А. А.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 8, с. 1458—1462.
[3] *Swanson J. R., Dill D., Dehmer J. L.* J. Chem. Phys., 1981, vol. 75. N 2, p. 619—624.
[4] *Sette F., Stöhr J., Hitchcock A. P.* J. Chem. Phys., 1984, vol. 81, N 11, p. 4906—4914.
[5] *Павлычев А. А., Виноградов А. С.* Опт. и спектр., 1987, т. 62, № 2, с. 340—344.
[6] *Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С.* Опт. и спектр., 1988, т. 64, № 4, с. 817—822.
[7] *Ishiguro E., Iwata S., Suzuki Y., Mijuni A., Sasaki T.* J. Phys. B. 1982, vol. 15, N 3, p. 1841—1854.
[8] *Духняков А. Ю.* Автореф. докт. дис. Л., 1984.
[9] *Румш М. А., Щемелев В. Н., Лукирский А. П.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1961, т. 25, № 8, с. 1060—1065.
[10] *Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М.* Опт. и спектр., 1982, т. 53, № 1, с. 109—113.
[11] *Нефедов В. И.* Валентные электронные уровни химических соединений. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 3. 176 с.
[12] *Wyckoff R. W. G.* Crystal Structurs (second edition), Interscience publishers. N. Y.; London, 1967. 588 p.
[13] Structure Data of Free Poliatomic Molecules, ed. by Landolt and Börnstein, New Series II (Springer, Berlin, 1976).

[14] *Hitchcock A. P., Brion C. E.* J. Electron Spectrosc., 1980, vol. 19, N 2, p. 231—237.
[15] *Салынь Я. В., Титова К. В.* и др. ЖНХ, 1977, т. 22, № 11, с. 2998—3003.
[16] *Нефедов В. И.* Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. М.: ВИНИТИ, 1973, т. 1. 189 с.
[17] *Bakke A. A., Chen H.-W., Jolly W. L.* J. Electron Spectrosc., 1980, vol. 19, N 2, p. 231.

Ленинградский
государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 июля 1988 г.