ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. 49, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1985

УДК 537.531 : 539.184

А. С. ВИНОГРАДОВ, В. Н. АКИМОВ, Т. М. ЗИМКИНА
и А. А. ПАВЛЫЧЕВ

ПРИПОРОГОВЫЕ РЕЗОНАНСЫ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Исследование неводородоподобных особенностей (резонансов формы) в ближней тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения молекул продолжается уже около 20 лет с тех пор, как они впервые были экспериментально обнаружены в спектрах молекул SF_6 [1–3] и BF_3 [4]. Цель данного сообщения — на примере ряда спектров кратко охарактеризовать современное состояние исследований резонансов в спектрах поглощения молекул вблизи порогов ионизации внутренних электронных оболочек и подчеркнуть важную роль молекулярных резонансов в процессах формирования ближней тонкой структуры спектров поглощения твердых тел.

На рис. 1 представлен полученный нами ранее NK-спектр поглощения молекулы N_2 [5] (кривая *1*), который является одним из наиболее ярких представителей спектров с четко выраженным неводородоподобным характером поглощения, что проявляется в наличии в спектре очень интенсивной полосы поглощения A до порога ионизации и дискретной структуры в континууме (полоса I с наплывом H). Вывод о молекулярной природе обнаруженных особенностей следует, в частности, из сравнения NK-спектра поглощения молекулы N_2 с K-спектром поглощения атома Ne [6] (штриховая кривая на рис. 1).

Если рассматривать процесс поглощения рентгеновского кванта в молекуле N_2 состоящим из двух более простых процессов: собственно рентгеновского поглощения и последующего выхода фотоэлектрона из молекулы, то, согласно расчету [7], полосы A и I в спектре N_2 следует связывать с резонансным рассеянием рентгеновского фотоэлектрона на молекулярных состояниях π_g- и σ_u-симметрии. Существенно, что при малых энергиях фотоэлектронов (<30 эВ) эти молекулярные состояния определяются главным образом d- и f-парциальными волнами соответственно.

Так как d- и f-волнам соответствуют большие угловые моменты l, то эффективный потенциал $U_{эф}$ для фотоэлектронов в π_g- и σ_u-каналах ионизации будет иметь сложный двухдолинный вид [8]. Благодаря такому виду потенциала π_g- и σ_u-фотоэлектроны будут удерживаться некоторое время в молекулярной области, образовывая с K-ионизованной молекулой N_2 короткоживущие состояния.

В [7, 9] было указано на то, что эти состояния по своей природе должны быть близки к так называемым «резонансам формы», которые проявляются в процессах рассеяния низкоэнергетических электронов на нейтральных молекулах N_2 и связаны с временным захватом молекулой падающего электрона и образованием короткоживущих отрицательных ионов N_2^- [10]. Основная причина такой корреляции состоит в том, что в обоих процессах короткодействующая часть $U_{эф}$ (молекулярный потенциал) имеет подобную форму, так как рентгеновская вакансия в K-оболочке атома азота существенно влияет лишь на дальнодействующий компонент эффективного потенциала. Поэтому резонансы формы, локализованные в молекулярной области, сохраняются при переходе от N_2^- к нейтральной молекуле (фотоэлектрон плюс K-ионизованная молекула), лишь смещаясь в сторону меньших энергий E фотоэлектрона вследствие дополнительного

электростатического притяжения из-за отсутствия одного электрона в молекуле в сравнении с ионом.

Справедливость сказанного выше легко проверяется непосредственным сравнением NK-спектра поглощения N_2 со спектром полного рассеяния низкоэнергетических электронов на молекуле N_2 [11—13] (кривая *2* на рис. 1). Если в NK-спектре исключить из рассмотрения связанные состояния электрон-дырочной пары (структура B—F) и, вообще говоря, гладкий континуум со скачком поглощения на пороге ионизации, то можно отметить исключительное подобие спектров. В обоих спектрах доминируют две полосы: узкий интенсивный π_g-резонанс (с разрешенной колебательной структурой в $e^- - N_2$ рассеянии) и слабый, но значительно более широкий σ_u-резонанс, причем при существенно различных абсолютных энергетических положениях резонансов (относительно уровня вакуума) их взаимное энергетическое расположение практически не изменяется при переходе от одного спектра к другому. Заметим также, что в результате обсуждавшегося выше низкоэнергетического сдвига π_g-резонанс в NK-спектре поглощения оказывается в области дискретного поглощения. Величина сдвига составляет 11,2 и 12,9 эВ для π_g- и σ_u-резонансов соответственно.

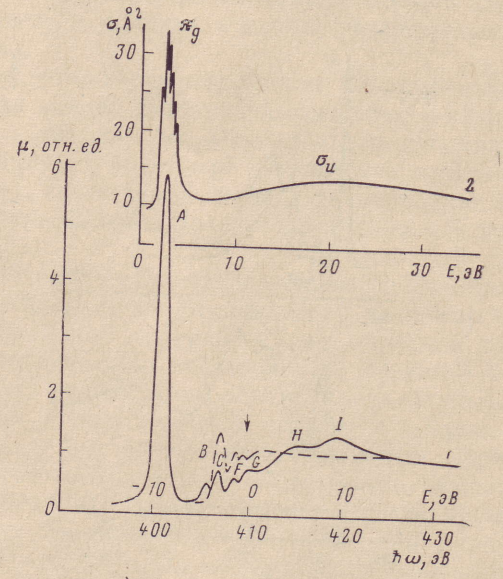


Рис. 1. Сравнение NK-спектра поглощения молекулы N_2 (*1*) [5] и спектра полного рассеяния низкоэнергетических электронов на молекуле N_2 (*2*) [11]. Спектры совмещены по положению первого резонанса. Вертикальной стрелкой указано положение K-порога ионизации атома азота в рентгеновском спектре поглощения. E — энергия (фото)электрона. Штриховая кривая — K-спектр поглощения атома неона [6]

Для припороговых резонансов в рентгеновском спектре поглощения молекулы N_2, кроме низкоэнергетического сдвига, характерным являются также: а) более высокая контрастность резонансной структуры в сравнении со спектром полного электрон-молекулярного рассеяния (аналогом рентгеновского спектра поглощения), что связано с проявлением в рассеянии большого числа дополнительных нерезонансных каналов рассеяния, невозможных в фотопоглощении; б) выполнение дипольных правил отбора, что обусловлено наличием симметрии в начальном состоянии внутреннего электрона. Эти два аспекта могут рассматриваться как определенные достоинства методики рентгеновской абсорбционной спектроскопии при исследовании молекулярных резонансов формы.

Аналогичная корреляция резонансной структуры наблюдается и при сравнении соответствующих спектров других молекул, например BF_3 (рис. 2). Это позволяет полагать, что такая взаимосвязь припороговых резонансов в ближней тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения молекул и резонансов формы в спектрах электрон-молекулярного рассеяния носит общий характер и поэтому может быть использована при анализе экспериментальных данных рентгеновской абсорбционной спектроскопии с целью получения информации об электронном строении молекул и структуре молекулярного потенциала. Из сказанного выше очевидно также, что тонкая структура рентгеновских спектров поглощения молекул

содержит важную информацию о симметрии и энергии связанных состояний для систем электрон + молекула (отрицательных ионов), представляющих большой интерес для физики газового разряда и ионосферы, кинетики ионно-молекулярных реакций и многих других задач как низкотемпературной, так и высокотемпературной плазмы [17].

Молекулярные резонансы формы играют также важную роль в процессах формирования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения твердых тел [18—25]. Это хорошо согласуется с современными представлениями о том, что многие физико-химические свойства твердых тел могут быть достаточно корректно и полно описаны с точки зрения

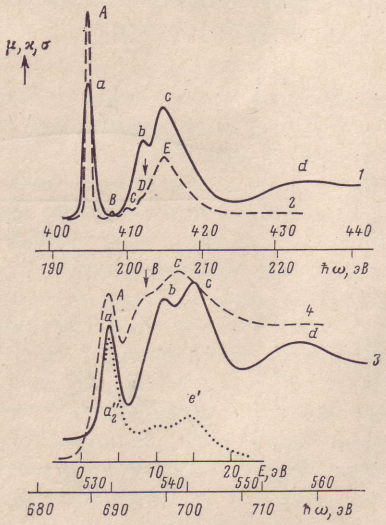


Рис. 2

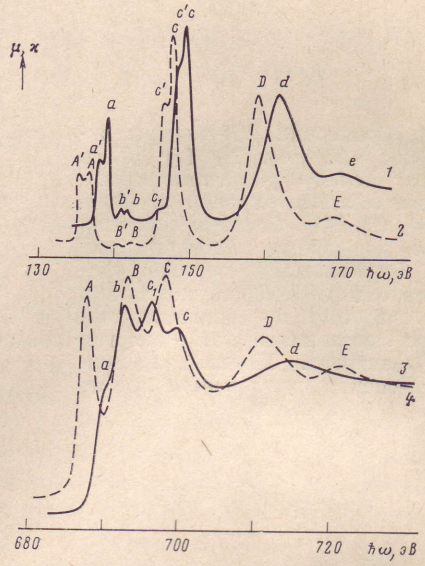


Рис. 3

Рис. 2. Тонкая структура *K*-спектров поглощения азота (*1*) и кислорода (*3*) аниона NO_3^- в кристалле KNO_3. Штриховые кривые *2* и *4* – *K*-спектры поглощения атомов бора [14] и фтора [15] в молекуле BF_3 соответственно. Точечная кривая – спектр электрон-молекулярного рассеяния [16]. Верхние энергетические шкалы даны для спектров NO_3^-, нижние – для спектров BF_3. Молекулярные спектры совмещены по положениям *BK*- и *FK*-порогов ионизации BF_3, показанным вертикальными стрелками, а спектры аниона совмещены с соответствующими спектрами молекулы по положению первого резонанса

Рис. 3. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения аниона PF_6^- в кристалле KPF_6. *1* – $L_{2,3}$-Спектр атома фосфора [25], *3* – *K*-спектр атома фтора [18]. Спектры совмещены по положению первого резонанса *a*. Штриховые кривые *2* и *4* – $SL_{2,3}$- и *FK*-спектры поглощения молекулы SF_6 [12], совмещенные по положениям порогов ионизации

процессов взаимодействия электронов с отдельными атомами или группами атомов (кластерами, квазимолекулами) в кристалле. Установление справедливости тех или иных кластерных приближений при анализе электронных процессов в твердом теле проводится обычно путем сравнения характеристик процессов в твердом теле и в газовой фазе, т. е. для свободных молекул — аналогов твердотельных кластеров. При таком подходе весьма полезным оказывается также исследование координационных кристаллов, которые содержат сложные анионы, изоструктурные и изоэлектронные со свободными молекулами. Анализ тонкой структуры спектров поглощения таких анионов позволяет наиболее просто выявлять в спектрах квазимолекулярные эффекты, связанные с проявлением молекулярных резонансов формы.

На рис. 2 такое сравнение проводится для спектров поглощения молекулы BF_3 (штриховые кривые) и спектров изоструктурного и изоэлектронного с ней аниона NO_3^- (сплошные кривые; спектры были получены нами недавно методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта для кристалла KNO_3). Из рисунка отчетливо видно, что *NK*- и *OK*-

спектры аниона NO_3^- подобны по числу и взаимному энергетическому положению основных деталей a—d тонкой структуры. Этот экспериментальный акт наряду с также очевидным сходством между спектрами аниона и молекулы однозначно свидетельствует о квазимолекулярном характере поглощения рентгеновского излучения в кристалле KNO_3. В свою очередь сравнение спектров молекулы BF_3 и аниона NO_3^- со спектром рассеяния низкоэнергетических электронов на молекуле BF_3 [16] (точечная кривая на рис. 2) указывает на определяющую роль в процессе формирования тонкой структуры обсуждаемых рентгеновских спектров поглощения резонансов формы a_2''- и e'-симметрии, отражающих неэквивалентность $2p_z$- и $2p_{x,y}$-состояний атомов бора и азота в плоских атомных группировках (BF_3 и NO_3^-).

Наиболее сильное различие между спектрами молекулы BF_3 и аниона NO_3^- состоит в появлении в спектрах аниона дополнительного пика b вблизи основной полосы c, связанной с e'-резонансом. Учитывая, что дополнительная структура наиболее интенсивна в K-спектре поглощения периферийных атомов аниона (кислорода), естественно связать ее появление с влиянием потенциала остального кристалла на процесс поглощения рентгеновского излучения в анионе NO_3^-.

Обратим теперь внимание на тот факт, что энергетическое расстояние между полосами a и b в спектрах NO_3^- (~8 эВ) близко по величине к низкоэнергетическому сдвигу резонансной структуры при переходе от спектра рассеяния к спектрам поглощения молекулы BF_3 (9 эВ для FK-спектра и 11 эВ для BK-спектра). С учетом этого можно предположить, что полоса b в спектрах NO_3^- также, как и полоса a, связана с a_2''-резонансом формы, но в соседнем анионе без рентгеновской вакансии. При такой идентификации полосы b естественно также считать, что слабая широкая полоса d в спектрах аниона NO_3^- также связана с рассеянием фотоэлектрона на соседних анионах без вакансий и образованием e'-резонансного состояния. В работе [26] аналогичный вывод о важности учета процессов рассеяния фотоэлектрона в соседних атомных группировках делается на основе анализа структуры в парциальных сечениях фотоионизации валентных оболочек в молекулярных кристаллах N_2 и CO_2.

Аналогичная ситуация имеет место и при сравнительном анализе тонкой структуры спектров поглощения аниона PF_6^- в кристалле KPF_6 и свободной молекулы SF_6 (рис. 3). Основные полосы поглощения a, b, c и d в спектрах PF_6^- четко коррелируют с соответствующими пиками в спектрах молекулы SF_6 и поэтому естественным образом интерпретируются по аналогии с последними, как переходы в молекулярные резонансные состояния a_{1g}-, t_{1u}-, t_{2g}- и e_g-симметрии. На основе соображений, подобных использованным выше при рассмотрении спектров NO_3^- и BF_3, дополнительная полоса C_1 в спектрах аниона PF_6^- связывается a_{1g}-резонансом в процессах рассеяния рентгеновского фотоэлектрона на соседних анионах PF_6^- без рентгеновской вакансии.

Итак, рассмотренные выше спектры наглядно демонстрируют, что молекулярные резонансы, обусловленные рассеянием рентгеновского фотоэлектрона в потенциале молекулы или твердотельного аниона, играют определяющую роль в процессах формирования основных деталей в ближней тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения молекул и координационных кристаллов. Проведенное рассмотрение позволяет также предполагать, что наиболее последовательным подходом при эмпирическом анализе влияния потенциала координационного кристалла на структуру спектров аниона, рассматриваемых в квазимолекулярном приближении, является, по-видимому, учет рассеяния фотоэлектрона в соседних анионах.

Ленинградский государственный
университет

Литература

1. *Баринский Р. Л., Малюков Б. А.* Журн. структур. химии, 1962, т. 3, с. 343.
2. *Зимкина Т. М., Фомичев В. А.* ДАН СССР, 1966, т. 169, с. 1304.
3. *La Villa R. E., Deslattes R. D.* J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4399.
4. *Фомичев В. А.* ФТТ, 1967, т. 9, с. 3167.

5. *Виноградов А. С., Шларбаум Б., Зимкина Т. М.* Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 658.
6. *Wuilleumier F.* C. R. Acad. Sci. Paris, 1970, v. 270, p. 825.
7. *Dehmer J. L., Dill D.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5327.
8. *Фано У., Купер Дж.* Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. М.: Наука, 1972.
9. *Dehmer J. L., Dill D.* Symposium on Electron – Molecule Collisions (Univ. Tokyo, 1979)/Eds. Shimamura I., Matsuzawa M., p. 95.
10. *Schulz G.* Rev. Mod. Phys., 1973, v. 45, p. 423.
11. *Kennerly R. E.* Phys. Rev. A, 1980, v. 21, p. 1876.
12. *Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Фомичев В. А.* Журн. структур. химии, 1971, т. 12, с. 899.
13. *Kennerly R. E., Bonham R. A., McMillan M.* J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2039.
14. *Iishiguro E., Iwata S., Suzuki Y., Mikuni A., Sasaki T.* J. Phys. B, 1982, v. 15, p. 1841.
15. *Зимкина Т. М., Виноградов А. С.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 248.
16. *Tronc M., Malegat L., Azria R., Le Coat Y.* J. Phys. B, 1982, v. 15, p. L253.
17. *Месси Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
18. *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Зимкина Т. М., Ипатов В. М., Карунина И. В., Онопко Д. Е., Павлычев А. А., Титов С. А., Филатова Е. О.* ФТТ, 1980, т. 22, с. 2602.
19. *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Акимов В. Н.* ФТТ, 1980, т. 22, с. 3595.
20. *Павлычев А. А., Виноградов А. С.* ФТТ, 1981, т. 23, с. 3564.
21. *Акимов В. Н., Виноградов А. С., Духняков А. Ю.* ФТТ, 1982, т. 24, с. 169.
22. *Духняков А. Ю., Виноградов А. С.* Оптика и спектроскопия, 1982, т. 53, с. 841.
23. *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Ипатов В. М., Онопко Д. Е., Павлычев А. А., Титов С. А.* ФТТ, 1982, т. 24, с. 1417.
24. *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Ипатов В. М., Павлычев А. А., Сивков В. Н.* ФТТ, 1983, т. 25, с. 400.
25. *Виноградов А. С., Духняков А. Ю., Павлычев А. А., Зимкина Т. М.* Всесоюз. совещ. по использованию синхротронного излучения (СИ-82). Новосибирск, 1982, Доклады, с. 342.
26. *Fock J.-H.* Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades. Universität Hamburg, 1983.