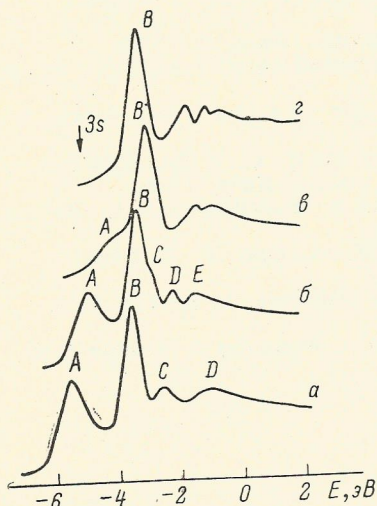


РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И АММИАКА

В. Н. Акимов, А. С. Виноградов и Т. М. Зимкина

С аппаратным разрешением ~ 0.2 и 0.5 эВ исследованы К-спектры поглощения атомов азота и кислорода в молекулах NH_3 и H_2O . Тонкая структура спектров идентифицирована как результат электронных переходов на орбитали валентно-ридберговского и ридберговского типа путем сопоставления с данными по ВУФ спектрам поглощения и результатами теоретических расчетов. В рамках модели объединенного атома проведено сопоставление К-спектров поглощения изоэлектронного ряда $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4-\text{Ne}$ и отмечена хорошая корреляция между структурой этих спектров. В молекулах NH_3 и H_2O для величины энергетического расщепления орбиталей, соответствующих в модели объединенного атома $3p$ -орбиталям атома Ne, получены значения 0.6 и 0.8 эВ соответственно.

С аппаратным разрешением ~ 0.2 и 0.5 эВ исследованы К-спектры поглощения атомов азота и кислорода в молекулах NH_3 и H_2O . Тонкая структура спектров идентифицирована как результат электронных переходов на орбитали валентно-ридберговского и ридберговского типа путем сопоставления с данными по ВУФ спектрам поглощения и результатами теоретических расчетов. В рамках модели объединенного атома проведено сопоставление К-спектров поглощения изоэлектронного ряда $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4-\text{Ne}$ и отмечена хорошая корреляция между структурой этих спектров. В молекулах NH_3 и H_2O для величины энергетического расщепления орбиталей, соответствующих в модели объединенного атома $3p$ -орбиталям атома Ne, получены значения 0.6 и 0.8 эВ соответственно.



Рентгеновские спектры поглощения молекул H_2O (а), NH_3 (б), CH_4 [5] (в) и атома Ne [15] (г).

За нуль отсчета энергетической шкалы в каждом спектре принято положение порога ионизации поглощающей электронной оболочки.

Данная работа является продолжением проводимых нами исследований рентгеновских спектров поглощения простых молекул [1-3] и посвящена обсуждению тонкой структуры К-спектров поглощения атомов азота и кислорода в молекулах NH_3 и H_2O . Спектры поглощения молекул NH_3 и H_2O были исследованы нами на рентгеновском спектрометре—монохроматоре РСМ-500 с аппаратным разрешением ~ 0.2 и 0.5 эВ в районе К-краев поглощения атомов азота и кислорода соответственно, использовавшаяся при этом экспериментальная методика аналогична описанной ранее в работе [1].

К-спектры поглощения молекул H_2O и NH_3 представлены на рисунке, а, б; абсолютные энергетические положения деталей структуры спектров указаны в табл. 1. В обоих спектрах проявилось по 4 дискретных полосы, за которыми следует гладкий континуум. В спектре поглощения молекулы NH_3 полоса В

Таблица 1

Энергетические положения (эВ) деталей структуры К-спектров поглощения и К-порогов ионизации атомов азота и кислорода в молекулах NH_3 и H_2O

	A	B	C	D	E	К-порог ионизации [4]
NH_3	400.8	402.4	~ 403.0	403.6	404.2	405.6
H_2O	534.3	536.3	537.1	538.7	—	539.7

имеет с коротковолновой стороны наплыв *C*. Отметим, что по общему спектральному ходу коэффициента поглощения спектры поглощения молекул H_2O и NH_3 очень схожи между собой, что не является неожиданным, так как эти молекулы изоэлектронны и в рамках модели объединенного атома имеют общий аналог — атом неона.

Представленные на рисунке, *a*, *б* результаты в целом хорошо согласуются с данными о структуре К-спектров поглощения молекул H_2O и NH_3 [5], полученными методом неупругого малоуглового рассеяния быстрых электронов. Следует, однако, отметить, что, видимо, из-за недостаточно высокого аппаратного разрешения в электронном спектре характеристических потерь молекулы NH_3 [5] отсутствует наплыв *C*. Имеются также различия в абсолютных и относительных энергетических положениях (до 0.4 эВ) деталей структуры спектров, полученных в работе [5] и в настоящей работе, что, вероятно, связано с особенностями проведения энергетической привязки спектров в данной работе и работе [5].

Молекулы NH_3 и H_2O в основном состоянии имеют электронные конфигурации $\text{NH}_3 (C_{3v})$: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e)^4 (3a_1)^2$; ${}^1A_1$; $\text{H}_2\text{O} (C_{2v})$: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 \times (3a_1)^2 (1b_1)^2$; ${}^1A_1$ и К-электроны атомов азота и кислорода, занимающие в этих молекулах орбитали $1a_1$, согласно правилам отбора могут переходить соответственно на орбитали a_1 - и e -симметрии и a_1 -, b_1 - и b_2 -симметрии. Для идентификации возбужденных состояний, проявившихся в К-спектрах поглощения молекул NH_3 и H_2O , следует учесть то обстоятельство, что общей особенностью строения этих молекул является наличие сравнительно тяжелого «центрального» атома, находящегося в окружении более легких атомов водорода. Благодаря этой особенности можно ожидать, что анизотропная составляющая потенциала, в котором происходит формирование возбужденных электронных состояний, выражена в молекулах воды и аммиака относительно слабо, и в этом смысле эти молекулы можно рассматривать как своего рода «квазиатомные» образования. Это в свою очередь позволяет ожидать, что валентный многоцентровой характер у орбиталей возбужденных электронных состояний молекул H_2O и NH_3 выражен слабо, и достаточно хорошей аппроксимацией для этих орбиталей могут служить орбитали, близкие по своим свойствам к ридберговскому типу. Поэтому для идентификации возбужденных состояний, проявившихся в К-спектрах поглощения молекул H_2O и NH_3 , можно попытаться воспользоваться сопоставлением с имеющимися в литературе данными по спектрам поглощения этих молекул в области вакуумного ультрафиолета. Очевидно, что при таком сопоставлении хорошее соответствие между термами оптических и рентгеновских возбужденных состояний молекулы должно в общем случае наблюдаться лишь для ридберговских и близких к ним по своим свойствам состояний.

Результаты идентификации деталей тонкой структуры К-спектров поглощения молекул NH_3 и H_2O представлены в табл. 2 и 3 и хорошо согласуются с имеющимися данными о рентгеновских возбужденных состояниях этих молекул, полученными в рамках различных теоретических приближений: модели эквивалентного остова (ЭО) [9], улучшенных виртуальных орбиталей (ИВО) [9], Рутаана—Хартри—Фока (РХФ) [10], Хартри—Фока (ХФ) [14]. Для обеих молекул можно отметить удовлетворительное соответствие между термами возбужденных электронных состояний, проявившихся в рентгеновских и оптических спектрах поглощения. Этот результат говорит о том, что возбужденные

Таблица 2
Идентификация деталей структуры К-спектра поглощения молекулы NH_3

	Терм, эВ	Состояние	ВУФ спектр поглощения, терм, эВ [6-8]	МО-расчеты		
				ЭО [9]	IV [9]	РХФ [10]
A	4.8	$a_1^3s; ^1A_1$	4.5	4.7	4.68	2.8
B	3.2	$e^3p; ^1E$	2.8	2.83	2.96	
C	2.6	$a_1^3p; ^1A_1$	2.3	2.38	2.36	
D	2.0	$a_1^4s; ^1A_1$	1.5	1.83	1.83	
E	1.4	$e^4p; ^1E, a_1^4p; ^1A_1, \dots$	1.3 1.1	1.54	1.59	

Таблица 3
Идентификация деталей структуры К-спектра поглощения молекулы H_2O

	Терм, эВ	Состояние	ВУФ спектр поглощения, терм, эВ [6, 11-13]	МО-расчеты	
				ХФ [14]	РХФ [10]
A	5.4	$a_1^3s; ^1A_1$	5.2	5.5	3.8
B	3.4	$b_2^3p; ^1B_2$	3.5	3.5	
C	2.6	$a_1^3p; ^1A_1$ $b_1^3p; ^1B_1$	2.6 2.4	2.9	
D	1.0	$a_1^4s; ^1A_1$	1.4	2.8	
		3d,	1.4		
		4p, ...	1.2		

состояния, ответственные за возникновение дискретной структуры К-спектров поглощения молекул NH_3 и H_2O , по своим свойствам действительно близки к ридберговскому типу. Нижние возбужденные состояния в молекулах NH_3 (a_1^3s и e^3p) и H_2O (a_1^3s и b_2^3p), вероятно, следует отнести к состояниям промежуточного, валентно-ридберговского типа. Связанные с этими возбужденными состояниями полосы A и B в спектрах поглощения несколько уширены вследствие колебательного возбуждения молекул, сопровождающего электронные переходы на орбитали a_1^3s , e^3p и b_2^3p , и имеют ширину на половине высоты порядка 0.7—0.8 эВ.

Можно также отметить следующее обстоятельство. Согласно представленной в табл. 3 идентификации, полоса B в спектре поглощения молекулы H_2O связана с электронными переходами на орбиталь b_2^3p , а полоса C — с переходами на орбитали a_1^3p и b_1^3p . По интенсивности полоса B существенно превосходит полосу C, и, следовательно, перекрывание основной $1a_1$ -орбитали с орбиталью b_2^3p много больше по величине, чем с орбиталями a_1^3p и b_1^3p , т. е. орбиталь b_2^3p является более «проникающей» в область ядерного остова молекулы.

Как уже отмечалось, в рамках модели объединенного атома изоэлектронным аналогом молекул H_2O и NH_3 , как и молекулы CH_4 , является атом неона, и представляется интересным провести сопоставление полученных в настоящей работе данных и данных по рентгеновским спектрам поглощения молекулы CH_4 [5] и атома Ne [15] (рисунок, в-г).

Если не принимать во внимание первую полосу A, проявившуюся только в молекулярных спектрах поглощения, то можно отметить большое сходство в общем характере распределения интенсивностей в К-спектрах поглощения атома Ne и молекул CH_4 , NH_3 и H_2O . Возбужденные состояния, ответственные за возникновение структуры К-спектра поглощения атома Ne, являются членами np -ридберговской серии с $n=3, 4, \dots$ [15]. В К-спектрах поглощения молекул переходу на орбиталь $3p$ соответствует наиболее интенсивная полоса B, хорошо совпадающая по энергетическому положению с полосой B (переход $1s \rightarrow 3p$) в спектре атома Ne. Отметим, что в атоме Ne p -орбитали трехкратно

вырождены, а в молекулах NH_3 и H_2O , обладающих более низкой симметрией, они оказываются расщепленными соответственно на два (e_{1p} и a_{1p}) и три (b_{2p} , a_{1p} и b_{1p}) компонента. Как следует из полученных нами результатов (табл. 2 и 3), в случае $3p$ -орбиталей величина этого расщепления в молекулах NH_3 и H_2O составляет соответственно 0.6 и 0.8 эВ (в работе [5] для величины расщепления $3p$ -орбиталей в молекуле NH_3 была получена, на наш взгляд, нефизично высокая оценка, равная 1.3 эВ, т. е., согласно результатам работы [5], в молекуле NH_3 величина этого расщепления оказывалась даже больше, чем в молекуле H_2O).

Первая полоса A в молекулярных спектрах поглощения (рисунок, $a-e$) соответствует электронным переходам на молекулярную орбиталь, имеющую $3s$ -характер, и с повышением симметрии молекулы ($C_{2v} \rightarrow C_{3v} \rightarrow T_d$) вероятность этого электронного перехода понижается. В атоме Ne переход $1s$ -электронов на орбиталь $3s$ дипольно запрещен; энергетическое положение этой орбитали [16] указано на рисунке, g вертикальной стрелкой, и, как и в случае $3p$ -орбиталей, можно отметить хорошее соответствие между энергетическими положениями $3s$ -орбиталей в атоме Ne и в молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O .

Корреляция, аналогичная отмеченной, очевидно, должна иметь место и в случае высокоэнергетических возбужденных состояний молекул H_2O , NH_3 , CH_4 и атома Ne , однако наглядно проследить ее не удается, по-видимому, из-за недостаточно высокого аппаратного разрешения, с которым проводились исследования спектров поглощения.

В заключение можно отметить, что при движении вдоль ряда $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ четко прослеживается возрастание термов возбужденных состояний, ответственных за возникновение в спектрах поглощения двух первых полос A и B . Это изменение термов хорошо согласуется с происходящим при таком движении увеличением электроотрицательности «центрального» атома молекулы и, видимо, обусловлено уменьшением экранирования ядерных зарядов атомов водорода. Так как на состояниях ридберговского типа обусловленное химической связью перераспределение зарядовой плотности не должно заметно сказываться, то наблюдаемый эффект свидетельствует в пользу правильности высказанного ранее предположения о том, что в молекулах NH_3 и H_2O первые два нижних возбужденных состояния являются состояниями промежуточного валентно-ридберговского типа.

Литература

- [1] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. Шларбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 508, 1974.
- [2] А. С. Виноградов, В. Н. Акимов, Т. М. Зимкина, Е. Б. Добрякова. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 4, 88, 1975.
- [3] В. Н. Акимов, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Материалы Всесоюзного семинара по физике ВУФ излучения и взаимодействию излучения с веществом, с. 186, Л., 1978.
- [4] K. Siegbahn, G. Hordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer. «ESCA Applied to Free Molecules», North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969.
- [5] G. R. Wight, C. E. Brion. J. Electron. Spectrosc., 4, 25, 1974.
- [6] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. «Мир», М., 1969.
- [7] W. R. Harshbarger. J. Chem. Phys., 54, 2504, 1971.
- [8] A. D. Walsh, P. A. Warsop. Trans. Faraday Soc., 57, 345, 1961.
- [9] W. H. E. Schwarz. Chem. Phys. Lett., 40, 1, 1976.
- [10] P. W. Deutsch, L. A. Curtiss. Chem. Phys. Lett., 39, 588, 1976.
- [11] J. W. C. Johns. Can. J. Phys., 41, 209, 1963.
- [12] S. Trajmar, W. Williams, A. Kuppermann. J. Chem. Phys., 58, 2521, 1973.
- [13] G. R. Winter, W. A. Goddard III, F. M. Bobrowicz. J. Chem. Phys., 62, 4325, 1975.
- [14] H. Ågren, S. Svensson, H. I. Wahlgren. Chem. Phys. Lett., 35, 336, 1975.
- [15] F. Willeumeir. J. de Physique, 32, C4-88, 1971.
- [16] А. Р. Стриганов, Н. С. Свентцкий. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. Атомиздат, М., 1966.

Поступило в Редакцию 8 июня 1981 г.