

ПРОЯВЛЕНИЕ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОИДОВ АММОНИЯ

В. Н. Акимов, А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков

На рентгеновском спектрометре РСМ-500 методом пропускания и методом квантового выхода исследованы K -спектры поглощения атомов азота и фтора в кристаллах галоидов аммония NH_4F , NH_4Cl и NH_4Br . Спектры, полученные обоими методами, хорошо согласуются между собой по структуре. Характерной общей особенностью NK - и FK -спектров галоидов аммония является наличие интенсивной селективной полосы в начальной области поглощения, за которой следует более плавная малоинтенсивная структура. Проведено сопоставление K -спектров поглощения NH_4F и свободных молекул NH_3 и NF_3 . Обнаруженная корреляция между низкоэнергетической структурой спектров поглощения NH_4F и NF_3 показывает, что селективные полосы в спектрах галоидов аммония имеют, по-видимому, квазимолекулярную природу, и их происхождение можно связать с резонансным рассеянием фотоэлектрона на окружающих поглощающий атом электроотрицательных атомах галогена.

В настоящее время особенности структуры рентгеновских спектров поглощения большинства ионных кристаллов не удается полностью объяснить на основе зонных расчетов [1]. Обусловлено это, по-видимому, тем, что существующие методы зонных расчетов недостаточно полно учитывают влияние рентгеновской вакансии и ближнего порядка вокруг поглощающего атома в кристалле. Имеется большое число экспериментальных и теоретических указаний на то, что очень часто эти факторы оказываются определяющими при формировании припороговой структуры рентгеновских спектров поглощения [2-4]. Как следует из приводимого ниже рассмотрения, важную роль эти факторы, видимо, играют и в случае K -спектров поглощения атомов азота и фтора в кристаллах галоидов аммония NH_4F , NH_4Cl и NH_4Br .

NK - и FK -спектры галоидов аммония были исследованы нами на рентгеновском спектрометре РСМ-500 с аппаратным разрешением соответственно 0.5 и 1.2 эВ. Исследования проводились методом пропускания и методом квантового выхода, использовавшаяся при этом экспериментальная методика описана нами в работе [5]. Полученные спектры квантового выхода галоидов аммония по своей структуре идентичны с приводимыми ниже NK - и FK -спектрами поглощения этих кристаллов, но несколько уступают им по контрастности.

Полученные нами NK -спектры поглощения галоидов аммония представлены на рис. 1, a — e и практически совпадают по числу проявившихся деталей структуры и их энергетическому положению. Во всех трех спектрах выделяется начальная область поглощения с интенсивным пиком A , имеющим с коротковолновой стороны слабый наплыв B , а далее следует область с более плавной малоинтенсивной структурой. Такой же характер имеет и FK -спектр поглощения кристалла NH_4F (рис. 1, g), только полоса A здесь несколько шире, чем в NK -спектрах, а наплыв B более интенсивный и почти выделяется в отдельную полосу. Таким образом, наличие сильной селективной линии A в начальной области погло-

Энергетические положения (эВ) деталей структуры
K-спектров поглощения атомов азота и фтора
в галоидах аммония

	NH ₄ Br	NH ₄ Cl	NH ₄ F(N)	NH ₄ F(F)
A	405.0	405.6	406.1	693.3
α				695.5
B	406.5	407.6	409.1	697.0
β	410.1	411.5	411.1	702.0
C	412.2	413.3	413.8	704.0
γ	416.0	416.7	417.6	708.0
D	419.8	420.4	419.8	714.7
δ		425.7	422.8	721.0
E		428.0	427.8	724.0
F		433.5	431.5	

щения является общей характерной особенностью полученных НК- и FK-спектров.

Подобие НК-спектров поглощения галоидов аммония позволяет предположить, что во всех трех спектрах соответствующие детали структуры имеют близкую природу. Небольшое длинноволновое смещение начала поглощения, а также уменьшение величины расщепления полосы A и на-

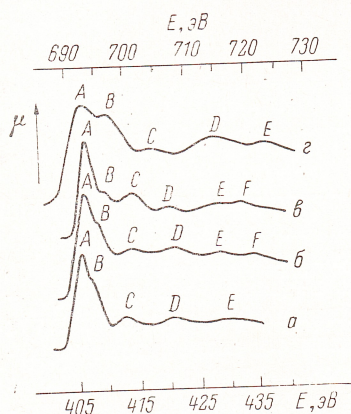


Рис. 1. Рентгеновские спектры поглощения галоидов аммония.

α — НК-спектр NH₄Br, β — НК-спектр NH₄Cl, γ — НК-спектр NH₄F, δ — FK-спектр NH₄F.

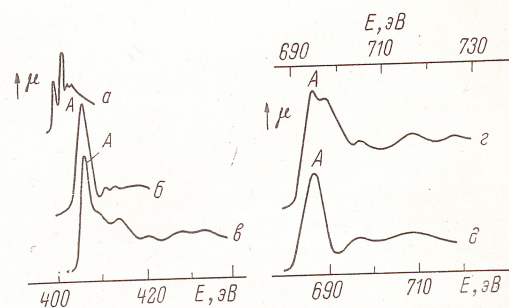


Рис. 2. K-спектры поглощения азота в NH₃ (а), NF₃ (б), NH₄F (в) и K-спектры поглощения фтора в NH₄F (г) и NF₃ (д).

плыва B, наблюдающееся при переходе от NH₄F к NH₄Br (см. таблицу), коррелирует с происходящим в ряду F → Cl → Br понижением химической активности атома аниона и, по-видимому, обусловлено уменьшением эффективного положительного заряда на атоме азота и в целом на радикале NH₄⁺.

Следует отметить, что рассматриваемые галоиды аммония имеют различную кристаллическую структуру: NH₄Cl и NH₄Br при комнатной температуре имеют структуру типа CsCl, а NH₄F — типа вюртцита [6]. Поэтому естественно предположить, что наличие общих особенностей в их спектрах поглощения в первую очередь связано с особенностями ближайшего окружения, в котором находится поглощающий атом в этих соединениях. Атом азота в галоидах аммония входит в состав катиона NH₄⁺, близким по строению аналогом которого является молекула NH₃. В кристалле NH₄F катион NH₄⁺ тетраэдрически окружен анионами фтора, и в похожем окружении из атомов фтора находится атом азота в молекуле NF₃. НК-спектры поглощения молекул NH₃ [5], NF₃ [7] и кристалла

NH_4F приведены на рис. 2, а—в. Спектры поглощения NH_3 и катиона NH_4^+ качественно отличны, и вместе с тем наблюдается явная корреляция между спектрами NF_3 и NH_4F : в обоих спектрах присутствует интенсивная полоса А, причем ее энергетическое положение мало меняется при переходе от NH_4F к NF_3 (406.1 и 406.6 эВ соответственно).

В спектре поглощения молекулы NF_3 происхождение резонансной полосы А связано с наличием в молекуле конфигурации из электроотрицательных атомов фтора [7]. Естественно предположить, что в НК-спектре поглощения кристалла NH_4F полоса А имеет аналогичную природу, т. е. связана с наличием у катионной группы NH_4^+ тетраэдрического окружения из атомов фтора. Уменьшение энергетической ширины полосы А при переходе от спектра NF_3 к спектру NH_4F можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу такой интерпретации, так как в спектрах поглощения свободных молекул отмечается аналогичная тенденция к обострению резонансных полос при увеличении числа электроотрицательных атомов окружения [8].

Таким образом, состояние, ответственное за возникновение резонансной полосы А в НК-спектре поглощения кристалла NH_4F , вероятно, можно рассматривать как квазимолекулярное. Такую же природу, очевидно, имеют и соответствующие резонансные полосы А в НК-спектрах поглощения кристаллов NH_4Cl и NH_4Br (в этих кристаллах катион NH_4^+ находится в окружении восьми атомов галогена). Относительно природы более высокоэнергетической структуры, проявившейся в НК-спектрах поглощения галогидов аммония, в настоящее время трудно высказать определенные предположения. Активное влияние на формирование этой структуры, видимо, оказывают как эффекты ближайшего окружения, так и твердотельные эффекты.

Из сопоставления НК-спектров NH_4F и NF_3 следует, что наличие вокруг атома азота в NH_4F тетраэдрического окружения из атомов водорода не сказывается существенным образом на структуре начальной области спектра. Очевидно, что это обусловлено тем, что атомы водорода являются гораздо более слабыми рассеивающими центрами, чем атомы фтора, образующие следующую сферу ближайших соседей. Ранее было показано [5], что в случае К-спектра поглощения молекулы NH_3 хорошей аппроксимацией является модель объединенного атома. Достаточно хорошим это приближение, видимо, является и в случае К-спектров галогидов аммония, и при описании возбужденных состояний в этих соединениях катион NH_4^+ , вероятно, можно рассматривать как изоэлектронный с ним ион Na^+ .

Переходя к сопоставлению спектров поглощения атомов фтора в NF_3 [7] и NH_4F (рис. 2, г—д), можно отметить, что и в этом случае проявившаяся в спектре поглощения NH_4F резонансная полоса А имеет соответствующий аналог в молекулярном FK-спектре. Это позволяет предположить, что, как и в рассмотренных выше НК-спектрах галогидов аммония, в FK-спектре NH_4F полоса А, вероятно, имеет квазимолекулярное происхождение. С учетом имеющейся интерпретации FK-спектра поглощения молекулы NF_3 [7] можно ожидать, что возникновение этой полосы в FK-спектре NH_4F в основном связано с резонансным рассеянием фотоэлектрона на тетраэдрической конфигурации из атомов фтора, окружающих катион NH_4^+ .

Следует, однако, отметить, что энергетическое соответствие между FK-спектрами NH_4F и NF_3 заметно хуже, чем между НК-спектрами этих соединений. Возможно, это связано с тем, что атомы фтора в молекуле NF_3 и в кристалле NH_4F несут на себе разные эффективные заряды. Необходимо также учитывать, что в случае FK-спектров имеется больше различий в ближайшем окружении поглощающего атома в NH_4F и NF_3 , чем в случае НК-спектров, так как каждый атом фтора в NH_4F тетраэдрически окружен четырьмя группами NH_4^+ , образующими первую координационную сферу ближайших соседей.

Л и т е р а т у р а

- [1] S. T. Pantelides. Phys. Rev. B., 11, 2391, 1975.
- [2] В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев, Н. П. Сергушин, Л. Байер, Ю. В. Кокуннов, А. А. Кузнецова. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 448, 1974.
- [3] Р. Л. Баринский, И. М. Куликова. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 279, 1976.
- [4] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, 20, 3671, 1978.
- [5] В. Н. Акимов. Автореф. канд. дис., Л., ЛГУ, 1980.
- [6] Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., 1971.
- [7] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. Шларбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 508, 1974.
- [8] А. С. Виноградов. Автореф. канд. дис., Л., ЛГУ, 1974.

НИИФ Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
17 июля 1981 г.