ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2002, № 8, с. 95–99

УДК 537.531:535.32-34;

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ОБЛАСТИ РЕЗОНАНСНОЙ СТРУКТУРЫ *NK*-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ

© 2002 г. В. Н. Сивков[1], А. С. Виноградов[2]

[1]*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 27.05.2001 г.

Для галогенидов аммония NH_4Br, NH_4Cl и NH_4F в области *NK*-порогов ионизации методом пропускания впервые проведены прямые измерения абсолютных сечений поглощения, из которых для исследованных соединений получены парциальные *NK*-сечения поглощения и определены силы осцилляторов резонансов формы и интегральные силы осцилляторов для переходов $1s$ – электронов в интервале энергий 0–60 эВ выше *NK*-края поглощения. Для резонансов, доминирующих в *NK*-спектрах поглощения, обнаружено, что их сила осцилляторов убывает с уменьшением электротрицательности атомов окружения. Установлено, что сумма сил осцилляторов в *NK*-спектре кристалла NH_4F хорошо согласуется с величиной, характерной для спектра молекулы NH_3.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением начатых нами ранее исследований распределения сил осцилляторов в области резонансной структуры *NK*-спектров поглощения ряда азотсодержащих молекул [1–4]. Сила осцилляторов (СО) резонансов формы (РФ) и зависимость интегральной силы осцилляторов от энергии кванта в интервале нескольких десятков эВ выше края поглощения внутреннего уровня поглощающего рентгеновский квант атома являются важными характеристиками резонансной структуры рентгеновских спектров поглощения (РСП). Исследования показали сильную зависимость значений этих параметров от химического состава молекулы, симметрии окружения поглощающего атома и межатомных расстояний. При этом было обнаружено, что сумма СО в области нескольких десятков эВ выше *NK*-края поглощения для разных молекул оказывается одинаковой [1, 3]. Что касается спектров этих соединений в твердом состоянии, то экспериментальные данные по величинам таких параметров для них в литературе практически отсутствуют. Это обусловлено сложностью экспериментального измерения СО, так как для этого необходимо корректное проведение учета немонохроматического фона и аппаратурных искажений [4–6]. В настоящей работе исследуется распределение СО в *NK*-спектрах поглощения кристаллов NH_4Br, NH_4Cl и NH_4F. Характерной особенностью ближней тонкой структуры (БТС) *NK*-спектров поглощения галогенидов аммония (ГА) является наличие интенсивного РФ в начальной области поглощения, возникновение которого обусловлено рассеянием рентгеновского фотоэлектрона на окружающих атом азота электроотрицательных атомах галогена [7]. Представляется интересным изучение изменения СО этого резонанса и суммы парциальных СО в области БТС *NK*-спектров поглощения ГА с ростом электроотрицательности атома галогена от Br к Cl и F.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования *NK*-спектров поглощения ГА проводились на рентгеновском спектрометре РСМ-500 [8] с энергетическим разрешением 0.3 эВ методом прямого фотопоглощения. Рентгеновское излучение регистрировалось пропорциональным счетчиком с метилалевым наполнением. В качестве разделительных пленок на окнах пропорционального счетчика использовались свободные пленки титана. Измерения сечений поглощения σ проводились с помощью рентгеновских эмиссионных линий и на тормозном излучении вольфрамового анода с учетом немонохроматического фона методом абсорбционного фильтра из Ti пленок [4]. Относительная ошибка при измерении СО с помощью эмиссионных линий и непрерывного рентгеновского излучения составляла не более 15% и 20%, соответственно. Образцы для исследования приготовлялись методом термического испарения кристаллического ГА из молибденовой лодочки. Предварительно изготовлялось несколько свободных титановых пленок толщиной 800–1000 Å. Пропускание этих пленок измерялось на эмиссионной линии OK_α, и из них выбирались две, которые имели одинаковую (в пределах 1%) оптическую плотность. Галогенид аммония осаждался на одну из выбранных пленок. Исследова-

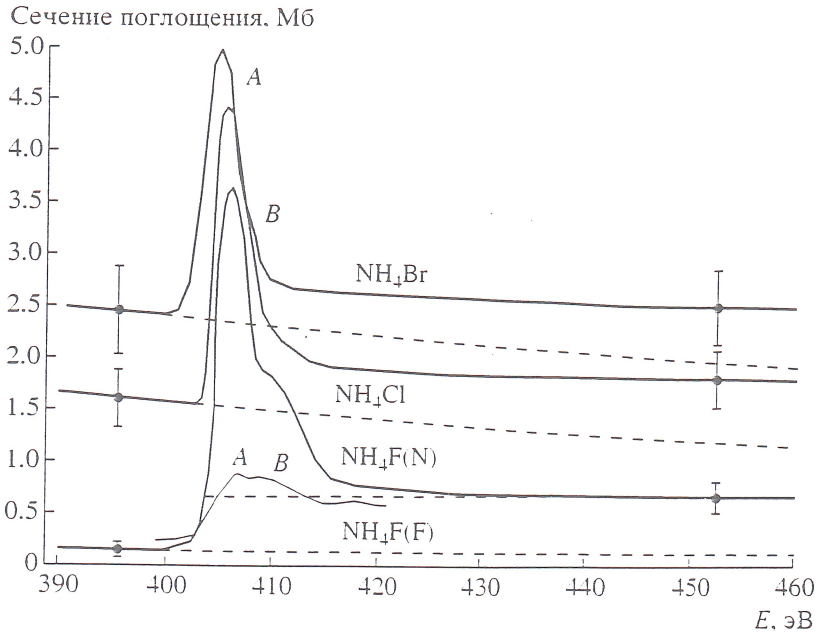


Рис. 1. Зависимость сечений поглощения от энергии квантов в области резонансной структуры N*K*-спектров поглощения NH_4Br, NH_4Cl и NH_4F (настоящая работа) и F*K*-спектра поглощения NH_4F (данные [7]). Штриховыми линиями обозначены значения σ, экстраполированные из длинноволновой области спектра по значениям, измеренным с помощью рентгеновских эмиссионных линий. Пунктирная линия соответствует уровню поглощения в коротковолновом континууме. Вертикальными отрезками указана величина ошибки измерения σ на рентгеновских эмиссионных линиях TiL_l (395.4 эВ) и TiL_α (452.2 эВ).

ние поглощения проводилось путем последовательного измерения интенсивности рентгеновского излучения, проходящего через свободную пленку (I_0) и через пленку с образцом (I). Оптическая плотность пленки ГА определялась из соотношения $(\mu d) = \ln(I_0/I)$. Поверхностная концентрация атомов азота в исследуемом образце $\rho_п$, необходимая для расчета сечений поглощения σ, определялась как отношение оптической плотности образца, измеренной с коротковолновой стороны вдали от N*K*-края поглощения на эмиссионной рентгеновской линии CuL_α (929.7 эВ), к величине σ, рассчитанной как сумма атомных сечений поглощения [9] в соответствии с химической формулой ГА. Сечение поглощения рентгеновского излучения образцом определялось из соотношения $\sigma = \ln(I_0/I)/\rho_п$.

Для расчета СО РФ и суммы парциальных СО для *K*-оболочки атома азота использовалась известная связь между σ и спектральной плотностью СО df/dE ($E = \hbar\omega$ – энергия поглощенного рентгеновского кванта) [10]: $\sigma = (\pi e^2\hbar/mc)df/dE = 109.8$ (Мб эВ) df/dE (эВ$^{-1}$). В последнем случае выделение парциального сечения поглощения осуществлялось путем экстраполяции σ из длинноволновой области спектра по значениям, полученным с помощью рентгеновских монохроматических линий.

С целью тестирования пленок ГА, приготовленных методом термического испарения, было проведено изучение ИК-спектров пропускания пленок, осажденных на подложки из KRS-5 (смесь бромистого и йодистого таллия с окном пропускания 0.5–36 мкм), и кристаллических мелкодисперсных порошков ГА, запрессованных в таблетки KBr. Исследования показали идентичность ИК-спектров пленок и порошков, что позволяет считать пленки галогенидов аммония поликристаллическими.

Энергетические положения резонансов *A* и *B*, их сила осцилляторов и сумма сил осцилляторов в области энергий 60 эВ выше N*K*-края поглощения в *K*-спектрах поглощения азота в кристаллах NH_4F, NH_4Cl и NH_4B

Кристалл	*A*, эВ	*B*, эВ	*A*, *B*	(0–60 эВ)
NH_4F	406.1	409.1	0.13	0.45
NH_4Cl	405.6	407.6	0.094	0.38
NH_4Br	405.0	406.5	0.08	0.34

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в настоящей работе спектральные зависимости σ от энергии квантов в области N*K*-порогов ионизации NH_4Br, NH_4Cl, NH_4F представлены на рис. 1. Энергетические положения элементов БТС спектров указаны в таблице. Из рис. 1 видно, что во всех спектрах проявляется интенсивный пик *A*, имеющий с коротковолновой стороны наплыв *B*, далее следует область монотонного изменения сечения поглощения. При пе-

реходе от NH_4Br к NH_4Cl и NH_4F наблюдается последовательное коротковолновое смещение этих элементов структуры и увеличение расщепления между полосой *A* и наплывом *B*. *NK*-спектры поглощения ГА изучались нами ранее с целью детального выяснения их БТС [7]. Для этого проводились исследования РСП образцов с высокой поверхностной концентрацией атомов азота $\rho_п = 0.9–1 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$, что позволило обнаружить малоинтенсивную структуру в коротковолновой части *NK*-спектров поглощения ГА. Однако при таких высоких $\rho_п$ были неизбежны сильные искажения относительных интенсивностей элементов БТС из-за аппаратурных искажений и немонохроматического фона [4, 5]. В настоящей работе проводились исследования с учетом фона для пленок ГА с поверхностной концентрацией атомов азота $\rho_п$ в 6–9 раз меньшей. Сравнение полученных *NK*-спектров поглощения ГА с исследованными нами ранее [7] показало, что отношение парциального сечения поглощения в максимуме резонансной полосы *A* к уровню поглощения в континууме в настоящей работе выше в несколько раз. Однако при этом малоинтенсивная структура в коротковолновой части спектров не проявляется вследствие низкой поверхностной плотности исследованных пленок. Из измеренных спектральных зависимостей σ были определены СО резонансов *A*, *B* и суммы СО в области 60 эВ выше *NK*-края поглощения в соединениях NH_4Br, NH_4Cl и NH_4F. Измеренные значения этих величин приведены в таблице, из которой видно, что в ряду этих соединений с ростом электроотрицательности галогена происходит последовательное увеличение обоих параметров.

Из сравнения *NK*-спектров поглощения исследованных соединений видно также их явное сходство, что позволяет полагать общий механизм формирования, проявляющейся в этих спектрах резонансной полосы поглощения. Необходимо отметить, что аналогичная структура, но значительно менее интенсивная, имеется в исследованном нами ранее *K*-спектре поглощения фтора в NH_4F [7]. Это указывает на квазимолекулярный характер поглощения рентгеновского излучения в данных соединениях. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемое сходство спектров поглощения ГА обусловлено общими элементами их кристаллической структуры и особенностями ближайшего окружения поглощающего атома.

Прежде всего отметим, что атом азота в ГА входит в состав катиона NH_4^+, который в свою очередь находится в симметричном окружении атомов галогена. В кристалле NH_4F, который имеет структуру типа вюрцита [11], первая координационная сфера вокруг катиона NH_4^+ представляет собой тетраэдр из ближайших ($d_{N–F} = 2.67$ Å) анионов фтора. Однако с учетом второй координационной сферы, состоящей из 12 катионов и 10 анионов ($d_{N–F} = 4.35$ Å) симметрия окружения катиона понижается до C_{3V}. Кристаллы NH_4Br и NH_4Cl имеют при комнатной температуре структуру типа CsCl [12], и катион NH_4^+ находится в окружении восьми анионов галогена($d_{N–Cl} = 3.36$ Å, $d_{N–Br} = 3.52$ Å). Поскольку близким по строению аналогом катиона NH_4^+ является молекула NH_3, проведем сравнение *NK*-спектров поглощения ГА на примере спектра NH_4F и аммиака. Из рис. 2 в единых шкалах сечений поглощения и энергий квантов приведены *NK*-спектры NH_3 [1] и NH_4F. Видно, что они качественно различаются. В начальной области поглощения в спектре NH_3 проявляется две узкие полосы *A* и *B*, а в спектре NH_4F доминирует широкая полоса *A*, смещенная относительно них приблизительно на 4 эВ в область больших энергий квантов. Существенно, что СО этой полосы (0.13) значительно больше суммы сил осцилляторов узких пиков *A* и *B* в спектре NH_3 (0.036) [1]. Однако суммы СО в области 20 эВ выше *NK*-края поглощения для обоих соединений совпадают в пределах нескольких процентов и равны 0.26. Аналогичные изменения ранее были обнаружены в *CK*-спектрах поглощения тетраэдрических молекул CH_4 и CF_4 [13], и большая сила осцилляторов широкой интенсивной полосы в спектре CF_4 была интерпретирована как результат дипольного $a_1(C1s) \longrightarrow t_2$ перехода в состояние типа резонанса формы, возникновение которого обусловлено электроотрицательным окружением из атомов фтора. По-видимому, в *NK*-спектре кристалла NH_4F полоса *A*, *B* тоже связана с наличием у катиона NH_4^+ тетраэдрического окружения из анионов фтора. В связи с этим представляется интересным сравнить этот спектр со спектром молекулы NF_3 (симметрия C_{3V}), в которой атом азота находится в похожем окружении электроотрицательных атомов. На рис. 2 также приведена спектральная зависимость σ для NF_3 в области *NK*-порога ионизации, полученная путем градуировки исследованного ранее *NK*-спектра поглощения этой молекулы [14] по значениям σ, рассчитанным как сумма атомных сечений поглощения [9]. Из рис. 2 видно, что в *NK*-спектре NF_3 доминирует резонанс, интенсивность и энергетическое положение которого (406.6 эВ) мало отличается от интенсивности и энергии резонанса *A* в спектре NH_4F (406.1 эВ). Однако имеется и различие, которое выражается в расщеплении резонанса в спектре кристалла на две составляющие *A* и *B*. Появление этого расщепления может быть качественно интерпретировано как результат расщепления t_2-резонанса на *e*- и a_1-резонансы формы в кристаллическом поле симметрии C_{3V}, образованного электроотрицательным окружением катиона в кристалле с

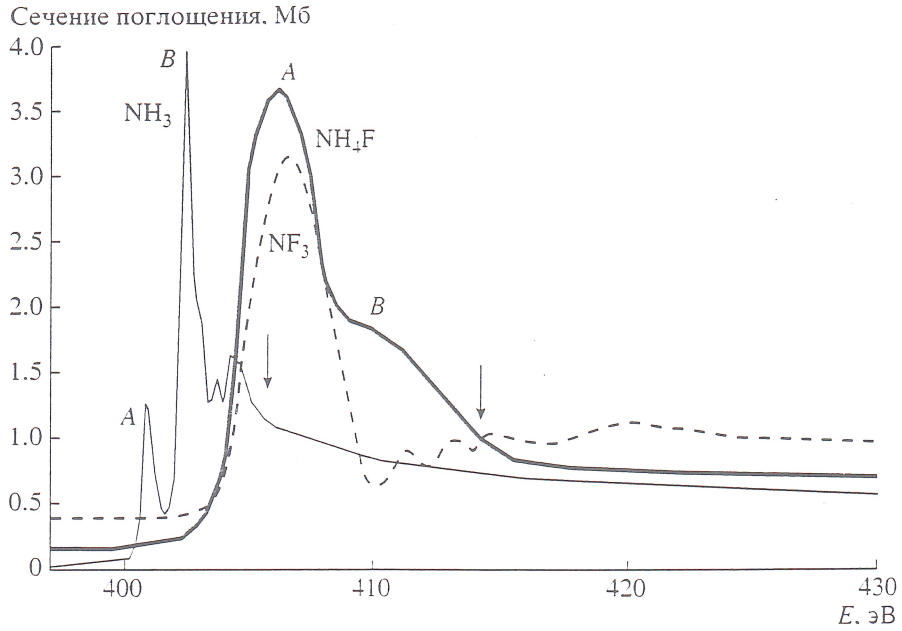


Рис. 2. Зависимость сечений поглощения от энергии квантов в области резонансной структуры N*K*-спектров поглощения молекул NH_3 [2] и NF_3 [14] и кристалла NH_4F. Вертикальными стрелками указаны N*K*- пороги ионизации молекул NH_3 (405.6 эВ) [16] и NF_3 (414.2 эВ) [17].

учетом второй координационной сферы атомов фтора. Тот факт, что в *K*-спектрах поглощения фтора в NH_4F имеет место сильный сдвиг резонанса *A* в область больших энергий квантов (693.3 эВ) по сравнению с резонансом в спектре NF_3 (686.3 эВ) [14], подтверждает это предположение. Такое смещение, вероятно, обусловлено более сильным электроотрицательным окружением атома фтора, поглотившего рентгеновский квант в кристалле (12 анионов), по сравнению с молекулой NF_3 (2 аниона). Поскольку расстояние между атомами фтора в NH_4F (d_{F-F} = 4.39 Å) значительно больше, чем в молекуле NF_3 (d_{F-F} = 2.14 Å), то естественно считать, что именно большое число атомов фтора в составе этого окружения является причиной коротковолнового смещения резонанса в спектре кристалла. Очевидно, что если электроотрицательное окружение из 12 анионов оказывает существенное влияние на состояние атома фтора, то это влияние будет ощутимым и для ближайших к этому фтору катионов. С учетом вышесказанного можно полагать, что в формировании резонансной структуры в N*K*- спектре поглощения кристалла NH_4F существенную роль играют атомы фтора, входящие в состав второй координационной сферы вокруг катиона NH_4^+. Что касается РФ в N*K*-спектрах поглощения кристаллов NH_4Cl и NH_4Br, то они представляют собой возбуждения на квазимолекулярные состояния, образующиеся в потенциальном поле симметричного окружения из восьми электроотрицательных атомов галогена. Возможность проявления таких состояний в РСП этих соединений была предсказана теоретически в работе [15]. Поскольку расстояния между катионом и анионом галогена в этих соединениях имеют близкие значения, то наблюдаемые в N*K*-спектрах поглощения длинноволновое смещение резонанса *A* и уменьшение энергетического расщепления между элементами *A* и *B* можно связать с уменьшением электроотрицательности атомов галогена при переходе от NH_4Cl к NH_4Br. К сожалению не представляется возможным с полной определенностью указать причину расщепления интенсивного резонанса в N*K*-спектрах поглощения этих соединений. Однако учитывая уменьшение этой величины с понижением электроотрицательности окружения, можно предположить, что расщепление резонанса, возможно, происходит вследствие понижения симметрии окружения атомов галогена из-за искажения кристаллической решетки в окрестности возбужденного катиона NH_4^+. При этом наблюдаемое уменьшение СО РФ при переходе от N*K*-спектра NH_4Cl к спектру NH_4Br естественно связать также с понижением электроотрицательности окружения катиона. Что касается уменьшения суммы СО в области 60 эВ выше края поглощения при переходе от NH_4F к NH_4Cl и NH_4Br, то, возможно, это обусловлено завышенными значениями экстраполированных из длинноволновой области сечений поглощения в кристаллах NH_4Cl и NH_4Br из-за близкого расположения $L_{2,3}$-краев поглощения хлора и брома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования спектральных зависимостей сечений поглощения в области N*K*-порога ионизации кристаллов NH_4F, NH_4Cl и NH_4Br продемонстрировали прямую зависимость сил осцилляторов и расщепления резонанса формы, доминирующего в их N*K*-спектрах поглощения, от электроотрицательности и координации галогенов вокруг катиона NH_4^+, что указывает на квазимолекулярный характер тонкой структуры спектров катиона в этих соединениях. Сравнение распределения сил осцилляторов в области N*K*-края поглощения молекулы аммиака и кристалла NH_4F показало, что при переходе от спектра молекулы к спектру кристалла сила осцилляторов резонансного перехода увеличивается в 3.5 раза. Однако с учетом ближнего континуума (в области 20 эВ выше N*K*-края поглощения) сумма сил осцилляторов оказывается одинаковой.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Минобразования РФ-Е00-3.4-118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимов В.Н., Виноградов А.С., Жаденов А.В.* // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 2. С. 349.
2. *Виноградов А.С., Акимов В.Н., Некипелов С.В. и др.* // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 5. С. 1094.
3. *Виноградов А.С., Акимов В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 1998. № 8–9. С. 86.
4. *Сивков В.Н., Виноградов А.С., Козлова О.Н.* // Конденс. среды и межфазн. границы. 2000. Т. 2. № 4. С. 309.
5. *Parratt L.G., Hempstead C.F., Jossem E.L.* // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 1228.
6. *Лукирский А.П., Зимкина Т.М.* // Изв АН СССР. Сер. физ. 1963. Т. 27. С. 324.
7. *Акимов В.Н, Виноградов А.С., Духняков А.Ю.* // ФТТ. 1982. Т. 24. № 1. С. 169.
8. *Лукирский А.П., Брытов И.А., Комяк Н.И.* // Аппаратура и методы рентген. анализа. Л.: СКБ РА. 1967. Т. 2. С. 4.
9. *Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J. et al.* // Atom. Data und Nucl. Data Tables. 1982. V. 27. № 1. P. 1.
10. *Фано У., Купер Дж.* Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. М.: Наука, 1972. 200 с.
11. Справочник химика / под ред. Никольского Б.П. Л.-М.: Химия, 1962. Т. 1. 1080 с.
12. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Наука, 1971. 304 с.
13. *Сивков В.Н., Акимов В.Н., Виноградов А.С.* // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 318.
14. *Виноградов А.С., Зимкина Т.М., Акимов В.Н. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38. С. 508.
15. *Нефедов В.И.* // ЖСХ. 1970. Т. 11. С. 299.
16. *Siegbahn K., Nordling C. et al.* ESCA Applied to Free Molecules. North-Holland Publ. Comp., 1969. 488 p.
17. *Finn P.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 378.

Distribution of Oscillation Strenghts in Field of Resonanse Structure of N*K*-Spectra of Absorption of Ammonium Halogenidov

V. N. Sivkov, A. S. Vinogradov

The measurements of absolute photoabsorption cross-sections for crystals NH_4Br, NH_4Cl and NH_4F have been carried out for the first time by the direct photoabsorption method in the vicinity of the N*K*-absorption edge. On the basis of data obtained, the partial N*K*-photoabsorption cross-sections for investigated crystals have been defined and oscillator strengths of the shape resonances and integrated oscillator strengths in the range of energies 0–60 eV above N1s-absorption edge have been determined. Oscillator strengths of the shape resonances were found to diminish with decrease of the electronegativity of the ligands (F, Cl, Br). Integrated oscillator strengths in the vicinity of the N*K*-spectra for crystals NH_4F were found to agree with the value for the spectrum of NH_3 molecule.