

РЕЗОНАНСЫ ФОРМЫ В К-СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОСКИХ АНИОНОВ АТОМОВ II ПЕРИОДА В КРИСТАЛЛАХ

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

Методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта исследована ближняя тонкая структура К-спектров поглощения анионов CO_3^{2-} и VO_3^{3-} в кристаллах NaHCO_3 , Li_2CO_3 и H_3BO_3 и слоистого кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$. Основные особенности спектров интерпретируются как переходы 1s-электронов на π - и σ -резонансы формы. Обнаружено существование линейной зависимости величины энергетического расстояния между τ - и σ -резонансами и длиной связи в ряду соединений, содержащих связь С—О, а также в ряду изоэлектронных и изоэлектронных соединений AV_3^{n-} .

В работе [1] нами было показано, что ближняя тонкая структура (БТС) рентгеновских НК- и ОК-спектров поглощения кристаллов KNO_2 , NaNO_2 , KNO_3 и NaNO_3 , содержащих плоские анионы NO_2^- и NO_3^- , вполне удовлетворительно описывается в рамках квазимолекулярного подхода, т. е. при рассмотрении переходов внутренних электронов атомов азота и кислорода на систему возбужденных состояний анионов NO_2^- и NO_3^- . Основные полосы в БТС данных спектров интерпретируются как переходы 1s-электронов в возбужденные состояния аниона — молекулярные π - и σ -резонансы формы. При этом было обнаружено, что величина энергетического расстояния между π - и σ -резонансами ΔE (π — σ) имеет практически линейную зависимость от длины связи d (N—O).

Для обобщения этих результатов на аналогичные системы, состоящие из атомов II периода, нами были исследованы СК- и ОК-спектры поглощения анионов CO_3^{2-} и VO_3^{3-} в кристаллах NaHCO_3 , Li_2CO_3 и H_3BO_3 . Кроме того, с целью выяснения, в какой мере эти результаты применимы к твердым телам, у которых первая координационная сфера имеет аналогичную структуру, был исследован НК-спектр поглощения слоистого кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$.

БТС всех спектров поглощения была исследована методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта с помощью рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500 с энергетическим разрешением 0.2, 0.4 и 0.7 эВ в районе СК-, НК- и ОК-порогов ионизации соответственно. При получении этих спектров учитывались специфические особенности разработанных ранее методик исследования спектров поглощения методом пропускания в районе К-краев поглощения атомов азота, кислорода [2] и углерода [3, 4].

Полученные нами СК- и ОК-спектры анионов CO_3^{2-} и VO_3^{3-} представлены на рис. 1 (см. таблицу). Сравнение их между собой и со спектрами аниона NO_3^- [1] и молекулы BF_3 [5, 6] (рис. 2), изоэлектронных и изоэлектронных исследованным анионам, позволяет основные детали БТС — полосы А и С — интерпретировать как переходы 1s-электронов в возбужденные состояния анионов — молекулярные π - и σ -резонансы формы. Существование, что эти состояния могут быть описаны как свободные молекулярные орбитали (МО), построенные в основном из атомных 2p-орбиталей [1, 5, 6].

	Спектр	A	A'	B	C	C'	D'	D
Li_2CO_3	СК	290.8	—	298.0	301.3	—	—	311.8
	ОК	534.4	—	540.3	544.2	548.0	—	562.3
NaHCO_3	СК	290.8	—	296.9	301.5	—	—	314.5
	ОК	534.5	—	540.9	544.3	549.9	—	559.2
H_3BO_3	ВК	194.0	—	—	202.6	—	—	—
	ОК	536.9	—	—	545.0	—	—	—
$\text{BN}_{\text{гекс}}$	ВК [15]	191.8	194.0	—	199.3	198.0	—	203.9
	НК	401.2	403.5	—	407.9	405.7	412.3	415.6

В работах [8-10] было указано на связь энергетического положения резонансов формы с межатомными расстояниями для молекулярных соединений атомов II периода. Недавно на примере K -спектра поглощения молекулы N_2 было показано [11], что в силу атомной $2p$ -природы мо-

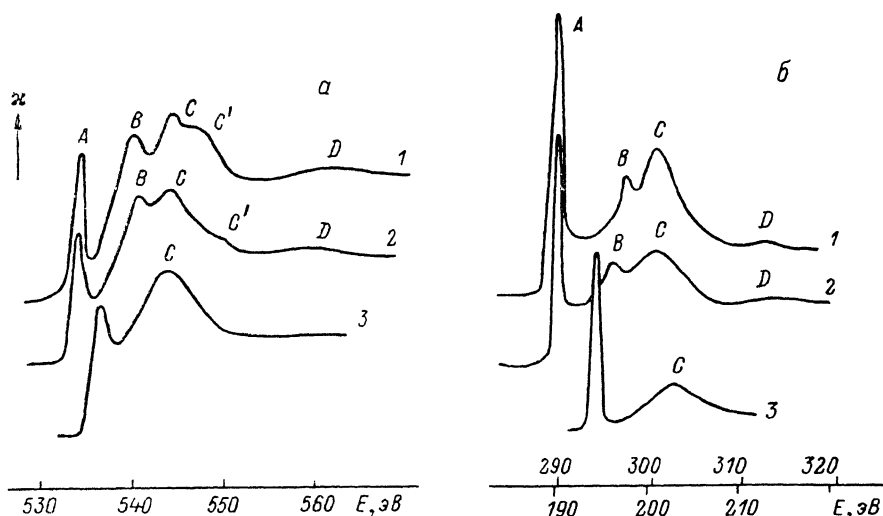


Рис. 1. ОК (а)- и ВК [7] и СК (б)-спектры квантового выхода анионов CO_3^{2-} и BO_3^{3-} . Верхние энергетические шкалы для СК- и ОК-спектров, нижняя — для ВК-спектров, ОК- и СК-спектры энергетически совмещены с использованием данных этой работы [22] о взаимном энергетическом положении ОК- и СК-уровней в анионе CO_3^{2-} (242.0 эВ). Спектры аниона BO_3^{3-} энергетически совмещены по положению полосы А. 1 — Li_2CO_3 , 2 — NaHCO_3 , 3 — H_3BO_3 .

лекулярных π - и σ -резонансов формы в N_2 межатомное расстояние непосредственно связано с величиной энергетического расстояния между π - и σ -резонансами формы, т. е. величиной расщепления атомного $2p$ -резонанса молекулярным полем, резко анизотропным в случае линейных и плоских многоатомных групп. В нашей работе [1] было обнаружено существование близкой к линейной зависимости между ΔE ($\pi - \sigma$) и d ($\text{N}-\text{O}$) в ряду соединений $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_3$. Представляется естественным распространение этого подхода на спектры других соединений, содержащих линейные и плоские группы атомов II периода. Используя полученные нами значения ΔE ($\pi - \sigma$) для аниона CO_3^{2-} , а также известные из литературы значения ΔE ($\pi - \sigma$) для молекул, содержащих связь $\text{C}-\text{O}$ (см. [12] и ссылки в ней), и величины межатомного расстояния d ($\text{C}-\text{O}$) [13, 14], получаем, что и в случае связи $\text{C}-\text{O}$ приблизительно сохраняется линейная зависимость между величинами ΔE ($\pi - \sigma$) и d ($\text{C}-\text{O}$) [12]

$$\Delta E (\pi - \sigma) (\text{эВ}) = 69.75 - 46.5d (\text{C}-\text{O}) (\text{Å}).$$

В рамках квазимолекулярного подхода остается непонятным появление в спектрах аниона CO_3^{2-} по сравнению со спектрами молекулы BF_3 [5, 6] и аниона VO_3^{3-} дополнительных пиков *B* и *D* (рис. 1, 2), обусловленных, видимо, влиянием кристаллического окружения. Аналогичные особенности наблюдались и в спектрах аниона NO_3^- [1] (рис. 2). В работе [1] были предложены два альтернативных объяснения происхождения пика *B* в спектрах аниона NO_3^- . Прежде всего это искажение кристаллическим окружением структуры многоатомного плоского аниона NO_3^- , что должно выразиться в появлении неэквивалентных длин связи $\text{N}-\text{O}$ в треугольном анионе NO_3^- . В этом случае полоса *B*, так же как и полоса *C*, интерпретируется как переход в σ -резонансное состояние, но соответствующее другой длине связи $\text{N}-\text{O}$. Альтернативной причиной появления полосы *B* является возможность рассеяния *K*-электрона в соседнем анионе NO_3^- без рентгеновской вакансии. В этом случае полоса *B* интерпретируется, так же как и пик *A*, как переход в π -резонансное состояние.

В случае кристалла NaHCO_3 известно [14], что в анионе CO_3^{2-} один

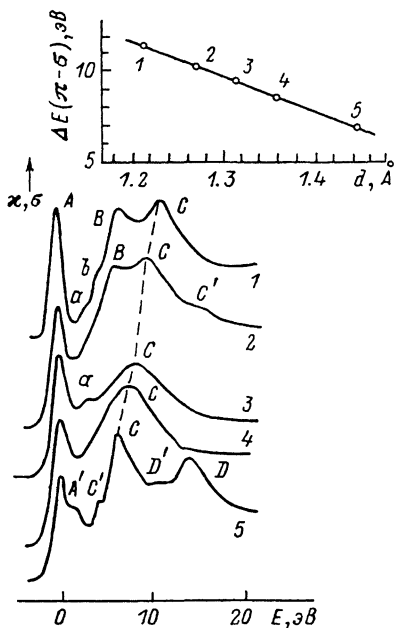


Рис. 2. *K*-спектры поглощения угловых атомов в анионах NO_3^- [1], CO_3^{2-} , VO_3^{3-} , в молекуле BF_3 и кристалле $\text{BN}_{\text{крст}}$.

1 — NO_3^- (1.217), 2 — CO_3^{2-} (1.27), 3 — BF_3 (1.313), 4 — VO_3^{3-} (1.36), 5 — $\text{BN}_{\text{крст}}$ (1.45). В скобках указана длина связи в Å [13, 14]. Штриховая линия — движение σ -резонанса.

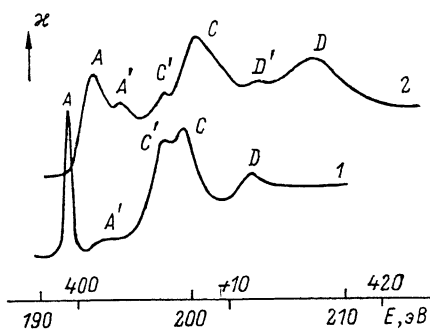


Рис. 3. Тонкая структура *BK* [15] (1)- и *NK* (2)-спектров поглощения кристалла $\text{BN}_{\text{крст}}$.

Спектры энергетически совмещены с использованием данных работы [24] о взаимном энергетическом положении *BK*- и *NK*-уровней в кристалле $\text{BN}_{\text{крст}}$ (207.7 эВ).

атом кислорода неэквивалентен двум другим. При этом длина связи $d(\text{C}-\text{O})=1.263$, $d(\text{C}-\text{OH})=1.346$ Å. Исходя из полученной нами зависимости $\Delta E(\pi-\sigma)$ от $d(\text{C}-\text{O})$ для пика *B* в спектрах кристалла NaHCO_3 , получаем величину $d(\text{C}-\text{O}^*) \sim 1.36$ Å, что достаточно хорошо совпадает с указанной выше. В пользу данного механизма, ответственного за появление пика *B* в спектрах аниона CO_3^{2-} , указывает также отсутствие аналогичных особенностей в спектрах аниона VO_3^{3-} в кристалле H_3VO_3 , для которого известно, что все связи $\text{V}-\text{O}$ одинаковы и имеют длину 1.36 Å [14]. Учитывая наличие дополнительного пика *B* в случае спектров кристалла Li_2CO_3 , можно предположить, что в данном кристалле также существует искажение аниона CO_3^{2-} , что соответствует появлению неэквивалентных длин связи $\text{C}-\text{O}$. В этом случае, исходя из энергетического положения пика *B* в спектрах кристалла Li_2CO_3 , $d(\text{C}-\text{O}^*)$ имеет величину ~ 1.35 Å.

Рассмотренные примеры показывают, что величина $\Delta E(\pi-\sigma)$ достаточно чувствительна к величине межатомного расстояния в плоских и линейных молекулах и анионах. В этой связи интересно было бы рас-

пространстве нашерассмотрение на кристаллы, в которых первая координационная сфера имеет треугольную форму, вследствие чего данные кристаллы имеют слоистую структуру. Наиболее подходящим для этого является кристалл $\text{BN}_{\text{гекс}}$.

NK -спектр поглощения кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$ ранее был исследован в работах [15-17] с плохим энергетическим разрешением ($\sim 1.4 \div 2.8$ эВ). Полученный нами с высоким энергетическим разрешением (~ 0.4 эВ) K -спектр поглощения атома азота (рис. 3, таблица) позволил провести более детальный анализ БТС данного спектра. По сравнению со спектрами, представленными в [15-17], нам удалось выделить дополнительные пики A' , C' , D' ; кроме того, пик A стал более интенсивным по отношению к остальному спектру. Сопоставление полученного нами NK -спектра с известным из литературы BK -спектром [15-20] показывает достаточно хорошую корреляцию данных спектров между собой по числу основных деталей БТС и их энергетическому положению (рис. 3, таблица). Ограничиваясь рассмотрением наиболее характерных деталей БТС, можно отметить, что данные спектры коррелируют с K -спектрами анионов NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} и молекулы BF_3 (рис. 2). Это позволяет интерпретировать полосы A и C в спектрах кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$ как переходы $1s$ -электронов атомов азота и бора на π - и σ -резонансы формы. Этот вывод совпадает с результатами работы [17], в которой рассматривались поляризационная зависимость спектров характеристических потерь энергии электронов в районе NK - и BK -краев поглощения. Проведенная нами интерпретация основных деталей БТС K -спектров поглощения кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$ также хорошо согласуется с результатами расчета плотности состояний, выполненного в работе [21].

Рассматривая K -спектры поглощения центральных атомов азота, углерода и бора в ряду соединений $\text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{BF}_3 - \text{BO}_3^{3-} - \text{BN}_{\text{гекс}}$, можно заметить, что по мере увеличения длины связи d в данных соединениях величина ΔE ($\pi - \sigma$) монотонно уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае OK , FK - и NK -спектров этих соединений (рис. 2). Более того, существует линейная зависимость между величинами ΔE ($\pi - \sigma$) и d (рис. 2). Исходя из существования данной зависимости и учитывая тот факт, что анионы NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} и молекула BF_3 являются изоэлектронными и изоструктурными соединениями, можно предположить, что в кристалле $\text{BN}_{\text{гекс}}$ можно выделить, ограничиваясь первой координационной сферой, анион BN_3^{3-} . Данный анион будет также изоэлектронен и изоструктурен всем остальным соединениям в рассматриваемом ряду. Потенциал данного аниона, по-видимому, и определяет существование основных резонансных особенностей в K -спектрах поглощения кристалла $\text{BN}_{\text{гекс}}$ — полос A и C . Учет последующих координационных сфер, видимо, позволяет объяснить усложнение структуры спектров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3647—3651.
- [2] Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Акимов В. Н., Шларбаум Б. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1974. Т. 38. № 2. С. 508—515.
- [3] Сивков В. Н., Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. // Опт. спектр. 1984. Т. 57. N 2. С. 265—269.
- [4] Сивков В. Н., Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. // Вест. ЛГУ, сер. физ. 1983. Т. 10. В. 2. С. 79—81.
- [5] Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // Опт. спектр. 1988. Т. 64. № 4. С. 817—822.
- [6] Ishiguro E., Iwata S., Suzuki Y. // J. Phys. B. 1982. V. 15. N 3. P. 1841—1854.
- [7] Hallmeir K.-H., Szargan R., Meisel A. // Spectrochimica Acta. 1981. V. 37A. P. 1049—1056.
- [8] Sette F., Stöhr J., Hitchcock A. P. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 517—520.
- [9] Hitchcock A. P., Brion C. E. // J. Phys. B. 1981. V. 14. N 22. P. 4399—4413.
- [10] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Павлычев А. А., Сивков В. Н. // Опт. спектр. 1985. Т. 59. № 2. С. 342—347.

- [11] Павлычев А. А., Виноградов А. С. // *Опт. спектр.* 1987. Т. 62. № 2. С. 329—332.
- [12] Некипелов С. В. // Автореф. канд. дис. Л., ЛГУ, 1989.
- [13] *Structure Data of Free Polyatomic Molecules.* Londolt—Börnstein. V. 7. Springer, N. Y., 1976.
- [14] Wyckoff R. W. G. *Crystal structures.* V. 2. Interscience Publishers, N. Y., London, Sydney, 1967. 588 p.
- [15] Fomichev V. A., Rumsh M. A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1968. V. 29. P. 1015—1024.
- [16] Hosoi J., Oikawa T., Inoue M. // *J. Electron. Spectrosc.* 1982. V. 27. P. 243—254.
- [17] Leapman R. D., Fejes P. L., Silcox J. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. P. 2361—2373.
- [18] Leapman R. D., Silcox J. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. P. 1361—1364.
- [19] Barth J., Kunz C., Zimkina T. M. // *Sol. St. Comm.* 1980. V. 36. P. 453—459.
- [20] Davies B. M., Bassani F., Brown F. C., Olson C. G. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. P. 3537—3546.
- [21] Robertson J. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 2131—2137.
- [22] Салынь Я. В., Титова К. В., Логинова Е. Н., Нефедов В. И., Россовский В. Я. // *Журн. неорг. хим.* 1977. Т. 22. № 11. С. 2998—3003.
- [23] Hamrin K., Johansson G., Gilius U., Nordling C., Siegbahn K. // *Phys. Scr.* 1970. V. 1. N 1. P. 277—280.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
15 мая 1990 г.
