УДК 535.34-32 : 539.19

K-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Акимов В. Н., Виноградов А. С., Павлычев А. А., Сивков В. Н.

Исследована ближняя тонкая структура (БТС) сечения фотопоглощения молекул бензола, толуола, пиридина и полистирола в области C*K*- и N*K*-порогов ионизации. Установлено, что во всех исследованных соединениях определяющая роль в формировании БТС спектров поглощения принадлежит атомам бензольного кольца. Проведена качественная интерпретация тонкой структуры спектров и выполнен модельный МРВ-$X\alpha$ расчет структуры в континуумной области спектра поглощения молекулы бензола. Показано, что во всех спектрах доминирующую роль играют резонансы формы, аналогичные по своей природе резонансам формы в простых линейных молекулах типа N_2. Представлены абсолютные значения сечений поглощения молекулы бензола в области энергий квантов 270—580 эВ.

В настоящей работе представлены результаты исследования ближней тонкой структуры (БСТ) *K*-спектров поглощения молекулы бензола (C_6H_6) и ее производных: толуола (C_6H_5—CH_3), полистирола (n [C_6H_5—$CHCH_2$]) и пиридина (C_6H_5N). Измерения проводились методом пропускания с помощью спектрометра РСМ-500. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка. Величина аппаратурного разрешения составляла $\sim$ 0.3 эВ. Абсолютные значения сечения фотопоглощения σ в области БТС измерялись с точностью $\sim$20 % с помощью методики, описанной в [1, 2].

Возможности использовавшейся экспериментальной методики наглядно демонстрируют представленные на рис. 1 данные по сечениям поглощения молекулы бензола. Как видно из рис. 1, измеренная в области C*K*-края поглощения спектральная зависимость σ (сплошная линия) гладко сшивается с результатами измерений σ (λ) на характеристических эмиссионных линиях (точки) и спектральным ходом σ в области вакуумного ультрафиолета [3] (штриховая линия). Хорошее согласие наблюдается также со значениями σ, рассчитанными как сумма табулированных [4] атомных сечений поглощения (крестики).

БТС C*K*-спектра поглощения молекулы бензола ранее исследовалась методами квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [5] и неупругого малоуглового рассеяния электронов [6]. Последний метод использовался также

Энергетические положения *E* элементов БТС *K*-спектров поглощения молекулы бензола и ее производных (ε—положения полос поглощения относительно *K*-порога ионизации)

	Пиридин, *E*, эВ		Толуол *E*, эВ	Полистирол *E*, эВ	Бензол			
	N*K*-спектр	C*K*-спектр			эксперимент		теория [14], E, эВ	
					E, эВ	E, эВ		
A	398.6	285.0	285.1	284.9	285.0	—5.3	—3.55	$\pi^* e_{2u}$
A'		285.5						
B	400.6	287.4	287.1	287.0	287.2	—3.1	—2.49	$3s$
C	402.4	288.8	288.3	288.4	288.8	—1.5	—1.8	$3p$, $3d$,
C'		289.4	289.1					$4s$, . . .
D	404.4	290.6	290.4	290.0	290.5	0.2	0	∞
E	407.7	294.4	293.9	293.3	293.2	2.9	2.8	$\pi^* b_{2g}$
F	~416	~302	~301	~301	~302	~12		

для исследования БТС C
измерения σ в этих работ
лученных в [5-7], хорошо
хотя и имеются некоторы
дельных элементов структ
присутствующую, согласн
288.0 эВ, в настоящей раб
хождений в настоящее вр

Как видно из предста
место большое сходство м
его производных по чис
характеру распределения
Во всех спектрах доминиру
структура *B*—*D*, а в ко
полосы *E* и *F*.

Такое сходство спектр
ровании БТС во всех рас



Рис. 1. Спектральная зависим

Сплошная линия и точки — резул
линий соответственно CK_α (0.4 Мб),
штриховая линия — результаты [

зольного кольца и соотв
имеют близкую природу.
с заменой атома водорода
заменой одной из групп C
структуры спектров не
радикала-навески CH_3 в с
дополнительную полосу
замена группы CH на ато
нии полос поглощения,
полос *A* и *C*.

Причинами такого дуб
снятие вырождения элект
молекулы при переходе
1*s*-уровней ближайших к
электронной плотности м
атомом азота. Принимая
хорошую корреляцию меж
возбужденных состояний
пиридина. Это позволяет
переходов остовных элек
лекулы.

для исследования БТС CK-спектра поглощения полистирола [7]. Абсолютные измерения σ в этих работах не проводились. В целом структура спектров, полученных в [5-7], хорошо согласуется с представленными на рис. 2 данными, хотя и имеются некоторые расхождения в относительных интенсивностях отдельных элементов структуры. Отметим также, что слабую полосу поглощения, присутствующую, согласно [6], в спектре молекулы бензола при энергии 288.0 эВ, в настоящей работе и в [5] обнаружить не удалось. Причину этих расхождений в настоящее время указать затруднительно.

Как видно из представленных на рис. 2 и в таблице результатов, имеет место большое сходство между CK-спектрами поглощения молекулы бензола и его производных по числу, относительному энергетическому положению и характеру распределения интенсивностей основных элементов тонкой структуры. Во всех спектрах доминирует первая полоса поглощения A, далее следует слабая структура B—D, а в континууме расположены 2 широкие малоинтенсивные полосы E и F.

Такое сходство спектров указывает на то, что определяющая роль в формировании БТС во всех рассматриваемых соединениях принадлежит атомам бен-

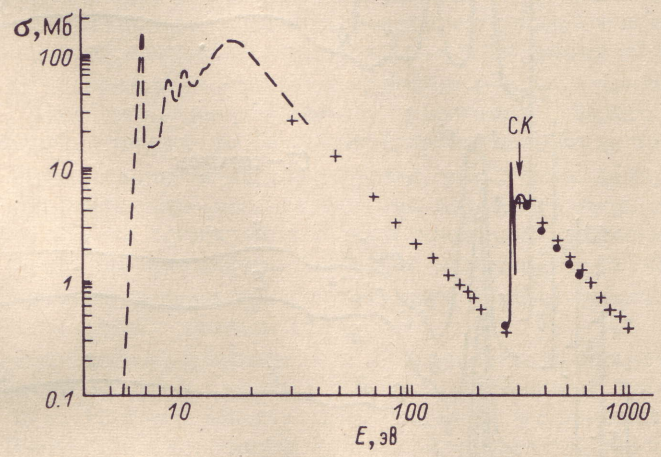


Рис. 1. Спектральная зависимость сечения поглощения молекулы бензола в широком интервале энергий квантов.

Сплошная линия и точки — результаты измерений с помощью тормозного излучения и характеристических линий соответственно CK_α (0.4 Мб), CaL_α (4.0 Мб), TiL_l (2.6 Мб), TiL_α (1.9 Мб), OK_α (1.3Мб) и CrL_α (1.1 Мб); штриховая линия — результаты [3]; крестики — сумма табулированных [4] атомных сечений поглощения для C_6H_6.

зольного кольца и соответствующие друг другу детали структуры спектров имеют близкую природу. При этом искажения бензольного кольца, связанные с заменой атома водорода на радикалы CH_3 и $CHCH_2$ (толуол и полистирол) и заменой одной из групп CH на атом азота (пиридин), к существенной перестройке структуры спектров не приводят. Так, с введением в бензольное кольцо радикала-навески CH_3 в спектре поглощения толуола можно связать лишь слабую дополнительную полосу C'. Аналогично в CK-спектре поглощения пиридина замена группы CH на атом азота проявляется в основном в дублетном расщеплении полос поглощения, четко прослеживающимся в случае наиболее резких полос A и C.

Причинами такого дублетного расщепления полос поглощения могут быть снятие вырождения электронных состояний в результате понижения симметрии молекулы при переходе от бензола к пиридину, а также химический сдвиг 1s-уровней ближайших к азоту атомов углерода вследствие перераспределения электронной плотности между этими атомами и более электроотрицательным атомом азота. Принимая во внимание это обстоятельство, можно отметить также хорошую корреляцию между числом и взаимными энергетическими положениями возбужденных состояний, проявившихся в CK- и NK-спектрах поглощения пиридина. Это позволяет рассматривать БТС обоих спектров как результат переходов остовных электронов на общую систему возбужденных уровней молекулы.

Согласно приближению МО ЛКАО, нижними свободными орбиталями в молекуле бензола являются 2 разрыхляющие орбитали $\pi^* e_{2u}(2p_z)$ и $\pi^* b_{2g}(2p_z)$ (ось z ориентирована нормально к плоскости молекулы) [8, 9]. C1s-электроны занимают в молекуле орбитали симметрии a_{1g}, e_{2u}, e_{2g} и b_{1u}, и в состояния $\pi^* e_{2u}(2p_z)$ и $\pi^* b_{2g}(2p_z)$ дипольно разрешены переходы соответственно с орбиталей $e_{2g}(1s)$ и $b_{1u}(1s)$. Первую дискретную полосу поглощения A естественно идентифицировать с переходом в более низколежащее состояние $\pi^* e_{2u}(2p_z)$, а переходу на орбиталь $\pi^* b_{2g}(2p_z)$ по виду спектра можно, вероятно, поставить в соответствие полосу C. Отметим, что в первом из этих переходов начальное и конечное электронные состояния вырождены, тогда как второй переход происходит

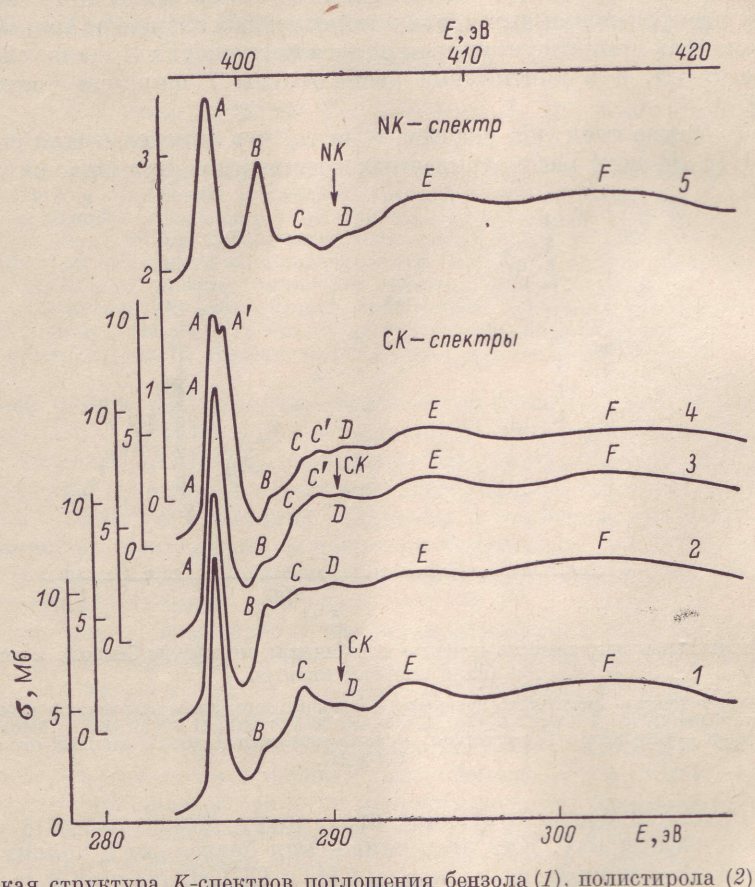


Рис. 2. Тонкая структура K-спектров поглощения бензола (*1*), полистирола (*2*), толуола (*3*) и пиридина (*4*, *5*).

Вертикальными стрелками отмечены положения K-порогов ионизации [20].

между невырожденными уровнями. Таким образом, отношение статистических весов уровней, участвующих в этих переходах, равно 4 : 1, что качественно коррелирует с наблюдаемым соотношением между интенсивностями полос A и C.

Слабая дискретная полоса B лежит в области энергий связи, характерных [10] для молекулярных состояний, близких по свойствам к ридберговскому состоянию 3s, и ее, вероятно, можно связать с переходом в такое состояние. Ридберговские переходы в состояния 3p, 4s и другие также должны давать вклад в интенсивность поглощения в припороговой области спектра. В виде отдельных пиков поглощения эти переходы не проявились, по-видимому, вследствие недостаточного аппаратурного разрешения.

Существенно отметить, что состояния $\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$, ответственные за появление полос поглощения A и C, в спектрах рассеяния на молекуле бензола медленных электронов проявляются [11] как резонансы формы, соответствующие образованию короткоживущих ионов $C_6H_6^-$. Ранее отмечалось [12, 13], что в об-

щем случае должно иметь м
ляющимися в спектрах элек
щения, причем относитель
этих спектрах должно со
энергетическое расщеплени
рассеянии [11] составляет
между полосами A и C (3.8
полосы, вероятно, предста
которых в хорошем прибл
разрыхляющих МО $\pi^* e_{2u}$ (
в CK-оболочке приводит к
резонансы сдвигаются отно
гий на ~6 эВ и оказывают

Представленная выше
K-спектра поглощения бен
в литературе результатами
мощью модели виртуальных
Исключение составляет иде
рому в расчете [14] ставится
поглощения E. При этом
$\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$, согласно теор
щения A и E). Представляе
теристикам $\pi^*(2p_z)$-орбита
гии. Кроме того, это не с
ния $\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$ резонанс
нии [11] и с величиной ра
известной из эмиссионных

Наряду с дискретными
видимому, и расположени
поглощения E и F. Кратн
давать вклад в сечение пог
ность слишком мала [16]
интенсивность полос E и

С целью выяснения при
модельный МРВ-$X\alpha$ расче
В ходе расчета волновых
использована МТ-аппрокси
было учтено, что группа CH
CH модель объединенного
молекула N_6. Самосогласо
волновых функций не про
мов N определялись согл

В рамках такого по
сечений σ_x, σ_y и σ_z пере
состояния p_x, p_y и p_z (ось z
мали к молекулярной пло
y — по нормали к плоскос
ориентирована нормально
лось без учета рассеяния
остовной вакансии осуще
тического положения дис
ным положением первой

Как видно из приведен
расчета подтверждают вы
роде континуумных полос
гласно расчету, связано с
с рассеянием на соседних
кости молекулы.

щем случае должно иметь место соответствие между резонансами формы, проявляющимися в спектрах электрон-молекулярного рассеяния и в спектрах поглощения, причем относительное энергетическое положение резонансов во всех этих спектрах должно сохраняться примерно постоянным. Действительно, энергетическое расщепление резонансов $\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$ в электрон-молекулярном рассеянии [11] составляет $\sim$3.5 эВ, что хорошо согласуется с расстоянием между полосами A и C (3.8 эВ) в CK-спектре поглощения. Таким образом, эти полосы, вероятно, представляют собой резонансы формы, волновые функции которых в хорошем приближении могут быть аппроксимированы с помощью разрыхляющих МО $\pi^* e_{2u}(2p_z)$ и $\pi^* b_{2g}(2p_z)$. Наличие электронной вакансии в CK-оболочке приводит к тому, что по сравнению с e^--C_6H_6 рассеянием эти резонансы сдвигаются относительно уровня вакуума в сторону меньших энергий на $\sim$6 эВ и оказываются лежащими в области дискретного поглощения.

Представленная выше качественная интерпретация дискретной структуры K-спектра поглощения бензола в целом хорошо согласуется с имеющимися в литературе результатами теоретического расчета [14], выполненного с помощью модели виртуальных орбиталей эквивалентного ионного остова (таблица). Исключение составляет идентификация перехода в состояние $\pi^* b_{2g}(2p_z)$, которому в расчете [14] ставится в соответствие расположенная в континууме полоса поглощения E. При этом энергетическое расстояние между состояниями $\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$, согласно теории, равно 8.2 эВ (расстояние между полосами поглощения A и E). Представляется маловероятным, что 2 близкие по своим характеристикам $\pi^*(2p_z)$-орбитали оказываются так сильно разнесенными по энергии. Кроме того, это не согласуется с величиной энергетического расщепления $\pi^* e_{2u}$ и $\pi^* b_{2g}$ резонансов формы (3.5 эВ) в электрон-молекулярном рассеянии [11] и с величиной расщепления связующих $\pi(2p_z)$-орбиталей ($\sim$3 эВ), известной из эмиссионных данных [15].

Наряду с дискретными полосами A и C резонансную природу имеют, по-видимому, и расположенные выше CK-порога ионизации широкие полосы поглощения E и F. Кратные электронные переходы в принципе также могут давать вклад в сечение поглощения в этой области спектра, однако их вероятность слишком мала [16] для того, чтобы полностью объяснить наблюдаемую интенсивность полос E и F.

С целью выяснения природы континуумных полос E и F нами был выполнен модельный МРВ-$X\alpha$ расчет БТС K-спектра поглощения молекулы бензола. В ходе расчета волновых функций конечных электронных состояний была использована МТ-аппроксимация потенциала модельной молекулы N_6. При этом было учтено, что группа CH изоэлектронна с атомом азота и, применяя к группе CH модель объединенного атома, молекула C_6H_6 может быть представлена как молекула N_6. Самосогласование молекулярного потенциала и симметризация волновых функций не проводились. Фазы рассеяния на МТ-потенциалах атомов N определялись согласно параметризации, разработанной в [17].

В рамках такого подхода были рассчитаны спектральные зависимости сечений σ_x, σ_y и σ_z переходов C1S-электронов в соответствующие конечные состояния p_x, p_y и p_z (ось z направлена из центра поглощающего атома по нормали к молекулярной плоскости, ось x — к центру симметрии молекулы, ось y — по нормали к плоскости xz). Принимая во внимание, что составляющая p_z ориентирована нормально к молекулярной плоскости, сечение σ_z рассчитывалось без учета рассеяния фотоэлектрона на соседних атомах. Учет влияния остовной вакансии осуществлялся путем совмещения рассчитанного энергетического положения дискретного перехода в состояние $2p_z$ с экспериментальным положением первой полосы поглощения A.

Как видно из приведенных на рис. 3 спектральных зависимостей, результаты расчета подтверждают высказанное выше предположение о резонансной природе континуумных полос поглощения E и F. Происхождение этих полос, согласно расчету, связано с резонансами в p_x- и p_y-каналах фотоионизации, т. е. с рассеянием на соседних атомах фотоэлектронов, распространяющихся в плоскости молекулы.

Очевидно, что проведенное выше обсуждение природы БТС K-спектра поглощения молекулы бензола может быть в основных чертах перенесено и на БТС K-спектров толуола, полистирола и пиридина с сохранением идентификации соответствующих полос поглощения.

В заключение следует сказать, что в целом по характеру проявившихся резонансных особенностей K-спектры поглощения молекулы бензола и ее производных очень похожи на K-спектры простых линейных молекул, образованных элементами второго периода, в частности на хорошо известный K-спектр поглощения молекулы N_2 (например, [12, 18]). Так, «аналогом» резонансных полос A и C в спектре молекулярного азота является дискретный π_g^* $(2p_{x,y})$-резонанс формы, а полос E и F — континуумный резонанс σ_u^*.

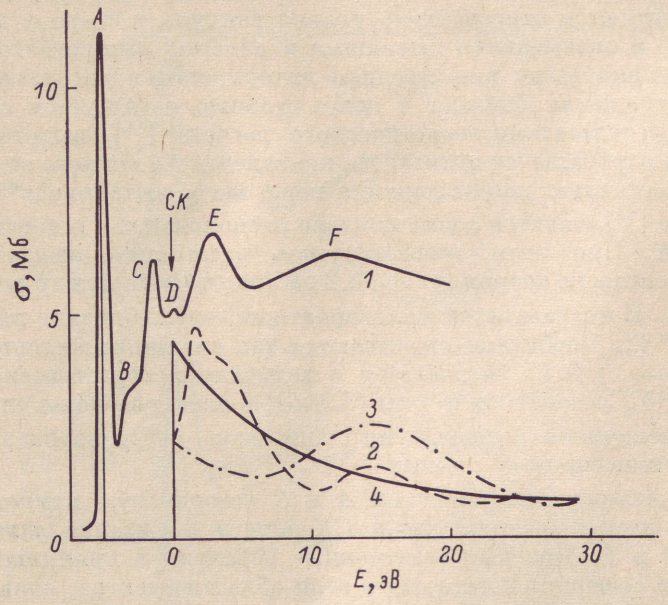


Рис. 3. Экспериментальный (*1*) и рассчитанные методом МРВ-$X\alpha$ (*2*—*4*) CK-спектры поглощения молекулы бензола.

Кривые *2*—*4* соответствуют σ_x, σ_y и σ_z сечениям фотопоглощения. За ноль отсчета энергии принято положение CK-порога ионизации [20].

Важным моментом для понимания причин такого сходства является то, что и у аксиальных молекул, и у плоского бензольного кольца симметрия анизотропного молекулярного потенциала такова, что допускает существование компонентов p-волновой функции, ориентированных в пространство вне молекулы (в линейных молекулах — компоненты p_x и p_y, лежащие в плоскости, нормальной к линии связи, а в бензольном кольце — компонент p_z). В случае разрыхляющих молекулярных орбиталей такая ориентация энергетически более выгодна, чем ориентация в направлении на соседние атомы молекулы, что и находит отражение в существовании двух видов резонансов, генетически связанных с атомными p-состояниями: низкоэнергетических π^*-резонансов и высокоэнергетических σ^*-резонансов. При этом наличие у бензола и его производных более сложной, чем у N_2 резонансной структуры качественно легко объяснимо, если учесть, что одним из факторов, определяющих энергетическое положение резонансных максимумов при рассеянии фотоэлектрона, является расстояние между рассеивающими центрами [19, 20]. В молекуле N_2 имеется только одно такое расстояние, тогда как бензольное кольцо приближенно можно представить как набор резонаторов CH—CH(N—N) с тремя различными межатомными расстояниями.

Литература

[1] Сивков В. Н., Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 2, с. 265.

[2] Сивков В. Н. — Автореф. канд. дис. Л., 1984.

[3] Koch E. E., Otto

[4] Henke B. L., Lee jukawa B. K. — At

[5] Eberhardt W., H Chem. Phys. Lett., 197

[6] Hitchcock A. P.,

[7] Ritsko J. J., Big

[8] Герцберг Г. Элек с. 334.

[9] Bigelow R. W. —

[10] Robin M. B. — Che

[11] Christophorou Phys., 1977, v. 36, p.

[12] Dehmer J. L., Di

[13] Dehmer J. L., Di p. 95.

[14] Butscher W., Sc Shell and X-ray Physics

[15] Tegeler E. Die Rö stoffs. Doct. Dis., Mün

[16] Wuilleumier F.

[17] Ведринский Р. К

[18] Виноградов А. баум Б. К. — Изв.

[19] Stern E. A., Saye

[20] Bakke A. A., Che v. 20, p. 333.

[3] Koch E. E., Otto A. — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 113.
[4] Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., Schimabukuro R. L., Fujukawa B. K. — Atom. Data a. Nucl., Data Tables, 1982, v. 27, p. 1.
[5] Eberhardt W., Haelbich R. P., Iwan M., Koch E. E., Kunz C. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 40, p. 180.
[6] Hitchcock A. P., Brion C. E. — J. Chem. Phys., 1977, v. 10, p. 317.
[7] Ritsko J. J., Bigelow R. W. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4162.
[8] Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969, с. 334.
[9] Bigelow R. W. — J. Chem. Phys., 1976, v. 66, p. 4241.
[10] Robin M. B. — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 31, p. 140.
[11] Christophorou L. G., Grant M. W., McCorkle D. L. — Adv. in Chem. Phys., 1977, v. 36, p. 413.
[12] Dehmer J. L., Dill D. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 6327.
[13] Dehmer J. L., Dill D. Symposium on electron-molecule collisions. Tokyo, 1979, p. 95.
[14] Butscher W., Schwarz W. H. E., Thunemann K. H. — In: Inner Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids. Plenum Press. N. Y.—London, 1981, p. 841.
[15] Tegeler E. Die Röntgenemissionsspektren des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs. Doct. Dis., München Univ., 1978.
[16] Wuilleumier F. — J. de Phys., 1971, v. 32, p. C4—88.
[17] Ведринский Р. В., Бугаев Л. А. — Изв. вузов. Физика, 1980, № 4, с. 74.
[18] Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Акимов В. Н., Шлярбаум Б. К. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, с. 508.
[19] Stern E. A., Sayer D. E., Lytle F. W. — Phys. Rev. B, 1975, v. 11, p. 4836.
[20] Bakke A. A., Chen H.-W., Jolly W. L. — J. Electron. Spectroscopy, 1980, v. 20, p. 333.

Поступило в Редакцию 10 декабря 1984 г.