УДК 537.531 : 535.34 : 539.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ *K*-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ CO_2

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

На рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 с помощью разработанной методики исследования *K*-спектров поглощения углерода в газообразных соединениях изучена ближняя тонкая структура (БТС) C*K*-спектра поглощения в молекуле CO_2 и измерены абсолютные сечения поглощения в области энергий квантов 280÷930 эВ. Полученный спектр поглощения имеет большое сходство с известным из литературы спектром характеристических потерь при неупругом малоугловом рассеянии быстрых электронов. Наряду с хорошим общим совпадением БТС спектров поглощения и характеристических потерь в спектре поглощения отмечается появление ряда новых деталей. В результате сравнения БТС *K*-спектров поглощения углерода и кислорода обнаружено хорошее соответствие между возбужденными состояниями, ответственными за структуру сравниваемых спектров. Дана единая идентификация элементов БТС рентгеновских спектров поглощения молекулы CO_2.

В работе [1] нами сообщалось о результатах исследования ближней тонкой структуры (БТС) O*K*-спектра поглощения молекулы CO_2. Для более глубокого понимания закономерностей формирования рентгеновских возбужденных состояний молекулы CO_2 представляется важным изучение также и БТС в районе *K*-края поглощения углерода. Эта область ультрамягкого рентгеновского излучения является труднодоступной для экспериментального изучения методом прямого фотопоглощения, и ранее C*K*-спектр поглощения молекулы CO_2 был исследован лишь косвенным методом — методом характеристических потерь при малоугловом рассеянии быстрых электронов [2].

Основная цель настоящей работы — изучение БТС C*K*-спектра поглощения в молекуле CO_2 с помощью разработанной нами на базе спектрометра-монохроматора РСМ-500 [3] методики исследования спектров поглощения углерода в газообразных соединениях [4], а также проведение качественной интерпретации C*K*- и O*K*-спектров поглощения этой молекулы.

Исследование C*K*-спектра поглощения в молекуле CO_2 проводилось на спектрометре-монохроматоре РСМ-500 методом пропускания. Для регистрации излучения использовался пропорциональный счетчик с метилалевым наполнением. В качестве разделительных пленок на окнах газовой кюветы и пропорционального счетчика применялись свободные титановые пленки, полученные методом термического испарения в вакууме. Фильтрация коротковолнового излучения, которое может отражаться от дифракционной решетки в высших порядках дифракции, проводилась фокусирующим отражателем с алюминиевым покрытием, установленным под углом $\vartheta = 4^\circ$ к падающему пучку [5]. Дополнительная фильтрация излучения осуществлялась непосредственно титановыми пленками, которые имеют сильное поглощение в интервале длин волн 18÷27 Å.

Тонкая структура спектра в области C*K*-края поглощения молекулы CO_2 исследовалась путем непрерывной записи интенсивности излучения, проходящего через кювету с газом и без газа. Чтобы уменьшить искажения, вносимые немонохроматическим фононом, детали БТС разной интенсивности изучались при различных давлениях. Учет влияния фона на абсолютную величину сечения поглощения малоинтенсивных деталей БТС осуществлялся с помощью привязки по коэффициентам поглощения, полученным на характеристических линиях [6]: CK_α — 44.7, CaL_β — 40.96 и CaL_α — 36.33 Å [7], а для сильных

полос поглощения — путем учета величины фона и экстраполяции к «нулевом давлению [6]. Сечение поглощения в интервале энергий квантов 280÷930 э определялось на характеристических линиях: CuL_α — 13.336, FeL_l — 17.5 FeL_l — 20.15, CrL_α — 21.64, OK_α — 23.62, TiL_α — 27.42 и TiL_α — 31.36 Å [6 а в области OK-края поглощения — путем привязки исследованного ран спектра поглощения кислорода [1] по коэффициентам поглощения, полученны на характеристических линиях OK_α и CrL_α.

Измерение давления газа в кювете осуществлялось деформационным газ разрядным вакуумметром ВДГ-1 с относительной ошибкой 3÷5%.

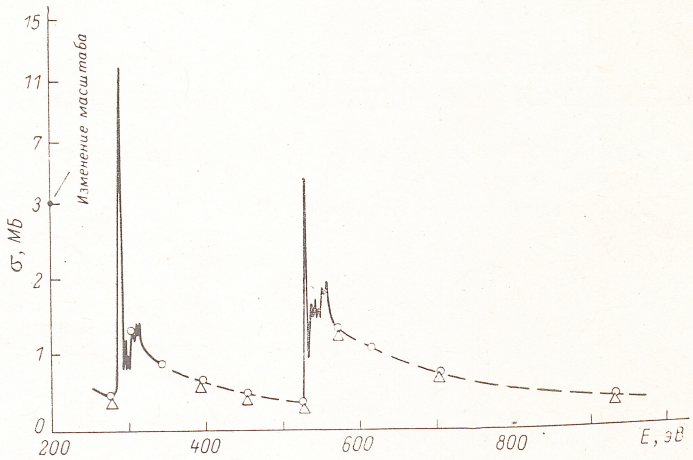


Рис. 1. Спектральная зависимость сечения поглощения для молекулы CO_2 в области эн гий квантов 280÷930 эВ.

Кружочками показаны результаты измерений сечения поглощения на рентгеновских характеристичес линиях. Треугольниками отмечены рассчитанные суммы атомных сечений поглощений [8]. Сплошная ли соответствует данным измерений на тормозном излучении, а штриховая линия — на рентгеновских харак ристических линиях.

Энергетическая привязка деталей БТС проводилась с помощью втор порядков реперных линий CrL_α и FeL_l [7] с точностью $\Delta E \approx 0.1$ эВ.

Полученная нами спектральная зависимость сечения поглощения для мо кулы CO_2 приведена на рис. 1. За исключением участков тонкой структур непосредственно примыкающих к CK- и OK-скачкам поглощения, спектра ная зависимость сечения поглощения имеет монотонный ход и по величи хорошо совпадает с суммой атомных сечений поглощения [8]. Величины се ний поглощения, полученные нами на характеристических линиях и расс танные как суммы атомных сечений, приведены в табл. 1.

Тонкая структура полученного в настоящей работе CK-спектра поглощен молекулы CO_2 и изученного ранее [1] OK-спектра поглощения, исследованн с энергетическим разрешением 0.2 и 0.4 эВ соответственно, приведена на рис. Энергетические положения элементов БТС обоих спектров представле в табл. 2. На диаграмме (рис. 2) показана корреляция энергетических поло ний элементов БТС OK- и CK-спектров поглощения, отсчитанных от соотв ствующих K-порогов ионизации.

Таблица 1

Сечения поглощения для молекулы CO_2, полученные на рентгеновских характеристических линиях (σ) и рассчитанные как сумма атомных сечений поглощения ($\Sigma\sigma_i$) [8]

Характеристическая линия	CK_α	CaL_l	CaL_α	TiL_l	TiL_α	OK_α	CrL_α	FeL_l	FeL_α	Cu
E, эВ	277.4	302.7	341.3	395.4	452.2	524.9	572.9	615.3	704.8	929
σ, МБ	0.47	1.30	0.88	0.70	0.55	0.36	1.33	1.06	0.79	0
$\Sigma\sigma_i$, МБ	0.374	—	—	0.633	0.454	0.313	1.210	—	0.726	0

БТС CK-спектра поглощения состоит из очень интенсивной полосы поглощения A, ряда малоинтенсивных пиков B—D, расположенных до CK-порога ионизации, наплывов E и F и широких полос поглощения G—I, находящихся

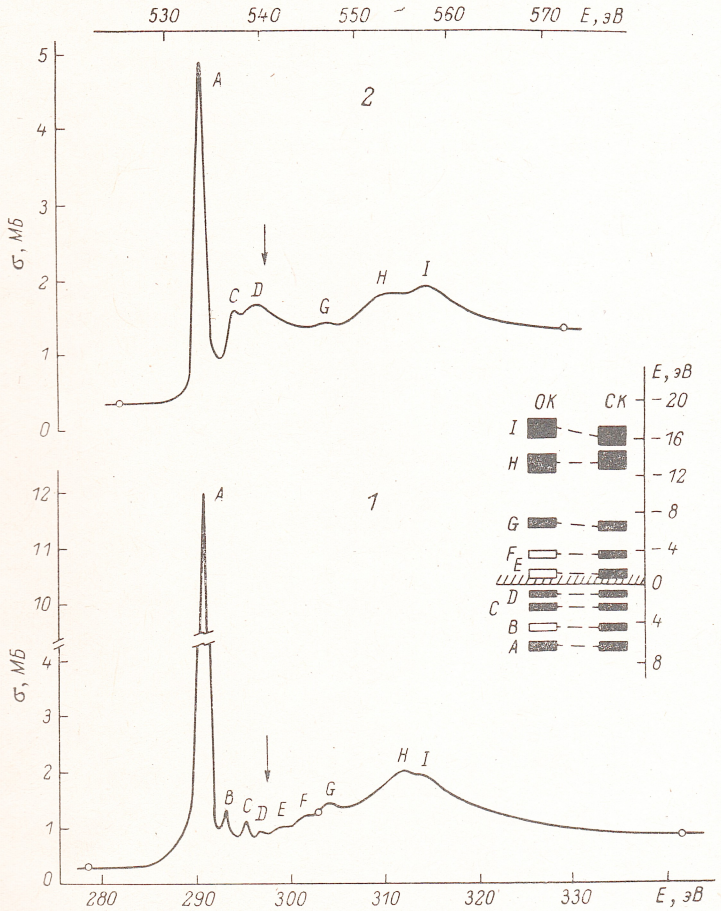


Рис. 2. Ближняя тонкая структура K-спектров поглощения углерода (*1*) и кислорода (*2*) в молекуле CO_2.

Вертикальными стрелками указаны энергии ионизации K-оболочек атомов углерода и кислорода, равные 297.5 и 540.8 эВ [12] соответственно. Кружочками отмечены величины сечений поглощения, измеренные на характеристических рентгеновских линиях. На диаграмме представлены относительные энергии дискретных пиков, проявившихся в спектрах поглощения атомов кислорода и углерода в молекуле CO_2. Незаштрихованными прямоугольниками обозначены предполагаемые энергетические положения деталей БТС, не проявившихся в OK-спектре поглощения.

в более коротковолновой области. Сравнивая K-спектры поглощения атомов кислорода и углерода в молекуле CO_2, можно выделить следующие общие закономерности. Во-первых, в спектрах кислорода и углерода присутствует широкая (с шириной $\Delta E \approx 1.0$ эВ на половине интенсивности в максимуме) полоса с аномально большой по отношению к уровню непрерывного поглоще-

Таблица 2

Энергетические положения деталей БТС K-спектров поглощения атомов углерода и кислорода [1] в молекуле CO_2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
CK-спектр E, эВ	291.0	293.1	295.3	296.7	298.7	300,9	303.8	311.4	313.6
OK-спектр E, эВ	534.6	—	538.4	540.0	—	—	547.8	554.0	558.2

ния интенсивностью, во-вторых, имеется ряд узких малоинтенсивных пик расположенных перед краями поглощения, и, в-третьих, для обоих спект характерно появление широких плавных полос поглощения в коротковолно области. Из диаграммы (рис. 2) также можно видеть, что существует хоро соответствие между относительными энергетическими положениями возбужд ных состояний, проявившихся в K-спектрах поглощения атомов углерода кислорода в молекуле CO_2. Это позволяет полагать, что в процессе поглоще K-электроны атомов кислорода и углерода переходят на единую систему с бодных уровней молекулы CO_2, и дать общую идентификацию для соотв ствующих друг другу деталей структуры CK- и OK-спектров поглощения.

При сравнении полученного нами CK-спектра поглощения и известного литературы [2] CK-спектра характеристических потерь молекулы CO_2 мож отметить хорошее общее совпадение как по совокупности элементов спектров, так и по их энергетическим положениям и относительным интенс ностям. Вместе с тем имеются и некоторые различия. Так, в спектре поглоще нам удалось выявить малоинтенсивные особенности E, G и H, которые отс ствуют в спектре характеристических потерь. Слабый наплыв с длинноволно стороны пика C, присутствующий в спектре характеристических потерь, н несмотря на тщательную проверку, обнаружить не удалось, и его налич видимо, нуждается в дополнительной проверке.

Молекула CO_2 линейная (группа симметрии $D_{\infty h}$) и в основном состоя имеет следующую электронную конфигурацию:

$$(1\sigma_g)^2\,(1\sigma_u)^2\,(2\sigma_g)^2\,(3\sigma_g)^2\,(2\sigma_u)^2\,(4\sigma_g)^2\,(3\sigma_u)^2\,(1\pi_u)^4\,(1\pi_g)^4,\ {}^1\Sigma_g^+.$$

K-электроны атома углерода располагаются на орбитали $2\sigma_g$, а K-эл троны кислорода — на орбиталях $1\sigma_u$ и $1\sigma_g$. При этом рентгеновские бужденные состояния молекулы, образующиеся при электронных перехо с участием K-электронов атома углерода, согласно модели эквивалентн остова (модель $Z+1$ аналогии) должны иметь аналоги среди оптических бужденных состояний молекулы NO_2.

Принимая во внимание результаты качественной интерпретации, прове ной в работе [2] с привлечением модели эквивалентного остова и оценок формуле Ридберга, а также результаты теоретических расчетов [9], выполн ных на основе этой модели, дискретную структуру OK- и CK-спектров по щения молекулы CO_2 можно идентифицировать следующим образом. Резон ный пик A в обоих спектрах, вероятно, связан с переходами K-электронов свободную валентную орбиталь $2\pi_u$, пик B, проявившийся в CK-спектре глощения, — на валентно-ридберговскую орбиталь $\sigma_g 3s$, а пики C и D — с су позицией ридберговских переходов на $\pi_u 3p$, $\sigma_u 3p$, $\pi_u 4p$ и другие высокоэне тические орбитали.

Следует отметить, что в случае возбуждения K-электронов атома углер (начальная орбиталь $2\sigma_g$) соответствующий пику B переход на орбиталь запрещен по четности дипольными правилами отбора. Тот факт, что этот п ход проявился не только в CK-спектре характеристических потерь (в этом с чае возможны отклонения от дипольного приближения [10]), но и в CK-спек фотопоглощения, вероятно, обусловлен тем, что орбиталь $\sigma_g 3s$ по своему ха теру близка к валентному типу, и поэтому электронные переходы с участ этой орбитали сопровождаются электронно-колебательным взаимодействи которое может приводить к снятию запрета для электронных переходов ме состояниями одинаковой четности. В OK-спектре поглощения (начальные о тали $1\sigma_u$ и $1\sigma_g$) переход $1\sigma_u \rightarrow \sigma_g 3s$ дипольно разрешен, и отсутствие пик в спектре поглощения, вероятно, объясняется тем, что он маскируется ин сивной и широкой первой полосой.

Что касается плавной структуры, проявившейся в CK- и OK-спектрах в ласти непрерывного поглощения, то вклад в ее интенсивность могут да кратные электронные возбуждения и процессы резонансного рассеяния ф электрона молекулярным потенциалом. По числу деталей эта структура бог чем аналогичная структура в спектрах поглощения исследовавшихся н ранее [11] двухатомных молекул N_2, NO и O_2. Возможно, это является следств

того, что рассеивающий потенциал в молекуле CO_2 носит более сложный многоцентровой характер.

Важно отметить достаточно хорошую корреляцию между энергетическими положениями расположенных в континууме наиболее интенсивных деталей G—I, что, видимо, свидетельствует о том, что соответствующие детали в CK- и OK-спектрах поглощения имеют одинаковую природу. Учитывая то, что вероятность кратных электронных переходов обычно невелика, и они не могут давать большой вклад в интенсивность, можно ожидать, что происхождение структуры G—I в основном связано с процессами резонансного рассеяния фотоэлектрона.

Очень слабые полосы E и F нам удалось выявить только в CK-спектре поглощения. По отношению к наиболее интенсивным дискретным полосам A и B они сдвинуты по энергии практически на одну и ту же величину ($\approx$7.8 эВ), и их, вероятно, можно рассматривать как «сателлиты», образующиеся при переходах CK-электронов на орбитали $2\pi_u$ и $\sigma_g 3s$ плюс переход на свободную орбиталь одного из валентных электронов. Соотношение между интенсивностями полос E и F и полос A и B хорошо согласуется с соотношением между вероятностями кратных и одноэлектронных переходов, не превышающим обычно нескольких процентов.

Литература

[1] Виноградов А. С., Акимов В. Н., Зимкина Т. М., Добрякова Е. Б. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, т. 4, с. 88.
[2] Wight R. G., Brion C. E. — J. Electron. Spectr., 1974, v. 3, p. 191.
[3] Лукирский А. П., Брытов И. А., Комяк Н. И. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1967, в. 2, с. 4.
[4] Сивков В. Н., Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. — Вестн. ЛГУ, 1983, № 10, в. 2, с. 79—81.
[5] Лукирский А. П., Савинов Е. П., Ершов О. А., Жукова И. И., Фомичев В. А. — Опт. и спектр., 1965, т. 19, в. 3, с. 425.
[6] Лукирский А. П. Автореф. докт. дис., Л., 1964.
[7] Bearden J. A. — Rev. Mod. Phys., 1965, v. 39, p. 78.
[8] Henke B. L., Ebisu E. S. — Adv. X-ray Analysis, 1974, v. 17, p. 150.
[9] Schwarz W. H. E., Buenker R. J. — Chem. Phys., 1976, v. 13, p. 159.
[10] Inokuti M. — Rev. Mod. Phys., 1971, v. 43, p. 297.
[11] Акимов В. Н. Автореф. канд. дис., Л., 1980.
[12] Siegbahn K., Nordling C., Johansson G., Hedman J., Heden P. F., Hamrin K., Gelius U., Bergmark T., Werme L. O., Manne R., Baer Y. ESCA Applied to Free Molecules, Amsterdam, 1969.

Поступило в Редакцию 28 сентября 1982 г.