

кова О. П.
да в неоне.

испарению графита. Отсюда следует, что для графита имеется запас прочности на возгонку его атомами водорода, но он невелик. Наиболее прочным веществом для возгонки является вольфрам, для которого $\epsilon_{OW} = 200$ ккал/моль; данные о его взаимодействии с водородом нам неизвестны.

Поверхность используемой газоразрядной камеры может состоять из сложных веществ (химические соединения, сплавы). При оценке возможности получения химически чистой плазмы и в этом случае необходимо учитывать химическую активность атомов водорода, равно как и атомов других молекулярных газов, поступающих из объема на стенку.

Summary

Energy relations describing the sublimation of difficult vapourized substances by means of heterogeneous chemical reactions are given.

Литература

1. Шухтин А. М. О физической сущности явления катализа. — Вестн. Ленингр. ун-та, 1982, № 4, с. 97—98.
2. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962. 215 с.

Статья поступила в редакцию 7 сентября 1982 г.

УДК 539.26+546.21

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ К-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ CO_2

Экспериментальное изучение ближней тонкой структуры (БТС) К-спектров поглощения атомов углерода в газообразных и твердотельных соединениях может дать ценную информацию о закономерностях формирования электронной структуры вещества [1]. Эта область ультрамягкого рентгеновского излучения привлекает внимание богатством возможных объектов и задач исследования, однако является труднодоступной в экспериментальном отношении.

Основная цель настоящей работы — разработка методики исследования К-спектров поглощения углерода на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [2] и применение ее для изучения БТС СК-спектра поглощения молекулы CO_2 . СК-спектр поглощения этой молекулы, исследованный ранее [3] только косвенным методом — методом неупругого малоуглового рассеяния быстрых электронов, обладает богатой БТС и является удобным объектом для опробирования методики.

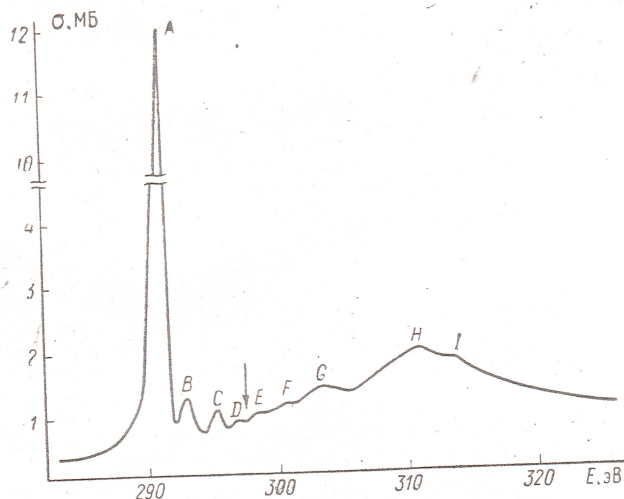
Для получения надежных экспериментальных данных в области К-края поглощения углерода в первую очередь необходимо обеспечить на выходе монохроматора наличие достаточно гладкого и интенсивного тормозного спектра. Для решения данной проблемы необходимо, во-первых, иметь безуглеродные пленки на окнах газовой кюветы и пропорционального счетчика и, во-вторых, оградить от углеродных загрязнений оптические элементы монохроматора.

В рассматриваемом случае после применения для откачки объема прибора магниторазрядных диодных насосов «Норд-100» основным видом загрязнений оставались продукты распада различного рода углеродных соединений в электронном луче рентгеновской трубки. Их осаждение на оптических элементах, главным образом на фокусирующем фильтре-отражателе, приводило к появлению сильной структуры в тормозном спектре в области СК-края поглощения. При помощи дополнительной диафрагмы, находящейся под потенциалом катода и расположенной между анодом рентгеновской трубки и фокусирующим фильтром-отражателем, удалось значительно снизить скорость загрязнения отражателя.

В качестве пленок на окнах газовой кюветы и пропорционального счетчика применялись металлические титановые пленки толщиной 5000 ± 8000 нм, полученные методом термического испарения в вакууме. Специально изготовленная газовая кювета имела одно общее окно с пропорциональным счетчиком, что позволило ограничиться только двумя пленками и тем самым уменьшить потери в них монохроматического излучения.

Используемые титановые пленки были вакуумно-плотными, выдерживали перепад давлений $8 \div 10$ кПа и имели пропускание $70 \div 80\%$ в области 440 нм. Для регистрации излучения применялся пропорциональный счетчик с метилалевым наполнением. Давление газа в кювете измерялось деформационным газоразрядным вакуум-

метром ВДГ-1 с относительной ошибкой $3 \div 5\%$. Для увеличения точности измерений вакуумметр был предварительно отградуирован с помощью масляного (до 1,33 кПа) и ртутного (от 1,33 до 13,3 кПа) манометров. Фильтрация коротковолнового излучения, которое может отражаться от дифракционной решетки в высших порядках дифракции, проводилась фокусирующим отражателем с алюминиевым покрытием, установленным под углом 4° к падающему пучку [4]. Дополнительная фильтрация излучения осуществлялась непосредственно титановыми пленками, которые характеризуются сильным поглощением в интервале длин волн $180 \div 270$ нм.



Ближняя тонкая структура K -спектра поглощения углерода в молекуле CO_2 .

Стрелкой указана энергия ионизации K -оболочки атома углерода, равная 297,5 эВ [7]. А—I — объяснение в тексте.

исследовалась путем непрерывной записи интенсивности излучения, проходящего через кювету с газом и без газа. Чтобы уменьшить искажения, вносимые немонахроматическим фоном, детали БТС разной интенсивности изучались при различных давлениях. Влияние фона на абсолютную величину сечения поглощения малоинтенсивных деталей БТС учитывалось с помощью привязки по коэффициентам поглощения, полученным на монохроматических рентгеновских линиях [5] CK_α (447 нм), CaL_1 (409,6 нм) и CaL_2 (363,3 нм) [6], а сильных полос поглощения — путем учета фона и экстраполяции к «нулевому» давлению [5]. Энергетическая привязка деталей БТС осуществлялась с помощью вторых порядков реперных линий CrL_α (216,4 нм) и FeL_1 (201,5 нм) [6] с точностью $\Delta E \approx 0,1$ эВ.

Исследованный с энергетическим разрешением $\Delta E \approx 0,2$ эВ CK -спектр поглощения молекулы CO_2 приведен на рисунке. Энергетические положения элементов БТС полученного нами спектра поглощения и спектра электронных характеристических потерь [3] представлены ниже:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Спектр поглощения									
E , эВ	291,0	293,1	295,3	296,7	298,7	300,9	304,8	311,4	313,6
Спектр характеристических потерь [3],									
эВ	290,7	292,7	294,5 294,9	296,3	—	301	—	—	314

БТС спектра поглощения состоит из очень интенсивной полосы поглощения А, ряда малоинтенсивных пиков В—D, расположенных до порога ионизации, наплывов Е и F и широких полос поглощения G—I, находящихся в более коротковолновой части спектра. При сравнении спектров поглощения и характеристических потерь обнаруживается их хорошее общее совпадение как по совокупности элементов БТС, так и по их энергетическим положениям. Необходимо также отметить, что относительные интенсивности деталей БТС, в том числе и мощной полосы поглощения А, в обоих спектрах хорошо согласуются. Ширина полосы А на половине максимальной интенсивности при переходе от спектра поглощения к спектру характеристических потерь практически не изменяется (1,0 и 0,9 эВ соответственно). Однако наряду с большим сходством обсуждаемых спектров наблюдаются и некоторые различия. В частности, в спектре поглощения имеются малоинтенсивные особенности Е, G и H,

В результате тормозного излучение рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, проходящее через расположенную за выходной щелью монохроматора газовую кювету с титановыми пленками на окнах, имело в области $350 \div 450$ нм достаточно гладкий и стабильный в течение длительного времени спектр. При рабочем режиме рентгеновской трубки 6 кВ, 70 мА и ширине щелей спектрометра 15 мкм плавная структура тормозного спектра в районе CK -края поглощения составляла по величине не более $10 \div 15\%$ от общего уровня интенсивности, который в области 440 нм был не менее 200 квантов/с.

Тонкая структура спектра в области CK -края поглощения молекулы CO_2

которые отсу-
на тщательну
стороны пика

Таким о-
спектра погл-
позволяет по-
ласти K -края
отметить, что
рения сечени-

Summary

A metho-
gas compoun
spectrum in
been measure

Литература

1. Зимкин Л., 1971. 12-
рентгеновско-
ной регистра-
геновского а-
 K -shell energ
Spectrosc.,
Ершов О.
190,3 А. Не-
1965, т. 19, с.
геновской сп-
1964. 40 с.
bahn K., N-
les. Amsterda-

Статья поступ-

УДК 539.217.5

Ю. И. Бе-

КИНЕТИКА

Процес-
вательных
щей, если
ния: диссо-
из объема
физическую
верненно о-
роль данно

Отмет-
лимитирую-
больших то-
диффузион-
зается реж-
никаких те-
взгляд, ош-

В нас-
личных ста-
новения в
адсорбцион-
нести Cu ,
ционном о-

При-
циальной
щенном от-
Здесь
род перем-
физическо-

которые отсутствуют в спектре характеристических потерь. К сожалению, несмотря на тщательную проверку, не удалось обнаружить слабый наплыв с длинноволновой стороны пика С, который присутствует в спектре характеристических потерь.

Таким образом, из сравнения СК-спектра характеристических потерь [3] и СК-спектра поглощения молекулы CO_2 можно заключить, что разработанная методика позволяет получать надежные экспериментальные данные по параметрам БТС в области К-края поглощения атома углерода в газообразных соединениях. Особо следует отметить, что предлагаемая методика дает возможность проводить абсолютные измерения сечений поглощения прямым методом истинного фотопоглощения.

Summary

A method of investigating the fine structure of Carbon K-absorption spectrum in gas compounds has been developed. The nearest fine structure of CK-absorption spectrum in CO_2 molecule has been studied. Absolute absorption cross-sections have been measured in the region of quantum energies of 230–280 eV.

Литература

1. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л., 1971. 120 с.
2. Лукирский А. П., Брыгов И. А., Комяк Н. И. Макет рентгеновского спектрометра-монокроматора с дифракционной решеткой и ионизационной регистрацией для области спектра 10–550 А. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2. Л., 1967, с. 4–19.
3. Wight R. G., Brion C. E. K-shell energy loss spectra of 2.5 kV electrons in CO_2 and N_2O . — J. Electron. Spectrosc., 1974, vol. 3, p. 191–205.
4. Лукирский А. П., Савинов Е. П., Ершов О. А. и др. Отражение рентгеновских лучей с длинами волн от 23,6 до 190,3 А. Некоторые замечания о работе дифракционных решеток. — Опт. и спектр., 1965, т. 19, с. 425–433.
5. Лукирский А. П. Развитие методов ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и исследование различных спектров: Автореф. докт. дис. Л., 1964. 40 с.
6. Bearden J. A. X-ray wavelengths. Tennessee, 1964. 533 p.
7. Siegbahn K., Nordling C., Johansson G. and e. a. ESCA applied to free molecules. Amsterdam, 1969. 200 p.

Статья поступила в редакцию 31 августа 1982 г.

УДК 539.217.5

Ю. И. Беляков

КИНЕТИКА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

Процесс проникновения водорода сквозь металлы распадается на ряд последовательных стадий, каждая из которых в принципе может сыграть роль лимитирующей, если будет протекать достаточно медленно. Называют пять стадий проникновения: диссоциативную хемосорбцию, растворение, диффузию в толще металла, выход из объема на поверхность и ассоциативную десорбцию. Из них обычно исключают физическую адсорбцию и десорбцию из этого состояния. Нам кажется, делают это совершенно обоснованно, так как при температурах опытов по водородопроницаемости роль данной стадии пренебрежимо мала.

Отметим, что в литературе нам не встречалась корректная количественная оценка лимитирующей возможности каждой из перечисленных стадий. Полагают, что при больших толщинах мембраны и давлениях водорода со стороны входа имеет место диффузионный режим проникновения, а при малых толщинах и давлениях реализуется режим, когда лимитирующей стадией является адсорбция или десорбция, но никаких теоретических доказательств не приводится, а экспериментальные, на наш взгляд, ошибочны [1, 2].

В настоящей работе впервые делается попытка количественной оценки роли различных стадий с точки зрения возможности лимитирования общего процесса проникновения водорода. Рассматриваются плоские мембраны из металлов со слабыми адсорбционными и абсорбционными свойствами. К их числу, например, можно отнести Cu, Ni, Fe, а также некоторые сплавы на основе железа, важные в конструкционном отношении (сталь X18H10T и т. п.).

При малых поверхностных и объемных концентрациях схему изменения потенциальной энергии водорода, проникающего сквозь металлическую мембрану в упрощенном одномерном варианте, можно представить так, как показано на рисунке [3].

Здесь за начало отсчета принята энергия атомов H в молекуле H_2 . Если водород перемещается слева направо, то 1 — уменьшение потенциальной энергии при физической адсорбции, 2 — энергия активации адсорбции $E_a/2$ в расчете на атом