

УДК 535.34 : 546.17 + 546.21

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОТА
И КИСЛОРОДА В РЯДУ МОЛЕКУЛ N_2 , NO И O_2

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

Совместно рассмотрены полученные с помощью единой экспериментальной методики K -спектры поглощения атомов азота и кислорода в молекулах N_2 , NO и O_2 . Прослежена корреляция между резонансоподобными особенностями, проявляющимися в спектрах поглощения этих молекул, и обсуждена их природа в терминах резонансного рассеяния фотона электрона анизотропным потенциалом молекулы. Высказано предположение, что при движении вдоль молекулярного ряда N_2 —NO— O_2 происходит смещение резонанса формы из непрерывной в дискретную область спектра, что является одной из возможных причин наблюдаемого качественного различия при пороговой структуре спектра поглощения молекулы O_2 и спектров поглощения молекул N_2 и NO.

Данная работа посвящена совместному рассмотрению тонкой структуры исследованных нами ранее [1, 2] K -спектров поглощения молекул N_2 , NO и O_2 (рисунок). Все спектры были получены на рентгеновском спектрометре РСМ-500 с аппаратным разрешением ≈ 0.2 и 0.4 эВ в районе K -краев поглощения атомов азота и кислорода, соответственно, используя единую экспериментальную методику [1].

Молекулы N_2 , NO и O_2 являются близкими по числу электронов и симметрии. В молекуле N_2 все электронные оболочки заполнены, в парамагнитных молекулах NO и O_2 сверх электронов этих оболочек имеется соответственно один и два электрона с нескомпенсированным спином на разрыхляющей π -орбитали. K -спектр поглощения молекулы N_2 к настоящему времени довольно полно исследован теоретически [3–7]. В результате показано [3], что происхождение интересных резонансоподобных особенностей, проявляющихся в этом спектре (рисунок, а): сильная концентрация сил осцилляторов электронных переходов в пределах первой полосы поглощения А и наличие структуры в области непосредственно за порогом ионизации молекулы, может быть удовлетворительно объяснено на основе представления о резонансном рассеянии фотона электрона анизотропным потенциалом молекулы. В спектрах поглощения молекул NO и O_2 (рисунок, б–г) также можно выделить аналогичные резонансоподобные особенности. Совместное рассмотрение K -спектров поглощения молекул N_2 , NO и O_2 представляет интерес в связи с возможностью проследить динамику этих особенностей при небольших изменениях потенциала, в котором происходит рассеяние электрона. Кроме того, такое сопоставление спектров, дополненное соответствующими теоретическими расчетами, в принципе, может позволить выделить влияние валентной оболочки с нескомпенсированным электронным спином на характер процессов фотопоглощения.

Результаты исследования K -спектров поглощения молекулы NO [2] детально нами еще не обсуждались, поэтому целесообразно начать рассмотрение с обсуждения этих спектров.

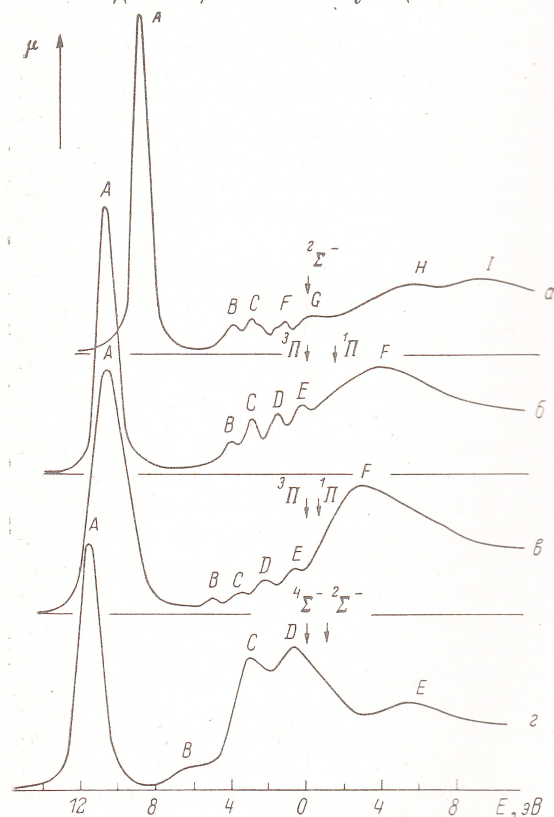
Спектры поглощения атомов азота и кислорода в молекуле NO (рисунок, б–г, табл. 1) похожи между собой по числу и взаимному положению деталей структуры. В обоих спектрах доминирует первая полоса поглощения А, далее следует малоинтенсивная структура из более узких пиков В–Е, а в области непрерывного поглощения наблюдается широкая полоса F. По своему характеру спектры очень похожи на K -спектр поглощения молекулы N_2 .

Таблица 1

Энергетические положения (эВ) деталей структуры *K*-спектров поглощения молекулы NO и *K*-порогов ионизации молекулы

Вещество	A	B	C	D	E	³ П-порог ионизации [°]	¹ П-порог ионизации [°]	F
азот	399.7	406.4	407.6	408.9	410.2	410.3	411.8	414.6
кислород	532.8	538.4	539.8	541.1	542.8	543.3	544.0	546.0

Полученные нами результаты в целом хорошо согласуются с данными о структуре *NK*- и *OK*-спектров поглощения молекулы NO [9], полученными методом неупругого малоуглового рассеяния быстрых электронов. Однако в работе [9] в *OK*-спектре поглощения были выявлены только наиболее интенсивные детали, соответствующие полосам A и F на рисунок, в. Результаты



исследования *NK*-спектра молекулы NO прямым методом фотопоглощения [10, 11] существенно отличаются от приведенных в настоящей работе и работе [9]. Все детали структуры спектра по интенсивности сравнимы с уровнем поглощения в континууме. Вероятная причина этого — наличие большого неотфильтрованного коротковолнового фона в использовавшемся в работах [10, 11] непрерывном рентгеновском излучении.

Следует отметить, что в полученном в работе [11] спектре при энергии квантов 402.25 и 403.87 эВ проявились очень слабые полосы поглощения. Анало-

K-спектры поглощения молекул N₂, NO и O₂.

а — *K*-спектр молекулы N₂, б — *NK*-спектр молекулы NO, в — *OK*-спектр молекулы NO, г — *K*-спектр молекулы O₂. Спектры совмещены по положению соответственно ²Σ⁻, ³Π- и ⁴Σ⁻-порогов ионизации *K*-оболочек молекул N₂, NO и O₂, принятому за нуль энергетической шкалы, и нормированы на число поглощающих атомов в молекуле путем приведения к единому уровню *K*-поглощения в континууме.

гичная малоинтенсивная полоса присутствует при энергии 404.7 эВ в *NK*-спектре электронных энергетических потерь [9]. Несмотря на то, что по аппаратному разрешению настоящая работа несколько превосходит работы [9, 11], нам не удалось наблюдать эти полосы. Дополнительная структура в этой области спектра проявилась в наших экспериментах при добавлении в NO небольшого количества воздуха (возможно, что при этом происходило окисление NO, например, в NO₂). Таким образом, вопрос о происхождении этой структуры, видимо, остается открытым. Отметим, также различия (до 0.7 эВ) в абсолютных и относительных положениях деталей структуры спектров, полученных в работах [9-11] и в настоящей работе, что, вероятно, связано с особенностями проведения энергетической привязки спектров.

Молекула NO имеет электронную конфигурацию $(1\sigma)_{1s}^2 (1\sigma^*)_{1sN}^2 \dots (1\pi)^4 (1\pi^*)^1$, и рентгеновские возбужденные состояния молекулы обладают мультиплетной структурой, обусловленной обменным взаимодействием электронов

открытых оболочек $1s$ и $1\pi^*$ и совершившего переход электрона. При переходе электрона на ридберговскую орбиталь обменное взаимодействие между ним и остальными электронами мало, и величина мультиплетного расщепления должна определяться в этом случае, как и у иона NO^+ , обменным взаимодействием электронов открытых оболочек $1s$ и $1\pi^*$. Поэтому возбужденные состояния, близкие по свойствам к ридберговскому типу, должны образовывать две системы уровней, сходящиеся к $^3\Pi$ и $^1\Pi$ -порогам ионизации молекулы.

Подобие NK - и OK -спектров поглощения молекулы позволяет полагать, что соответствующие детали структуры спектров имеют одинаковую природу. Идентификация деталей дискретной структуры спектров может быть проведена на основе модели эквивалентного остова (ЭО) путем сопоставления NK -спектра молекулы NO и данных по оптическому поглощению молекулы O_2 (табл. 2) и

Таблица 2

Идентификация деталей дискретной структуры K -спектров поглощения молекулы NO (ΔE_3 и ΔE_1 — термы (эВ), измеренные относительно $^3\Pi$ и $^1\Pi$ -порогов ионизации. (Верхний индекс электронной орбитали указывает, с каким ионным состоянием связано данное возбужденное состояние).

Пик	Конечная орбиталь электрона и состояние	NO				O_2 , оптика [12]
		OK-спектр		NK-спектр		терм, эВ
		ΔE_3	ΔE_1	ΔE_3	ΔE_1	
A	$(1\pi^*)^{1,3}\Pi$; $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$	10.5	11.2	10.6	12.1	
B	$(\sigma 3s)^3\Pi$; $^2\Pi$	4.9		3.9		3.61
C	$(\sigma 3s)^1\Pi$; $^2\Pi$		4.2		4.2	3.61
	$(\pi 3p)^3\Pi$; $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$	3.5		2.7		2.53
D	$(\pi 3p)^1\Pi$; $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$		2.9		2.9	2.53
	$(\sigma 4s)^3\Pi$; $^2\Pi$; $(3d)^3\Pi$	2.2		1.4		1.53; 1.57
E	$(\sigma 4s)^1\Pi$; $^2\Pi$; $(3d)^1\Pi$		1.2		1.6	1.53; 1.57

хорошо согласуется с результатами работы [9]. Слабые пики $B-E$ можно связать с переходами на орбитали, близкие, вероятно, по свойствам к ридберговскому типу, а интенсивную полосу A — с переходом на разрыхляющую $1\pi^*$ -орбиталь, приводящим к образованию трех различных состояний $^2\Sigma^-$, $^2\Delta$ и $^2\Sigma^+$ валентного типа. Энергетическое расщепление этих состояний определяется разностью обменных энергий $K_{\pi\pi} - K_{1s\pi}$ для конфигурации $(1s)^1 (1\pi^*)^2$ [9] и, как видно из рисунка, $b-e$, в случае OK -спектра поглощения молекулы оказывается большим чем в случае NK -спектра (ширина полосы A , соответственно, ≈ 2.3 и 1.2 эВ). Обусловлено это тем, что $1s$ -электрон в атоме кислорода пространственно локализован сильнее, чем в атоме азота, и обменная энергия $K_{1s\pi}$ в этом случае меньше по величине.

Широкие интенсивные полосы F , проявившиеся в NK - и OK -спектрах молекулы, энергетически расположены в области непрерывного поглощения и вклад в их интенсивность могут давать кратные электронные переходы и процессы резонансного рассеяния фотоэлектрона в молекулярном потенциале. Основная роль, вероятно, принадлежит процессам резонансного рассеяния, так как трудно ожидать, что кратные переходы могут привести к значительному вкладу в интенсивность этих полос. В пользу одноэлектронной природы полос F говорят также результаты теоретического исследования молекулы NO [13].

Следует отметить, что энергетическое соответствие между предсказываемыми моделью ЭО и экспериментально наблюдаемыми энергиями связи (термами) возбужденных состояний в случае молекулы NO (табл. 2) оказывается менее полным, чем в случае диамагнитной молекулы N_2 [1, 14]. Возможно, что это обстоятельство обусловлено влиянием имеющейся в молекуле NO открытой валентной оболочки. Слабые узкие пики $B-F$ в K -спектре молекулы N_1 обусловлены ридберговскими электронными переходами и их термы в пределах точ-

ности эксперимента совпадают с термами соответствующих электронных состояний, проявившихся в оптическом спектре поглощения молекулы NO [15]. Первая полоса *A* связана с переходами *K*-электронов на разрыхляющую π -орбиталь, и энергетическое соответствие с моделью ЭО в этом случае несколько хуже, так как при электронных переходах на орбитали валентного типа становится заметным влияние обменного взаимодействия между образовавшейся вакансией и совершившим переход электроном [16], а также влияние различий в равновесной геометрии сравниваемых в модели ЭО молекул [17].

Как уже отмечалось, происхождение резонансоподобных особенностей в *K*-спектре молекулы N_2 можно объяснить как результат резонансного рассеяния фотоэлектрона в анизотропном потенциале молекулы [3]. Так, связанная с переходом на разрыхляющую π -орбиталь аномально интенсивная полоса *A* может быть описана как дискретный резонанс формы *d*-типа, а расположенная в континууме полоса *I* — как резонанс формы *f*-типа (вторая высокоэнергетическая полоса *H*, видимо, связана с кратными электронными переходами [18]). Учитывая, что молекулы N_2 и NO близки по строению, можно ожидать, что основные параметры молекулярного потенциала у них не должны сильно различаться. Это, в свою очередь, позволяет предположить, что в молекуле NO орбиталь $1\pi^*$ имеет сильный *d*-волновой характер и полосы *A* в спектрах поглощения NO могут быть описаны как резонанс формы *d*-типа. Аналогичную природу, вероятно, имеет и полоса *A* в *K*-спектре поглощения молекулы O_2 , также связанная с переходом на разрыхляющую π -орбиталь. В молекулах NO и O_2 эта орбиталь частично заполнена, что приводит к уменьшению относительной интенсивности полосы *A* при движении вдоль молекулярного ряда N_2 —NO— O_2 . Увеличение общей протяженности дискретной структуры спектра и возрастание энергии связи полосы *A*, наблюдающееся при таком движении, можно объяснить происходящим при этом увеличении эффективного положительного заряда поглощающего центра (с учетом экранирования заряда ядра и перераспределения валентных электронов).

При сравнении приведенных на рисунке спектров, обращает на себя внимание тот факт, что в припороговой области спектр поглощения молекулы O_2 качественно отличен от спектров молекул N_2 и NO. В нем отсутствует структура в виде узких ридберговских пиков, характерная для молекулы N_2 и, в какой-то мере, для молекулы NO, а вместо нее наблюдаются две широкие перекрывающиеся полосы *C* и *D*, расположенные непосредственно перед началом непрерывного поглощения. Обусловленное обменным взаимодействием энергетическое расщепление возбужденных состояний молекулы O_2 должно быть близко к величине энергетического расщепления $^4\Sigma^-$ - и $^2\Sigma^-$ -состояний иона O_2^+ (4.1 эВ [8]), что значительно отличается от наблюдаемого энергетического расстояния между полосами *C* и *D* (2.3 эВ). Поэтому эти полосы, видимо, нельзя интерпретировать просто как результат суперпозиции ридберговских электронных переходов, имеющих пределом $^4\Sigma^-$ и $^2\Sigma^-$ -ионные состояния. При дополнительном исследовании полос *C* и *D* с аппаратным разрешением ≈ 0.3 эВ нам не удалось обнаружить их сложную структуру.

Одна из возможных причин отличия спектров поглощения молекул N_2 и NO и молекулы O_2 — влияние многоэлектронных процессов. Молекула O_2 имеет открытую валентную оболочку с двумя неспаренными электронами, и влияние многоэлектронных процессов должно ощущаться в этой молекуле сильнее, чем в молекулах N_2 и NO.

Основываясь на экспериментально наблюдаемой корреляции между спектрами молекул N_2 , NO и O_2 можно указать еще на одну возможную причину отмеченных различий. Как было показано в работе [3], полоса *I* в спектре поглощения молекулярного азота представляет собой резонанс формы *F* в спектрах поглощения молекулы NO также удается удовлетворительно объяснить лишь на основе представления о резонансном рассеянии фотоэлектрона молекулярным потенциалом. При переходе от спектра поглощения молекулы N_2 к *NK*- и *OK*-спектрам молекулы NO происходит длинноволновое смещение области резонансного поглощения, связанное, вероятно, с возрастанием эффективного положительного заряда поглощающего центра. Если экстраполировать наблюдаемое смещение резонансной области и на случай молеку-

лярного кислорода, то оказывается, что в спектре молекулы O_2 эта область приходится примерно на тот же энергетический интервал, в котором расположены широкие полосы *C* и *D*. Таким образом, при движении вдоль молекулярного ряда N_2-NO-O_2 , по-видимому, происходит смещение резонанса формы из непрерывной в дискретную область поглощения, что приводит к наблюдаемому различию в характере структуры припороговой области поглощения.

При такой интерпретации полос *C* и *D* расположенную в континууме полосу *E* в спектре поглощения молекулярного кислорода естественно связать с кратными электронными переходами.

Состояние, ответственное за возникновение слабой дискретной полосы *B* в этом спектре, вероятно, близко по своим свойствам к $3s$ -состоянию, так как с учетом длинноволнового смещения энергетическое положение этой полосы хорошо коррелирует с положением $3s$ -состояний (полосы *B*) в молекулах N_2 и NO .

Следует, однако, отметить, что для окончательного выяснения природы возбужденных состояний, ответственных за структуру *K*-спектра поглощения молекулы O_2 , необходимо проведение детальных теоретических исследований. Имеющиеся в настоящее время теоретические данные [13] по рентгеновским возбужденным состояниям молекулы O_2 , к сожалению, не позволяют сделать однозначные выводы о природе этих состояний.

Литература

- [1] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. К. Шларбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., **38**, 508, 1974.
- [2] В. Н. Акимов, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Матер. Всес. сем. по физике ВУФ излучения и взаимодействию излучения с веществом, с. 186, Л., 1978.
- [3] J. L. Dehmer, D. Dill. J. Chem. Phys., **65**, 6327, 1976.
- [4] W. Butscher, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff. Chem. Phys. Lett., **52**, 449, 1977.
- [5] T. N. Rescigno, P. W. Langhoff. Chem. Phys. Lett., **51**, 65, 1977.
- [6] S. Iwata, N. Kosugi, O. Nomura. Japan J. Appl. Phys., **17**, 109, 1978.
- [7] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Е. М. Нейман. ЖСХ, **20**, 203, 1979.
- [8] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman et al. «ESCA Applied to Free Molecules», North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969.
- [9] G. R. Wight, C. E. Brion. J. Electr. Spectrosc., **4**, 313, 1974.
- [10] Е. С. Глускин, А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов. ЖСХ, **14**, 739, 1973.
- [11] Y. Morioka, M. Nakamura, E. Ishiguro, M. Sasanuma. J. Chem. Phys., **61**, 1426, 1974.
- [12] E. Lindholm. Ark. Fysik, **40**, 97, 1969.
- [13] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Б. А. Корнев. ЖСХ, **20**, 693, 1979.
- [14] В. Н. Акимов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1980.
- [15] O. Edqvist, E. Lindholm, L. E. Selin, H. Syögren, L. Asbrink. Ark. Fysik, **40**, 439, 1970.
- [16] W. H. E. Schwarz. Angew. Chem. Intern. Ed., **13**, 454, 1974.
- [17] G. R. Wight, C. E. Brion. J. Electr. Spectrosc., **3**, 191, 1974.
- [18] G. R. Wight, C. E. Brion, M. J. Van der Wiel. J. Electr. Spectrosc., **1**, 457, 1972/73.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1980 г.