

А. С. ВИНОГРАДОВ, В. Н. АКИМОВ, Т. М. ЗИМКИНА,
Е. Б. ДОБРЯКОВА

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА В МОЛЕКУЛАХ O_2 , CO_2 И C_2H_5OH

Данная работа является продолжением начатого нами ранее исследования тонкой структуры спектров поглощения молекул в области ультрамягкого рентгеновского излучения [1—3].

Данные о K -спектре поглощения кислорода в молекуле O_2 были приведены ранее в работе японских физиков [4] и в нашей работе [3]. Спектры молекул CO_2 и C_2H_5OH получены впервые.

Исследование всех спектров выполнено на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [5] с покрытой золотом вогнутой дифракционной решеткой, имеющей радиус кривизны 6 м и 600 штр/мм. Излучение регистрировалось пропорциональным счетчиком с метилалевым наполнением. Для устранения возможности наложения на рабочий спектральный интервал коротковолнового излучения в высших порядках дифракции при изучении K -спектров поглощения кислорода ($\lambda \approx 23 \text{ \AA}$) использовался покрытый полистиролом фокусирующий отражатель ($R=2988 \text{ мм}$), установленный под углом $1^\circ 55'$ к падающему излучению; в этом случае в спектрометр проходило излучение, начиная с $\lambda \approx 12 \text{ \AA}$ [6]. Спектры получены с энергетическим разрешением спектрометра $\Delta E \approx 0,4 \text{ эВ}$.

K -спектр поглощения кислорода в молекуле O_2 был получен нами в [3] при использовании в качестве окон газовой кюветы и счетчика тонких бескислородных пленок полистирола. Последующие эксперименты обнаружили малую пригодность этих пленок вследствие небольшой прозрачности и недостаточной прочности. Отсутствие доступных материалов для изготовления тонких слоев, не имеющих кислородного скачка, привело нас к необходимости использования пленок, имеющих собственную структуру в районе K -края поглощения кислорода. Наиболее удобными при работе оказались слои нитроцеллюлозы. Можно получить пленки, выдерживающие в качестве окон кюветы перепад давления до 80 мм рт. ст. и пропускающие в области кислородного скачка до 90% излучения. Благодаря малой толщине пленок спектр поглощения имеющегося в них кислорода выражен очень слабо и практически не затмевает спектр исследуемого вещества. На рис. 1 приведены непрерывные записи тормозного спектра при прохождении рентгеновского пучка через кювету без газа и с газом (O_2).

На рис. 2 показан повторно исследованный K -спектр поглощения кислорода в молекуле O_2 . Изученный в условиях новой методики спектр кислорода практически не отличается от полученного ранее (отсутствует слабый наплыв с высокоэнергетической стороны у основания полосы A), что подтверждает возможность использования этой методики.

Как видно, спектр поглощения состоит из трех интенсивных пиков — A , C и D , наплыва B , а также широкой и малоинтенсивной полосы E . Укажем некоторые соображения относительно природы максимумов тонкой структуры полученного спектра.

Электронная конфигурация молекулы O_2 (группа симметрии $D_{\infty h}$) $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_a 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_a 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$, причем существенно, что два $(\pi_g 2p)$ -электрона не спарены, т. е. молекула O_2 в основном состоянии (${}^3\Sigma_g^-$) обладает парамагнетизмом. Наличие у O_2 в основ-

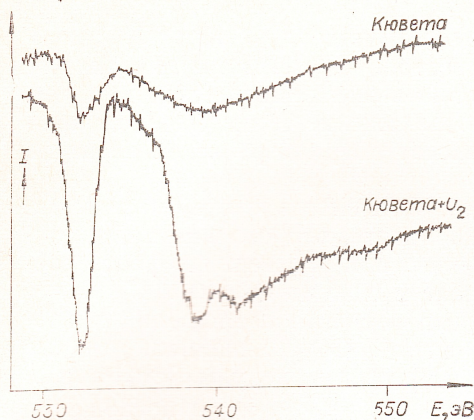


Рис. 1. Непрерывные записи тормозного спектра при прохождении рентгеновского пучка через кювету без газа и с газом (O_2).

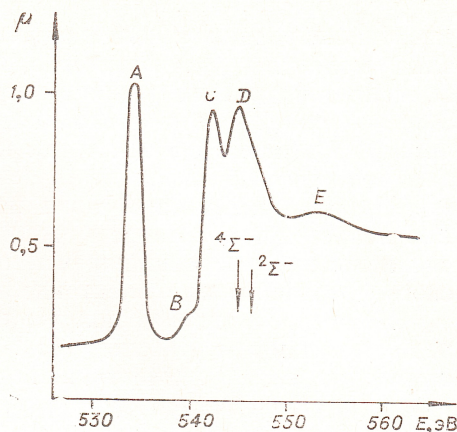


Рис. 2. К-спектр поглощения кислорода в молекуле O_2 .

Вертикальными стрелками показаны пороги ионизации $1s$ -оболочки атома кислорода в O_2 по данным работы [7].

ном состоянии нескомпенсированного спина должно приводить к мультиплетной структуре рентгеновских состояний молекулы. Вполне возможно, что наблюдаемая тонкая структура в спектре молекулярного кислорода является отражением сложной природы возбужденных состояний молекулы O_2 . Действительно, в работе [7] при исследовании электронных спектров O_2 обнаружен дублетный характер дырочных состояний молекулы O_2 . Так, наличие вакансий в $1s$ -оболочке приводит к образованию двух состояний $4\Sigma^-$ и $2\Sigma^-$ иона O_2^+ с энергиями образования из основного состояния 543,1 и 544,2 эВ соответственно. Эти пороги ионизации $1s$ -оболочки атомов кислорода в молекуле O_2 на рис. 2 показаны вертикальными стрелками. Как видно, в районе указанных порогов ионизации нам не удалось обнаружить двух явных К-краев поглощения молекулы O_2 . Тем не менее по виду спектра естественно считать, что эти края поглощения находятся в области порогов экспериментально измеренных методом электронной спектроскопии. Таким образом, максимумы А—D тонкой структуры К-спектра поглощения энергетически располагаются перед основным краем поглощения, т. е. естественно связывать эти полосы поглощения с переходами $1s$ -электронов кислорода в связанные рентгеновские состояния молекулы O_2 .

По данным [8], при идентификации К-спектра поглощения азота в молекуле N_2 рентгеновские возбужденные состояния молекулы O_2 , очевидно, должны быть подобны оптическим состояниям молекулы FO . Однако в научной литературе нам вообще не удалось найти никакой информации о молекуле FO . Поэтому при интерпретации структуры поглощения рентгеновского спектра мы не смогли применить прием, успешно использованный в [8] при отождествлении полос поглощения в К-спектре азота в N_2 .

Мы попытались найти члены ридберговской серии среди состояний, ответственных за появление в спектре поглощения кислорода максимумов А—D. Оказалось, что пики А и С укладываются в серию (с $n=1,081$ для первого члена и $\eta=1$), сбегающую к пределу, энергетическое положение которого (543,1 эВ) в точности совпадает с энергией $4\Sigma^-$ порога ионизации К-оболочки атома кислорода в O_2 . Согласно дипольным правилам отбора, для молекулы O_2 ($D_{\infty h}$) разрешенными являются переходы в состояния Σ_u^- и Π_u [9]. Следовательно, рентгеновские состояния, ответственные за пики А и С могут быть

идентифицированы с учетом мультиплетности как $^3\Sigma_u^-$ или $^3\Pi_u$ состояния молекулы O_2 . Возможно, что состояние, ответственное за пик D , является третьим членом упомянутой выше ридберговской серии. Энергия связи этого состояния, т. е. положение пика относительно порога $^4\Sigma^-$, равна 0,8 эВ, тогда как расчет по ридберговской формуле дает величину 1,4 эВ.

Природа наплыва B пока не ясна. Относительно же максимума E в непрерывном спектре можно предполагать, что его появление обусловлено интерференционными явлениями при рассеянии рентгеновского фотоэлектрона в электрическом поле молекулы O_2 [10].

На рис. 3 приведен полученный нами K -спектр поглощения кислорода по данным работы [11]. Молекула CO_2 линейная, группа симметрии ее $D_{\infty h}$. Электронная конфигурация молекулы $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^41\Sigma_g^+$. В спектре поглощения наблюдается интенсивная полоса B и ряд менее выразительных деталей. Предполагаемое по виду спектра местонахождение основного края поглощения хорошо согласуется с энергетическим положением порога ионизации K -оболочки атомов кислорода в CO_2 по данным [12] (на рисунке оно указано вертикальной стрелкой). Для идентификации первых полос поглощения используем K -спектр эмиссии кислорода в CO_2 [11] и данные ультрафиолетового поглощения молекулы [9]. В дипольном приближении для молекулы CO_2 разрешены переходы из основного состояния $1\Sigma_g^+$ в возбужденные: $1\Sigma_u^+$ и $1\Pi_u$. Интересно, что в ультрафиолетовом спектре поглощения CO_2 проявляются лишь два молекулярных возбужденных состояния такой симметрии ($1\Sigma_u^+$ и $1\Pi_u$). Энергии оптических переходов из верхней заполненной МО $1\pi_g$ в эти состояния равны соответственно: 11,1 и 11,5 эВ. Согласно данным [11], в K -эмиссионном спектре кислорода молекулы CO_2 МО $1\pi_g$ соответствует максимум γ^* . Энергетические положения максимумов полос A и B относительно пика γ соответственно равны 4,5 и 7,6 эВ. Учитывая

хорошо известный факт, что энергии оптических переходов, рассчитанные из рентгеновских спектров, обычно значительно меньше энергий реальных переходов [13], можно предполагать, что за появление в K -спектре поглощения кислорода в CO_2 полос A и B ответственны возбужденные молекулярные состояния Σ_u^- и $1\Pi_u$. Различная интенсивность этих полос, по-видимому обусловлена различной величиной вкладов состояний p -симметрии кислорода в МО, описывающие эти состояния.

Значительно более узкий пик поглощения C , расположенный вблизи по-

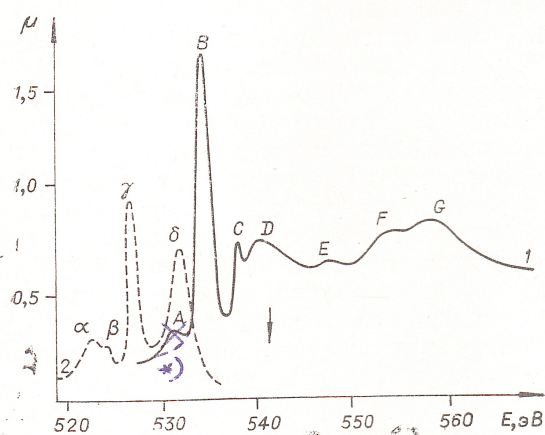


Рис. 3. Рентгеновские спектры молекулы CO_2 . 1 — K -спектр поглощения кислорода; 2 — K -спектр эмиссии кислорода по данным [11]. Вертикальной стрелкой показан порог ионизации K -оболочки атома кислорода в CO_2 [12].

* Максимум δ обусловлен спецификой экспериментальных условий получения спектра — использованием в спектрометре в качестве диспергирующего элемента искусственного кристалла КАР.

рога ионизации, соответствует, вероятно, переходам $1s$ -электронов в одно из возможных ридберговских состояний. Отсутствие из-за недостаточного разрешения в спектре других членов серии не позволяет из спектроскопических данных определить ионизационный предел для $1s$ -оболочки кислорода в CO_2 . Сопоставление энергетического положения предела серии с данными электронной спектроскопии позволило бы выяснить истинность сделанного выше предположения о природе максимума C .

Относительно широких деталей поглощения в непрерывном спектре в настоящее время, как и в случае спектра O_2 , можно лишь констатировать их связь с интерференционными явлениями, имеющими место при выходе фотоэлектрона из молекулы.

K -спектр поглощения кислорода в молекуле этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 4) отличается от рассмотренных выше своей простотой: два узких пика A и B и резкое возрастание непрерывного поглощения, сопровождающееся широким максимумом C . Так как узкие пики поглощения слабые и энергетически расположены вблизи области непрерывного поглощения, то их естественно связать с переходами $1s$ -электронов в ридберговские состояния. Эта серия с параметрами $\eta=1$ и $n_1=1,76$ сходится к пределу, указанному на рисунке вертикальной стрелкой. Найденное таким образом положение K -края поглощения кислорода $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ хорошо согласуется с положением края, предполагаемым по виду спектра.

В заключение авторы выражают благодарность Р. Л. Баринскому за полезное обсуждение результатов.

Ленинградский государственный университет,
Физический институт

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. J. de Phys., 32, с. 4—3 (1971).
2. Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 248 (1972).
3. А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. Шларбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 503 (1974).
4. M. Nakamura e. a. III Internat. Conf. VUV Radiation Phys., Conf. Digest, p. 1pA1-6, Tokyo, 1971.
5. А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2. Л., СКБ РА, 1967, с. 4.
6. О. А. Ершов, И. А. Брытов, А. П. Лукирский. Оптика и спектроскопия, 22, 127 (1967).
7. K. Siegbahn, C. Nordling e. a. ESCA applied to Free Molecules. North-Holland Publishing CO, 1969.
8. А. С. Виноградов, Б. Шларбаум, Т. М. Зимкина. Оптика и спектроскопия, 36, 658 (1974).
9. Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., «Мир», 1969.
10. H. D. Cohen, U. Fano. Phys. Rev., 150, 30 (1966).
11. Е. С. Глушкин. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1974.
12. J. W. D. Connolly, H. Siegbahn e. a. J. Chem. Phys., 58, 4265 (1973).
13. В. В. Мурахтанов. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1971.

*) Пики A в спектрах CO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, вероятно, обусловлены поглощением в ⁹¹нагретом кислороде. В ближайшем будущем предполагается провести повторное исследование этих спектров.

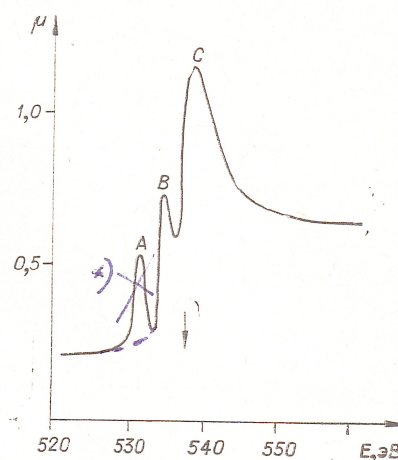


Рис. 4. K -спектр поглощения кислорода в молекуле этанола. Вертикальной стрелкой указан ионизационный предел ридберговской серии.