

УДК 537.531:535.3

А. С. ВИНОГРАДОВ, Т. М. ЗИМКИНА, В. Н. АКИМОВ
и Б. ШЛАРБАУМ**СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ N_2 , O_2
И NF_3 ВБЛИЗИ ПОРОГОВ ИОНИЗАЦИИ
ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ**

В ряде предыдущих работ [1, 2] нами было доложено об интересных особенностях ультрамягких рентгеновских спектров поглощения сложных многоатомных молекул типа SF_6 . В данном сообщении представлены результаты по рентгеновским спектрам поглощения более простых молекул N_2 , O_2 и NF_3 .

Исследование всех спектров было выполнено на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [3] с покрытой золотом вогнутой дифракционной решеткой, имеющей радиус кривизны 6 м и 600 штр/мм. Излучение регистрировалось пропорциональным счетчиком с метилалевым наполнением. Все спектры получены в условиях отсутствия наложения на рабочий спектральный интервал коротковолнового излучения в высших порядках дифракции. Для этого при исследовании K -спектров фтора ($\lambda \approx 18 \text{ \AA}$) и кислорода ($\lambda \approx 23 \text{ \AA}$) был использован покрытый полистиролом фокусирующий отражатель ($R=4000 \text{ мм}$), установленный под углом $1^\circ 26'$ к падающему излучению. В этом случае в спектрометр проходило излучение, лишь начиная с $\lambda_{кр} \approx 12 \text{ \AA}$. При изучении K -спектров азота ($\lambda \approx 31 \text{ \AA}$) использовался отражатель с алюминиевым покрытием ($R=1980 \text{ мм}$), установленный под углом $2^\circ 55'$ к падающему излучению ($\lambda_{кр} \approx 17 \text{ \AA}$). При получении спектров фтора и азота в качестве окон газовой кюветы и пропорционального счетчика применялись тонкие пленки формвара, не содержащего азот. Спектр же кислорода был изучен благодаря использованию в качестве окон бескислородных пленок полистирола.

Энергетическая привязка спектров осуществлялась с помощью характеристических рентгеновских линий, спектральное положение которых было взято из таблицы Бирдена [4].

На рис. 1 приведен полученный нами с энергетическим разрешением $\Delta E \approx 0,6 \text{ эв}$ K -спектр поглощения азота в молекуле N_2 в области энергий квантов 400–420 эв. Спектр состоит из очень сильной полосы поглощения A , энергетическая полуширина которой немного больше 1 эв, ряда малоинтенсивных и более узких пиков $B-F$ и двух слабых и широких максимумов H и I . Тонкая структура $B-F$ в области энергий квантов 405–411 эв была исследована нами дополнительно с лучшим энергетическим разрешением ($\Delta E \approx 0,3 \text{ эв}$). Результаты этого исследования приведены на рис. 2. Энергетическое положение деталей тонкой структуры K -спектра поглощения азота в молекуле N_2 дано в табл. 1.

Рентгеновский спектр поглощения азота исследовался ранее в работах [5, 6]. В первой работе вследствие плохого разрешения была обнаружена лишь одна интенсивная полоса поглощения A . В следующей работе, выполненной с использованием в качестве источника непрерывного спектра синхротронного излучения, спектр поглощения молекулярного азота был получен с хорошим энергетическим разрешением. Наши результаты

в смысле разрешения не отличаются от данных последней работы. Однако имеются существенные различия в общем ходе коэффициента поглощения в районе края. Прежде всего следует отметить, что в работе [6] первая полоса A имеет интенсивность того же порядка, что и структура $B-F$, причем вершина полосы плоская с шириной более 1 эв. Это несоответствие с нашими результатами обусловлено, по-видимому, недостаточ-

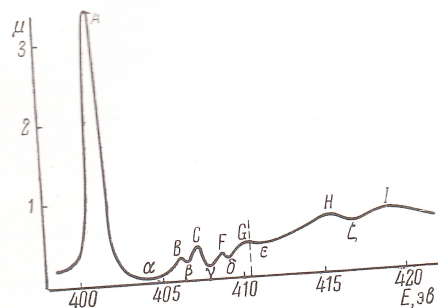


Рис. 1

Рис. 1. К-спектр поглощения азота в молекуле N_2 . μ — коэффициент поглощения в произвольных относительных единицах (на всех рисунках). Вертикальная штриховая линия — положение порога ионизации К-оболочки атома азота

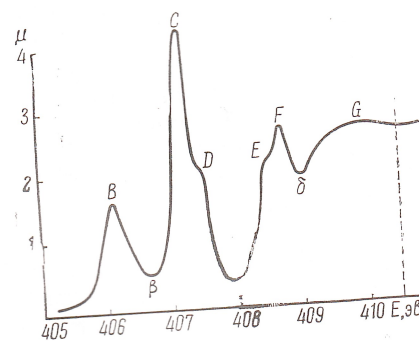


Рис. 2

Рис. 2. Тонкая структура К-спектра поглощения азота в молекуле N_2 в области от 405 до 411 эв. Вертикальная штриховая линия — положение порога ионизации К-оболочки атома азота

но хорошими экспериментальными условиями съемки спектра азота в работе [6], а именно: либо чрезмерно большой экспозицией фотопленки, на которой регистрировался спектр пропускания молекулярного азота, либо тем, что исследование спектра проводилось при настолько большом давлении газа, что отношение интенсивностей полос поглощения искажалось

Таблица 1

Энергетические положения (в эв) деталей тонкой структуры К-спектра поглощения азота в молекуле N_2

	$E, \text{эв}$		$E, \text{эв}$		$E, \text{эв}$
A	401,0	D	407,4	G	410,1
α	403,9	γ	408,0	ε	411,1
B	406,1	E	408,5	H	415,5
β	406,7	F	408,7	ζ	416,6
C	407,2	δ	409,0	I	419,0

имеющимся немонохроматическим фоном непрерывного спектра. Заметим, что наши результаты подтверждают качественные выводы о заниженной интенсивности полосы поглощения A в работе [6], сделанные на основе исследований возбуждений К-электронной оболочки молекулярного азота другими экспериментальными методами [7, 8]. Небольшие энергетические различия (порядка нескольких десятых электрон-вольта) наших результатов и данных работы [6] обусловлены, по-видимому, использованием для градуировки спектрометров различных реперных линий.

Молекула N_2 имеет симметрию $D_{\infty h}$. Основное состояние ее описывается с помощью одноэлектронных молекулярных орбиталей (МО) следующим образом [9]:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 {}^1\Sigma_g^+.$$

Согласно дипольным правилам отбора молекула N_2 из основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ может переходить только в возбужденные состояния ${}^1\Sigma_u^+$ и ${}^1\Pi_u$. Ограничиваясь вследствие наибольшей вероятности одноэлектронными переходами [10, 11] и учитывая, что в основном состоянии молекулы N_2 все электронные оболочки заполнены, легко получить правила отбора для переходов между одноэлектронными МО. Так, для K -электронов азота, находящихся на МО σ_g и σ_u , будут разрешены переходы соответственно на σ_u , π_u и σ_g , π_g .

Для идентификации полос поглощения воспользуемся фактом подобия рентгеновских состояний молекулы N_2 основному и оптическим состояниям молекулы NO. Действительно, в области, наиболее существенной для энергетики возбужденных состояний, т. е. на периферии атома, потенциал K -ионизованного атома азота (при достаточно сильной локализации K -вакансии) близок к потенциалу оптического иона следующего элемента (кислорода), поэтому можно ожидать, что рентгеновские состояния молекулы N_2 будут иметь приблизительно те же самые относительные энергетические положения, что и соответствующие им оптические состояния молекулы NO.

Сильная полоса A в K -спектре поглощения азота обусловлена, вероятно, разрешенным переходом молекулы N_2 из основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ в низшее возбужденное состояние ${}^1\Pi_u$ с электронной конфигурацией $(\sigma_u 1s)^1 (\pi_g 2p)^1$ *. Очевидно, что это возбужденное состояние ${}^1\Pi_u$ молекулы N_2 соответствует основному состоянию ${}^2\Pi$ молекулы NO, так как в этих состояниях совпадают конфигурации внешних электронных оболочек молекул N_2 и NO.

Следующая полоса поглощения B , находящаяся на расстоянии 5,1 эв от первой полосы A , связана, по-видимому, с переходом молекулы N_2 в возбужденное состояние, соответствующее первому члену ридберговской серии молекулы NO с электронной конфигурацией $(\sigma 3s)^1 {}^2\Sigma^+$, так как энергия оптического перехода (5,48 эв) [12] мало отличается от взаимного расположения полос A и B (5,1 эв). Следовательно, вторым рентгеновским состоянием, проявляющимся в спектре поглощения молекулы N_2 , является состояние $(\sigma_u 1s)^1 (\sigma_g 3s)^1 {}^1\Sigma_u^+$.

Снова проведя энергетическое сопоставление, можно увидеть, что третья полоса C с наплывом D обусловлена возбуждением K -электронов азота в состояния молекулы N_2 , соответствующие первым членам двух различных ридберговских серий молекулы NO: $(\pi 3p)^1 {}^2\Pi$ и $(\sigma 3p)^1 {}^2\Sigma^+$. Аналогичным образом идентифицируются последние детали тонкой структуры спектра поглощения молекулы N_2 E и F . Результаты интерпретации, резюмированные в табл. 2, согласуются с выводами работы [6].

Для оценки энергетического положения K -края поглощения азота в молекуле N_2 можно также воспользоваться оптическими данными для молекулы NO. В свете проведенной выше интерпретации рентгеновских состояний молекулы N_2 очевидно, что K -край поглощения азота в N_2 по отношению к максимумам тонкой структуры должен занимать прибли-

* Для упрощения записи электронных конфигураций возбужденных состояний будем указывать только незаполненные МО.

тельно то же самое энергетическое положение, что и первый порог ионизации молекулы NO относительно оптических состояний, сбегающихся к этому порогу. Так как первую полосу поглощения A мы связываем с переходом молекулы N_2 в возбужденное состояние, подобное основному состоянию молекулы NO, то для нахождения K -края азота можно просто к абсолютному энергетическому положению пика A прибавить величину первого потенциала ионизации молекулы NO (9,27 эв) [12]. Это дает для энергии K -края поглощения азота в N_2 величину 410,3 эв. Полученная оценка не намного превышает величину потенциала ионизации K -оболочки атома азота в N_2 , определенную методом электронной спектроскопии (409,9 эв), что служит, на наш взгляд, хорошим подтверждением достаточной точности предположения, сделанного нами при обсуждении тонкой структуры K -спектра поглощения азота в молекуле N_2 .

Таблица 2

Идентификация полос поглощения в K -спектре азота в молекуле N_2

N_2			NO	
Обозначение полосы	Относительное энергетическое положение, эв	Рентгеновские возбужденные состояния	Основное и опти- ческие возбуж- денные состояния	Энергия опти- ческого пере- хода [12]
A	0	$(\sigma_u 1s)^1 (\pi_g 2p)^1 {}^1\Pi_u$	$(\pi 2p)^1 {}^2\Pi$	
B	5,1	$(\sigma_u 1s)^1 (\sigma_g 3s)^1 {}^1\Sigma_u^+$	$(\sigma 3s)^1 {}^2\Sigma^+$	5,48
C	6,2	$(\sigma_g 1s)^1 (\pi_u 3p)^1 {}^1\Pi_u$	$(\pi 3p)^1 {}^2\Pi$	6,49
D	6,4	$(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u 3p)^1 {}^1\Sigma_u^+$	$(\sigma 3p)^1 {}^2\Sigma^+$	6,61
E	7,5	$(\sigma_u 1s)^1 (\sigma_g 4s)^1 {}^1\Sigma_u^+$	$(\sigma 4s)^1 {}^2\Sigma^+$	7,55
F	7,7 {	$(\sigma_u 1s)^1 (\sigma_g 3d)^1 {}^1\Sigma_u^+$	$(\sigma 3d)^1 {}^2\Sigma^+$	7,78
		$(\sigma_u 1s)^1 (\pi_g 3d)^1 {}^1\Pi_u$	$(\pi 3d)^1 {}^2\Pi$	7,78

Укажем, как можно из наших данных более точно определить энергетическое положение порога ионизации K -оболочки в N_2 . Из табл. 2 видно, что почти все пики поглощения соответствуют переходам K -электронов в возбужденные состояния, соответствующие первым членам различных ридберговских серий, и лишь полосы B и E принадлежат одной серии $(\sigma_g ns)^1 \Sigma_u^+$. Зная энергетические положения первых двух членов ридберговской серии, можно восстановить всю серию [13]. Для ковалентной молекулы N_2 естественно считать, что эффективный заряд обусловлен только K -вакансией, т. е. $\eta=1$. Тогда по взаимному расстоянию полос B и E (2,4 эв) можно найти эффективное квантовое число n для первого члена серии ($n=1,82$). Используя эти параметры, легко найти энергию K -края азота в N_2 . Полученная таким способом величина (410,2 эв) очень хорошо согласуется со значением потенциала ионизации K -оболочки азота (409,9 эв) по данным электронной спектроскопии.

Рентгеновский спектр поглощения молекулярного кислорода был исследован нами в области энергий квантов 525–560 эв с энергетическим разрешением $\Delta E \approx 0,7$ эв (рис. 3). Энергетические положения характерных деталей структуры K -спектра поглощения кислорода приведены в табл. 3. Как видно из рис. 3, спектр поглощения состоит из трех интенсивных и достаточно узких пиков A , D и E , слабых максимумов B и C , а также широкой и малоинтенсивной полосы F . По своей структуре изу-

ченный нами K -спектр поглощения кислорода в O_2 совпадает со спектром, полученным японскими физиками с использованием синхротронного излучения в качестве источника непрерывного рентгеновского спектра [14]. Исключение составляет полоса F , отсутствующая в работе [14]. Некоторые различия в относительных интенсивностях и энергетических положениях обусловлены, по-видимому, причинами, отмечавшимися выше при обсуждении спектра N_2 .

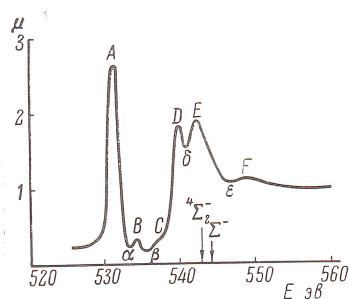


Рис. 3

Рис. 3. K -спектр поглощения кислорода в молекуле O_2 . Стрелки — положение порогов ионизации молекулы

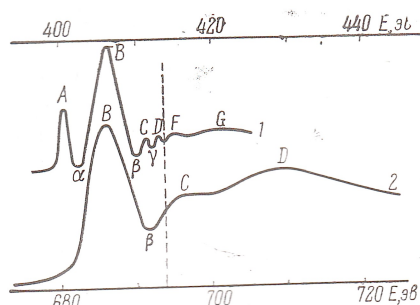


Рис. 4

Рис. 4. Рентгеновские спектры поглощения молекулы NF_3 : 1 — K -спектр азота, 2 — K -спектр фтора. Вертикальная штриховая линия — положение порогов ионизации K -оболочек атомов азота и фтора в NF_3

Электронная конфигурация основного состояния молекулы $O_2(D_{\infty h})$ следующая: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2$ [9]. Существование, что два $(\pi_g 2p)$ -электрона не спарены, т. е. молекула O_2 в основном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$ обладает парамагнитными свойствами. Очевидно, что наличие у O_2 в основном состоянии нескомпенсированного спина должно приводить к мультиплетной структуре рентгеновских состояний молекулы. Действительно, в работе [9], посвященной изучению электронных спектров молекулы O_2 , обнаружен сложный характер возбужденных состояний этой молекулы. Так, наличие вакансий в K -оболочке приводит к двум состояниям иона $O^+({}^4\Sigma^-$ и ${}^2\Sigma^-)$. Энергии образования этих состояний иона из основного состояния молекулы равны соответственно 543,1 и 544,2 эв, т. е. энергетическое расщепление K -уровня молекулы O_2 за счет нескомпенсированного спина на внешней оболочке составляет 1,1 эв. Заметим, что в электронных спектрах состояния ${}^4\Sigma^-$ и ${}^2\Sigma^-$ проявляются с относительными интенсивностями 2 и 1, пропорциональными статистическим ве-

Таблица 3

Энергетические положения (в эв) деталей тонкой структуры K -спектра поглощения кислорода в молекуле O_2

	$E, \text{эв}$		$E, \text{эв}$		$E, \text{эв}$
A	531,4	C	536,8	E	542,3
α	533,7	D	540,0	ε	546,4
B	534,3	δ	541,2	F	548,8
β	535,5				

сам состояний. Энергетическое положение порогов ионизации, указанных на рис. 3 вертикальными стрелками, хорошо согласуется с положением предполагаемого по виду спектра K -края поглощения молекулы O_2 .

По причинам, упоминавшимся ранее при обсуждении K -спектра поглощения молекулярного азота, можно считать, что рентгеновские состояния молекулы O_2 должны быть подобны оптическим состояниям молекулы OF . Однако в научной литературе нам не удалось найти никакой информации о молекуле OF . Отсутствие данных о свойствах молекулы OF обусловлено, по-видимому, ее малой стабильностью. Вполне возможно, что неустойчивостью образования OF объясняется отсутствие в рентгеновском спектре O_2 такой сильной полосы поглощения, как полоса A в спектре N_2 .

При попытке выделить члены ридберговской серии среди состояний, ответственных за появление в спектре кислорода максимумов $A-E$, выяснилось, что только пики A и D укладываются в серию (с $n=1,08$ для первого члена и $\eta=1$), сбегающую к пределу 543,1 эв, энергетическое положение которого в точности совпадает с энергией $^4\Sigma$ -порога ионизации K -оболочки атома кислорода в O_2 . Для остальных максимумов B , C и E не удается установить аналогичной зависимости в их энергетических положениях. Возможно, они являются первыми членами других ридберговских серий. Интересно, что в спектре поглощения O_2 не удается обнаружить дублетный характер рентгеновских состояний молекулы, обусловленный наличием нескомпенсированного спина в верхней оболочке и четко проявляющийся в фотоэлектронном спектре. В настоящее время не представляется возможным дать однозначное объяснение этого явления.

Рассмотрим теперь рентгеновские спектры поглощения молекулы NF_3 : K -спектр азота и K -спектр фтора, полученные нами с энергетическим разрешением прибора соответственно 0,6 и 1,2 эв. Эти спектры приведены на рис. 4. Тонкая структура K -спектра азота в области энергии квантов 411–415 эв была исследована дополнительно с энергетическим разрешением спектрометра 0,3 эв, результаты этого исследования приведены на рис. 5. В табл. 4 указаны энергетические положения деталей тонкой структуры обоих спектров.

Таблица 4

Энергетические положения (в эв) деталей тонкой структуры спектров поглощения молекулы NF_3

	K -спектр азота E , эв	K -спектр фтора E , эв		K -спектр азота E , эв	K -спектр фтора E , эв		K -спектр азота E , эв	K -спектр фтора E , эв
A	400,9	—	γ	412,4	—	ε	413,6	—
α	403,5	—	D	413,0	709,4	F	414,2	—
B	406,6	686,4	δ	413,2	—	ζ	417,0	—
β	410,7	691,9	E	413,4	—	G	419,0	—
C	411,9	696,6						

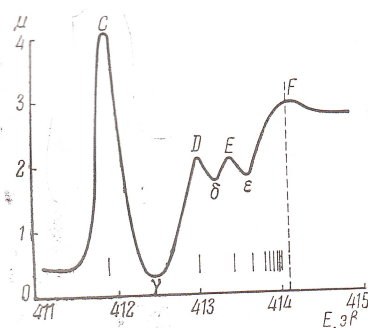


Рис. 5. Тонкая структура K -спектра поглощения азота в молекуле NF_3 в области энергии квантов 411–415 эв. Вертикальные черточки дают энергетическое положение членов ридберговской серии. Штриховая линия — положение порога ионизации K -оболочки атома азота в NF_3 .

Спектры на рис. 4 совмещены по предполагаемым порогам ионизации K -оболочек атомов азота и фтора в молекуле NF_3 . Потенциалы ионизации этих оболочек (точно неизвестные в настоящее время) были нами оценены следующим образом. Максимумы C , D и E в спектре азота (рис. 5) образуют ридберговскую серию с $\eta=1$ и $n=2,5$ (для первого члена), сбегающую к пределу 414,1 эв. К аналогичной величине для потенциала ионизации K -оболочки атома азота в NF_3 приходим, если воспользоваться данными электронной спектроскопии для ряда азотосодержащих молекул [9]. Энергия связи K -электронов азота в N_2 равна 409,9 эв, а химический сдвиг K -уровня азота при переходе от N_2 к NO_2 составляет 2,5 эв. Линейная экстраполяция (по числу электроотрицательных атомов) величины сдвига в NO_2 на случай молекулы NF_3 приводит к энергии связи K -электронов азота в NF_3 порядка 414 эв. Для оценки потенциала ионизации K -оболочки атома фтора в молекуле NF_3 можно, во-первых, воспользоваться данными электронной спектроскопии для энергии K -уровня фтора в соединении CHF_3 (694,1 эв) [15], изоэлектронным с NF_3 . Кроме того, можно использовать прием, применявшийся нами ранее в случае молекулы SiF_4 [16]: к энергии $K\alpha$ -линии фтора, мало меняющей свое энергетическое положение в различных соединениях, прибавить энергию связи внешних слабосвязывающих электронов атома фтора. В этом случае на основе данных фотоэлектронной спектроскопии [17] и рентгеноспектральных данных [18] приходим к величине 693,6 эв. Полученные в результате этих оценок энергетические положения порогов ионизации K -оболочек азота и фтора (414 и 694 эв) использованы для совмещения спектров и на рис. 4 указаны вертикальной штриховой линией.

Как видно из рисунка, в обоих спектрах наблюдается интенсивная и широкая полоса поглощения B , расположенная до порога ионизации и имеющая одинаковое энергетическое положение в совмещенных спектрах азота и фтора. В свете результатов, полученных ранее при исследовании молекул типа SF_6 [1, 2], нам представляется естественным связать появление интенсивной полосы B в спектрах молекулы NF_3 с наличием в этой молекуле симметричной конфигурации из электроотрицательных атомов фтора (молекула NF_3 имеет симметрию C_{3v}). Интересно, что одновременно с полосой B , характерной для ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул типа SF_6 , в спектре азота в NF_3 наблюдается ряд слабых и значительно более узких максимумов C , D и E , которые, как указывалось выше, являются членами ридберговской серии. Проявление в спектре поглощения азота в NF_3 двух типов рентгеновских возбужденных состояний можно качественно понять на основе модели «двухдолинного» эффективного потенциала для рентгеновских возбужденных состояний молекул типа SF_6 [19, 20]. Природа максимума A пока неясна.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского государственного
университета

Литература

1. Зимкина Т. М., Виноградов А. С., J. de Phys., 32 (10), C4-3 (1971).
2. Зимкина Т. М., Виноградов А. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 36, 248 (1972).
3. Лукирский А. П., Брытов И. А., Комяк Н. И., Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, СКБ РА, Л., 1967, стр. 4.
4. Bearden J. A., X-ray Wavelengths, Oak Ridge, Tennessee, 1964.
5. Prins J., Physica, 1, 1174 (1934).
6. Nakamura M., Sasanuma M., Sato S., Watanabe M., Yamashita H. et al., Phys. Rev., 178, 80 (1969).

7. Van der Wiel M. J., El-Sherbini T. M., Brion C. E., Chem. Phys. Letts., 7, 161 (1970).
 8. La Villa R. E., J. Chem. Phys., 56, 2345 (1972).
 9. Siegbahn K. et al., ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publishing Co., 1969.
 10. Schnopper H. W., Phys. Rev., 131, 2558 (1963).
 11. W u i l e u m i e r F., Thèse presentee pour obtenir le grade de docteur es sciences physiques, Paris, 1969.
 12. Edqvist O., Lindholm E., Selin L. E., Syögren H., Asbrink L., Ark. Fysik., 40, 439 (1970).
 13. Баринский Р. Л., Нефедов В. И., Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах, «Наука», М., 1966, стр. 49.
 14. Nakamura M. et al., III Internat. Conf. VUV Radiation Phys., Conf. Digest, p. 1, p. A1-6, Tokyo, 1971.
 15. Thomas T. D., J. Amer. Chem. Soc., 92, 4184 (1970).
 16. Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Оптика и спектроскопия, 31, 542 (1971).
 17. Bassett P. J., Lloyd D. R., Chem. Phys. Letts., 6, 166 (1970).
 18. Mattson R. A., Ehlert R. C., Adv. X-ray Analys., 9, 471 (1966).
 19. Фомичев В. А., Баринский Р. Л., Ж. структ. химии, 11, 857 (1970).
 20. Dehmer J. L., J. Chem. Phys., 56, 4496 (1972).
-