УДК 539.194

А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина и В. А. Фомичев

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ СЕРЫ И ФТОРА В МОЛЕКУЛЕ SF_6

Впервые получен $K(1s)$-спектр поглощения фтора в SF_6. Вместе с другими экспериментальными данными этот спектр использован для получения информации о природе возбужденных состояний молекулы. Первые максимумы в спектрах поглощения серы и фтора рассматриваются с точки зрения переходов внутренних электронов на свободные молекулярные орбитали. Наличие дискретного поглощения за порогом ионизации во всех спектрах и отсутствие скачка поглощения в районе края в спектрах центрального атома (серы) связываются с существованием положительного барьера в эффективном потенциале для фотоэлектрона.

Исследование $K(1s)$-спектра поглощения фтора в SF_6 проводили на рентгеновском спектрометре РСМ-500 [1]. Особенности эксперимента в области K-края поглощения фтора ($\lambda \approx 18$ Å) отмечены в [2]. Методика исследования рентгеновских спектров поглощения газов описана ранее в [3, 4]. Отметим лишь, что при щелях спектрометра 7,5 *мкм* интенсивность тормозного спектра вольфрамового анода рентгеновской трубки, работающей в режиме $U = 5$ *кв* и $I = 90$ *ма*, достигала 300—400 *имп/сек*; энергетическое разрешение спектрометра в районе K-края фтора составляло при этом 0,9 *эв*. Градуировку прибора осуществляли по линиям NiL_l (16,693 Å), FeL_α (17,59 Å) и CoL_l (18,292 Å) [5]; эти же линии использовались для контрольных измерений коэффициентов поглощения молекулы SF_6 в районе спектра поглощения фтора.

K-спектр поглощения фтора в SF_6 приводится на рисунке (кривая *2*). По ординате отложены абсолютные значения сечения поглощения в мегабарнах (10^{-18} *см*^{2}). Точность этих значений оценивается в 10%. Энергетические положения характерных деталей спектра поглощения F в SF_6 даны в табл. 1. Точность этих значений оценивается в $\pm$ 0,3 *эв*.

Таблица 1

Энергетические положения в (эв) деталей K-спектра поглощения F *в* SF_6

	A	α	B	β	C	γ	D	δ	E	F
E, эв	687,8	690,2	693,4	696,4	698,7	703,0	711,9	718,5	721,8	746,0

На рисунке в виде энергетической зависимости сечения поглощения приводятся также $L_{II,\,III}(2p)$-спектр поглощения серы [6] (кривая *1*), $K(1s)$-спектр поглощения серы (кривая *3*) [7] и $K(1s)$-спектр испускания фтора в SF_6 [8] (кривая *4*). Все спектры построены в единой энергетической шкале.

В каждом спектре за нуль отсчета энергии принято положение порога ионизации соответствующей оболочки. Согласно [9], потенциалы ионизации K-уровня F и L_{III}-уровня S равны соответственно 694,6 и 180,4 *эв*. Прибавляя к энергии L_{III}-уровня серы энергию $K_{\alpha_1}(K \rightarrow L_{III})$-линии серы в SF_6, можно получить значение потенциала

ионизации K-уровня серы в SF_6. По данным [5, 10] энергия $K\alpha_1$-линии серы в SF может быть принята равной 2309,4 *эв* *, тогда потенциал ионизации K-уровня серы в SF_6 равен 2489,4 *эв*.

На рисунке мы совместили пороги ионизации во всех спектрах (вертикальная штриховая линия). Положение K-спектра эмиссии F в SF_6 в этой шкале определяется его взаимным положением относительно K-спектра поглощения фтора.

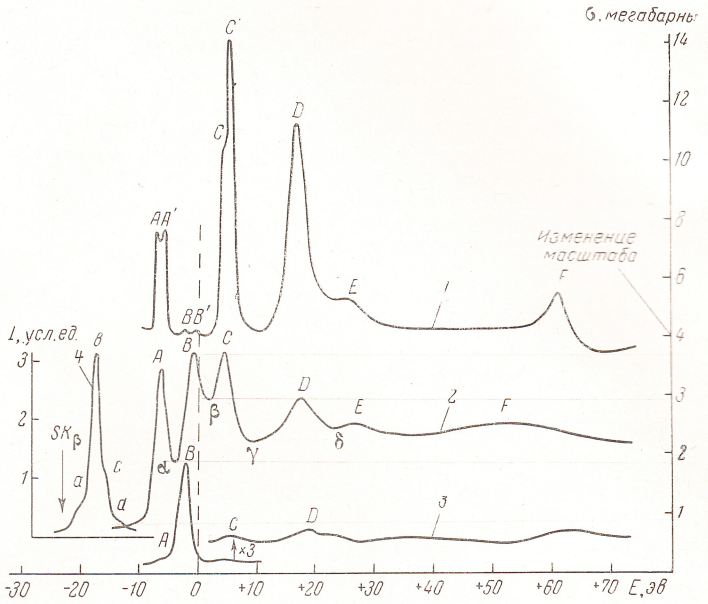


Рис.3

Рентгеновские спектры SF_6: *1* — $L_{II, III}$-спектр поглощения S в SF_6 [6], *2* — K-спектр поглощения F, полученный в данной работе, *3* — K-спектр поглощения S [7], *4* — K-спектр испускания F [8]; вертикальной стрелкой указано положение $K\beta$-эмиссионной линии S в SF_6 [7]. Все спектры приведены к единой энергетической шкале: за нуль отсчета в каждом спектре принято положение порога ионизации (вертикальная штриховая линия).

Первой особенностью обсуждаемых спектров является удивительное подобие K-спектра фтора и $L_{II, III}$-спектра серы ** как по числу деталей тонкой структуры, так и по взаимным расстояниям между ними (табл. 2).

Интересно, что в K-спектре поглощения серы также проявляются основные детали тонкой структуры, однако только один максимум B имеет большую интенсивность, а остальная структура выражена слабо. Таким образом, по виду спектров можно предположить, что за тонкую структуру всех рентгеновских спектров молекулы SF_6 ответственна некоторая общая система возбужденных состояний молекулы ***, причем энергетические расстояния между возбужденными состояниями и их расположение относи-

* Величина сдвига $K\alpha_1$-линии S в SF_6 по сравнению с ее положением в элементарной сере, оцененная в [10] (1,6 *эв*), подтверждается последними экспериментальными данными, полученными Бертеневым [11] (1,62 *эв*).

** Максимум F в L-спектре серы соответствует $L_I(2s)$-поглощению атома серы [6] и обусловлен разрешенным переходом $2s$-электронов серы в возбужденное состояние, ответственное за минимум B в L_{III}-спектре S]12].

*** Как будет показано при обсуждении эмиссионных спектров с помощью трех первых возбужденных состояний молекулы можно объяснить также спектр оптического поглощения SF_6 [13].

тельно порога ионизации остаются одинаковыми (в пределах 1 *эв*) при возбуждении внутренних электронов как серы, так и фтора. Такой результат, вообще говоря, нельзя считать заранее очевидным, так как внутренние вакансии в разных атомах и разных оболочках могут оказывать различное влияние на энергетические положения возбужденных состояний молекулы.

Согласно модели молекулярных орбиталей (МО), которая была применена Барановским [12] и Нефедовым [10] для интерпретации $L_{II, III}$-

Таблица 2

Взаимные расстояния (в эв) между полосами поглощения в спектрах серы и фтора в SF_6

	$A-B$	$A-C$	$A-D$	$A-E$
K-спектр поглощения F	5,6	10,9	24,1	34,0
$L_{II,III}$-спектр поглощения S	5,2	11,0	24,1	33,4
K-спектр поглощения S	4,3	11,0	24,7	29,3

спектра серы в SF_6, возбужденные состояния вырванного $2p$-электрона серы могут быть приближенно описаны как незанятые разрыхляющие МО. Наиболее достоверный расчет [10] позволяет считать, что первые три полосы в $L_{II, III}$-спектре соответствуют электронным переходам на следующие МО: a_{1g}, t_{1u} и $t_{2g} + e_g$. Аналогичные рассуждения применимы к K-спектру серы, причем различная интенсивность максимумов в K- и $L_{II, III}$-спектрах качественно хорошо объясняется различной вероятностью переходов $1s$- и $2p$-электронов серы на свободные МО.

Модель МО может быть непосредственно перенесена и на случай K-спектра фтора (экспериментально обнаруженное сходство спектров серы и фтора служит определенным подтверждением правильности молекулярного подхода к объяснению структуры этих спектров). Примерно одинаковая интенсивность первых трех полос поглощения в K-спектре фтора может быть следствием понижения локальной симметрии ($O_h \rightarrow C_{4v}$) при переходе от серы к фтору в молекуле SF_6, что ослабляет строгость правил отбора и может привести к разрешению в K-спектре фтора переходов, запрещенных в спектрах серы. Заметим, что на основе МО не удается рассмотреть две последние полосы поглощения D и E, расположенные далеко за порогом ионизации.

Следующая интересная особенность рентгеновских спектров поглощения SF_6 состоит в том, что в области непрерывного спектра наблюдаются дискретные полосы поглощения C, D и E, расположенные за порогом ионизации на энергетическом участке протяженностью примерно в 30 *эв*. Очевидно, эти полосы поглощения обусловлены переходом внутренних электронов серы в квазистационарные состояния, лежащие в области положительных энергий фотоэлектронов. В качестве возможных причин образования таких состояний можно указать двухэлектронные переходы и наличие положительного барьера в эффективном потенциале для фотоэлектрона. Экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу барьерного механизма образования квазистационарных состояний. Действительно, в $L_{II, III}$-спектре серы резонансные максимумы C и D в континууме по интенсивности превосходят максимумы A и B, которые естественно связывать с одноэлектронными переходами в связанные стационарные состояния.

Кроме того, во всех спектрах серы отсутствует характерный скачок коэффициента поглощения на границе дискретного и непрерывного погло-

щения. Подобный характер поглощения (дискретное поглощение за порогом ионизации и отсутствие скачка в районе края) наблюдался ранее в ультрамягких рентгеновских спектрах инертных газов [14] и редкоземельных элементов [15, 16] при фотоионизации d-оболочки. Согласно теории, разработанной Фано и Купером [17], эти особенности спектров обусловлены существованием центробежного барьера в эффективном потенциале для состояний f-симметрии, в которые происходят переходы вырываемых d-электронов.

Недавно Нефедов, используя метод псевдопотенциала, провел приближенный расчет эффективного потенциала для $3s$- и $3p$-возбужденных состояний электрона, вырванного из K-оболочки иона Na^+, который расположен в центре октаэдра из ионов Cl^- [18]. Он показал, что в эффективном потенциале имеется положительный барьер, связанный, главным образом, с тем фактом, что электронные оболочки ионов окружения препятствуют вылету электронов, вырываемых из центрального атома с малыми кинетическими энергиями. На основании этого расчета было высказано предположение, что аналогичный барьер должен существовать также в случае свободных симметричных молекул типа SF_6, приводя при фотоионизации центрального атома серы к образованию квазистационарных состояний и началу непрерывного поглощения при энергиях фотоэлектронов, бóльших высоты барьера.

Следует, однако, заметить, что предложенный Нефедовым механизм фотоионизации применим лишь к спектрам поглощения центрального атома серы в молекуле SF_6, тогда как наши результаты показывают, что квазистационарные состояния появляются также в спектре поглощения атомов окружения (фтора). Кроме того, согласно оценкам Нефедова положительный барьер, обусловленный взаимодействием фотоэлектрона с электронными оболочками атомов окружения, невелик (порядка нескольких электрон-вольт) и позволяет в таком случае даже в спектрах поглощения атома серы объяснить появление лишь одного максимума C, расположенного недалеко за порогом ионизации.

В вышеупомянутой работе Нефедова [18] указывается на возможность качественного описания квазистационарных состояний в рамках метода МО, что позволяет сохранить предложенную выше интерпретацию максимума C как обусловленного электронным переходом на две близко лежащие МО $t_{2g} + e_g$. В настоящее время не ясно как описывать два других квазистационарных состояния, с которыми связаны максимумы D и E. По всей видимости, для полной интерпретации спектров необходим расчет сечений фотоионизационного поглощения с учетом реального потенциала молекулы.

Обратим теперь внимание на то, что полосы поглощения в спектрах SF_6 значительно более широкие, чем можно было бы ожидать из оценок полного энергетического разрешения, с которым получены эти спектры. Так, например, наиболее узкий в K-спектре фтора пик A имеет полуширину около 3 *эв*, значительно превышающую полуширину кривой полного искажения 1,1 *эв*, вносимого прибором и внутренним уровнем *. В $L_{II, III}$-спектре серы уширение полос поглощения несколько меньше по величине (порядка 0,5 *эв*). Можно указать две возможные причины расширения. Во-первых, оно может быть обусловлено колебательной структурой электронного перехода в молекуле. Далее, к значительному расширению может привести неразрешение мультиплетной структуры конечного уровня, возникающей в результате межэлектронного взаимодействия.

Расщепление мультиплета в случае спектра фтора, очевидно, должно

* Ширина K-уровня фтора оценивается по данным [19, 20] в 0,2 *эв*.

быть больше, чем для спектров серы, вследствие более низкой локальной симметрии положения атома фтора в молекуле. Возможно, что именно с этим связано бо́льшее уширение полос поглощения в спектре фтора.

Рассмотрим известные эмиссионные спектры SF_6. K-эмиссия фтора (кривая 4) является результатом электронных переходов из высших занятых МО с примесью $2p$-состояний фтора на $1s$-вакансию в атоме фтора. Наплыв d находится на расстоянии 3,5 *эв* от основной полосы b, что хорошо согласуется с энергетическим разделением (3,8—4,1 *эв*) коротковолнового сателлита краткой ионизации от основной полосы в случае твердых фторидов [8, 21]. Считая, что d — сателлит, имеем для первого потенциала ионизации молекулы, равного в таком случае энергетическому расстоянию c от порога ионизации, величину 15,8 *эв*. Эта величина согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии [22], согласно которым потенциал ионизации составляет 15,35 *эв*. Энергетические положения b и a относительно порога ионизации (17,3 и 20,0 *эв*) дают потенциалы ионизации следующих более глубоко лежащих МО (или групп МО), которые также согласуются с данными [22]: 16,71 18,11 и 19,5 *эв*. Тот факт, что в рентгеновской эмиссии наблюдается один пик (17,3 *эв*) вместо двух (16,71 и 18,11 *эв*) связан, по-видимому, с недостаточным энергетическим разрешением в K-эмиссии фтора. Заметим, что согласие потенциалов ионизации, полученных из рентгеновских спектров, с данными фотоэлектронной спектроскопии указывает на достаточно хорошую точность определения положения порога ионизации в K-спектре поглощения фтора.

Энергетические расстояния $b-A$, $b-B$ и $b-C$, равные соответственно 10,5, 16,1 и 21,4, достаточно хорошо согласуются с энергиями трех сильных полос поглощения, наблюдаемых в оптическом поглощении [13]: 11,5, 17,6, 23,5 *эв*. Таким образом, оптическое поглощение может одновременно с рентгеновским обсуждаться с точки зрения общей «жесткой» системы возбужденных состояний. Этот результат лишний раз подтверждает молекулярную природу рассматриваемых возбужденных состояний.

Вертикальной стрелкой на рисунке указано положение $K\beta$ ($3p \rightarrow 1s$) эмиссионной линии серы [7] *. Согласно модели МО [10] связывающая МО t_{1u}, ответственная за $K\beta$-эмиссию серы, должна проявляться также в K-эмиссии фтора (скорее всего в виде наплыва a), тем не менее эмиссия серы не совпадает после приведения к единой энергетической шкале с наплывом a. Получаемое энергетическое разделение $K\beta$ и a 3 *эв* (Делатт) и 2 *эв* (Садовский) трудно объяснить неточностью экспериментальных данных. Можно предполагать, что такое расхождение связано с тем, что заполненные МО не могут рассматриваться как достаточно «жесткая» система электронных уровней, хотя при обсуждении возбужденных состояний мы пришли к противоположному выводу.

В заключение авторы выражают свою искреннюю благодарность В. И. Нефедову и Т. К. Ребане за обсуждение полученных результатов, а также А. П. Садовскому и В. И. Бертеневу за любезное предоставление некоторых экспериментальных данных до появления их в печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, стр. 4. СКБ РА., Л., 1967.
2. А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Ю. Ф. Мальцев. ФТТ, **11**, 3354 (1968).
3. А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР. Сер. физ., **27**, 324 (1963).
4. А. П. Лукирский, И. А. Брытов, С. А. Грибовский. Оптика и спектр., **20**, 368 (1966).

* Согласно последним экспериментальным данным, предоставленным А. П. Садовским, $K\beta$-линия S должна быть сдвинута на 1 *эв* вправо.

5. J. A. Bearden. X-ray wavelengths. Oak Ridge, Tennessee, 1964.
6. Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Докл. АН СССР, 169, 1304 (1966).
7. R. E. La Villa, R. D. Deslattes. J. Chem. Phys., 44, 4399 (1966).
8. R. A. Mattson, R. C. Ehlert. Advances in X-ray Analysis, vol. 9. Plenum Pres New York, 1966, p. 471.
9. K. Siegbahn, C. Nordling et al. ESCA applied to Free Molecules. North-Ho land Publishing Co, Amsterdam, 1969.
10. В. И. Нефедов, В. А. Фомичев, Ж. структ. химии, 9, 279 (1968).
11. В. М. Бертенев. Автореферат кандидатской диссертации. Новосибирск, 197
12. В. И. Барановский, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев, Б. Э. Дзевицкий ТЭХ, 3, 354 (1967).
13. J. A. Simpson, C. E. Kuyatt, S. R. Mielczarek. J. Chem. Phys., 44, 440 (1966).
14. А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Т. М. Зимкина. Оптика и спектр., 1 438 (1964).
15. И. И. Жукова, В. А. Фомичев, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР. Сер. физ 31, 952 (1967).
16. Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев, С. А. Грибовский, И. И. Жукова ФТТ, 9, 1447 (1967).
17. U. Fano, J. W. Cooper. Rev. Mod. Phys., 40, 441 (1968).
18. В. И. Нефедов. Ж. структ. химии, 11, 292 (1970).
19. W. Mehlhorn, D. Stahlherm, H. Verbeek. Z. Naturforsch., 23A, 287 (1968)
20. В. А. Фомичев. Изв. АН СССР. Сер. физ., 31, 957 (1967).
21. D. W. Fischer. J. Chem. Phys., 42, 3814 (1965).
22. D. C. Frost, C. A. McDowel, J. S. Sandhu, D. A. Vroom. J. Chem. Phys. 46, 2008 (1967).

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Статья поступила
30 ноября 1969 г.