УДК 535.34 : 537.531

УЛЬТРАМЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНИЯ И ФТОРА В МОЛЕКУЛЕ SiF_4

А. С. Виноградов и *Т. М. Зимкина*

Исследованы рентгеновские спектры поглощения SiF_4 : K ($1s$)-спектр фтора и $L_{II,III}$ ($2p$)-спектр кремния. Полученные спектры подобны по числу основных полос поглощения и их взаимному энергетическому расположению. Тонкая структура этих спектров рассматривается как результат переходов внутренних электронов фтора и кремния на единую систему возбужденных состояний молекулы SiF_4, причем некоторые из этих состояний находятся, по-видимому, в положении квазистационарных. Обсуждаются возможные причины появления квазистационарных состояний в рентгеновских спектрах поглощения молекул типа SiF_4.

В работе [1] были проанализированы особенности фотоионизации внутренних электронных оболочек атомов серы и фтора в молекуле SF_6. На основе проведенного анализа было предположено, что необычная форма рентгеновских спектров поглощения SF_6 в районе порогов ионизации K ($1s$), $L_{II,III}$ электронных оболочек атомов фтора и серы обусловлена наличием в молекуле SF_6 высокосимметричного окружения (группа симметрии O_h) из сильно электроотрицательных атомов фтора. В данной работе мы продолжаем изучение фотоионизации в рентгеновской области спектра симметричных молекул, подобных SF_6. В качестве объекта исследования была выбрана молекула SiF_4 (группа симметрии T_d), рентгеновские спектры поглощения которой до настоящего времени не были известны.

В работе получены K ($1s$)- и L_I ($2s$)-, $L_{II,III}$ ($2p$)-спектры поглощения соответственно фтора и кремния в SiF_4. Исследования спектров SiF_4 проводились на рентгеновских спектрометрах конструкции Лукирского [2, 3]. В работе была использована методика получения рентгеновских спектров поглощения газов, подробно описанная в работах [4, 5]. Особенности методики при исследовании K-спектров поглощения фтора и L-спектров поглощения кремния отмечались ранее в работах [6, 7].

Полученные спектры поглощения молекулы SiF_4 приведены на рисунке. Результаты представлены в виде энергетической зависимости коэффициента поглощения μ, отложенного по оси ординат в произвольных относительных единицах. Для каждого спектра дана своя энергетическая шкала. Способ совмещения спектров кремния и фтора обсуждается ниже. Относительная ошибка в спектральном ходе кривых, оцененная нами по их воспроизводимости при неоднократном повторении измерений при различных давлениях исследуемого газа, не больше 5%. В табл. 1 и 2 приведены энергетические положения характерных деталей обоих спектров поглощения. Точность указанных значений оценивается в ± 0.1 эв для L-спектра кремния и ± 0.3 эв для K-спектра фтора.

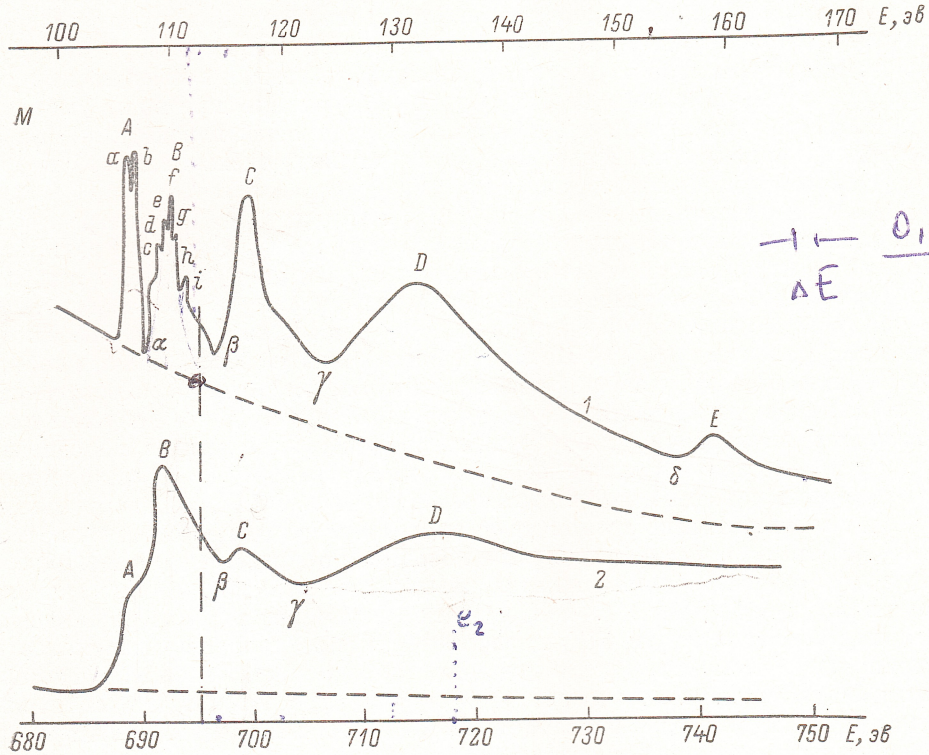
Как видно из рисунка, L-спектр поглощения кремния состоит из пяти отчетливых полос поглощения, причем первые две полосы обладают

Таблица 1

Энергетические положения (в эв) деталей спектров поглощения кремния в SiF_4

	A		α	B												
	a	b		c	d	e	f	g	h	i	β	C	γ	D	δ	E
E, эв	106.1	106.7	107.6	108.3	108.8	109.4	110.0	110.6	111.2	112.5	114.3	117.2	123.6	132.5	156.0	159.0

собственной тонкой структурой. Энергетическое положение последнего максимума E (159 эв) [1] позволяет нам отнести его к L_I-поглощению кремния в SiF_4. Таким образом, первые четыре полосы поглощения непосредственно связаны с фотоионизацией $L_{II, III}$ электронной оболочки кремния



Рентгеновские спектры поглощения молекулы SiF_4.

1 — $L_{II, III}$ (2*p*)-спектр поглощения кремния; *2* — *K* (1*s*)-спектр поглощения фтора. Спектры получены с энергетическим разрешением ΔE, равным соответственно 0.2 и 1.2 эв. Штриховыми линиями выделены вклады в полное поглощение молекулы SiF_4 $L_{II, III}$-оболочки кремния и *K*-оболочки фтора. Вертикальная штрих-пунктирная прямая указывает предполагаемые положения в спектрах порогов ионизации соответствующих электронных оболочек кремния и фтора.

в SiF_4. В целом для $L_{II, III}$-спектра поглощения кремния характерными являются аномально большая протяженность структуры (порядка 25 эв), которая никоим образом не может быть представлена как результат переходов внутренних электронов на ридберговскую серию возбужденных состояний, и отсутствие четко выраженного края поглощения, т. е. особенности, которые ранее были обнаружены в $L_{II, III}$-спектре поглощения серы в SF_6 [9]. Энергетическое расщепление первой полосы *A* равное 0.6 эв совпадает со спин-дублетным расщеплением $L_{II, III}$-уровня в кремнии [8], поэтому дублетный характер первой полосы, по-видимому, обу-

[1] Согласно [8] энергия связи L_I-электронов в кремнии равна 152 эв.

Таблица 2

Энергетические положения (в эв) деталей K-спектра поглощения фтора в SiF_4

	A	B	β	C	γ	D
E, эв	689.2	691.8	696.8	698.4	705.0	716.0

Таблица 3

Взаимные расстояния (в эв) между полосами поглощения в спектрах кремния и фтора в SiF_4

	$A-B$	$B-C$	$B-D$
K-спектр поглощения F	2.6	6.6	24.2
$L_{II, III}$-спектр поглощения Si	3.1	7.7	23.0

словлен переходами в одно и то же возбужденное состояние электронов с L_{II}- и L_{III}-уровней кремния. Отметим, что здесь, так же как и в $L_{II, III}$-спектрах поглощения серы и кремния в SF_6 [9] и хлорметилсиланах [7], наблюдается аномальное соотношение интенсивностей в спин-дублете.[2] Энергетическое расщепление порядка 0.6 эв является характерным и для тонкой структуры второй полосы B, поэтому, учитывая возможность проявления спин-дублетной структуры $L_{II, III}$-уровня кремния, можно, по-видимому, утверждать, что полоса B обусловлена переходами $L_{II, III}$ электронов кремния по меньшей мере в три близколежащих возбужденных состояния молекулы.

В K-спектре поглощения фтора, так же как и в $L_{II, III}$-спектре кремния, имеется четыре четких полосы поглощения. Интересно, что взаимное расположение основных полос поглощения практически совпадает в обоих спектрах (табл. 3). Совпадение спектров поглощения обоих компонентов по числу полос поглощения и их взаимному расположению наблюдалось ранее для молекулы SF_6 [1]. Последующий анализ этой особенности спектров SF_6 в работе [1] привел к предположению, что структура рентгеновских спектров поглощения разных атомов в молекуле SF_6 обусловлена переходами электронов из внутренних оболочек этих атомов на единую «жесткую» систему возбужденных состояний молекулы. К сожалению, нам неизвестны точные потенциалы ионизации K и $L_{II, III}$ электронных оболочек соответственно атомов фтора и кремния (или хотя бы их разность) в SiF_4, поэтому в настоящее время невозможно провести для молекулы SiF_4 точное сопоставление спектров разных компонентов подобно сделанному в работе [1] для SF_6. Тем не менее отмечавшаяся выше большая аналогия спектров SF_6 и SiF_4 позволяет нам предполагать идентичность механизмов фотоионизации внутренних электронных оболочек атомов в этих молекулах, т. е. считать, что структура рентгеновских спектров поглощения SiF_4 также связана с переходами внутренних электронов на единую систему возбужденных состояний молекулы. Поэтому при сопоставлении спектров кремния и фтора в SiF_4 мы совместили их по максимуму B, в результате чего соответствующие полосы поглощения в обоих спектрах приблизительно совпали. Интересно, что в K-спектре фтора в отличие от спектра кремния не удалось обнаружить никакой дополнительной структуры в районе полосы B. Возможно, это связано с тем, что K-спектр фтора получен с худшим энергетическим разрешением (1.2 эв), чем $L_{II, III}$-спектр кремния (0.2 эв).

Для дальнейшего обсуждения нам важно иметь хотя бы грубые оценки потенциалов ионизации K и $L_{II, III}$ электронных оболочек атомов фтора и кремния в SiF_4. Энергию связи K-электронов фтора можно достаточно точно оценить, используя данные рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии. K_α эмиссионный спектр фтора возникает в результате переходов электронов с внешних молекулярных орбиталей (МО), имеющих

[2] Согласно статистическим весам $L_{III}(2p_{3/2})$- и $L_{II}(2p_{1/2})$-уровней, низкоэнергетический максимум должен быть в два раза более интенсивным, чем высокоэнергетический.

примесь $2p$-состояний фтора, на вакансию в K-оболочке атома фтора. По данным работы [10], максимум этой эмиссионной полосы в молекулярных соединениях (SF_6, фторопласт) имеет приблизительно одно и то же энергетическое положение (677.3 эв), мало отличающееся от энергии максимума K_α-полосы фтора в твердых телах (677.0—676.5 эв). Это означает, что этот максимум соответствует переходам $2p$-электронов фтора, практически не меняющим свое энергетическое положение относительно $1s$-электронов при вступлении атома в химическую связь. В случае SiF_4 эти электроны располагаются на слабо связывающих МО $1e$ и $1t_1$ [11]. Беря энергию K_α-линии фтора в SiF_4 равной 677.3 эв и среднее потенциалов ионизации МО $1e$ и $1t_1$ (18.1 и 17.5 эв) [12], получаем для энергии связи K-электронов фтора в SiF_4 величину 695.1 эв. Полученная величина близка к измеренным методом электронной спектроскопии потенциалам ионизации K-оболочки фтора в SF_6 (694.6 эв) [13] и CF_4 (695.0 эв) [14]. На основе расчета [11], в котором показано, что электронные конфигурации атомов фтора в молекулах SF_6 и SiF_4 отличаются не очень сильно, следует ожидать малое различие энергий связи K-электронов фтора в этих молекулах, поэтому полученное выше согласие оценки потенциала ионизации K-оболочки фтора в SiF_4 с экспериментальным значением для SF_6 следует рассматривать как результат достаточно хорошей (по-видимому, в пределах 1 эв) точности произведенной нами оценки. Система возбужденных состояний молекулы SiF_4 является, вероятно, по аналогии с SF_6 достаточно «жесткой»,[3] поэтому в спектрах кремния и фтора после совмещения должны совпадать энергетические положения соответствующих порогов ионизации. Приняв энергию 695.1 эв за потенциал ионизации $1s$-электронов фтора, мы получаем для потенциала ионизации $2p$-электронов кремния величину 112.5 эв. Полученные оценки энергетических положений порогов ионизации показаны на рисунке вертикальной штрихпунктирной линией.

Интересно, что так же как и в случае SF_6 [1], возбужденные состояния молекулы SiF_4 оказываются лежащими по обе стороны от порога ионизации. Это означает, что возбужденные состояния молекулы, ответственные за появление полос поглощения C и D в спектрах SiF_4, оказываются в положении квазистационарных. Очевидно, что возможная (порядка 1 эв) неточность при определении положения K порога ионизации фтора несущественна для этого утверждения, так как полосы C и D в K-спектре поглощения фтора находятся на значительно большем расстоянии от предполагаемого положения порога ионизации. Кроме указанного выше соответствия спектров фтора и кремния, некоторым дополнительным указанием на то, что в $L_{II,\,III}$-спектре поглощения кремния порог ионизации также располагается между полосами B и C, может служить отсутствие спин-дублетной структуры у полосы C при наличии ее у предыдущей полосы B.

В данной работе мы не будем подробно останавливаться на рассмотрении связанных возбужденных состояний молекулы, лежащих ниже порога ионизации, так как они довольно легко могут быть интерпретированы по аналогии со спектрами хлорметилсиланов [7] на основе модели молекулярных орбиталей.

Переходя к обсуждению природы квазистационарных состояний, прежде всего обратим внимание на то, что их появление в спектрах поглощения молекул SiF_4 и SF_6 не связано с особенностями фотоионизации отдельных атомов, входящих в состав этих молекул, а обусловлено, по-видимому, свойствами молекул SiF_4 и SF_6. Этот вывод непосредственно следует из отмечавшегося выше факта подобия спектров поглощения атомов кремния (серы) и фтора. Обычно считается возможным разделить процесс фотоионизации на две стадии [15]: «истинное» фотопоглощение,

---

[3] Под «жестокостью» системы возбужденных состояний молекулы понимается приблизительно одинаковое ее расположение относительно порога ионизации в спектрах разных компонентов молекулы.

происходящее в пределах области, занятой внутренней электронной оболочкой атома, и последующий вылет фотоэлектрона из этой области. Учитывая молекулярный характер экспериментально наблюдаемых особенностей фотоионизации, естественно связывать их появление со второй стадией процесса фотоионизации, т. е. с вылетом фотоэлектрона из молекулы. В таком случае можно предполагать, что необычайный характер фотоионизационного поглощения атомов в молекулах SiF_4 и SF_6 обусловлен рассеянием фотоэлектрона на симметричной конфигурации из атомов окружения (фтора). Очевидно, что структура, связанная с рассеянием фотоэлектрона, будет проявляться как в спектрах поглощения центрального атома, так и в спектрах атомов окружения, однако в последнем случае она должна быть менее выразительной, так как фотоэлектрон, вылетающий из атома окружения, будет испытывать значительно меньшее рассеяние, чем фотоэлектрон центрального атома. Интересно, что эта качественная интерпретация согласуется со следующими экспериментальными результатами.

Выделим из полного поглощения молекулы SiF_4 в районе K- и $L_{II,III}$-порогов ионизации фтора и кремния вклады соответствующих электронных оболочек этих атомов. Для этой цели была использована процедура, применявшаяся ранее при обсуждении спектров SF_6 [16]. Коэффициенты поглощения молекулы SiF_4 были измерены на нескольких рентгеновских эмиссионных линиях, что позволило аналитически аппроксимировать спектральные зависимости коэффициента поглощения молекулы перед $L_{II,III}$- и K-порогами ионизации кремния и фтора ($\mu \sim E^{-1.7}$ и $\mu \sim E^{-2.0}$ соответственно). Последующая экстраполяция результатов измерений в область тонкой структуры $L_{II,III}$- и K-спектров поглощения кремния и фтора (показана на рисунке штриховыми линиями) позволила нам выделить вклады соответствующих электронных оболочек атомов кремния и фтора в полное поглощение молекулы SiF_4. Теперь на рисунке хорошо видно, что лежащие в континууме полосы поглощения C и D в $L_{II,III}$-спектре кремния выражены относительно непрерывного поглощения значительно более четко, чем в K-спектре фтора. Заметим, что такое сильное уменьшение контрастности полос поглощения в спектре фтора нельзя объяснить тем фактом, что он получен в сравнении со спектром кремния при несколько худшем энергетическом разрешении. Аналогичный результат имеет место и в случае спектров поглощения серы и фтора в SF_6, это легко видеть, используя данные работ [1, 16]. Как указывалось выше, наблюдаемые различия в спектрах поглощения центрального атома (серы, кремния) и атомов окружения (фтора) в молекулах SF_6 и SiF_4 естественно связывать с их различным пространственным положением в этих молекулах. Очевидно, что окончательная интерпретация особенностей рассматриваемых спектров невозможна без теоретического рассмотрения процессов фотоионизации в таких симметричных молекулах.

В заключение авторы выражают большую благодарность С. В. Климиной за помощь в измерениях и обработке экспериментальных результатов.

Литература

[1] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ж. структ. химии. (В печати), 1971.
[2] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. Сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, 4, СКБ РА, Л., 1967.
[3] А. П. Лукирский. Изв. АН СССР, сер. физ., *25*, 913, 1961.
[4] П. А. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР, сер. физ., *27*, 324, 1963.
[5] А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина, И. А. Брытов. Изв. АН СССР, сер. физ., *28*, 772, 1964.
[6] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Ю. Ф. Мальцев. ФТТ, *11*, 3354, 1969.
[7] В. А. Фомичев, Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов, А. М. Евдокимов. Ж. структ. химии, *11*, 676, 1970.
[8] J. A. Bearden, A. F. Burr. «Atomic Energy Levels» U. S. Atomic Energy Commission. Oak Ridge, Tennessee, 1965.

[9] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. ДАН СССР, *169*, 1304, 1966.
[10] R. A. Mattson, R. C. Ehlert. «Advances in *X*-ray Analysis», *9*, 471, 1966.
[11] Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина. Ж. структ. химии, *11*, 323, 1970.
[12] P. T. Bassett, D. R. Lloyd. Chem. Phys. Lett., *3*, 22, 1969.
[13] K. Siegbahn, C. Nordling, et al. «ESCA applied to Free Molecules», North—Holland Publishing Co, 1969.
[14] T. D. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 1971.
[15] U. Fano, I. W. Cooper. Rev. Mod. Phys., *40*, 441, 1968.
[16] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., *31*, 000, 1971.

Поступило в Редакцию 3 декабря 1970 г.