

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АВТОИОНИЗАЦИИ В ОКСИД АЗОТА МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. И. Клейменов, Ю. В. Чижов и Ф. И. Вилесов

Методом фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование фотоионизации окиси азота в спектральной области 1280—900 Å. Получены энергетические спектры электронов, освобождаемых при фотоионизации NO для 60 фиксированных энергий фотонов. Эти спектры использованы для определения спектральных зависимостей парциальных сечений фотоионизационных переходов, приводящих к образованию колебательно возбужденных ионов NO⁺ в основном электронном состоянии. Проведен анализ парциальных сечений фотоионизации и показано, что процессы автоионизации приводят к сильному заселению как низких ($v' \leq 4$), так и высоких ($v' \leq 12$) колебательных уровней основного состояния иона NO⁺.

В 1961 г. были опубликованы результаты первых исследований энергетических спектров электронов, освобождаемых при фотоионизации молекул в газовой фазе [1, 2]. Используя коротковолновое излучение водородной лампы, диспергированное вакуумным монохроматором, позволяющим получать пучки монохроматических фотонов в спектральной области 2000—1000 Å, в этих работах были получены спектры распределения фотоэлектронов по кинетическим энергиям, анализ которых показал, что они содержат количественную информацию об энергетике фотоионизационных процессов и энергетической структуре заполненных валентных орбиталей.

В последующие годы этот метод, получивший название фотоэлектронной спектроскопии, нашел широкое развитие и распространение. В большинстве исследований применяется упрощенный вариант этого метода. В качестве ионизирующего излучения применяется излучение резонансных линий гелия, неона и аргона без дополнительной монохроматизации. Основной задачей таких исследований является определение первых и более высоких адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации атомов и молекул, а также коэффициентов Франка—Кондона фотоионизационных переходов при поглощении излучения соответствующих резонансных линий [3].

Получение энергетических спектров при любых фиксированных энергиях фотонов, как это было сделано в первых работах [1, 2], требует более сложных экспериментальных установок, снабженных вакуумными монохроматорами и источниками непрерывного вакуумного УФ излучения, но позволяет получать спектральные зависимости парциальных сечений фотоионизационных процессов (фотоионизационных переходов с образованием молекулярного иона с определенным запасом электронно-колебательной энергии), которые содержат количественную информацию не только об энергетической структуре исходных молекул и образующихся ионов, но и механизме и вкладе автоионизационных процессов. В частности, представляется возможным оценить вклад автоионизационных процессов в образование молекулярных ионов с определенным запасом внутренней энергии; определить положение высоколежащих колебательных уровней ионов, вероятность заселения которых при прямой фотоионизации мала;

более точно определить значения первых и более высоких адиабатических потенциалов ионизации молекул, имеющих малые сечения прямой фотоионизации в области O—O-переходов; изучать в области ионизационного континуума структуру дискретных высоковозбужденных состояний молекул.

Экспериментальная установка

Исследование спектров фотоэлектронов по кинетическим энергиям проводилось на установке, состоящей из вакуумного монохроматора типа Сейя—Намиока, снабженного системой дифференцированной откачки, и цилиндрической фотоионизационной камеры, обеспечивающей анализ фотоэлектронов по энергиям методом задерживающего электрического поля [1]. В качестве источника света применялась проточная высоковольтная водородная лампа (разрядный ток 0.8 а; падение напряжения на лампе 600 в) [4]. Для получения пучка ионизирующего излучения необходимой интенсивности входная и выходная щели монохроматора были раскрыты до 0.3 мм. При этом спектральная ширина монохроматического излучения составляла 8 Å, что в области 1000 Å соответствует разрешению 0.1 эв. Интенсивность прошедшего через ионизационную кювету вакуумного УФ излучения измерялась с помощью ФЭУ-19, снабженного флуоресцирующим экраном из салицилового натрия. Система дифференциальной откачки обеспечивала получение в ионизационной камере давления (H_2)

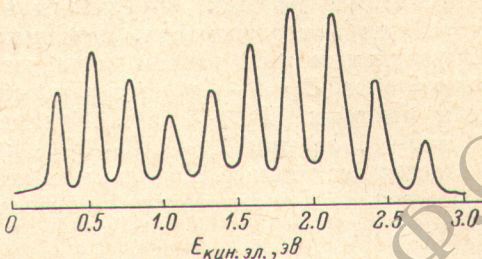


Рис. 1. Фотоэлектронный спектр окиси азота, снятый при 1035 Å.

5·10⁻⁶ тор при давлении водорода в области источника УФ излучения 2—4 тор. Давление исследуемого газа в камере поддерживалось на уровне 5·10⁻³ тор, в режиме непрерывного потока.

Ионизационная камера установлена непосредственно за выходной щелью монохроматора. Она представляет собой цилиндрический конденсатор, со-

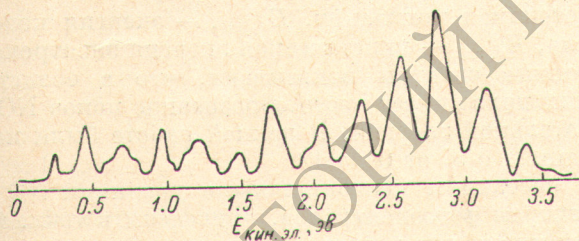


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр окиси азота, снятый при 977 Å.

стоящий из трех коаксиальных электродов. Ионизирующее излучение проходит по оси камеры. Внутренний электрод собран из колец шириной 10 мм (внутренний диаметр 20 мм). Кольца установлены на траверзах с зазором 1 мм и покрыты коллоидальным углеродом для уменьшения количества отраженных электронов. Этот электрод производит селекцию фотоэлектронов, направление движения которых отличается не более чем на 10° от перпендикуляра к оси кюветы, что обеспечивает энергетическое разрешение электронов порядка 0.05 эв. Средний электрод представляет собой цилиндрический каркас, на который приварена электролитическая сетка (8 линий на 1 мм) высокой прозрачности. Между внутренним и средним электродами прикладывается линейно меняющееся во времени, задерживающее электроны напряжение. Внешний электрод является коллектором. Анализатор электронов защищен от рассеянных магнитных полей экраном из пермаллоя толщиной 1 мм.

Усиление фотоионизационного тока производилось электрометрическим усилителем У1-2. Затем сигнал дифференцировался при помощи цепочки RC, снова усиливался и регистрировался самописцем. Таким образом, при линейном изменении величины задерживающего поля на ленте самописца регистрировались дифференцированные вольтамперные кривые, представляющие собой спектр фотоэлектронов по кинетическим энергиям (рис. 1, 2). Разрешение установки в целом, оцененное по полуширине одиночных линий, составляло 0.1 эв.

Путем сопоставления энергетических спектров электронов, освобождаемых при фотоионизации атомов (Xe) при различных энергиях квантов ионизирующего излучения, полученных на данной установке, с литературными данными по спектральным зависимостям сечений фотоионизации этих атомов [5] были определены коэффициенты пропускания анализатора для фотоэлектронов, имеющих различные кинетические энергии. В результате этой работы было установлено, что для медленных фотоэлектронов ($E_k = 0-1$ эв) прозрачность анализатора значительно ниже, чем для быстрых ($E_k > 1$ эв). Прозрачность линейно растет в области $E_k = 0-0.5$ эв, при $E_k \sim 0.8-1.0$ эв достигает насыщения и при $E_k > 1.0$ эв остается постоянной. Поправки на степень прозрачности анализатора учитывались при окончательной обработке полученных в данной работе результатов.

Результаты и обсуждение

В работе были получены энергетические спектры электронов, освобождаемых при фотоионизации молекул окиси азота для 60 фиксированных энергий квантов в спектральной области 1280—900 Å. Каждый спектр состоит из серии достаточно хорошо разрешенных полос, соответствующих образованию иона NO^+ в различных колебательных состояниях (рис. 1, 2). Положение линий в спектрах определяется энергетическим уравнением фотоионизации

$$h\nu = I_a + E_{\text{в. иона}} + E_{\text{к. эл.}}$$

где I_a — адиабатический потенциал ионизации, $E_{\text{в. иона}}$ — энергия колебательного возбуждения иона, $E_{\text{к. эл.}}$ — кинетическая энергия электрона.

Полученные фотоэлектронные спектры показывают, что в области некоторых автоионизационных полос имеет место образование ионов NO^+ с различным запасом колебательной энергии. В данной работе были наблюдаемы ионы NO^+ в состояниях с v' от 0 до 12.

Расстояние (ΔE) между соседними колебательными уровнями NO^+ , усредненные по многим спектрам фотоэлектронов, приведены в табл. 1. Здесь же представлены соответствующие величины, полученные в других

Таблица 1
Колебательные уровни основного электронного состояния NO^+ (в эв)

$v'_n - v'_{n+1}$	[6]	[10]	[13]	[7]	Настоящая работа
0—1	0.291	0.28	0.290	0.290	0.29
1—2	0.286	0.28	0.288	0.292	0.29
2—3	0.283	0.29	0.277	0.280	0.28
3—4	0.278	0.27	0.295	0.270	0.28
4—5	0.275	—	0.280	0.276	0.27
5—6	0.270	—	0.277	0.280	0.27
6—7	—	—	—	0.264	0.27
7—8	—	—	—	0.224	0.26
8—9	—	—	—	—	0.26
9—10	—	—	—	—	0.26
10—11	—	—	—	—	0.25
11—12	—	—	—	—	0.25

работах. Расстояние между первыми шестью колебательными уровнями хорошо согласуется со спектроскопическими данными [6]. Величины ΔE между 6—7 и 7—8 колебательными уровнями были измерены только в одной работе [7]. ΔE для 8—9, 9—10, 10—11, 11—12 уровней ранее определены не были.

Используя эти данные, были оценены константа ангармоничности и энергия диссоциации NO^+ . Они получились соответственно равными 0.0073 ± 0.0006 и 10 ± 1 эв.

Фотоэлектронные спектры после введения поправок на прозрачность анализатора электронов и нормировки к одной интенсивности ионизую-

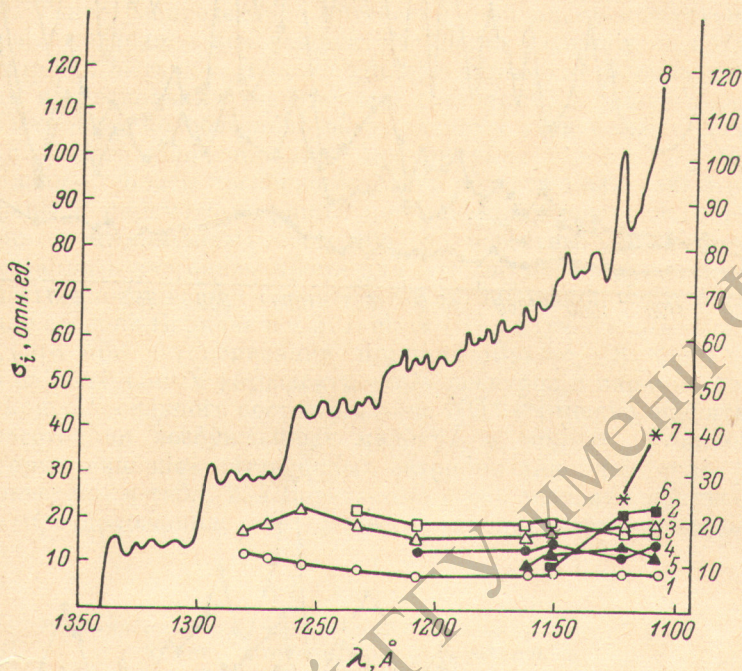
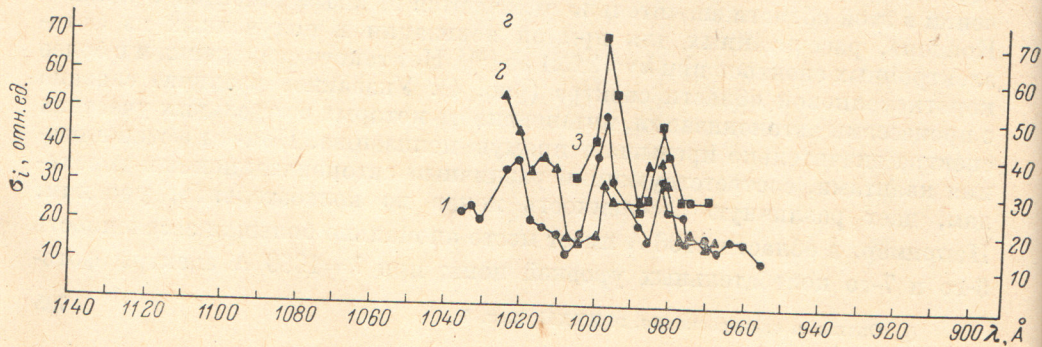
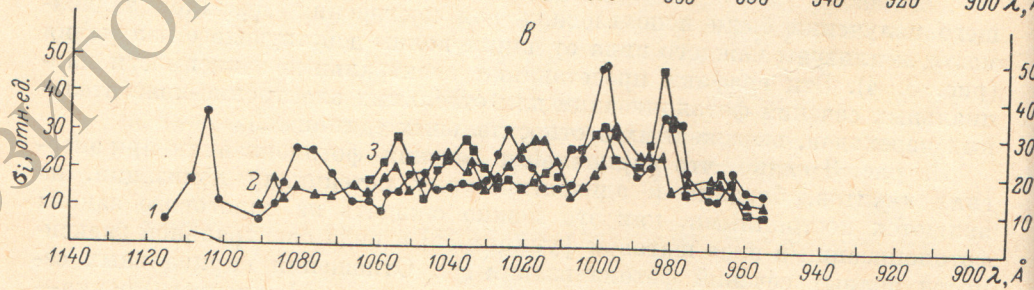
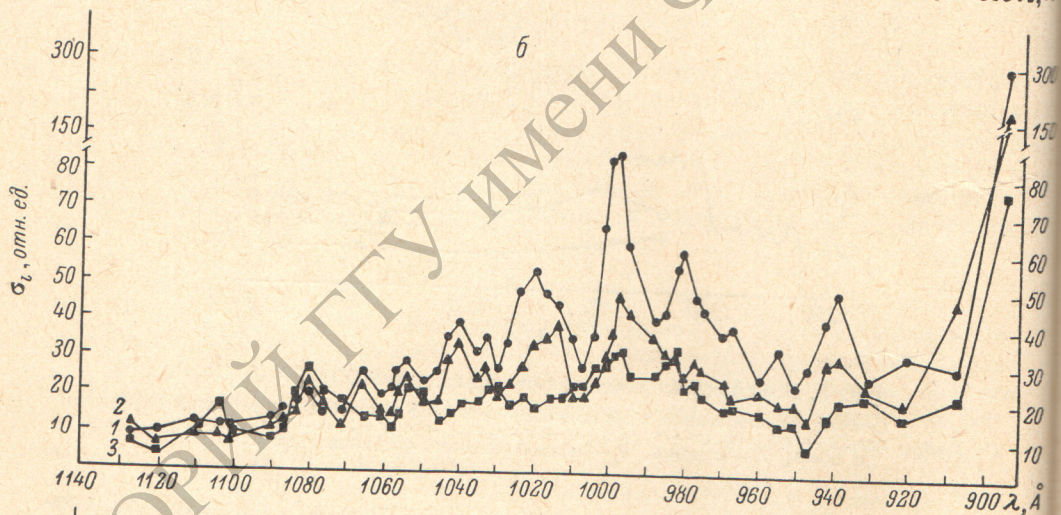
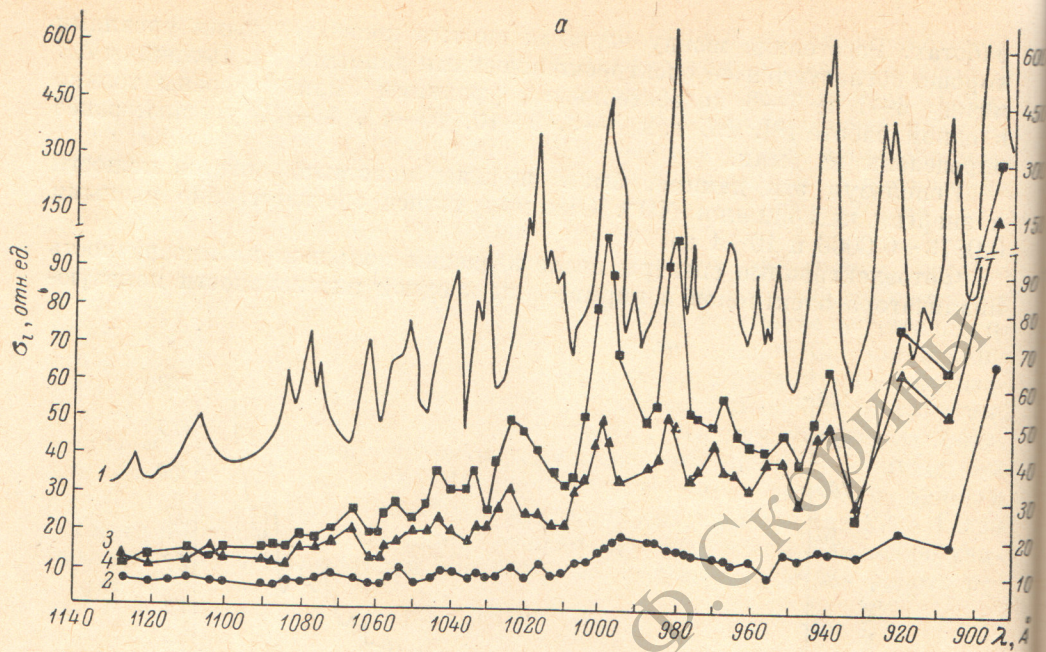


Рис. 3. Парциальные сечения фотоионизации NO (1300—1110 Å).

Сечение фотоионизации с образованием иона NO в колебательном состоянии: 1 — с $v'=0$, 2 — с $v'=1$, 3 — с $v'=2$, 4 — с $v'=3$, 5 — с $v'=4$, 6 — с $v'=5$, 7 — с $v'=6$, 8 — полное сечение фотоионизации NO [9].

щего излучения были использованы для построения графиков зависимости амплитуды каждого пика от длины волны действующего излучения (рис. 3, 4). Эти графики представляют спектральные зависимости парциальных сечений фотоионизации для отдельных электронно-колебательных переходов, выраженных в относительных единицах.

Из рис. 3 видно, что парциальные сечения фотоионизации при энергиях квантов, близких к адиабатическому потенциалу ионизации, не являются постоянными, как это можно ожидать из порогового закона фотоионизации в виде шаговой функции [8] и вида спектральной зависимости полных сечений фотоионизации [9]. Отношения парциальных сечений в этой области значительно отличаются от коэффициентов Франка—Кондона, рассчитанных для прямой ионизации и полученных из фотоэлектронных спектров при $h\nu = 21.21$ эв [10]. Нет такого совпадения и в более коротковолновой области спектра (рис. 4). Указанное различие связано с процессами автоионизации, интенсивность которых в отдельных участках спектра значительно превышает прямую ионизацию. Причем фотоионизация квантами, соответствующими различным автоионизационным переходам, дает различную заселенность ионов по колебательным уровням. Например, в области 1106 Å имеет место аномально большая заселенность 6-го и 7-го колебательных уровней иона; при $\lambda = 1080 \text{ Å}$ спектры фото-



электронов имеют почти одинаковую заселенность колебательных уровней с $v'=2-6$, а при $\lambda=1065 \text{ \AA}$ преимущественно заселяются уровни с $v'=1-4$. В еще более коротковолновой области спектра, начиная с $\lambda=1055 \text{ \AA}$, автоионизационные переходы с наибольшей вероятностью дают ионы в колебательных состояниях с $v'=2, 3$, при этом одновременно получают ионы во всех энергетически возможных колебательных состояниях. В области короче 960 \AA ионы с большим колебательным возбуждением ($v' > 5$) не наблюдаются.

При $\lambda < 1105 \text{ \AA}$ практически во всех случаях огибающая спектров фотоэлектронов имеет не один, а несколько максимумов (от 2 до 4) (рис. 1, 2). Такое распределение интенсивностей пиков качественно совпадает с распределением коэффициентов Франка—Кондона в оптических спектрах и может быть обусловлено одновременными автоионизационными переходами из нескольких электронных состояний, а также переходами из одного или двух колебательно возбужденных электронных состояний, лежащих в области ионизационного континуума.

К сожалению, полосы поглощения NO в области $1200-900 \text{ \AA}$ не идентифицированы и параметры кривых потенциальной энергии сверхвозбужденных автоионизационных состояний не известны. Из-за отсутствия этой информации в настоящее время для NO^+ не представляется возможным количественное описание вероятностей автоионизационных переходов, как это было сделано Берковичем и Чапкой [11] в случае азота. Если предположить, что при автоионизации принцип Франка—Кондона выполняется, то из полученных фотоэлектронных спектров и параметров потенциальной кривой основного состояния иона NO^+ [6] можно оценить межъядерные расстояния возбужденных молекул в момент автоионизации. Для некоторых наиболее интенсивных автоионизационных полос эти величины приведены в табл. 2. Приведенные здесь значения получены графически в предположении, что процессы автоионизации с наибольшей

Таблица 2

Межъядерные расстояния возбужденных молекул NO в момент автоионизации для различных автоионизационных полос

Длина волны, \AA	$R, \text{\AA}$	Длина волны, \AA	$R, \text{\AA}$
1106	1.25	1023	1.19
1080	1.23	1000	1.17
1065	1.21	982	1.17
1055	1.20	940	1.18
1043	1.20	920	1.17
1035	1.20	897	1.19

вероятностью реализуются в результате «вертикальных» переходов из высоковозбужденных состояний молекулы в основное состояние иона. Эти величины соответствуют или равновесным межъядерным расстояниям возбужденных молекул, когда автоионизация происходит с нулевого колебательного уровня, или точкам поворота, когда возбужденная молекула имеет некоторый запас колебательной энергии.

Рис. 4. Парциальные сечения фотоионизации NO ($1130-887 \text{ \AA}$).

а) 1 — полное сечение фотоионизации [12]. Сечение фотоионизации с образованием иона NO^+ в колебательном состоянии: 2 — с $v'=0$, 3 — с $v'=1$, 4 — с $v'=2$. б — сечение фотоионизации с образованием иона NO^+ в колебательном состоянии: 1 — с $v'=3$, 2 — с $v'=4$, 3 — с $v'=5$. в — сечение фотоионизации с образованием иона NO^+ в колебательном состоянии: 1 — с $v=6$, 2 — с $v'=7$, 3 — с $v'=8$. г — сечение фотоионизации с образованием иона NO^+ в колебательном состоянии: 1 — с $v'=9$, 2 — с $v'=10$, 3 — с $v'=11$.

Энергетические спектры фотоэлектронов и построенные по ним спектральные зависимости парциальных сечений фотоионизации показывают, что ни в одной из автоионизационных полос распределение образующихся ионов NO^+ по колебательным уровням не совпадает с распределением, соответствующим прямым фотоионизационным переходам. При автоионизации практически не происходит образования ионов в нулевом колебательном состоянии и с очень малой вероятностью образуются ионы, возбужденные на первый колебательный уровень. Если исходить из принципа Франка—Кондона, то эти факты указывают на то, что в исследованной спектральной области высоковозбужденные автоионизационные состояния имеют равновесные межъядерные расстояния большие, чем в основном состоянии молекулы NO ($X^2\Pi$). При этом строго «вертикальный» переход находится или выше уровня диссоциации возбужденного состояния иона NO^+ или лежит в более коротковолновой спектральной области. Не исключено, что эти факты свидетельствуют о нарушении принципа Франка—Кондона в процессах автоионизации.

Для окончательного решения этого вопроса необходима строгая идентификация автоионизационных полос и знание параметров потенциальных кривых сверхвозбужденных состояний.

Литература

- [1] Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 138, 1329, 1961.
- [2] Б. Л. Курбатов, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 140, 797, 1961.
- [3] Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, стр. 79. Изд. «Мир», М., 1970.
- [4] М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, В. И. Клейменов. Приб. и техн. эксп., № 6, 150, 1963.
- [5] J. A. R. Samson, R. B. Cairns. Phys. Rev., 173, 80, 1968.
- [6] E. Miescher. Helv. Phys. Acta, 29, 135, 1956.
- [7] J. E. Collin, P. Natalis. Int. J. Mass Spectry. Ion Phys., 1, 483, 1968.
- [8] S. Geltman. Phys. Rev., 102, 171, 1956.
- [9] М. Е. Акопян. Сб. 1. «Успехи фотоники», стр. 59. ЛГУ, 1969.
- [10] R. Spöhr, E. Puttkamer. Z. Naturforsch., 22A, 705, 1967.
- [11] J. Berkowitz, W. A. Chupka. J. Chem. Phys., 51, 2341, 1969.
- [12] K. Watanabe, F. M. Matsunaga, H. Sakai. Appl. Opt., 6, 391, 1967.
- [13] A. J. C. Nicholson. J. Chem. Phys., 39, 954, 1963.

Поступило в Редакцию 25 февраля 1971 г.