

## СЕЧЕНИЯ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ ШЕСТИФТОРИСТОЙ СЕРЫ В ОБЛАСТИ МЯГКОГО И УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. С. Виноградов и Т. М. Зимкина

В области энергий квантов от 60 до 1800 эв на 25 рентгеновских эмиссионных линиях измерялись коэффициенты поглощения молекулярного газа  $SF_6$ , которые затем были пересчитаны в сечения фотопоглощения для отдельной молекулы. Полученные результаты сопоставляются с измерениями в вакуумном ультрафиолете и в области жесткого рентгеновского излучения. Найдено, что экспериментально полученная полная сила осцилляторов в согласии с одним из квантовомеханических правил сумм близка к полному числу электронов в молекуле  $SF_6$ . Обсуждаются особенности непрерывного  $L_{II, III}(2p)$ -поглощения серы в  $SF_6$  в районе порога ионизации данной оболочки.

В работах [1-3] было указано на необычный характер фотоионизационного поглощения вблизи порогов ионизации внутренних электронных оболочек атомов в молекуле  $SF_6$ . Детальное обсуждение обнаруженных особенностей фотоионизации дано в работе [3]. Так как энергии связи  $K(1s)$ -,  $L(2s, 2p)$ -электронов серы и  $K(1s)$ -электронов фтора в молекуле  $SF_6$  существенно различны, то нам представлялось целесообразным провести измерения сечений фотопоглощения в промежуточных областях и получить общий вид спектральной зависимости сечения в большом энергетическом интервале.

Для проведения измерений были использованы два рентгеновских спектрометра [4, 5], имеющие высокую эффективность в различных спектральных областях (соответственно  $\lambda = 7 \div 50$  и  $20 \div 400$  Å). В качестве детектора использовался либо пропорциональный счетчик с метилалевым наполнением, либо вторичноэлектронный умножитель (ВЭУ) с фотокатодом LiF. Коэффициенты поглощения молекулы  $SF_6$  были измерены на 25 эмиссионных линиях и полосах в области энергий квантов от 60 до 1800 эв, а затем пересчитаны в сечения фотопоглощения. Методика таких измерений подробно описана в работах [6, 7]. Относительная точность результатов, оцененная нами по их воспроизводимости, при неоднократном повторении измерений составляла соответственно 5 и 10% в областях больших и малых энергий квантов поглощаемого излучения.

На рис. 1 в логарифмическом масштабе приведена зависимость сечения фотопоглощения  $\sigma$  (в мегабарнах) для молекулы  $SF_6$  от энергии квантов поглощаемого излучения (в электронвольтах). Результаты измерений сечений фотопоглощения на рентгеновских линиях указаны на рисунке кружками и приведены в таблице. Интерполяция между кружками сделана штриховыми линиями, тогда как участки тонкой структуры  $L$ -спектра поглощения серы и  $K$ -спектра поглощения фтора, исследованные с помощью непрерывного спектра тормозного излучения вольфрамового анода, показаны сплошными линиями. При построении спектральной зависимости сечения фотопоглощения мы использовали также данные работ [1, 8], в которых были получены сечения фотопоглощения в области жесткого рентгеновского излучения ( $E = 2480 \div 2900$  эв) и в области ва-



куумного ультрафиолета ( $E=10\div 32$  эв).<sup>1</sup> Вертикальными стрелками на рисунке указаны положения порогов ионизации (краев поглощения) внутренних электронных оболочек атомов серы и фтора. (Вопрос об энергетическом положении этих порогов обсуждался в работе [3]).

Сечения фотопоглощения (в мегабарнах) молекулы SF<sub>6</sub>

Линия	Cs <sub>N<sub>V</sub></sub> -O <sub>III</sub>	Ba <sub>N<sub>V</sub></sub> -O <sub>III</sub>	Rb <sub>M<sub>ζ</sub></sub>	Sr <sub>M<sub>ζ</sub></sub>	Y <sub>M<sub>ζ</sub></sub>	Zr <sub>M<sub>ζ</sub></sub>	Mo <sub>M<sub>ζ</sub></sub>	CK <sub>α</sub>	NK <sub>α</sub>	Ti <sub>L<sub>I</sub></sub>	Ti <sub>L<sub>α</sub></sub>	Cr <sub>L<sub>I</sub></sub>	OK <sub>α</sub>
Энергия, эв	65.2	75.3	96.4	114.3	132.8	151.1	192.6	277.0	392.4	395.3	452.2	500.3	524.9
Сечение фотопоглощения, мегабарн	31	24	16	11	8.3	6.0	5.9	3.3	1.6	1.6	1.2	0.98	0.91

Продолжение

Линия	Cr <sub>L<sub>α</sub></sub>	Mn <sub>L<sub>α</sub></sub>	Co <sub>L</sub>	Fe <sub>L<sub>α</sub></sub>	Ni <sub>L<sub>I</sub></sub>	Co <sub>L<sub>α</sub></sub>	Ni <sub>L<sub>α</sub></sub>	Cu <sub>L<sub>α</sub></sub>	Zn <sub>L<sub>α</sub></sub>	MgK <sub>α</sub>	AlK <sub>α</sub>	WM <sub>α</sub>
Энергия, эв	572.8	637.4	677.8	705.0	742.7	776.2	851.5	929.7	1011.7	1253.6	1486.5	1774.0
Сечение фотопоглощения, мегабарн	0.74	0.60	0.53	1.8	2.1	1.8	1.4	1.2	1.0	0.57	0.38	0.25

Как хорошо видно из рис. 1, имеются три энергетических области, где полученные нами в результате измерений на рентгеновских линиях точки спектральной зависимости сечения фотопоглощения молекулы SF<sub>6</sub> хорошо укладываются в логарифмическом масштабе на отрезки прямых. Это позволяет нам в этих энергетических интервалах представить зависимость сечения фотопоглощения молекулы SF<sub>6</sub> в аналитическом виде<sup>2</sup>

$$\sigma = 6.1 \cdot 10^4 E^{-1.82} \text{ при } 60 \text{ эв} < E < 170 \text{ эв,}$$

$$\sigma = 1.9 \cdot 10^5 E^{-1.76} \text{ при } 280 \text{ эв} < E < 690 \text{ эв,}$$

$$\sigma = 1.3 \cdot 10^7 E^{-2.36} \text{ при } 770 \text{ эв} < E < 1800 \text{ эв.}$$

Заметим, что все эти степенные зависимости существенно отличаются от зависимости  $E^{-3}$ , характерной для спектрального хода сечений фотопоглощения в области жесткого рентгеновского излучения [9].

Пунктиром на рис. 1 показана прямолинейная экстраполяция наших измерений сечений фотопоглощения в область больших энергий квантов. Видно, что наши результаты хорошо срачиваются с данными работы [1] по фотопоглощению в районе K-края поглощения серы в молекуле SF<sub>6</sub>. Из-за отсутствия для SF<sub>6</sub> экспериментальных данных по поглощению излучения с энергиями квантов 30÷60 эв мы используем в дальнейшем для этого спектрального интервала две аппроксимации прямой и ломаной точечными линиями.

Известно, что сечение фотопоглощения просто связано со спектральной плотностью силы осцилляторов (109.8 мегабарнов-1 единица силы осцил-

<sup>1</sup> Сечения фотопоглощения молекулы SF<sub>6</sub> в области вакуумного ультрафиолета получены в работе [8] в результате пересчета энергетического спектра неупруго рассеянных электронов.

<sup>2</sup>  $\sigma$  выражается в мегабарнах, а  $E$  — в электрон-вольтах.



ляторов/эв) [10]. Поэтому определяя площадь под кривой  $\sigma(E)$  в интервале энергий квантов от нуля до бесконечности, можно легко подсчитать полную силу осцилляторов для молекулы  $SF_6$ . Согласно одному из квантово-механических правил сумм [10], полная сила осцилляторов равна числу электронов системы, поглощающей электромагнитное излучение (в молекуле  $SF_6$  число электронов равно 70). Сравнение экспериментально определенной полной силы осцилляторов с теоретической может служить критерием точности измерений сечений фотопоглощения в широком спектральном интервале. Как указывалось выше, сечение фотопоглощения для моле-

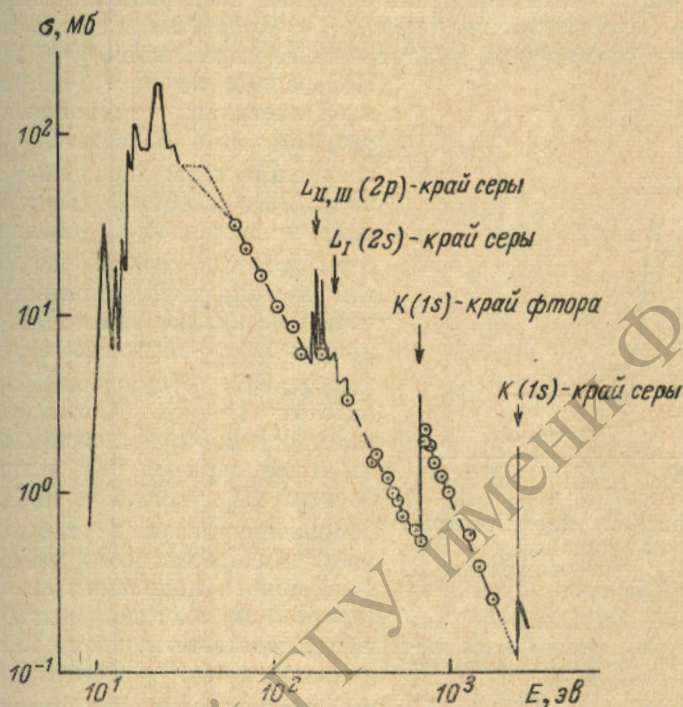


Рис. 1. Спектральная зависимость сечения фотопоглощения  $\sigma$  для молекулы  $SF_6$  (в логарифмическом масштабе).

Кружками показаны результаты наших измерений на рентгеновских линиях. Вертикальные стрелки указывают энергетические положения порогов ионизации (краев поглощения) внутренних электронных оболочек атомов серы и фтора в  $SF_6$ .

кулы  $SF_6$  в настоящее время измерено только в интервале энергий квантов от 0 до 2900 эв. Для оценки вклада в полную силу осцилляторов области энергий квантов больших 2900 эв данные работы [1] экстраполировались до бесконечности по степенному закону  $E^{-a}$ . При изменении  $a$  от 2.5 до 3.5 сила осцилляторов, соответствующая этому спектральному интервалу, изменялась от 3.7 до 2.3 единиц силы осцилляторов. При подсчете полной силы осцилляторов мы взяли для этого интервала величину, равную 3 единицам силы осцилляторов. Такое значение приблизительно соответствует экстраполяции по степенному закону  $E^{-3}$ , имеющему место в области жесткого рентгеновского излучения. Окончательно для полной силы осцилляторов при двух различных способах соединения (прямой и ломаной линиями) ультрафиолетового спектра поглощения [8] с нашими данными мы получили соответственно 64 и 66.5 единиц силы осцилляторов. Обе эти величины не очень сильно отличаются от полного числа электронов в молекуле  $SF_6$ , равного 70. Учитывая не очень высокую точность (20%) измерений сечений фотопоглощения в области вакуумного ультрафиолета, дающей большой вклад в полную силу осцилляторов, можно, по-видимому, считать согласие между экспериментальной и теоретической величинами полной силы осцилляторов вполне удовлетворительным. Это в определен-



ной мере служит указанием на достаточную надежность экспериментально полученных сечений фотопоглощения в большом спектральном интервале.

На рис. 2 сплошной линией показан участок тонкой структуры поглощения  $SF_6$  в районе  $L_{II, III}$ -порога ионизации атома серы, по данным работы [2]. В этом спектральном районе полное сечение фотопоглощения молекулы складывается из двух частей, соответствующих фотоионизационному поглощению внешних электронных оболочек молекулы и  $L_{II, III}$ -оболочки атома серы. Согласно нашим измерениям, энергетическую зависимость сечения фотопоглощения внешних электронных оболочек молекулы  $SF_6$  в области спектра перед  $L_{II, III}$ -краем поглощения серы можно хорошо аппроксимировать аналитическим выражением  $\sigma = 6.1 \cdot 10^4 E^{-1.82}$ .

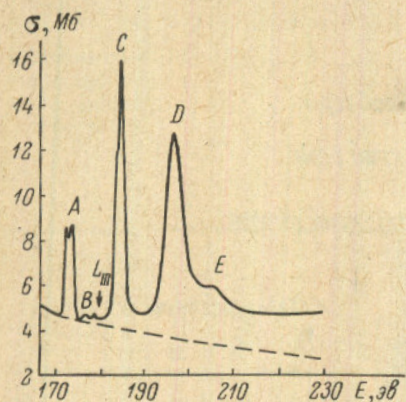


Рис. 2. Тонкая структура сечения фотопоглощения атома серы в  $SF_6$  в районе  $L_{II, III}$ -порога ионизации серы.

По данным работы [2],  $L_{II, III}$ -спектр поглощения получен с энергетическим разрешением 0.5 эВ, энергетические положения максимумов следующие: А (172.40, 173.55 эВ), В (177.60, 178.75 эВ), С (183.45, 184.55 эВ), D (196.50 эВ) и E (205.80 эВ).

$L_{II, III}$ -поглощения серы заметим, что оно мало в районе порога ионизации и достигает заметной величины, по-видимому, лишь на расстоянии 30 эВ выше порога, причем максимальный уровень непрерывного поглощения (выше области тонкой структуры) значительно слабее, чем полосы C и D.

В качестве одной из возможных причин появления дискретного поглощения в  $L_{II, III}$ -континууме атома серы можно указать двухэлектронные переходы. В таком случае естественно попытаться связать полосы поглощения C, D и E в  $L_{II, III}$ -спектре атома серы с процессами одновременного фотовозбуждения  $2p$ -электронов атома серы и валентных электронов молекулы  $SF_6$ . Однако экспериментальные результаты свидетельствуют не в пользу данного механизма. Действительно, в  $L_{II, III}$ -спектре поглощения серы резонансные максимумы C и D по интенсивности значительно превосходят пики A и B, которые естественно рассматривать как результат фотовозбуждения только  $2p$ -электронов атома серы, что противоречит данным работ [12, 13], в которых исследовались двухэлектронные процессы в случае рентгеновской фотоионизации атомов благородных газов

<sup>3</sup>  $L_{II}$ -порог ионизации атома серы в  $SF_6$  расположен на 1.2 эВ выше, чем  $L_{III}$ -порог [11].

<sup>4</sup> При рассмотрении  $L_{II, III}$ -спектра поглощения серы следует иметь в виду, что каждая полоса является результатом наложения двух полос, соответствующих  $L_{III}$  ( $2p_{3/2}$ ) и  $L_{II}$  ( $2p_{1/2}$ )-поглощению атома серы. Спин-дублетное расщепление  $L_{III}$  и  $L_{II}$ -уровней серы отчетливо проявляется для трех первых полос поглощения A, B и C.



и было обнаружено, что двухэлектронные переходы значительно менее интенсивны, чем одноэлектронные.

В настоящее время причина отмечавшихся выше особенностей  $L_{II, III}^+$ -поглощения атома серы в молекуле  $SF_6$  окончательно еще не выяснена, однако наши новые экспериментальные результаты, которые в скором времени будут опубликованы, позволяют считать, что резонансное поглощение в  $L_{II, III}$ -континууме атома серы обусловлено рассеянием рентгеновских фотоэлектронов на электроотрицательных атомах фтора, образующих в молекуле  $SF_6$  высокосимметричную конфигурацию.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность С. В. Климиной за помощь в измерениях.

#### Литература

- [1] R. E. La Villa, R. D. Deslattes. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4399, 1966.
- [2] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. *ДАН СССР*, **169**, 1304, 1966.
- [3] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. *ЖСХ*, **12**, 899, 1971.
- [4] А. П. Лукирский, Н. А. Брытов, Н. И. Комяк. Сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, стр. 4. СКБ РА, Л., 1967.
- [5] А. П. Лукирский. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **25**, 913, 1961.
- [6] А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **27**, 817, 1963.
- [7] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Т. М. Зимкина. *Опт. и спектр.*, **17**, 438, 1964.
- [8] T. A. Simpson, C. E. Kyatt, S. R. Mielczarek. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4403, 1966.
- [9] М. А. Блохин. *Физика рентгеновских лучей*, 154. РИТТЛ, М., 1957.
- [10] U. Fano, J. W. Cooper. *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 441, 1968.
- [11] K. Siegbahn, C. Nordling et al. *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland Publishing Co, 1969.
- [12] H. W. Schnopper. *Phys. Rev.*, **131**, 2558, 1963.
- [13] Chr. Bonnelle, Fr. Willeumier. *C. R. Acad. Sci.*, **B256**, 5106, 1963; *Fr. Willeumier. C. R. Acad. Sci.*, **B263**, 450, 1966.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1970 г.