

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт Общей и неорганической химии
имени Н.С.Курнакова

На правах рукописи

ЯРЦЫСКИЙ ВИКТОР ГЕОРГИЕВИЧ

РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1980

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт Общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова

На правах рукописи

ЯРЕМСКИЙ ВИКТОР ГЕОРГИЕВИЧ

РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научный руководитель: доктор химических наук,
заведующий лабораторией
ИВЛЕДОВ В.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ЧАРКИН О.П.

кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник
КУЛАКОВ В.М.

Ведущее предприятие: Институт физической химии АН СССР

Защита диссертации состоится "26" ноября 1980 г
в 10 часов на заседании Специализированного Совета
по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01
в Институте Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
АН СССР
по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке хими-
ческой литературы АН СССР.

Автореферат разослан "10" сентября 1980 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

Мещеряков

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Исследование состава поверхности твердого тела является одной из наиболее актуальных задач современной физической химии. Для понимания поверхностных процессов требуется информация об изменении химического состава по глубине в пределах слоя толщиной в несколько сотен ангстрем, о химической связи между адсорбированным веществом и поверхностью. Одним из основных методов получения такого рода информации являются рентгеноэлектронные (фотоэлектронные) спектры, интенсивности которых могут быть использованы для количественного химического анализа. Интенсивность пика в рентгеноэлектронном спектре I_i выражается соотношением:

$$I_i \sim A n_i \sigma_i \lambda_i \quad (I),$$

где A - аппаратный фактор, n_i - концентрация исследуемого вещества, σ_i - сечение фотоионизации, λ_i - длина свободного пробега фотоэлектрона.

Если кинетические энергии фотоэлектронов - величины одного порядка, то соответствующие им длины свободного пробега приблизительно равны между собой, и интенсивности пиков в спектрах определяются только сечениями фотоионизации и концентрациями. Знание теоретических сечений фотоионизации позволяет проводить количественный химический анализ.

Другой областью применения рентгеноэлектронной спектроскопии, где для обработки спектров используются теоретические сечения фотоионизации, является исследование валентных электронных уровней химических соединений. В настоящее время получено более 1000 рентгеноэлектронных и фотоэлектронных спектров различных молекул, однако однозначная интерпретация дана приблизительно для 200 из них.

Полученные в диссертации сечения фотоионизации атомов и молекул составляют теоретическую основу для интерпретации фотоэлектронных спектров валентных уровней химических соединений по относительным интенсивностям линий, в широком диапазоне энергий.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Разработка методики расчета сечений фотоионизации электронных уровней химических соединений и атомов, и расчет сечений фотоионизации широкого круга атомов и молекул для использования в рентгеноэлектронных исследованиях поверхности твердых тел и электронного строения химических соединений.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. 1. Впервые рассчитаны сечения фотоионизации атомов с незаполненными электронными оболочками N, O, F, C, Si, P, S, Cl с учетом многоэлектронных корреляций и исследована роль корреляций в зависимости от положения атома в периоде Периодической системы и энергии ионизирующего излучения. Рассчитаны сечения фотоионизации для линий Y_{M5} , Zr_{M5} , $F_{K\alpha}$, $Au_{M\alpha}$ и $Ag_{L\alpha}$, применяющихся в рентгеноэлектронном анализе поверхности твердых тел.

2. Доказана применимость приближения независимых атомных центров к расчету сечений фотоионизации молекул в области, близкой к порогу ионизации, и рассчитаны спектры большого числа молекул.

3. Исследовано влияние эффективного заряда атома в молекуле на сечение фотоионизации и дана оценка эффективного числа $5f$ - электронов в оксидах урана.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Теоретические атомные сечения фотоионизации, полученные в настоящей работе, позволяют проводить расчеты относительных интенсивностей фотоэлектронных спектров с возбуждением рентгеновскими и ультрафиолетовыми линиями и синхротронным излучением, а также интенсивностей в $(e - 2e)$ дипольных спектрах и полных сечений фотопоглощения. Эти данные необходимы при исследовании электронного строения валентных оболочек химических соединений указанными методами.

Таблицы сечений фотоионизации атомных оболочек для линий Y_{M5} , Zr_{M5} , $F_{K\alpha}$, $Au_{M\alpha}$ и $Ag_{L\alpha}$ могут быть использованы при проведении количественного анализа поверхностей твердых тел методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты настоящей работы докладывались и обсуждались на Всесоюзных Совещаниях "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений" (Свердловск, 1976 г) и (Ижевск, 1979 г), на Международном симпозиуме по электронной спектроскопии (Упсала, Швеция, 1977 г), на III Всесоюзном совещании по фотоэлектронной спектроскопии (Киев, 1977 г), на III Всесоюзном симпозиуме - совещании по квантовой химии неорганических соединений (Киев, 1977 г), на ВСХА семинаре специалистов социалистических стран (Дебрецен, Венгрия, 1980 г) на юбилейном семинаре "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь" (г.Тарту, 1980 г), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР им.Н.С.Курякова (г.Москва, 1976, 1979г).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 8 работ.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа изложена на 159 страницах, состоит из введения, четырех глав и общих выводов. Число таблиц 37, число рисунков 32. Список цитируемой литературы включает 158 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ диссертации, литературном обзоре, рассмотрены современные методы расчета сечений фотоионизации атомов и молекул: метод самосогласованного поля, много-частичная теория возмущений, приближение плоской волны, одно-центровое приближение, метод $I\alpha$ - рассеянных волн, метод Хартри - Фока - Рундана для функций непрерывного спектра, приближение независимых атомных центров. Показано, что наилучшее согласие с экспериментом дает метод самосогласованного поля, учитывающее взаимодействие фотоэлектрона с ионным остовом.

Ниже излагаются основные результаты диссертации по главам.

ГЛАВА 2. Относительные интенсивности рентгеноэлектронных спектров молекул.

С целью создания теоретической основы рентгено-электронным исследованиям состава поверхностей твердых тел, проводящимся в настоящее время в широком диапазоне энергий ионизирующего излучения, были рассчитаны сечения фотоионизации всех электронных оболочек атомов от водорода до криптона

рентгеновские линии $Y\text{Mg}$ ($h\nu = 132,3$ эВ), $Zr\text{Mg}$ ($h\nu = 151,4$ эВ), $F\text{K}\alpha$ ($h\nu = 676,5$ эВ) и атомов от водорода до цинка линии $Au\text{M}\alpha$ ($h\nu = 2122,9$ эВ) и $Ag\text{L}\alpha$ ($h\nu = 2984$ эВ). Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ - 6 по комплексу программ "Релятивистский атом. Взаимодействие электромагнитного излучения и ядра с электроном атома", разработанному в ДИИФ АН СССР. Волновые функции связанных и возбужденных состояний определялись как решения уравнения Дирака в самосогласованном поле с локальным обменным потенциалом, а сечения фотоионизации, как одноэлектронные матричные элементы переходов между этими состояниями, причем учитывались все мультипольные моменты при разложении оператора взаимодействия электрона с электромагнитным полем. Результаты расчета полных сечений фотоионизации выходятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по поглощению электромагнитного излучения в веществе, которое в исследуемом диапазоне энергий определяется процессом фотоионизации (см. Табл. 1). Здесь и далее экспериментальные данные взяты из литературы.

Таблица 1.

Сравнение теоретических и экспериментальных полных сечений фотоионизации для различных энергий излучения (в килобарнах)

| $h\nu$ (эВ) | | S | C | N | O | Ne |
|-------------|---------|-------|------|------|------|------|
| 132,3 | экспер. | 132 | 271 | 522 | 932 | 2303 |
| | теория | 151 | 300 | 547 | 947 | 2300 |
| 151,4 | экспер. | 96,7 | 201 | 383 | 686 | 1772 |
| | теория | 111,0 | 221 | 405 | 698 | 1731 |
| 676,5 | экспер. | 67,1 | 129 | 216 | 334 | 44,3 |
| | теория | 66,3 | 128 | 215 | 324 | 45,4 |
| 2122,9 | экспер. | 2,48 | 5,29 | 9,8 | 16,4 | 37,0 |
| | теория | 2,39 | 5,04 | 9,31 | 15,6 | 35,4 |
| 2984,3 | экспер. | 0,64 | 1,83 | 3,45 | 5,82 | 13,9 |
| | теория | 0,64 | 1,82 | 3,42 | 5,83 | 13,7 |

Полученные результаты позволили определить тенденции изменения сечений фотоионизации атомных оболочек в зависимости от энергии ионизирующего излучения и положения атома в Периодической системе, что может быть непосредственно использовано в рентгеноэлектронном количественном анализе. На Рис.1 приведены сечения фотоионизации 2s и 2p электронов атомов второго периода. Как видно из этого рисунка, сечения фотоионизации 2s и 2p-электронов увеличиваются при увеличении порядкового номера атома и уменьшаются при увеличении энергии ионизирующего излучения, причем в последнем случае увеличивается отношение $\sigma(2s) / \sigma(2p)$. Такие же тенденции наблюдаются и для 3s и 3p электронов атомов третьего периода.

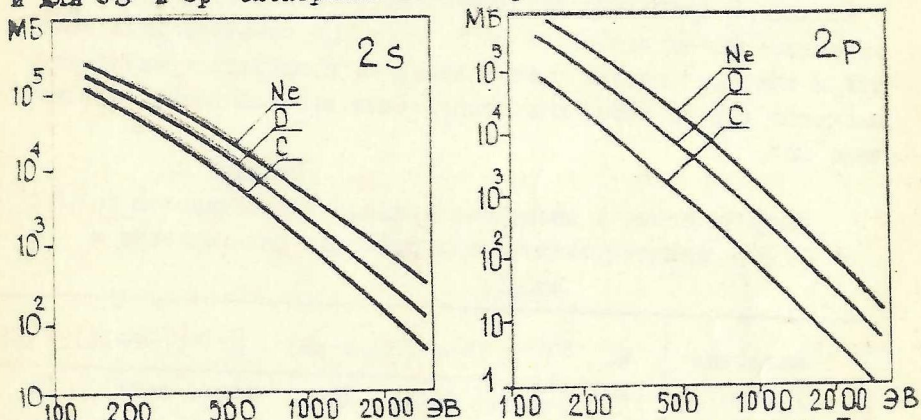


Рис.1. Сечения фотоионизации 2s и 2p-электронов атомов II периода при различных энергиях ионизирующего излучения (в расчете на один электрон).

Для определения сечений фотоионизации и относительных интенсивностей рентгеноэлектронных спектров валентных электронных оболочек химических соединений применялась формула, предложенная У.Галкусом:

$$\sigma_{\text{МО}}^i = \sum_{\lambda} P_{\lambda i} \sigma_{\lambda} \quad (2),$$

где $P_{\lambda i}$ - заселенность λ -атомной орбитали в i -молекулярной орбитали, а σ_{λ} - соответствующее атомное сечение фотоионизации.

Значения $P_{\lambda i}$ брались из имеющихся в литературе неограниченных расчетов молекул.

Как видно из этой таблицы, расчеты в целом правильно передают зависимость интенсивности от характера молекулярного уровня, причем точность расчета выше, чем в часто применяемом приближении плоской волны. Не менее важной характеристикой является изменение относительных интенсивностей при изменении энергии возбуждающего излучения. Данные таблицы 3, где приведены теоретические и экспериментальные относительные интенсивности в рентгеноэлектронных спектрах H_2O , свидетельствуют о том, что теория правильно передает такие изменения.

Таблица 3.

Теоретические и экспериментальные относительные интенсивности в рентгеноэлектронных и фотоэлектронных спектрах H_2O

| $h\nu$ (эВ) | | I_{b_1} | $3a_1$ | I_{b_2} | $2a_1$ |
|-------------|---------|-----------|--------|-----------|--------|
| 123,6 | теория | 1,00 | 2,78 | 0,53 | 12,7 |
| | экспер. | 1,00 | 3,03 | 0,90 | 11,2 |
| 151,4 | теория | 1,00 | 0,95 | 0,55 | 1,32 |
| | экспер. | 1,00 | 1,03 | 0,66 | 1,27 |
| 132,3 | теория | 1,00 | 0,89 | 0,56 | 1,11 |
| | экспер. | 1,00 | 1,13 | 0,76 | 1,09 |
| 40,8 | теория | 1,00 | 0,82 | 0,77 | 0,32 |
| | экспер. | 1,00 | 0,90 | 0,87 | 0,33 |
| 21,2 | теория | 1,00 | 0,88 | 1,28 | - |
| | экспер. | 1,00 | 0,86 | 1,10 | - |

Из сравнения теоретических и экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1. Приближение независимых атомных центров (формула (2)) может быть использовано для расчета относительных интенсивностей и интерпретации рентгеноэлектронных спектров в области ультрафиолетового рентгеновского излучения.

2. Отклонения теории от эксперимента проявляются в занижении теорией интенсивностей внешних молекулярных орбиталей (состоящих в основном из $2p$ атомных орбиталей) по отношению к внутренним (состоящим в основном из $2s$ атомных орбиталей). Это указывает на то, что теоретическое отношение атомных сечений $\sigma(2p) / \sigma(2s)$ занижено, что особенно заметно для инертных газов. Для улучшения согласия теории с экспериментом следует провести более точные расчеты атомных сечений фотоионизации. Эти расчеты рассмотрены в следующей главе.

ГЛАВА 3. Сечения фотоионизации молекул в области, близкой от порога

Причина недостаточно точной передачи отношения атомных сечений фотоионизации $\sigma(2p) / \sigma(2s)$ одноэлектронной моделью Хартри-Фока заключается в неучете этой моделью многоэлектронных корреляций, проявляющихся в эффективном экранировании внешней p -оболочки внутренней s -оболочки, что приводит к значительному уменьшению сечения фотоионизации последней. Такие эффекты могут быть учтены в приближении случайных фаз с обменом (RPAE), являющимся более точным, чем приближение Хартри-Фока. Роль многоэлектронных корреляций в процессе фотоионизации была хорошо изучена для инертных газов, однако для атомов с незаполненной оболочкой, которые и представляют основной интерес в химии, было проведено чрезвычайно мало расчетов. Это связано с тем, что многочастичная теория возмущений в своей обычной формулировке применима только к невырожденным основным состояниям, каковыми являются состояния атомов с заполненными оболочками и основные термы атомов с полузаполненной внешней оболочкой.

Для распространения приближения случайных фаз с обменом на атомы с незаполненной оболочкой, было предложено использовать в качестве основного состояния атома - терм средней по конфигурации, введенный Слетером, который является хорошим приближением для описания атома в молекуле. Далее для описания оператора взаимодействия электрона с электромагнитным полем и другими электронами был применен метод связывания операторов в полный орбитальный момент, что дало возможность учитывать сразу весь набор диаграмм теории возмущений, отвечающий опре-

деленному физическому оператору. Это позволило в компактной форме записать матричные элементы взаимодействий, ответственных за перераспределение интенсивностей между ns и np -каналами и обосновать применимость многочастичной теории возмущений к терму, среднему по конфигурации.

Для расчета сечений фотоионизации атомов с учетом многоэлектронных корреляций нами был использован комплекс программ "Атом", разработанный в ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР. Расчеты для одного атома занимали приблизительно 2 часа машинного времени на ЭВМ - БЭСМ - 6 и состояли из трех этапов. Сначала рассчитывалось основное состояние атома в приближении Хартри - Фока для среднего по конфигурации термина. Затем вычислялся набор состояний непрерывного спектра в поле иона с дыркой в соответствующей оболочке. Сечения фотоионизации находились как решения интегрального уравнения, в котором учитывались многоэлектронные корреляции в приближении случайных фаз с обменом. Были рассчитаны сечения фотоионизации $2s$ и $2p$ оболочек атомов C , N , O и F и $3s$ и $3p$ -оболочек атомов Si , P , S и Cl для энергий излучения от порога ионизации до $170 + 190$ эВ.

Как видно из рис.2, на котором приведены результаты расчета для атома азота, влияние многоэлектронных корреляций при-

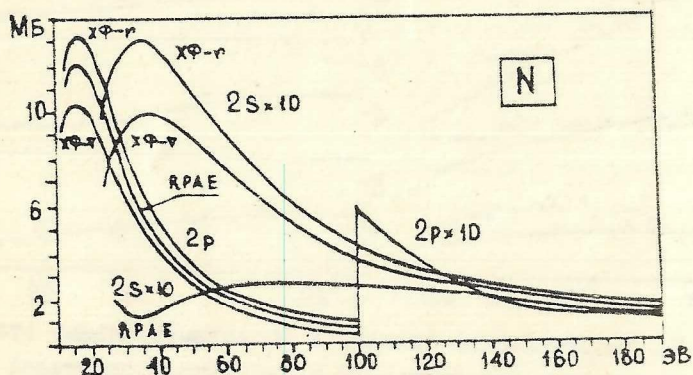


Рис.2. Сечения фотоионизации атома азота в приближении Хартри - Фока с операторами длины (ХФ-г) и скорости (ХФ-в) и случайных фаз с обменом (RPAE).

водят к уменьшению сечения фотоионизации $2s$ -оболочки по сравнению с Хартри-Фоксовским значением вблизи порога в $5 + 10$ раз,

и даже при энергиях $h\nu \sim 130$ эВ, это влияние еще весьма значительно.

Полученные атомные сечения позволили впервые провести расчет сечений фотоионизации большого числа молекул и проверить применимость формулы (2) в области близкой от порога ионизации. Были рассчитаны сечения фотоионизации молекул CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O , CN^- , N_2 , CO , CO_2 , HF и NO_2^- для линий He (I) ($h\nu = 21,2$ эВ), He (II) ($h\nu = 40,8$ эВ),

YMG ($h\nu = 152,8$ эВ) и ZrMG ($h\nu = 151,4$ эВ) и молекул CO , CO_2 , H_2O , N_2O , N_2 , H_2S в непрерывном диапазоне энергий от порога ионизации до $h\nu = 40 + 60$ эВ.

На рис. 3 приведены теоретические сечения фотоионизации молекулярных орбиталей CO_2 и H_2O вместе с экспериментальными данными, полученными при возбуждении спектров синхротронным излучением (CO_2) и быстрыми электронами (e_{2e}) спектр (H_2O).

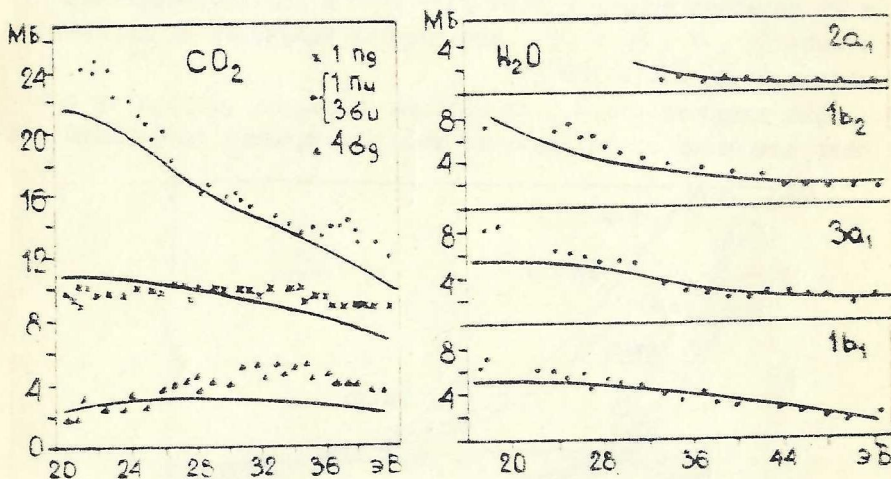


Рис. 3. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) сечения фотоионизации молекулярных орбиталей CO_2 и H_2O

Как видно из этого рисунка, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом.

В таблице 4 приведены теоретические относительные интенсивности в He (I), He (II), YMG и ZrMG спектрах молекул CO вместе с экспериментальными данными, для сравнения приведены также наши результаты, полученные в приближении Хартри-Фока - Слетера и результаты других авторов в приближении про-

Таблица 4.

Теоретические и экспериментальные относительные интенсивности в фото- и рентгеноэлектронных спектрах молекулы CO

| МО | He(I) $h\nu = 21,2$ эВ | | | He(II) $h\nu = 40,8$ эВ | | |
|---|------------------------|----------------------|------------------|-------------------------|----------------------|------------------|
| | экспер. | теория | ПВ ¹⁾ | экспер. | теория | ПВ ¹⁾ |
| 5σ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 1π | 1,9 | 2,9 | 0,6 | 3,8 | 4,3 | 1,9 |
| 4σ | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 2,0 | 1,4 | 0,5 |
| <hr/> УМ5 $h\nu = 132,3$ эВ ZrM5 $h\nu = 151,4$ эВ | | | | | | |
| | экспер. | теория ²⁾ | ПВ | экспер. | теория ²⁾ | ПВ |
| 5σ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | | (1,0) | | | (1,0) | |
| 1π | 3,3 | 3,6 | 1,9 | 3,2 | 3,3 | 2,7 |
| | | (2,4) | | | (2,2) | |
| 4σ | 1,46 | 1,9 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 1,1 |
| | | (1,7) | | | (1,7) | |
| 3σ | 2,3 | 1,7 | 0,4 | 1,6 | 1,9 | 0,2 |
| | | (1,8) | | | (2,0) | |

- 1). Расчеты в приближении плоской волны (по литературным данным).
- 2). В скобках даны наши результаты в приближении Хартри-Фока - Слетера.

Как видно из этой таблицы, расчеты находятся в лучшем согласии с экспериментом, чем результаты, полученные в приближении плоской волны и правильно передают зависимость интенсивностей от характера молекулярного уровня для каждой из энергий излучения. Учет многоэлектронных корреляций привел к улучшению согласия теории с экспериментом для орбиталей 1π при $h\nu = 132,3$ эВ и $151,4$ эВ.

В настоящее время одной из распространенных методик интерпретации фотоэлектронных спектров является анализ изменения интенсивностей при переходе He(I) → He(II). Сравнение теоретических и экспериментальных относительных интенсивностей для молекул CO₂ и C₂H₄ при таком переходе указывает на то, что теоретические данные правильно передают также изменение относительных интенсивностей при изменении энергии ионизирующего излучения и могут быть использованы для интерпретации фотоэлектронных спектров.

Таблица 5.

Теоретические и экспериментальные относительные интенсивности I (He(II) / I (He(I)), нормированные на первый уровень

| CO ₂ | | | | C ₂ H ₄ | | | |
|-----------------|---------|--------|------------------|-------------------------------|---------|--------|------------------|
| МО | экспер. | теория | ПВ ^{I)} | МО | экспер. | теория | ПВ ^{I)} |
| Π _g | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1Π | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Π _u | 0,46 | 0,72 | 0,71 | 3σ _g | 0,34 | 0,92 | 7,60 |
| σ _u | 0,62 | 0,91 | 1,25 | 2σ _u | 0,34 | 0,78 | 2,20 |
| σ _g | 2,00 | 1,57 | 0,30 | | | | |

I). Расчеты в приближении плоской волны (по литературным данным).

Расчет относительных интенсивностей в He(I) и He(II) спектрах молекулы бензолхлорида (C₆H₅CCl) показал, что при увеличении размеров молекулы точность расчета не уменьшается. При этом объем вычислений растет лишь незначительно.

ГЛАВА 4. Влияние эффективного заряда атома в молекуле на сечение фотомонизации

При образовании химической связи происходит перераспределение электронной плотности между атомами, образующими химическое соединение, в результате чего атомные электроны оказываются в измененном электрическом поле.

Имеющиеся в литературе расчеты изовалентных последовательностей инертных газов указывает на сильную зависимость сечения

фотоионизации вблизи порога от заряда ядра при неизменной электронной конфигурации. Аналогичные эффекты должны проявляться при изменении эффективного заряда атома, который может быть описан в терминах изменения числа валентных электронов.

В настоящей работе исследована возможность уточнения приближения независимых атомных центров путем введения в формулу (2) атомных сечений фотоионизации, рассчитанных для ионов с эффективным зарядом приближенно равным заряду атома в молекуле. Для этого были рассчитаны сечения фотоионизации ионов $C^+(2s^2 2p)$, $N^+(2s^2 2p^2)$, $O^+(2s^2 2p^3)$ и $(3s^2 2p^2)$. Расчеты проводились с учетом многоэлектронных корреляций по изложенному выше методу. Установлено сильное влияние эффективного положительного заряда для атомов III периода. Сечение фотоионизации S^{2+} уменьшилось на пороге на два порядка по сравнению с нейтральным атомом (в расчете на один электрон). Для атомов второго периода эффект менее ярко выражен.

В качестве объекта исследования была выбрана молекула SF_6 , где атом серы имеет большой эффективный заряд, который мы, в соответствии с имеющимися литературными оценками, положили равным + 2.

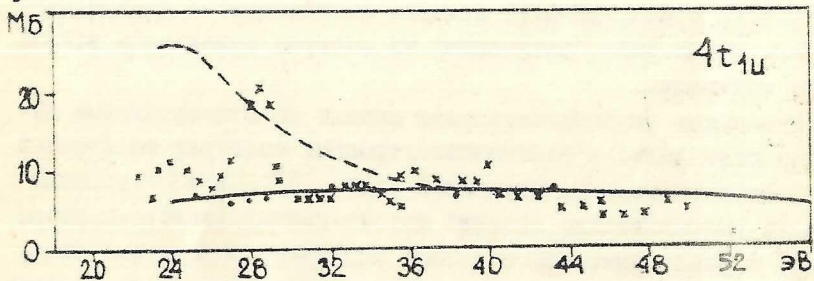


Рис. 4. Сечение фотоионизации $4t_{1u}$ орбитали SF_6 .

Точки - эксперимент

Сплошная линия - теория с использованием сечений для S^{2+}

Пунктир - теория с использованием сечений S^0

Были рассчитан фотовольтовый спектр молекулы SF_6 , причем сечение фотоионизации $4t_{1u}$ орбитали, в которой имеется большая доля S - Зр-электронов, рассчитывалось с использо-

ванием как сечений для S^{2+} , так и S^0 (см. рис. 4). Из рис. 4 видно, что учет эффективного заряда на атоме серы приводит к увеличению сечения на пороге примерно в 2,5 раза. Отметим, что узкий резонанс при $h\nu = 28$ эВ носит чисто молекулярный характер и не может быть описан в используемом приближении.

Молекула SF_6 исследовалась многими авторами, как экспериментально, так и теоретически, однако до сих пор сохраняется неоднозначность интерпретации отдельных пиков в фотоэлектронном спектре.

Нам были рассчитаны относительные интенсивности в спектре SF_6 , для имеющихся интерпретаций, и сделана оценка среднего относительного отклонения каждого из расчетов от эксперимента при $h\nu = 54$ эВ и $h\nu = 1486,6$ эВ, где имелись точные экспериментальные данные. В результате было установлено, что порядок уровней It_{1g} , It_{2u} , $5t_{1u}$, $3e_g$, It_{2g} , $4t_{1u}$, $5a_{1g}$ полученный из неэмпирического расчета энергий связи в анализе интенсивностей фотоэлектронного спектра, разными авторами, является более предпочтительным (среднее отклонение при $h\nu = 54$ эВ 15%), чем порядок уровней It_{1g} , It_{2u} , $3e_g$, $5t_{1u}$, It_{2g} , $4t_{1u}$ и $5a_{1g}$ (среднее относительное отклонение при $h\nu = 54$ эВ 33%), полученный из анализа резонансов вблизи порога ионизации.

На основании экспериментальных данных по относительным интенсивностям полос в рентгеноэлектронных спектрах соединений урана, соответствующих валентной зоне, $5f$ и $4f$ уровням урана, и теоретических сечений фотоионизации кислорода, фтора и урана с различными эффективными зарядами, рассчитано число $5f$ электронов в соединениях урана. Получено, что число электронов в соединениях UO_2 , U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8 , UF_4 в валентной зоне равно 0,90, 1,38, 1,54, 1,32, 0,33, а на $5f$ уровне урана равно 2,16, 1,06, 0,49, 0,23, 1,81. Результаты находятся в качественном соответствии с литературными данными расчета UO_2 методом $I\alpha$, согласно которому на $5f$ -уровне находится 2,0 $5f$ -электрона, а в валентной зоне 0,6 $5f$ -электрона.

Полученные данные свидетельствуют о том, что соединения

U_3O_8 и U_2O_5 нельзя рассматривать, как механические смеси $2UO_3 + UO_2$ и $UO_3 + UO_2$, соответственно. Как и следовало ожидать, число $5f$ -электронов в UF_4 существенно меньше, чем в UO_2 . Разработанный метод может быть распространен и на другие соединения урана.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны сечения фотоионизации атомов от водорода до криптона для линий рентгеновского излучения $YM\zeta$, $ZrM\zeta$ и $FK\alpha$ и атомов от водорода до цинка для линий $AuM\alpha$ и $AgL\alpha$. Для атомов C, N, O, F, Si, P, S, Cl впервые проведены расчеты сечений фотоионизации внешних электронных оболочек с учетом многоэлектронных корреляций в области $h\nu \leq 190$ эВ. Установлено большое влияние корреляций на относительные интенсивности не только вблизи порога, но и в спектрах $YM\zeta$ и $ZrM\zeta$, и определены тенденции изменения сечений фотоионизации в зависимости от положения атома в Периодической системе.

2. Рассчитаны относительные интенсивности в фотоэлектронных спектрах He(I), He(II), $YM\zeta$, $ZrM\zeta$ валентных уровней молекул CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O , CN^- , N_2 , CO , CO_2 , N_2O , NO_2^- , HF , CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F и сечения фотоионизации молекулярных орбиталей молекул CO , CO_2 , N_2O , N_2 и H_2O в непрерывном диапазоне энергий $h\nu \leq 60$ эВ. Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментом.

На основании сравнения с экспериментальными данными по относительным интенсивностям в He(I), He(II), $YM\zeta$ и $ZrM\zeta$ фотоэлектронных спектрах, а также по парциальным и полным сечениям фотоионизации, полученным при возбуждении спектров синхротронным излучением и быстрыми электронами, доказана применимость приближения независимых атомных центров к расчету сечений фотоионизации молекул в области, близкой от порога.

3. Установлено большое влияние эффективного (положительного) заряда на сечение фотоионизации Zr -оболочек атомов 3-го периода, приводящее к уменьшению сечения фотоионизации на порогое на два порядка.

4. На примере $4t_{1u}$ орбитали в SF_6 показано, что при расчете сечений фотоионизации молекул, содержащих атомы 3-го периода с большим эффективным зарядом, следует использовать атомные сечения фотоионизации, полученные с учетом этого заряда.

5. Рассчитаны интенсивности фотоэлектронного спектра SF_6 для $h\nu \leq 54$ эВ. Точность расчета при $h\nu = 30 + 40$ эВ составляет 15-20%. На основании этого расчета проведена интерпретация фотоэлектронного спектра SF_6 и установлено, что порядок уровней It_{1g} , $It_{2u} + 5t_{1u}$, $3eg$, It_{2g} , $4t_{1u}$ и $5a_{1g}$ более предпочтителен, чем порядок It_{1g} , $It_{2u} + 3eg$, $5t_{1u}$, It_{2g} , $4t_{1u}$, $5a_{1g}$, полученный из анализа резонансов вблизи порога.

6. Сделана оценка эффективного числа $5f$ -электронов урана в валентной зоне и на $5f$ -уровне урана в соединениях UO_2 , U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8 , UF_4 .

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Нефедов В.И., Яржемский В.Г. Расчет относительных интенсивностей Р₅-спектров при различных энергиях возбуждения. Тезисы докладов Совещания "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений". (Свердловск, 1976 г). с.27.
2. Nefedov V.I., Yarzhevsky V.G. Relative intensities in U-K α photoelectron spectra. Part.III. Journal of Electron Spectroscopy. 1977.- V.1, p.1-11.
3. Nefedov V.I., Yarzhevsky V.G. Theoretical calculations of relative intensities in ESCA. Physica Scripta. 1977.- V.16. p.291 - 295 .
4. Яржемский В.Г., Нефедов В.И. Сечения фотоионизации атомных оболочек для F K_{α} - линий. Журнал структурной химии. 1978.- Т.19 № 5, с.934 - 937.

5. Yarzhansky V.G., Nefedov V.I., Band I.M.,
Trzhaskovskaya M.B. Relative intensities in X-Ray
Photoelectron spectra. Part V. Journal of Electron
Spectroscopy. 1980.-V.18,p.173-177.
6. Yarzhansky V.G., Nefedov V.I., Amisia M.Ya.,
Cherepkov M.A., Chernysheva L.V. Relative intensities
in X-Ray photoelectron spectra. Part.VI. The Spectra
of He(I) , He (II) , YM ζ and ZrM ζ . Journal of
Electron Spectroscopy. 1980.-V.19,p.123 - 154.
7. Nefedov V.I., Yarzhansky V.G. Photoionization cross
sections and relative intensities in photoelectron
spectra He(I) , He (II) , YM ζ and ZrM ζ . Atomki
Közlemények. 1980.- V.22, № 1.p.21-22.
8. Яркжанский В.Г., Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Нефедов В.И.
Влияние многоэлектронных корреляций на интенсивности
фото- и рентгеноэлектронных спектров. Тезисы докладов
Совещания " Рентгеновские и рентгеноэлектронные спек-
тры и электронная структура металлов, сплавов и химиче-
ских соединений". (Ижевск, 1979 г). с.10-11.

Секция 348. Тираж 120 экз. ТТ4110 от 3.07.80 г.

Центральная аэрологическая обсерватория.