

УДК 535.34—32.01

ДАЛЬНЯЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В.

С позиций формализма локализованных орбиталей получены общие соотношения, устанавливающие взаимосвязь между изменениями сечения поглощения атома в твердом теле с потенциалом окружения этого атома. Эти соотношения исследуются для случая дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения неметаллов. Показано, что они переходят в известное выражение для дальней тонкой структуры. В ходе анализа установлено, что основные ограничения на его использование со стороны малых энергий фотоэлектрона определяются плоскостным и кинематическим приближениями.

В настоящее время для получения информации об атомной структуре аморфных, нарушенных и биологических объектов широко используется анализ дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ДТС РСП) или EXAFS-структуры, удаленной от края непрерывного поглощения более чем на 50 эВ [1-3]. В этом случае при определенных приближениях удается в аналитическом виде получить взаимосвязь между поведением функции $\chi(k)$, характеризующей изменения в сечении поглощения атома в веществе, и расстоянием $R_{gg'}$ от поглотившего квант атома (g) до его ближайших соседей (g'). Так, для K -спектров¹

$$\chi(k) = \frac{\sigma(k) - \sigma^0(k)}{\sigma^0(k)} = \sum_{g'} \frac{N_{g'} |A_{g'}|}{k R_{gg'}^2} \sin(2k R_{gg'} + \delta_{gg'}), \quad (1)$$

где σ_0 и σ — сечения поглощения атома g в свободном состоянии и в химически связанном; $k = \sqrt{E}$, E — кинетическая энергия фотоэлектрона; $A_{g'}(k)$ — амплитуда рассеяния назад атомом g' ; $N_{g'}$ — эффективное координационное число; $\delta_{gg'}$ — фазовый сдвиг. Достоверность результатов, получаемых из анализа ДТС РСП определяется приближенным характером соотношения (1) для всего интервала энергий, точностью используемых в (1) параметров, а также шириной спектрального интервала, для которого известно экспериментальное поведение $\chi(k)$.

В данной работе в рамках формализма локализованных орбиталей [4] устанавливаются общие соотношения, характеризующие взаимосвязь между сечением процесса поглощения и потенциалом окружения для неметаллов. Эти соотношения исследуются для случая больших энергий выбитого электрона, и на основе этого обсуждаются эффективные пути уточнения соотношения (1).

Исходный процесс фотопоглощения представим следующим образом: в некоторый момент времени в результате поглощения кванта происходит ионизация $n l_0$ -оболочки атома g в твердом теле, образовавшийся в результате фотоэлектрон движется в потенциальном поле ионизованного атома и атомов его окружения. Атом g будем рассматривать как высоковозбужденный точечный дефект. Если пренебречь распадом вакансии и перестройкой электронных оболочек, то система «кристалл с центром» окажется стационарной («замороженной»). Используя подход, применяемый в теории точечных дефектов [5], запишем волновую функцию такой системы как

$$\Psi(x, x'; R) = A \varphi(x; R) \phi(x'; R), \quad (2)$$

¹ Эффекты, связанные с колебаниями атомов решетки и неупругими потерями фотоэлектрона, не рассматриваются, поэтому соответствующие множители в (1) опущены. Обсуждение указанных эффектов можно найти в [1-2].

где x, x' и R — совокупности координат электронов атома (иона) g и остальных атомов кристалла, а также ядер соответственно, A — оператор антисимметричной перестановки координат электронов. В предположении сильной локализации φ и ψ на соответствующих атомах, справедливом по крайней мере с хорошей точностью для ионных кристаллов, найдем уравнение для волновых функций атома (иона) g в кристалле. В одноэлектронном приближении это уравнение имеет вид [5, 6]

$$[\hat{H}_g + W(r; \mathbf{R})] \varphi(r, R) = E \varphi(r, R). \quad (3)$$

В (3) $\hat{H}_g$ — одноэлектронный гамильтониан атома g , соответствующие ему собственные функции обозначим через $\varphi_0(r)$; W — внешний к атому g потенциал, создаваемый всеми атомами окружения. Под действием его происходят деформация всех атомных орбиталей $\varphi_0 \rightarrow \varphi$ и искажение сечений поглощения оболочек этого атома $\sigma^0(k) \rightarrow \sigma(k)$. При рассмотрении сечений переходов из основной nl_0 -оболочки атома g деформацией nl_0 -оболочки можно пренебречь, поэтому все изменения в таком сечении обусловлены изменениями состояний непрерывного спектра $\varphi_0(E > 0, r)$.

С учетом сказанного полученные в [4] соотношения между парциальным сечением поглощения атома g и потенциалом окружения запишем в более общей форме, не предполагая явного вида функций φ_0 ,

$$\sigma_{nl_0 l}^{\Gamma}(k) = \sigma_{nl_0 l}^0(k) M_l^{\Gamma}(k), \quad (4)$$

$$M_l^{\Gamma}(k) = \text{Re} \sum_t [(1 + BS)(1 - BS)^{-1}]_{\alpha, \alpha}, \quad (5)$$

$$\frac{dB}{dr} = \frac{i}{2k} [\varphi_0^+ + B\varphi_0^-] W [\varphi_0^+ + B\varphi_0^-]. \quad (6)$$

Через $\sigma_{nl_0 l}^0$ обозначено соответствующее парциальное сечение перехода $nl_0 \rightarrow El$ в свободном атоме (ионе) g , B — матрица отражения электрона от окружения атома g , W — матрица взаимодействия электрона с потенциалом окружения: $W_{\alpha\alpha'} = \sum_{\lambda} W_{\lambda}(r) \Theta_{\alpha\lambda\alpha'}$, где W_{λ} — члены разложения $W(r)$ по мультиполям относительно g -центра, а $\Theta_{\alpha\lambda\alpha'}$ — интеграл по угловым переменным. Элементы диагональных матриц $[\varphi_0^{\pm}]_{\alpha\alpha} = \varphi_{0l}^{\pm}(kr)$, $\varphi_{0l}^{\pm}$ — радиальные функции электронов атома (иона) g с асимптотиками $(1/r) \exp[\pm i(kr - l\pi/2 + \tau_l)]$ при $kr \rightarrow \infty$, τ_l — кулоновская фаза; $\alpha = \{l\Gamma t\}$, где t — нумерует эквивалентные представления с данным орбитальным квантовым числом l , а Γ — неприводимое представление группы симметрии атома g в кристалле.

Амплитуды отражения $B_{\alpha\alpha'}(k)$ (элементы матрицы B) рассматриваются в (6) как фазовые функции [7] $B_{\alpha\alpha'}(k, r)$. Естественное граничное условие для них — отсутствие отражения вне области действия потенциала окружения $B(k, \infty) = 0$. Так как внутри сферы Вигнера—Зейтца ($r < b_g$) потенциал $W(r)$ можно считать постоянным и положить равным нулю [5], то матрица отражения $B(k, b_g)$, найденная из (6) на сфере Вигнера—Зейтца, характеризует действие всего потенциала окружения на фотоэлектрон.

Таким образом, задача исследования тонкой структуры РСП в используемом подходе сводится к изучению изменений в сечении процесса поглощения остовных оболочек атома при переходе его из свободного состояния в химически связанное. При этом появление этих изменений можно представить как результат дифракции фотоэлектрона от окружения атома g в твердом теле. Неупругим рассеянием фотоэлектрона от окружения, как уже отмечалось, пренебрегается. Предполагается, что для неметаллов учет этого эффекта приведет главным образом к ослаблению контрастности деталей $M_l^{\Gamma}(k)$.

Электронная перестройка, сопровождающая ионизацию внутренней оболочки, может приводить к нерегулярностям спектрального хода σ^0 [8, 9], сравнимым по величине с дифракционными эффектами в σ . Метод локализованных орбиталей позволяет сравнительно просто учесть влияние таких эффектов на структуру $\sigma(k)$. Следуя методам, развитым в теории атомной фотоионизации [8-10], представим парциальное сечение атома (иона) в твердом теле как

$$\sigma_{n l_0 l}^{\Gamma}(k) = \sum_j w_j \sigma_{n l_0 l j}^0(k) M_{l j}^{\Gamma}(k).$$

Здесь включено дополнительное суммирование по каналам j распада вакансий и перестройки электронных оболочек, относительная вероятность которых w_j . Функция $M_{l j}^{\Gamma}$ характеризует дифракционные искажения атомного сечения $\sigma_{n l_0 l j}^0$. Заметим, что процессы распада (особенно Оже-распад) могут привести к заметным изменениям вида функций $\varphi_{0 l j}^{\pm}$ и тем самым дифракционной картины ($M_{l j}^{\Gamma}(k)$).

Тем не менее представление исходной системы «кристалл с центром» как стационарной во многих случаях, по-видимому, является удовлетворительным. В этом приближении рассмотрим взаимосвязь между σ и W для случая, когда энергия выбитого электрона велика (область ДТС РСП), так что коэффициент отражения фотоэлектрона от окружения мал

$$\rho_{ll'}(k) = |B_{ll'}(k)| \ll 1$$

(индекс Γ фиксирован, а l положен равным 1). Тогда, во-первых, в разложении M_l в ряд по степеням коэффициента отражения [4] сохраним только линейный член, который отвечает однократному отражению фотоэлектрона от окружения

$$M_l = 1 + 2\bar{\rho}_l \cos 2(\delta_l + \tau_l + \arg \bar{B}_l),$$

δ_l и τ_l — фазы рассеяния на короткодействующем и дальнодействующем потенциалах атома (иона) g , $\bar{\rho}_l = |\bar{B}_l|$, где $\bar{B}_l$ — эффективная амплитуда отражения от анизотропного потенциала [11], учитывающая возможные изменения при отражении фотоэлектрона. Во-вторых, при определении амплитуды отражения пренебрежем изменениями проходящей волны (член $B\varphi_0^-$ в правой части (6) положен равным нулю)

$$B_{ll'}(k) = \frac{1}{2ik} \int_0^{\infty} \varphi_{0l}^+ W_{ll'} \varphi_{0l'}^+ r^2 dr.$$

Это соответствует в нашем случае кинематическому приближению [1]. Последнее приближение можно усилить, взяв волновую функцию улетающего электрона в виде плоской волны

$$B_{ll'} \sim (2ik)^{-1} W_{ll'}(k),$$

где $W_{ll'}(k)$ — фурье-образ $W_{ll'}(r)$. Таким образом, вместо соотношений (5) и (6) получаются более простые — (9) и (10) или (11).

Сделаем еще одно приближение, которое касается роли анизотропии потенциала окружения в формировании отраженной волны: пренебрежем недиагональными элементами матрицы отражения и запишем

$$\bar{\rho}_l \approx \rho_{ll}.$$

Влияние отброшенных недиагональных членов видно из оценки $\bar{\rho}_l - \rho_{ll} \leq \sum_{l' \neq l} \rho_{ll'}^2$ [13]. Конечно, справедливость (12) определяется не только условием $\rho_{ll} \ll 1$, но и конкретным видом потенциала окружения. Однако приближение (12) хотя и не обязательно, но чрезвычайно удобно, поскольку позволяет значительно сократить объем вычислений и сделать более наглядными получаемые результаты.

Объединяя (9), (11) и (12), найдем, что изменения парциального сечения фотопоглощения атома в твердом теле связаны с потенциалом окружения следующим образом:

$$M_l(k) = 1 + 2\rho_l(k) \sin 2(\delta_l(k) + \arg W_{ll}(k)).$$

Заметим, что если потенциал окружения $W(r)$ задать в простейшем виде $\sum_g N_g A_g \delta(r - R_{gg'})$, то получим $M_l = 1 + \chi_l$, где χ_l дается выражением (12). Таким образом, полученные общие соотношения (5) и (6) переходят в хорошо известное выражение в теории ДТС РСП. Вопросы, связанные с более точным

аппроксимацией потенциала $W(r)$, здесь не рассматриваются. Их обсуждение можно найти, например, в [5].

Сделанные приближения ограничивают энергетический интервал, где справедливо соотношение (13). Первый шаг в направлении уточнения зависимости M_l от E состоит, по-видимому, в использовании более точных (по сравнению с плоскими волнами) функций фотоэлектрона $\varphi_{0l}^\pm(kr)$: в учете их кривизны ($\varphi_{0l}^+ = h_l^+(kr)$ — сферические функции Ганкеля [14]), а также их изменений из-за наличия кулоновского потенциала ($\varphi_{0l}^- = u_l^-(kr)$ — сферические кулоновские функции [14]).

Влияние кривизны фронта фотоэлектронной волны на тонкую структуру $\sigma(k)$ в последнее время обсуждалось в ряде работ [15–19]. В целом отмечается, что основные изменения $M_l(k)$ за счет указанного эффекта следует ожидать в области достаточно малых энергий фотоэлектрона ($E \leq 50$ эВ). Однако необходимо иметь в виду, что этот вопрос тесно связан с кинематическим приближением (соотношение (10)). Уточнение последнего, в частности, предполагает учет для проходящей сквозь окружение фотоэлектронной волны изменений, в силу которых амплитуды ее отражения от удаленных атомов окажутся отличными от определяемых выражением (10). Это коррелирует с результатами [17], где показано, что различия в сечении рассеяния вперед для плоской и сферической волн становятся заметными. Кроме того, проведенный нами анализ расчетов методом локализованных орбиталей сечений поглощения K -оболочек катионов в кристаллах LiF и NaF [4, 13] показал, что функции $M_l(k)$, рассчитанные в приближении однократного и многократного отражений, различаются меньше чем на 5 % в интервале энергий $E \geq 2$ (3) Ry, при этом амплитуды отражения для $2 < E < 10$ Ry должны находиться из решения полного уравнения (6). Один из возможных путей одновременного учета этих эффектов (кривизны фронта фотоэлектронной волны и ее преломление при прохождении сквозь окружение), сохраняющий аналитическую зависимость $M_l(k)$ от потенциала окружения, состоит в сохранении в правой части уравнения (6) только линейных по V членов. ■

Литература

- [1] EXAFS Spectroscopy. Technique and Applications / Ed. by B. K. Ted, D. C. Joy, N. Y. — London, 1981.
- [2] EXAFS for inorganic system. Proc. of the Duresbury Study Weekend / Ed by C. D. Gardner, S. S. Hashain, 28–29 March, 1981.
- [3] Pendry J. B. — Comments Sol. St. Phys., 1983, v. 10, N 4, p. 219–231.
- [4] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. — ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 837–844.
- [5] Петрашень М. И., Абаренков И. В., Эварестов Р. А., Березин А. А. — В кн.: Вопросы теоретической физики. Ч. I. Л., 1974, с. 208–262.
- [6] Adams W. H. — J. Chem. Phys., 1962, v. 37, N 9, p. 2009–2018.
- [7] Бабиков В. В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М., 1976.
- [8] Amusia M. Ya., Chererkov N. A. — Case St. At. Phys., 1975, v. 5, N 2, p. 47–179.
- [9] Сухоруков В. Л., Петров И. Д., Демехин В. Ф., Лаврентьев С. В. — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1985, т. 49, № 8, с. 1463–1470.
- [10] Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kurchenko V. A. — J. Phys. B., 1981, v. 14, p. L667–L670.
- [11] Ведринский Р. В., Крайзман В. Л., Новакович А. А., Тетерин Ю. А. — Препринт ИАЭ-3368/12, 1980.
- [12] Каули Дж. Физика дифракции. М., 1979.
- [13] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. — ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2881.
- [14] Мессна А. Квантовая механика. М., 1978.
- [15] Müller J. E., Schaich W. L. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 10, p. 6489–6492.
- [16] Buncher G. B., Stern E. A. — Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, N 21, p. 1990–1993.
- [17] Poon H. C., Snider D., Tong S. Y. — Phys. Rev. B, 1986, v. 33, N 4, p. 2198–2206.
- [18] Sagurton M., Bullock E. L., Saiki R., Kaduwela A., Brundle C. R., Fadley C. S., Rehr J. J. — Phys. Rev. B, 1986, v. 33, N 4, p. 2207–2213.
- [19] McCale A. G., Knapp C. S., Chan S.-K. — Phys. Rev. B, 1986, v. 33, N 2, p. 841–846.

Поступило в Редакцию 5 июня 1986 г.