

коэффициентов диффузии серебра D^* определялись по тангенсу угла наклона θ прямой $\ln I = f(l^2)$ по формуле

$$D^* = \frac{1}{4t \operatorname{tg} \theta}.$$

В таблице приведены результаты полученных значений коэффициентов диффузии для разных температур.

Значения D^* для разных температур

T, K	t, c	p, cm^{-3}	$D^*, cm^2/c$
673	$9 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{20}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$
773	$4 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{20}$	$5.2 \cdot 10^{-9}$
873	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{20}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$

По полученным значениям эффективных коэффициентов диффузии построена температурная зависимость $\ln D^* = f(10^3/T)$, приведенная на рис. 2. Из полученной зависимости D^* от T получаем следующее аналитическое выражение

$$D^* = 7 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-0.73 \pm 0.05}{kT}\right),$$

где $E = 0.73 \pm 0.05$ эВ — термическая энергия активации.

Из полученных экспериментальных результатов следует:

- 1) с большой точностью выполняется прямолинейная зависимость $\ln D^*$ от $10^3/T$, т. е. закон Аррениуса;
- 2) величина энергии активации ΔE позволяет полагать, что значительный вклад в поток диффундирующих атомов вносится диффузией серебра по вакансиям в теллуриде германия.

Л и т е р а т у р а

- [1] Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания. М.: Сов. радио, 1968. 183 с.
- [2] Охотин А. С., Ефремов А. А., Охотин В. С., Пушкарский А. С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 287 с.
- [3] Rosi F. D., Hocking R., Lindenblad E. E. RCA Rev., 1961, vol. 22, № 1, p. 82—85.
- [4] Гольцев В. П., Дедегкаев Т. Т., Дергай А. М., Рыбников А. И. Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический метод исследования структуры и свойства материала. Минск: Наука и техника, 1980. 189 с.
- [5] Волтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.

Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 мая 1984 г.

УДК 535.343

Физика твердого тела, том 26, в. 12, 1984
Solid State Physics, vol. 26, № 12, 1984

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ АТОМА К КЛАСТЕРУ

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

В настоящее время исследование спектров поглощения рентгеновского излучения основных оболочек атомов в аморфных, нарушенных твердых телах, в биологических объектах становится одним из основных экспериментальных методов получения информации о характере ближнего порядка в этих соеди-

нениях [1, 2]. Это связано с тем, что тонкая структура рентгеновских спектров поглощения атома обладает высокой чувствительностью к изменениям симметрии, величины межатомного расстояния, химического состояния атомов его ближнего окружения. Поэтому исследование влияния атомов окружения на структуру возбужденных состояний атома, поглотившего квант, анализ особенностей их проявления в спектрах поглощения (а также фотоэмиссии, тормозного излучения электронов и пр.) и интерпретация деталей тонкой структуры таких спектров становится одной из актуальных задач теории рентгеновских спектров.

Рассмотрим движение электрона, выбитого из внутренней (nl) оболочки атома (g) многоатомной системы, в терминах локализованных квазиатомных

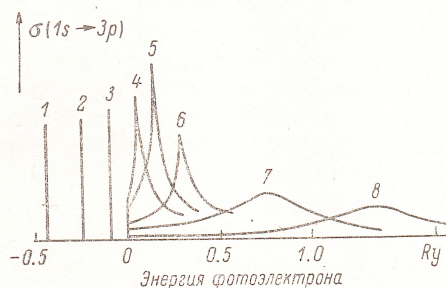


Рис. 1. 1—8 — рассчитанные сечения перехода $1s \rightarrow 3p$ для разных значений параметра межатомного расстояния ρ .

Здесь $\rho_1 = 10 > \rho_2 > \dots > \rho_5 = \rho_c > \dots > \rho_8 = 3.0$ ат. ед.

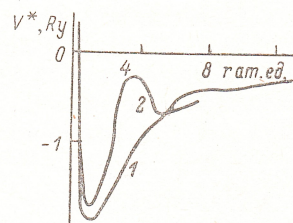


Рис. 2. Ход эффективного потенциала системы (V^*).

1 — $\rho_1 > \rho_c$, 2 — $\rho_2 < \rho_c$.

орбиталей $\varphi_g(E, r)$ (E — энергия выбитого электрона). Уравнение движения можно записать в виде [3, 4]

$$[\hat{F}_g + \hat{V}_g - \sigma \hat{V}_g \sigma] \varphi_g(E, r) = E \varphi_g(E, r), \quad (1)$$

где $\hat{F}_g$ — оператор Фока атома g , $\hat{V}_g$ — потенциал остальной области, σ — матрица плотности первого порядка системы атомов, $\hat{V}_g$ — оператор, позволяющий получить локализованное решение (1). Потенциал $W (= V_g - \sigma V_g \sigma)$ вызывает все изменения в атоме при переходе от свободного атома к кластеру. В общем случае анализ влияния потенциала W на форму волновых функций (ВФ) атома и на структуру сечений перехода $|nl\rangle \rightarrow |\varphi_g(E)\rangle$ является сложной задачей. Поэтому в данной работе такой анализ проведен для модельной системы. На основе выполненных расчетов показана возможность резких изменений пространственной локализации электронной плотности возбужденных состояний атома, вызванных действием атомов окружения. В качестве модельной системы взят ион Li^+ , помещенный внутри октаэдра из атомов фтора. Величина межатомного $\text{Li}^+ - \text{F}$ расстояния ρ является параметром системы, который характеризует потенциал внешнего по отношению к иону Li^+ поля $W(\rho, r)$. Рассмотрим деформацию нижних возбужденных np -состояний иона Li^+ и изменения в сечении $1s \rightarrow np$ при переходе от свободного иона ($W \equiv 0$) к выбранному кластеру.

Если межатомное расстояние ρ выбрать достаточно большим ($\rho \geq 10$ ат. ед.), то ВФ $2p$ - и $3p$ -состояний ионизуемого иона в свободном состоянии и в поле атомов окружения оказываются почти идентичными. При сжатии системы происходит заметная радикальная деформация np ВФ (прежде всего $3p$ ВФ, изменения $2p$ ВФ оказываются значительно меньшими; минимальная рассмотренная в работе величина параметра $\rho = 3.0$ ат. ед.) и структуры сечений переходов $1s \rightarrow np$. Расчеты показали существование критического значения величины ρ ($\rho_c \approx 3.7$ ат. ед.), при котором поведение $3p$ ВФ и сечения перехода $1s \rightarrow 3p$ (рис. 1) резко изменяется. Так, если ρ уменьшается, оставаясь большей ρ_c , то локализация внутри остова Li^+ плотности $3p$ -состояний возрастает, а энергия этого состояния увеличивается и переходит из дискретного спектра в континуум ($\rho \approx 4.5$). В непрерывном спектре это состояние следует рассматривать

как квазидискретное с шириной γ .¹ Если же ρ становится меньшим ρ_c , то локализация плотности $3p$ -состояния внутри остова скачкообразно уменьшается, а энергия максимума перехода E_m и γ быстро возрастают.

В том случае, когда параметр $\rho > \rho_c$, поведение ВФ электрона в состоянии с энергией E_m оказывается близким к поведению ВФ дискретного $3p$ -состояния иона Li^+ , а когда $\rho < \rho_c$, то к поведению ВФ почти свободного электрона. Поэтому максимум в сечении рассматриваемого перехода для сжатой системы ($\rho < \rho_c$) является, с одной стороны, «следом» $3p$ -состояния иона Li^+ , а с другой стороны, результатом рассеяния электрона на атомах окружения (в этом случае этот максимум следовало бы сопоставлять с первым максимумом в EXAFS K -спектра фотопоглощения иона Li^+ в кластере).

Если описанный выше эффект рассмотреть в обратном направлении (т. е. в направлении увеличения параметра ρ), то прослеживается глубоко идущая аналогия с явлением коллапса электронной орбиты в свободном атоме. Как известно [6], коллапс орбиты в свободном атоме тесно связан с существованием потенциального барьера в профиле эффективного потенциала атома для электрона с $l \geq 2$. В рассмотренном же здесь случае возможность резкого изменения локализации электронной плотности также вызвана появлением потенциального барьера в ходе эффективного потенциала атома в кластере ($V_g^*(r) = v_g(r) + W(\rho, r)$, где $v_g(r)$ — оператор потенциальной энергии изолированного иона Li^+). На рис. 2, кривые 1 и 2 воспроизводят профиль центральносимметричной части эффективного потенциала, действующего на p -электрон со стороны иона Li^+ в системе с параметрами $\rho_1 (> \rho_c)$ и $\rho_2 (< \rho_c)$ соответственно. Видно, что по мере увеличения ρ происходит возрастание мощности внутренней ямы в эффективном потенциале, что в результате приводит к резкому сжатию электронной орбиты.

Важным отличием рассмотренного здесь эффекта от случая коллапса в свободном атоме является отсутствие определяющей роли величины l , что позволяет надеяться на возможность проявления этого эффекта для достаточно широкого класса объектов.

В заключение отметим, что, согласно расчетам, величины ρ имеют характерные размеры межатомных расстояний в химических соединениях (так, в кристалле LiF $R=4.02$ ат. ед.). Это открывает путь экспериментальной проверки и практического использования рассмотренного эффекта.

Л и т е р а т у р а

- [1] Pendry J. B. Sol. St. Phys. Commun., 1983, vol. 10, № 4, p. 219—231.
- [2] EXAFS for Inorg. Systems. Proc. Daresbury Study Weekend./Ed. C. D. Gardner, S. S. Hasnain, 28—29 March, 1981.
- [3] Adams W. H. J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, № 9, p. 2009—2018.
- [4] Abarenkov I. V. Phys. St. Sol. (b), 1974, vol. 61, № 2, p. 757—766.
- [5] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Оношко Д. Е., Титов С. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1555—1557.
- [6] Каразия Р. И. УФН, 1981, т. 135, № 1, с. 79.

Ленинградский
государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
14 мая 1984 г.

¹ В этом случае состояния с $l=1$ иона Li^+ не расщеплены внешним полем и, согласно [5], для малых значений E можно ожидать слабого перемешивания p - и f -гармоник иона Li^+ .