1981 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 23, в. 12
1981 SOLID STATE PHYSICS Vol. 23, № 12

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ, ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ МОЛЕКУЛЕ SF_6

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов

Исследованы возбужденные состояния, возникающие при фотоионизации $L_{2,3}(2p)$-электронных оболочек атомов III периода в твердотельных соединениях со фтором (KPF_6, Na_2SiF_6, Na_2AlF_6, AlF_3, NaF), и интерпретированы детали ближней тонкой структуры (БТС) существующих экспериментальных рентгеновских спектров поглощения. Интерпретация проведена на основе квазимолекулярной модели с использованием формализма метода рассеянных волн $X\alpha$. Показано, что наблюдаемые систематические изменения в БТС рентгеновских спектров поглощения удается объяснить с позиций используемого подхода. Установлено, что область применимости квазимолекулярного подхода сужается в направлении к кристаллу NaF.

В данной работе исследуются рентгеновские возбужденные состояния, возникающие при ионизации внутренних электронных оболочек атомов III периода в следующих соединениях со фтором (SF_6, MPF_6, M_2SiF_6, M_3AlF_6, AlF_3, NaF) и интерпретируются детали ближней тонкой структуры (БТС) существующих к настоящему времени экспериментальных рентгеновских спектров поглощения (РСП) $L_{2,3}$ $(2p)$-подоболочки атома III периода в этих объектах. В перечисленных выше соединениях через M обозначается внесферный катион с зарядом $+1$. Кроме того, для краткости будем обозначать атомы III периода через A.

Принимая во внимание результаты работ [1—5], можно предложить интерпретацию деталей БТС $L_{2,3}$-спектров поглощения атома A в соединениях со фтором на основании квазимолекулярной модели, которая позволяет рассматривать соответствующие рентгеновские возбужденные состояния локализованными (в основном) в области фрагмента $[AF_6]^{x-}$. Отметим, что благодаря надлежащему выбору объектов для исследования, область ближайшего окружения атома, поглотившего квант, всюду является изоструктурной ($[AF_6]^{x-}$, группа симметрии O_h) и изоэлектронной молекуле SF_6.

Экспериментальные $AL_{2,3}$-спектры свободной молекулы и молекулярного кристалла SF_6 [6, 7], кристаллов KPF_6 [2, 4], Na_2SiF_6 [1], AlF_3 [1] и NaF [8] представлены на рис. 1. Все спектры приведены в единой энергетической шкале, где нуль отсчета совмещен с предполагаемым положением порога ионизации соответствующей оболочки. При рассмотрении деталей БТС сечения фотопоглощения $\sigma(\varepsilon)$ (ε — кинетическая энергия выбитого электрона) $AL_{2,3}$-подоболочки в изоэлектронном ряду гексафторидов отчетливо видна далеко идущая аналогия [1, 2, 4-6, 9, 10] в поведении спектрального хода $\sigma(\varepsilon)$,[1] которая прежде всего проявляется: а) в существовании интенсивных полос поглощения, расположенных как

[1] Тонкая структура РСП кристаллов в основном изучена методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта.

до, так и после порога непрерывного поглощения (A, B, C и D соответственно); б) в подавлении скачка непрерывного поглощения непосредственно в области порога; в) в проявлении единой системы рентгеновских возбужденных состояний в РСП внутренних электронных оболочек атомов A и F.

При исследовании БТС приведенного выше ряда РСП в рамках $[AF_6]^{x-}$-(квазимолекулярного) подхода следует ожидать, что подобие $AL_{2,3}$-спектров обусловлено во всех случаях изоэлектронной и изоструктурной

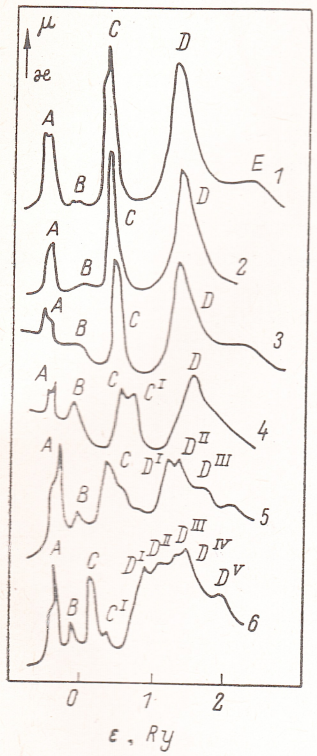


Рис. 1. Экспериментальные спектры.

1, 2 — $SL_{2,3}$-спектры свободной молекулы и молекулярного кристалла SF_6, соответственно [6, 7]; *3* — $PL_{2,3}$-спектр KPF_6 [4]; *4* — $SiL_{2,3}$-спектр Na_2SiF_6 [1]; *5* — $AlL_{2,3}$-спектр AlF_3 [1]; *6* — $NaL_{2,3}$-спектр NaF [8].

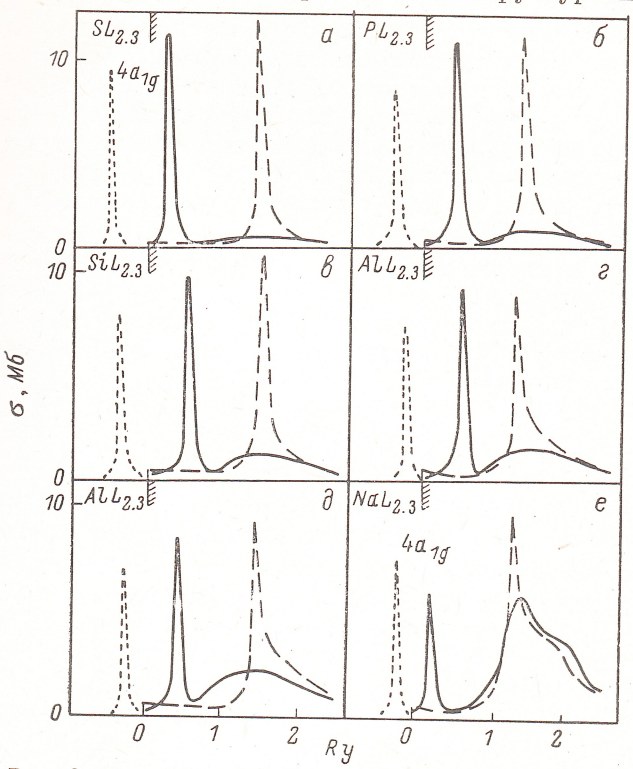


Рис. 2. Рассчитанная БТС РСП изучаемых объектов.

а — $SL_{2,3}$-спектр SF_6; *б* — $PL_{2,3}$-спектр $[PF_6]^-$; *в* — $SiL_{2,3}$-спектр $[SiF_6]^{2-}$; *г*, *д* — $AlL_{2,3}$-спектр $[AlF_6]^{3-}$ соответственно для координационного соединения Na_3AlF_6 и кристалла AlF_3; *е* — $NaL_{2,3}$-спектр NaF. Сплошные линии — сечение перехода $\sigma_{2p},\ t_{2g}(\varepsilon)$, штриховые линии — сечение перехода $\sigma_{2p},\ e_g(\varepsilon)$.

областью ($[AF_6]^{x-}$), а различия отражают как индивидуальные особенности химической связи A—F, так и влияние поля кристаллической решетки.

Ясно, что точность воспроизведения физической картины поглощения рентгеновских лучей твердыми телами при использовании $[AF_6]^{x-}$ кластерного подхода для различных объектов (молекулярный кристалл, координационные соединения, щелочно-галлоидный кристалл) будет не одинаковой. Однако нами при расчетах электронной структуры возбужденных состояний всюду применялось $[AF_6]^{x-}$-кластерное приближение. В результате все спектры интерпретируются на основании результатов расчетов, проведенных в одних и тех же приближениях, благодаря этому сравнительный анализ результатов интерпретации РСП изоэлектронного молекуле SF_6 ряда соединений позволяет, во-первых, провести последовательное изучение роли атома A и атомов ближайшего окружения (фтора) в формировании деталей БТС РСП, во-вторых, установить генетическую связь деталей структуры сечения поглощения кристаллов с деталями структуры сечения поглощения свободной молекулы SF_6 и с деталями структуры сечения свободных атомов, образующих объект, в-третьих, определить

границы применимости $[AF_6]^{x-}$-кластерного приближения при интерпретации РСП твердых тел, а также выявить общие тенденции спектрального хода сечения поглощения соединений изоэлектронного ряда, которые могут рассматриваться в качестве критерия справедливости предложенной интерпретации деталей БТС РСП изучаемых объектов.

Все расчеты структуры рентгеновских возбужденных состояний проведены методом многократно рассеянных волн с локальной $X\alpha$ аппроксимацией обменного взаимодействия (МРВ $X\alpha$) [11]. Конкретные вопросы, связанные с вычислением самосогласованного потенциала кластеров и возбужденных рентгеновских состояний, обсуждаются в работах [3, 4, 12–14].

На рис. 2 представлены результаты расчетов сечения фотопоглощения AL_2, s-подоболочки в кластерах $[PF_6]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$ и $[NaF_6]^{5-}$ и в молекуле SF_6. Легко видеть, что структура возбужденных состояний до порога ионизации во всех случаях оказывается неизменной: наинизшим свободным состоянием является $4a_{1g}$, вслед за которым идет $4t_{1u}$-состояние. С переходами в эти состояния удается связать полосы поглощения A и B на экспериментальных спектрах. Появление на экспериментальных спектрах в области энергий $1t_{1u}\,(A2p) \to 4t_{1u}$-перехода слабой по интенсивности полосы поглощения B, по-видимому, можно связать с колебательным движением ядер атомов и с существованием тетрагональных искажений комплексов $[PF_6]^-$ и $[SiF_6]^{2-}$ [15].

Выше порога ионизации $L_{2,3}$-подоболочки атома A в кристаллах фторидов всюду основной вклад в непрерывное поглощение вносят переходы в εe_g- и εt_{2g}-состояния континуума, сечения которых более чем на порядок превосходят сечения перехода в εa_{1g}-состояние. Укажем, что e_g- и t_{2g}-состояния генетические связаны с d-функциями атома A, а a_{1g}-состояние с s-функциями. Результат значительного преобладания вклада в непрерывное поглощение переходов с увеличением орбитального момента ($l \to l+1$) над переходами с уменьшением момента ($l \to l-1$) хорошо известен в атомной физике [16] и допускает простую классическую аналогию.

В указанном ряду объектов парциальное сечение перехода $2p \to \varepsilon e_g$[2] оказывается сильно подавленным в окрестности порога. С ростом кинетической энергии выбитого электрона сечение $\sigma_{2p,eg}(\varepsilon)$ возрастает и достигает максимума в области экспериментально наблюдаемой полосы поглощения D. Структура парциального сечения $\sigma_{2p,t2g}(\varepsilon)$ оказывается более сложной. Как видно из рис. 2, всюду в парциальном сечении $\sigma_{2p,t2g}(\varepsilon)$ наблюдается узкий резонанс в окрестности порога, за которым следует широкая (ширина на полувысоте $\sim 1\ Ry$) полоса поглощения, энергетически расположенная в той же области, что и максимум в сечении $\sigma_{2p,eg}(\varepsilon)$. Сравнивая результаты расчетов и экспериментальные данные, видим, что полоса поглощения C есть результат проявления резонанса в сечении $\sigma_{2p,t2g}(\varepsilon)$, а полоса D — результат суперпозиции характерных особенностей поведения сечений $\sigma_{2p,t2g}(\varepsilon)$ и $\sigma_{2p,eg}(\varepsilon)$.

Такая структура парциальных сечений переходов в состояния, генетически связанные с εd-состояниями атомов III периода, согласно работе [17], может быть описана как результат влияния поля атомов ближайшего окружения (будем его называть молекулярным полем, МП). Влияние МП на спектральный ход сечения непрерывного поглощения атома (А) приводит к расщеплению резонанса формы в сечении $\sigma_{2p,d}(\varepsilon)$ на два резонанса в сечениях $\sigma_{2p,t2g}(\varepsilon)$ и $\sigma_{2p,eg}(\varepsilon)$ (в случае МП O_h-симметрии), причем влияние МП на сечение фотопоглощения атома оказывается максимальным вблизи порога ионизации и уменьшается с ростом кинетической энергии фотоэлектрона [17]. Учитывая результаты проведенных расчетов и работы [17], характер процесса фотопоглощения в области полосы C можно классифи-

[2] Сечение перехода $n\Gamma \to \varepsilon\Gamma'$ будем обозначать через $\sigma_{n\Gamma,\Gamma'}(\varepsilon)$.

цировать как молекулярный, а в области полосы D — как атомно-молекулярный.

Как следует из расчетов (рис. 2, *а*) в случае L_2, $_3$-спектра атома серы в молекуле SF_6 вклад в сечение поглощения в области полосы D парциального сечения $\sigma_{2p,eg}(\varepsilon)$ значительно превосходит вклад $\sigma_{2p,t_{2g}}(\varepsilon)$. Поэтому фактически следует говорить о молекулярном характере процессса фотопоглощения на всем участке БТС SL_2, $_3$-спектра SF_6 (а также молекулярного кристалла SF_6). Полученный результат полностью согласуется с выводами работы [18], где проведены исследования указанных особенностей поглощения методом матрицы отражения.

По мере уменьшения порядкового номера центрального атома (Z_A) вклад в поглощение в области полосы D сил осцилляторов переходов в t_{2g} по отношению к переходам в e_g-состояния возрастает. Отмеченное перераспределение сил осцилляторов следует интерпретировать как результат уменьшения влияния МП на спектр атома, поглотившего квант. Отметим, что интегральные сечения переходов в εt_{2g}- и εe_g-состояния на всем изучаемом участке БТС изменяются значительно меньше вдоль рассматриваемого ряда объектов. Поэтому возрастание вклада парциального сечения $\sigma_{2p,t_{2g}}(\varepsilon)$ в поглощение в области широкой полосы D происходит за счет уменьшения интегрального сечения поглощения в области полосы C.

Ослабление роли МП в процессе формирования деталей БТС РСП в изоэлектронном ряду $[AF_6]^{x-}$ по мере уменьшения Z_A прежде всего обусловлено изменениями в химической связи атомов III периода и фтора в исследуемых соединениях. Заметим, что рассеяние выбитого электрона на атомах, образующих кластер, можно охарактеризовать параметром $\varkappa R$ [18], где $\varkappa=\sqrt{\varepsilon}$, а R — расстояние между атомами A и F. Известно, что величина R возрастает в направлении от ковалентного соединения SF_6 к чисто ионному кристаллу NaF (см., например, [19]), а именно: R (S — F)=2.97 ат. ед., R (Na — F)=4.27 ат. ед., т. е. выполняется соотношение R (Na — F) $\simeq$ $\simeq R$ (S — F)·1.5. Отсюда видно, что область значений кинетической энергии ε, эффективно чувствующая воздействие МП, в кристалле NaF в $\sim$2.25 раза у́же, чем в молекуле SF_6. Помимо этого, возрастание R при переходе к началу периода сопровождается более быстрым увеличением радиусов центрального атома по сравнению с радиусами атомов фтора.[3]

Из сказанного следует, что прозрачность области фторного октаэдра для фотоэлектронной волны, исходящей из центрального атома, будет увеличиваться вдоль изоэлектронного ряда кластеров по мере уменьшения Z_A. Следовательно, влияние на РСП потенциала атомов, расположенных за пределами фрагмента $[AF_6]^{x-}$, будет возрастать в направлении к щелочно-галлоидному кристаллу NaF. Это подтверждается сопоставлением экспериментальных (рис. 1) и рассчитанных (рис. 2) спектров.[4]

Рассчитанная зависимость парциальных сечений $\sigma_{2p,t_{2g}}$ и $\sigma_{2p,eg}$ от ε в области полосы D является достаточно сложной (особенно в случае кристалла NaF). Можно показать, что причина этого связана с интерференцией волн, рассеянных атомами фтора и сферой Ватсона.

Обратим внимание на тот факт, что при уменьшении Z_A происходит сжатие энергетического интервала между полосами поглощения A, B, C и длинноволновым фронтом полосы D. Такие изменения в структуре спектров, согласно $[AF_6]^{x-}$-кластерной модели, обусловлены, во-первых, возрастанием эффективного радиуса рассеяния R, а, следовательно, сжатием

---

[3] Необходимо отметить, что изменение межатомных расстояний в соединениях атомов III периода со фтором есть строгий физический результат, тогда как изменение размеров атомов в кластере есть результат, полученный в рамках используемой модели.

[4] Проведенные расчеты не позволяют сделать вывод о природе полосы поглощения E в L_2, $_3$-спектрах серы и фосфора в SF_6 и KPF_6. Есть основания предполагать, что поглощение в этой области связано с двухэлектронными переходами.

всей интерференционной картины, проявляющейся в спектре, и, во-вторых, генетической связью возбужденных состояний кластера с $3s$-, $3p$- и $3d$-состояниями центрального атома, энергетическое расстояние между которыми сокращается по мере уменьшения Z_A. Найденная зависимость от Z_A положений полос поглощения в спектре ряда анионов $[AF_6]^{x-}$ хорошо коррелирует с ранее изученными закономерностями в электронной структуре изоэлектронных соединений [9].

Известно, что резонанс формы в спектре поглощения атома наблюдается при кинетической энергии фотоэлектронов, для которой потенциалы притяжения к ядру (V_+) и центробежного отталкивания (V_-) оказываются скомпенсированными [16]. При увеличении заряда ядра атома резонанс формы смещается к порогу и переходит из непрерывного спектра в дискретный, при этом для $l \geqslant 2$, как правило, наблюдается коллапс электронной оболочки [20, 21].

Влияние атомов окружения на переход состояний из непрерывного в дискретный спектр является малоизученным. Резонанс формы в $L_{2,3}$-спектре атома натрия расположен при энергии ($\varepsilon \simeq 2$ Ry [22], а в $L_{2,3}$-спектре атома хлора — почти на пороге ионизации ($\varepsilon \simeq 0$). Таким образом, резонанс формы в сечении $\sigma_{2p,d}(\varepsilon)$ в ряду атомов III периода смещается относительно порога более чем на 2 Ry. Эффективное смещение резонанса формы, проявляющегося в $AL_{2,3}$-спектрах гексафторидов, как это видно из проведенного выше анализа, оказывается намного меньше. Причем МП для кластеров с преимущественно ковалентной связью A—F эффективно выталкивает резонанс в область кинетических энергий фотоэлектрона, а с ионной связью, наоборот, сдвигает резонанс формы в направлении к порогу.

В связи с этим рассмотрим изменения в действующем на электрон эффективном потенциале $\mathcal{V} = (V_+ + V_-)$, которые происходят при переходе атома A из свободного состояния в состояние в гекса-фтор-комплексе $[AF_6]^{x-}$. Примем во внимание тот факт, что с уменьшением Z_A в изоэлектронной последовательности кластеров происходит: 1) возрастание размеров центрального атома и 2) положительного заряда на нем. Вполне очевидно, что для фторидов конца III периода основные изменения $\mathcal{V}$ связаны с возрастанием величины центробежного потенциала $V_-(=l(l+1)/r^2)$ (для атомов конца периода эффективное значение r минимально, а величина V_+ мала в силу ковалентного характера химической связи A—F). Для соединений начала периода изменения V обусловлены возрастанием V_+. Отсюда следует, что резонанс формы, проявляющейся в $SL_{2,3}$-спектре SF_6 окажется сдвинутым в область больших кинетических энергий фотоэлектрона по сравнению со случаем свободного атома. В случае $NaL_{2,3}$ спектра направление смещения резонанса оказывается противоположным.

Авторы выражают искреннюю признательность Т. М. Зимкиной за постоянный интерес к работе и Д. Е. Онопко и С. А. Титову за всестороннюю помощь при проведении расчетов и обсуждении полученных результатов.

Литература

[1] В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. ЖСХ, *9*, 279, 1968.
[2] A. S. Vinogradov, A. Yu. Suknjakov, T. M. Zimkina, A. A. Pavlychev. Ext. Abstr. VI Int. Conf. on VUV, USA, II—97, 1980.
[3] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[4] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, Т. М. Зимкина, В. М. Ипатов, И. А. Карунина, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов, Е. О. Филатова. ФТТ, *22*, 2461, 1980.
[5] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, В. Н. Акимов. ФТТ, *22*, 3595, 1980.
[6] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. ЖСХ, *12*, 899, 1971.
[7] D. Blechschmidt. Chem. Phys. Lett., *14*, 33, 1972.

[8] R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki. B. Sonntag. Phys. Rev. Lett., *20*, 1436, 1968.
[9] В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев, Н. П. Сергушин, Л. Байер, Ю. В. Кокунов, А. А. Кузнецова. Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 448, 1974.
[10] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опыт. и спектр., *52*, № 1, 1982.
[11] K. H. Johnson. Adv. quant. chem., *7*, 143, 1973.
[12] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., *44*, 1035, 1978.
[13] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *18*, 1816, 1976.
[14] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов, С. И. Снегуров. ФТТ, *22*, 262, 1980.
[15] М. Л. Афанасьев, А. Г. Лундин, С. А. Серышев. Координ. химия, *5*, 1453, 1979.
[16] У. Фано, Дж. Купер. Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. М., Наука, 1971.
[17] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., *51*, № 6, 1981.
[18] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[19] И. Наран-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Академия, Будапешт, 1969.
[20] А. В. Каросене, А. А. Киселев, Р. И. Каразия. Лит. физ. сб., *13*, 363, 1973.
[21] А. А. Майсте, Р. Э. Руус, С. А. Кучас, Р. И. Каразия, М. А. Эланго. ЖЭТФ, *78*, 941, 1980.
[22] H. W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag, R. Haensel. Z. Phys., *257*, 353, 1972.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
НИИФ

Поступило в Редакцию
10 марта 1981 г.
В окончательной редакции
26 июня 1981 г.