

Срочно! -42- ОиС 53(1), 157-160 (1982)
УДК 539.194.01

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ.
ОСОБЕННОСТИ СИММЕТРИИ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ
ФОТОЭЛЕКТРОНОВ**

М. Я. Амосья, А. А. Павлычев, А. С. Виноградов,
Д. Е. Оношко, и С. А. Титов

Причина возникновения осцилляций в сечении непрерывного поглощения молекул при энергиях квантов, значительно превышающих энергию связи электрона на внутреннем уровне (дальняя тонкая структура, ДТС), является, в настоящее время, достаточно понятной [1]. В то же время природа особенностей поведения сечения поглощения в энергетической области, непосредственно прилегающей к порогу ионизации внутренней электронной оболочки (ближняя тонкая структура, БТС) еще недостаточно изучена, описание БТС в непрерывном спектре основано на представлении, что выходящая фотоэлектронная волна испытывает на атомах, образующих молекулу, многократное рассеяние, сопровождающееся интерференцией рассеянных волн внутри молекулярной области [2]. В частности, при определенных значениях кинетической энергии фотоэлектрона ϵ возникает квазистоячая волна, что проявляется в спектре поглощения в виде достаточно узкого максимума.

Как было показано в предыдущей работе [3], где были исследованы $\text{SiL}_{\text{II,III}}$ -спектры кремния в соединениях, влияние молекулярного поля (МП) на сечение непрерывного поглощения в области БТС приводит к расщеплению резонанса формы в сечении переходов внутреннего электрона в состояния, вырожденные в свободном атоме, и к перераспределению сил осцилляторов в спектре. В этом случае результат воздействия МП на сечение поглощения атома является хорошо понятным, поскольку удается провести простую аналогию с внутримолекулярным эффектом Штарка для связанных атомных состояний.

Рассмотрим теперь изменения в симметрии фотоэлектронной волны под влиянием МП. С этой целью, нами были проведены расчеты спектрального хода сечения поглощения $\text{SiL}_{\text{II,III}}(2p)$ -подоболочки молекулы SiF_4 и СК(1s)-оболочки CF_4 в области БТС $\downarrow$ ($0 < \epsilon < 2.5 \text{ Ry}$). Волновая функция (ВФ) конечного состояния фотоэлектрона $\chi(\epsilon, r)$ определялась из условия регулярности вблизи ядер атомов и асимптотического при $r \rightarrow \infty$ поведения

$$\chi(\epsilon, r) \sim \sum_{l', m'} \sum_{l, m} \{ \delta_{ll'} \delta_{mm'} \sin \theta_{l'} + K_{l'm'l m}(\epsilon) \cos \theta_{l'} \} Y_{l, m}(r/r), \quad (1)$$

где $\theta_l = \sqrt{\epsilon} r - l\pi/2 + q_l$, q_l — кулоновская фаза рассеяния. Детали подобных расчетов описаны в работе [4].

При $r \rightarrow 0$ (в окрестности ядра поглощающего атома) и $r \rightarrow \infty$ эффективный потенциал, в поле которого движется фотоэлектрон, является центросимметричным, и, следовательно, l является хорошим квантовым числом. В области промежуточных значений r МП приводит к перемешиванию состояний с различными орбитальными квантовыми числами, что учитывается в (1) суммированием по всевозможным конечным состояниям l', m' . Принимая во внимание, что в области БТС основной вклад в поглощение вносят переходы, генетически связанные с $n(l_0) \rightarrow \epsilon(l_0+1)$ атомным переходом [3] (в дальнейшем будем называть как основной переход), мы провели расчеты сечения фотоионизации $\text{SiL}_{\text{II,III}}$ -подоболочки молекулы SiF_4 и СК-оболочки молекулы в CF_4 в следующих приближениях: α) в асимптотике ВФ фотоэлектрона (1) сохранялся только член с $l=l_0+1$ (p -волна для CF_4 , d -волна для SiF_4); β) в асимптотике ВФ (1) учитывались члены, содержащие p - и d -парциальные волны; γ) в асимптотике (1) учитывались все возможные парциальные волны ($l=0, 1, 2, 3$).

Сечения, рассчитанные в указанных приближениях будем обозначать через $\sigma_\beta(\epsilon)$ и $\sigma_\gamma(\epsilon)$, соответственно. Понятно, что сечение $\sigma_\alpha(\epsilon)$ отвечает ситуации, когда пренебрегается изменениями в симметрии ВФ фото-

61
электрона под воздействием МП по сравнению со случаем свободного атома. Спектральная зависимость $\sigma_p(\epsilon)$ воспроизводит ход сечения непрерывного фотопоглощения, когда МП приводит к появлению, наряду с основной (l_0+1) -парциальной волной, еще дополнительно одной (d для CF_4 , p — для SiF_4) парциальной волны. Наконец, в сечении $\sigma_\gamma(\epsilon)$ наиболее точно воспроизводит реальную структуру сечения фотопоглощения, поскольку учтена возможность перемешивания МП всех парциальных волн с квантовыми числами до $l=3$ включительно.

Результаты проведенных расчетов показывают, что при фотоионизации $\text{SiL}_{\text{II,III}}$ -подоболочки SiF_4 хорошее согласие между экспериментальным [5] и рассчитанным сечениями наблюдается уже для случая $\sigma_\alpha(\epsilon)$ (рис. 1). Из рис. 1 видно,

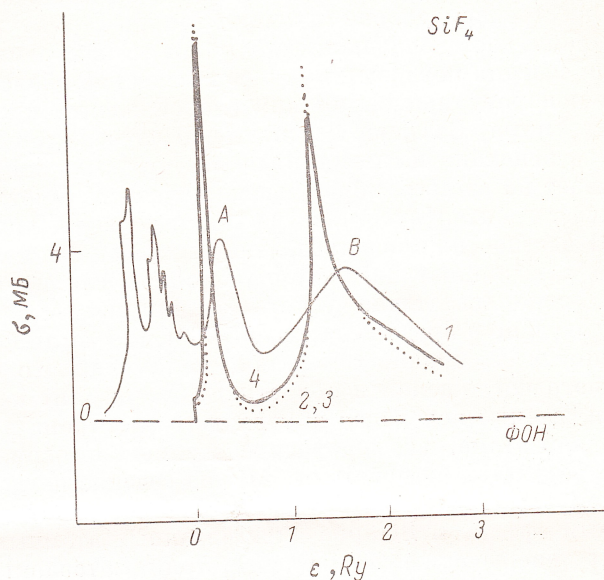


Рис. 1. Si $L_{\text{II,III}}$ -спектр непрерывного поглощения SiF_4 .
1 — эксперимент [5], 2, 3, 4 — рассчитанные сечения σ_α , σ_β и σ_γ .

что сечения $\sigma_\alpha(\epsilon)$, $\sigma_\beta(\epsilon)$ и $\sigma_\gamma(\epsilon)$ практически не отличаются друг от друга. Это указывает на то, что МП не приводит к существенным изменениям в симметрии ВФ фотоэлектронов по сравнению со случаем свободного атома. Таким образом, при фотоионизации $\text{SiL}_{\text{II,III}}$ -подоболочки SiF_4 при больших r будет в основном регистрироваться поток электронов основной симметрии (d), вероятность же обнаружить электрон с $l \neq l_0+1$ оказывается чрезвычайно малой.

В случае ионизации СК-оболочки CF_4 , спектральная зависимость $\sigma_\alpha(\epsilon)$ не отражает экспериментально наблюдаемой структуры сечения фотоионизации в области БТС. Учет возможности перемешивания $p(l_0+1)$ с d -парциальной волной ($\sigma_\beta(\epsilon)$) приводит к существенному перераспределению сил осцилляторов в спектре (рис. 2) и позволяет значительно лучше воспроизвести детали экспериментального СК-спектра CF_4 [6]. Сечения $\sigma_\gamma(\epsilon)$ практически не отличаются от $\sigma_\beta(\epsilon)$.

Легко видеть, что независимо от того каким орбитальным моментом обладает электрон в начальном состоянии ($l_0=0, 1$ для ионизации K - и $L_{\text{II,III}}$ -подоболочки, соответственно) существенную роль в распределении сил осцилляторов в спектре играют парциальные волны с $l=2$ в асимптотике ВФ фотоэлектрона при $r \rightarrow \infty$. Как следует из расчетов, причина этого обусловлена влиянием на выходящую фотоэлектронную волну, в результате чего электронная приобретает симметрию, характерную для МП. Из общих соображений по изменению фазы ВФ фотоэлектрона, вырванного из центрального будет максимальной в направлении на атомы фтора и минимальной

правления между ними. Поэтому фотоэлектроны наиболее легко будут проникать сквозь область атомов окружения в направлении между лигандами. Тем самым МП будет определять симметрию ВФ конечного состояния. (Из рис. 1 и 2 видно, что МП практически не меняет плотности основного потока ($2p \rightarrow \epsilon d$) электронов в молекуле SiF_4 и, напротив, существенно уменьшает плотность основного потока ($1s \rightarrow \epsilon p$) — электронов за счет возрастания плотности потока ϵd — электронов в случае CF_4 .)

Как видно из рис. 2 в случае ионизации СК-оболочки CF_4 при энергиях фотонов 315 эВ (полоса поглощения А) и 324 эВ (полоса В) должны регистрироваться преимущественно, p - и d -электроны, соответственно. В силу этого угловая зависимость выхода фотоэлектронов при указанных энергиях квантов будет

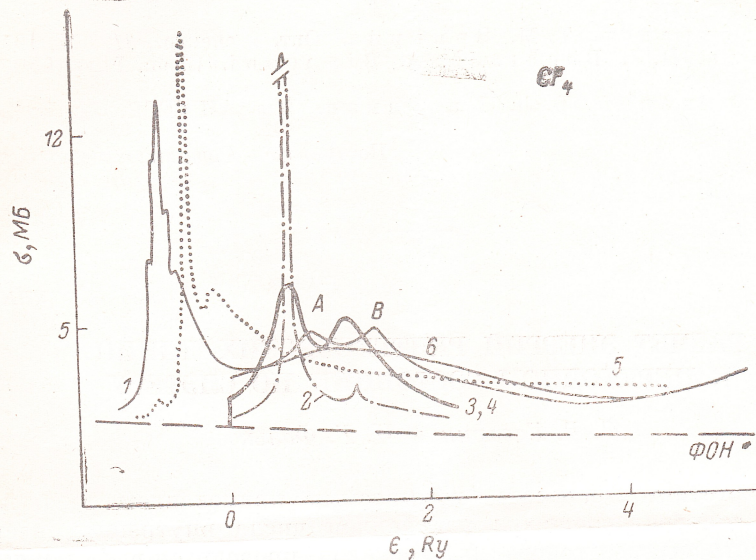


Рис. 2. СК-спектр непрерывного поглощения CF_4 .

1 — эксперимент [6], 2, 3, 4 — рассчитанные сечения σ_a , σ_b , σ_c , соответственно; 5 — СК-спектр CH_4 [6]
6 — рассчитанный СК-спектр CF_4 в приближении однократного рассеяния фотоэлектрона на атомах фтора [6]

личной. Экспериментальная проверка полученного результата нам представляется чрезвычайно интересной.

В заключении отметим, что для объяснения природы полос поглощения А и В в области непрерывного спектра поглощения СК — оболочкой CF_4 не требуется привлечения механизма кратной ионизации, использованного в работе [6]; на основании проведенных нами расчетов обе полосы интерпретируются как результат $\text{СК} \rightarrow \epsilon t_2$ одноэлектронного перехода.

Для того, чтобы понять механизм формирования деталей БТС СК-спектра непрерывного поглощения CF_4 , прежде всего заметим, что сечение поглощения СК-оболочкой свободного атома углерода монотонно убывает с ростом кинетической энергии выбитого электрона (на рис. 2 приведен СК-спектр молекулы CH_4 [6]). Однако, уже в приближении однократного рассеяния выбитого электрона на атомах фтора в сечении, появляются широкие осцилляции $\sim \sin^2(\epsilon^{1/2}r + \text{сдвиг фазы})$, причем, первый максимум ($n=0$) энергетически расположен в области между экспериментальными полосами поглощения А и В. Известно, что в окрестности порога ионизации, эффекты кратного рассеяния фотоэлектрона оказывают сильное влияние на структуру спектра [7]. Ясно, что их учет приведет к уменьшению спектральной ширины максимума вблизи порога. И, кроме того, указанный максимум будет расщепленным на два в силу расщепления МП p -орбиталей лиганда на p_σ - и p_π -компоненты.

Исследование механизмов формирования деталей БТС рентгеновских спектров поглощения соединений на основе атомов II периода (например, CF_4) представляет несомненный интерес в связи с тем, что природа резонансов выше по-

рога ионизации оказывается иной, чем в спектрах атомов III периода в соединениях типа SiF_4 и SF_6 [3]; (где удается проследить связь этих резонансов с резонансом формы в спектре свободного атома), и обусловлена существованием резонанса на молекулярной системе.

Авторы выражают свою признательность Т. М. Зимкиной за обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] P. A. Lee, J. B. Pendry. Phys. Rev., B, 11, 2795, 1975.
- [2] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, 74, 1215, 1978.
- [3] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 52, 234, 1982.
- [4] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Оношко, С. А. Титов. ФТТ, 20, 3671, 1978.
- [5] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 31, 574, 1971.
- [6] F. S. Brown, R. Z. Wachrach, A. Bianconi. Chem. Phys. Lett., 54, 425, 1978.
- [7] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 248, 1976.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1980 г.

УДК 539.184.1

РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНИЙ В ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ ПО СЛЭТЕРУ

С. Г. Гагарин и И. Г. Фальков

Расчет энергетики процессов, вызываемых применением рентгеновского излучения и сопровождающихся изменением числа внутренних электронов в атомах, в частности рентгеновских переходов, проводится в настоящее время в основном тремя методами — Хартри—Фока—Дирака (ХФД) [1, 2], Хартри—Фока—Дирака—Слэтера (ХФДС) [3, 4] и Хартри—Фока—Паули (ХФП) [5], в которых используется одноэлектронное приближение. Наиболее удобным с вычислительной точки зрения представляется метод ХФДС, эффективность которого существенно возрастает при наличии библиотек самосогласованных потенциалов атомов всей периодической системы [6]. Одним из недостатков этого метода, основанного на концепции локального электронного обмена, является, как известно [7, 8], принципиальная неадекватность применения теоремы Купманса для оценки энергий переходов по одноэлектронным энергиям уровней в самосогласованном поле, поскольку данная теорема в приближении Хартри—Фока—Слэтера не выполняется. Вместе с тем, было замечено [7], что при использовании «предельной» величины параметра электронного обмена $C=1$ во многих случаях наблюдалась удовлетворительная корреляция между энергиями уровней и экспериментальными значениями потенциалов ионизации. Это эмпирическое правило получило широкое распространение в качестве приближенного эквивалента теоремы Купманса, а его применение для расчета энергий и химических сдвигов рентгеновских линий явилось поводом для критики самого метода ХФДС [2, 9].

Учитывая отмеченную выше вычислительную эффективность метода ХФДС, представлялось целесообразным провести исследование возможности количественного расчета энергий рентгеновских линий с применением принципа переходного состояния [7], позволяющего учесть релаксацию орбиталей при изменении чисел заполнения, что по существу эквивалентно разностному методу самосогласованного поля (ΔССП), когда энергия перехода определяется разностью полных энергий возбужденного и основного состояния, каждое из которых рассчитывается отдельно.

Так энергия K_{α_1} -линии в переходном состоянии (ПС) будет определяться разностью энергий $\varepsilon(2p_{3/2})$ и $\varepsilon(1s_{1/2})$ при ССП расчете атома с конфигурацией элек-