УДК 535.34-33

СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. Si$L_{II,III}$ И FK-СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЫ SiF_4

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко и С. А. Титов

Изучена спектральная зависимость сечения поглощения молекулы SiF_4 в окрестности K- и $L_{II,III}$-порогов ионизации атомов фтора и кремния соответственно. Проведенные методом многократно рассеянных волн X_α расчеты позволяют связать основные детали спектров с переходами выбитого электрона в a_1, t_2, εl и εe_2 возбужденные состояния молекулы. Общая интерпретация особенностей Si $L_{II,III}$- и F K-спектров указывает на существование единой системы возбужденных состояний, образованных при ионизации различных электронных оболочек.

Многочисленные экспериментальные исследования поглощения рентгеновского излучения в молекулах типа SF_6 [1-6] выявили следующие особенности спектрального хода сечения поглощения в окрестности порогов ионизации внутренних электронных оболочек:

1) подавление интенсивности переходов в состояния ридберговской серии и скачка поглощения в районе порога;

2) существование резонансной структуры, простирающейся далеко в область непрерывного поглощения;

3) проявление единой системы возбужденных состояний, наблюдаемых в спектрах фотопоглощения различными внутренними электронными оболочками в молекуле;

4) нарушение статистического соотношения для интенсивностей переходов в спин-дублете.

Многие из перечисленных особенностей поведения сечения поглощения $\sigma(\varepsilon)$ ($\varepsilon = E_\phi - I$, где E_ϕ — энергия налетающего кванта, I — энергия ионизации поглощающей оболочки) получили интерпретацию в терминах многократного рассеяния фотоэлектронной волны на атомах окружения [7-10].[1] Однако до настоящего времени вопрос о существовании единой системы возбужденных состояний в спектрах поглощения вблизи различных порогов ионизации теоретически не изучался. Поэтому в данной работе основное внимание уделено совместному рассмотрению Si$L_{II,III}$-и F K-спектров молекулы SiF_4.

Расчет сечения фотопоглощения выполнен в рамках метода рассеянных волн X_α [11]. Для нахождения волновых функций состояний непрерывного спектра использовалась K-матричная нормировка. Энергии переходов в состояния дискретного спектра определялись в модели переходного состояния [12]. Детали расчета приведены в работах [8, 13].

Нами проведены расчеты сечений дипольно разрешенных переходов из Si $L_{II,III}$- и F K-оболочек, обозначенные через $\sigma_{L,a_1}(\varepsilon)$, $\sigma_{L,e}(\varepsilon)$, $\sigma_{L,t_2}(\varepsilon)$, $\sigma_{K,a_1}(\varepsilon)$, $\sigma_{K,e}(\varepsilon)$, $\sigma_{K,t_1}(\varepsilon)$ и $\sigma_{K,t_2}(\varepsilon)$. (Парциальное сечение перехода F K(Si $L_{II,III}$) $\rightarrow$ $\rightarrow \varepsilon\Gamma$ обозначено через $\sigma_{K(L),\Gamma}(\varepsilon)$).

Экспериментальные спектры [3] и результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1. Взаимная привязка экспериментальных и теоретических

[1] Данная работа является продолжением исследования структуры рентгеновских спектров поглощения тетраэдрических молекул [8-10].

спектров осуществлялась путем совмещения энергетического положения порога ионизации соответствующей оболочки с уровнем вакуума, принятым за нуль.[2] Все спектры приведены в виде зависимости сечения поглощения σ в относительных единицах от энергии фотоэлектрона ε над уровнем вакуума.

$L_{II, III}$-спектр поглощения атома кремния. Согласно проведенным расчетам, структура сечения поглощения ниже $L_{II, III}$ порога ионизации атома Si определяется переходами в $7a_1$- и $6t_2$-состояния, расположенные соответственно при энергиях —6.4 и —2.5 эВ. Экспериментальные максимумы поглощения A и B (рис. 1) расположены при энергиях —5.5 и —2.3 эВ.

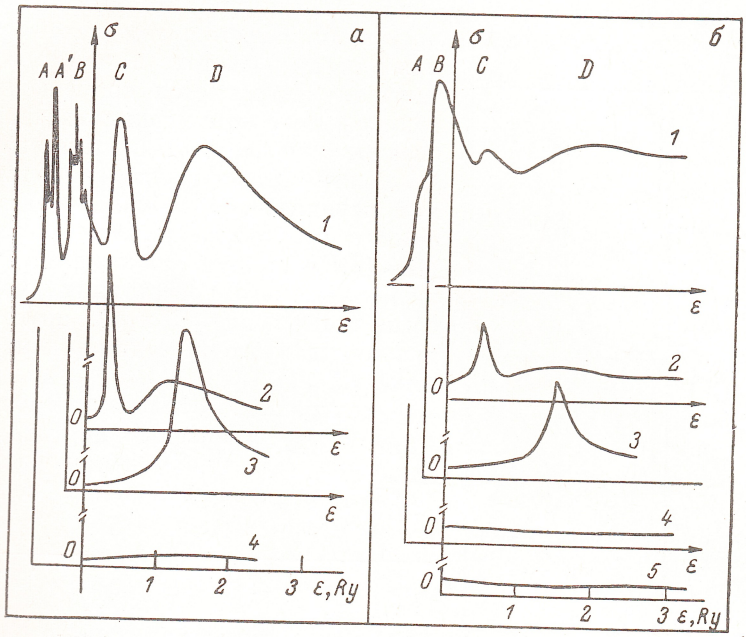


Рис. 1.

а — Si $L_{II, III}$-спектр молекулы SiF_4. *1* — экспериментальный результат [3]; *2*, *3*, *4* — рассчитанные парциальные сечения переходов Si $L_{II, III} \to \varepsilon e$, εt_2, εa_1 соответственно. *б* — F K-спектр молекулы SiF_4. *1* — экспериментальный результат [3]; *2—5* — рассчитанные парциальные сечения переходов F $K \to \varepsilon e$, εt_2, εa_1, εt_1 соответственно.

Таким образом, мы интерпретируем полосу поглощения AA' как переход Si $L_{II, III}(2t_2) \to 7a_1$, а полосу B как Si $L_{II, III}(2t_2) \to 6t_2$.

Особенности непрерывного поглощения $L_{II, III}$-подоболочки кремния в SiF_4 подробно изучены в работе [10]. На основании проведенных расчетов мы связываем полосу поглощения C с резонансом в парциальном сечении $\sigma_{L,e}(\varepsilon)$, наблюдаемым вблизи $\varepsilon = 0.30$ Ry. В области широкой полосы поглощения D происходит резонансное возрастание плотностей сил осцилляторов переходов в εe- и εt_2-состояния. На основании сравнительного анализа [10] показано, что характер поглощения в области максимума C является молекулярным по своей природе, а характер в области полосы D смешанным — атомно-молекулярным.

K-спектр поглощения атома фтора. Расчет спектра поглощения K-оболочкой атома F в SiF_4 проведен в представлении, что симметрия оператора полной энергии возбужденного состояния молекулы совпадает с симметрией гамильтониана основного состояния. Известно, что потенциал ионизации (I_k) k-й оболочки можно записать [16]

$$I_k = -\varepsilon_k - R_k - c_k^1 - c_k^2,$$

[2] Пороги ионизации Si $L_{II, III}$-подоболочки в SiF_4 расположены при 111.12 и 110.54 эВ соответственно [14]. Порог ионизации F K-оболочки оценивался по ряду экспериментальных данных [15] и принят равным 695.1 эВ.

где ε_k — хартри-фоковская энергия k-й орбитали. R_k — энергия релаксации, c_k^1 — часть корреляционной энергии основного состояния, которая равна нулю в случае отсутствия электрона на k-й орбитали. c_k^2 — изменение корреляционной энергии вследствие релаксации. Если в расчете членами $R_k + c_k^1 + c_k^2$ пренебрегают, то различие между I_k и $-\varepsilon_k$ оказывается большим в том случае, когда предполагают, что симметрия гамильтониана в процессе фотопоглощения не нарушается.[3] Несмотря на это расчеты проводились в представлении тетраэдрической симметрии потенциала молекулярного иона. Поскольку только в этом случае оказывается возможным провести детальное сопоставление особенностей сечения в окрестности F K- и Si $L_{II, III}$-порогов ионизации молекулы SiF_4 в рамках переходов между состояниями, описываемыми собственными функциями гамильтониана одной симметрии. Вместе с тем неточность, вносимая таким расчетом в энергию перехода, частично устраняется совмещением начала непрерывного поглощения на теоретическом спектре с экспериментальным значением I_k. Возможное расщепление конечных состояний переходов, обусловленное понижением симметрии гамильтониана молекулярного иона $(SiF_4)^+$, оказывается значительно меньше энергетического расстояния между полосами поглощения C и D, поэтому неоднозначности в интерпретации спектров не возникает.[4]

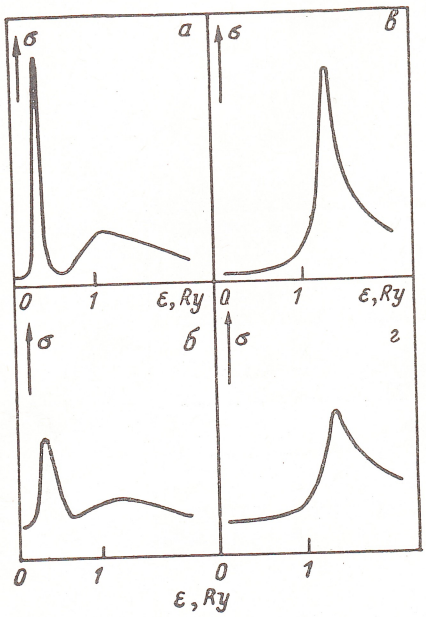


Рис. 2.

Рассчитанные парциальные сечения [Si $L_{II, III} \to \varepsilon e$ (а); F $K \to \varepsilon e$ (б), Si $L_{II, III} \to \varepsilon t_2$ (в), F $K \to \varepsilon t_2$ (г).

Электроны K-оболочек фтора в молекуле SiF_4 расположены на $1t_2$ и $2a_1 MO$. В дипольном приближении разрешены переходы из F K-оболочки в возбужденные состояния a_1^-, e^-, t_1^-, t_2. На основе сравнения экспериментальных и теоретических F K-спектров (рис. 1) мы интерпретируем максимум C как связанный с F $K \to \varepsilon e$-переходом, а максимум D как связанный с суперпозицией сечений двух переходов F $K \to \varepsilon t_2$ и F $K \to \varepsilon e$. Максимумы до порога ионизации (A и B) идентифицируются с переходами F $K \to 7a_1$ и F $K \to 6t_2$ соответственно.

Сравнительный анализ спектров фотопоглощения вблизи Si $L_{II, III}$- и F K-порогов ионизации молекулы SiF_4 приводит к выводу о существовании однозначного соответствия между особенностями структуры сечения поглощения различных электронных оболочек молекулы. Ранее указанный вывод был сделан из анализа экспериментальных данных [3-5]. В данной работе он подтверждается возможностью единой интерпретации деталей тонкой структуры $\sigma(\varepsilon)$ и подобием структуры парциальных сечений (рис. 2).

Рассмотрим особенности непрерывного фотопоглощения F K-оболочкой в SiF_4 с точки зрения модели кристаллического поля, которая, как было показано в [10], позволяет качественно описать структуру сечения поглощения $L_{II, III}$-оболочки ЦА в тетраэдрических молекулах. Прежде всего заметим, что особенности F K-спектра не удается связать с расщеплением p-функций атома фтора на p_σ- и p_π-компоненты, которое ожидается в первом порядке теории возмущения для атомных состояний в поле более низкой симметрии. (В этом случае не-

[3] При описании структуры F K-сечения в молекуле SiF_4 движение выбитого электрона можно рассматривать происходящим в тетраэдрическом поле (T_d) или искаженном тетраэдрическом поле (C_{3v}) молекулярного иона $(SiF_4)^+$.

[4] Сложная структура экспериментальных максимумов поглощения C и D не наблюдается, по-видимому, в силу невысокого разрешения, равного 1.2 эВ [3].

возможно объяснить отсутствие максимумов поглощения в F $K \to \varepsilon a_1$-, εt_1-переходах и совпадение относительных энергетических положений полос поглощения в Si $L_{II,III}$- и FK-спектрах.) В следующем порядке теории возмущения учитываются эффекты взаимодействия εl-функций ЦА и $\varepsilon l'$-функций лиганда. Легко видеть, что для молекул типа SiF_4 взаимодействие d-функции атома Si и p-функции атома F возможно только в e и t_2 представлениях. Поэтому учет конфигурационного взаимодействия (этот термин здесь понимается по Кондону и Шортли [17]) между $Si\varepsilon d$- и $F\varepsilon p$-состояниями непрерывного спектра позволяет объяснить подобие соответствующих парциальных сечений, отсутствие максимумов в сечениях переходов F $K \to Ea_1$, Et_1, а также совпадение энергетических положений полос поглощения в Si $L_{II,III}$- и FK-спектрах SiF_4.

Как показали проведенные исследования, основные детали тонкой структуры в Si $L_{II,III}$- и F K-спектрах поглощения получили общую теоретическую интерпретацию. Это позволяет говорить о единой системе возбужденных рентгеновских состояниях, образующихся при ионизации различных внутренних электронных оболочек молекулы.

Определяющую роль в формировании тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения молекулы SiF_4 играет потенциал атома кремния, εd-электроны которого оказываются близки к коллапсу. Последнее проявляется в существовании резонанса формы в $L_{II,III}$-спектре атома кремния. Молекулярное поле, создаваемое атомами фтора, обусловливает еще более эффективное удержание электронной волны в области молекулы, а анизотропия поля приводит к расщеплению атомного резонанса формы на два наблюдаемых в сечениях переходов в εe- и εt_2-состояния и к смешиванию εd-состояний ЦА с εp-состояниями атомов фтора. В силу взаимодействий атомных конфигураций в F K-спектрах оказывается возможным наблюдение единой системы возбужденных состояний, образованных в поле молекулярного иона, у которого ионизованы различные внутренние оболочки.

В связи с этим представляется интересным провести сопоставление S K- и Si K-спектров в молекулах SF_6 и SiF_4 соответственно (к сожалению, нам неизвестен SiK-спектр SiF_4). В октаэдрических молекулах в силу четности гамильтониана взаимодействие p- и d-функций ЦА невозможно. Поэтому наблюдаемые в S K-спектре фотоионизации SF_6 [18] слабые осцилляции сечения вблизи порога следует связывать с квадрупольными переходами $S\,K \to \varepsilon e_g$ и $S\,K \to \varepsilon t_{2g}$. В то же время взаимодействие $Si\varepsilon p$ и $Si\varepsilon d$ функций SiF_4 возможно в рамках t_2-представления, следовательно, структура фотоионизации SiK-оболочки ожидается существенно иной.

Литература

[1] A. S. Vinogradov, T. M. Zimkina. J. de Phys., C, *4*, 4, 1971.
[2] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. ЖСХ, *12*, 899, 1971.
[3] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., *31*, 541, 1971.
[4] Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., *36*, 248, 1972.
[5] A. P. Hitchcock, C. E. Brion. Chem. Phys., *33*, 55, 1978.
[6] H. Friedrich, B. Pittel, P. Rabe, W. H. E. Schwarz, B. Sonntag. J. Phys., B, *13*, 25, 1980.
[7] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[8] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., *47*, 73, 1979.
[9] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, Р. Сцарган. Опт. и спектр., *48*, 192, 1979.
[10] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., *52*, в 2, 1982.
[11] K. H. Johnson. Adv. in quant. chem., *7*, 143, 1973.
[12] J. C. Slater. Adv. in quant. chem., *6*, 1, 1972.
[13] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[14] W. B. Perry, W. L. Jolly. Chem. Phys. Lett., *17*, 611, 1972.
[15] В. И. Нефедов. ИНТ, серия: строение молекул и химическая связь. М., ВИНИТИ, *1*, 73, 1973.
[16] L. S. Cederbaum, W. Domcke. V Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Montpellier, *2*, 24, 1977.
[17] К. Кондон, Г. Шортли. Теория атомных спектров. ИЛ, М., 1949.
[18] R. E. LaVilla, R. D. Deslattes. J. Chem. Phys., *44*, 4399, 1966.

Поступило в Редакцию 9 июня 1980 г.