

Последующий расчет расщепления квартетных состояний проводился на волновых функциях кубического центра Er^{3+} в CaF_2 , считая аксиальную компоненту возмущением.

На рис. 2 вертикальными линиями показаны положения расщепленных компонент перехода для случая $x=0.3$. Высота каждой линии пропорцио-

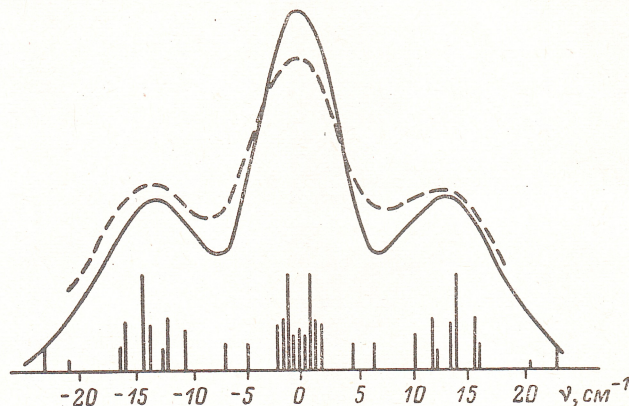


Рис. 2. Рассчитанный (сплошная линия) и экспериментальный (штриховая линия) контуры линии перехода $\Gamma_8(^4S_{3/2}) - (^2)\Gamma_8(^4I_{15/2})$ квазикубического центра Er^{3+} в $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$.

Концентрация активатора 0.1%, температура — 90 К.

нальна концентрации соответствующих центров в кристалле и определяется из условия

$$I_n^i \sim a_n(x) k_n^i (C_{12}^n)^{-1}.$$

На том же рисунке приведены экспериментальный и рассчитанный контур. Последний получен путем суммирования гауссовских контуров, наложенных на каждую штарковскую компоненту с амплитудами I_n^i и полушириной, равной полуширине линии в кристалле CaF_2 (3 см^{-1}). Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных контуров имеет место и при других значениях x , что свидетельствует о приемлемости принятых при расчете допущений.

Литература

- [1] М. Н. Толстой, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 19, 812, 1965.
- [2] И. Б. Айзенберг, М. С. Орлов, А. Л. Столов. *Опт. и спектр.*, 38, 1144, 1975.
- [3] З. И. Иваненко, Б. З. Малкин. *ФТТ*, 11, 1859, 1969.

Поступило в Редакцию 2 июля 1979 г.

СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЯДА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. $L_{II, III}$ -СПЕКТР НЕПРЕРЫВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНИЯ В SiH_4

УДК 535.34-36

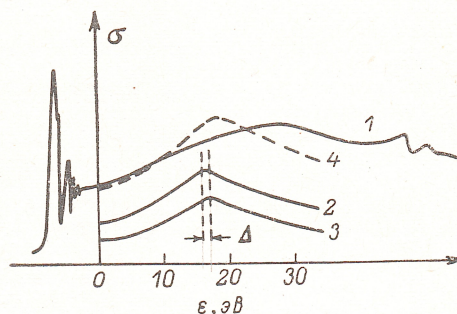
А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина,
Д. Е. Оношко и Р. Сцарган

Особенности взаимодействия рентгеновского излучения с энергией, близкой к энергии ионизации внутренних электронных оболочек молекул, являются в значительной степени мало изученными. Экспериментальные результаты фотопоглощения молекул в этой области указывают на существование резонансов в сечении поглощения $\sigma(\epsilon)$ как в дискретной, так

и непрерывной областях спектра [1, 2]. Такие резонансы в сечении удается интерпретировать в терминах многократно рассеянных волн (МРВ) как результат интерференции между падающей и отраженными электронными волнами [3-6]. При определенных значениях энергии фотоэлектрона ϵ , вырванного в результате поглощения кванта $\hbar\omega$ ($\epsilon = \hbar\omega - I$, I — потенциал ионизации поглощающей оболочки), возникают квазистоячие волны, локализованные в области молекулы. В работе [5] была предложена интерпретация максимумов поглощения в континууме для ряда молекул тетрагалогенидов кремния и германия. Одной из задач работы [5] было изучение поведения квазистационарных состояний, возникающих в np -спектрах центрального атома (А) в молекулах AB_4 при замене В в ряду F, Cl, Br. Такое исследование представляет большой интерес для понимания роли атомов ближайшего окружения (В) на процесс формирования околопороговой структуры сечения поглощения.

$L_{II, III}$ -спектр фотопоглощения Si в молекуле SiH_4 .

1 — экспериментальный результат; 2 и 3 — рассчитанные парциальные сечения переходов $2p(T_2) \rightarrow \epsilon T_2$ (и $\epsilon T_2 \rightarrow \epsilon E$ соответственно); 4 — рассчитанное полное сечение непрерывного поглощения $L_{II, III}$ -оболочки Si в SiH_4 . Величина Δ — разность энергий положений максимумов переходов в T_2 - и E -состояния.



Данная работа продолжает ранее начатое изучение этого вопроса. А именно нами проведены расчеты $L_{II, III}$ -спектра Si в молекуле SiH_4 . Для расчета $\sigma(\epsilon)$ нами использовался метод МРВ X_α [7], обобщенный с учетом K -матричного формализма электрон-молекулярного рассеяния на случай непрерывного спектра [8-10]. Асимптотика радиальной волновой функции конечного состояния полагалась равной

$$\psi_{lm} \sim \sum_{l'm'} [\delta_{lm l'm'} \sin \Theta_{l'} + K_{lm l'm'} \cos \Theta_{l'}], \quad (1)$$

$$\Theta_l = \kappa r - l\pi/2 + t_l,$$

здесь t_l — кулоновская фаза рассеяния, κ — волновой вектор фотоэлектрона. Отклонение симметрии потенциала от сферической обуславливает появление недиагональных элементов K -матрицы. В качестве оператора потенциальной энергии в гамильтониане для отыскания волновых функций конечного состояния использовался самосогласованный потенциал молекулы с вакансией на $2p$ -оболочке кремния [11].

На рисунке представлен экспериментальный [12] и рассчитанный $L_{II, III}$ -спектр Si в SiH_4 . Приведение спектров к единой энергетической шкале осуществлялось путем совмещения потенциала вакуума, совпадающего с нулем рассчитанной кривой, с порогом ионизации $L_{II, III}$ -оболочки кремния в молекуле. Энергия порога фотоионизации определялась на основе данных рентгеноэлектронной спектроскопии [13]. Проведенное сопоставление позволяет интерпретировать экспериментальную полосу поглощения в области ~ 15 эВ как два дипольно разрешенных перехода $2p(T_2) \rightarrow \epsilon T_2$ и $2p(T_2) \rightarrow \epsilon E$. Полученный результат находится в хорошем согласии с результатами интерпретации $L_{II, III}$ -спектров Si в SiF_4 и $SiCl_4$ [5]. Однако в отличие от спектров тетрагалогенидов переходы $2p(T_2) \rightarrow \epsilon T_2$ и $2p(T_2) \rightarrow \epsilon E$ в молекуле SiH_4 практически вырождены по энергиям $\epsilon_{\max}(E) - \epsilon_{\max}(T_2) \simeq 0.7$ эВ. Учитывая, что полуширины максимумов $\gamma \gg 0.7$ эВ, в спектре наблюдается один общий ϵd максимум. Это говорит об атомном ($2p \rightarrow \epsilon d$) характере поглощения $L_{II, III}$ -оболочки кремния в молекуле SiH_4 . Из сравнения результатов расчета соответствующих спектров Si в SiH_4 и SiF_4 , $SiCl_4$ [5]

видно, что порядок следования максимумов вероятностей переходов в состояния T_2 , E противоположен наблюдаемому в молекулах тетрагалогенидов. Этот результат следует соотнести с особенностями химической связи исследуемых соединений. А именно в молекуле гидрида кремния тетраэдрическое окружение образовано в основном протонами ($Q > 0$), во фториде кремния — отрицательно заряженными ионами фтора ($Q < 0$).

Максимумы на кривых 2, 3 (см. рисунок) получаются несколько уже наблюдаемых в эксперименте. Это различие следует отнести за счет пренебрежения многими процессами, приводящими к новым каналам распада состояний в континууме, а следовательно, к увеличению ширины максимумов.

Авторы благодарят Э. Хартманна за предоставленную возможность использовать результаты расчета потенциала молекулы SiH_4 .

Литература

- [1] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, ЛГУ, 1971.
- [2] Л. Н. Мазалов и др. Рентгеновские спектры молекул. «Наука», Новосибирск, 1977.
- [3] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, 74, 1215, 1978.
- [4] В. Л. Крайзман. Автореф. канд. дисс., РГУ, 1978.
- [5] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., 47, 73, 1979.
- [6] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко. Тез. Всес. совещ. по физике вакуумного ультрафиолетового излучения, 90. Л., 1978.
- [7] K. H. Johnson. Adv. in quant. chem., 7, 143, 1973.
- [8] J. L. Dehmer, Dan Dill. J. Chem. Phys., 61, 693, 1974.
- [9] Р. В. Ведринский, А. П. Ковтун, В. В. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. В. Положенцев, В. П. Саченко. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 434, 1974.
- [10] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, 20, 3671, 1978.
- [11] R. Szargan, A. Meisel, E. Hartman, G. Brunner. Japan J. Appl. Phys., 17, Suppl. 2, 174, 1978.
- [12] B. Sonntag. DESY. SR-77/17, 1977.
- [13] W. B. Perry, W. L. Jolly. Chem. Phys. Lett., 17, 611, 1972.

Поступило в Редакцию 9 июля 1979 г.

УДК 539.194 : 546.56

ФАКТОРЫ ФРАНКА—КОНДОНА И r -ЦЕНТРОИДЫ ДЛЯ ПЕРЕХОДА $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ МОЛЕКУЛЫ $^{63}\text{Cu}_2$

А. Д. Смирнов, Н. Е. Кузьменко и Ю. Я. Кузяков

В обзоре [1] показано, что экспериментально измеренные времена жизни электронных возбужденных состояний двухатомных молекул $\tau_{\text{жизни}}$ часто нельзя строго трансформировать в вероятности соответствующих электронных переходов из-за отсутствия факторов Франка—Кондона (Ф—К) или r -центроид. Так, в частности, не удавалось трансформировать полученные Стилом [2] времена жизни $A^1\Pi_u$ - и $B^1\Sigma_g^+$ -состояний молекулы $^{63}\text{Cu}_2$. В нашей предыдущей работе [2] мы рассчитали надежные значения факторов Ф—К и r -центроид на основании истинных потенциальных кривых Клейна—Данхема для комбинирующих состояний перехода $B^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулы $^{63}\text{Cu}_2$. Выполненный недавно Локетом [3] анализ вращательной и колебательной структуры перехода $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ позволил нам в настоящей работе впервые провести аналогичный расчет для перехода $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ (полученные данные представлены в таблице).