Физика твердого тела, том 22, в. 1, 1980
Solid State Physics, vol. 22, № 1, 1980

КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ $L_{II, III}$-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ Na В КРИСТАЛЛЕ NaF

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов, С. И. Снегуров

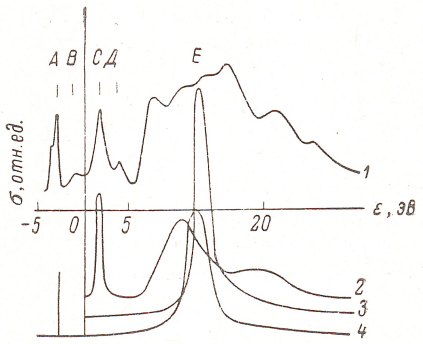
Существующие расчеты на основе зонной теории не дают полного объяснения особенностей структуры рентгеновских спектров поглощения вблизи порога ионизации внутренних электронных оболочек большинства ионных кристаллов [1]. По-видимому, это связано с недостаточным учетом влияния ближнего порядка окружения поглощающего атома в современных зонных методах расчета. Многочисленные экспериментальные исследования указывают, что именно ближний порядок и, в первую очередь, первая сфера окружения в ряде объектов по существу определяет структуру рентгеновского припорогового поглощения [2, 3].

Фотоэлектрон, вырванный в результате поглощения кванта с энергией $\hbar\omega$, большей энергии ионизации соответствующей оболочки, испытывает сильное отражение при прохождении первой координационной сферы, сформированной шестью отрицательными ионами фтора. Интерференция падающих и рассеянных волн при определенных значениях волнового вектора $\varkappa$ приводит к появлению локализованной внутри октаэдра AF_6 квазистоячей волны. Именно такой механизм ответственна интенсивную структуру поглощения, наблюдаемую в области порогов ионизации внутренних электронных оболочек в молекулах SF_6 [4], SiF_4 [5, 6] и в координационном соединении Na_2SiF_6 [7].

В данной работе нами предложена интерпретация околопороговой структуры $L_{II, III}$ спектра Na в кристалле NaF на основе расчета электронной структуры строения кластера $[NaF_6]^{5-}$. Решение уравнения Шредингера с потенциалом, учитывающим влияние вакансии на $L_{II, III}$-оболочке, полученным в ходе самосогласованного расчета, для волновых функций в континууме производилось методом МРВ X_α [8] с учетом К-матричного формализма электрон-молекулярного рассеяния [4, 7, 9].

На рисунке проведено сопоставление экспериментального $L_{II, III}$-спектра положительного иона в кристалле NaF [10] и рассчитанных парциальных сечений фотопоглощения. На экспериментальной кривой вблизи дна зоны проводимости и в запрещенной зоне наблюдается интенсивная резонансная структура, простирающаяся в области $-10 < \varepsilon < 30$ эВ, где $\varepsilon = \hbar\omega - I$, I — потенциал ионизации поглощающей оболочки. Такое сравнение позволяет нам интерпретировать широкую полосу поглощения E как суперпозицию сил осцилляторов всех дипольно-разрешенных переходов для $2p$ (T_{1u})-состояния. Преобладающий вклад в поглощение в этой области вносит состояние E_g-симметрии. Максимум C, расположенный вблизи порога, на основе проведенных расчетов можно связать с переходом $2p$ (T_{1u}) $\to \varepsilon\, T_{2g}$. Результаты расчета состояний до $L_{II, III}$-порога ионизации иона Na^+ указывают на существование двух возбужденных состояний в A_{1g}- и T_{1u}-представлениях. Для переходов из $L_{II, III}$-оболочки первое состояние является дипольно-разрешенным, второе — дипольно-запрещенным. С переходом $2p$ (T_{1u}) $\to A_{1g}$ мы связываем полосу поглощения A. Слабый по интенсивности максимум B, по-видимому, определяется дипольно запрещенным переходом $2p$ (T_{1u}) $\to T_{1u}$. Возможность наблюдения этой полосы следует отнести за счет электрон-фононного взаимодействия. Максимум D не удается интерпретировать в рамках используемой модели. Следует указать на корреляцию результатов с интерпретацией структуры припорогового поглощения атома серы и кремния в молекуле SF_6 [4] и в кристалле Na_2SiF_6 [7] соответственно.

Качественная интерпретация спектров поглощения щелочегалоидов вблизи порога ионизации внутренних электронных оболочек катиона на основе квазимолекулярного подхода предлагалось ранее Нефедовым [11], Абергом и Демером [12]. В [11] влияние потенциалов атомов окружения сферически усреднялось. Позднее Абергом и Демером была учтена реальная симметрия потенциала окружения. Работа [12] посвящена изучению $L_{II,III}$-спектра Na в кристалле NaCl, в котором наблюдается подобная NaF структура сечения фотопоглощения в области порога. Наша интерпретация на основании самосогласованного расчета несколько отличается от предложенной в [12], где максимум A, B, C, D сопоставляются следующие переходы: $T_{1u} \to A_{1g}$, T_{2g}, εE_g, εT_{1u} соответственно. Широкая полоса E остается неиндентифицируемой. Основное различие с [12] заключается в величине расщепления T_{2g} и E_g состояний, генетически связанных с $l=2$-парциальной волной иона Na^+. Полученное в расчете расщепление оказывается значительно большим, чем $E_C - E_B \cong 2{,}5$ эВ, что находит свое подтверждение в экспериментальных спектрах поглощения соединений изоэлектронных молекуле SF_6 [3].



$L_{II,III}$ — спектр фотопоглощения натрия в кристалле NaF.

Кривая *1* — экспериментальный спектр [10]; кривые *2*, *3*, *4* — рассчитанные парциальные сечения T_{2g}, E_g, A_{1g} соответственно. Вертикальной линией указано положение возбужденного (A_{1g}) состояния до порога ионизации. Приведение спектров к единой энергетической шкале осуществлялось путем совмещения нуля теоретической кривой с порогом фотопроводимости, который определялся по аналогии с работой [1] и равен 36.3 эВ.

Нет сомнения, что хороший самосогласованный расчет, выполненный методами зонной теории, позволит описать структуру припороговой области рентгеновского поглощения. Однако такие расчеты являются значительно более сложными, чем рассмотренный кластерный подход, и поэтому в настоящее время нам неизвестны такие работы.

В заключение авторы выражают благодарность Т. М. Зимкиной за постоянный интерес к работе и И. В. Абаренкову за обсуждение полученных результатов.

Литература

[1] S. Pantelidies. Phys. Rev. B, *12*, 2391, 1975.
[2] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, Т. М. Зимкина, В. М. Ипатов, Д. Е. Онопко, Е. О. Филатова. Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры металлов и химических соединений, тезисы, Ижевск, 1979, с. 47.
[3] 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.
[4] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[5] В. Л. Крайзман. Авторефер. канд. дис. РГУ, 1978.
[6] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., *47*, 73, 1979.
[7] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[8] K. H. Johnson. Adv quant. chem., *7*, 143, 1974.
[9] J. L. Dehmer, Dan. Dill. J. Chem. Phys., *61*, 692, 1974.
[10] R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki, B. Sonntag. Phys. Rev. Letts, *20*, 1468, 1968.
[11] В. И. Нефедов. Журн. структурн. химии, *11*, 299, 1970.
[12] T. Åberg, J. L. Dehmer. J. Phys. C, *6*, 1450, 1973.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
18 апреля 1979 г.
В окончательной редакции
20 августа 1979 г.