УДК 535.34-36

СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЯДА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

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

Методом многократно рассеянных волн X_α произведен расчет сечения фотопоглощения выше порога ионизации внутренних электронных оболочек тетраэдрических молекул SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$, GeF_4 и $GeCl_4$. Влияние рентгеновской вакансии учитывалось путем использования формализма модели переходного состояния. На основе результатов расчета проводится интерпретация структуры экспериментальных спектров поглощения указанных молекул. Обсуждаются некоторые вопросы применимости используемой модели для описания квазистационарных состояний и поведения резонансов в континууме.

Экспериментальные исследования фотопоглощения молекул и твердых тел в области ультрамягкого рентгеновского излучения указывают на существование интенсивной резонансной структуры выше порога ионизации внутренних электронных оболочек [1, 2]. К настоящему времени является вполне доказанным, что происхождение этих особенностей связано с рассеянием в поле атомов ближайшего окружения фотоэлектронов [3–10], образующихся при поглощении атомами вещества рентгеновских квантов.

Данная работа посвящена обсуждению рентгеновских спектров поглощения свободных молекул. Расчеты сечения фотопоглощения в континууме $\sigma(\omega)$ выполнены лишь для очень небольшого числа молекулярных объектов, а именно BF_3 [3], SF_6 и SiF_4 [4], N_2 [6]. Целью данной работы является изучение поведения резонансов в области непрерывного спектра (квазистационарных состояний КСС) при плавном изменении свойств в ряду однородных молекул на примере группы тетраэдрических молекул AB_4 (A=Si, Ge; B=F, Cl, Br). Указанные соединения имеют четко выраженную структуру $\sigma(\omega)$ в континууме и достаточно хорошо исследованы экспериментально [11–15]. Такие результаты полезны, во-первых, для исследования границ применимости самой модели, описывающей состояния выше порога ионизации, во-вторых, для получения дополнительной информации о механизмах взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Выражение для сечения поглощения неполяризованного излучения случайно ориентированной молекулой в дипольном приближении имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{4}{3}\pi\alpha^2\hbar\omega\,|\langle\varphi(\mathbf{r})\,|\,\mathbf{r}\,|\,\chi(\omega,\,\mathbf{r})\rangle|^2, \qquad (1)$$

где $\alpha=1/137$ — постоянная тонкой структуры; φ и χ — волновые функции (ВФ) электрона в начальном и конечном состояниях; ω — частота ионизирующего излучения. ВФ электрона ищутся для некоторого модельного потенциала U, построенного в кластерном и muffin—tin (МТ) приближениях, методом многократно рассеянных волн X_α [16], обобщенного на случай положительных энергий [17] $\omega\hbar > E_i$, E_i — энергия связи

Посвящается 80-летию С. Э. Фриша

электрона в начальном состоянии. Атомы, входящие в состав молекулы, окружаются сферами радиуса b_j; такая совокупность МТ-рассеивателей в свою очередь помещается в сферу радиуса b_0. В нашем случае центр внешней сферы совпадает с центром А-атома. Потенциал внутри атомных сфер полагается центросимметричным, в области $\bigcap\limits_j (b_j \leqslant |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| \leqslant b_0)$ — постоянным и в области $\bigcap\limits_j (b_0 < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$ — снова центросимметричным ($\mathbf{R}_j$ — координаты ядра j-атома). Потенциал U определялся в рамках формализма метода рассеянных волн для молекулярного иона $(AB_4)^+$ с вакансией на φ-подоболочке. Учет влияния дырки производился согласно представлениям модели переходного состояния [18]. Критерием качества используемого потенциала являлась близость рассчитанных энергий заполненных состояний с данными, полученными методом фотоэлектронной спектроскопии [19, 20].

Прежде чем проводить сопоставление экспериментальных кривых с рассчитанными значениями $\sigma(\omega)$, рассмотрим выражение для сечения в рамках формализма метода рассеянных волн и проанализируем его.

ВФ электрона ψ ищется в виде разложения по сферическим гармоникам $Y_L(\mathbf{e}_j)$ в каждой выделенной области потенциала с условием непрерывности логарифмической производной на сферических границах [16]. Внутри j-сферы

$$\psi = \sum_L C_L^j R_l^j(\omega, r_j) Y_L(\mathbf{e}_j). \tag{2}$$

Здесь использованы обозначения $\mathbf{e}_j = \mathbf{r}_j / |\mathbf{r}_j|$, $L \equiv (l, m)$, $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$, $R_l^j(\omega, r_j)$ — регулярное решение радиального уравнения Шредингера в j-сфере. Поскольку, как указывалось выше, мы исследуем процессы поглощения внутренними, глубоко лежащими электронными оболочками, то ВФ начального состояния φ достаточно близка к соответствующей атомной функции и является локализованной внутри j-сферы. Это позволяет нам ограничить область интегрирования при вычислении матричного элемента в выражении (1) j-сферой. ВФ электрона в конечном состоянии с кинетической энергией $\varepsilon = \hbar\omega - E_i$ запишем в k-матричной форме

$$\chi_{L'}(r_0 > b_0) = \sum_L \delta_{LL'} u_l(\varkappa r) + K_{LL'} g_l(\varkappa r), \tag{3}$$

$\varkappa = \sqrt{\varepsilon}$; $u_l(z)$ и $g_l(z)$ — решение радиального уравнения Шредингера во внемолекулярной области с асимптотиками при $z \to \infty$ $\sin(z - l\pi/2)$ и $\cos(z - l\pi/2)$ соответственно. Появление дополнительного индекса L' связано с отличием хода потенциала в области $r_0 > b_0$ от квазиатомного. Нами проводилось ортонормирование ВФ конечного состояния по L'. Далее мы всюду будем опускать этот индекс.

Сечение фотопоглощения nl-подоболочкой в дипольном приближении определяется квадратом суммы матричных элементов $l \to l+1$ и $l \to l-1$-переходов. Рассмотрим один из них. Анализ поведения ВФ в области постоянного потенциала дает выражение для коэффициентов при падающих L-волнах на произвольный j-атом, B_L^j и A_L^j. Если обозначить нормировочный множитель для $\chi_L(\omega, r)$ как α_L^j, сечение поглощения можно представить в следующей форме:

$$\sigma_L^j(\omega) = B_L^j(\omega) f_L^j(\omega) P_L^j(\omega) / \alpha_L^j(\omega) = b_L^j(\omega) f_L^j(\omega) P_L^j(\omega), \tag{4}$$

где $P_L^j(\omega) = (4\pi^2 \alpha \hbar\omega/3) \left| \left\langle R_L^j Y_L \middle| \mathbf{r} \middle| R_{L'}^j Y_{L'} \right\rangle \right|^2$, b_L^j — амплитуда падающей L-волны на j-атом, f_L^j — функция связи между падающей и прошедшей L-волнами на j-атом. $f_L^j(\omega)$ для изучаемых молекул является медленно меняющейся функцией в интересующей нас спектральной области.

Максимумы $\sigma(\omega)$ могут возникнуть за счет особенностей $b_L^j(\omega)$ или $P_L^j(\omega)$. Согласно нашим расчетам, спектральная зависимость в целом не

связана с изучаемыми резонансами в $\sigma(\omega)$. В связи с этим можно считать, что вся интересующая нас информация содержится в амплитуде волны, падающей на j-атом. Представим b_L^j в виде

$$b_L^j = B_L^j \left[1 + \left(\left(x_{LL'}^{jj'} + \varkappa b_0^2 [u_l, j_l]\right)/\varkappa b_0^2 [n_l, j_l]\right)^2\right]^{-1/2}. \quad (5)$$

Здесь использованы обозначения $[f, g] \equiv fg' - f'g$, $S_{LL'}^{jj'} = 4\pi i^{l-l'} \sum_{L''} i^{-l''} \times$ $\times I_{L''}(L; L') j_{l''}(\varkappa \mathbf{R}_{j0}) Y_{L''}(\mathbf{R}_{j0})$, $x_{LL'}^{jj'} = B_L^j + \sum_{j \neq j', L \neq L'} S_{LL'}^{jj'} B_{L'}^{j'}$, $n_l(z)$, $j_l(z)$ — функции Неймана и Бесселя соответственно, $I_{L''}(L; L')$ — интеграл Гаунта. Проведенные расчеты указывают, что появление максимумов в $\sigma(\omega)$ наблюдается при скорости убывания величины $x_{LL'}^{jj'}(\omega)$, большей, чем скорость убывания величины $B_L^j(\omega)$, что соответствует интерференции волн, рассеянных на атомах молекулы, приводящей к возникновению стоячей волны, локализованной в молекулярной области.

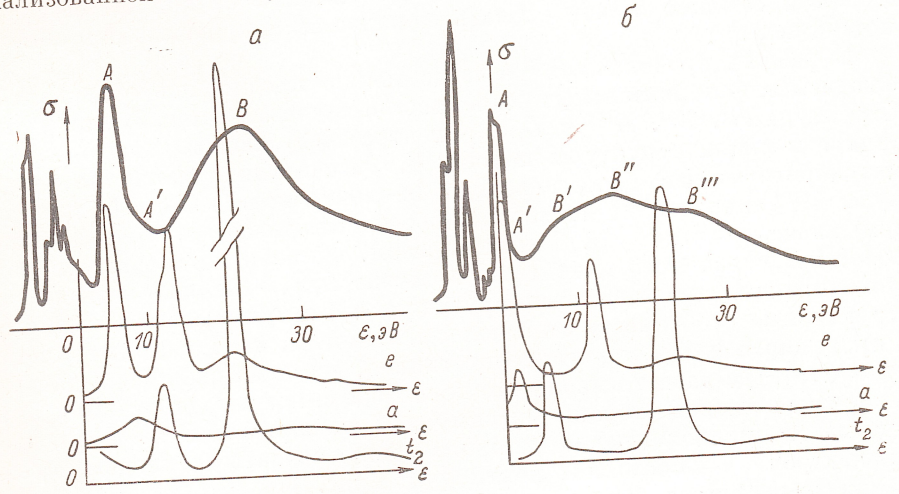


Рис. 1. $L_{II, III}$-спектр поглощения кремния в молекулах SiF_4 и $SiCl_4$.
a — $L_{II, III}$-спектр Si в SiF_4. Жирной линией обозначен экспериментальный спектр [11], тонкой линией — рассчитанные сечения фотопоглощения для переходов $2p\,(t_2) \to \varepsilon e, \varepsilon a, \varepsilon t_2$; $б$ — $L_{II, III}$-спектр Si в $SiCl_4$. Жирная линия — экспериментальный результат [12], тонкая линия — рассчитанные сечения фотопоглощения для переходов $2p\,(t_2) \to \varepsilon e, \varepsilon a, \varepsilon t_2$.

Используя описанную выше методику, для молекул SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$, GeF_4 и $GeCl_4$ были проведены расчеты сечений дипольно разрешенных переходов $np\,(t_2)$-электронов кремния ($n=2$) и германия ($n=3$) в a,-e,-t_2-состояния континуума. Полученные результаты указывают на то, что основной вклад в формирование особенностей непрерывного рентгеновского поглощения в этих молекулах вносят переходы с увеличением орбитального квантового числа $l \to l+1$, т. е. для $L_{II, III}(2p)$- и $M_{II, III}(3p)$-спектров кремния и германия переходы в состояния, генетически связанные с d-парциальной волной (e и t_2 — состояния континуума).

На рис. 1 $L_{II, III}$-спектры поглощения кремния в молекулах SiF_4 и $SiCl_4$ сравниваются с рассчитанными спектральными зависимостями сечений переходов $2p$-электронов кремния в состояния непрерывного спектра. Как рассчитанные, так и экспериментальные результаты представлены в виде зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотоэлектрона $\varepsilon = \hbar\omega - E_{np}$. Для определения нуля отсчета в экспериментальных спектрах были использованы данные работы [22] по энергиям связи $2p$-электронов кремния в SiF_4 (111.54 эВ) и $SiCl_4$ (110.25 эВ).

Экспериментальные $L_{II, III}$-спектры кремния имеют в континууме две полосы поглощения A и B. Причем максимум A, расположенный вблизи порога, является значительно более узким, чем полоса B. Его полуширина составляет ~ 2 эВ, тогда как полуширина полосы B

~12 эВ. Сопоставление структуры рассчитанных и экспериментальных спектров позволяет дать общую интерпретацию особенностей фотопоглощения, а именно максимум A связан с переходом $2p$-электрона в состояние континуума $\varepsilon_A e$, а полоса B представляет собой суперпозицию ряда переходов в состояния $\varepsilon_B e$ и $\varepsilon_B t_2$. Расчет достаточно хорошо воспроизводит энергетическое положение и полуширину A-максимума и несколько хуже особенности полосы B. Исследования электронной структуры тетрагалогенидов [23, 24] показывают, что верхние валентные состояния расположены при энергиях ~10 эВ. Энергию ионизации верхнего заполненного электронного состояния обозначим E_{inel}. В случае $\varepsilon \geqslant E_{\text{inel}}$ приближение упругого рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения становится более грубым, поскольку не учитывается возможное неупругое рассеяние электрона при прохождении им молекулярной области. Естественно, что неучет канала неупругого рассеяния приводит к завышению времени жизни КСС. Кроме того, значительное влияние на полуширину максимумов в сечении может оказать локальная аппроксимация обменного потенциала.

В рамках проделанных расчетов можно предложить объяснение наблюдаемых дополнительных особенностей изучаемых максимумов (рис. 1). Структура B^{I}, B^{II}, B^{III} в $L_{\text{II, III}}$-спектре $SiCl_4$ подтверждает интерпретацию сложной структуры полосы B. Рассчитанная величина квадрата матричного элемента для перехода $2p$-электрона в КСС $\varepsilon_B t_2$ для молекулы SiF_4 значительно превосходит соответствующее (примерно на порядок) значение для $SiCl_4$. Таким образом, вклад в поглощение в районе полосы B указанного максимума в случае $L_{\text{II, III}}$-спектра четырехфтористого кремния является доминирующим, что затушевывает в этом случае структурные особенности этой полосы. Отметим, что наша интерпретация в принципе согласуется с интерпретацией, данной в работе [4] для молекулы SiF_4, где расчет выполнен с использованием метода функции Грина. С коротковолновой стороны максимума A экспериментально наблюдается наплыв A^{I}, происхождение которого можно связать с вкладом перехода $2p$-электрона в a-состояние континуума (рис. 1).

На рис. 2 представлены результаты расчета сечения в континууме $M_{\text{II, III}}$-поглощения Ge в $GeCl_4$ и экспериментальный $L_{\text{II, III}}$-спектр германия в этой молекуле [14] (экспериментальных данных по поглощению $M_{\text{II, III}}$-уровнем Ge в $GeCl_4$ нами не было найдено). Существенные отличия в спектральной зависимости сечения фотопоглощения могут возникнуть вследствие принципиально различного поведения nl-радиальных интегралов для случаев $n=l+1$ и $n > l+1$ [21]. Однако, как показали наши расчеты, в интервале $0 < \varepsilon < 30$ эВ наблюдается медленное изменение величины $P_L^j(\omega)$ в обоих случаях. Поэтому основные особенности $\sigma(\omega)$ будут описываться множителем $b_L^j(\omega)$, что позволяет дать интерпретацию экспериментального $L_{\text{II, III}}$-спектра германия (рис. 2) на основе полученных вычислений. Отметим общность интерпретации $L_{\text{II, III}}$-спектра $GeCl_4$ и описанных выше спектров SiF_4 и $SiCl_4$.

В качестве интегральной характеристики различного влияния потенциалов на положения электронных уровней можно взять величину W, являющуюся по определению усредненным по всему молекулярному объему потенциалом молекулы

$$W \equiv \Omega^{-1} \int_{\Omega} U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j)\, d\Omega. \qquad (6)$$

Очевидно, что величина $W < 0$, и с обратным знаком она равна глубине прямоугольной потенциальной ямы радиуса b_0, апроксимирующей потенциал $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j)$ молекулярного остатка $(AB_4)^+$. Значения W для молекул SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$ с вакансией на $2p$-оболочке оказались соответственно равными —2.2, —1.6, —1.3 Ry.

Рассчитанные энергии (ε) максимумов поглощения молекулами GeF_4 и $SiBr_4$ вблизи $L_{II, III}$- и $M_{II, III}$-краев поглощения соответственно

Молекулы	Энергии максимумов переходов np-электронов в состояния континуума, эВ				
	εe		εa	εt_2	
	A	B		A	B
$SiBr_4$	—	11.6	1.2	10.3	21.0
GeF_4	9.1	14.5	5.0	12.4	35.4

Энергии максимумов вероятностей переходов np (t_1)-электронов в a,-e,-t_2-состояния континуума для молекул $SiBr_4$ и GeF_4 приведены в таблице. Результаты, представленные в этой таблице, а также на рис. 1, 2 и данные об энергетическом положении верхних заполненных электронных состояний [23, 24] изучаемых молекул, указывают на опре-

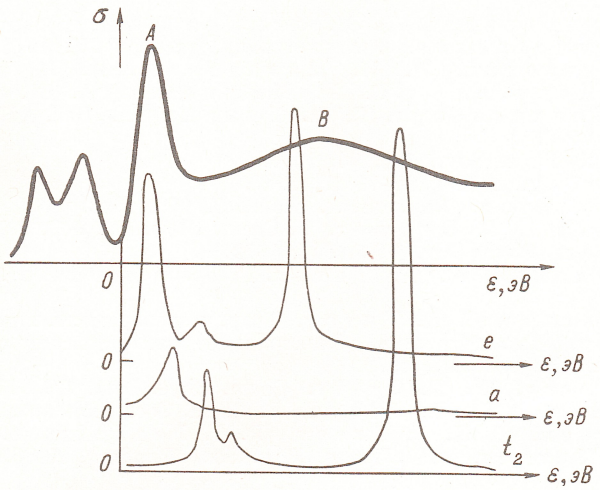


Рис. 2. Спектры поглощения германия в $GeCl_4$.

Жирной линией обозначен экспериментальный $L_{II, III}$-спектр Ge в $GeCl_4$ [14], тонкой линией — рассчитанные сечения $3p$-электронов германия в εe-, εa-, εt_2-состояния континуума.

деленную корреляцию в энергетическом распределении уровней между собой и введенной величиной W. Во-первых, замена атомов лиганда (В) оказывает более заметное влияние на смещение соответствующих максимумов переходов в КСС, чем замена центрального атома (А). Во-вторых, наблюдается тенденция сжатия КСС и заполненных электронных состояний в направлении порога ионизации при возрастании W. Таким образом, протяженность спектрального интервала в припороговой области, где происходят интенсивные рентгеновские переходы из внутренних уровней в возбужденные молекулярные состояния, сокращается. Пики поглощения в дискретной части оказываются менее подвижными, чем в непрерывном спектре. Например, на рис. 1 при переходе от SiF_4 к $SiCl_4$ первый максимум в области отрицательных энергий смещается вправо на ~1 эВ, тогда как полоса A влево на ~5 эВ. Центр тяжести указанного выше спектрального интервала (с ростом W) смещается в сторону уменьшения энергии. Максимумы поглощения могут «переходить» из континуума в дискретный спектр. В частности, такой переход наблюдается в $L_{II, III}$-спектрах Si в ряду SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$. Рассчитанные энергии вершины первого максимума в e-представлении соответственно равны 4.0, 0.3, $-E$. Максимум A для L-$_{II, III}$спектра $SiBr_4$ перешел в дискретную часть, это символически обозначено $-E$.

Сказанное свидетельствует о целесообразности совместного изучения поведения максимумов фотопоглощения в непрерывном спектре и ниже порога ионизации, что предполагается нами провести в дальнейшем.

Литература

[1] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. ЛГУ, 1971.
[2] Л. Н. Мазалов. Рентгеновские спектры молекул. «Наука», Новосибирск, 1977.
[3] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, В. Н. Чермошенцев. Ж. структурн. химии, *15*, 1099, 1974.
[4] В. Л. Крайзман. Автореф. канд. дисс., РГУ, 1978.
[5] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[6] J. L. Dehmer, Dan Dill, J. Chem. Phys., *65*, 5327, 1977.
[7] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[8] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., *46*, 821, 1979.
[9] В. И. Нефедов. Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 448, 1974.
[10] Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. Изв. АН СССР, сер. физ., *40*, 2420, 1976.
[11] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., *31*, 543, 1971.
[12] А. С. Виноградов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1971.
[13] Е. С. Глускин, Л. Н. Мазалов, А. А. Красноперова, В. А. Кочубей, С. И. Мишнев, А. Н. Скринский, Э. М. Трахтенберг, Г. М. Тумайкин. Изв. АН СССР, сер. физ., *40*, 226, 1976.
[14] D. Mott. Phys. Rev., *144*, 94, 1966.
[15] B. Sonntag. DESY SR-77/17, 1977.
[16] K. H. Johnson. Adv. quant. chem., *7*, 143, 1973.
[17] Dan Dill, J. L. Dehmer. J. Chem. Phys., *61*, 693, 1974.
[18] J. Slater. Phys. Rev. B, *5*, 844, 1972.
[19] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Теор. и эксперимент. химия, *16*, 676, 1978.
[20] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Теор. и эксперимент. химия, *17*, 245, 1979.
[21] У. Фано, Дж. Купер. Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. «Наука», М., 1972.
[22] W. B. Perry, W. L. Jolly. Chem. Phys. Lett, *17*, 611, 1972.
[23] P. J. Basset, D. R. Lloyd. J. Chem. Soc. (London), A614, 1971.
[24] J. C. Green, M. H. L. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A268, 11, 1970.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1978 г.