

СТРУКТУРА НЕПРЕРЫВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ВБЛИЗИ $L_{2,3}$ ($2p$)-ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ КРЕМНИЯ В $[\text{SiF}_6]^{2-}$

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Оношко,
С. А. Титов

Проведен расчет структуры сечения фотопоглощения в области выше $L_{2,3}$ ($2p$)-края кремния в соединении Na_2SiF_6 . Волновые функции непрерывного спектра находились в кластерном приближении методом многократно рассеянных волн X_α с самосогласованием по связанным состояниям. Влияние вакансий на внутреннем уровне учитывалось в рамках модели переходного состояния. Полученная картина распределения плотности сил осцилляторов за $L_{2,3}$ краем поглощения содержит ряд резонансных линий, которые соответствуют переходам $2p$ электрона кремния в квазистационарные состояния с симметрией t_{2g} и e_g . Рассчитанный спектр сопоставляется с экспериментальным и проводится интерпретация наблюдаемой структуры на основе указанных переходов.

В последние годы надежно установлено, что в ультрамягких рентгеновских спектрах поглощения симметричных молекул, комплексов и ионных кристаллов наблюдается резонансный характер поведения сечения фотопоглощения вблизи порогов ионизации внутренних электронных оболочек атомов [1-3]. Эти результаты стимулировали постановку теоретических работ, в которых различными методами решается задача расчета структуры сечений фотопоглощения и выясняются условия появления резонансов за порогом [4-9].

В данной работе объектом изучения был выбран $L_{2,3}$ -спектр поглощения кремния в кристалле Na_2SiF_6 , который был экспериментально получен в работе [3]. Положительный ион кремния в этом кристалле находится в октаэдрическом окружении ионов фтора. Сравнение спектров центральных атомов в ряду SF_6 — Na_2SiF_6 — AlF_3 — MgF_2 — NaF дает основание считать первую сферу окружения ответственной за формирование структуры спектра в континууме вблизи порогов ионизации внутренних электронов кремния [10] и рассчитывать сечения фотопоглощения для фрагмента $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Сечение фотопоглощения в первом порядке теории возмущения в дипольном приближении имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \omega |M_{fi}(\omega)|^2 \quad (1)$$

(всюду, если не оговорено особо, используются атомные единицы). Здесь α — постоянная тонкой структуры, ω — частота ионизирующего излучения, $M_{fi}(\omega)$ — матричный элемент перехода между начальным (i) состоянием и конечным (f) состоянием. При нахождении величины $M_{fi}(\omega)$ нами предполагалось, что: а) волновая функция (ВФ) конечного состояния $\chi_f(\mathbf{r})$ преобразуется по неприводимым представлениям (Γ) точечной группы симметрии (в данном случае O_h); б) ВФ начального состояния $\varphi_i(\mathbf{r})$ является чисто атомной, локализованной вблизи ядра атома, поэтому область

интегрирования можно ограничить атомный сферой; в) ролью спиновых эффектов можно пренебречь. Учитывая это и разделяя угловые и радиальные переменные [11], квадрат матричного элемента можно преобразовать к виду

$$|M_{fi}(\omega)|^2 = \sum_{l'} \Theta_{ll'}^2 |\langle \chi_{l'}(r) | r | \varphi_l(r) \rangle|^2, \quad (2)$$

$$\Theta_{ll'} = l^{1/2} \sum_{q, m, m'} c_{LL'}^q \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ m & q & m' \end{pmatrix}, \quad l_{\max} = \max(l, l'),$$

$c_{LL'}^q$ — коэффициент при парциальной волне l' в разложении конечного состояния Γ' . Индексы со штрихом всюду относятся к конечным состояниям.

ВФ электрона в континууме определялась в рамках формализма метода многократно рассеянных волн (МРВ) X_α [12], обобщенного на случай положительных энергий [13], с обычно применяемой muffin tin (MT) аппроксимацией потенциала. Результаты работ [4-6] указывают на возможность успешного применения этого метода к поставленной задаче. Распространение метода МРВ X_α на случай квазистационарных состояний производится следующим образом: ВФ вылетевшего электрона во внемолекулярной области (за сферой Ватсона) представляется в виде

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_L [\lambda_L u_L(\mathbf{r}) + \mu_L g_L(\mathbf{r})] Y_L(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{k}$ — волновой вектор электрона, $L = (l, m)$; λ_L , μ_L — неизвестные коэффициенты разложения по сферическим функциям $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, $u_L(\mathbf{r})$ и $g_L(\mathbf{r})$ — решения радиального уравнения Шредингера в рассматриваемой области с асимптотиками соответственно $z^{-1} \sin(z - l\pi/2 + t)$ и $z^{-1} \cos(z - l\pi/2 + t)$ при $z \rightarrow \infty$, t — кулоновская фаза рассеяния. Система секулярных уравнений для определения разложения по сферическим гармоникам получается аналогично [12]

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i'l'} [T^{-1}]_{LL'}^{ii'} A_{L'}^{i'} - z b_w^2 \sum_L S_{LL'}^{i0} (\lambda_L [u_{l'}, n_{l'}] + \mu_L [g_{e'}, n_{e'}]) &= 0, \\ \sum_{i'l'} S_{LL'}^{0i'} A_{L'}^{i'} - z b_w^2 (\lambda_L [j_l, u_l] + \mu_L [j_e, g_e]) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$n_e(\mathbf{r})$ и $j_e(\mathbf{r})$ — функции Неймана и Бесселя, $[x, y] = xy' - x'y$, величины $[T^{-1}]_{LL'}^{ii'}$ и $S_{LL'}^{ii'}$ определяются подобно работе [12], индекс i указывает на различные положения атомов в кластере, b_w — радиус сферы Ватсона. Потенциал вне кластера, вообще говоря, не является сферически симметричным, поэтому учет возможных квазимолекулярных эффектов (в ряде случаев они могут играть важную роль [4]) производится путем использования K -матричного формализма электрон-молекулярного взаимодействия. Коэффициент λ_L полагается равным $\delta_{LL'}$, а набор $\mu_{LL'}$ образует K -матрицу. (Второй индекс при коэффициентах пробегает весь используемый набор значений L).

Число уравнений полученной системы (4) бесконечно велико, ограничение их числа производилось путем пренебрежения членами разложения с большим l волновой функции в ряд по парциальным волнам. Нами были включены четыре первых парциальных волны (s, p, d, f) в центральной атомной сфере и во внемолекулярном районе и две в сферах атомов лигандов.

Знание потенциала $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)$ ($\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор ядра i -атома), в поле которого происходит движение вырванного электрона, имеет важное значение, поскольку в конечном итоге потенциал ответствен за формирование квазистационарных состояний. Элементы матрицы системы линейных алгебраических уравнений (4) являются зависимыми от этого потенциала.

Вычисление $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)$ производилось на первом этапе расчетов самосогласованным методом МРВ X_α для случая связанных состояний [12];

критерием близости его с реальным потенциалом являлось сравнение рассчитанных энергий заполненных электронных уровней [14] с экспериментально наблюдаемыми в [10]. Для перехода к решению (4) предполагалось, что выбитый электрон испытывает упругое рассеяние на потенциале U в том смысле, что не меняется распределение электронной плотности исследуемого объекта. Таким образом, расчет является самосогласованным по связанным состояниям и несамосогласованным по состояниям в континууме.

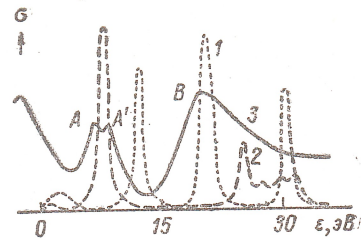
Первоначально был использован потенциал, не учитывающий влияние вакансии на внутреннем уровне (полученное распределение плотности сил осцилляторов показано на рисунке, кривая 1). Далее мы произвели уточнение структуры потенциала $U(r, R_i)$ с учетом существования дырки в $L_{2,3}$ -оболочке в рамках представления о переходном состоянии [15]. Используемый потенциал $U(r, R_i)$ согласован с изменением волновых функций «остатка» вследствие уменьшения экранирования ядра центрального атома, как это делается в модели «внезапного возмущения» [16].

На рисунке (кривая 2) в виде зависимости сечения от энергии, отсчитанной от уровня вакуума, представлены результаты, которые получены с использованием потенциала, учитывающего влияние вакансии. На этом же рисунке приведена экспериментальная кривая (кривая 3), причем с нулем отсчета энергии совмещена точка в спектре, соответствующая 110 эВ, где на основании данных [10] предполагается положение порога ионизации $L_{2,3}$ -оболочки кремния в $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Теоретическая кривая распределения плотности сил осцилляторов содержит интенсивный максимум в районе 7.6 эВ (ϵ_1), обусловленный переходом электрона из внутренней $2p$ -оболочки в квазистационарное состояние t_{2g} -симметрии. С этим переходом связывается возникновение первой абсорбционной полосы А на экспериментальной кривой. Полученные расчеты позволяют интерпретировать следующую широкую асимметричную полосу поглощения В как суперпозицию переходов в состояния $\epsilon_2 e_g, \epsilon_3 t_{2g}, \epsilon_4 e_g, \epsilon_5 t_{2g}$. Исследование переходов в состояние $\epsilon_{a_{1g}}$ показывает, что возникает резонансное поведение вблизи 12 эВ, однако величина сечения в максимуме значительно уступает вкладу переходов в состояния, генетически связанные с d -парциальной волной. Интересно отметить, что вероятность переходов в случае потенциала, не включающего вакансию (рисунок, кривая 1), содержит примерно равные по интенсивности максимумы для всех трех дипольно разрешенных переходов. Таким образом, учет вакансии обуславливает значительные структурные изменения в сечении процесса фотопоглощения и, по-видимому, в первую очередь перераспределение плотности сил осцилляторов для $\epsilon_{a_{1g}}$ -состояний в дискретную часть спектра. Это связывается с тем, что уменьшение экранирования заряда центрального атома приводит к более точному выполнению атомного правила доминирования $l \rightarrow l+1$ переходов [16].

Сравнение относительных интенсивностей рассчитанных резонансов с экспериментальными данными нами не проводилось, так как спектр $[\text{SiF}_6]^{2-}$ был получен в работе [3] по методу квантового выхода, который обычно не дает правильного отношения сил осцилляторов наблюдаемых переходов.

Ширина полученных резонансов значительно меньше, чем ширина полос поглощения в экспериментальном спектре. Это является следствием пренебрежения в модельном гамильтониане многими процессами,



1 — структура поглощения, рассчитанная без учета влияния вакансии на $L_{2,3}$ -уровне; 2 — структура поглощения, рассчитанная с учетом влияния вакансии на $L_{2,3}$ -уровне; 3 — экспериментальные данные [3].

приводящими к уширению квазистационарных состояний. Кроме того, следует иметь в виду, что в экспериментальной кривой присутствует уширение, обусловленное аппаратной функцией спектрометра.

Хорошая корреляция результатов наблюдается при сравнении с работой [5], в которой изучалось континуальное поглощение $L_{2,3}$ -уровня молекулы SF_6 , и аналогичные особенности в $\sigma(\omega)$ интерпретировались как переходы $2p \rightarrow \epsilon t_{2g}$ и $2p \rightarrow \epsilon e_g$.

В заключение авторы выражают признательность Т. М. Зимкиной за постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ж. структурн. химии, 12, 899, 1971.
- [2] Т. М. Зимкина, А. М. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 248, 1972.
- [3] В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. Ж. структурн. химии, 9, 279, 1968.
- [4] J. L. Dehmer, Dan Dill. J. Chem. Phys., 65, 5327, 1976.
- [5] Р. В. Ведринский, А. П. Ковтун, В. В. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. П. Полженцев, В. А. Саченко. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 434, 1974.
- [6] Л. Б. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов. Ж. структурн. химии, 15, 1099, 1974.
- [7] R. E. Lavilla. J. Chem. Phys., 57, 899, 1972.
- [8] F. A. Gianturco, G. Guidotti, H. Lemana. J. Chem. Phys., 57, 840, 1972.
- [9] В. И. Барановский, М. С. Нахмансон. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 389, 1972.
- [10] 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.
- [11] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [12] K. H. Johnson. Adv. in quant. Chem., 7, 143, 1973.
- [13] J. L. Dehmer, Dan Dill. J. Chem. Phys., 61, 692, 1974.
- [14] Д. Е. Оношко, С. А. Титов. Опт. и спектроск., 44, 1035, 1978.
- [15] J. Slater. Phys. Rev., B5, 844, 1972.
- [16] У. Фано, Дж. Купер. Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. «Наука», М., 1972.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
24 июля 1978 г.