

УДК 535.343
 © 1990

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКРУЖЕНИЯ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

А. А. Павлычев, А. Барра

Исследовано влияние электронно-оптических свойств окружения на спектр непрерывного фотопоглощения вблизи порогов ионизации внутренних электронных оболочек атомов в кристаллах. В рамках метода локализованных орбиталей получено аналитическое выражение, которое связывает сечение непрерывного поглощения рентгеновского излучения атомов в твердом теле с параметрами, характеризующими пространственное расположение атомов, ионизацию атома, рассеяние фотоэлектрона на соседних атомах. Выявлены специфические особенности припорогового поглощения кристаллами Ag и Xe, возникающие в результате поляризуемости атомов окружения в поле фотоэлектрона. Рассмотрено фотопоглощение атома в химическом соединении при наличии резонансов формы в рассеянии электрона на атомах окружения.

В настоящее время можно считать установленным тот факт, что тонкая структура (ТС) рентгеновских спектров поглощения (РСП) твердых тел возникает в результате интерференции выходящей из возбужденного атома g и рассеянных на окружающих его атомах g' фотоэлектронных волн [1-4]. Анализ ТС РСП получил широкое практическое применение для определения структурных параметров области окружения (межатомных расстояний, координационных чисел) [1, 2]. В то же время многие детали механизма формирования ТС изучены еще достаточно мало, к их числу относится, например, вопрос о влиянии электронно-оптических свойств окружения (ЭОСО) на ТС РСП. Как следствие этого, методы определения характеристик ЭОСО атомов g' и области окружения в целом оказываются неразвитыми. Поэтому проводимое в данной работе исследование роли ЭОСО в формировании ТС РСП представляется важным и имеющим большое практическое значение.

Формирование ТС нами рассматривается в рамках формализма локализованных орбиталей [4-7]. В этом подходе процесс фотопоглощения внутренней электронной оболочкой j ($\approx nl_0$) в твердом теле можно трактовать как квазиатомный, а парциальное сечение фотопоглощения представить в виде $\sigma_{j\Gamma} \approx \sigma_{ji}^0 M_{j\Gamma}$, где $\sigma_{ji}^0(E)$ — сечение электронного $j \rightarrow \rightarrow El$ -перехода в свободном атоме g , индуцированного электромагнитным полем с частотой ω ($E = \hbar\omega - E_j$, E_j — энергия связи электрона на уровне j , l — орбитальное квантовое число, Γ — индекс неприводимого представления точечной группы симметрии атома g в твердом теле), $M_{j\Gamma}(E)$ — модулирующая это сечение функция, характеризующая действие анизотропного и существенно неоднородного потенциала окружения W на фотоэлектрон.

Детали ТС $\sigma_{j\Gamma}(E)$ обычно интерпретируются либо как состояния, генетически связанные с возбужденными состояниями атома g [8], либо как особенности типа EXAFS [9-11]. В первом случае наряду с кинематической фазой $\phi^X (=2kR)$ важную роль играют изменения фазы δ , рассеяния электрона на атоме g , которые во втором случае малы. В обоих слу-

чаях предполагается, что изменениям ЭОСО можно пренебречь. Однако далее будет показано, что это оправдано далеко не всегда и возможны ситуации, когда в РСП появляются специфические, ими обусловленные особенности. Выявление последних — достаточно сложная задача, для решения которой прежде всего необходимо найти аналитическую связь ЭОСО и $\sigma_{j\Gamma}(E)$.

1. Параметризация сечения непрерывного фотопоглощения вблизи края

Для нахождения аналитической зависимости $\sigma_{j\Gamma}$ (или $M_{j\Gamma}$) от E , во-первых, будем пренебрегать смешиванием атомных парциальных волн под действием W , во-вторых, представим фотоэлектронную волну $|El\rangle$ на расстояниях, больших и равных межатомному R в виде расходящейся сферической волны $|El\rangle \simeq (1/r) \exp[i(kr - l\pi/2)]$, где $k = \sqrt{E}$. Тогда, согласно [4, 5],

$$M_{l\Gamma}(k) = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \rho_{l\Gamma}^m(k) \cos[2m\eta_{l\Gamma}(k)], \quad (1)$$

$$\frac{d}{dr} B_{l\Gamma}(k, r) = \frac{1}{2ik} W_{l\Gamma}(r) [e^{i(kr - l\pi/2)} + B_{l\Gamma}(k, r) e^{-i(kr - l\pi/2)}]^2, \quad B_{l\Gamma}(k, R_{\infty}) = 0, \quad (2)$$

$B_{l\Gamma} = \rho_{l\Gamma} \exp(2i\beta_{l\Gamma})$ — амплитуда отражения фотоэлектронной $|El\rangle$ -волны от окружения, $\eta_{l\Gamma} = \delta_l + \beta_{l\Gamma}$, R_{∞} — радиус области формирования ТС, $W_{l\Gamma}(r) = \sum_{\lambda \geq 0} W_{\lambda}(r) C_{l\lambda}^{\Gamma}$ — функция, описывающая взаимодействие, которое ответственно за радиальную деформацию $|El\rangle$ -волны, W_{λ} — коэффициенты разложения потенциала окружения по мультиполям относительно атома g , $C_{l\lambda}^{\Gamma} = \sum_{i, i', \mu} \int Y_{i\Gamma}^* Y_{\lambda\mu} Y_{i'\Gamma} d\Omega$, $Y_{i\Gamma}(\Omega)$ — соответствующие решеточные гармоники.

Если $kb_{g'} \ll 1$ ($b_{g'}$ — радиус действия потенциала атома g'), то экспоненты в правой части уравнения (2) можно разложить в ряд и ограничиться первыми членами. В этом случае полученное уравнение легко интегрируется. Если учесть влияние только одной координационной сферы окружения, отстоящей от атома g на расстояние R , то решение (2) имеет вид

$$B_{l\Gamma}(k) = \frac{W_{l\Gamma}}{2ik - W_{l\Gamma}} e^{2ikR}, \quad (3)$$

а если нескольких, то $B_{l\Gamma}$ вычисляется с помощью рекуррентного соотношения [12]. Из (3) для коэффициента и фазы отражения следует, что $\rho_{l\Gamma} = [1 + (2k/W_{l\Gamma})^2]^{-1/2}$ и $2\beta_{l\Gamma} = 2kR + \varphi_{l\Gamma}$. Сдвиг фазы $\varphi_{l\Gamma}$, равный $\arctg(2k/W_{l\Gamma})$, обусловлен задержкой фотоэлектронной волны при взаимодействии с потенциалом окружения. Просуммировав теперь ряд (1), найдем

$$M_{l\Gamma} = [1 + \zeta_{l\Gamma}^2 - 2|\zeta_{l\Gamma}| \sqrt{1 + \zeta_{l\Gamma}^2} \cos(2\delta_l + 2kR + \arctg \zeta_{l\Gamma})]^{-1}. \quad (4)$$

Величина $\zeta_{l\Gamma}(k)$, равная $W_{l\Gamma}/2k$, определяет влияние ЭОСО на ТС РСП. В пределе слабого влияния ($|\zeta_{l\Gamma}| \ll 1$) функция $M_{l\Gamma}(k) \simeq 1 + 2|\zeta_{l\Gamma}| \sin 2\eta_{l\Gamma}$, т. е. изменения атомного сечения малы и схожи с наблюдаемыми в дальней тонкой структуре. В пределе сильного влияния ($|\zeta_{l\Gamma}| \gg 1$) функция $M_{l\Gamma}(k) \simeq [2\zeta_{l\Gamma}^2 (1 - \cos 2\eta_{l\Gamma})]^{-1}$, т. е. сечение атома сильно подавлено и возможны узкие пики поглощения, если выполняется условие $\eta_{l\Gamma}(k) = n\pi$ (где n — целое число).¹

Характеристики ЭОСО можно связать с соответствующими характеристиками атомов g' . Если определить мощность потенциала атома g'

¹ Это условие согласуется с результатами работы [3].

как $2\pi/\lambda'$ [13] (где $\lambda' = -k \text{ctg } \delta'_0$, а через δ'_0 обозначена соответствующая s -фаза рассеяния), то с учетом предложенных выше соотношений для $\zeta_{l\Gamma}$ легко получить выражение, связывающее ее спектральную зависимость с сечением σ'_{sc} упругого рассеяния медленных электронов атомом g' . Действительно, согласно [13-15], $\sigma'_{sc} = 4\pi/|\lambda'(k) + ik|$, а для $\zeta_{l\Gamma}$ (например, если анизотропией окружения пренебречь, т. е. $W_{l\Gamma} \approx W_0$) можно получить

$$\zeta_{l\Gamma} \approx \zeta = \frac{N}{4kR^2\lambda'(k)}, \quad (5)$$

где N — координационное число. Заметим, что в рамках сделанных приближений у величины ζ , а также у ρ и φ оба нижних индекса могут быть опущены.

Вышеуказанные соотношения позволяют найти аналитическое выражение для сечения непрерывного фотопоглощения вблизи края. Формально его можно записать в виде

$$\sigma_{j l \Gamma}(k) = \sigma_{j l \Gamma}(k; P_R, P_{\gamma+g}, P_{e^{-}+g'}), \quad (6)$$

где символами P_R , $P_{\gamma+g}$ и $P_{e^{-}+g'}$ обозначены соответственно совокупности параметров, характеризующие пространственное расположение атомов (т. е. R , N , $C_{l\lambda l}^{\Gamma}$), фотоионизацию атома g ($\sigma_{j l}^0$, δ_l) и рассеяние электрона на атомах g' (σ'_{sc} , λ').

Поскольку детальный анализ выражений (4) или (6) достаточно громоздок, то мы ограничимся рассмотрением качественных особенностей $M_{l\Gamma}(k)$, связанных с резкими изменениями σ'_{sc} , например, вблизи минимума Рамзауэра или резонанса формы [14].

2. Анализ влияния ЭСО на сечение фотопоглощения

В сечении рассеяния электронов на таких атомах, как Ag, Kг и Хе, при энергиях $\sim 1-2$ эВ наблюдается глубокий минимум — эффект Рамзауэра—Таундсена [14, 15]. Длина рассеяния a'_0 для указанных атомов имеет отрицательное значение, поэтому в результате их поляризуемости

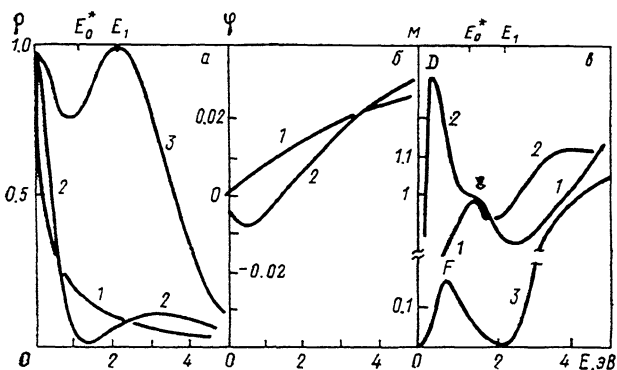


Рис. 1.

a — спектральный ход коэффициента отражения ρ фотоэлектрона от окружения: 1, 2 — случай кристалла Ag без учета и с учетом поляризуемости окружения в поле фотоэлектрона соответственно; 3 — случай присутствия резонанса формы в сечении рассеяния электрона на атоме окружения; b — спектральный ход фазы отражения φ . 1, 2 — те же обозначения, что и для a ; c — спектральный ход модулирующей функции M . 1, 2 — $2p \rightarrow E_s$ и $2p \rightarrow E_d$ сечения переходов в атоме Ag соответственно, 3 — при наличии резонанса формы в сечении рассеяния на атоме окружения.

(a') в поле налетающего электрона фаза рассеяния δ'_0 при $k_0 \approx -3a'_0/\pi a'$ проходит через значение, равное πn , а $\sigma'_{sc}(k)$ падает практически до нуля [15, 16].

В соответствии с (6) в спектральной зависимости сечения фотопоглощения внутренних оболочек этих атомов в твердой фазе могут проявляться

специфические особенности. Для анализа ТС РСП таких кристаллов сначала исследуем спектральное поведение характеристик ЭОСО (ρ и φ) с учетом поляризуемости атомов g' в поле фотоэлектрона. Для этого воспользуемся соотношениями (3) и (5), а также представлением $\lambda'(k) \approx -k \operatorname{ctg} \chi \times (-a'_0 k + \alpha' k/R - \pi \alpha' k^2/3)$ [17]. На рис. 1, а, б для кристалла Ag показаны рассчитанные без учета и с учетом поляризуемости коэффициент и фаза отражения фотоэлектрона от окружения (кривые 1 и 2 соответственно). Учитывалось влияние на РСП ближайшей к ионизованному атому координационной сферы; значения $a'_0 = -1.34$ и $\alpha' = 10.6$ брались из атомных расчетов [18]. Из рис. 1, а, б видно, что в результате поляризуемости окружения происходят качественные изменения рассматриваемых величин. Наиболее характерны они для $\rho(k)$, где в окрестности $k'_0 \approx k_0 \cdot 3/\pi R$ по-

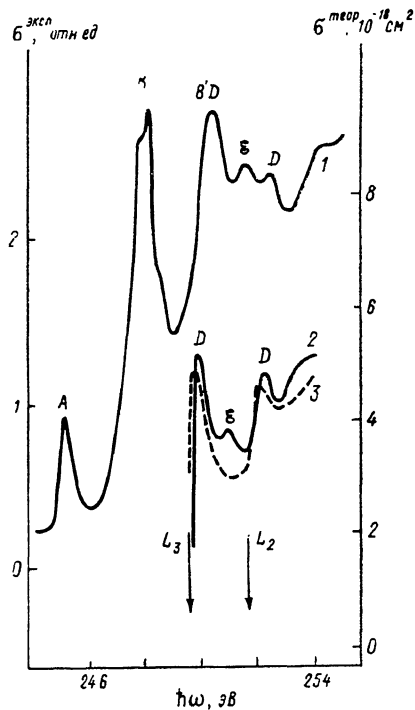


Рис. 2. Сечение фотопоглощения кристалла аргона.

1 — эксперимент [19], 2, 3 — расчет с учетом и без учета поляризуемости окружения соответственно.

является «окно» прозрачности: в интервале $0.5 < E < 2.7$ эВ величина коэффициента отражения заметно понижается, а при k'_0 обращается в нуль.

Такое поведение $\rho(k)$ вызывает появление особенностей в сечении фотопоглощения кристалла Ag. Согласно расчетам функции M_0 (рис. 1, а, кривая 1), модулирующей сечение $2p \rightarrow Es$ -перехода в атоме Ag, в ее спектральной зависимости возникает дополнительный максимум при энергии $E_0^* = k_0^{*2} \approx 1.3$ эВ, который отсутствует, если поляризуемостью окружения в поле фотоэлектрона пренебречь. Функция M_2 (рис. 1, в, кривая 2), модулирующая сечение $2p \rightarrow Ed$ -перехода, имеет максимум D при энергии ~ 0.4 эВ и наплыв ϵ при E_0^* , который также отсутствует, если поляризуемостью пренебречь. Таким образом, в обоих парциальных сечениях в окрестности E_0^* наблюдаются специфические особенности фотопоглощения.

На рис. 2 сопоставлены экспериментальный $L_{2,3}$ -спектр фотопоглощения кристалла Ag [19] (кривая 1) и рассчитанное по вышеописанной схеме сечение фотопоглощения (кривая 2). Энергии порогов ионизации $L_{2,3}$ оболочек, используемые при совмещении спектров, были взяты равными ~ 251.6 и ~ 249.4 эВ соответственно. При их оценке учитывались значения потенциалов ионизации свободного атома [20] и величины сдви-

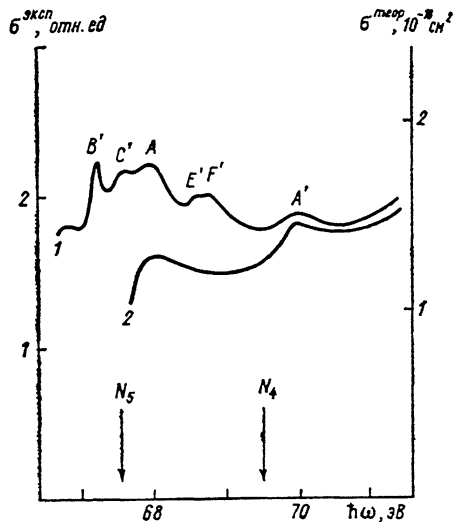


Рис. 3. Сечение фотопоглощения кристалла ксенона.

1 — эксперимент [22], 2 — расчет.

гов резонансов в РСР атома Ag при переходе от газовой фазы к твердой [19]. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показывает их хорошую корреляцию и свидетельствует о применимости предложенных соотношений для описания $\sigma_{fjg}(k)$.

Результаты расчетов фотопоглощения² с учетом и без учета поляризуемости окружения (рис. 2) позволяют интерпретировать полосы D и D' на экспериментальной кривой как квазистационарные состояния в сечениях $2p_{1/2}, 1/2 \rightarrow Ed$ -переходов. Возникновение этих полос не связано с поляризуемостью, хотя последняя влияет на их положение, интенсивность и форму. Наибольший интерес представляет интерпретация полосы поглощения \mathcal{E} , в формировании которой, как это видно из рис. 2, определяющую роль играет поляризуемость атомов окружения в поле фотоэлектрона. Эта полоса может быть сопоставлена с особенностями \mathcal{E} в описанных выше парциальных сечениях $2p_{1/2} \rightarrow Es$ - и $2p_{1/2} \rightarrow Ed$ -переходов при энергии E_0^* . Аналогичная полоса \mathcal{E}' в L_2 -спектре слабо выделяется на фоне достаточно сильного поглощения L_3 -подоболочкой. Отметим здесь, что на полосу D в рассчитанном спектре должен накладываться пик, обозначенный на экспериментальной кривой как B' и связываемый с $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ -переходом [22], который не учитывался в нашем расчете.

Аналогичные исследования были проведены для кристаллического ксенона. На рис. 3 показаны экспериментальный [23] и теоретический спектры поглощения твердого Xe в окрестности $N_{4,5}$ -подоболочек. Их анализ позволяет интерпретировать полосы поглощения A и A' как специфические особенности в N_5 - и N_4 -спектрах соответственно, связанные с изменениями ЭОСО [в частности, $\rho(k)$], возникающими в результате поляризуемости атомов окружения.

Таким образом, из проведенных исследований РСР кристаллов Ag и Xe видно, что поляризуемость атомов окружения может заметно влиять на ЭОСО и на формирование ТС РСР, не только вызывая изменения в интенсивности и энергетическом положении деталей ТС, но и приводя к появлению качественно новых специфических особенностей.

Полученный результат о важной роли поляризуемости атомов окружения в процессе формирования припороговой ТС РСР, по-видимому, имеет достаточно общий характер и не ограничивается только случаем кристаллов инертных газов. Однако при распространении полученных результатов на другой класс объектов следует учитывать то, что поляризуемость атомов (или ионов) в свободном и химически связанном состояниях может быть различной.

Отметим также, что значение энергии фотоэлектрона, при которой коэффициент отражения от координационной сферы обращается в нуль, зависит от соответствующего межатомного расстояния, т. е. $E_0^*(R)$. Следовательно, при учете отражения от нескольких координационных сфер коэффициент ρ в области «окна» прозрачности не будет достигать нулевого значения.

Если в упругом рассеянии электрона на атомах g' присутствует квазистационарное состояние, то в РСР атома g , находящегося в их окружении, также могут возникать специфические особенности. Для нахождения спектральной зависимости ρ , φ и M_i в этом случае воспользуемся теми же соотношениями и представлением $\lambda'(k) \approx 1/a'_0 - r'_0 k^2/2$, где r'_0 — эффективный радиус действия атома g' [13]. (Поляризуемость атомов g' пренебрегаем; a'_0 и $r'_0 < 0$). Характерное поведение $\rho(k)$ показано на рис. 1, а, 3. Видно, что оно существенным образом отличается от рассмотренного выше для кристаллов инертных газов. Вблизи нуля коэффициент отражения высок, при $k_1 = (2/a'_0 r'_0)^{1/2}$ его величина стремится к единице, т. е. окружение для фотоэлектронов с энергией, близкой к $E_1 = k_1^2$, становится непрозрачным. В результате этого при $E \rightarrow E_1$ величина $M_i \rightarrow 0$ (рис. 1, а, 3): в сечении поглощения при E_1 появляется минимум, левее которого возникает асим-

² В расчете использовались атомные парциальные сечения [21].

метричная полоса поглощения (F) нерезонансного происхождения.³ Значение E_1 не совпадает с энергией E_r резонанса в сечении упругого рассеяния. Можно показать, что $E_1 \approx E_r \pm 2/r_0'^2$.

В заключение отметим, что исследование ЭОСО и их влияния на РСП твердых тел лишь только начато. Так, мы не затрагивали вопросов, связанных с влиянием на ТС РСП резонансов в упругом рассеянии на атомах g' для значений $l > 0$, автоионизационных состояний, резонансов в рассеянии, локализованных на группе атомов, автолокализации электронов в кристалле и многих других эффектов, вызывающих изменения ЭОСО. Однако уже из полученных в данной работе результатов видно, что ТС РСП является источником информации не только о пространственном строении вещества, но и об электронно-оптических свойствах образующих его атомов и вещества в целом.

Авторы благодарны М. Я. Амусье и А. С. Виноградову за постоянный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Pendry J. B. // *Comm. Sol. St. Phys.* 1983. V. 10. N 4. P. 219—231.
- [2] EXAFS Spectroscopy. Technique and Applications / Ed. B. K. Teo, D. C. Joy. N. Y.—London, 1981.
- [3] Ведринский Р. В., Крайзман В. Л. // *ЖЭТФ*. 1978. Т. 74. № 4. С. 1215—1229.
- [4] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Потапов С. С. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 12. С. 3683—3690.
- [5] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 3. С. 837—843.
- [6] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 9. С. 2881—2884.
- [7] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S., Kondratieva I. V. // *Cryst. Res. Technol.* 1988. V. 23. N 6. P. 831—834.
- [8] Павлычев А. А., Виноградов А. С. // Молекулярные и электронные процессы на межфазовых границах. Вопросы электроники твердого тела. Л., 1989. В. 11.
- [9] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Павлычев А. А., Сивков В. Н. // *Опт. и спектр.* 1985. Т. 59. № 2. С. 342—347.
- [10] McLaren R., Clark S. A. C., Ishii I., Hitchcock A. P. // *Phys. Rev. A*. 1987. V. 36. N 4. P. 1683—1701.
- [11] Sette F., Stöhr J., Hitchcock A. P. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 4906—4922.
- [12] Бэрк Ф. Дж. Потенциальное рассеяние в квантовой механике. М., 1976. 285 с.
- [13] Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975. 240 с.
- [14] Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. М., 1969. 756 с.
- [15] Бэрк Ф. Дж. Потенциальное рассеяние в атомной физике. М., 1980. 100 с.
- [16] O'Malley T. F. // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. N 3. P. 1020—1031.
- [17] Друкарев Г. Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М., 1981. 256 с.
- [18] Amusia M. Ya., Cherepov N. A. // *Case Studies At. Phys.* 1975. V. 5. N 2. P. 47—179.
- [19] Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., Schreiber P. // *J. de Physique*. 1971. V. 32. N C4. P. 236.
- [20] X-Ray Data Booklet / Ed. D. Vaughan. USA, 1986.
- [21] Amusia M. Ya., Cherepov N. A., Chernysheva L. N., Ivanov V. K. // Preprint. Ph. T. I. Leningrad, 1986. N 1032.
- [22] Brown F. C. // *Synchrotron Radiation Research* / Ed. S. Doniach, H. Winick. N. Y., 1978.
- [23] Haensel R., Keitel G., Schreiber P., Kunz C. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22. N 9. P. 398—400.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
4 мая 1989 г.
В окончательной редакции
23 июля 1989 г.

³ Поведение $M_{l\Gamma}(k)$ будет иным, если $\eta_{l\Gamma}(k_1) = \pi$, тогда при $k = k_1$ в сечении появится максимум.