

# Локальная геометрия и электронная структура свободных кластеров NaCl

© Г.Э. Яловега, А.В. Солдатов, К. Новак\*, М. Ридлер\*, О. Лёфкен\*, А. Колмаков\*, Т. Мёллер\*

Ростовский государственный университет,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

\* D-22603 Hamburg, Germany

E-mail: Vega@phys.rnd.runnet.ru  
Soldatov@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2000 г.)

Приведены экспериментальные рентгеновские спектры Cl  $L_{2,3}$  края поглощения, полученные для свободных кластеров NaCl разного размера. Методом полного многократного рассеяния проведен теоретический расчет спектров рентгеновского поглощения кластера  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$ . Определена наиболее вероятная геометрическая структура кластера  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$  — искаженный куб. Получены кривые парциальных плотностей электронных состояний кластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ–ННИО № 98-02-04097.

Свободные кластеры являются переходными объектами между изолированными атомами или молекулами и твердым телом. Особенно интересным является анализ изменений электронной структуры в зависимости от геометрии этих кластеров. В настоящей работе впервые приводятся результаты исследования спектров рентгеновского поглощения свободных кластеров, начиная от молекулы, вплоть до кристалла NaCl. Ранее геометрия малых кластеров NaCl была исследована на основе теоретических расчетов методом молекулярной динамики [1,2]. Эти расчеты показывают, что структура малого кластера NaCl является близкой к кубической, но и кольцевая структура имеет практически такую же полную энергию. Причем все предлагаемые структуры (кубические и типа кольца) являются искаженными. Экспериментальных работ по исследованию геометрии кластеров NaCl, не считая масс-спектроскопию, которая дает информацию только о стабильности и размере кластеров, практически нет. В настоящей работе на основе теоретического анализа экспериментальных спектров рентгеновского поглощения исследована геометрия малых кластеров NaCl и их электронно-энергетическая структура.

## 1. Эксперимент

Спектры поглощения внутренних оболочек были записаны на ондуляторной линии BW3 в диапазоне 190–230 eV в DESY (Германия), оборудованном монохроматором SX700 с плоской решеткой [3]. Кластерный пучок пересекался монохроматическим рентгеновским излучением. Для фокусировки синхротронного излучения (СИ) в объем камеры, в которой происходило получение свободных кластеров, использовалось тороидальное зеркало. Размер полученных кластеров варьировался с помощью изменения условий их генерации (температура и давление) и контролировался масс-спектрометром.

В качестве детектора использовался счетчик заряженных ионов. При возбуждении внутренних уровней атомов кластера с большой вероятностью происходит процесс его ионизации, поэтому кривые выхода ионов, записанные как функция энергии фотона, отражают спектры рентгеновского поглощения кластеров. Для получения более контрастного спектра использовалась временная структура пучка СИ. Установка для получения свободных кластеров описана более подробно в работе [4].

## 2. Метод расчета

Алгоритм метода полного многократного рассеяния, примененный в настоящей работе, аналогичен описанному ранее [5]. Для расчета фазовых сдвигов использовался кристаллический muffin-tin (MT) потенциал с соприкасающимися MT сферами согласно схеме Матхейса с обменом по Слэйтеру. В расчет включались фазовые сдвиги с орбитальным моментом вплоть до двух для всех типов атомов. Для сопоставления теоретического спектра, полученного из парциальной плотности состояний, и дипольного матричного элемента перехода с экспериментальным спектром учитывалась функция распределения Ферми.

## 3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны спектры парциального ионного выхода для различных кластеров NaCl как функция энергии рентгеновского фотона. Все спектры нормализованы на интенсивность фотонного потока и вычтен фон. В сканированном интервале 185–240 eV спектры поглощения имеют тонкую структуру и существенно изменяются при переходе от молекулы к кластеру и далее вплоть до кристалла NaCl. Начнем с обсуждения нижнего спектра молекулы [NaCl]. На нем видны только два небольших пика при энергиях 200.7 и 202.6 eV. Эти

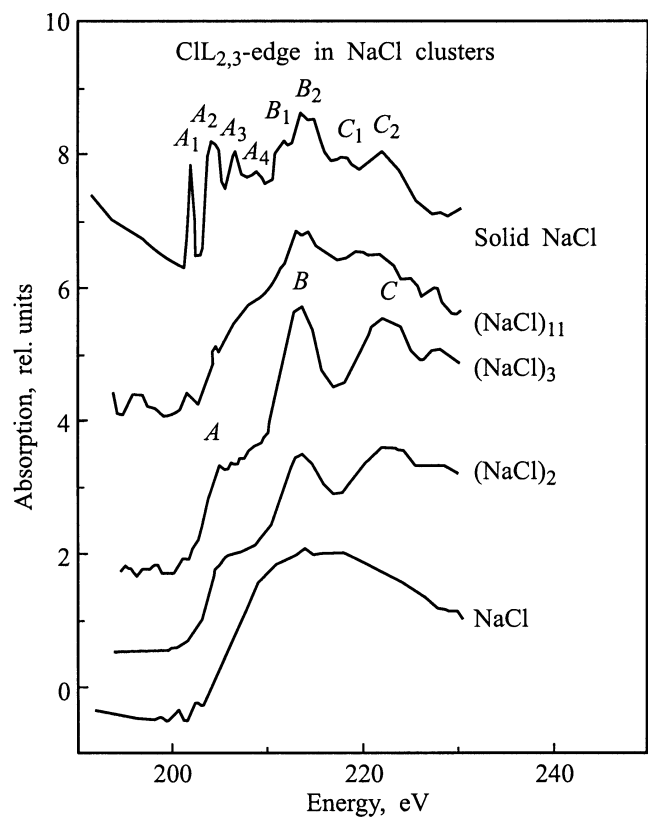


Рис. 1. Экспериментальные рентгеновские спектры свободных кластеров NaCl разного размера.

пики вызваны возбуждениями  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  электронов на  $4s$  орбитали. Выше  $2p$  порога интенсивность спектра возрастает существенно и наблюдается только широкая зона без структуры. Эта полоса в основном происходит от ионизации в  $2p$  континуум, т. е. в непрерывный спектр.

Рассмотрим теперь спектры малых кластеров. В области непрерывного спектра уже наблюдается структура, а именно три достаточно широкие детали, отмеченные как  $A$ ,  $B$  и  $C$ , в то время как пики, связанные с возбуждением  $2p$  электрона в незаполненные орбитали ниже порога непрерывного спектра, практически исчезают. При дальнейшем увеличении размера кластера пики становятся более острыми и появляются другие дополнительные структуры. Для еще больших размеров кластеров спектры поглощения становятся все более похожими на спектр кристаллического NaCl. На спектре уже видны максимумы  $A$ ,  $B$  и  $C$ , и результаты совпадают с полученными в работе [6]. Для интерпретации этот спектр можно разделить на две области. Ближняя область до  $13$  eV выше края содержит пики  $A_1$ – $A_4$  и область до энергии  $45$  eV выше края, которая включает пики  $B_1$ – $C_2$ . Первые пики, по-видимому, вызваны переходами электронов в экситонные состояния и в максимумы плотности состояний в зоне проводимости, в то время как пики  $B_1$ – $C_2$  вызваны однократным и многократным рассеянием входящих фотоэлектронов на

атомах ближайших соседей поглощающего атома и связаны с интерференцией первичной и возвращающейся фотоэлектронной волны.

Для того чтобы определить возможную структуру малых кластеров NaCl, экспериментальные спектры XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) были сопоставлены с результатами теоретических расчетов. Рассмотрим структуру малых кластеров NaCl. Кристалл поваренной соли имеет кубическую решетку с ребром равным  $2.85$  Å. Такой кластер и был использован в качестве одной из возможных моделей для расчета спектра рентгеновского поглощения. Однако особенностью малых кластеров [7] является тенденция к уменьшению их межатомного расстояния за счет отсутствия внешних атомов, компенсирующих силы притяжения. Поэтому в качестве второй возможной модели был выбран кластер с межатомным расстоянием в  $2.5$  Å. На основании теоретических расчетов методами молекулярной динамики [2] были предложены еще две модели. Одна из них представляет собой искаженный куб, вытянутый вдоль одной из диагоналей, вторая — кольцо. На основе общего критерия минимизации энергии эти модели имели одинаковую вероятность реализации, так как полная энергия в обоих случаях была практически одинакова. Поэтому в число возможных моделей локальной структуры малых кластеров были включены обе названные выше модели. Таким образом, предполагались следующие модели кластеров:

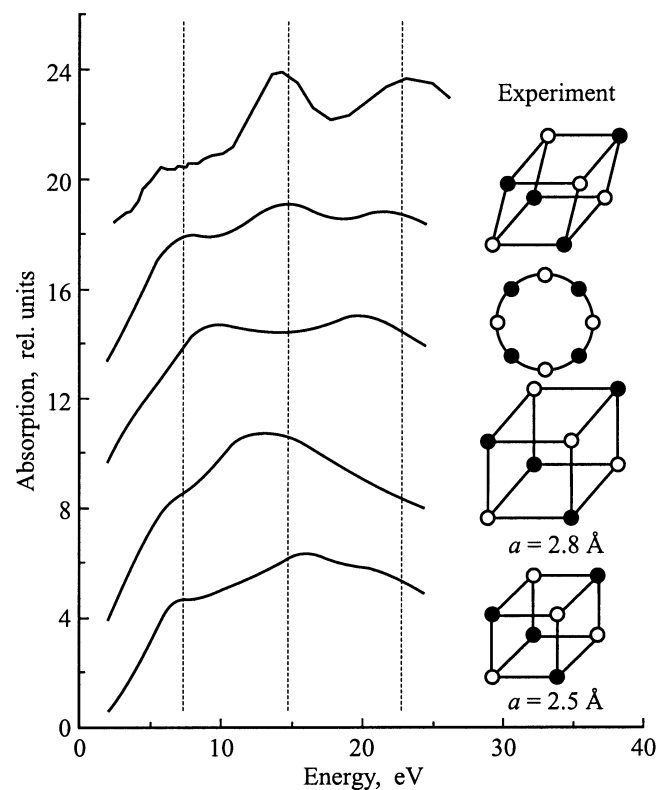
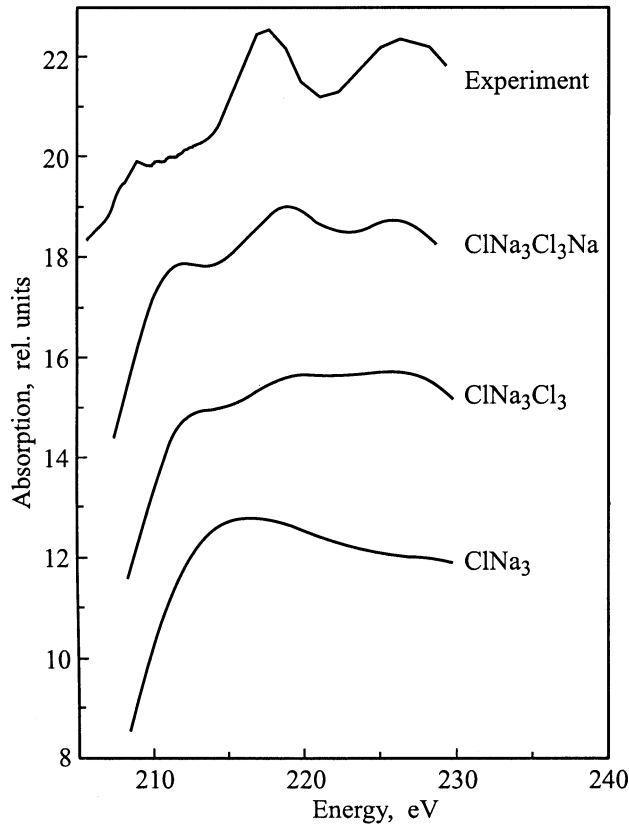


Рис. 2. Сопоставление экспериментального спектра кластера  $\text{Na}_3\text{Cl}_3$  (верхняя кривая) с теоретическими, рассчитанными для различных моделей геометрической структуры.



**Рис. 3.** Сопоставление теоретического спектра Cl  $L_{2,3}$  края поглощения  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$  для модели искаженного куба, рассчитанного для разного числа атомов, с экспериментом.

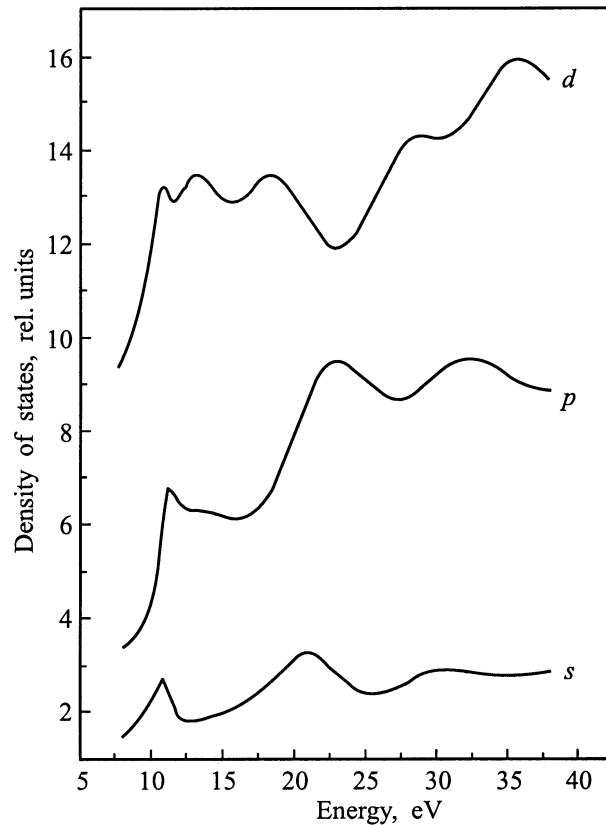
а) куб с длиной связи  $2.8 \text{ \AA}$ , б) куб с длиной связи  $2.5 \text{ \AA}$ ,  
 в) куб с длиной связи  $2.5 \text{ \AA}$ , но несколько искаженный,  
 г) кольцо. На рис. 2 показано, как изменение симметрии расположения атомов в свободных кластерах NaCl из восьми атомов влияет на тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения. На рисунке изображены расчетные кривые для различных моделей геометрии кластеров, приведенных в правой части рисунка и экспериментальная кривая для кластера  $(\text{NaCl})_3$ . Расчетные спектры поглощения для кубических структур с длиной связи такой же как в твердом теле, не согласуются с экспериментальным спектром — ни одна из структур, наблюдаемая в эксперименте не соответствует расчету. Уменьшение длины связи, но с сохранением кубической структуры немного улучшает согласие с экспериментом: две первые структуры А и В согласуются с экспериментом. Следующим шагом к лучшему соответствию является искажение кубической решетки. При этом на теоретических спектрах уже присутствует все три структуры А, В и С, что соответствует экспериментальным данным, причем энергетическое положение и относительная интенсивность хорошо согласуются с экспериментом. В противоположность этому поглощение, рассчитанное для кольцевой структуры, вообще не соответствует эксперименту. Таким образом, наибольшее сходство с экспе-

риментальным спектром (основными параметрами являются число и энергетическое положение максимумов спектра) достигается для искаженного куба.

Наблюдаемое небольшое отличие экспериментального спектра от теоретического для модели искаженного куба, вероятно, вызвано тем, что в эксперименте не удается контролировать размер кластера с точностью выше 10–15%, поэтому определенная часть сигнала, зарегистрированного в настоящем эксперименте, происходит от кластеров, имеющих другой размер. Кроме того, расчеты выполнены для кластера из восьми атомов, в то время как эксперимент выполнялся для кластеров, состоящих в среднем из шести атомов.

Далее исследовались изменения теоретического спектра при включении в расчет отдельных атомов кластера. На рис. 3 можно увидеть, что добавление трех атомов хлора к  $\text{ClNa}_3$  привело к появлению в спектре трех слабо выраженных структур. Дальнейшее увеличение кластера (добавление углового атома Na) приводит к явному повышению интенсивности структур спектра, что приводит к улучшению согласия между теоретическим и экспериментальными спектрами.

Хорошее согласие теоретического и экспериментального спектров позволяет говорить об адекватности используемой модели кристаллического потенциала. Используя тот же метод расчета кристаллического потенциала, был проведен анализ электронной структуры



**Рис. 4.** Незаполненные  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -плотности электронных состояний хлора в свободном кластере  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$ .

исследуемого кластера. На рис. 4 представлены парциальные плотности электронных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояний хлора в свободном кластере  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$ .

Таким образом, в настоящей работе впервые получены спектры рентгеновского поглощения свободных кластеров  $\text{NaCl}$  в диапазоне размеров от молекулы до макроскопического кристалла. Показано, что на основе анализа спектров рентгеновского поглощения методом многократного рассеяния можно определять геометрию малых кластеров, в том числе длину связи и угол связи. Предварительные результаты показывают, что малые кластеры  $\text{NaCl}$  имеют искажённую кубическую структуру с длиной связи, находящейся между длиной связи в молекуле и длиной связи между атомами в кристалле  $\text{NaCl}$ .

## Список литературы

- [1] M.-J. Malliavin, C. Coudray. *J. Chem. Phys.* **106**, 2323 (1997).
- [2] A. Aguado, A. Ayuela, J.M. Lopez, J.A. Alonso. *Phys. Rev.* **B56**, 15 353 (1997).
- [3] C.U.S. Larson, A. Beutler, O. Bjorneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Moller. *Nucl. Instr. Methods Phys. Rev.* **A337**, 603 (1993).
- [4] O. Bjorneholm, F. Federmann, C.U.S. Larson, U. Hahn, A. Rieck, S. Kakar, T. Moller, A. Beutler. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1732 (1995).
- [5] Г.Э. Яловега, А.В. Солдатов. *ФТТ* **41**, 8, 1385 (1999).
- [6] M. Kasrai, M.E. Fleet, G.M. Bancroft, K.H. Tan, J.M. Chen. *Phys. Rev.* **A43**, 1763 (1991).
- [7] E. de la Puente, A. Aguado, A. Ayuela, J.M. Lopez. *Phys. Rev.* **B56**, 7607 (1997).