

УДК 535.34—32.01

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, С. С. Потапов

С позиций метода локализованных орбиталей рассмотрены особенности механизма формирования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения твердых тел. Проведен анализ факторов, определяющих зависимость исследуемого механизма от энергии фотоэлектрона. Обсуждается связь используемого подхода с многоцентровым методом описания тонкой структуры спектров, получившим в настоящее время широкое распространение.

Тонкая структура (ТС) рентгеновских спектров поглощения (РСП) атомов в веществе, проявляющаяся в результате рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения [1-5], в настоящее время широко используется для изучения локальной атомной структуры вещества [6, 7]. Повышение информативности этой методики возможно при расширении энергетического диапазона анализируемого участка ТСРСП, т. е. диапазона энергий фотоэлектрона. Для этого необходимо детальное понимание особенностей механизма формирования ТСРСП в зависимости от кинетической энергии E фотоэлектрона.

В данной работе исследование механизма формирования проводится с привлечением метода локализованных орбиталей [5, 8, 9]. Последний является альтернативным для многоцентровых методов [1-4] описания ТСРСП, которые получили сейчас широкое распространение. Локализованная на возбужденном атоме g волновая функция фотоэлектрона $\varphi(E, r)$ строится как суперпозиция расходящихся от атома и сходящихся к атому g волн. За пределами атома g ($|r| > b_g$) их можно интерпретировать как проходящую и отраженную окружением. Окружение в данном методе рассматривается не как совокупность отдельных атомов (ионов), а как некая среда, характеризующаяся нелокальным и энергозависимым псевдопотенциалом $W(r, r', E)$ (для краткости далее будем его называть потенциалом окружения). Он описывает действие потенциалов всех атомов окружения на волновые функции занятых и свободных состояний атома g . По существу W определяет экранирование атомами окружения изолированного атома g с потенциалом v . Под действием окружения эффективный потенциал атома в соединении

$$V = v + W = v \frac{1}{\epsilon} \quad (1)$$

(ϵ — тензор диэлектрического экранирования) вне остова атома становится анизотропным и существенно неоднородным по r . Термины «проходящая» и «отраженная» волны используются для того, чтобы подчеркнуть, что взаимодействие фотоэлектрона происходит со средой в целом. Далее будет рассмотрено их соответствие с представлениями многоцентрового подхода, в котором волновая функция фотоэлектрона записывается как суперпозиция волн, рассеянных каждым атомом в отдельности.

Особенности процесса формирования ТРСРП в данном подходе определяются: 1) кратностью отражения фотоэлектронной волны в системе «атом g —окружение», 2) динамическими эффектами в формировании амплитуды волны, отраженной от окружения, 3) размерами области формирования (ОФ) ТРСРП. Исследуем отдельно роль каждого фактора. Для иллюстрации их роли в формировании ТРСРП возьмем K -спектры фотопоглощения ионов в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК) LiF и NaF . Потенциал окружения, вслед за [5, 8, 10], вычислялся как суперпозиция псевдопотенциалов Хейне—Абаренкова свободных ионов Li^+ , Na^+ и F^- с учетом соответствующей поправки Маделунга. (Максимальное число парциальных волн, учитываемых при построении псевдопотенциала иона окружения g' , определялось из соотношения $l_{max} = \sqrt{E} b_{g'}$). Затем полученный таким образом псевдопотенциал раскладывался по мульти-

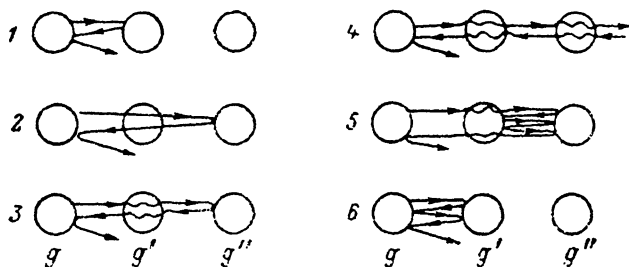


Рис. 1. Диаграмма рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения g' и g'' .

1, 2 — однократное рассеяние, 1—5 — однократное отражение, 6 — одна из диаграмм, отвечающих приближению двукратного отражения. Взаимодействие фотоэлектронной волны с потенциалом окружения (преломление) показано волнистой линией.

полям относительно иона g . В данных расчетах мы пренебрегли неупругими потерями фотоэлектрона в среде, анизотропией среды [8, 10], а также нелокальностью потенциала окружения [10].

1. Кратность отражения

Изменения парциального атомного (ионного) сечения в результате интерференции расходящейся с m -кратно отраженной от окружения волной описываются выражением [5]

$$M_m(E) = 2\rho^m(E) \cos [m\eta(E)], \quad (2)$$

где коэффициент отражения $\rho \equiv |B|$ (B — амплитуда отражения фотоэлектрона от окружения), η — суммарный фазовый сдвиг фотоэлектронной волны при движении в атомном (g) потенциале и при отражении от окружения. С ростом E начиная с некоторого значения E_1

$$\rho(E) \ll 1. \quad (3)$$

Следовательно, для $E \gg E_1$ ТРСРП формируется в основном в результате однократного отражения: $M(E) \simeq 1 + M_1(E)$.

Приближение однократного отражения не эквивалентно приближению однократного рассеяния в многоцентровом подходе. Условие (3) требует лишь малости амплитуды отражения фотоэлектрона от всего окружения. При этом никакие ограничения на кратность рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения не накладываются. На рис. 1 показаны диаграммы рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения g' и g'' . Совокупность диаграмм 1—5 отвечает приближению однократного отражения, тогда как приближению однократного рассеяния — только диаграммы 1 и 2. Если приближение однократного отражения переформулировать на язык многоцентрового описания, то оно окажется эквивалентным приближению однократного рассеяния фотоэлектронной волны на самом атоме g . Возможность многократного рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения при-

водит к динамическим эффектам в формировании амплитуды отражения $B(E)$ (их обсуждение проводится далее).

На рис. 2 изображены рассчитанные зависимости от E коэффициента отражения ρ для электрона, выбитого из K -оболочки ионов Li^+ , Na^+ и F^- , от окружения в ШГК LiF и NaF . Видно, что вблизи нуля отсчета кинетической энергии фотоэлектрона $\rho \sim 1$, затем следует быстрый спад,

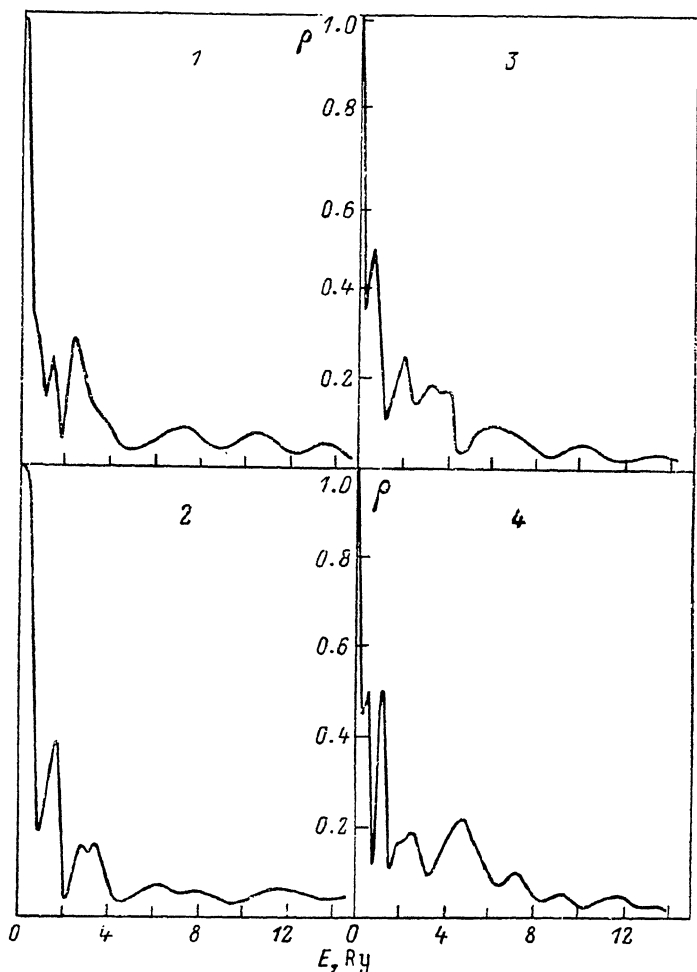


Рис. 2. Спектральный ход коэффициента отражения ρ для фотоэлектрона, выбитого из K -оболочки катиона в NaF , LiF (1 и 2) и аниона в тех же кристаллах (3 и 4).

после чего $\rho(E)$ осциллирует и, в целом, медленно убывает. Для $E \geq 2Ry$, по-видимому, можно считать условие (3) выполненным. Так, относительная погрешность расчетов в приближении однократного отражения к расчетам с учетом многократного отражения $\frac{\Delta M(E)}{M(E)}$ $\left(= \frac{M(E) - M_1(E) - 1}{M(E)} \right) < 5\%$ для $E \geq 2Ry$, т. е. для изучаемых РСП $E_I \sim 2Ry$. На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости $M(E)$ $\left(= 1 + \sum_{m=1}^{\infty} M_m(E) \right)$ и $1 + M_1(E)$ (кривые 1 и 2 соответственно) для Na^+ K -спектра фотопоглощения ШГК NaF .

2. Взаимодействие проходящих и отраженных волн в окружении (динамические эффекты)

Рассмотрим формирование амплитуды $B(E)$ отражения от всего окружения атома g в твердом теле. Величина $B(E)$ определяется взаимодействием проходящей и отраженной волн по мере проникновения фотоэлектрона в глубь окружения и описывается уравнением типа Риккати [5, 9]

$$\frac{dB(r, E)}{dr} \sim W(r, E) [\alpha + B(r, E)\beta + B^2(r, E)\gamma], \quad (4)$$

$$B(R, E) = 0, \quad (5)$$

R — радиус ОФ ТСРСП, α , β и γ определяются атомными ($W=0$) парциальными (l) функциями ($\varphi_{0l}^{\pm}(E, r)$) с асимптотиками в виде расходящейся (+) и сходящейся (−) к атому g волн как $[\varphi_{0l}^+(E, r)]^2$, $2\varphi_{0l}^+(E, r) \times$

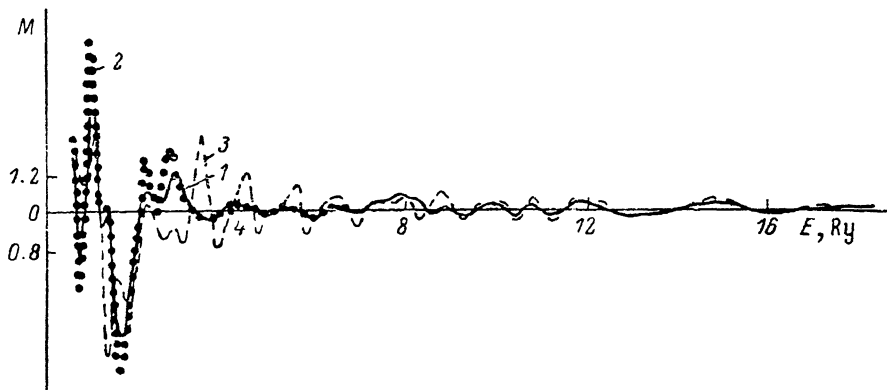


Рис. 3. Изменения в сечении поглощения K -оболочки иона Na^+ в NaF , рассчитанные в приближении многократного отражения (1), однократного отражения (2) и в кинематическом приближении (3).

$\times \varphi_{0l}^-(E, r)$ и $[\varphi_{0l}^-(E, r)]^2$ соответственно [5, 9]. В уравнении (4) $B(r, E)$ рассматривается как фазовая функция [11, 12], и в произвольной точке r_i ($\geq b_g$) ее можно сопоставить амплитуде отражения от «усеченного» потенциала окружения $\tilde{W}(r, r_i)$, равного нулю для $r \leq r_i$, и $W(r)$ для $r > r_i$. Поэтому, решая (4) с граничным условием (5), амплитуду отражения от всего окружения найдем как $B(E) = B(b_g; E)$.

Уравнение (4) в общем случае может быть решено только численно. Однако если

$$|B(r, E)| \equiv \rho(r, E) \ll 1, \quad (6)$$

то возможны приближенные аналитические решения. Исходя из условия (6), отбросим в (4) оба члена, зависящие от B . Это соответствует кинематическому приближению (КП) для амплитуды отражения, т. е. полному пренебрежению изменениями под действием окружения в проходящей волне. Очевидно, что КП отвечают диаграммы 1 и 2 на рис. 1.

Условие (6) является более сильным, чем (3), так как оно предполагает малость $\rho(r, E)$ во всем интервале $r \in [b_g, R]$, а (3) — только при $r = b_g$ (поскольку $\rho(b_g, E) = \rho(E)$). Отсюда следует, что КП применимо для энергий E , по крайней мере не меньших E_T . Обозначим через E_{II} энергию, выше которой справедливо КП. Так как $E_{II} \geq E_T$, то использование КП предполагает учет только однократного отражения при описании $M(E)$. Это означает, что кинематическое описание ТСРСП эквивалентно приближению однократного рассеяния в теории EXAFS.¹

¹ Полученный вывод полностью согласуется с общими положениями теории дифракции электронов на многоатомных системах [13].

В области $E_I < E < E_{II}$ механизм формирования ТРСРП определяется по-прежнему однократным отражением фотоэлектрона от окружения, только уже с учетом взаимодействия в окружении проходящей и отраженной волн [9, 14]. Это взаимодействие описывается вторым и третьим членами в уравнении (4). Пренебрежем третьим членом, который пропорционален B^2 , и сохраним линейный по B член

$$\frac{dB}{dr} \sim W [\alpha + B\beta]. \quad (7)$$

Полученное уравнение имеет аналитическое решение. Чтобы более отчетливо показать физический смысл изменений в амплитуде отражения $B(E)$, появившихся при учете члена $B\beta$, воспользуемся плосковолновой аппроксимацией волн $\varphi_{0i}^{\pm} \sim (-1)^i e^{\pm ikr}$ ($k = \sqrt{E}$ — фазовая скорость фотоэлектронной волны). Решение (7) с граничным условием (5) имеет вид

$$\begin{aligned} B(E) &= \frac{i}{2k} \int_{b_g}^R W(r) \exp(2ikr) \exp \left[-\frac{i}{k} \int_{b_g}^r W(r') dr' \right] dr \equiv \\ &\equiv \frac{i}{2k} \int_{b_g}^R W(r) \exp \left[2i \frac{k}{n(k, r)} r \right] dr. \end{aligned} \quad (8)$$

Через $n(k, r)$ здесь обозначено

$$n(k, r) = 1 - \frac{1}{2k^2 r} \int_{b_g}^r W(r') dr' = 1 - \frac{\overline{W}(r)}{2k^2} \simeq \sqrt{1 - \frac{\overline{W}(r)}{k^2}}, \quad (9)$$

где $\overline{W}(r)$ — среднее значение потенциала окружения на участке $[b_g, r]$. Таким образом, $n(k, r)$ — отношение фазовых скоростей волн в отсутствие окружения (k) и при наличии окружения (k/n) на расстоянии r от ионизируемого атома. В рамках используемого подхода естественно определить n как локальный коэффициент преломления фотоэлектронной волны в среде. В силу неоднородности среды (окружения) n оказывается зависящим от r .

По сравнению с КП здесь учтено преломление проходящей волны потенциалом окружения (приближение эйконала для амплитуды отражения). Переходя на язык многоцентрового описания, можно сказать, что данному приближению отвечает учет эффектов рассеяния вперед фотоэлектрона на атомах окружения, с ним можно сопоставить диаграммы 1—4 на рис. 1. Заметим, что в отличие от КП амплитуды отражения от различных координационных сфер (КС) перестают быть независимыми и функцию $M(E)$ уже нельзя представить в виде суммы независимых вкладов от КС.

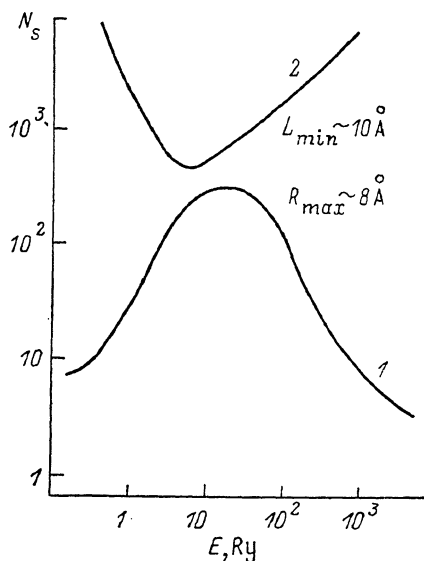
Третий член ($\sim B^2$), который до сих пор не учитывался, определяет влияние на $B(E)$ эффектов многократного рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения (см. диаграмму 5 на рис. 1), которые можно интерпретировать как захват выбитого из атома g электрона на квазистационарное состояние группы атомов окружения.

На рис. 3 кривая 3 воспроизводит зависимость $M^{КП}(E)$, рассчитанную в КП для Na^+ K -спектра поглощения NaF . Сопоставляя ее с кривой 1, которая определена на основе численного интегрирования полного уравнения (4), видим, что $M^{КП}(E)$ достаточно хорошо согласуется с $M(E)$ для $E > 12 \text{ Ry}$. К аналогичному выводу приводят и исследования остальных K -спектров поглощения ШГК [10]. Таким образом, $E_{II} \sim 12 \text{ Ry}$.

Согласно расчетам K -спектров поглощения ШГК, учет члена $\sim B^2$ в уравнении (4) необходим для энергий E , при которых многократным ($m > 1$) отражением пренебречь нельзя, т. е. для $E \leq E_I$.

3. Влияние размеров кластера

Расчеты сечения фотопоглощения K -оболочек катионов [8, 10] и анионов [10] в LiF и NaF показали, что ОФ ТСРСП в широком диапазоне энергий E является кластер в виде двух кубов окружения. При этом наибольшая чувствительность ТСРСП к влиянию далеких КС, входящих в состав ОФ ТСРСП, наблюдается в интервале $2 < E < 12Ry$. Детали ТСРСП, расположенные при $E < 2$ и $> 12Ry$, формируются преимущественно под действием ближних КС. Это можно объяснить тем, что из-за высоких значений коэффициентов отражения низкоэнергетического электрона от ближних КС влияние на ТСРСП последующих КС значительно ослаблено, а при больших E величина $\rho(E) \sim |<-k|W|k>|^2$ (фактор рассеяния назад от потенциала $W(r)$) [5] и быстро убывает с ростом межатомного расстояния. По-видимому, этот механизм носит достаточно общий характер.² На его основе построена примерная зависимость от энергии выбитого электрона числа N_s атомов окружения, эффективно участвующих в формировании ТСРСП, и соответствующих размеров R ОФ ТСРСП (рис. 4).



Зависимость $N_s(E)$ и предложенный механизм, определяющий размер ОФ ТСРСП, не учитывают неупругих потерь фотоэлектрона в среде. Для оценки их роли на рис. 4 приведена зависимость от E длины свободного

пробега L электрона для изучаемого типа кристаллов (кривая 2) [15]. Сравнивая $L(E)$ и $R(E)$, видим, что длина свободного пробега превосходит максимальный размер ОФ ТСРСП ($\sim \sqrt{12}$ межионных расстояний, т. е. $\sim 7.5 \text{ \AA}$ для NaF). Это указывает на то, что процессы упругого рассеяния фотоэлектрона в основном определяют размер ОФ. Согласно рис. 4, в интервале $E \sim 5 \div 10 Ry$ $L \simeq R$, поэтому здесь можно предполагать наибольшее проявление неупругих процессов на ТСРСП. (Такое рассмотрение роли неупругих процессов некорректно для области $E < E_T$).

Рис. 4. Зависимость от энергии фотоэлектрона числа атомов окружения, эффективно участвующих в формировании ТСРСП (1), и длины свободного пробега электрона (2).

Проведенные расчеты ТС K -спектров поглощения ЩГК подтверждают вывод об определяющей роли упругого рассеяния электрона в формировании R . Действительно, пусть неупругие потери определяют размер ОФ ТСРСП $R_{ну}$, который, очевидно, окажется меньшим R (он находится без учета неупругих потерь). Тогда по мере увеличения размеров кластера до R в рассчитываемой зависимости $M(E)$ сначала должно достигаться наилучшее согласие с $M^{экл}(E)$, а затем — нечувствительность к дальнейшему увеличению размеров. Однако, как показывают расчеты, эти этапы достигаются почти одновременно.

² Указанный механизм можно уточнить, если принять во внимание пространственную симметрию кристалла. Так, если к кластеру в виде 2 кубов окружения добавить КС из 3-го (КС {310}), то зависимость $M(E)$, рассчитанная для такого кластера, будет заметно отличаться от $M^2_{куба\ окру}$. При дальнейшем же увеличении числа КС до 3 кубов зависимость $M^3_{куба\ окру}$ вновь приблизится к $M^2_{куба\ окру}(E)$ [10].

4. Обсуждение результатов

Суммируя полученные результаты о роли эффектов многократного отражения, динамических и «размерных» эффектов в формировании ТСРСИ в зависимости от энергии выбитого электрона, видим три характерных диапазона энергий $E \leq E_I$, $E_I < E < E_{II}$ и $E \geq E_{II}$ (соответственно области низких, средних и высоких энергий фотоэлектрона). С учетом присущих особенностей область высоких E следует соотносить с областью EXAFS; область низких E — с областью выраженных резонансных эффектов в РСИ. Особо в данном подходе выделяется промежуточная область ($E_I < E < E_{II}$), основная специфика которой состоит в том, что при формировании ТС доминирует однократное отражение электрона от окружения, но при этом необходимо принимать во внимание преломление фотоэлектронной волны потенциалом окружения. Первое обстоятельство позволяет надеяться на применимость метода обратного фурье-преобразования для получения структурных параметров и для этой области спектра.³ В силу возрастания роли далеких КС и эффектов преломления информативность исследований с включением области средних E увеличивается: 1) расширяется набор определяемых межатомных расстояний, 2) появляется возможность нахождения локального коэффициента преломления $n(k, r)$. Очевидно, что величина $n(k, r)$ зависит от атомного состава области окружения. Поэтому соответствующий анализ ТСРСИ способен дать информацию не только о межатомных расстояниях, но и о сорте атомов, расположенных на этих расстояниях. Развитие таких методов анализа представляется чрезвычайно важным.

Если выбрать начало Γ анализируемого участка ($E \geq \Gamma$) ТСРСИ в области средних E и провести соответствующее преобразование Фурье, то найденная зависимость $M(r)$ будет параметрически зависеть от Γ . Если исключить эффекты, обусловленные конечностью изучаемого участка РСИ и плосковолновой аппроксимацией волн φ_{0i}^{\pm} , то зависимость $M(r, \Gamma)$ от Γ будет в основном связана с преломлением фотоэлектронной волны в окружении. Анализ изменений $M(r, \Gamma)$, возникающих при варьировании величины Γ , есть один из возможных путей определения величины $n(k, r)$.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Pendry J. B.* Comm. Sol. St. Phys., 1983, vol. 10, N 4, p. 219—231.
- [2] *Ashley C. A., Doniach S.* Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 3, p. 1279—1289.
- [3] *Бороский И. Б., Ведринский Р. В., Крайzman В. Л., Саченко В. П.* УФН. 1986, т. 149, № 2, с. 275—324.
- [4] *Dehmer J. L., Dill D., Parr A. C.* Photoionization dynamic of small molecules. In: Photophysics and Photochemistry in the VUV. / Ed. by McGlynn S., G. Findley, R. Huebner. Holland, 1983. 101 с.
- [5] *Павлычев А. А., Кондратьева И. В.* ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 837—843.
- [6] EXAFS spectroscopy. Techniques and Applications. / Ed. B. K. Teo, D. C. Joy. N. Y.: Plenum Press, 1981. 275 p.
- [7] *Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M.* Rev. Mod. Phys., 1981, vol. 53, N 4, p. 769—803.
- [8] *Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В.* ФТТ. 1986, т. 28, № 9, с. 2881—2884.
- [9] *Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В.* Опт. и спектр., 1987, т. 62, № 1, с. 78—81.
- [10] *Кондратьева И. В.* Автореф. канд. дис. Л., ЛГУ, 1987.
- [11] *Бабинов В. В.* Метод фазовых функций в квантовой механике. М.: Наука, 1976. 287 с.
- [12] *Калоджеро Ф.* Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния. М.: Мир. 1972. 292 с.
- [13] *Каули Дж.* Физика дифракции. М.: Мир, 1979. 431 с.

³ При исследовании влияния различных факторов механизма формирования ТСРСИ мы исходили из условия малости, обусловленных ими относительных погрешностей $\Delta M(E)/M(E)$. Необходимо отметить, что при фурье-преобразовании величины $\Delta M(r)/M(r)$ могут изменяться.

[14] *Pavlychev A. A., Vinogradov A. S., Kondratieva I. V.* Cryst. Res. and Technology, 1988.

[15] *Ибах Х.* В сб.: Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Ибаха Х. Рига: Зинатне, 1980, 315 с.

Ленинградский
государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
22 июля 1988 г.
