

ДУПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ И ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНЕЧНОМ СОСТОЯНИИ В СОЕДИНЕНИЯХ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

А.Н.Кочарян

Вычислены рентгеновские спектры поглощения и эмиссии в точно решаемой модели, учитывающей эффекты взаимодействия s - и f -электронов с локализованной p -дыркой. Дано объяснение наблюдаемых особенностей спектров соединений с переменной валентностью при изменении внешних условий.

1. Эксперименты с помощью синхротронного излучения (СИ) по поглощению γ -квантов (ХАС) и по фотоэлектронной эмиссии (ХПС) при переходах электрона с глубоких $2p$ -, $3d$ -оболочек соответственно на уровень Ферми и в состоянии выше вакуумного уровня обнаруживают в рентгеновских L_{III} , M_{IV} , M_V спектрах соединений с переменной валентностью (СПВ) два хорошо разрешенных максимума, отстоящих по энергии на величину $\Delta \sim 7-12$ эВ^{1, 2}. По этим данным удается разделить вклады двух электронных конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}s$, находящихся в основном состоянии в резонансе, и определить по относительной интенсивности пиков валентность или число заполнения f уровня n_f . При изменении внешних условий происходит перераспределение интенсивностей пиков, отражающих характер изменения n_f ^{2, 3}.

Ниже дано качественное описание этих особенностей структуры рентгеновских спектров вблизи края поглощения и эмиссии электронов в простой модели СПВ, учитывающей квантовые флуктуации электрона в основном состоянии и эффекты взаимодействия в конечном состоянии Махана – Нозьера – де Доминичиса (МНД)^{4, 5}.

2. Рассмотрим резонансную модель электронной структуры СПВ с f -уровнем, лежащим ниже уровня Ферми ($E_0 \lesssim E_F$) и гибридным (V_i) с зоной проводимости (ϵ_k), с постоянной плотностью состояний ρ :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + E_0 f^+ f + \sum_k (V_i a_k^+ f + \text{з. с.}) - E_p b^+ b + \\
 & + \{-g \sum_{k'k} a_k^+ a_{k'}, -G f^+ f + \Delta V \sum_k (a_k^+ f + \text{з. с.})\} b b^+
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

здесь E_p — энергия связи электрона на $2p$ -оболочке, отсчитанная от дна зоны проводимости. Последнее слагаемое — кулоновское взаимодействие системы s - и f -электронов с образовавшейся в конечном состоянии дыркой.

В основном состоянии ($b^+ b = 1$), в отсутствие дырки пробную волновую функцию можно представить в виде квантовой суперпозиции состояния $4f^n$ и состояния, получающегося из него переходом одного f -электрона в зону проводимости ($4f^{n-1} s$).

$$\Psi_{GS} = (\alpha_0 + \sum_{\mathbf{k} > k_F} \beta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ f) f^+ b^+ |g\rangle, \quad |g\rangle = \prod_{\mathbf{k} < k_F} a_{\mathbf{k}}^+ |0\rangle \quad (2)$$

α_0 и $\beta_{\mathbf{k}}$ удовлетворяют условию $\alpha_0^2 + \sum_{\mathbf{k} > k_F} \beta_{\mathbf{k}}^2 = 1$ и $\alpha_0^2 = n_f$. Из вариационного уравнения найдем энергию основного состояния E_{GS} и $\beta_{\mathbf{k}} = V_i/z - \epsilon_{\mathbf{k}}$

$$E_{GS} = z + \tilde{\epsilon} - E_p, \quad z = E_0 + V^2 \rho \ln((z - E_F)/B), \quad \tilde{\epsilon} = \sum_{\mathbf{k} < k_F} \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad \Gamma = \pi V_i^2 \rho \quad (3)$$

XAS и XPS спектры можно описать с помощью золотого правила

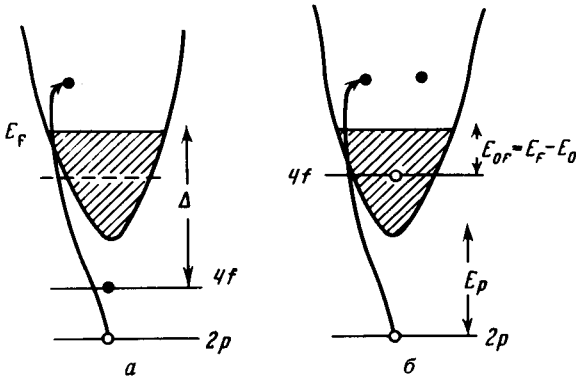
$$F_{\alpha}(E) = \sum_f |\langle f | M_{\alpha} | \Psi_{GS} \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_{GS}), \quad (4)$$

где $M_1 = \omega \sum_{\mathbf{k} > k_F} a_{\mathbf{k}}^+ b$ для XAS спектра. Для XPS спектра $M_2 = vb$ и кроме того следует положить в (4) $E = \Omega - A - E_{\text{кин}}$, где Ω — энергия γ -кванта, A — работа выхода, а $E_{\text{кин}}$ — энергия эмиттированного электрона.

Функцию отклика (4) можно привести к виду

$$F(E) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) \exp(i(E_{GS} + E)t), \quad F(t) = \langle \Psi_{GS} | M^+ \exp(-iH_f t) M | \Psi_{GS} \rangle, \quad (5)$$

где H_f — гамильтониан системы (1) в конечном состоянии с возбужденной дыркой на $2p$ -оболочке ($bb^+ = 1$).



Процессы рентгеновского поглощения в состояниях $4f^n$ (а) и $4f^{n-1} s$ (б) стрелкой указан переход электрона с p -уровня в зону проводимости на уровень Ферми

Вклад в сингулярности вблизи $4f^n$ и $4f^{n-1} s$ краев поглощения дают процессы с возбуждением в конечном состоянии вблизи уровня Ферми соответственно одного и двух электронов (рисунок). Вследствие взаимодействия с дыркой энергия связи f -уровня в состоянии $4f^n$ (см. рис. 1, а) понижена на большую величину G , и в меру малости $V_f^2/\Delta \ll 1$ ($\Delta = E_F - E_0 + G$, $V_f = V_i + \Delta V$) можно пренебречь переходами электрона и интерференцией $4f^n$ и $4f^{n-1} s$ состояний и соответственно представить спектр поглощения в виде вклада двух чистых электронных конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1} s$ с соответствующими весами α_0^2 и $1 - \alpha_0^2$. В результате выражение (5) приводится в виде

$$F(t) = \alpha_0^2 \langle g | f M^+ \exp(-iH_f^0 t) S(t) M f^+ | g \rangle +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{V_i^2}{(z - \epsilon_{\mathbf{k}})^2} \langle g | a_{\mathbf{k}} M^+ \exp(-iH_f^0 t) S(t) M a_{\mathbf{k}}^+ | g \rangle \quad (6)$$

здесь $S(t) = \exp(-iH_f t) \exp(iH_f t)$ матрица рассеяния и $H_f^0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + (E_0 - G) f^+ f$.

Используя теорему о связанных диаграммах⁴, корреляционные функции в (6) могут быть приведены к виду

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp(-i\epsilon_{\mathbf{k}} t) \langle g | a_{\mathbf{k}} S(t) a_{\mathbf{k}}^+ | g \rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) \exp C, \quad (7)$$

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}_1\mathbf{k}_1'} \exp(-i(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}_1'}) t) \langle g | a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1'} S(t) a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}}^+ | g \rangle = \left(\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) \right)^2 \exp C, \quad (8)$$

где $C(t)$ – сумма всех одиночных вакуумных петель, а $L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t)$ – одноэлектронная функция Грина s -электрона в конечном состоянии. В асимптотическом пределе $Bt \gg 1$ (B – ширина зоны) после суммирования во всех порядках $\tilde{g}\rho$ получим

$$C(t) = -\delta^2 / \pi^2 \ln(iBt), \quad (9)$$

$$B^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) = \rho \exp \left[-iE_F t - \left(1 - \frac{2\delta}{\pi}\right) \ln(iBt) \right] \quad (10)$$

где фаза рассеяния δ связана с константой $\tilde{g} = g - \frac{V_f^2}{\Delta}$ соотношением $\text{tg} \delta = \tilde{g}\rho\pi$. В результате получим для XAS спектра выражение

$$F_{XAS}(E) = \frac{n_f \rho \omega^2}{\Gamma(1 - \Phi_1)} \left(\frac{B}{E - E_1} \right)^{\Phi_1} \theta(E - E_1) + \frac{(1 - n_f) \omega^2}{(E_F - E_0) \Gamma(1 - \Phi_2)} \left(\frac{B}{E - E_2} \right)^{\Phi_2} \theta(E - E_2), \quad (11)$$

где $\Gamma(\Phi)$ – гамма функции, $\theta(E)$ – функция Хевисайда, $E_1 = E_0 - G + \tilde{\epsilon} - E_{GS} + E_F$, $E_2 = \tilde{\epsilon} - E_{GS} + 2E_F$, а показатели $\Phi_{1,2}$ связаны с δ соотношением

$$\Phi_1 = \frac{2\delta}{\pi} - \frac{\delta^2}{\pi^2}, \quad \Phi_2 = -1 + \frac{4\delta}{\pi} - \frac{\delta^2}{\pi^2}. \quad (12)$$

Для XPS спектра F_{XPS} вклады в интенсивность вблизи $4f^n$ и $4f^{n-1}s$ краев дают соответственно процессы без возбуждения и с возбуждением только одного электрона вблизи E_F . Спектр имеет сходный вид и может быть получен из (11) заменой $\omega \rightarrow \nu$, $E \rightarrow \Omega - A - E - E_{кин}$, $E_1 \rightarrow E'_1 = E_1 - E_F$, $E_2 \rightarrow E'_2 = E_2 - E_F$, где показатели степеней $\Phi'_{1,2}$ равны соответственно

$$\Phi'_1 = 1 - \frac{\delta^2}{\pi^2}, \quad \Phi'_2 = \frac{2\delta}{\pi} - \frac{\delta^2}{\pi^2}. \quad (13)$$

3. В отличие от простых металлов XPS и XAS спектры СПВ содержат не одну, а две особенности вблизи краев чистых электронных конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}s$. Первая – с низкой энергией соответствует состоянию $4f^n$ (рис. 1, а), в которой $2p$ -дырка заэкранирована f -электроном. Вторая – соответствует $4f^{n-1}s$ и отстоит выше по энергии на Δ . Реально константа G оказывается порядка внутриатомного кулоновского взаимодействия (5 – 10 эВ). Этим можно объяснить факт, что $4f^n$ и $4f^{n-1}s$ конфигурации близкие по энергии в основном состоянии ($E_{OF} \approx 1-2$ эВ⁶) оказываются в XAS и XPS спектрах разведенными на величину $\Delta \sim 7-12$ эВ. Несколько завышенное значение n_f , получаемое из данных по XAS, можно объяснить дополнительным вкладом в интенсивность первого $4f^n$ пика про-

цесса, связанного с возможностью дипольного перехода $M = \tilde{\omega} f^+ b$ электрона из p -оболочки непосредственно на пустой f -уровень в состоянии $4f^{n-1}s$. Интенсивности пиков в (11) входят с соответствующими весами, зависящими от n_f и $1 - n_f$ и могут меняться при изменении n_f от внешних условий. Этим обстоятельством можно объяснить, что фазовый переход из двух в трехвалентное состояние (n_f меняется от 1 до 0) под давлением (SmSe)⁷ при изменении состава соединения ($\text{Tm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Se}$) и температуры (EuPd_2Si_2) приводит к уменьшению первого и росту второго пика^{2,3}. Оценим $n_f \approx \Gamma/E_{OF}$ найдем $\Gamma \sim 0,01 - 0,05$ эВ и характерное время флуктуации валентности $\tau_{\text{фл}} = \hbar/\Gamma \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ с. Конечное время жизни дырки приводит к затуханию γ уровня $E_p \rightarrow E_p - i\gamma$ и к размытию степенной особенности⁸. Величина $\gamma \sim 3 - 5$ эВ¹ и соответствующие времена жизни $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-14}$ с возбужденного состояния малы ($\tau \ll \tau_{\text{фл}}$), поэтому рентгеновские спектры позволяют получить мгновенную картину электронного распределения в основном состоянии.

Автор выражает благодарность Аронову А.Г., Левинсону И.Б., Максимову Л.А. и Хомскому Д.И. за полезные обсуждения.

Литература

1. Wohleben D., Rohler J. J. Appl. Phys., 1984, 55, 1904.
2. Kalkowski G. et al. J. Magn. Magn. Mat., 1985, 47 - 48, 215.
3. Kemly E. et al. ibid 403.
4. Mahan G.D. Phys. Rev., 1967, 163, 612.
5. Noziers P. De Dominicis C.T. Phys. Rev., 1969, 178, 1097.
6. Liu S.H., Ho K.M. Phys. Rev., 1982, B26, 7052.
7. Ingalls R. et al. X-ray absorption at high pressures-SSRL Report 1985 N. 85/01.
8. Kocharyan A.N. Preprint EPI-884 (35)-86.

Поступила в редакцию
 19 ноября 1986г.