Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

## БРЫКАЛОВА Ксения Олеговна

# РЕНТГЕНОВСКИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ, КРИСТАЛЛОВ И ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2015 Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный	Павлычев Андрей Алексеевич,							
руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники твердого тела ФГБОУ ВО							
	«Санкт-Петербургский государственный университет»							
Официальные	Солдатов Александр Владимирович,							
оппоненты :	доктор физико-математических наук, профессор, директор							
	Международного исследовательского центра							
	«Интеллектуальные материалы» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)							
	Яржемский Виктор Георгиевич,							
	доктор физико-математических наук, доцент, ведущий							
	научный сотрудник ФГБУН Институт общей и							
	неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)							
Ведущая	ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский							
организация :	государственный политехнический университет Петра							
	Великого», г. Санкт-Петербург							

Защита состоится « 23 » июня 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.33 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д.1, Малый конференц-зал физического факультета СПбГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9. Диссертация и автореферат диссертации размещены на сайте www.spbu.ru.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д.1, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.232.33 Поляничко А.М.

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Поляничко А.М.

#### Общая характеристика работы

Актуальность темы. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС) традиционно рассматривается как метод изучения энергетического распределения плотности свободных электронных состояний атомов, молекул и твердых тел, а также как один из наиболее эффективных методов изучения локальной электронной и атомной структуры вещества. Высокая чувствительность рентгеновских спектров поглощения к параметрам ближнего порядка в веществе обусловлена фемтосекундным временем жизни остовных возбуждений и сильной пространственной локализацией рентгеновских возбуждений. РАС успешно используется для решения фундаментальных и прикладных задач молекулярной физики, физики конденсированного состояния и материаловедения. Активно расширяющееся применение рентгеновских лазеров на свободных электронах подтверждает актуальность и высокую научную и практическую значимость детальных исследований взаимодействия рентгеновского излучения с веществом с целью получения новых знаний о локальном строении вещества, в частности, пространственно неоднородных сред и различных композитных соединений, перспективных для развития нанотехнологий.

Технический прогресс, достигнутый в последнее время в области абсорбционной спектроскопии, сделал возможным измерения коэффициента поглощения рентгеновского излучения с энергетическим разрешением, позволяющим выявлять не только колебательную структуру, но и энергетические сдвиги, связанные с изменением вращательной энергии свободных и связанных молекул. Однако анализ экспериментальных спектров наталкивается на существенные трудности, препятствующие извлечению во всей полноте информации об электронной и атомной структуре и динамике объекта. В большой степени они связаны с недостатком знаний о влиянии размерных эффектов на распределение сил осцилляторов рентгеновских переходов в пространственно сильно неоднородных системах и, в частности, спектрального распределения плотности сил осцилляторов (СРПСО) переходов из внутренней оболочки атома в свободные состояния молекулярных кластеров и молекул, инкапсулированных внутрь нано- и макросистем.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные и теоретические данные о поглощении рентгеновского излучения в ван-дер-ваальсовых соединениях свидетельствуют о перспективности исследования свободных молекулярных кластеров как модельных объектов, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с коллективным влиянием химического связывания, электронного рассеяния, многоэлектронных возбуждений и размеров системы на рентгеновские возбуждения. Исследования свободных молекул и молекулярных кластеров продемонстрировали особую роль резонансов формы в изучении локализации рентгеновских возбуждений.

Резонанс формы – один из наиболее интригующих фотопроцессов, притягивающий к себе повышенное внимание. Так, на протяжении уже достаточно длительного времени широко дебатируются перспективы использования резонансов формы для решения структурных задач материаловедения. Общепринято, резонансы формы свя-

зывать либо с переходом электрона из внутренней оболочки атома на свободную молекулярную орбиталь, расположенную выше порога ионизации, либо с захватом фотоэлектрона потенциальным барьером с последующим туннелированием фотоэлектрона сквозь этот барьер в континуум ионизуемой оболочки. На этом основании идентификация резонансов формы в рентгеновских спектрах поглощения молекулярных и твердотельных системах требует проведения дополнительных исследований.

**Цель данной работы** заключается в систематическом исследовании рентгеновских возбуждений связанных молекул SF<sub>6</sub> (гексафторид серы) в свободных молекулярных кластерах и в твердом состоянии, а также инкапсулированных внутрь фуллереновой ячейки. В основе данного исследования лежит квазиатомный подход к описанию фотопроцессов в многоатомных соединениях в рентгеновском диапазоне длин волн. Особое внимание уделено резонансам формы и их искажениям в процессах конденсации (молекула  $\rightarrow$  кластер  $\rightarrow$  твердое тело) и инкапсуляции, а также формированию новых резонансных состояний при переходе от свободной молекулы к связанной.

Выбор в качестве основного объекта исследования гексафторида серы продиктован, во-первых, тем, что рентгеновские возбуждения молекулы SF<sub>6</sub> достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически, с использованием различных методов в разных исследовательских группах. Во-вторых, молекула SF<sub>6</sub> широко используемый модельный объект для изучения квазимолекулярных эффектов формирования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) твердых тел. В-третьих, S 2p возбуждения свободных молекул, молекулярных кластеров и твердотельного SF<sub>6</sub> были объектом пристального внимания экспериментаторов, и соответствующие спектры поглощения измерены с высоким энергетическим разрешением и в единых экспериментальных условиях. Это открывает уникальную возможность детального сопоставления теоретических и экспериментальных спектров.

Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

• разработана модель двухбарьерного оптического потенциала (ДБОП) для описания механизмов формирования рентгеновских возбуждений в молекулярных кластерах, кристаллах и инкапсулированных молекулах, ее апробации на основе исследований СРПСО рентгеновских переходов в окрестности молекулярных S  $2p^{-1} 2t_{2g}$  и  $4e_{g}$ резонансов формы в кластерах и кристаллах SF<sub>6</sub> и в молекуле SF<sub>6</sub>, инкапсулированной внутрь икосаэдрических фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>240</sub>, проведении расчетов и сопоставлении их результатов с экспериментальными данными;

• развит новый метод (*LLG*) анализа резонансных явлений в экспериментальных спектрах непрерывного поглощения многоатомных соединений на основе ДБОП модели и апробации *LLG*-метода применительно к анализу экспериментальных S 2p спектров молекулярных кластеров и кристаллов SF<sub>6</sub>;

• проведен систематический анализ экспериментальных и теоретических S 2*p* спектров свободной и связанной молекулы SF<sub>6</sub>;

• изучены механизмы влияния кластерного и твердотельного окружения, а также углеродной капсулы на СПРСО рентгеновских переходов в окрестности молекулярных S  $2p^{-1}2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы.

Научная новизна работы. В результате выполнения работы впервые:

• разработана теоретическая ДБОП модель, которая позволяет описать спектральное распределение плотности сил осцилляторов (СРПСО) рентгеновских переходов в молекулярных кластерах, кристаллах и инкапсулированных молекулах с учетом внутримолекулярной и межмолекулярной интерференции первичной и рассеянных фотоэлектронных волн, межмолекулярных колебаний и неупругого рассеяния фотоэлектронов на окружающих молекулах;

• получено аналитическое представление для функции СРПСО рентгеновских переходов вблизи резонанса формы, показано, что ширина распределения определяется временем захвата фотоэлектрона молекулярным барьером и временем жизни остовной вакансии, а параметр асимметрии резонанса обусловлен спектральными изменениями коэффициента отражения фотоэлектронов от потенциального барьера;

• предложен новый *LLG*-метод анализа резонансов в экспериментальных спектрах поглощения многоатомных систем;

• *LLG*-метод применен к анализу экспериментальных спектров вблизи S  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 2t_{2g}$  и S  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 4e_g$  резонансов формы и с высокой точностью определены энергии спин дублетных переходов, их ширины, параметры асимметрии, а также характерные времена захвата 2p-фотоэлектронов в незанятые  $2t_{2g}$  и  $4e_g$  состояния в непрерывном спектре свободных молекул и связанных в молекулярных кластерах и твердом SF<sub>6</sub>;

• на основе расчетов и анализа экспериментальных спектров выявлен и описан WB-механизм влияния соседних молекул на молекулярные резонансы формы в молекулярных кластерах и кристаллах, и показана его определяющая роль в искажении S  $2p_{1/2,3/2} 2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы;

• предсказано появление новых резонансных особенностей – окон прозрачности – в спектрах поглощения и фотоэмиссии из внутренних оболочек молекул, инкапсулированных внутрь фуллереновой ячейки, проведены расчеты S 1s и 2p спектров SF<sub>6</sub>@C<sub>60</sub>, SF<sub>6</sub>@C<sub>240</sub> и описан механизм формирования окон прозрачности;

• охарактеризованы изменения в СРПСО рентгеновских переходов вблизи S  $2p_{1/2,3/2}$   $2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы в твердом SF<sub>6</sub> в зависимости от способа регистрации; предложен новый метод анализа резонансов формы в спектрах полного электронного выхода;

• продемонстрирована высокая чувствительность S  $2p_{1/2,3/2}$   $2t_{2g}$  и  $4e_{g}$  резонансов формы к локальной структуре молекулярных кластеров, кристаллов и инкапсулированных молекул.

### Научная и практическая ценность работы заключена в

• создании эффективной модели описания рентгеновских возбужденных состояний молекулярных кластеров, кристаллов и молекул, инкапсулированных внутрь фуллереновой ячейки;

• выявлении закономерности влияния кластерного и кристаллического окружения и внешней фуллереновой оболочки на молекулярные возбуждения;

• разработке нового метода анализа экспериментальных спектров непрерывного поглощения рентгеновского излучения многоатомными соединениями.

Полученные результаты имеют важное фундаментальное и практическое значение для детального понимания механизмов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, а также для анализа экспериментальных данных с целью получения структурной информации о локальном строении различных пространственно сильно неоднородных соединений и динамике их высоковозбужденных состояний.

## Научные положения, выносимые на защиту:

1. Модель ДБОП для описания рентгеновских спектров поглощения и фотоионизации внутренних оболочек молекулярных кластеров, твердых тел и молекул, инкапсулированных внутрь икосаэдрических фуллеренов.

2. Механизмы влияние окружения на молекулярные резонансы формы: (а) механизм экранирования молекулярных резонансов формы, (б) механизм резонансного туннелирования фотоэлектрона сквозь молекулярное окружение и формирования окон прозрачности.

3. Совокупность результатов применения модели ДБОП для анализа резонансных процессов в спектрах поглощения и фотоэмиссии из S 1s и 2p оболочек серы в свободных молекулярных кластерах SF<sub>6</sub>, кристаллах SF<sub>6</sub> и молекул SF<sub>6</sub>, инкапсулированных внутрь икосаэдрических фуллеренов.

4. *LLG*-метод анализа резонансных полос в экспериментальных спектрах непрерывного поглощения многоатомных соединений.

5. Совокупность результатов применения LLG-метода анализа к экспериментальным S 2*p* спектрам непрерывного поглощения свободных молекул SF<sub>6</sub>, молекулярных кластеров и кристаллов SF<sub>6</sub>.

Личный вклад автора в диссертационную работу. Лично автором проведены теоретические расчеты образования S 2p вакансии в свободных молекулярных кластерах SF<sub>6</sub>, кристалле SF<sub>6</sub>, а также S 2p и 1s вакансии в молекуле SF<sub>6</sub>, инкапсулированной внутрь фуллеренов, разработаны методы описания и анализа резонансов формы и выполнен теоретический анализ экспериментальных спектров поглощения вблизи S 2pкрая в свободных молекулах SF<sub>6</sub>, молекулярных кластерах SF<sub>6</sub>, а также спектров полного электронного выхода из твердого SF<sub>6</sub>. Все изложенные в работе подходы, методы, теоретические модели, а также полученные результаты обсуждались совместно с профессором, доктором физико-математических наук, Павлычевым Андреем Алексеевичем.

6

Апробация результатов работы. Изложенные в диссертации результаты обсуждались на международных и российских научных конференциях, в их числе:

1. 15-ая Международная конференция по физике вакуумного ультрафиолетового излучения (VUV15) (Берлин, Германия, 2007);

2. 9-ая Международная конференция «Фуллерены и атомные кластеры» (IWFAC'2009) (Санкт-Петербург, 2009);

3. 20-ая Всероссийская научная конференция «Рентгеновские электронные спектры и химическая связь» РЭСХС 2010 (Новосибирск, 2010);

4. 12-ая Международная конференция по электронной спектроскопии и электронной структуре (ICESS12) (Сент-Мало, Франция, 2012);

5. 27-ой Международный симпозиум по физике ионизованных газов (SPIG-2014) (Белград, Сербия, 2014).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ [A1-A10], среди которых шесть статей в международных журналах, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus [A1-A3, A6, A7, A10].

Структура и объем работы. Диссертация состоит из Введения, трех Глав, Заключения, Списка сокращений и условных обозначений и Списка литературы (111 наименований). Содержит 121 страницу машинописного текста, включая 47 рисунков и 2 таблицы.

### Содержание работы

**Во введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, отмечаются научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** носит обзорный характер и посвящена описанию БТС РСП молекул, молекулярных кластеров, твердых тел и эндоэдральных систем. Показано, что для описания рентгеновских спектров поглощения молекулярных кластеров и твердых тел применим квазиатомный и квазимолекулярный подходы [1].

В разделе 1.1 приведены РСП исследуемых объектов и кратко изложены экспериментальные методики их получения. Особо рассмотрен отдельный класс резонансных особенностей – резонансы формы. Показано, что исследование резонансов формы в БТС РСП указанных объектов позволяет судить о степени и характере влияния окружения на нутримолекулярные процессы в многоатомных соединениях.

В разделе 1.2 изложены основные теоретические подходы к описанию рентгеновских высоковозбужденных состояний в многоатомных системах. Для описания резонансных особенностей в сечениях образования и ионизации внутренней вакансии  $\sigma^{\oplus}$  и  $\sigma^+$  многоатомных систем использован квазиатомный подход и метод фазовых функций [2, 3]. В рамках данного подхода сформулированы основные соотношения, связывающие высоковозбужденных состояния с электронно-оптическими характеристиками окружения.

Вторая глава посвящена разработке модели ДБОП эффективного описания рентгеновских возбужденных состояний в многоатомных системах. Для апробации модели ДБОП проведены расчеты сечений образования внутренней вакансии  $\sigma^{\oplus}$  в окрестности резонансов формы в молекулярных кластерах SF<sub>6</sub>, кристалле SF<sub>6</sub>, инкапсулированных молекулах SF<sub>6</sub> и сопоставлены с экспериментальными данными.

В разделе 2.1 подробно описана модель ДБОП и в ее рамках исследованы механизмы влияния окружения на молекулярные резонансы. Получен ряд важных соотношений для расчета сечений свободной молекулы  $\sigma^{\oplus}$  и связанной молекулы в кластере (или кристалле)  $\sigma_c^{\oplus}$ :

$$\sigma^{\oplus}(E) = \sigma^{a} \sum_{\nu'\Gamma} F_{\nu'} \operatorname{Re}\left(\frac{I+BS}{I-BS}\right)_{\nu'll\Gamma}$$
(1)

$$\sigma_{c}^{\oplus}(E) = \sigma^{a} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{j} \sum_{\lambda \lambda'} \sum_{\nu' \Gamma} F_{\nu'} F_{\lambda \lambda'} \operatorname{Re} \left( \frac{I + B'S}{I - B'S} \right)_{\nu' j l l \Gamma}$$
(2)

где  $F_{v'}$  и  $F_{\lambda\lambda'}$  – факторы Франка-Кондона, соответствующие колебательному  $0 \rightarrow v'$  переходу, который сопровождает фотоионизацию электрона из внутренней оболочки, и соответствующие межмолекулярным колебательным переходам.  $\Gamma$  – неприводимое представление остовно-возбужденной молекулы,  $\sigma^a$  – атомное сечение.  $\langle N \rangle$  – среднее число молекул в кластере (кристалле). Матричные элементы  $\{B\}_{ll'\Gamma}$  соответствуют амплитудам отраженных от соседних атомов электронных волн,  $\{B'\}_{ll'\Gamma}$  – амплитудам электронных волн, отраженных от ДБОП.

В молекулярных кластерах и кристаллах, амплитуды  $\{B'\}_{ll'\Gamma}$  можно выразить через амплитуды волн *B* и  $\beta$ , отраженных от внутреннего и внешнего потенциальных барьеров, соответственно [1]:

$$B' = \frac{B + \beta q}{1 - A} \tag{3}$$

 $q = -\exp(4i\varphi_{int}), A = B\beta\exp(-4ikR_m). \varphi_{int} - фазовый сдвиг волн при отражении от внутреннего барьера.$ 

На рис. 1 представлены четыре предельных случая ДБОП. В зависимости от электронно-оптических характеристик барьеров, их влияние на электронные переходы из остовных состояний в состояния, расположенные за порогом ионизации внутренней электронной оболочки, разделены на группы:

1)  $|B| \approx 1 \gg |\beta|$ , т.е.  $V_1 \gg V_2$  (случай (а) на рис. 1);

2)  $|B| \approx |\beta| \approx 1$ , оба барьера высокие  $V_1 \approx V_2$  (случай (b) на рис. 1);

3)  $|B| \ll |\beta| \approx 1$ , т.е.  $V_1 \ll V_2$  (случай (d) на рис. 1);

4)  $|B| \approx |\beta| \ll 1$ , оба барьера низкие  $V_1 \approx V_2 \approx 0$  (случай (с) на рис. 1).



Рис. 1. Схематическое представление ДБОП W(r), центрированного на остовноионизованном атоме серы (S). Через  $R_a$  и  $R_m$  обозначены радиусы остовноионизованного атома и молекулы соответственно, через  $R_{mm}$  и  $R_c$  – радиусы межмолекулярного взаимодействия и кластера (кристалла), соответственно.

Выведено общее условие для появления экстремумов в сечении  $\sigma^{\oplus}$ :

$$\Phi(k) = 2kR_m + 2\delta(k) + \varphi_{int} + \varphi_{ext} + \Psi(k) = \pi N$$
(4)

где N – целое число,  $\varphi_{int}$  и  $\varphi_{ext}$  – фазовые сдвиги волн при отражении от внутреннего и внешнего барьеров,  $\delta$  – фазовый сдвиг на ионизованном атоме, а фазовый сдвиг  $\Psi$  обусловлен спектральными вариациями коэффициента отражения от ДБОП. Наиболее подробно рассмотрены случаи 1) и 2).

Случай 1) реализуется в молекулярных кластерах и твердом SF<sub>6</sub>. В этом случае внутренний барьер образован фторным октаэдром ионизуемой молекулы, а внешний – соседними молекулами. Показано, что фаза  $\Psi \approx 0$  и уравнение (3) может быть приведено к виду:

$$|B'| \approx |B| + (1 - |B|^2)|\beta|\cos 2\nu + O(|\beta|^2)$$
(5)

Здесь  $v = k(R_{mm} - R_m) + \varphi_{int} + \varphi_{ext}$ .  $O(|\beta|^2)$  описывает вклад от кратных отражений фотоэлектрона на внешнем барьере. Анализ уравнения (5) показал, что влияние внешнего барьера на квазистационарные состояния, расположенные во внутренней потенциальной яме, значительно ослаблено за счет фактора экранирования  $D = (1 - |B|^2)$ . *Механизм экранирования* имеет интерференционную природу, поскольку погашение отраженной от внешнего барьера волны происходит вследствие интерференции рассеянных волн в межбарьерной области. Энергетический сдвиг резонанса  $\Delta E_0$  в связанной молекуле по сравнению со свободной представлен в виде:

$$\Delta E_0 \approx C W_m |B_c| \sin 2\theta \tag{6}$$



Рис. 2. Рассчитанные спектральные зависимости сечений образования S 2p вакансии  $\sigma^{\oplus}$  в области формирования 2t<sub>2g</sub> (a) и 4e<sub>g</sub> (б) резонансов формы в свободной молекуле (сплошная линия) и кластере (кружки) SF<sub>6</sub>.

 $W_m$  – ширина КСС, обусловленная временем удержания фотоэлектрона молекулярным барьером, а  $|B_c|$  – модуль амплитуды отражения от внешнего барьера. Соотношение (6) описывает WB-механизм влияния окружения на ионизуемую молекулу, согласно которому чем уже молекулярный резонанс, тем меньше его сдвиг при переходе от свободной молекулы к связанной.

Исследованы особенности СРПСО для случая 2) ( $|B| \approx |\beta| \approx 1$ ). Установлено, что повышение отражения от ДБОП является результатом деструктивной интерференции волн в межбарьерной области, которая приводит к подавлению СРПСО рентгеновских переходов, и, как следствие, к запиранию фотоэлектрона внутри молекулярной области. «Окна прозрачности» формируются при энергиях, отвечающих появлению квазистационарных состояний в межбарьерной области, которые открывают канал *резонансного туннелирования* фотоэлектрона сквозь барьеры и приводят к появлению новых резонансных особенностей, связанных с квантованием состояний в межбарьерной области. Показано, что фазовый сдвиг  $\Psi$  играет определяющую роль в их формировании.

В разделе 2.2 описано применение модели ДБОП к расчету  $2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы в S 2p спектрах поглощения кластеров SF<sub>6</sub> и к расчету резонансов в S 1s и 2p спектрах поглощения молекулы SF<sub>6</sub>, инкапсулированной в икосаэдрическую фуллереновую ячейку C<sub>N</sub> (N = 60, 240). Расчеты спектров проведены с использованием полученных соотношений (1) и (2).

На рис. 2 приведены результаты расчетов влияния кластерного окружения на молекулярные S  $2p^{-1}2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы и продемонстрирована важная роль эффекта экранирования. Сдвиг и спектральная деформация молекулярного резонанса формы в кластерах и кристаллах оказываются сильно ослабленными. Получены низ-коэнергетические сдвиги ~ 2 мэВ и 130 мэВ для  $2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы при переходе от свободной молекулы к кластеру. Сдвиг и изменения формы линий в случае  $4e_g$  резонанса формы более существенны (см. рис. 2) из-за ослабления фактора экра-



Рис. 3. Рассчитанные спектральные зависимости коэффициента отражения |B'| (а) и сечения образования S 2*p* вакансии  $\sigma^{\oplus}$  (б) в эндоэдральной структуре SF<sub>6</sub>@C<sub>240</sub>.

нирования при увеличении кинетической энергии фотоэлектронов. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными исследованиями БТС РСП и полностью подтверждаются наблюдаемыми изменениями СРПСО при переходе от 2t<sub>2g</sub> к 4e<sub>g</sub> резонансу формы [4].

Расчеты «окон прозрачности» в спектре отражения фотоэлектрона и резонансных особенности в сечении образования S 2p вакансии в эндоэдральных системах  $SF_6@C_{60}$  и  $SF_6@C_{240}$  описаны в разделе 2.2. Результаты расчетов приведены на рис. 3(а) и рис. 3(б), соответственно. Появление резонанса вблизи энергии 1 эB и искажения  $2t_{2g}$  резонанса формы вблизи энергии 4 эB на рис. 3(б) обусловлены «окнами прозрачности», связанными с *резонансным туннелированием* S 2p фотоэлектрона сквозь ДБОП.

Полученные в Главе 2 результаты составили содержание первого, второго и третьего положений, выносимых на защиту.

**Третья глава** посвящена разработке нового метода анализа резонансных полос в экспериментальных спектрах поглощения многоатомных соединений на основе квазиатомного подхода. Апробация данного метода проведена на примере S 2p спектров непрерывного поглощения свободных молекул, молекулярных кластеров и твердого SF<sub>6</sub>.

В разделе 3.1 проведен анализ спектральных вариаций сечения  $\sigma^{\oplus}$  вблизи резонанса формы и показана возможность его аппроксимации распределением Лоренца  $L_a(k)$ :

$$L_a(k) = \frac{A}{W(k)} \frac{1}{1 + \frac{4(k - k_0)^2}{W^2(k)}}$$
(7)

где W(k) – ширина резонанса на полувысоте имеет вид:

$$W(k) \approx \frac{2W_0}{1 + e^{\alpha(k^2 - k_0^2)}}$$
 (8)



Рис. 4. Спектральное разложение S  $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 2t_{2g}$  (а) и S  $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 4e_g$  (б) перехода в молекулах и кластерах SF<sub>6</sub>; сплошная линия – экспериментальные данные, кружки – аппроксимация с помощью модельного распределения  $\widetilde{M}_{\Gamma}$  S  $2p_{3/2,1/2}$  компонент, квадраты и ромбы – многоэлектронные возбуждения, треугольники – суммарная функция, аппроксимирующая экспериментальные данные.

 $\alpha$  – параметр асимметрии резонанса, которая вызвана зависимостью коэффициента отражения фотоэлектронной волны от кинетической энергии фотоэлектрона.  $k_0$  определяет положение резонанса. Показано, что ширина резонанса обусловлена временем удержания фотоэлектрона потенциальным барьером.

Для описания контура резонансных линий в экспериментальных спектрах поглощения молекул и молекулярных кластеров SF<sub>6</sub> введено модельное распределение сил осцилляторов (*LLG*-метод):

$$\widetilde{M}_{\Gamma}(k) \approx \iint L^{\alpha}_{\Gamma}(k') L_{core}(k-k') G(k'-k'') dk' dk''$$
(10)

 $L_{\Gamma}^{\alpha}(k)$  – распределение Лоренца с шириной  $W_{L}^{\Gamma}$ , связанной с конечным временем удержания фотоэлектрона молекулярным потенциалом.  $L_{core}(k)$  – распределение Лоренца с шириной  $W_{L}^{2p}$ , которое учитывает конечное время жизни остовной вакансии, и G(k) – распределение Гаусса с шириной  $W_{G}$ , которое характеризует источник фотонов.

В разделе 3.2 представлены результаты применения функции (10) (LLG-метод) к

12



Рис. 5. Спектральное разложение S  $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 2t_{2g}$  (а) и S  $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 4e_g$  (б) перехода в молекулярном кристалле SF<sub>6</sub>; сплошная кривая – экспериментальные данные, кружки – аппроксимация с помощью модельного распределения  $\tilde{Y}_e$  S  $2p_{3/2,1/2}$  компонент, треугольники – суммарная функция, аппроксимирующая экспериментальные данные.

моделированию и анализу экспериментальных S 2*p* спектров непрерывного поглощения в окрестности  $2t_{2g}$  (а) и  $4e_g$  (б) резонансов формы в молекуле и молекулярном кластере, соответственно (рис. 4).

Применение *LLG*-метода впервые позволило выделить S  $2p_{1/2}$  и S  $2p_{3/2}$  компоненты в протяженном  $4e_g$  резонансе формы и исследовать энергетическое положение и форму отдельного компонента спин-дублета (рис. 4, б). Определены спектроскопические характеристики разложения  $2t_{2g}$  и  $4e_g$  резонансов формы в молекуле и кластере (таблица 1). С использованием соотношений неопределенности оценены времена жизни резонансов формы  $\tau$  и времена захвата фотоэлектрона  $\tau^{trap}$  в  $2t_{2g}$  и  $4e_g$  состояниях:  $\tau_{2t_{2g}} \approx 1.1$  фс и  $\tau_{2t_{2g}}^{trap} \approx 1.7$  фс,  $\tau_{4e_g} \approx 0.2$  фс и  $\tau_{4e_g}^{trap} \approx 0.2$  фс.

Проведен анализ формы резонансных линий в экспериментальных спектрах полного электронного выхода (TEY) твердотельного SF<sub>6</sub> и выявлено существенное влияние эффекта насыщения [5] на форму и положение резонансов формы. Предложено использовать модельное распределение  $\tilde{Y}_e$ :

$$\tilde{Y}_e \approx C \tilde{M}_{\Gamma}(E) e^{-C_1 \tilde{M}_{\Gamma}(E)} \tag{11}$$

где параметр  $C_1$  характеризует величину эффекта насыщения. Результаты разложения экспериментальных TEY - спектров молекулярных кристаллов SF<sub>6</sub> представлены на рис. 5 и приведены в таблице 1. Полученные результаты разложения, а также применение соотношения (11) позволили восстановить контуры резонансов формы в S 2p спектрах поглощения молекулярных кристаллов SF<sub>6</sub>, измеренных в режиме TEY. Проведен анализ спектроскопических характеристик найденных (восстановленных) резонансов в спектрах фотопоглощения и дана количественная оценка влияния эффекта насыщения на СРПСО вблизи резонанса формы.

Показано, что искажения контура резонанса формы в результате эффект насы-

щения проявляется в сдвиге  $\Delta E_0$  (поглощение - квантовый выход) резонансов формы в сторону больших энергий, в увеличении гауссовой ширины  $W_G$  и в увеличении (по модулю) асимметрии резонансов.

**Таблица 1:** Спектроскопические характеристики спин-орбитальных S  $2p_{3/2,1/2}$  компонент резонансов формы в молекуле, кластере и кристалле SF<sub>6</sub>, полученные в ходе анализа экспериментальных данных.

	<i>E<sub>max</sub></i> , S 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub> [эВ]	<i>E<sub>max,</sub></i> S 2p <sub>1/2</sub> [эВ]	$E_0,$ S $2p_{3/2}$ [ $\Im$ B]	$E_0,$ S $2p_{1/2}$ [ $\Im$ B]	<i>W</i> <sup>2p</sup> [эB]	$W_L^{\Gamma}$ [ $\Im$ B]	<i>W</i> <sub>2p</sub> [эВ]	<i>W<sub>G</sub></i> [эВ]	$lpha_{\Gamma}$ [ $ m  ext{ m $>1^1$}$ ]
2t <sub>2g</sub> в молекуле	183.387	184.544	183.393	184.547	0.22	0.386	0.61	0.32	-0.15
2t <sub>2g</sub> в кластере	183.352	184.506	183.353	184.507	0.22	0.372	0.6	0.29	-0.02
2t <sub>2g</sub> в кристалле (ТЕҮ)	183.357	184.510	183.361	184.515	0.22	0.372	0.6	0.48	-0.11
2t <sub>2g</sub> в кристалле (поглощение)	183.343	184.497	183.344	184.498	0.22	0.372	0.6	0.32	-0.02
4eg в молекуле	195.465	196.665	195.713	196.867	0.22	3.36	3.63	0.58	-0.3
4е <sub>g</sub> в кластере	195.413	196.612	195.563	196.717	0.22	3.41	3.69	0.58	-0.14
4е <sub>д</sub> в кристалле (ТЕҮ)	195.299	196.453	195.575	196.729	0.22	3.41	3.69	2.22	-0.24
4е <sub>g</sub> в кристалле (поглощение)	195.344	196.495	195.544	196.698	0.22	3.41	3.69	1.08	-0.22

Энергетические положения S  $2p_{3/2,1/2}$  компонент обозначены через  $E_{max}$ , максимумы спектрального распределения – через  $E_0$ , полуширины распределения Лоренца и Гаусса –  $W_{2p}^{\Gamma}$  и  $W_G$ , полуширины распределения Лоренца, соответствующие распаду 2*p*-вакансии и захвату фотоэлектрона внутри молекулярной ячейки –  $W_L^{2p}$  и  $W_L^{\Gamma}$ , соответственно. Надстрочный (верхний) индекс и подстрочный (нижний) индекс Г соответствует  $t_{2g}$  или  $e_g$ , в зависимости от того, какой резонанс формы рассматривается. Параметр асимметрии обозначен через  $\alpha_{\Gamma}$ . Погрешности в определении энергетических положений и параметра асимметрии  $\alpha_{\Gamma}$  оцениваются равными ±5 мэВ, и ±0.1 эВ<sup>-1</sup>, соответственно; погрешности в определении полуширин  $W_L^{2p}$  и  $W_L^{\Gamma}$  для  $2t_{2g}$  или  $4e_g$  резонансов формы – ±10 мэВ и ±150 мэВ, соответственно.

Полученные и обоснованные в Главе 3 результаты составили содержание четвертого и пятого положений, выносимых на защиту.

#### Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Предложена модель **ДБОП** для описания рентгеновских спектров поглощения и фотоионизации внутренних оболочек молекулярных кластеров, твердых тел и молекул, инкапсулированных внутрь фуллереновой ячейки.

2. Выявлены основные механизмы влияния окружения на молекулярные резонансы формы. Показано, что в случае слабого влияния потенциала окружения работает **WB**-механизм, а в случае сильного влияния работает туннельный механизм. Первый характеризуется эффективным экранированием внутренним барьером влияния окружающих молекул, а второй – резонансным туннелированием фотоэлектрона, захваченного молекулярным потенциалом, сквозь молекулярное окружение.

3. Модель **ДБОП** применена для расчета и анализа резонансов формы в спектрах поглощения и фотоэмиссии из S 1s и 2p оболочек серы в свободных молекулярных кластерах SF<sub>6</sub>, кристаллах SF<sub>6</sub> и молекулах SF<sub>6</sub>, инкапсулированных внутрь икосаэдрических фуллеренов. Подтверждена эффективность применения модели **ДБОП** к описанию рентгеновских возбужденных состояний в многоатомных системах на основании сопоставления рассчитанных и экспериментальных спектров.

4. Предложен новый *LLG*-метод анализа резонансов в экспериментальных спектрах поглощения многоатомных систем, позволяющий описывать резонансные полосы с выраженной асимметрией контура, обусловленной спектральными изменениями коэффициента отражения фотоэлектронов от потенциального барьера. Получено аналитическое представление для функции СРПСО рентгеновских переходов вблизи резонанса формы в виде свертки трех распределений, а именно распределений Лоренца, ширины которых связаны, соответственно, с временами жизни остовной вакансии и удержания фотоэлектрона потенциальным барьером, и распределения Гаусса.

5. *LLG*-метод успешно применен к анализу экспериментальных S  $2p_{3/2,1/2}$  спектров поглощения свободных молекул и молекулярных кластеров SF<sub>6</sub>, а также к анализу экспериментальных спектров полного электронного выхода (TEY) вблизи  $2t_{2g}$  и  $4e_{g}$  резонансов формы в твердом SF<sub>6</sub>. Впервые разрешены S  $2p_{1/2}$  и S  $2p_{3/2}$  компоненты в протяженном асимметричном  $4e_{g}$  резонансе формы. С высокой точностью определены спектроскопические характеристики  $2t_{2g}$  и  $4e_{g}$  резонансов формы в свободной молекуле SF<sub>6</sub>, молекулярном кластере и кристалле SF<sub>6</sub>. Показано, что резонансы формы наиболее чувствительны к изменениям агрегатного состояния молекулы гексафторида серы в последовательности газ  $\rightarrow$  кластер  $\rightarrow$  твердое тело.

6. Дана количественная оценка эффекта насыщения в искажении контура резонанса формы в спектрах фотопоглощения, измеренных в режиме полного электронного выхода (TEY). Исследована взаимосвязь СПРСО рентгеновских переходов вблизи резонанса формы в спектрах фотопоглощения и полного электронного выхода (TEY) из твердого SF<sub>6</sub>.

### Список цитируемой литературы

- Dynamic effects of forming localized electronic states of polyatomic systems in the ultrasoft x-ray region/ A. A. Pavlychev [et al.]// Opt. Spectroscop. 1993. V.75, №3. c. 327-341.
- Павлычев А.А. Квазиатомная теория рентгеновских спектров поглощения и ионизации внутренних электронных оболочек многоатомных систем: дисс. на соиск. учен. степ. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07/ Андрей Алексеевич Павлычев; СПбГУ. – СПб, 1994. – 376 с.

- Бабиков В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике/ В.В. Бабиков. М.: Наука, 1976. – 288 с.
- 4. High-resolution measurements of near-edge resonances in the core-level photoionization spectra of SF<sub>6</sub>/ E. Hudson [et al.]// Phys. Rev. A. – 1993. – V.47, №1. – p. 361-373.
- R. Nakajima, R. Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co and Ni/ R. Nakajima, J. Stoehr, Y.U. Idzerda// Phys. Rev. B. – 1999. – V.59. – p. 6421-6429.

#### Публикации по теме диссертационной работы

- A1. Shape resonances in molecular clusters: the 2t<sub>2g</sub> shape resonances in S 2p-excited sulfur hexafluoride clusters/ A.A. Pavlychev [et al.]// Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. №8. p. 1914-1921.
- A2. Vibrationally resolved partial cross sections and asymmetry parameters for oxygen Kshell photoionization of the CO<sub>2</sub> molecule/ A De Fanis [et al.]// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2006. – V.39. – p. 3655-3663.
- A3. Position and line shape of the 2t<sub>2g</sub>-shape resonance in S 2p-excited sulfur hexafluoride clusters/ A.A. Pavlychev [et al.]// J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2008. V.166-167. p. 45-52.
- A4. High resolution core-level spectroscopy of sulfur hexafluoride clusters/ R. Flesch [et al.]// BESSY II Annual report 2008/ ed. by Kai Godehusen, Markus Sauerborn. Berlin, 2008. p. 461-463.
- A5. The Gas-to-cluster and the Gas-to-solid Effects in Core Excited SF<sub>6</sub>/ R. Flesch [et al.]// Program Schedule and Abstracts book of ICESS 2012. Saint-Malo, 2012. p. 146.
- A6. Gas-to-solid shift of c 1s-excited benzene/ R. Flesch [et al.]// Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V.14. p. 9397-9402.
- A7. Gas-to-cluster effects in S 2p-excited SF<sub>6</sub>/ R. Flesch [et al.]// J. Chem. Phys. 2013. –
   V.138 p. 144302/1-9.
- A8. The shape and confinement resonances in photoabsorption of free and endohedral molecules/ X. O. Brykalova [et al.]// Contributed papers of SPIG 2014/ ed. by Dragana Maric [et al.]. Belgrade, 2014. p. 38-41.
- A9. Ultrafast dissociative photoelectron attachment in photoemission from CO/ D.A. Rostov [et al.]// Contributed papers of SPIG 2014/ ed. by Dragana Maric [et al.]. Belgrade, 2014. p. 30-33.
- A10. Resonances in inner-shell photoemission from caged molecules/ X.O. Brykalova [et al.]// J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2014. V.196. p. 71-74.

#### Благодарности

Работа была проведена при поддержке грантов РФФИ №12-02-00999-а, №15-02-06369-а; СПбГУ №11.38.638.2013, №11.38.261.2014; G-RISC № P-2010а-7, P-2011а-3, P-2013b-8.