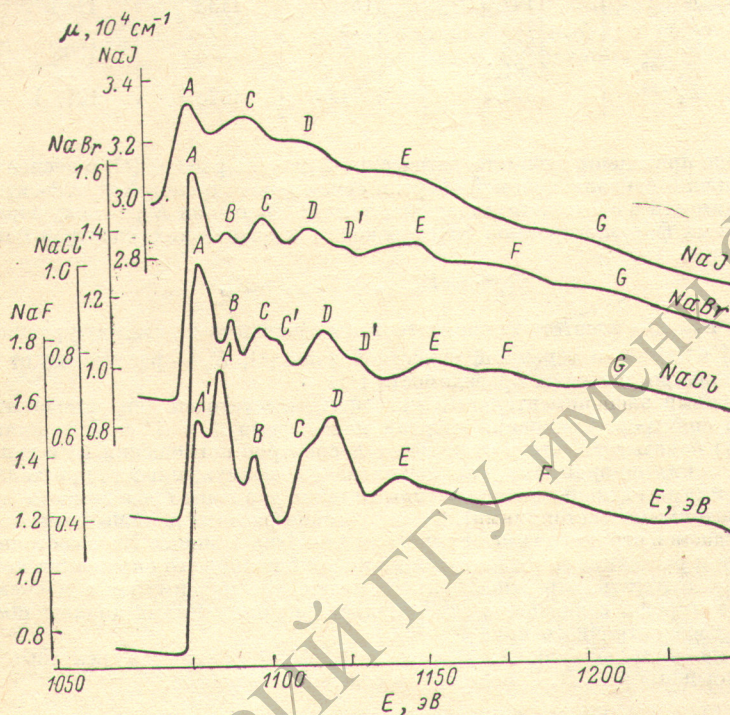


## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ ОКОЛО К-КРАЯ $\text{Na}^+$

А. А. Майсте и Р. Э. Руус

Одним из белых пятен в рентгеновской спектроскопии является почти полное отсутствие спектров поглощения веществ, содержащих натрий, около  $K$ -края натрия. Нам известна лишь одна работа [1], в которой представлены спектры поглощения галогенидов натрия около  $K$ -края  $\text{Na}^+$ . Однако ввиду использования фотографического метода регистрации приведенные в работе спектры пригодны лишь для качественного анализа.

Мы измерили спектры поглощения  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaJ}$  в области энергии фотонов 1050—1250 эВ при помощи спектрометра-монокроматора РСМ-500 с дифрак-



Спектры поглощения галогенидов натрия в области  $K$ -края  $\text{Na}$ , ( $\mu$  — коэффициент поглощения,  $E$  — энергия кванта). Нижняя кривая —  $\text{NaF}$ .

ционной решеткой (радиус 6 м, 600 штр/мм), покрытой золотом. Фильтрация тормозного излучения вольфрама производилась фокусирующим зеркалом с золотым покрытием, эффективно отсекающем кванты с энергией больше  $\sim 1900$  эВ. Регистрация спектров осуществлялась пропорциональным счетчиком с метан-аргоновым наполнением. Пленки исследуемых веществ толщиной порядка  $10^4 \text{ \AA}$  наносились на подложку из нитроцеллюлозы непосредственно в объеме спектрометра перед измерением. Специальная конструкция приставной камеры для вакуумного напыления позволяла оценивать толщину наносимых пленок при помощи располагаемого рядом откалиброванного кварцевого датчика с точностью  $10 \div 15\%$ . Ширина щелей монохроматора составляла  $10 \text{ мкм}$ , что обеспечивало разрешение  $\sim 3$  эВ при энергии кванта  $1100$  эВ. Исключение представляют спектры для  $\text{NaJ}$ , которые для получения достаточной контрастности измерялись при щелях  $25 \text{ мкм}$ . Калибровка монохроматора производилась по линиям  $L_{\alpha_{1,2}}$   $\text{Cu}$  ( $929.7$  эВ) и  $L_{\alpha_{1,2}}$   $\text{Ge}$  ( $1188$  эВ) [2].

В спектрах поглощения (см. рисунок) обнаруживается довольно богатая структура, в общих чертах сходная для всех рассматриваемых веществ, и обусловленная переходами  $1s$ -электронов натрия в незанятые состояния. Резкий скачок поглощения у края заканчивается пиком  $A$ . В  $\text{NaF}$  четко выявляется его длинноволновый спутник  $A'$ , в  $\text{NaCl}$  он только угадывается за асимметрией пика  $A$ , в  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaJ}$  он не обнаруживается. На расстоянии  $10 \div 50$  эВ от края наблюдается несколько интенсивных максимумов ( $B$ ,  $C$ ,  $D$ ), а в более высокоэнергетической области — ряд широких малоинтенсивных полос  $E$ ,  $F$ ,  $G$ . С уменьшением порядкового номера аниона основной пик поглощения  $A$  сдвигается в коротковолновую сторону, что характерно и для других



катионных краев поглощения в ПГК [3], и отражает изменение ионности химической связи. Энергии максимумов всех обнаруженных полос приведены в таблице. Полученные спектры качественно хорошо согласуются с результатами работы [1].

	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
A'	1077.7	—	—	—
A	1084.8	1079.0	1078.2	1077.4
B	1095.1	1089.4	1087.8	—
C	1110.0	1098.7	1099.2	1092
C'	—	1104.2	—	—
D	1120.1	1116.9	1113.9	1114
D'	—	1128	1124	—
E	1141.5	1151	1148	1145
F	1183	1173	1172	—
G	1238	1208	1213	1208
$E_1^{\text{теор.}}$	1081.1	1079.1	—	—
$E_1^{\text{эксп.}}$	1076.4	1077.0	1076.7	1077.4

В таблице приведены также теоретические  $E_{1s}^{\text{теор.}}$  (из работы [4]) и экспериментальные  $E_{1s}^{\text{эксп.}}$  оценки одноэлектронной энергии связи  $1s$ -электронов  $\text{Na}^+$  относительно дна зоны проводимости в соответствующих кристаллах. Значения  $E_{1s}^{\text{эксп.}}$  получены сопоставлением данных фотоэлектронной спектроскопии и оптических спектров поглощения по соотношению

$$E_{1s}^{\text{эксп.}} = E_{1s-2p} + E_{2p-g} + E_g$$

де  $E_{1s-2p}$  и  $E_{2p-g}$  — энергетические интервалы соответственно между уровнями  $\text{Na}^+1s$  и  $\text{Na}^+2p$  [5] и  $\text{Na}^+2p$  и вершиной валентной зоны [6];  $E_g$  — расстояние от вершины валентной зоны до дна зоны проводимости [7].

Приведенный экспериментальный материал недостаточен для окончательной интерпретации спектров. Сравнение энергий максимумов A и A' со значениями  $E_{1s}^{\text{эксп.}}$  (см. таблицу) показывает, что в отличие от K-спектров поглощения Li в галогенидах лития [8, 9], они, по-видимому, не обусловлены возмущенными кристаллическим полем состояниями катиона, расположенными ниже дна зоны проводимости (так называемыми экситонными состояниями). Теоретические расчеты должны показать, какую роль в наблюдаемой структуре имеют переходы  $1s^2-1snp$  в ионах  $\text{Na}^+$ , состояния зоны проводимости и рассеяние фотоэлектрона на ионах ближайшего окружения ионов  $\text{Na}^+$ .

Интересно отметить, что относительное положение максимумов в K-спектре  $\text{Na}^+$  в случае NaF хорошо совпадает с относительными положениями аналогичных полос в K-спектре изоэлектронного иона  $\text{F}^-$  [10].

Авторы признательны М. А. Эланго и А. М.-Э. Саару за полезные советы, А. П. Жураковскому и Ф. П. Гришакову за содействие в работе.

#### Литература

- [1] K. C. Rule. Phys. Rev., 66, 199, 1944.
- [2] J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys., 39, 78, 1967.
- [3] S. T. Pantelides. Phys. Rev., B11, 2391, 1975.
- [4] A. B. Kunz. Phys. Rev., B12, 5890, 1975.
- [5] P. H. Citrin, T. D. Thomas. J. Chem. Phys., 57, 4446, 1972.
- [6] S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, L. Ley, R. A. Pollak, P. A. Shirley. Phys. Rev., B9, 3573, 1974.
- [7] W. H. Strehlow, E. L. Cook. J. Phys. Chem. Ref. Data, 2, 163, 1973.
- [8] А. М. Майсте, А. М.-Э. Саар, М. А. Эланго. ФТТ, 16, 1720, 1974.
- [9] A. Zunger, A. J. Freeman. Phys. Rev., B16, 2901, 1977.
- [10] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, У. Ф. Мальцев. ФТТ, 2, 3354, 1970.

Поступило в Редакцию 7 июня 1978 г.