

УДК 53.043:544.18

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ****А.Р. Чолач¹, И.П. Асанов^{2,3}, А.А. Брылякова¹**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: cholach@catalysis.ru

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*³*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 23 ноября 2016 г.**С доработки — 15 февраля 2017 г.*

Закономерности рассеяния энергии электронов, установленные в приповерхностном слое атомов, справедливы и для объема твердого тела. На примере модельных материалов на основе графита показано, что потери энергии в рентгеновских фотоэлектронных спектрах согласуются с расчетными спектрами возбуждения валентных электронов в аналогичных элементарных ячейках. Контроль сопряженных электронных переходов открывает доступ к получению новых данных о геометрии, характере и порядке связывания между атомами образца на базе стандартных методов электронной спектроскопии и квантовой химии.

DOI: 10.15372/JSC20170613

Ключевые слова: электронная спектроскопия, неупругое рассеяние электронов, плотность состояний, сопряженные электронные переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Проведение фундаментальных исследований поверхности и объема твердого тела — неременное условие устойчивого развития передовых технологий в области создания новых композитных материалов и катализаторов с заданными свойствами [1]. Методы электронной спектроскопии являются уникальным инструментом фундаментальных исследований, позволяющим охарактеризовать структуру, состав и свойства твердого тела на атомно-молекулярном уровне. Передовые методы электронной спектроскопии основаны на регистрации откликов, возникающих при возбуждении внутренних уровней синхротронным излучением переменной энергии [1—5]. Так, спектроскопия поглощения рентгеновского излучения вблизи (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) и вдали порога позволяет установить структуру вакантных состояний и локальную геометрию соответственно; спектроскопия резонансного рентгеновского излучения (Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES) — структуру заполненных валентных состояний и т.д. Информативные отклики обнаружены и при возбуждении внутренних уровней электронами как характерные сателлиты в спектрах потенциалов исчезновения (СПИ), которые соответствуют структуре валентных состояний адсорбированных частиц, атомов подложки и возбуждению плазмонов [6, 7].

Эффект сопряженного электронного возбуждения (СЭВ) достоверно установлен для 2—3 верхних слоев атомов, в пределах глубины зондирования спектроскопия потенциала исчезновения (СПИ). Метод СПИ основан на регистрации тока упругоотраженных электронов в ходе развертки энергии первичных электронов. При достижении "потенциала" внутреннего

уровня наблюдается падение тока за счет "исчезновения" части первичных электронов, участвующих в возбуждении [8]. Одним из нерадиационных каналов рассеяния при дальнейшей развертке энергии является инициация электронных переходов в валентной зоне (ВЗ) и плазменных колебаний [7]. Как следствие в спектрах СПИ за порогами внутренних уровней наблюдается серия сателлитов, отстоящих от порога на потенциал ионизации, с переходом валентного электрона на уровень вакуума (shake-off), на энергию возбуждения валентного электрона, с его переходом из основного на свободное состояние (shake-up) или плазмона — поверхностного, объемного и их комбинаций. Важно отметить, что инициатором и точкой отсчета энергии СЭВ является пороговое возбуждение Pt4*d*-уровня. В то же время в данный канал рассеяния оказались вовлечены и адсорбированные (химически связанные с атомами платины) частицы, что позволило многократно — за порогами разных уровней — идентифицировать состав адсорбированного слоя, включая атомы водорода и интермедиаты реакций [6, 7]. В силу методических особенностей СПИ не находит широкого применения, поэтому закономерности электронных свойств в приповерхностном слое атомов оказываются неустраиваемыми [9].

Явление СЭВ представляет собой многомаршрутный канал рассеяния энергии на возбуждение электронов валентной зоны. Идентичность электронной природы атомов поверхности и объема позволяет предполагать сходство механизмов неупругого рассеяния электронов на поверхности и в объеме твердого тела, поэтому СЭВ может реализоваться при возбуждении внутреннего уровня рентгеновским излучением и проявляться в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (РФЭС) как потери энергии фотоэлектрона. Целью работы является проверка данной гипотезы на примере модельных материалов на основе графита в сочетании с расчетами плотности состояний и спектра вероятных сопряженных переходов методом теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Исследования методом РФЭС проведены на спектрометре Phoibos 150 SPECS (Германия) с монохроматизированным излучением AlK_{α} (1486,7 эВ) в качестве источника возбуждения. Регистрацию спектров проводили по току электронов, эмитированных перпендикулярно поверхности. Способы приготовления образцов высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и фторированного графита состава C_2F опубликованы ранее [10, 11]. Сторонние потери энергии фотоэлектронов вычитали из РФЭС спектров по методике [12].

Расчеты оптимальных геометрических параметров и локальной плотности состояний (ЛПС) проведены методом теории функционала плотности (ТФП) на базе программного пакета Quantum Espresso [8] с функционалом Perdew—Burke—Ernzerhof (PBE) [13]. Взаимодействие ионных остовов и валентных электронов представлено в рамках метода проекционных плоских волн (Projected Augmented Wave, PAW) [14] с ограничением по кинетической энергии 40 Ry.

Численное интегрирование по зоне Бриллюэна проводили на сетке $20 \times 20 \times 1$ с гауссовым уширением энергии уровней 0,02 Ry по методике Marzari—Vanderbilt [15, 16].

Графит моделировали двухслойным слэбом с оптимизированной элементарной ячейкой C_{24} ($a = 2,46 \text{ \AA} \times 3$, $b = 2,46 \text{ \AA} \times 2$). Фторированный графит C_2F моделировали двухслойным слэбом с оптимизированной ячейкой $C_{24}F_{12}$ ($a = 2,51 \text{ \AA} \times 3$, $b = 2,46 \text{ \AA} \times 2$), где атомы F связаны с атомами C с обеих внешних сторон слэба, и смежные слэбы разделены пустым пространством 40 ат. ед. для минимизации их взаимодействия. Расчеты проведены для ячеек с гексагональной (hex) и структурой Bernal на рис. 1 в терминах [17]. Расчеты со стандартным числом энергетических зон $NB = 58$ для C_{24} привели к ЛПС, близким к ЛПС графита и графена [17—19]. В работе приведены результаты расчетов при $NB = 384$ и 288 для C_{24} и $C_{24}F_{12}$ соответственно, при которых сохраняется структура занятых, но повышается энергия вакантных ЛПС по сравнению со стандартным набором NB, что оказалось оптимальным при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных. Тестовые расчеты показали, что учет ван-дер-ваальсового взаимодействия между слоями не влияет на структуру ЛПС — целевой объект исследования данной работы.

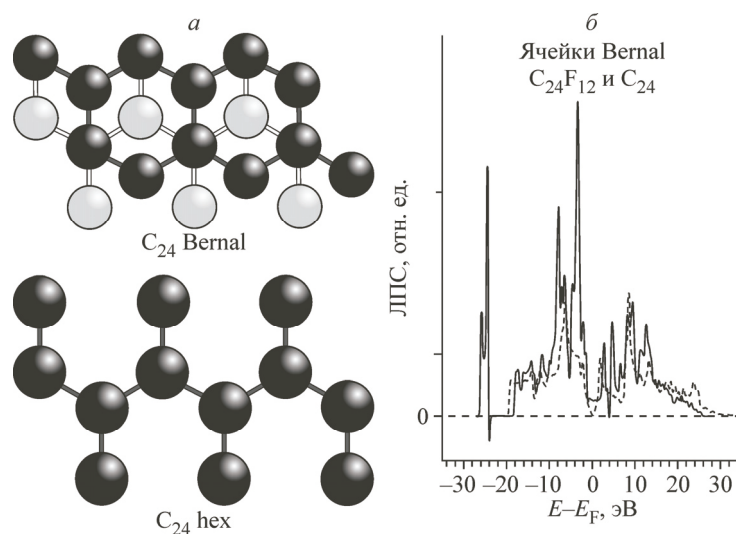


Рис. 1. Оптимизированные ячейки C₂₄ со структурой Bernal и hex (вид сверху, темные атомы — верхнего слоя) (а); полная плотность состояний в ячейках C₂₄F₁₂ и C₂₄ (штриховая линия) (б)

ЛПС Pt рассчитана методом PAW (функционал PBE и ограничение по кинетической энергии 40 Ry) с оптимизированным параметром решетки 3,99 Å и интегрированием по зоне Бриллюэна на сетке k -точек 12×12×12 [20]. Все исходные и обработанные ЛПС приведены на рисунках относительно уровня Ферми (E_F).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перенесение модели СЭВ с поверхности в объем твердого тела, помимо сходства электронной природы атомов, основано на следующих закономерностях и наблюдениях.

— Основные пики в спектрах РФЭС со стороны более высокой энергии, как правило, сопровождаются особенностями, которые соответствуют потерям энергии фотоэлектрона и, таким образом, свидетельствуют о наличии каналов рассеяния.

— Энергия возбуждения плазменных колебаний составляет 10—25 эВ в зависимости от плотности свободных электронов. Систематическая регистрация плазмонов вблизи пиков внутренних уровней с энергией в несколько сот электрон-вольт в спектрах СПИ — свидетельство коллективного СЭВ электронов в верхних 2—3 слоях атомов, а в РФЭС и Оже-электронных спектрах — в объеме материала [21, 22].

— Интерпретация спектров RXES, NEXAFS, РФЭС в некоторых работах проводится в терминах электронных переходов (π , $\sigma \rightarrow \pi^*$, σ^* ; занятые, с наибольшей энергией \rightarrow вакантные, с наименьшей энергией) [23, 24], которые являются частными случаями СЭВ.

Переходы СЭВ в тонкой структуре протяженного спектра РФЭС характеризуются следующими особенностями.

— Общность ВЗ химически связанных атомов — области потерь энергии — предполагает сходство переходов shake-up, инициированных разными фотоэлектронами. Вероятность такого перехода $W_{\text{up}}(E)$ может быть оценена как свертка ЛПС занятых $\sigma_{\text{ВЗ}}$ и свободных $\sigma_{\text{вак}}$ состояний по абсолютной энергии относительно E_F , с матричным элементом $f(E, \sigma)$:

$$W_{\text{up}}(E) = \int_0^E f(E, \sigma) \sigma_{\text{ВЗ}}(|E|) \sigma_{\text{вак}}(E - \varepsilon) d\varepsilon. \quad (1)$$

Расчет shake-up переходов по уравнению (1) следует проводить для парциальных ЛПС вследствие возможной разницы $f(E, \sigma)$. Кроме того, в спектрах СПИ не были обнаружены сателлиты, соответствующие участию занятых и вакантных ЛПС разных атомов, поэтому наибо-

Рис. 2. РФЭС $C1s$ спектр ВОПГ (сплошная линия) относительно 284,6 эВ и расчетные shake-up и shake-off переходы в ячейке C_{24} Bernal ($p_x = p_y$)

лее вероятными shake-up переходами являются такие, в которых задействованы ЛПС одного атома.

— Сочетание общности ВЗ с одинаковым конечным состоянием (уровень вакуума) предполагает сходство shake-off переходов, инициированных потерями энергии разных фотоэлектронов. Вероятность shake-off перехода электрона ВЗ в одномерные состояния на уровне вакуума $W_{\text{off}}(E)$, очевидно, пропорциональна ЛПС, поэтому спектр shake-off соответствует расчетной ЛПС, смещенной на величину работы выхода [6]:

$$W_{\text{off}}(E) = f(E, \sigma) \sigma_{\text{ВЗ}}(|E| + \phi). \quad (2)$$

Расчетный спектр СЭВ соответствует комбинации вероятностей $W(E) = \sum v_i W_i$, где вклад каждого shake-up и shake-off перехода v_i отождествляет матричный элемент $f(E, \sigma)$ в уравнениях (1), (2) и определяется эмпирически по наилучшему согласию со спектром потерь энергии фотоэлектрона.

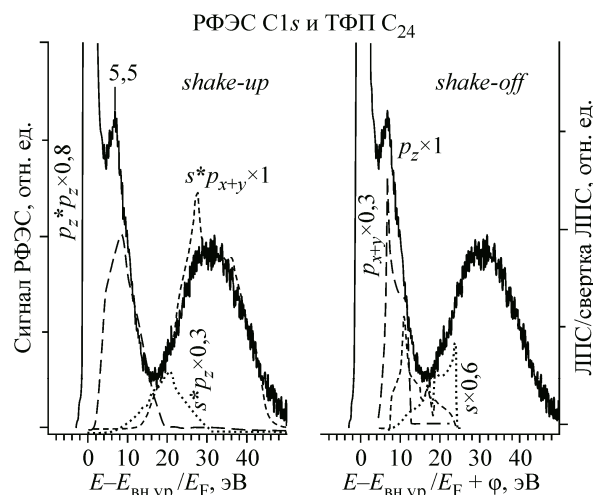
— Наличие свободных электронов определяет возможность возбуждения плазмонов как дополнительный канал рассеяния энергии фотоэлектрона.

Перечисленные особенности возможного проявления СЭВ предопределяют сходство тонкой структуры спектров РФЭС вблизи основных пиков разных химически связанных атомов образца, которые формируют обобщенную валентную зону.

Согласно расчетам, преимущество ячейки C_{24} со структурой Bernal перед hex на рис. 1 в энергии образования 0,02 эВ сопоставима с погрешностью вычислений, при этом парциальные ЛПС обеих структур практически неотличимы и близки к ЛПС графита и графена [17—19].

Спектр РФЭС $C1s$ ВОПГ находится в хорошем согласии со структурами СЭВ в ячейке C_{24} на рис. 2, где коэффициенты увеличения шкалы ординат отвечают вкладам (матричным элементам) переходов в уравнениях (1) и (2). Характерный сателлит ~5,5 эВ в $C1s$ спектре ВОПГ, несмотря на дефицит электронов на E_F , согласно рис. 1 и литературным данным [18], принято называть "π-плазмон" и связывать с возбуждением π-электронов углеродного каркаса $\pi \rightarrow \pi^*$ [25]. Согласно рис. 2, структура данного пика более близка к структуре shake-off, чем shake-up перехода p_z .

Спектр РФЭС $C1s$ фторированного ВОПГ состава C_2F , согласно литературным данным [11], характеризуется двумя основными пиками близкой интенсивности при 285,2 и 287,6 эВ, которые отвечают атомам углерода, не связанным и связанным с атомом фтора $^{(F)}C$ соответственно. Образование связи C—F сопровождается изменением структуры и смещением потерь энергии в спектре $C1s$ на рис. 3 по сравнению с ВОПГ, а также к ожидаемому изменению ЛПС углерода в ячейке $C_{24}F_{12}$ по сравнению с C_{24} . В то же время структуры потерь энергии в РФЭС $^{(F)}C1s$ и $F1s$ спектрах C_2F на рис. 3 оказались близки, а фрагменты спектров — в хорошем согласии со структурой расчетных shake-up и shake-off переходов, согласно представлениям модели СЭВ. Сателлит ~5,4 эВ, как в случае ВОПГ, обусловлен возбуждением π-электронов, которые локализованы на атомах углерода с конфигурацией sp^2 , не связанных с F [11]. В этой связи представляется естественным появление данного сателлита в спектре $C1s$ и сходство его структуры с shake-up Cp_z переходом. Наблюдение аналогичного сателлита в спектре $F1s$ на рис. 3 противоречит здравому смыслу, поскольку атомы фтора не имеют ничего общего с π-электронами атомов углерода. В то же время проявление shake-up Cp_z перехода в $C1s$ и $F1s$ спек-



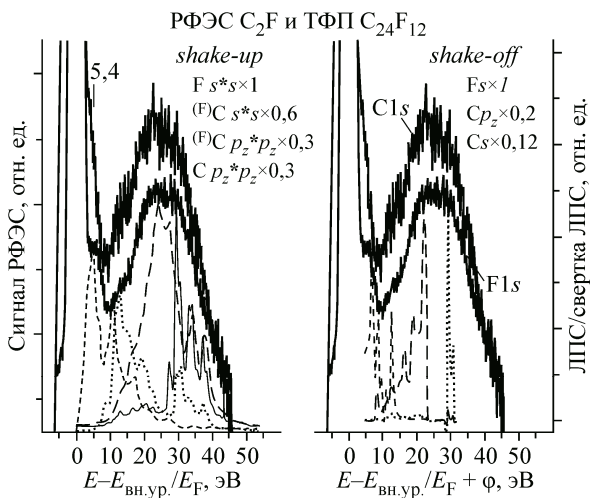


Рис. 3. Сопоставление РФЭС $C1s$ и $F1s$ спектров C_2F (сплошные широкие, относительно и нормализованы по максимумам $^{(F)}C1s = 287,6$ и $F1s = 687,4$ эВ) с расчетными переходами shake-up ($Fs*s$ сплошная тонкая; $^{(F)}Cs*s$ длинные штрихи; Cp_z*p_z короткие штрихи; $^{(F)}Cp_z*p_z$ точки) и shake-off (Fs точки; Cs длинные штрихи; Cp_z короткие штрихи; $\phi = 4,6$ эВ) в ячейке $C_{24}F_{12}$ Bernal

ние спектра РФЭС на рис. 3 относительно атомов углерода, не связанных с F ($C1s = 285,2$ эВ), не приводит к противоречию с расчетами, но позволяет внести вклад перехода shake-off $^{(F)}Cp_y$ в спутник $\sim 5,4$ эВ.

Согласно проведенным расчетам, ячейка $C_{24}F_{12}$ Bernal имеет преимущество $0,008$ эВ в энергии образования по сравнению со структурой hex, в то же время парциальные ЛПС обеих структур очень схожи. В отличие от C_{24} , ячейки $C_{24}F_{12}$ обладают ощутимой плотностью состояний на уровне Ферми (см. рис. 1), что допускает возбуждение плазмонов как дополнительных спутников СЭВ при $\sim 9,1$ или $\sim 12,9$ эВ для одного или двух свободных электронов на фрагмент C_2F соответственно.

Анализ тонкой структуры РФЭС спектров в рамках модели сопряженных переходов фактически является новым подходом к исследованию поверхности и объема твердого тела, который обладает следующими особенностями.

— Сопоставление протяженных спектров РФЭС с расчетными переходами СЭВ в силу возможностей метода ТФП позволяет установить оптимальную геометрию и характер связей между атомами образца.

— Возбуждение основного уровня может сопровождаться спутниками СЭВ соседнего атома лишь при формировании общей валентной зоны, что позволит определить наличие и порядок связывания между атомами компонентов в сложном соединении.

— Многократный контроль валентных состояний в спектрах РФЭС — вблизи пиков разных основных уровней — повысит достоверность интерпретации, а характерные наборы энергии электронов внутренних уровней разных элементов позволят выбрать их наиболее подходящее сочетание при исследовании композитов.

— Метод РФЭС в традиционном применении не способен контролировать водород — ключевой компонент альтернативных источников энергии и ряда промышленно важных реакций. Эффект СЭВ открывает такую возможность — водород, адсорбированный на Pt, проявляется в спектре СПИ как интенсивный спутник с шириной у основания ~ 1 эВ за порогом $Pt4d_{5/2}$ [9]; аналогичный контроль водорода по спутникам СЭВ в спектрах РФЭС вблизи основных пиков другого компонента не противоречит основам метода РФЭС.

— Достоверный контроль СЭВ доступен для образцов любой проводимости, поскольку подзарядка поверхности лишь смещает кажущуюся энергию внутреннего уровня, но не изменяет тонкую структуру спектра РФЭС, "привязанную" к основному пику.

— Структура валентной зоны в спектрах РФЭС в силу высокой энергии первичного излучения не согласуется с результатами, полученными неразрушающими физическими методами или теоретическими расчетами. В ходе СЭВ валентная зона не претерпевает прямого воздействия рентгеновского излучения, но принимает лишь такую часть энергии фотоэлектрона, которая необходима для резонансного сопряженного перехода, поэтому контроль СЭВ является неразрушающим методом.

— Важным достоинством контроля СЭВ является простота и доступность, поскольку регистрация упругоотраженных электронов (СПИ) осуществима на любом анализаторе, а метод РФЭС распространен намного шире источников переменного синхротронного излучения.

ВЫВОДЫ

Закономерности неупругого рассеяния электронов в приповерхностном слое атомов справедливы для объема твердого тела. На примере модельных материалов на основе графита показано, что рассеяние энергии, сопровождающее возбуждение внутреннего уровня рентгеновским излучением, включает электронные переходы в валентной зоне и проявляется как потери энергии фотоэлектрона. Анализ протяженных рентгеновских фотоэлектронных спектров в рамках модели сопряженных переходов позволяет получать новые данные о геометрических параметрах, характере и порядке связей между атомами в образце, что значительно расширяет возможности метода РФЭС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00285, 16-03-00048 и 17-03-00049) и в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001).

Расчеты проведены на оборудовании Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Busca G.* Heterogeneous Catalytic Materials. – UK, Oxford: Elsevier B.V., 2014.
2. *Sá J.* High resolution XAS/XES: analyzing electronic structures of catalysis. – USA, Boca Raton: CRC Press, 2014.
3. *Bunker G.* Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
4. *Ament L., van Veenendaal M., Devereaux T., Hill J., van den Brink J.* // *Rev. Mod. Phys.* – 2011. – **83**. – P. 705.
5. *Brühwiler P., Karis O., Mårtensson N.* // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. – **74**. – P. 703.
6. *Cholach A., Tapilin V.* // *J. Chem. Phys.* – 2013. – **138**. – P. 104201.
7. *Чолач А.Р., Тапилин В.М.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 626.
8. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – **21**. – P. 395502.
9. *Чолач А.Р., Булгаков Н.Н., Тапилин В.М.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. S19.
10. *Asanov I., Okotrub A., Gusel'nikov A., Yushina I., Vyalikh D., Bulusheva L.* // *Carbon.* – 2015. – **82**. – P. 446.
11. *Asanov I., Bulusheva L., Dubois M., Yudanov N., Alexeev A., Makarova T., Okotrub A.* // *Carbon.* – 2013. – **59**. – P. 518.
12. *Tougaard S., Chorkendorff I.* // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **35**. – P. 6570.
13. *Perdew J., Ruzsinszky A., Csonka G., Vydrov O., Scuseria G., Constantin L., Zhou X., Burke K.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – **100**. – P. 136406.
14. *Bloch P.* // *Phys. Rev. B.* – 1994. – **50**. – P. 17953.
15. *Marzari N., Vanderbilt D., De Vita A., Payne M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – **82**. – P. 3296.
16. *Monkhorst H., Pack J.* // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **13**. – P. 5188.
17. *Hu Ch.-H., Zhang P., Liu H.-Y., Wu Sh.-Q., Yang Y., Zhu Z.-Z.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – **117**. – P. 3572.
18. *Ooi N., Rairkar A., Adams J.* // *Carbon.* – 2006. – **44**. – P. 231.
19. *Sedelnikova O., Bulusheva L., Okotrub A.* // *Synthetic Metals.* – 2010. – **160**. – P. 1848.
20. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
21. *Briggs D., Seach M.* Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. – USA, NY: Wiley & Sons, 1983.
22. *Woodruff D., Delchar T.* Modern Techniques of Surface Science. – UK, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994.
23. *Sedelnikova O., Bulusheva L., Asanov I., Yushina I., Okotrub A.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – **104**. – P. 161905.
24. *Tsuei K.-D., Yuh J.-Y., Tzeng C.-T., Chu R.-Y., Chung S.-C., Tsang K.-L.* // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **56**. – P. 15412.
25. *Taft E., Philipp H.* // *Phys. Rev.* – 1965. – **138**. – P. A197.