

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ WIEN2k.

Часть 2

**Моделирование рентгеновских
эмиссионных и абсорбционных спектров**

Учебно-методическое пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2017

СОДЕРЖАНИЕ

1. Алгоритм расчета рентгеновских спектров излучения (эмиссии) и поглощения (абсорбции) твердых тел	4
2. Учет электронных вакансий. Правило конечного состояния.....	10
3. Создание суперъячейки	12
4. Вычисление рентгеновских спектров поглощения	16
5. Пример расчета рентгеновского спектра поглощения.....	18
Библиографический список	20

Опишем значения основных параметров, приведенных в файле **case.inxs**.

Строка 1: заголовок файла (не влияет на результат расчета).

Строка 2: порядковый номер атома (в файле кристаллической структуры **case.struct**), рентгеновский спектр которого нужно вычислить.

Строка 3: главное квантовое число n основного состояния электрона, участвующего в образовании спектра (см. табл. 1, рис. 3).

Строка 4: орбитальное квантовое число l основного состояния электрона, участвующего в образовании спектра (см. табл. 1, рис. 3).

Строка 5:

- **split** – параметр, задающий величину спин-орбитального расщепления (например, между L_{II} и L_{III} краями) в эВ;
- **int1, int2** – параметры, указывающие относительную интенсивность краев спектра при учете спин-орбитального расщепления.

Значения 0; 0,5; 0,5 для split, int1, int2 дают несмещенный спектр.

Строка 6: EMIN, DE, EMAX – энергетические параметры: минимальная энергия, шаг по шкале энергии и максимальная энергия, определяющие диапазон для расчета спектра. Все значения задаются в эВ относительно уровня Ферми.

Строка 7: ключевое слово, определяющее тип рассчитываемого спектра

- **EMIS** – рентгеновский спектр излучения (эмиссионный);
- **ABS** – рентгеновский спектр поглощения (абсорбционный). По умолчанию выбирается этот вариант.

Строка 8: S – величина спектрометрического уширения. Для спектра поглощения S включает в себя как экспериментальное уширение, так и уширение основного уровня.

Строка 9: gamma0 – параметр, задающий величину уширения, связанного с конечным временем жизни основного состояния.

На рис. 3 показаны возможные абсорбционные переходы электронов в твердых телах с обозначением начальных состояний и соответствующих данным переходам спектральных краев.

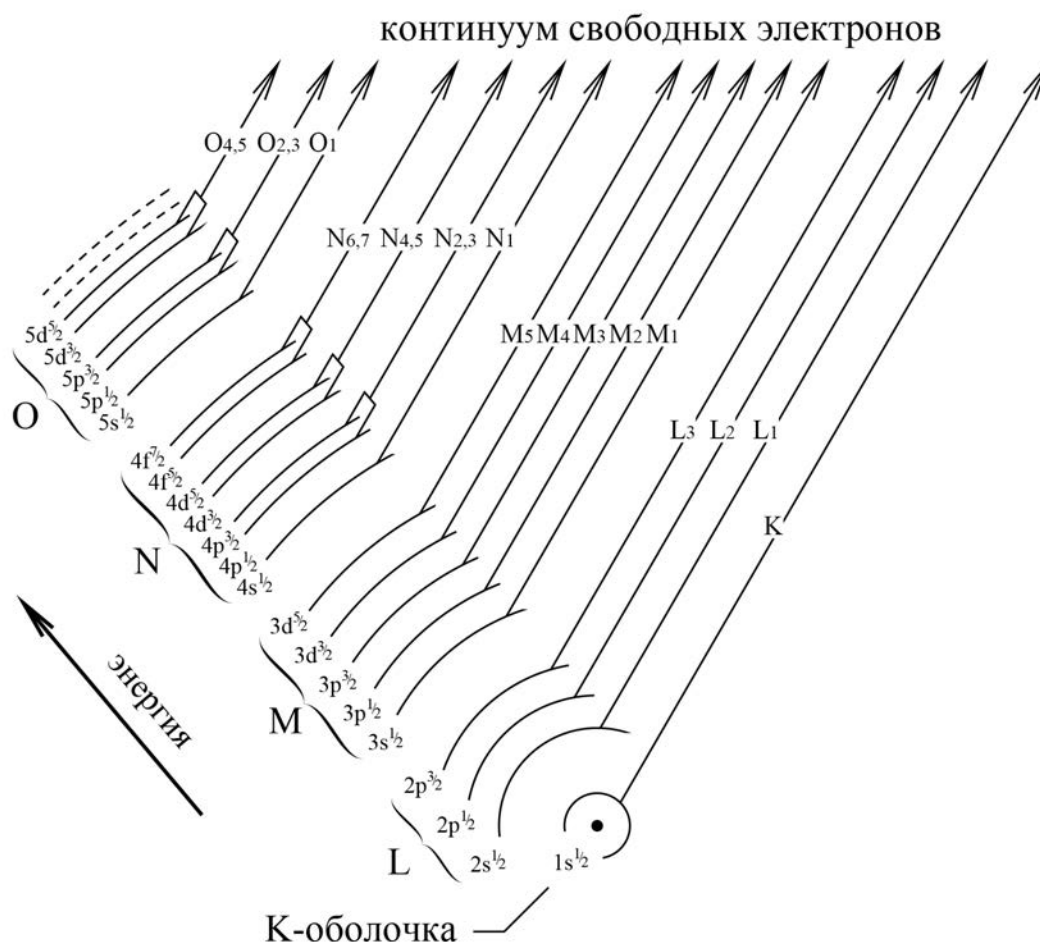


Рис. 3. Абсорбционные электронные переходы в твердом теле

Все внесенные в файл изменения следует сохранить, нажав на кнопку **Save and continue** в верхней части экрана.

После этого пользователь будет возвращен к рабочему окну программы **xspec** (рис. 1) и сможет продолжить последовательное выполнение действий.

Т а б л и ц а 1

Квантовые числа, характеризующие рентгеновские спектры

Начальное состояние		Квантовые числа начального состояния			Симметрия конечного состояния
Рентге- новское обозначение	Спектро- скопическое обозначение	n	l	j	
K	$1s^{1/2}$	1	0	1/2	p
L ₁	$2s^{1/2}$	2	0	1/2	p
L ₂	$2p^{1/2}$	2	1	1/2	s или d
L ₃	$2p^{3/2}$	2	1	3/2	s или d
M ₁	$3s^{1/2}$	3	0	1/2	p
M ₂	$3p^{1/2}$	3	1	1/2	s или d
M ₃	$3p^{3/2}$	3	1	3/2	s или d
M ₄	$3d^{3/2}$	3	2	3/2	p или f
M ₅	$3d^{5/2}$	3	2	5/2	p или f
N ₁	$4s^{1/2}$	4	0	1/2	p
N ₂	$4p^{1/2}$	4	1	1/2	s или d
N ₃	$4p^{3/2}$	4	1	3/2	s или d
N ₄	$4d^{3/2}$	4	2	3/2	p или f
N ₅	$4d^{5/2}$	4	2	5/2	p или f
N ₆	$4f^{5/2}$	4	3	5/2	d
N ₇	$4f^{7/2}$	4	3	7/2	d
O ₁	$5s^{1/2}$	5	0	1/2	p
O ₂	$5p^{1/2}$	5	1	1/2	s или d
O ₃	$5p^{3/2}$	5	1	3/2	s или d
O ₄	$5d^{3/2}$	5	2	3/2	p или f
O ₅	$5d^{5/2}$	5	2	5/2	p или f

Действие: x xspec – запуск программы **xspec**. Будет произведен расчет рентгеновского спектра.

Действие: plot – запуск интерфейса для графического построения спектров. Откроется окно, аналогичное приведенному на рис. 4.

XSPEC

[Show full menu]

We are in plot mode

broadened spectrum column= plot (partial DOS must be plotted in DOS-Task)

Set ranges (optional):

xmin= xmax= ymin= ymax=

Рис. 4. Окно редактора графического построения рентгеновских спектров

В пустых полях задаются начальные и конечные значения по осям координат (x = энергия, y = интенсивность). В выпадающем меню указывается, какой именно график следует построить. Типы графиков:

broadened spectrum – рентгеновский спектр с учетом размытия;

unbroadened spectrum – рентгеновский спектр без размытия;

matrix elements L+1 – матричные элементы перехода для состояний, характеризующихся квантовым числом $l + 1$;

matrix elements L-1 – матричные элементы перехода для состояний, характеризующихся квантовым числом $l - 1$;

core wavefunction – волновая функция основного состояния.

➤ *Внимание! При попытке расчета рентгеновского спектра может появиться сообщение об ошибке. В этом случае необходимо вернуться к редактированию файла case.inxs и проверить, не была ли допущена ошибка при работе с ним. Возможно, указан неверный номер атома или значения квантовых чисел n , l . Также возможна ситуация, когда состояние, участвующее в образовании спектра, не является основным. В этом случае следует вернуться к *many lstart* (см. [1]) и изменить энергию отделения E_s так, чтобы нужное состояние стало основным, т.е. уменьшить величину E_s по модулю $|E_s^{new}| < |E_s^{old}|$.*

2. Учет электронных вакансий.

Правило конечного состояния

Описанная в предыдущем разделе последовательность действий позволяет провести вычисления XES и XAS спектров для идеального кристалла. При этом электронная структура моделируемого образца рассчитывается в основном энергетическом состоянии, т.е. считается, что образец обладает минимальной возможной энергией, при которой все его электроны локализованы на своих уровнях и зонах. Однако необходимо учитывать, что при проведении реального эксперимента образец подвергается внешнему воздействию, в результате которого его электронная структура изменяется. Теоретическое описание подобных процессов подчиняется так называемому «*Правилу конечного состояния*» [2]. Для его пояснения рассмотрим процессы, приводящие к возникновению рентгеновских спектров.

1. На рис. 5, а схематически изображен процесс образования $L_{2,3}$ рентгеновского эмиссионного спектра. Вначале пучок высокоэнергетических электронов бомбардирует исследуемый образец и выбивает электроны с его основного уровня. В результате на основном уровне образуется вакансия, которая затем заполняется электроном, переходящим из валентной зоны. Этот переход сопровождается испусканием (*эмиссией*) рентгеновского фотона, в результате чего происходит образование спектра XES. Поэтому в данном случае в конечном состоянии имеется заполненный атомный остов и вакантное состояние (дырка) в валентной зоне. Эта дырка обычно хорошо экранирована валентными электронами и не оказывает влияния на форму спектра, который выглядит так же, как и в основном энергетическом состоянии. Следовательно, для расчета спектра XES достаточно смоделировать элементарную ячейку материала и выполнить последовательность действий, описанную в предыдущем разделе.