

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ SO₂ МЕТОДОМ ХАРТРИ—ФОКА—РУТАНА

А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов и К. М. Нейман

Методом Хартри—Фока—Рутана рассчитаны высоковозбужденные состояния и резонансы молекулы SO₂. Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными К- и L-спектрами поглощения молекулы.

В рентгеновском диапазоне частот наибольшую интенсивность в спектрах имеют одноэлектронные переходы $i \rightarrow \nu$. Ограничиваясь рассмотрением только таких процессов, запишем полное сечение дискретного поглощения фотона с частотой ω в виде (всюду, если не оговорено особо, используется система а. е.: $\hbar = m = e = 1$)

$$\sigma(\omega) = 2\pi^2\alpha \sum_{i, \nu} f_{\nu i} \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_{\nu i})^2 + \Gamma^2/4}, \quad (1)$$

где Γ — естественная ширина конечных состояний с вакансией на орбитали i и возбужденным электроном на орбитали ν (νi); $\omega_{\nu i}$ и $f_{\nu i}$ — энергия и сила осциллятора перехода $i \rightarrow \nu$; $\alpha = 1/137$.

При расчете рентгеновских переходов (i — атомная орбиталь, например, S2p) методом Хартри—Фока можно использовать одноэлектронную ионную модель [1, 2], в которой начальное состояние электрона при переходе $i \rightarrow \nu$ — занятая орбиталь i с энергией ϵ_i основного состояния молекулы, а конечное — вакантная орбиталь ν с энергией ϵ_ν иона молекулы с вакансией на i -й орбитали (i^{-1}).

В этом случае энергия перехода рассчитывается по уравнению

$$\omega_{\nu i} = E_{\nu i} - E_0 \simeq E_i + \epsilon_\nu - E_0, \quad (2)$$

где $E_{\nu i}$ и E_i — полные хартри-фокские энергии состояний νi и i^{-1} соответственно, а сила осциллятора определяется следующим образом:

$$f_{\nu i} = \frac{2}{3} \omega_{\nu i} \sum_{m_\nu, m_i} |\langle \nu | \mathbf{r} | i \rangle|^2, \quad (3)$$

где суммирование проводится по всем вырожденным состояниям начального и конечного уровней. Величины $|\nu\rangle$ и ϵ_ν являются собственными состояниями и энергиями возбужденного электрона в поле положительного иона i^{-1} , которое описывается оператором F

$$F |\nu\rangle = \epsilon_\nu |\nu\rangle, \quad (4)$$

$$F \simeq \hbar + 2 \sum_r J_r - \sum_r K_r + J_i, \quad (5)$$

h , J_k и K_k — известные одноэлектронный, кулоновский и обменный операторы метода Хартри—Фока. Сечение непрерывного поглощения рентгеновских фотонов имеет несколько другой вид

$$\sigma(\omega) = \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \omega \sum_{m_\varepsilon, m_i} \int_0^\infty \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_{\varepsilon i})^2 + \Gamma^2/4} |\langle \varepsilon | \mathbf{r} | i \rangle|^2 d\varepsilon, \quad (6)$$

где ε — энергия фотоэлектрона.

В качестве его волновой функции $|\varepsilon\rangle$ естественно использовать непрерывные решения уравнений (4), (5). Таким образом, задача расчета сечения поглощения сводится к решению уравнений (4), (5) в дискретной ($\varepsilon < 0$) и непрерывной ($\varepsilon > 0$) в областях. Следует особо отметить тот факт, что в случае поглощения рентгеновских фотонов электронами внутренних атомных орбиталей i для удовлетворительного описания сечения достаточно знать поведение волновой функции $|\varepsilon\rangle$ или $|\nu\rangle$ только в области молекулы.

Решить уравнение Хартри—Фока (4) для молекулы можно в настоящее время лишь путем сведения его к приближенной системе алгебраических уравнений с помощью прямых методов. Для дискретных состояний это достигается обычно путем представления волновой функции ψ в виде линейной комбинации конечного числа связанных базисных функций — метод Хартри—Фока—Рутана [7]. Для расчета непрерывных состояний в базисе необходимо включать также непрерывные базисные функции; это приводит к сложной системе «алгебро-интегральных» уравнений [3], решение которой представляет довольно сложную задачу; в некоторых случаях можно избежать включения в базис непрерывных функций и для области $\varepsilon > 0$, т. е. распространить метод Хартри—Фока—Рутана на непрерывный спектр.

К в а з и с т а ц и о н а р н ы е с о с т о я н и я

Как известно [4, 5], в рентгеновских спектрах поглощения (РСП) за порогом ионизации внутренних уровней часто наблюдается так называемая ближняя тонкая структура. Покажем, что максимумы этой структуры могут представлять резонансы формы, которые описываются решениями системы уравнений Хартри—Фока—Рутана с энергиями $\varepsilon, > 0$. Как показано в [6], при наличии в потенциале, действующем на частицу, достаточно высокого и широкого барьера, волновая функция частицы вблизи некоторого резонансного значения $\varepsilon, > 0$ имеет следующий факторизованный вид:

$$\psi(\varepsilon, \mathbf{r}) \simeq g(\varepsilon, \varepsilon) \varphi(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $g(\varepsilon, \varepsilon)$ — энергетическая функция

$$g(\varepsilon, \varepsilon) = \frac{\Gamma_p/2}{(\varepsilon_p - \varepsilon) - i\Gamma_p/2} \quad (8)$$

а координатная функция $\varphi(\mathbf{r})$ принимает максимальное значение в области, ограниченной барьером, а за его пределами представляет осциллирующую функцию с небольшой амплитудой. Ширину резонанса Γ_p можно вычислить по формуле

$$\Gamma_p = \frac{2}{\pi \int_V |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}}, \quad (9)$$

если объем интегрирования выбрать так, чтобы его радиус R находился в области, где начинаются осцилляции функции $\varphi(\mathbf{r})$ с небольшой амплитудой. Подставив функцию (7) в (4), получим, что координатная функция $\varphi(\mathbf{r})$ должна удовлетворять уравнению

$$F\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Нас интересуют дискретные решения этого уравнения. Далее, как уже отмечалось выше, определяющий вклад в сечение поглощения вносит область порядка размеров молекулы, поэтому при решении (10) мы можем ограничиться требованием достаточно точного описания функции $\varphi(\mathbf{r})$ только непосредственно в области молекулы. Это дает нам основание получать приближенные решения уравнения (10) методом Хартри—Фока—Рутана, т. е. без включения в базис непрерывных функций. Отсюда следует, что решениям $\tilde{\varphi}$, системы уравнений Хартри—Фока—Рутана с энергией $\varepsilon_v > 0$ (нормированным, как обычно, на единицу) следует ставить в соответствие непрерывные решения уравнения (5) с помощью формулы

$$\varphi_v(\varepsilon, \mathbf{r}) \simeq \left(\frac{2}{\pi\Gamma_p}\right)^{1/2} g(\varepsilon_v, \varepsilon) \tilde{\varphi}_v(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Существование таких факторизованных решений приводит к появлению в РСР молекул резонансов формы. Подставив (11) в уравнение (6) и проведя необходимое интегрирование, получим следующую резонансную формулу:

$$\sigma(\omega) = 2\pi^2 a f_{vi} \frac{(\Gamma_p + \Gamma)/2\pi}{(\omega - \omega_{vi})^2 + (\Gamma_p + \Gamma)^2/4}, \quad (12)$$

где сила осциллятора f_{vi} определена на функциях φ_i и $\tilde{\varphi}_i$. Формула (12) полностью аналогична соотношению (1) для расчета сечения переходов в дискретные состояния ниже порога.

Факторизованный вид (7) волновая функция $\tilde{\varphi}(\varepsilon, \mathbf{r})$ имеет в случае глубокого проникновения внутрь барьера, который может быть создан в молекуле атомами окружения [8, 9]. Очевидно, что функцию $\tilde{\varphi}_v(\mathbf{r})$ можно связать с квазистационарными состояниями, локализованными внутри области, ограниченной барьером, которые были введены в [8, 9] для качественного объяснения резонансов в РСР молекул и твердых тел. Приближения, положенные в основу описанного метода квазистационарных состояний, оправданы только в случае достаточно высоких и узких резонансов [6]. Причем по мере удаления от порога ионизации расхождение между теорией и экспериментом будет увеличиваться. Результаты расчетов этим методом К-спектров поглощения молекул CO, N₂ [2] и радикалов NO, P₂ [10] находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Энергии (в эВ) и силы осцилляторов рентгеновских переходов в молекуле SO₂

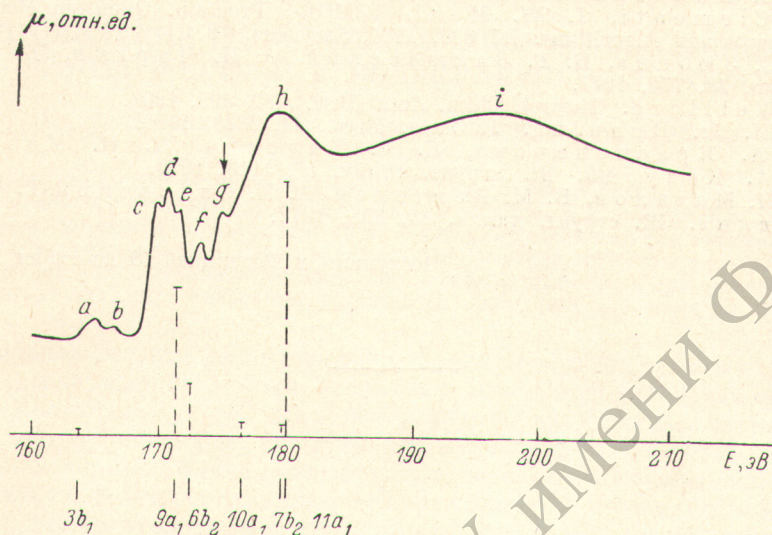
Орбиталь	SL _{2,3} -спектр		OK-спектр		SK-спектр	
	ε	$f \cdot 10^4$	ε	$f \cdot 10^4$	ε	$f \cdot 10^4$
3b ₁	-10.87	4.36	-10.40	470.01	-11.12	41.49
9a ₁	-3.53	166.27	-3.70	427.20	-3.59	20.53
6b ₂	-2.29	54.20	-2.25	195.58	-2.23	25.08
4b ₁	1.10	0.70	1.61	2.17	1.09	14.48
10a ₁	1.85	20.53	2.68	51.10	1.86	19.94
7b ₂	4.68	19.05	5.78	254.74	4.42	45.02
11a ₁	5.17	481.49	6.57	183.38	4.92	2.52
12a ₁	14.26	8.13	13.15	585.16	14.19	0.98

Результаты расчета молекулы SO₂

Развитый выше формализм был использован для расчета РСР молекулы SO₂ (см. таблицу и рисунок). Расчеты выполнялись с помощью программы IBMOL-5 [12] и Сервис к IBMOL-5 [13] в двухэкспонентном базисе функций гауссового типа [14, 15]. Как видно из таблицы, первые линии в РСР молекулы SO₂ обусловлены переходами внутренними электронами на вакантные молекулярные орбитали 3b₁, 9a₁ и 6b₂. Для описания следующих дискретных переходов на ридберговские уровни в базис необходимо включить

диффузионные функции [1]. Заметное расхождение между теорией и экспериментом в длинноволновой части обусловлено наличием в этой области интенсивного фона [16].

В $SL_{2,3}$ -спектре молекулы SO_2 (рис. 1) за порогом ионизации ясно выделяются два широких максимума h и i . Отнесение на основе расчета первого максимума с энергией 4.2 эВ к переходу на уровни симметрии a_1 не вызывает сомнений. Интерпретировать второй максимум с большой энергией (21.4 эВ) в рамках метода квазистационарных состояний вряд ли имеет смысл. Полученные теоретические данные для K -спектра поглощения объясняют плавный характер поведения соответствующего экспери-



$SL_{2,3}$ -спектр поглощения молекулы SO_2 .

Стрелкой указан порог ионизации $2p$ -электронов атома серы. Вертикальные линии изображают относительные значения сечений переходов $i \rightarrow \nu$ в максимуме, т. е. $\sigma(\omega, i) = 4df_{\nu i} / T_n(\nu)$, где $f_{\nu i}$ — рассчитанные силы осцилляторов из таблицы, а полные ширины линий с учетом аппаратного искажения $\Gamma_n(\nu)$ оценивались из эксперимента.

ментального спектра [17] наличием близко расположенных широких резонансов примерно равной интенсивности.

Теоретические данные позволяют также предсказать резонанс в ОК-спектре поглощения SO_2 с энергией ≈ 6.0 эВ. Получение этого спектра представляет несомненный интерес для дополнительного подтверждения справедливости теории.

В заключение уместно сделать следующие замечания. Обменное взаимодействие вакансий с резонансным фотоэлектроном ($K_{\nu i}$), а также поляризация последним остова молекулы может быть учтена проведением полного самосогласованного расчета состояния νi [1, 2]. Нетрудно показать, что факторизация (7) волновой функции фотоэлектрона дает возможность рассчитать дискретную колебательную структуру резонансов с помощью приближений Борна—Оппенгеймера и Франка—Кондона. Такие расчеты были выполнены нами для K -спектров поглощения молекулы CO [2]; они находятся в качественном согласии с экспериментом.

Авторы признательны В. М. Чермашенцеву за полезное обсуждение результатов работы, а также В. И. Авдееву и О. П. Чаркину за предоставление программ [12, 13].

Литература

- [1] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, [Ф. Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. структ. химии, 18, 546, 1977.
- [2] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман. Ж. структ. химии, 20, 203, 1979.
- [3] В. П. Жигунов, Б. Н. Захарьев. Методы сильной связи каналов в квантовой теории рассеяния. Атомиздат, М., 1974.

- [4] Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов, В. В. Мурахтанов, Ф. Х. Гельмуханов, Г. Н. Доленко, Е. С. Глушкин, А. В. Кондратенко. Рентгеновские спектры молекул. «Наука», Новосибирск, 1977.
- [5] Т. М. Зимкина. Автореф. докт. дисс., ЛГУ, Л., 1974.
- [6] Г. Брейт. Теория резонансных ядерных реакций. ИЛ, М., 1961.
- [7] С. С. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
- [8] Р. Л. Баринский. В сб.: Рентгеновские спектры и электронная структура веществ, ч. 2, 222. ИМ АН УССР, Киев, 1969.
- [9] В. И. Нефедов. В сб.: Рентгеновские спектры и электронная структура веществ, ч. 2, 201. ИМ АН УССР, Киев, 1969.
- [10] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Б. А. Корнев. Ж. структ. химии, 20, 963, 1979.
- [11] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 31, 685, 1974.
- [12] E. Clementi, J. W. Mehl. IBMOL-5 Program. Quantum Mechanical Concepts and Algorithms. RJ 883, IBM, San Jose, 1974.
- [13] Т. С. Зюбина, В. Г. Закжевский, О. П. Чаркин. Ж. структ. химии, 18, 774, 1977.
- [14] A. Veillard. Theoret. Chim. Acta (Berl.), 12, 405, 1968.
- [15] Т. Н. Jr. Dunning. J. Chem. Phys., 53, 2823, 1970.
- [16] А. А. Красноперова, Е. С. Глушкин, Л. Н. Мазалов, В. А. Кочубей. Ж. структ. химии, 17, 1113, 1976.
- [17] Л. Н. Мазалов, В. М. Бертенев, А. П. Садовский, Т. И. Гужавина. Ж. структ. химии, 13, 855, 1972.

Поступило в Редакцию 18 сентября 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины