

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, Л. Н. МАЗАЛОВ, В. В. МУРАХТАНОВ,
А. П. САДОВСКИЙ, Т. И. ГУЖАВИНА, В. М. БЕРТЕНЕВ

РАСЧЕТ АБСОЛЮТНОЙ ЭНЕРГИИ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ HCl
В ПРИБЛИЖЕНИИ МЕТОДА ОБЪЕДИНЕННОГО АТОМА

Последние рентгеновские эмиссионные линии могут быть эффективно использованы для изучения относительно энергетического положения уровней молекулярных орбиталей, их заселенности, симметрии, коэффициентов смешивания при атомных волновых функциях и т. д. (12). В настоящее время вследствие трудностей, связанных с расчетом возбужденных состояний, результаты исследования занятых молекулярных уровней с помощью рентгеновских эмиссионных спектров, сопоставляются с творческими расчетами электронной структуры молекул в основном состоянии.

Начальным состоянием рентгеновского эмиссионного перехода является состояние молекулы с дыркой в одном из внутренних электронных уровней, в то время как конечное состояние характеризуется наличием электронной вакансии на одном из внешних молекулярных уровней. Применяя приближение «замороженных орбиталей» (з.о.) для рассмотрения энергий рентгеновских эмиссионных переходов, можно показать, что и в случае рентгеновских спектров относительное энергетическое положение отдельных эмиссионных линий определяется разностью их одноэлектронных энергий (2). Однако, а priori, не ясно, в какой степени применимо это приближение для рентгеновских переходов, так как наличие дырки в одном из глубоких уровней молекулы может уже существенным образом сказаться на других электронах системы, а следовательно, и на окончательном значении полной энергии.

С точки зрения применимости рентгеновских спектров для исследования энергетической структуры уровней молекулярных орбиталей, наибольший интерес представляет также выяснение вопроса о том, в какой степени получаемые экспериментальные разности энергий молекулярных уровней, являющиеся, вообще говоря, разностями многоэлектронных энергий двух возбужденных состояний, согласуются с разностями соответствующих одноэлектронных энергий в основном состоянии. В настоящей работе изучаются энергии эмиссионных переходов в молекуле HCl с учетом искажения орбиталей под влиянием дырки.

Пусть \mathcal{E}_i — одноэлектронная энергия i -го занятого молекулярного уровня HCl, полученная в результате самосогласованного расчета молекулы в основном состоянии. Тогда в приближении замороженных орбиталей (2) энергия кванта эмиссии определяется равенством

$$h\nu_{эм.з.о}(j \rightarrow i) = |\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j|. \quad (1)$$

С учетом искажения орбиталей при наличии дырки энергия кванта эмиссионного перехода будет

$$h\nu_{эм} = |E_i - E_j|, \quad (2)$$

где E_i — полная энергия молекулы HCl с дыркой в i -й оболочке, E_i определяется из уравнения:

$$H_{N-1}\varphi_i = E_i\varphi_i, \quad (3)$$

здесь H_{N-1} — гамильтониан системы (HCl)⁺. Взаимодействием иона (HCl)⁺ с удаленным электроном пренебрегаем. φ_i — вообще говоря, точная многоэлектронная волновая функция.

Для получения качественных результатов воспользуемся обычной аппроксимацией этой функции в форме детерминантов, построенных из одноэлектронных молекулярных орбиталей. В этом случае E_i есть возможно более точное значение энергии системы, вычисленное с одной функцией.

Величину $h\nu_{эм.з.о}$ в (1) также можно записать через многоэлектронные энергии

$$h\nu_{эм.з.о} = |(E_0 - \mathcal{E}_j) - (E_0 - \mathcal{E}_i)|, \quad (4)$$

где E_0 — энергия основного состояния молекулы. Тогда

$$h\nu_{эм.з.о} = |E_{i3.0} - E_{j3.0}|, \quad (5)$$

$E_{i3.0}$ — энергия системы с i -ой дыркой при условии, что орбитали не претерпели изменений после появления дырки. Следовательно, разность $E_{i3.0} - E_i = \varepsilon_i$ — будет характеризовать понижение энергии вследствие искажения орбиталей. Отсюда получаем поправку к абсолютной энергии эмиссионного перехода, связанную с искажением орбиталей.

$$|h\nu_{эм.} - h\nu_{эм.з.о}| = |\varepsilon_i - \varepsilon_j|. \quad (6)$$

Аналогично получается поправка и к разности двух эмиссионных переходов. Абсолютное значение поправки к энергетическому расстоянию между двумя максимумами в эмиссионном спектре при условии, что начальное состояние общее, определяется соотношением

$$\begin{aligned} \| h\nu_{эм}(i \rightarrow j_1) - h\nu_{эм}(i \rightarrow j_2) \| - \| h\nu_{эм.з.о}(i \rightarrow j_1) - h\nu_{эм.з.о}(i \rightarrow j_2) \| = \\ = |\varepsilon_{j_1} - \varepsilon_{j_2}|. \end{aligned} \quad (7)$$

В частности, для двух компонентов $K\beta_{1,3}$ — линии молекулы HCl, соответствующих эмиссионным переходам со связующей (5σ) и несвязующей (2π)-орбиталей, получаем

$$\begin{aligned} \| h\nu_{эм}(1s \rightarrow 2\pi) - h\nu_{эм}(1s \rightarrow 5\sigma) \| - \| h\nu_{эм.з.о}(1s \rightarrow 2\pi) - \\ - h\nu_{эм.з.о}(1s \rightarrow 5\sigma) \| = |\varepsilon_{2\pi} - \varepsilon_{5\sigma}|. \end{aligned} \quad (8)$$

Для расчета абсолютных энергий переходов в молекуле HCl был использован метод объединенного атома (МОА) (4). В нем принимается, что гидриды второго периода периодической таблицы элементов, типа AH_n , изоэлектронные с атомом Ar, имеют аргоноподобную оболочку. Поскольку заряд ядра Cl, например, в молекуле HCl, в 17 раз больше заряда протона, считается, что поле ядра будет близко к сферическому симметричному. Это основное допущение (МОА) позволяет все орбитали HCl аппроксимировать орбиталями атомного типа, центрированными на ядре Cl. Гамильтониан системы без учета спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$H = - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \frac{z}{r_i} - \sum_i \frac{1}{|r_i - R_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{z}{R}. \quad (9)$$

Первый член — оператор кинетической энергии. Второй — оператор взаимодействия электронов с ядром хлора. Третий — оператор взаимодействия электронов с ядром водорода. Четвертый — оператор кулоновского взаимодействия между электронами. z/R — оператор взаимодействия ядер. Здесь и далее используются атомные единицы (а.е.). Волновая функция замененной аргоноподобной оболочки записывается в виде детерминанта из 18 спин-орбиталей атомного типа. Волновая функция каждой орбитали $R(r)Y(\theta, \varphi)S(\sigma)$; S — спиновая часть, Y — угловая, R — радиальная.

$$\begin{aligned} Y_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi, Y_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \\ Y_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, R = f(r) e^{-ar}, \end{aligned}$$

$f(r)$ — полином, имеющий $n - 1$ узлов, где n — главное квантовое число, Коэффициенты в полиномах определены из условий ортогональности и нормировки: $\langle nl | n'l \rangle = \delta_{n'n}$. Таким образом, все 18 спин-орбиталей ортонормированы. Энергия определяется выражением

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau, \quad (10)$$

зависящим от 9 произвольных величин (a), являющихся показателями экспонент (e^{-ar}) в полиноме для радиальной части волновой функции. Все интегралы, входящие в выражение для E , были вычислены точно, как

Таблица 1

Положение дырки	E_f^* с. а. е.	E_a^* а. е.	ϵ_a а. е.
1s	-360,127	-361,137	1,01
2s	-454,599	-455,046	0,45
2p _z	-457,112	-457,583	0,47
2p _{x(y)}	-457,120	-457,589	0,47
3s	-464,003	-464,056	0,05
3p _z	-464,493	-464,529	0,036
3p _{x(y)}	-464,608	-464,651	0,043
Без дырки	-464,8621	—	—

* Значения энергий проводятся без учета члена z/R .

Полученные значения полной энергии молекулы HCl в основном состоянии. Полная энергия молекулы HCl в основном состоянии. Полученные значения полной энергии согласуются с результатами, приведенными в работе (4). Волновая функция «дырочной» конфигурации получилась путем вычеркивания из 18-электронного определителя той спин-орбитали, на которой электрон отсутствует. Возможность такого построения волновых функций для дырочных конфигураций следует из замкнутости электронной оболочки HCl, описываемой невырожденной волновой функцией. После удаления одного электрона возникает вырождение (двух или четырехкратное), однако из-за неучета спин-орбитального взаимодействия вырожденные состояния не смешиваются, и можно взять любое из них для определения энергии перехода. Вследствие этого вычисленные теоретические значения энергии $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии должны быть сопоставлены с экспериментальным положением центра тяжести $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии. Что касается $K_{\beta_{1,2}}$ -линии, расщепление ее за счет спин-орбитального взаимодействия для рассматриваемого случая мало, и не наблюдается экспериментально. Следует заметить, что рассматриваемые в данной работе дырочные состояния — это возбужденные состояния, поэтому для них вариационный принцип требует минимума энергии при условии ортогональности волновой функции ко всем нижележащим состояниям. Практически наложить такое условие не представляется возможным, однако, как показано в работе (5), интегралы неортогональности соответствующих возбужденных состояний очень малы, так что это условие должно приводить к пренебрежимо малым поправкам в энергии. Для минимизации функции $f(x_1, \dots, x_n)$ был применен вариационный метод прямого поиска (6), который состоит в следующем.

Задаем начальную точку $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$ и начальные шаги h_1, h_2, \dots, h_n . По первой переменной делаем пробные шаги $\pm h_1$. Если один из них приводит к уменьшению функции, то переходим в новую точку $x_1 = x_1^0 \pm h_1$ так, чтобы $f(x_1) < f(x_1^0)$; в противном случае $x_1 = x_1^0$, т. е. остаемся на месте. Из полученной таким образом точки делаем аналогичные шаги по x_2 и т. д. до x_n . Если после серии шагов по всем переменным мы уменьшили значение функции, то предпринимается новая серия шагов и т. д. до тех пор, пока все шаги серии не окажутся неудачными. Это означает, что с точностью до шагов h_i найдена точка минимума. Затем шаги делятся пополам и процесс продолжается до достижения заданной точности. Несмотря на свою простоту, указанный метод обеспечивал достижение требуемой точности 0,002 в значениях параметров за 5—7 мин. счета на ЭВМ М-20. Результаты вычислений для 7 возможных дырочных конфигураций молекулы HCl приведены в табл. 1. В табл. 2 даны величины ϵ для Cl⁻, Ag и K⁺, взятые из работы (5).

Мы видим, что ϵ для $1s$ -дырочной конфигурации $\text{HCl} \sim 1$ а.е. и, как следовало ожидать, близка к ϵ_{1s} в Ar , K^+Cl^- ; $\epsilon_{2p} \sim 0,5$ а.е.; $\epsilon_{3p} \sim 1$ эв. Отсюда получаем в случае молекулы HCl для энергии $K_{\alpha_{12}}$ -линии

$$h\nu_{\alpha.o.K_{\alpha}} = 2638,2 \text{ эв}; h\nu_{K_{\alpha}} = 2623,5 \text{ эв}$$

$$|h\nu_{\alpha.o.K_{\alpha}} - h\nu_{K_{\alpha}}| = |\epsilon_{1\pi} - \epsilon_{1\sigma}| = 14,7 \text{ эв}$$

Экспериментальное значение $h\nu_{K_{\alpha}} = 2627,2$ эв ⁽²⁾.

В методе объединенного атома K_{β_1} -линия обусловлена переходом ($1s \rightarrow 3p_z$), K_{β_2} -линия — переходом ($1s \rightarrow 3p_{xy}$). Энергии этих переходов должны быть сопоставлены с переходом со связующего (5σ)- и несвязующего (2π)-уровней молекулы HCl при интерпретации этих же спектров в рамках метода молекулярных орбит. Энергии переходов будут

$$h\nu_{\alpha.o.K_{\beta_2}} = 2838,75 \text{ эв}, h\nu_{K_{\beta_2}} = 2812,2 \text{ эв}, h\nu_{\text{экспер } K_{\beta_2}} = 2812,7 \text{ эв} \text{ (}^2\text{)};$$

$$h\nu_{\alpha.o.K_{\beta_1}} = 2841,9 \text{ эв}, h\nu_{K_{\beta_1}} = 2815,6 \text{ эв}, h\nu_{\text{экспер } K_{\beta_1}} = 2816,2 \text{ эв}.$$

И, наконец, рассмотрим расстояния между двумя компонентами $K_{\beta_{1,2}}$ -линии. Проведенный расчет дает: в приближении замороженных орбиталей 3,12 эв при учете ϵ 3,35 эв. Экспериментальное значение $3,5 \pm 0,1$ эв.

Из приведенных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Энергия, связанная с искажением орбиталей под влиянием дырки, достаточно велика, и ею нельзя пренебрегать, особенно для дырок во внутренних оболочках.

2. Абсолютная энергия линии ($h\nu_{ij}$) не совпадает с величиной разности $E_{\alpha.o.i} - E_{\alpha.o.j}$. Следовательно, величина $\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i = E_{\alpha.o.i} - E_{\alpha.o.j}$, определяющая энергетическое расстояние между уровнями молекулы в основном состоянии в приближении замороженных орбиталей в случае внутренних рентгеновских переходов отличается от экспериментального значения ($h\nu_{ij}$) на величину порядка 1 а.е.

3. Энергетическое расстояние между близкими линиями тем лучше согласуется с разностью $\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i$, чем ближе эти линии. Так, например, разность соответствующих поправок, учитывающих положение орбиталей, $\epsilon_{2\pi} - \epsilon_{5\sigma} = 0,2$ эв для HCl , поэтому в этом и подобных случаях можно с хорошей точностью рассчитывать расстояние между линиями с помощью приближения замороженных орбиталей. Последнее, в свою очередь, означает, что расстояние между близкими линиями хорошо соответствует расстоянию между одноэлектронными уровнями в основном состоянии и дает непосредственную информацию об энергетической структуре невозбужденной молекулы.

Заметим, что проведенный расчет дает E и $E_{\alpha.o}$ с ошибкой, обусловленной приближенностью самого метода. Однако величины ϵ , $h\nu$ и другие, представляющие интерес, являются разностями непосредственно рассчитанных энергий, поэтому большая часть ошибки уничтожается.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
27 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Садовский, Диссертация, Ростов-на-Дону, 1968. ² А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов и др., Теоретич. и эксп. хим., в печати. ³ В. И. Нефедов, ЖСХ, 8, 1037 (1967). ⁴ Hake, Banyard, J. Chem. Phys., 44, 3523 (1966). ⁵ P. S. Bagus, Phys. Rev., A139, 619 (1965). ⁶ Hooke, Jeeves, J. Assoc. Computing Machinery, 8, 212 (1961).