

УДК 535.34-32+539.194 : 546.17

АТОМНАЯ ПРИРОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕЗОНАНСОВ В К-СПЕКТРЕ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ N_2

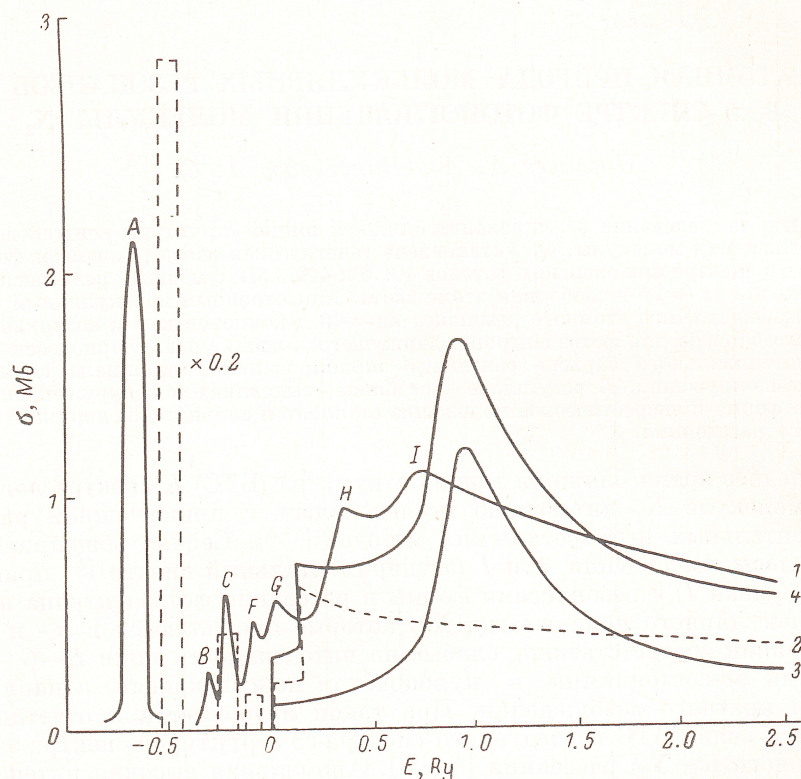
Павлычев А. А., Виноградов А. С.

Проведено исследование формирования ближней тонкой структуры рентгеновского НК-спектра поглощения молекулы N_2 . Установлена генетическая связь резонансов формы, расположенных в спектре при энергиях фотонов 401.0 и 419.3 эВ, с мощным резонансом, связанным с переходом $1s \rightarrow 2p$ в свободном атоме азота. Анизотропный молекулярный потенциал приводит к расщеплению атомного резонанса на π - и σ -компоненты и к возникновению потенциального барьера для фотоэлектрона, движущегося вдоль молекулярной оси (σ -канал). Природа потенциального барьера связана с экранированием потенциала ионизованного атома атомом окружения. В результате σ -резонанс «выдавливается» окружением в континуум, а его форма и энергетическое положение становятся сильно зависящими от величины межатомного расстояния.

В последнее время ближняя тонкая структура (БТС) К-спектра поглощения азота в молекуле N_2 интенсивно исследовалась с привлечением различных экспериментальных и теоретических методов [1-8]. Сейчас общепринято связывать полосы поглощения A и I (экспериментальный спектр [8] приведен на рисунке, кривая I) с резонансами формы в рассеянии фотоэлектрона на потенциале молекулярного иона-остатка N_2^+ , которые проявляются в π_g - и σ_u -каналах ионизации соответственно, слабые по интенсивности пики $B-G$ — с ридберговскими pr -состояниями в кулоновском поле вакансии, а наплыв H — эффектами кратного возбуждения. При такой интерпретации отчетливо прослеживается связь БТС исследуемого спектра со структурой спектра электрон-молекулярного ($e+N_2$) рассеяния [2, 3, 9]. Аномальная высокая интенсивность поглощения в области полосы A и наличие полосы I в континууме связываются с сильным перемешиванием различных парциальных волн анизотропным молекулярным потенциалом. Этот результат основан на расчетах, выполненных многоцентровым методом МРВ X_α [1, 2]. Существенно, что в этом случае волновая функция фотоэлектрона $\psi(E, r)$ в различных областях r -пространства описывается центрированной на разных центрах; поэтому трудно проследить связь между исследуемыми резонансами в спектре и распределением плотности сил осцилляторов переходов в свободном атоме N . Выявление же такой взаимосвязи необходимо для понимания общих закономерностей процесса формирования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (РСП) многоатомных соединений.

В данной работе проведено исследование формирования БТС НК-спектра поглощения молекулы N_2 , причем основное внимание уделено выявлению генетической связи между деталями тонкой структуры К-спектра атома N в молекулярном и в свободном состояниях. С этой целью рассмотрены изменения сечения поглощения К-оболочки свободного атома азота при добавлении к нему второго атома. В этом случае оказывается удобным использовать представление локализованных на ионизованном атоме орбиталей [10]. Эффективный потенциал $V_G(r)$, действующий на фотоэлектрон, запишем в виде суммы потенциалов $v(r)$ свободного атома с вакансией на $1s$ -оболочке (N_{1s}^+) и внешнего к нему потенциала $W_G(r; \rho)$, создаваемого соседним атомом (N) [10, 11]. Индекс G характеризует неприводимое представление точечной группы симметрии ионизованного атома в молекуле, в нашем случае группа симметрии — $C_{\infty v}$.

а Γ принимает значения σ и π . Через ρ обозначено межатомное расстояние $N_1^+ - N$, которое по существу является параметром, характеризующим величину влияния окружения на ионизованный атом. Различия в W_π и W_σ обуславливают, в частности, расщепление p -состояний атома на p_π - и p_σ -компоненты, их смешивание с другими парциальными волнами (центрированными на этом же центре) и соответственно различную спектральную зависимость сечений σ_π и σ_σ . Построение W_Γ проводилось согласно [10, 11]: потенциал окружающего атома заменяется модельным потенциалом плоской ямы, который затем раскладывается по мультиполям относительно центра атома, поглотившего квант.



NK -спектр фотопоглощения молекулы N_2 : 1 — экспериментальный спектр [8]; 2, 3 — рассчитанные парциальные сечения $\sigma_\pi(E)$ — штрихи и $\sigma_\sigma(E)$; 4 — рассчитанный ход сечения непрерывного поглощения ($\sigma_\pi + \sigma_\sigma$).

Начало отсчета кинетической энергии фотоэлектрона совмещено с энергией ионизации K -оболочки молекулы N_2 (409.9 эВ). Обратим внимание, что сечение поглощения в области полосы А как на экспериментальной, так и на рассчитанной кривых уменьшено в 5 раз.

Здесь при разложении по мультиполям мы ограничивались квадрупольным членом, при этом перемешиванием различных парциальных (l) волн пренебрегалось.

Если ρ велико (в расчетах $\rho_{\max} = 10$ а. е.), то зависимости $\sigma_\sigma(E)$, $\sigma_\pi(E)$ и сечения перехода $1s \rightarrow E\rho$ в свободном атоме азота $\sigma^0(E)$ совпадают с точностью до const. При уменьшении ρ до 2.2 а. е. (величина равновесного межатомного расстояния в молекуле N_2) потенциал W_π , определяющий действие соседнего атома (N) на орбитали ионизованного атома, ориентированные в плоскости, нормальной к молекулярной оси, остается слабым. Пренебрежем им, тогда очевидно, $\sigma_\pi(E)$ будет отличаться от $\sigma^0(E)$ только на постоянный множитель $2/3$, пропорциональный статусу p_π -компонента.² Найденное таким образом сечение σ_π приведено на рисунке, кривая 2. Видно, что в σ_π проявляется мощный

¹ Перераспределением электронной плотности атомов при их сближении пренебрегалось.

² Расчет сечения $\sigma^0(E)$ был проведен М. Я. Амусьей, В. К. Ивановым и В. А. Рупченко спин-поляризованным методом Хартри-Фока. Мы благодарны авторам этого расчета за предоставление результатов до их опубликования (заметьте, что зависимость сечения от ориентации спина проявляется в появлении двух краев непрерывного поглощения).

резонанс, связанный с переходом $1s \rightarrow 2p$, сила осциллятора которого $f_{2p\pi} = 0.146$, а в непосредственной близости порога — серия переходов в np -состояния ($n \geq 3$) с $f_{np\pi}$, почти на два порядка меньшими $f_{2p\pi}$. Выше порога ионизации $\sigma_{\pi}(E)$ монотонно убывает с ростом кинетической энергии E . Сопоставление σ_{π} (кривая 2) с экспериментальным сечением NK -оболочки молекулы N_2 (кривая 1) позволяет связать полосу поглощения A с переходом $1s \rightarrow 2p$, а структуру $B-G$ с переходами в np -состояния ($n \geq 3$). Обратим внимание, что величина $f_{2p\pi}$ достаточно хорошо согласуется с величиной 0.11 ± 0.01 , определенной для силы осциллятора перехода в области полосы A из экспериментальных измерений [8].³ Отметим, что такое простое определение сил осциллятора для полосы A в РСП молекулы N_2 на основе только данных о распределении сил осцилляторов в спектре свободного атома N дает согласие с экспериментом, лучшее, чем многие сложные теоретические расчеты, основывающиеся на других модельных представлениях [8]. Из общих соображений также ясно, что учет перераспределения электронной плотности в молекуле приведет к понижению интенсивности этой полосы. Из проведенного рассмотрения приходим к важному заключению, что природа аномальной интенсивности полосы A и ее доминирование в спектре является атомной и определяется некулоновским поведением потенциала атома азота.

Рассмотрим теперь сечение $\sigma_{\sigma}(E)$. При уменьшении ρ величина потенциала W_{σ} существенно превосходит W_{π} и приводит к появлению в профиле эффективного потенциала V_{σ} потенциального барьера, связанного с экранированием потенциала ионизованного атома [11] соседним атомом N . Вследствие этого исходная волновая функция $2p$ -состояния потенциала N_{1s}^+ , ориентированная вдоль молекулярной оси, начинает «выдавливаться» из области внутренней ямы двудольного потенциала $V_{\sigma}(r)$. В спектре это проявляется в выходе соответствующего резонанса в непрерывный спектр. Сечение $\sigma_{\sigma}(E)$, найденное при $\rho = 2.2$ а. е., приведено на рисунке, кривая 3. Видно, что в $\sigma_{\sigma}(E)$ наблюдается достаточно широкая и интенсивная полоса поглощения, расположенная выше порога ионизации при $E \sim 1$ Ry. Естественно сопоставить ее с полосой I на экспериментальной кривой. Согласно расчетам, энергетическое положение этой полосы и ее форма вблизи значения $\rho \sim 2.2$ а. е. оказываются сильно зависящими функциями от ρ : небольшое уменьшение ρ сопровождается заметным расширением и смещением положения резонанса в сторону от порога. Обратим внимание, что характер происходящих изменений в сечении σ_{σ} в окрестности NK -порога ионизации по мере уменьшения межатомного расстояния во многом аналогичен изученному для системы $[AF_n]^{n-}$ (A — элемент II-го периода) [11, 12]. В [12] в отличие от данной работы рассмотрены соединения с достаточно выраженным ионным характером химической связи, в силу чего мощность потенциала внутренней ямы эффективного потенциала системы оказывается значительно большей; поэтому $2p(t_2)$ -состояния ионизованного атома оказываются локализованными в ней, а $3p(t_2)$ -состояния — в положении, эквивалентном $2p(\sigma)$ -состоянию, исследуемому здесь.

Итак, проведенное (по существу качественное) рассмотрение процесса фотопоглощения K -оболочки атома азота в молекуле N_2 с позиций локализованных (на атоме, поглотившем квант) орбиталей позволило описать характерные детали БТС NK -спектра поглощения молекулы N_2 . Основным достоинством этого подхода, на наш взгляд, является установление генетической связи полос поглощения A и I в молекулярном спектре с переходом $1s \rightarrow 2p$ в свободном атоме азота. Под действием потенциала окружения указанный атомный переход расщепляется на π - и σ -компоненты. Сильное экранирование потенциала ионизованного атома в направлении молекулярной оси приводит к выталкиванию σ -резонанса в непрерывный спектр и к появлению сильной зависимости его формы и положения от величины межатомного расстояния (от формы эффективного потенциала $V_{\sigma}(r)$). Такая интерпретация хорошо коррелирует с изученными процессами формирования БТС РСП ряда окта- и тетраэдрических молекул и комплексов [13, 14].

³ Нормировка сил осцилляторов и сечений проведена на атом N , а не на молекулу N_2 .

В целом интерпретации БТС НК-спектра поглощения молекулы, приведенные на основе многоцентровых расчетов [1, 2] и здесь, согласуются между собой. Молекулярные особенности указанного РСП определяются анизотропией молекулярного потенциала, парциальные π ($\pi_g + \pi_u$) и σ ($\sigma_g + \sigma_u$)-сечения достаточно полно коррелируют между собой. Кроме того, в обоих случаях проявляется сильная зависимость σ -резонанса от величины межатомного расстояния.

Литература

- [1] Dehmer J. L., Dill D. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 12, p. 6327.
- [2] Dehmer J. L., Dill D., Parr A. C. Photoionization dynamics of small molecules. In: Photophysics and Photochemistry in the VUV / Ed. by S. McGlynn, G. Finden R. Huebner. Holland, 1983.
- [3] Dehmer J. L., Dill D. Symposium of Electron-Molecule Collisions (University of Kyoto) / Ed. by Shimamura I., M. Matsuzawa. 1979, p. 95.
- [4] Bianconi A., Petersen H., Brown F. C., Bachrach R. Z. — Phys. Rev. A, 1978, v. 17, N 6, p. 1907—1911.
- [5] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. — Опт. и спектроскоп., 1982, т. 53, в. 1, с. 109—113.
- [6] Кондратенко А. В., Мазалов Л. Н., Гельмуханов Ф. Х., Павлычев В. И., Сапрыкина Е. А. — ЖСХ, 1977, т. 18, № 3, с. 546—564.
- [7] Rescigno T. N., Langhoff P. W. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 51, N 1, p. 1.
- [8] Жадёнов А. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. — Опт. и спектроскоп., 1987, т. 62, в. 2.
- [9] Виноградов А. С., Акимов В. Н., Зимкина Т. М., Павлычев А. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 8, с. 1458—1462.
- [10] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. — ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 837—840.
- [11] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. — ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3678—3680.
- [12] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Кондратьева И. В. — ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 209—212.
- [13] Павлычев А. А., Виноградов А. С. — ФТТ, 1981, т. 23, № 12, с. 3564—3567.
- [14] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. — Опт. и спектроскоп., 1982, т. 52, в. 2, с. 231—236.

Поступило в Редакцию 9 июля 1987 г.