

分子近阈结构的理论研究*

全 晓 民 李 家 明

中国科学院物理研究所

1989 年 1 月 24 日收到

本文利用多重散射方法研究了分子的近阈结构,阐明了:1) 激发电子与分子离子实的相互作用动力学特征;2) 势形共振的物理起源。并与实验比较,标识了 NO_2 内壳层激发的实验谱。

一、引 言

孤立分子的电子近阈结构主要包括两种:1) 里德堡态及相应的连续态,它们的特点是轨道波函数比较向外扩展,容易受外界环境的影响。2) 键态(包括成键与反键)^[1],其特点是轨道波函数比较局域,不易受外界环境的影响。如果反键态存在于阈值以上,就形成所谓的势形共振^[2,3]。从物理上分析,里德堡态来源于长程库仑势,键态来源于短程分子势。由分子内壳层激发到上述激发轨道形成分子内壳层的近阈结构。所以分子的近阈结构是由里德堡态和以反键态为主的键态组成的^[4-7]。当分子吸附在金属表面时,可能会出现两种情况:1) 分子与金属表面电子作用非常强烈,分子已解离成各种碎片而失去孤立分子的特征;2) 金属表面电子屏蔽掉分子的长程库仑势,而对短程分子势影响不大。这时,里德堡态消失,键态仍然存在。根据这一特性,人们可以用吸附于金属表面的分子内壳层激发的近阈结构谱来诊断分子在表面的取向及键长的变化^[8-11]。本文根据多重散射自洽场理论^[12-15],计算了 NO_2 分子内壳层激发(包括电离)的振子强度。阐明了激发电子与分子离子实相互作用的动力学特征;势形共振的物理起源。并与实验^[6,7]比较,标识了 NO_2 内壳层激发的实验谱。

二、理 论 方 法

激发态的分子通常由激发的电子与分子离子实组成。激发态形成一系列的里德堡态及相应的连续态或自电离态(电离通道);也可能解离成各种碎片(解离通道)。所有这些丰富的能级结构可以根据量子数亏损理论^[16-18]而得到统一的解释。进一步讲,这些能级可以由一组随能量缓变的参量(量子数亏损 μ_α 和转换矩阵 $U_{i\alpha}$)描述。对解离过程,还需另一组物理参量 $\xi_{\alpha d}$ 描述^[18]。 $\xi_{\alpha d}$ 表示本征通道 α 与解离通道 d 的耦合。目前,我们的

* 国家自然科学基金和中国科学院院长基金资助的课题。

理论计算暂未考虑解离通道。即分子的激发是通过本征通道 α 而全部分解为电离通道。因此,与实验比较时,由于未考虑解离通道,其激发总截面的线宽将比实验值窄。下面还将做进一步讨论。根据多重散射自洽场方法^[12-15],可计算得到分子自洽势。分子的所有电子皆在该共同分子自洽势中做独立运动,而形成分子的占有轨道。根据该分子势,也可计算求得非占有的激发分子轨道波函数^[15]。这些分子轨道波函数 φ 可分区表示为

1. 在原子球 n 中 (III 区)

$$\varphi_{\text{III}}^{\sigma}(r_n, \varepsilon) = \sum_{l \in L_n} \sum_{\delta} C_{n,l}^{\delta} R_l(r_n) \sum_{i \in P_n} \sum_m \chi_{lm}^{\sigma,\delta}(i) y_{lm}(\hat{r}_i). \quad (1)$$

这里 r_n 为相对于原子球 n 中心的距离; ε 为轨道能; $R_l(r_n)$ 为满足具有球对称势薛定谔方程的分波为 l 的径向波函数; $C_{n,l}^{\delta}$ 为展开系数,由匹配边条件决定; τ 为分子点群的不可约表示; P_n 为等价原子的集合; L_n 为分波截断值; $\chi_{lm}^{\sigma,\delta}(i)$ 为对称适化系数; y_{lm} 为实球谐函数。

2. 在球隙区 (II 区)

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{II}}^{\sigma} = & \sum_{n \neq 1} \sum_{l \in L_n} \sum_{\delta} B_{n,l}^{\delta} n_l(k r_n) \sum_{i \in P_n} \sum_m \chi_{lm}^{\sigma,\delta}(i) y_{lm}(\hat{r}_i) \\ & + \sum_{l \in L_1} \sum_{\delta} B_{1,l}^{\delta} j_l(k r_1) \sum_m \chi_{lm}^{\sigma,\delta}(1) y_{lm}(\hat{r}_1), \end{aligned} \quad (2)$$

j_l 和 n_l 为规则和非规则球贝塞耳函数; k 为相对于球隙区常数势的波矢, $B_{n,l}^{\delta}$ 为展开系数,由匹配边条件决定。

3. 在外球区 (I 区)

$$\varphi_{\text{I}}^{\sigma} = \sum_{l \in L_1} \sum_{\delta} C_{1,l}^{\delta} F_l(r_1) \sum_m \chi_{lm}^{\sigma,\delta}(1) y_{lm}(\hat{r}_1). \quad (3)$$

对占有壳层, $F_l(r_1)$ 很快趋于零,对激发态,其渐近行为为

1) 对连续态 $\varepsilon \geq 0$

$$F_l(r) = f_l(r) \cos(\pi \mu_a) - g_l(r) \sin(\pi \mu_a), \quad (4)$$

f_l, g_l 为规则和非规则的库仑波。且转换矩阵为,

$$U_{ia} = C_{1,i}^{\delta}. \quad (5)$$

2) 对分立态 $\varepsilon = -1/2\nu^2 < 0$

$$F_l(r) \rightarrow N_n^{-1} [u_l(r) \sin \pi(\nu + \mu_a) - v_l(r) \cos \pi(\nu + \mu_a)], \quad (6)$$

u_l, v_l 分别为指数增加和指数衰减的库仑波函数。因此, $\nu = n - \mu_a$, $N_n^2 = \nu^2 + \left(\frac{d\mu}{d\nu}\right)_n$ 。

N_n^2 称为态密度。从上面可以看到, $C_{n,l}^{\delta}$ 反应了在各球内,各种分波的大小。分子的里德堡态是根据在外球最大贡献的 l 和分子不可约表示 τ 来描述的(即 $nl\tau$), n 为主量子数。图 1 展示本理论计算的量子数亏损。它从阈值以下到阈值上是连续的。这检验了我们计算程序的精确度。

当考虑初态分子轨道 i 通过光激发到末态 f , 形成 i 轨道阈值附近的能谱。根据一阶含时微扰理论, 其光吸收截面(正比于光学振子强度密度)可写为^[19],

$$\sigma = 4.037 \times 10^{-18} \frac{df}{d\varepsilon} (\text{cm}^2), \quad (7)$$

光学振子强度密度可写为

$$\frac{df}{d\varepsilon} = 2\Delta E \Sigma |\langle \Psi_f | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2, \quad (8)$$

Σ 表示初态平均及末态求和。当不分辨转、振动能级结构时(见附录一),

$$\frac{df}{d\varepsilon} = \frac{2}{3} \Delta E \Sigma' \sum_{\mu} |\langle \varphi_f | r_{\mu} | \varphi_i \rangle|^2, \quad (9)$$

Σ' 表示对电子态的初态平均及末态求和; μ 表示在分子坐标系中的分量。根据附录二可计算分子轨道波函数间的矩阵元而求得振子强度密度。当末态为分立态时, 振子强度密度可由其振子强度乘以态密度而得到, 即 $\frac{df}{d\varepsilon} = f_n N_n^2$ 。

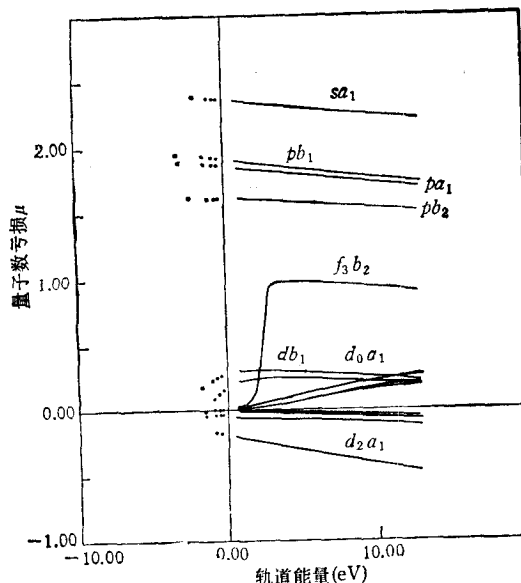


图1 NO₂ 里德堡系列的量子数亏损

三、计算结果与讨论

对于三角形的三原子分子 NO₂, 分子轴是通过 N 原子并平分两个 O 原子连线的直线, 即对称轴 C_2 。三个原子所在的平面为 P_m 。垂直于 P_m 平面并包含对称轴 C_2 的平面为 P_o 。对应的分子点群为 C_{2v} 。共有四个不可约表示 a_1, a_2, b_1, b_2 。图 1 展示我们理论计算的 16 个里德堡系列的量子数亏损 μ 随其轨道能的变化。它们分别为 $sa_1, pa_1, pb_1, pb_2, d_2a_1, d_0a_1, da_2, db_1, db_2, f_2a_1, f_0a_1, f_2a_2, f_{-1}b_1, f_{-3}b_1, f_3b_2, f_1b_2$ 等。从图 1, 可理解:

1) 以高分波 l 为主的里德堡系列, 感受较强的离心势。当 $l \geq 3$ 时, 电子很难穿透分子离子实, 则其量子数亏损很小而可以忽略。

2) 对于 $nl\tau$ 里德堡系列, 相同的 l 可分裂成为不同的不可约表示 τ 而具有不同的量子数亏损。这表示激发电子在外区 (I 区) 是以 l 波为主的库仑波。由于电子与分子离子的相互作用, 使得激发电子库仑波透入分子离子实。根据分子点群的对称特征而呈现不同的透入程度; 量子数亏损较大则透入程度较大, 即电子与分子离子相互作用呈现较大的吸引作用。例如, 外区以 p 波为主的库仑波将分裂为 pa_1, pb_1, pb_2 等三个里德堡系列。 pa_1 波函数对 P_m 和 P_o 面皆对称, 则该波主要是沿着分子轴 C_2 而透入分子离子实。 pb_1 波函数对 P_o 面对称而对 P_m 面反对称, 则该波主要是沿着垂直于分子面的法线方向而透入分子离子实。最后, pb_2 波函数对 P_m 面对称而对 P_o 面反对称, 则 pb_2 波主要沿着分子轴的两侧而向内透入离子实。这三个里德堡系列的量子数亏损大小的顺序为,

$\mu(pb_1) > \mu(pa_1) > \mu(pb_2)$; 外区以 p 波为主的库仑波沿着垂直于分子面的方向, 最容易穿透入分子离子实。沿着分子轴两侧方向而向内, 则最难穿入离子实。因此, 根据转换矩阵 U_{ia} , 可将里德堡系列分类为 $l\tau$ 。再加上量子数亏损之值 μ , 就能清楚地阐明激发电子与分子离子的动力学相互作用。在图 1 中 f_3b_2 通道的量子数亏损在阈值以上呈现出共振特性。这是由于 b_2^* 反键态嵌在连续中而形成的势形共振^[2,3]。在阈值以下, 还有两个反键态 (b_1^*, a_1^*) 和一个未占满的 $6a_1$ 价态。

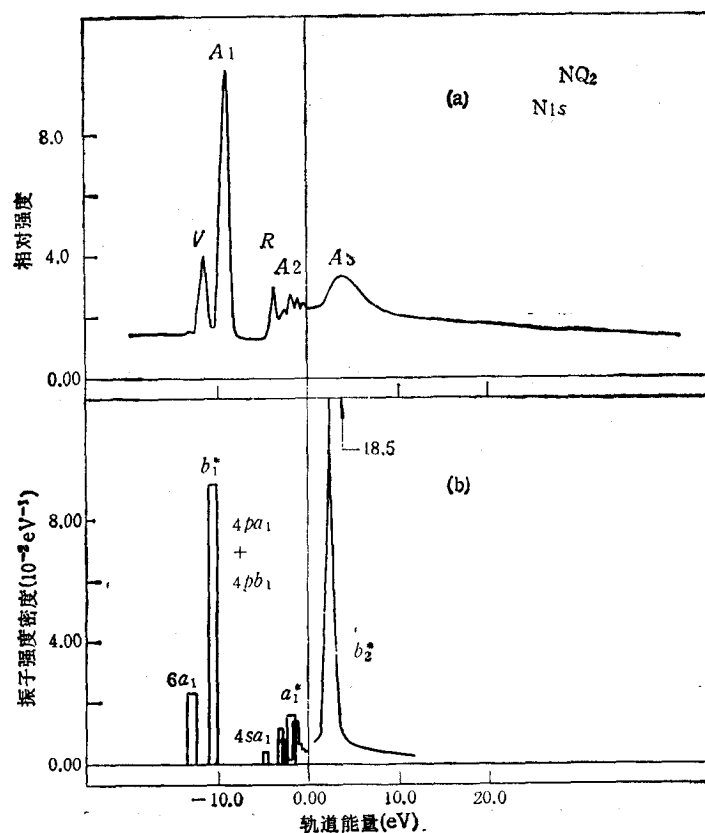


图 2 NO_2 分子的 $\text{N}(1s)$ 近阈结构

分子的内壳层电子被激发到上面讨论的激发态轨道就形成该内壳层的近阈结构。图 2 展示 NO_2 分子里的 N 原子的 $1s$ 内壳层的近阈结构。图 2(a) 为实验测量^[6,7]。图 2(b) 为本文理论计算结果。对于图 2(b) 的一些最初的激发态(如 $6a_1, b_1^*, a_1^*, 4sa_1$ 等), 我们采用实验测量线宽(Δ 已包含了测量仪器的分辨宽度); 具体地说, 有关的能谱峰用矩形峰来表示。矩形峰的中心位置为理论计算的轨道能量。矩形峰的面积为其振子强度 f 而峰高则为 f/Δ 。对于主量子数较高的里德堡态, 由于 Δ 大于其态密度的倒数 ($1/N_r^2$), 则在图 2(b) 中标出这些高 n 里德堡态的振子强度密度 $df/d\varepsilon$ 。与实验能谱比较可识别: R 峰包含了最初的一些里德堡态 ($4sa_1, 4pb_1, 4pa_1$)。 $A1, A2$ 和 $A3$ 峰分别为反键态 b_1^*, a_1^* 和 b_2^* 。 V 峰则是未占满的价态 $6a_1$ 。理论计算的近阈结构与实验测量符合良

好。但是, 由于未考虑通道间相互作用(例如解离通道的影响), 理论计算的阈值上反键态 b_1^* 线宽较实验窄。其能级位置较实验低些。在阈值以下, 由于采用了实验测量线宽, 虽有效地处理了通道相互作用对线宽的影响, 但理论能级位置与实验值仍有些差异。例如, $6a_1$ 和 b_1^* 较实验值低些。欲更精确计算近阈结构的能级位置和线宽, 则需要进行多通道理论计算。尚有待进一步研究。但是, 根据分子自洽势, 本文介绍的理论计算目前已能帮助识别实验测量的分子内壳层近阈结构; 同时也能叙述分子内壳层的近阈结构。

附 录 一

Ψ_i, Ψ_f 分别为分子初态、末态波函数; 该分子波函数分为电子 ϕ , 振动 χ 和转动 R 等三部分。在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子波函数可为电子、振动和转动波函数的乘积。其矩阵元可写为

$$\langle \Psi_f | \epsilon_1 \cdot r | \Psi_i \rangle = \langle \phi_f | \chi_f R_f | \epsilon_1 \cdot r | \phi_i \chi_i R_i \rangle. \quad (\text{A.1})$$

通过转动矩阵 D , 可将分子坐标系的矢量 r_μ 转换为实验室坐标系的矢量 r_λ ,

$$r_\lambda = \sum_\mu D_{\mu\lambda}(\hat{\Omega}) r_\mu. \quad (\text{A.2})$$

$\hat{\Omega}$ 为相应的欧拉角。因此, 矩阵元可写为

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \epsilon_1 \cdot r | \Psi_i \rangle \\ = (-1)^i \delta_{\lambda\lambda'}^* \sum_\mu \langle \phi_f | r_\mu | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle R_f | D_{\mu\lambda}(\hat{\Omega}) | R_i \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

当不分辨转动能级时, 将对转动态的初态平均及末态求和 (以 $\sum_R$ 表示), 可得下式:

$$\begin{aligned} \sum_R \langle R_f | D_{\mu\lambda}^* | R_i \rangle \langle R_f | D_{\mu'\lambda'} | R_i \rangle \\ = 1/3 \delta_{\mu\mu'}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

当不分辨振动能级时, 将对振动态的初态平均及末态求和 (以 $\sum_\chi$ 表示), 可得下式:

$$\sum_\chi |\langle \chi_f | \chi_i \rangle|^2 = 1. \quad (\text{A.5})$$

因此, 当不分辨转动能级时, 振子强度密度可写为

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\Omega} &= 2\Delta E \sum |\langle \Psi_f | \epsilon_1 \cdot r | \Psi_i \rangle|^2 \\ &= \frac{2}{3} \Delta E \sum_\mu |\langle \phi_f | r_\mu | \phi_i \rangle|^2, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Σ' 表示对电子态的初态平均及末态求和。(A.6)式的矩阵元可约化成为分子轨道波函数间的矩阵元。

附 录 二

当计算分子轨道波函数间的矩阵元, 可分成三个积分区域进行。在原子球区 (III 区) 和外球区 (I 区), 其矩阵元的计算完全和原子矩阵元的计算一样。由于球隙区 (II 区) 是不规则的, 使得计算其矩阵元复杂化。因此首先将 II 区波函数从外球心展开,

$$\varphi_{II}^{\sigma}(r) = \sum_{i \in L_1} \sum_m F_{im}(r_1) \mathcal{O}_{im}(\hat{r}_1). \quad (\text{A.7})$$

这里

$$F_{im}(r_1) = \sum_{n \geq 1} \sum_{l' \in L_n} \sum_\delta B_{n,l'}^\delta \sum_{i \in P_n} \sum_{m'} \chi_{l',m'}^{\sigma,\delta}(i) S J N_l^{\sigma,\delta}(i) s b_l(k r_1)$$

$$+ \sum_i B_{i,l}^2 j_l(kr) \sum_m \chi_{lm}^{i' m'}(1), \quad (\text{A.8})$$

而

$$SJN_{lm}^{i' m'}(i1)Sb_l(kr_1) = \begin{cases} SJj_{lm}^{i' m'}(i1)j_l(kr_1) & \text{当 } r_{i1} > r_1; \\ SNj_{lm}^{i' m'}(i1)n_l(kr_1) & \text{当 } r_{i1} < r_1. \end{cases}$$

r_{i1} 为第 i 个原子球心到外球心的距离, SJ 和 SN 函数的定义见文献[15].

为了计算分子轨道波函数间的单电子算符矩阵元,首先定义 W 矩阵如下:

$$\mathcal{W}(lm\ l'm';\ l''m''|r_1) = \int \mathcal{Y}_{lm}\mathcal{Y}_{l'm'}\mathcal{Y}_{l''m''}d\Omega. \quad (\text{A.10})$$

(A.10) 式的角度积分区是以外球心为中心和 r_1 为半径的球面上的 Ω 区所张开的立体角. 例如, 分子坐标系的 x 分量矢量的矩阵元可写为

$$\langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle_I + \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle_{III} + \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle_{II}, \quad (\text{A.11})$$

而

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle_{II} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \varphi_f | r_1 \mathcal{Y}_{11}(\hat{r}_1) | \varphi_i \rangle \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \int_0^{R_1} F_{lm}(r_1) F_{l'm'}(r_1) r_1^2 W(lm\ l'm'\ 11|r_1) dr_1, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

R_1 为外球的半径. 由于 W 矩阵是与动力学无关的几何因子而仅与分子的核构型有关, 从而简化了大量单电子矩阵元的计算量. 同样地, 也可计算 y 和 z 分量的矩阵元. 注意: 这里采用的都是实球谐函数. 其矩阵元可以解析转换为 (A.6) 式中所需的矩阵元. 对于实球谐波函数的初态平均及末态求和, 其各分量矩阵元平方之和与 (A.6) 式相同.

- [1] 例如: R. L. Dekock and H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding* The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., London, (1980).
- [2] J. L. Dehmer, D. Dill, *Atomic and Electronic Collisions*, Proceedings of the XIth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Kyoto, (1979), eds. N. Oda and K. Takayanagi, North-Holland, Amsterdam, (1980), p. 195.
- [3] Jia-Ming Li, *Atomic and Electronic Collisions*, Proceedings of the XIVth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Stanford University, (1985), eds. D. C. Lorents, W. E. Meyerhof and J. R. Peterson, Elsevier Science Publisher. B. V., Amsterdam, (1986), p. 621.
- [4] Jia-Ming Li, invited paper, Qji International Seminar on Highly Excited States of Atoms and Molecules, eds. S. S. Kano and M. Matsuzawa, Fuji-Yoshida, Japan, (1986), p. 23.
- [5] K. H. Sze, C. E. Brion, Xiao-Min Tong and Jia-Ming Li, *Chem. Phys.*, 115(1987), 433.
- [6] C. E. Brion, K. -H. Sze, W. Zhang, Jia-Ming Li and Xiao-Min Tong, Conference on Optoelectronics and Laser Applications in Science and Engineering, Los Angeles, California, USA, January, (1988).
- [7] W. Zhang, K. H. Sze, C. E. Brion, Xiao-Min Tong and Jia-Ming Li, *Chem. Phys.*, 117(1989), (待发表).
- [8] M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H. -J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M. C. Tsia, G. Ertl and J. Kuppers, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 850.
- [9] N. D. Shinn and T. E. Madey, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 2481.
- [10] J. Stohr, F. Sette and A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 1684.
- [11] F. Sette and A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 54(1985), 935.
- [12] K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 45(1966), 3085.
- [13] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Phys. Rev.*, B5(1972), 844.
- [14] K. H. Johnson, in *Advance in Quantum Chemistry*, Vol. 7, ed. P. O. Lowdin, Academic Press, New York, (1973), p. 143.
- [15] 潘晓川、梁晓玲、李家明, *物理学报*, 36(1987), 426.
- [16] M. J. Seaton, *Rept. Progr. Phys.*, 46(1983), 167.
- [17] U. Fano, *Phys. Rev.*, A2(1970), 353; A15(1977), 817.
- [18] C. M. Lee (J. M. Li), *Phys. Rev.*, A16(1977), 109.
- [19] U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.*, 40(1968), 441.

THEORETICAL STUDY ON THE MOLECULAR NEAR-THRESHOLD STRUCTURE

TONG XIAO-MIN LI JIA-MING

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 24 January 1989)

ABSTRACT

Excited molecular structure in gas phase usually consists of two types of energy states: Rydberg states with diffused molecular orbitals and valencetype excited states with rather localized molecular orbitals. Excitation from molecular inner-shell orbitals into the above-mentioned excited orbitals leads to near-threshold structures. Based on the multiple-scattering self-consistent field theory, we have studied the molecular near-threshold structure. Our theoretical results are in good agreement with experimental measurements. We have also elucidated: (1) The dynamical interaction between the excited electron with the residual molecular ion. (2) Physical origin of the shape resonance, namely, as an anti-bonding state embedded in the continuum.