

ФОТОИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ СО И СО₂

М. С. Юрьев и В. С. Ярунин

Рассчитаны парциальные и полное сечения фотоионизации молекул СО и СО₂ в интервале энергий от 14 до 120 эВ. Волновые функции молекулы выбирались в приближении ССП МО ЛКАО, выбитый электрон описывался плоской волной. Исследованы вклады различных атомов и роль интерференционных членов.

За последнее десятилетие появилось большое число экспериментальных работ, посвященных фотоионизации молекул. Развитие новых экспериментальных методов (и особенно метода фотоэлектронной спектроскопии) позволило получить богатую информацию о процессах фотоионизации. Это привело к тому, что за последние годы накопился обширный экспериментальный материал о полном сечении фотоионизации молекул при различных длинах волн падающего света, о парциальных сечениях фотоионизации из определенной молекулярной оболочки, а также о распределении электронов по углу и энергии [1]. Теоретических работ в этой области спектроскопии пока немного. Можно отметить две группы работ по расчетам сечений фотоионизации конкретных молекул. Работы [2, 3] посвящены фотоионизации простейших молекул Н₂⁺ и Н₂, в [4, 5] рассчитаны сечения фотоионизации π-электронных органических молекул. В данной работе теоретически рассмотрена фотоионизация молекул СО и СО₂ с переходом иона как в основное, так и в возбужденное состояние. До настоящего времени сечения фотоионизации СО и СО₂ теоретически не рассчитывались.

Постановка задачи

Для изучения фотоионизации в области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгена ($\hbar\omega < 300$ эВ) применимо нерелятивистское дипольное приближение. В этом приближении дифференциальное сечение фотоионизации выражается формулой

$$d\sigma = \frac{\alpha k^3 V}{2\pi\omega} | \langle f | e\hat{p} | i \rangle |^2 d\Omega, \quad (1)$$

где α — постоянная тонкой структуры; k — волновое число фотоэлектрона; ω , e — частота и вектор поляризации фотона; \hat{p} — оператор импульса; $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — волновые функции начального и конечного состояния, причем волновая функция сплошного спектра нормирована на одну частицу в объеме V .

Основной вопрос при вычислении сечения по формуле (1) состоит в выборе волновых функций. Нами использовался метод, применявшийся для задач фотоионизации молекул в работе [4]. В качестве волновых функций молекулы выбирались функции, построенные по методу ССП МО ЛКАО. Фотоэлектрон описывался плоской волной

$$u_k = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2)$$

волновая функция иона строилась из одноэлектронных волновых функций молекулы (приближение «замороженного» остова).

При такой постановке задачи парциальное сечение фотоионизации, при которой электрон выбивается из определенной оболочки, выражается следующим образом:

$$d\sigma_n = \frac{akV}{\pi\omega} |\langle \varphi_n | e\hat{p} | u_k \rangle|^2 d\Omega, \quad (3)$$

где φ_n — молекулярная орбиталь данной оболочки.

В методе МО ЛКАО молекулярная орбиталь представляется суммой атомных орбиталей

$$\varphi_n = \sum_{ij} c_{ij}^n \chi_{ij}, \quad (4)$$

где индекс i нумерует атом, j — тип орбитали. В данной работе в качестве атомных функций выбирался минимальный базис слэтеровских орбиталей. Таким образом, в методе МО ЛКАО сечение фотоионизации имеет вид

$$d\sigma_n = \frac{akV}{\pi\omega} \left| \sum_{ij} c_{ij}^n \langle \chi_{ij} | e\hat{p} | u_k \rangle \right|^2 d\Omega. \quad (5)$$

Используя тот факт, что плоская волна является собственной функцией оператора импульса, получим

$$d\sigma_n = \frac{ak(ke)^2}{\pi\omega} \left| \sum_{ij} c_{ij}^n \langle \chi_{ij} | \exp(ikr) \rangle \right|^2 d\Omega. \quad (6)$$

Матричный элемент в (6) представляет собой, вообще говоря, двух-центровый интеграл, который, однако, сводится к одноцентровому путем переноса плоской волны к тому центру, на котором центрирована соответствующая атомная орбиталь. Усредняя сечение по поляризации света, получим

$$d\sigma_n = \frac{ak^3 \sin^2 \vartheta}{2\pi\omega} \left| \sum_{ij} c_{ij}^n \langle \chi_{ij} | \exp(ikr) \rangle \right|^2 d\Omega, \quad (7)$$

где ϑ — угол рассеяния, т. е. угол между волновыми векторами фотона и электрона.

Для того чтобы рассчитанное сечение можно было сравнивать с экспериментом, формулу (7) необходимо еще усреднить по ансамблю хаотически ориентированных молекул. Так как результат усреднения зависит от геометрии молекулы, мы проведем его отдельно для молекул CO и CO₂.

Фотоионизация молекулы CO

Преобразуем формулу (7) для случая двухатомной гетероядерной молекулы. Введем обозначения

$$\left. \begin{aligned} A_n &= \sum_j c_{1j}^n \int \chi_{1j}(r) \exp(ikr) d^3r, \\ B_n &= \sum_j c_{2j}^n \int \chi_{2j}(r) \exp(ikr) d^3r, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где индексом 1 отмечены орбитали, центрированные на первом атоме, индексом 2 — на втором.

Выделим в A_n и B_n угловую зависимость в явном виде (индекс номера оболочки далее опускаем)

$$\left. \begin{aligned} A &= P_1 + iQ_1 Y_{1m}(\vartheta_{kR}, \varphi_{kR}), \\ B &= P_2 + iQ_2 Y_{1m}(\vartheta_{kR}, \varphi_{kR}), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

де $Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$ — сферическая гармоника,¹ $m=0$ и $m=\pm 1$ для ионизации σ - и π -электрона соответственно. Усредняя сечение (7) по ориентации молекул и интегрируя по углу вылета фотоэлектрона, получаем сечение фотоионизации. Если выбивается σ -электрон, то сечение имеет вид

$$\sigma = \frac{4\alpha k^3}{3\omega} \left\{ \left(P_1^2 + \frac{1}{3} Q_1^2 \right) + \left(P_2^2 + \frac{1}{3} Q_2^2 \right) + 2P_1 P_2 f_1(kR) + 2Q_1 Q_2 f_2(kR) + 2(P_1 Q_2 + P_2 Q_1) f_3(kR) \right\}. \quad (10a)$$

Если же выбивается π -электрон, то для сечения получается следующее выражение:

$$\sigma = \frac{4\alpha k^3}{3\omega} \left\{ \frac{1}{3} Q_1^2 + \frac{1}{3} Q_2^2 + 2Q_1 Q_2 f_4(kR) \right\}. \quad (10b)$$

Таблица 1

Молекула CO
Основное состояние
 $X^1 \Sigma^+ (1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2)$, $R_{CO} = 2.13$
ат. ед.

Оболочка	ϵ_n , эВ	I_n , эВ
5 σ	-13.1	14.0
1 π	-15.8	16.9
3 σ	-19.9	19.6
3 σ	-40.8	—
2 σ	-307	—
1 σ	-563	—

Примечание. ϵ_n — вычисленные одноэлектронные энергии [7], I_n — экспериментальные потенциалы ионизации [8].

Таблица 2

Молекула CO₂
Основное состояние
 $X^1 \Sigma_g^+ (1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_u^2 1\pi_g^4)$

Оболочка	ϵ_n , эВ	I_n , эВ
1 π_g	-12.0	13.8
3 σ_u	-17.9	18.1
1 π_u	-18.7	17.6
4 σ_g	-19.7	19.4
2 σ_u	-39.2	—
3 σ_g	-41.1	—
2 σ_g	-316	—
1 σ_u	-564	—
1 σ_g	-564	—

Примечание. Σ_n — вычисленные одноэлектронные энергии [7], I_n — экспериментальные потенциалы ионизации [8].

В формулах (10) введены обозначения

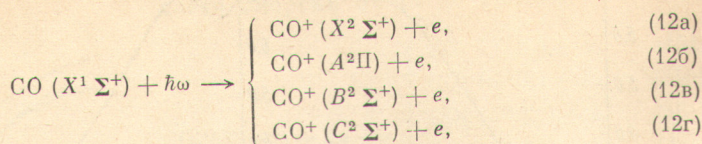
$$\left. \begin{aligned} f_1(x) &= \frac{\sin x}{x}, \quad f_2(x) = \frac{\sin x}{x} + \frac{2 \cos x}{x^2} - \frac{2 \sin x}{x^3}, \\ f_3(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, \quad f_4(x) = \frac{\sin x}{x^3} - \frac{\cos x}{x^2}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Полученные формулы (10) дают сечение фотоионизации произвольной двухатомной молекулы. Легко пояснить смысл входящих в (10) членов. В (10a) сумма в первых круглых скобках описывает вклад первого атома, во вторых — второго. Остальные члены, содержащие характерные модулирующие множители (11), описывают, как обычно [6], интерференцию электронных волн, рассеянных на атомах 1 и 2. Аналогичный смысл имеют отдельные члены формулы (10b).

Рассмотрим теперь конкретно фотоионизацию CO. Основные данные о молекуле CO приведены в табл. 1. Видно, что три первых потенциала ионизации, измеренные в работе [8], хорошо (с точностью 5%) совпадают с абсолютным значением одноэлектронных энергий 5 σ -, 1 π -, 4 σ -оболочек, вычисленных в [7]. Для перехода из 3 σ -оболочки, потенциал ионизации в [8] которой не измерялся, мы взяли потенциал ионизации по теореме Купманса равным 40.8 эВ. Потенциалы ионизации из внутренних оболочек 1 σ , 2 σ лежат в области энергий, больших 300 эВ, где дипольное нерелятивистское приближение уже не выполняется, поэтому соответствующее

¹ Углы ϑ_{kR} и φ_{kR} обозначают направление вектора \mathbf{k} в сферической системе координат, в которой сферическая ось — ось молекулы, R — межъядерное расстояние.

щие парциальные сечения нами не рассматривались. Таким образом, были рассчитаны сечения следующих реакций:



а также полное сечение фотоионизации в области энергий налетающего фотона от первого потенциала ионизации до 120 эВ. При расчете использовались молекулярные орбитали Рэнсила [7]. Рассчитанные парциальные и полное сечения фотоионизации приведены на рис. 1. Относительные вклады каналов (12a)–(12г) изображены на рис. 2.

Обсудим более подробно вклад различных членов в формулу (10) на примере реакции (12a). Результаты расчета приведены на рис. 3. В состоянии 5σ почти вся электронная плотность сосредоточена вблизи атома С. Казалось бы, можно ожидать, что вклад атома О в сечение фотоионизации будет пренебрежимо мал. Вблизи порога это так и есть, однако при увеличении энергии вклад О растет и при энергиях больших 70 эВ вклад атома О превышает вклад атома С. Этот странный, на первый взгляд, факт объясняется следующим обстоятельством. Основной вклад в электронную плотность вносит слэтеровская $2s$ -орбиталь, центрированная на атоме С, а интеграл перекрывания ее с плоской волной как раз в области этих энергий обращается в ноль. При этом вклад в фотоионизацию орбиталей, центрированных на атоме О, оказывается существенным, несмотря на то что они входят в волновую функцию молекулы с малыми весами. Интерференционные члены отрицательны почти во всей рассматриваемой области энергий, так что сечение фотоионизации молекулы меньше суммы атомных вкладов. В целом сечение убывает пропорционально $\omega^{-7/2}$, однако интерференционные члены модулируют это убывание множителями (11). Эта модуляция, специфическая для молекулярной фотоионизации, может быть обнаружена экспериментально.

Фотоионизация молекулы CO_2

CO_2 является линейной трехатомной молекулой. Для таких молекул формула (7) для сечения фотоионизации принимает вид

$$\sigma = \frac{4\pi k^3}{3\omega} \left\{ \left(P_1^2 + \frac{1}{3} Q_1^2 \right) + \left(P_2^2 + \frac{1}{3} Q_2^2 \right) + \left(P_3^2 + \frac{1}{3} Q_3^2 \right) + 2P_2(P_1 + P_3) f_1(kR) + \right. \\ \left. + 2Q_2(Q_1 + Q_3) f_2(kR) + 2[P_2(Q_1 - Q_3) - Q_2(P_1 - P_3)] f_3(kR) + \right. \\ \left. + 2P_1P_3f_1(2kR) + 2Q_1Q_3f_2(2kR) + 2(P_3Q_1 - P_1Q_3) f_3(2kR) \right\}, \quad (13a)$$

если выбивается σ -электрон и

$$\sigma = \frac{4\pi k^3}{3\omega} \left\{ \frac{1}{3} (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + 2Q_2(Q_1 + Q_3) f_4(kR) + 2Q_1Q_3f_4(2kR) \right\}, \quad (13b)$$

если выбивается π -электрон.

В формулах (13) введено новое обозначение

$$C = P_3 + iQ_3Y_{1m}(\theta_{\text{KR}}, \varphi_{\text{KR}}) = \sum_j c_{3j} \int \chi_{3j}(r) \exp(ikr) d^3r. \quad (14)$$

Остальные обозначения определены в (9) и (11). Физический смысл отдельных слагаемых в формулах (13) соответствует смыслу слагаемых в разобранных выше формулах (10) для двухатомных молекул. Модулирующие множители с аргументом kR описывают интерференцию центрального атома с крайними, модулирующие множители с аргументом $2kR$ — интерференцию крайних атомов между собой. Остальные члены описывают вклад каждого из атомов.

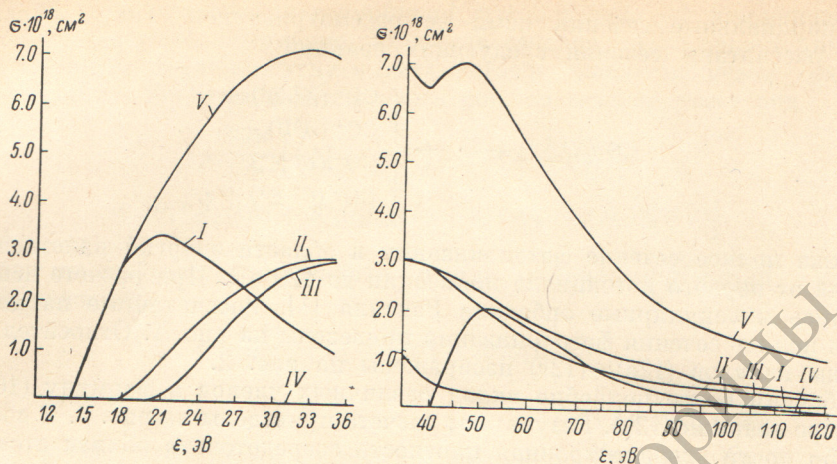


Рис. 1. Сечение фотоионизации CO.

На кривых I—IV изображены парциальные сечения реакций (12a)—(12e), на кривой V — полное сечение фотоионизации.

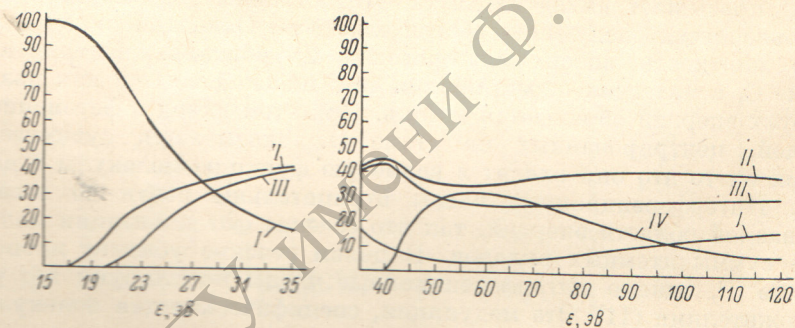


Рис. 2. Относительный вклад различных каналов в сечение фотоионизации CO (в %).

I — X²Σ, II — A²Π, III — B²Σ, IV — C²Σ.

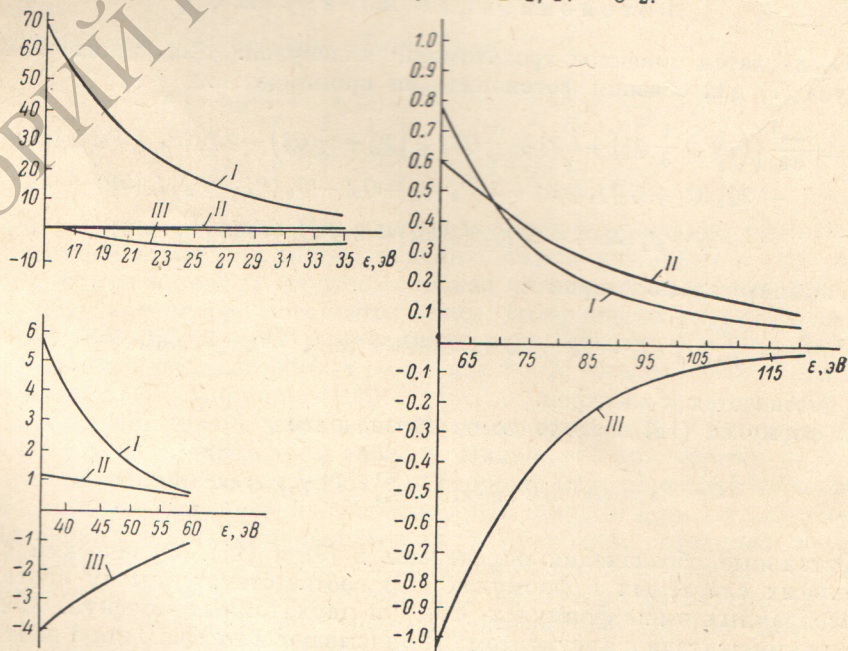
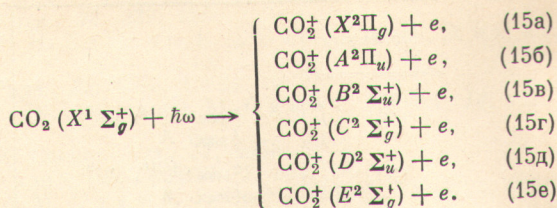
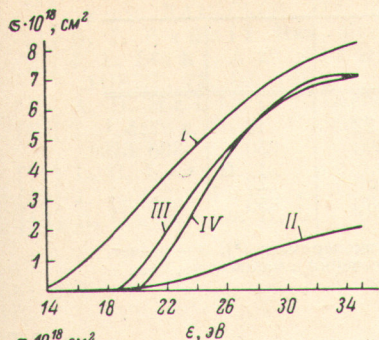


Рис. 3. Вклад различных слагаемых в сечение фотоионизации CO (переход 12a).

I — вклад атома C, II — вклад атома O, III — вклад интерференционных членов.

Потенциалы ионизации молекулы CO_2 приведены в табл. 2. Нами рассчитывались сечения следующих реакций, пороги которых лежат в области энергий от 14 до 120 эВ:



При этом использовались молекулярные орбитали [9]. Результаты расчета парциальных и полного сечений приведены на рис. 4. Относительные вклады различных каналов изображены на рис. 5.

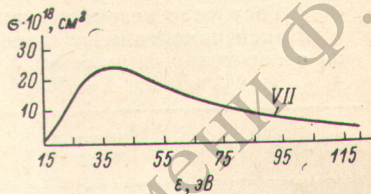
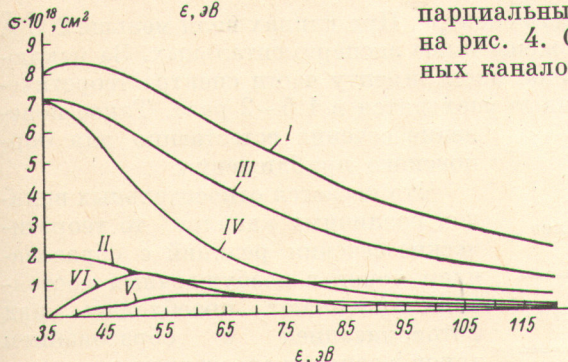


Рис. 4. Сечение фотоионизации молекулы CO_2 .

I — $X^2 \Pi_g$, II — $B^2 \Sigma_u$, III — $A^2 \Pi_u$, IV — $C^2 \Sigma_g$, V — $E^2 \Sigma_g$, VI — $D^2 \Sigma_u$, VII — полное сечение фотоионизации.

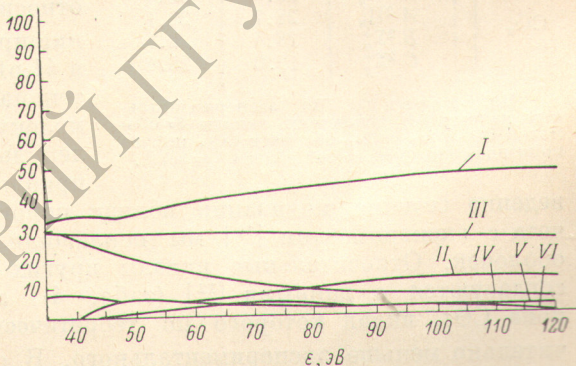
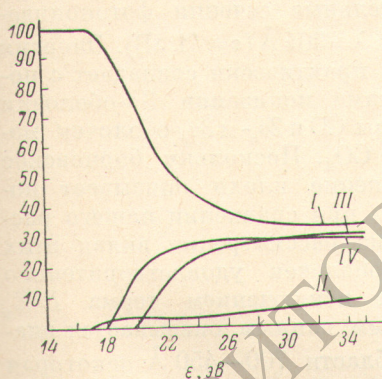


Рис. 5. Относительный вклад различных каналов в сечение фотоионизации CO_2 (в %).

I — $X^2 \Pi_g$, II — $B^2 \Sigma_u$, III — $A^2 \Pi_u$, IV — $C^2 \Sigma_g$, V — $E^2 \Sigma_g$, VI — $D^2 \Sigma_u$.

Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Приближение плоской волны, принятое в настоящей работе для волновой функции фотоэлектрона, наименее приемлемо для электронов с малой энергией вылета. Поэтому вблизи порога вычисленные полные сечения ионизации CO и CO_2 (рис. 1 и 4) растут значительно медленнее, чем экспериментально измеренные [8, 10]. В этой области длины волны света первое борновское приближение (2) можно принять лишь для оценки порядка величины сечения. При уменьшении длины волны света теоретические сечения начинают нарастать. Их максимум находится в области 350 Å и, как видно из табл. 3, по сравнению с экспериментальным максимумом

Сравнение теоретических и экспериментальных данных для полных сечений

Молекула		1	2	3
CO	$\sigma_{\max} \cdot 10^{18}, \text{ см}^2$	22	18	7.5
	$\lambda_{\max}, \text{ \AA}$	590	650	360
CO ₂	$\sigma_{\max} \cdot 10^{18}, \text{ см}^2$	36	22	24
	$\lambda_{\max}, \text{ \AA}$	580	650	360

Примечание. 1 — эксперимент [10], 2 — эксперимент [8], 3 — расчет, выполненный в данной работе. σ_{\max} — величина сечения в максимуме, λ_{\max} — соответствующая длина волны падающего света.

сдвинут в коротковолновую часть спектра. При длинах волн меньше 200 Å рассчитанные сечения расположены выше экспериментальных. За исключением порога, во всей доступной эксперименту части спектра теоретические и экспериментальные данные расходятся в 1.5–2 раза. Такое поведение сечения естественно для борновского приближения.

Таблица 4

Сравнение теоретических и экспериментальных данных по относительным вкладам каналов (в %) вблизи $\lambda = 304 \text{ \AA}$

Молекула	Терм иона	Эксперимент [12]	Расчет
CO	X ² Σ	15.5	10.4
	A ² Π	53.3	45.3
	B ² Σ	31.2	44.3
CO ₂	X ² Π _g	25.9	33.4
	A ² Π _u	28.7	29.1
	B ² Σ _u ⁺	28.4	8.1
	C ² Σ _g ⁺	17.0	29.4

Примечание. Из экспериментальных данных [12] исключены вклады 3σ-оболочки CO и 2σ_u- и 3σ_g-оболочек CO₂, пороги ионизации которых лежат вблизи $\lambda = 304 \text{ \AA}$.

ведение сечения ионизации вблизи порога, при сравнении нашего расчета с экспериментом [12] мы исключили из рассмотрения вклад этих оболочек. Относительные вклады других оболочек удовлетворительно согласуются с данными [12] (табл. 4), за исключением термина B²Σ_u⁺ иона CO₂⁺, вклад которого по теоретическим данным оказывается значительно меньше экспериментального. В области 700–450 Å некоторая информация об относительных вкладах различных каналов в фотоионизацию молекулы CO₂ имеется в экспериментах по люминесценции иона CO₂⁺ [13]. В частности, преобладание ионизации CO₂ с образованием иона в состоянии A²Π_u над ионизацией с образованием иона в состоянии B²Σ_u⁺ [11] находится в согласии с вычисленными относительными вкладами (рис. 5) соответствующих реакций (15б) и (15в).

Авторы благодарны А. Г. Власову, Т. И. Подкладенко и В. Ю. Залесскому за обсуждение результатов.

Литература

- [1] Ф. И. Вилесов, В. И. Клейменов, Ю. В. Чижов. Фотоэлектронная спектроскопия. В кн. «Успехи фотоники», вып. 2. Изд. ЛГУ, 1971; D. T. Turner. «High resolution molecular photoelectron spectroscopy». London, 1969.
- [2] D. R. Bates, U. Opik, J. Roots. Proc. Phys. Soc., A66, 1113, 1953.
- [3] M. R. Flannary, U. Opik. Proc. Phys. Soc., 86, 491, 1965; B. G. Shaw, R. Verry. J. Chem. Phys., 56, 5808, 1972; S. P. Kharé. Phys. Rev., 173, 43, 1968.

- [4] И. Г. Каплан, А. П. Маркин. Опт. и спектр., 24, 884, 1968; 25, 493, 1968.
[5] L. L. Lohr, T. B. Robin. J. Am. Chem. Soc., 92, 7241, 1970.
[6] Н. Д. Солен, У. Фано. Phys. Rev., 150, 30, 1966. И. Г. Каплан, А. П. Маркин. ДАН СССР, 184, 66, 1969.
[7] B. J. Ransil. Rev. Mod. Phys., 32, 239, 1960.
[8] J. L. Bahr, A. J. Blake, J. H. Carver, J. L. Gardner, V. Kumar. JQSRT, 12, 59, 1972.
[9] A. D. McLean. J. Chem. Phys., 32, 1595, 1960.
[10] L. C. Lee, R. W. Carlson, D. L. Judge. M. Ogawa. JQSRT, 13, 1023, 1973.
[11] L. C. Lee, D. L. Judge. J. Chem. Phys., 57, 4443, 1972.
[12] J. L. Gardner, J. A. R. Samson. JESRPh, 2, 259, 1973.
[13] R. Carlson, D. L. Judge, M. Ogawa. J. Geophys. Res., 78, 3194, 1973.

Поступило в Редакцию 3 июня 1974 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЬ