

УДК 539.193/196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. КАПЛАН, А. П. МАРКИН

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА СЕЧЕНИЕ ФОТОИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ В ОБЛАСТИ ДАЛЕКОЙ ОТ ПОРОГА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 16 IV 1975)

1. В последние годы в связи с развитием экспериментов с использованием синхротронного излучения увеличился интерес к поведению атомно-молекулярных систем при облучении их коротковолновым излучением ⁽¹⁾. Этот интерес определяется также разработкой и практической реализацией метода э.с.х.а. (электронная спектроскопия для химического анализа), позволяющего анализировать химический состав сложных соединений по энергии фотоэлектронов ⁽²⁻⁴⁾.

Если процессы фотоионизации атомов достаточно хорошо изучены как в длинноволновой области, так и в области далекой от порога, см. обзоры ^(5, 6), то этого нельзя сказать о процессах фотоионизации молекул. При исследовании фотоэффекта на молекулах необходимо учитывать ряд особенностей, не имеющих место при фотоэффекте на атомах. Сюда относятся: а) многоцентровый характер электронного облака; б) колебания ядер; в) участие электронов в образовании химической связи. В предыдущих работах авторов ⁽⁷⁻⁹⁾ было показано, что многоцентровость электронного облака приводит для фиксированной молекулы к осцилляциям в угловом распределении фотоэлектронов. В области энергий фотона $E_{\phi} > 10^3$ эв, когда длина волны де-Бройля фотоэлектрона становится сравнимой с амплитудой молекулярных колебаний, эти осцилляции в значительной степени затухают ⁽⁹⁾. С другой стороны, влияние колебаний на полное сечение фотоэффекта уменьшается с увеличением энергии кванта и при $E_{\phi} \sim 1$ кэв становится несущественным.

В настоящей работе исследовано влияние участия электронов в образовании химической связи на сечение фотоэффекта и обсуждаются вопросы аддитивности молекулярных сечений.

2. В качестве объекта исследования нами была выбрана молекула этилена, валентная оболочка которой содержит электроны двух типов: σ и π . В плосковолновом приближении для фотоэлектрона, выражение для дифференциального сечения фотоионизации с волновыми функциями метода МО ЛКАО имеет следующий вид:

$$\frac{dQ}{d\Omega} = \frac{\alpha}{\pi\omega} \sum_n q_n(e, q_n)^2 \left| \sum_{a, \rho} C_{a\rho}^n \int e^{i(k \cdot r_a + r_a \cdot e)} \varphi_{a\rho} d\tau_a \right|^2, \quad (1)$$

где ω , k , e — частота, волновой вектор и вектор поляризации фотона; q_n — волновой вектор фотоэлектрона; α — постоянная тонкой структуры; R_a — радиус-вектор, проведенный из начала координат к ядру с номером a . Суммирование по n проводится по всем возможным конечным состояниям системы. $C_{a\rho}^n$ — коэффициент при атомной орбитали $\varphi_{a\rho}$ в n -й молекулярной орбитали; $\rho = 1s, 2s, 2p, \dots$ — тип атомной орбитали. Самосогласованные значения коэффициентов $C_{a\rho}^n$ взяты из работы ⁽¹⁰⁾. Формула (1) и все последующие выражения приводятся в атомных единицах.

Полное сечение фотоионизации получается при усреднении (1) по ориентациям молекулы в пространстве и интегрировании по углам вылета фотоэлектрона. Результаты расчета приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, сечения фотоионизации σ -электронов Q_5-Q_8 с ростом энергии фотона ведут себя аналогично сечению фотоионизации π -электронов Q_1 и одинаковы по порядку величины. Сечения фотоионизации внутренних σ -электронов Q_3 и Q_4 с ростом энергии фотона убывают медленнее, чем Q_5-Q_8 , и при $E_{\text{ф}} \geq 500$ эв почти на порядок превышают последние. Это различие в поведении сечений связано с тем, что две нижние молекулярные σ -орбитали содержат примесь $1s$ -функций атомов углерода. Примесь $1s$ -функций, незначительно влияющая на энергию σ -состояния, существенно увеличивает вероятность фотоионизации из этого состояния.

Таблица 1

Сечения фотоионизации с молекулярных уровней этилена

$E_{\text{ф}}$ кэв	К-электроны		σ -электроны					π -электроны
	Q_1 307,13	Q_2 307,11	Q_3 27,60	Q_4 21,29	Q_5 17,52	Q_6 15,28	Q_7 13,77	Q_8 10,09
0,3			0.(3)905	0.(3)714	0.(3)174	0.(3)277	0.(3)243	0.(3)245
0,4	0.(2)619	0.(2)555	0.(3)701	0.(3)454	0.(4)523	0.(4)556	0.(4)642	0.(4)781
0,5	0.(2)689	0.(2)712	0.(3)477	0.(3)283	0.(4)174	0.(4)241	0.(4)222	0.(4)318
0,6	0.(2)576	0.(2)643	0.(3)307	0.(3)217	0.(5)867	0.(4)156	0.(4)128	0.(4)147
0,7	0.(2)520	0.(2)455	0.(3)227	0.(3)159	0.(5)588	0.(5)884	0.(5)755	0.(5)759
0,8	0.(2)390	0.(2)372	0.(3)184	0.(3)113	0.(5)355	0.(5)519	0.(5)509	0.(5)430
0,9	0.(2)283	0.(2)313	0.(3)145	0.(4)852	0.(5)215	0.(5)310	0.(5)330	0.(5)262
1	0.(2)227	0.(2)242	0.(3)110	0.(4)687	0.(5)142	0.(5)188	0.(5)190	0.(5)167
2	0.(3)358	0.(3)360	0.(4)173	0.(4)114	0.(7)870	0.(6)184	0.(6)138	0.(7)805
3	0.(3)102	0.(3)105	0.(5)536	0.(5)341	0.(7)194	0.(7)482	0.(7)321	0.(7)135
4	0.(4)411	0.(4)417	0.(5)220	0.(5)141	0.(8)688	0.(7)186	0.(7)116	0.(8)378
5	0.(4)201	0.(4)200	0.(5)109	0.(6)693	0.(8)289	0.(8)865	0.(8)499	0.(8)141

Примечания. Сечения Q_i даны в атомных единицах ($1 \text{ а. е.} = 0,27984 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$); n числа под Q_i обозначают потенциалы ионизации в эв; $0(n)klm \dots = 0,00 \dots 0 \text{ кл. м.} \dots$

При $E_{\text{ф}}$, превышающих порог ионизации К-электронов, согласно данным табл. 1, основной вклад в сечение дают К-электроны, что согласуется с расчетами фотоэффекта на атомах. Так, при $E_{\text{ф}}=1$ кэв $(\sum_{i=3}^8 Q_i / \sum_{i=1}^2 Q_i) \approx 0,04$. Поскольку химическая связь незначительно влияет на волновые функции атомных $1s$ -электронов, при энергии фотона большей потенциала ионизации К-электронов суммарное сечение фотоионизации, учитывающее все электроны молекулы, должно быть аддитивно по отношению к атомным сечениям. Для фотоионизации валентных электронов аддитивность не должна иметь место.

3. Для оценки величины неаддитивности сечения фотоионизации валентных электронов в зависимости от энергии падающего кванта, удобно в качестве модельной системы выбрать молекулу H_2 . Ранее нами был проведен такой расчет ⁽⁹⁾ в широком диапазоне энергий $E_{\text{ф}}$ от 10^2 до 10^6 эв. Результаты расчета показали, что аддитивность не имеет места во всем рассмотренном диапазоне. В расчете учитывались переходы иона H_2 только в основное и нижнее возбужденное состояния. В настоящей работе проведен расчет сечения фотоэффекта на молекуле H_2 с учетом перехода иона во все возбужденные состояния.

Если антисимметричную волновую функцию конечного состояния Ψ_{n, q_n} представить в виде суммы произведений волновой функции иона ψ_n на волновую функцию выбитого электрона ν_{q_n} , то с учетом полноты системы волновых функций иона сечение может быть просуммировано по

всем состояниям иона. Для произвольных двухэлектронных систем

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\Omega} &= \frac{\alpha}{2\pi\omega} \sum_n q_n \left| \left\langle \Psi_{n,q_n}(1,2) \left| \sum_{i=1}^2 f_i \right| \Psi_0(1,2) \right\rangle \right|^2 = \\ &= \frac{\alpha}{\pi\omega} \sum_n q_n \left\langle \Psi_0(1,2) \left| \sum_{i=1}^2 f_i^+ \right| \psi_n(1) v_{q_n}(2) \right\rangle \times \\ &\times \left\langle \psi_n(1') v_{q_n}(2') \left| \sum_{i'=1'}^2 f_{i'} \right| \Psi_0(1',2') \right\rangle = \frac{\alpha}{\pi\omega} q \int \Psi_0^*(1,2) (f_1^+ + f_2^+) \times \\ &\times v_q(2) v_q^*(2') (f_1 + f_2') \Psi_0(1,2') d\tau_1 d\tau_2 d\tau_2', \end{aligned} \quad (2)$$

где одноэлектронный оператор $f_i = -i \exp\{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}(\mathbf{e}, \nabla)$, $\Psi_0(1, 2)$ — волновая функция основного состояния системы. При суммировании предполагалось, что импульс выбитого электрона не зависит от состояния образовавшегося иона. Последнее справедливо в области энергий фотона, далеких от порога.

Таблица 2

$E_{\Phi},$ кэВ	$Q_{H_2}^W$	$Q_{H_2}^{HL}$	Q_H	$\frac{Q_{H_2}^W}{2Q_H}$	$\left(\frac{Q_{H_2}}{2Q_H}\right)_{\text{эксн}}$	$(Q_{H_2}^W)_0$	$(Q_{H_2}^W)_1$	$\frac{Q_{H_2}^W - (Q_{H_2}^W)_0}{Q_{H_2}^W}$
0,4	0.(4)458	0.(4)492	0.(4)135	1,70		0.(4)411	0.(5)217	0,103
0,6	0.(4)102	0.(4)112	0.(5)332	1,54		0.(5)918	0.(6)584	0,100
0,8	0.(5)346	0.(5)388	0.(5)122	1,42		0.(5)309	0.(6)237	0,107
1	0.(5)168	0.(5)186	0.(6)563	1,49		0.(5)152	0.(6)104	0,095
2	0.(6)148	0.(6)164	0.(7)503	1,47		0.(6)134	0.(8)932	0,095
4	0.(7)136	0.(7)150	0.(8)447	1,52		0.(7)125	0.(9)805	0,081
5,41	0.(8)486	0.(8)533	0.(8)155	1,57	$1,44 \pm 0,08$	0.(8)448	0.(9)274	0,078
6	0.(8)334	0.(8)367	0.(8)108	1,55		0.(8)307	0.(9)195	0,081
8	0.(8)126	0.(8)137	0.(9)396	1,59		0.(8)116	0.(10)702	0,079
8,39	0.(8)106	0.(8)116	0.(9)335	1,58	$1,45 \pm 0,07$	0.(9)975	0.(10)600	0,080
10	0.(9)578	0.(9)633	0.(9)181	1,60		0.(9)533	0.(10)326	0,078
15	0.(9)143	0.(9)153	0.(10)44	1,63		0.(9)132	0.(11)803	0,077
20	0.(10)53	0.(10)582	0.(10)16	1,66		0.(10)491	0.(11)300	0,077

Примечание. Сечения даны в атомных единицах.

При расчете сечения молекулы H_2 в качестве волновой функции основного состояния была взята функция Вайнбаума, см. (3) в ⁽⁸⁾, с весом вклада ионных структур $\mu=0,2644$. Для равновесного расстояния между ядрами $R_0=1,431$ ат. ед. эффективный Слейтеровский заряд $\xi=1,1937$ ⁽¹¹⁾. При $\mu=0$ функция Вайнбаума переходит в функцию Гайтлера — Лондона. Выбитый из молекулы электрон описывался плоской волной, нормированной на единичный объем.

Усредняя формулу (2) по ориентациям молекулы и интегрируя по углам вылета фотоэлектрона, приходим к следующему выражению для полного сечения

$$\begin{aligned} Q &= \frac{2^9 \alpha \pi \xi^5 N_0^2 q}{3\omega} \left\{ \frac{\xi^2}{(\xi^2 + q^2)^4} \left[1 + \mu^2 + 2\mu S_{ab} + (S_{ab}(1 + \mu^2) + 2\mu) j_0(qR_0) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{2}{3} (\xi R_0)^2 e^{-iR_0} ((1 + \mu^2) j_0(qR_0) + 2\mu) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4\pi} \int \frac{1 + \mu^2 + 2\mu S_{ab} + ((1 + \mu^2) S_{ab} + 2\mu) j_0(|\mathbf{k} - \mathbf{q}| R_0)}{(\xi^2 + |\mathbf{k} - \mathbf{q}|^2)^4} (\mathbf{e}, \mathbf{q})^2 d\Omega_q \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $j_0(u)$ — сферическая функция Бесселя нулевого порядка; $S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$, φ_a и $\varphi_b = 1s$ — слейтеровские орбитали.

Результаты расчета по формуле (3) для $\mu=0,2644$ ($Q_{H_2}^W$) и $\mu=0$ ($Q_{H_2}^{HL}$) приведены в табл. 2. В третьей колонке приведены величини-

ны сечений фотоионизаций атома водорода Q_H , рассчитанные в плосковолновом приближении, см. (43) в ⁽⁹⁾; (формула (43) в ⁽⁹⁾ приведена с опечаткой — опущен множитель $1/3$). Несмотря на то, что в данном расчете учтены вероятности образования иона во всех возбужденных состояниях, величина неаддитивности получилась в среднем на 10% меньше, чем в нашем предыдущем расчете ⁽⁹⁾, в котором учитывалось только нижнее возбужденное состояние иона. Это связано с тем, что использование функции Гайтлера — Лондона завышает сечения. Имеющиеся экспериментальные измерения ⁽¹²⁾ проведены лишь при двух значениях энергии фотона. Согласно расчету с экспериментом следует признать хорошим. Некоторое завышение рассчитанных значений по сравнению с экспериментальными связано с использованием нами плосковолнового приближения.

В табл. 2 приведены также парциальные сечения фотоионизации H_2 с образованием H_2^+ в основном $(Q_{H_2^+}^w)_0$ и в нижнем возбужденном $(Q_{H_2^+}^w)_1$ состояниях. Волновые функции основного и возбужденного состояний H_2^+ строились в виде линейных комбинаций 1s-слейтеровских орбиталей. Каждая линейная комбинация имела свой слейтеровский заряд ⁽¹³⁾, оптимизированный для расстояния между ядрами иона $R_0 = 1,431$ ат. ед. В последнем столбце табл. 2 оценен относительный вклад в сечение процессов с образованием H_2^+ в возбужденных состояниях. Ион H_2^+ в возбужденных состояниях неустойчив по отношению к диссоциации. Из данных табл. 2 следует, что доля диссоциативной фотоионизации H_2 составляет ~8—10%.

Современная экспериментальная методика с большой точностью позволяет определить энергию фотоэлектрона ^(2,3), что дает возможность получать надежные данные о величинах парциальных сечений молекулярных систем. В работе ⁽⁸⁾ было показано, что отношение парциальных сечений $(Q_{H_2^+}^w)_1 / (Q_{H_2^+}^w)_0$ осциллирует в зависимости от энергии фотона E_ϕ . Уточненные значения отношения парциальных сечений приведены на рис. 1. Осцилляции в отношении сечений обусловлены интерференцией фотоэлектрона, испущенного из центров *a* и *b*.

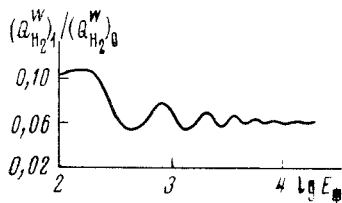


Рис. 1. Зависимость отношения парциальных сечений фотоионизации молекулы H_2 от энергии фотона E_ϕ (эв)

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
9 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сб. Синхротронное излучение в исследовании твердых тел, под ред. А. А. Соколова, «Мир», 1970. ² K. Siegbahn, K. Nordling и др., Электронная спектроскопия, М., «Мир», 1971. ³ K. Siegbahn, C. Nordling et al., ESCA Appl. to Free Molecules, Amsterdam, 1970. ⁴ А. Бейкер, Д. Беттеридж, Фотоэлектронная спектроскопия, М., «Мир», 1975. ⁵ У. Фано, Дж. Купер, Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах, М., «Наука», 1972. ⁶ R. H. Pratt, Phys. Rev., v. 117, 1017 (1960). ⁷ И. Г. Каплан, А. П. Маркин, Оптика и спектроскопия, т. 24, 884 (1968); т. 25, 493 (1968). ⁸ И. Г. Каплан, А. П. Маркин, ДАН, т. 184, 66 (1969). ⁹ И. Г. Каплан, А. П. Маркин, ЖЭТФ, т. 64, 424 (1973). ¹⁰ W. E. Palke, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 2384 (1966). ¹¹ М. Н. Адамов, В. П. Булычев, Теоретич. и эксл. хим., т. 2, 685 (1966). ¹² B. Crasemann, P. E. Koblas et al., Phys. Rev., v. A9, 1143, (1974). ¹³ M. J. Feinberg, K. Ruedenberg, E. L. Mehler, Adv. Quant. Chem., v. 5, 28 (1970).