

文章编号: 1007-4627(2002)02-0125-03

C₂H₄ 价壳层电离连续区光解离研究*

钟志萍¹, 韩小英², 李家明^{2,3}

(1 中国科学院研究生院物理部, 北京 100039;

2 清华大学物理系, 原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084;

3 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要: 在量子数亏损框架下, 利用多重散射自洽方法计算了 C₂H₄ 价壳层电离连续区光吸收谱.

通过对势形共振的峰位分析, 探讨了势形共振对光解离动力学的影响.

关键词: 量子数亏损理论; 多重散射自洽方法; 解离

中图分类号: O561.5 **文献标识码:** A

1 引言

无论是处于孤立态或吸附在表面的小分子, 势形共振现象相当普遍. 其典型特征是在电离阈上几个 eV 附近的连续光吸收和光电离截面中有一个宽的共振. 势形共振与镶嵌在连续态未占据反键轨道联系在一起^[1,2], 必然地势形共振峰对分子光电离动力学有影响(参见文献[3]). 分子解离产物不仅仅是离子, 也可能是中性产物. 离子产物的存在可以直接探测得到, 而中性产物的存在则可以通过荧光测量推测得到. 这里我们以实验测量 C₂H₄ 分子的荧光激发光谱为例, 研究价壳层电离连续区势形共振峰对光解离的影响.

2 理论方法

在多通道量子数亏损理论(MQDT)框架下^[1,4-6], 无限的里德堡态和相邻的连续态可统一地用几个光滑的能量参数(即本征量子数亏损 μ_n 、转换矩阵 U 及本征波函数)描述. 在反应区外, 电子与原子离子或分子离子的相互作用可以用库仑势描述. 而在作用区内, 电子与原子离子或分子离子强烈耦合在一起, 形成激发的复合态. 在反应区内的动力学可以用反映反应区边界条件的本征通道参数刻画. 这里我们感兴趣的是电离阈上的能区, 我们从碰撞的角度处理这种“电子+分子离子”复合体^[5]. 根据 Fano 等^[7]对原子谱的研究, 当出射电子

能量 ϵ 增加到临界值 ϵ_c , 使得出射电子可以越过势垒(由作用在出射电子的吸引力和排斥力共同作用形成), 这样导致在 $\epsilon \approx \epsilon_c$ 能量位置产生延迟峰. 从电子-离子散射观点看, 电子-离子散射持续时间正比于 $2\pi d\mu/d\epsilon$, 故 $2\pi d\mu/d\epsilon$ 也就决定连续电子波函数在内区(反应区内)的振幅, 也即决定了光电离矩阵. 电子-离子散射的持续时间越长, 散射截面越大, 即光电离截面越大. 因此在光电离谱中延迟峰的位置 ϵ_c 对应 $2\pi d\mu/d\epsilon$ 的极大值^[8]. 根据短程相移 τ_n 在 ϵ_c 附近的变化行为可以将延迟峰分成两种类型: (1) 第一种类型对应作用在出射电子的库仑力足够强可以将其束缚, 因此在 ϵ_c 附近的短程相移 τ_n ($\tau_n = \mu_n/\pi$) 急剧跳变, 且跳变为 π , 即: $\Delta\mu_n \approx 1$. 由此形成的宽峰结构也就是所谓的势形共振; (2) 第二种类型对应作用在出射电子的库仑力不够强, 不能将其束缚, 所用通道在 ϵ_c 附近的 μ_n 急剧跳变, 但 $\Delta\mu_n < 1$. 在独立粒子近似下, 本文利用多重散射自洽场方法^[8-11]计算分子的量子数亏损.

3 结果与讨论

图 1(a) 是文献[12]测量的 C₂H₄ 分子在入射光 30—100 nm(即价壳层电离连续区 12.4—41.4 eV) 中性解离产物的荧光激发光谱(500—650 nm). 可以明显看出, 当入射光约在 67 和 85 nm(即 18.5,

收稿日期: 2002-03-05; 修改日期: 2002-05-01

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10004010); 科技部攀登资助项目

作者简介: 钟志萍(1970—), 女(汉族), 福建武平人, 副教授, 从事原子分子物理研究.

14.5 eV)时, 荧光激发光谱有极大值, 但文献[12]没有解释原因.

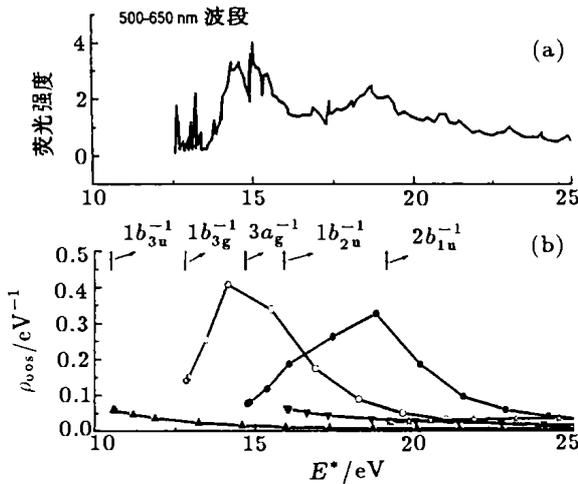


图 1 (a) C_2H_4 中性解离产物发射的荧光激发在(500—650 nm)波段范围的强度总谱; (b)多重散射自治方法计算的 C_2H_4 分子 $1b_{3u}$, $1b_{3g}$, $3a_g$, $1b_{2u}$, $2b_{1u}$ 和 $2a_g$ 各电子激发的振子强度密度 ρ_{00s} 随激发能量 E^* 变化关系 (b) 中竖线表示实验电离阈^[16]; —●— $3a_g^{-1}$, —○— $3b_{3g}^{-1}$, —▲— $3b_{3u}^{-1}$, —▼— $3b_{2u}^{-1}$, —☆— $3b_{1u}^{-1}$.

C_2H_4 基态电子组态可以写为

$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2$$

在 12.4—41.4 eV 价壳层电离连续区的光吸收谱, 主要由 $1b_{3u}$, $1b_{3g}$, $3a_g$, $1b_{2u}$, $2b_{1u}$ 和 $2a_g$ 电子激发或电离构成. 图 2(a) 给出了多重散射自治方法计算的 C_2H_4 分子 b_{1u} , b_{1g} , a_g , b_{2u} 和 b_{3u} 不可约表示的本征量子数亏损和随轨道能量变化关系. 显然, b_{3u} 和 b_{1u} 不可约表示的本征量子数亏损和分别在 0.2, 0.5 Ry 有跳变, 即 $2\pi d\mu/d\epsilon$ 有极大值, 对应地产生延迟峰. 其中 b_{1u} 不可约表示的本征量子数亏损和在 0.2 Ry 的跳变为 1, 即相应的延迟峰是势形共振. 相应地, 图 2(b) 给出了多重散射自治方法计算的 C_2H_4 分子 $1b_{3u}$, $1b_{3g}$, $3a_g$, $1b_{2u}$, $1b_{3u}$ 和 $2a_g$ 各电子激发的振子强度密度随激发能量变化关系. 值得指出的是我们的计算是在自治层次, 电离阈值用实验值^[8]修正. 显然从总谱中可以看到, 在 14.2 和 17.5 eV 附近有两个延迟峰, 分别对应 $1b_{3g}$ 电子和 $3a_g$ 电子跃迁到具有 b_{1u} 不可约表示的连续通道形成的势形共振. 见图 2(c) 展现 $1b_{1g}$ 电子跃迁到各个连续通道的振子强度和总的连续区振子强度. 注意

$b_{1u} \leftarrow b_{1u}$, $b_{1u} \leftarrow b_{2u}$, $b_{1u} \leftarrow b_{3u}$ 是禁戒跃迁. 由于 $1b_{3g}$, $3a_g$ 这两个电子的电离阈值不同, 导致相应两个势形共振的激发能量不同, 见图 1(b). 两个势形共振峰的位置分别为 14.2 和 17.5 eV, 这和 C_2H_4 荧光激发在(500—650 nm)波段范围的总谱的极大值位置(即 14.5, 18.5 eV)比较接近. 这是因为势形共振与镶嵌在连续态未占据反键轨道联系在一起^[1, 2], 因此 C_2H_4 分子在势形共振解离几率比较大, 导致在该处中性解离产物(主要是 C_2H^+ ^[12])发射的荧光强度强.

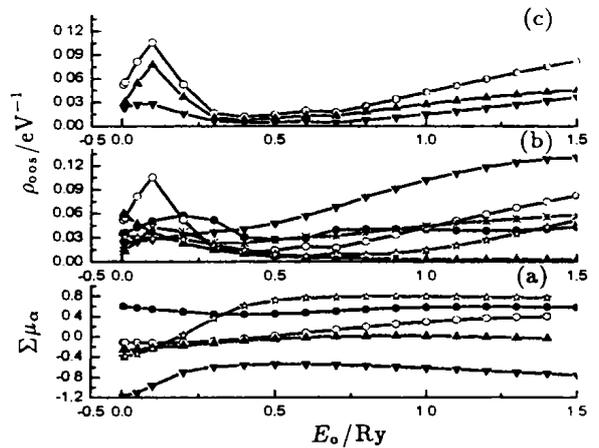


图 2 多重散射自治方法计算的 C_2H_4 分子 b_{3u} , b_{3g} , a_g , b_{2u} 和 b_{1u} 不可约表示的本征量子数亏损 $\sum\mu_n$ 和 $1b_{3u}$, $1b_{3g}$, $3a_g$, $1b_{2u}$, $2b_{1u}$ 和 $2a_g$ 各电子激发的振子强度密度 ρ_{00s} 随轨道能量 E_0 变化关系 (a) —●— a_g , —○— b_{3g} , —▲— b_{3u} , —▼— b_{2u} , —☆— b_{1u} ; (b) —●— a_g^{-1} , —○— b_{3g}^{-1} , —▲— $1b_{3u}^{-1}$, —▼— $1b_{2u}^{-1}$, —☆— $2b_{1u}^{-1}$, —•— $2a_g^{-1}$; (c) —○— $1b_{3g}^{-1}$ total, —▲— $b_{2u} \leftarrow 1b_{3g}$, —▼— $b_{1u} \leftarrow 1b_{3g}$.

4 结论

在量子数亏损框架下, 我们利用多重散射自治方法计算了 C_2H_4 价壳层电离连续区光吸收谱, 标识出在价壳层电离连续区有两个势形共振峰. 因为势形共振可以认为是镶嵌在连续态未占据反键轨道引起的, 因此预期在势形共振峰附近分子解离几率比较大. 这和实验测量的 C_2H_4 中性解离产物发射的荧光强度谱的峰值基本一致.

我们的理论计算值是自治层次得到的, 没有考虑组态间相互作用, 而得到的结果已能较好地说明实验. 进一步, 我们可以考虑通道的相互作用: 从一个自治场的单电子哈密顿量 h_0 出发, 计算所有束

缚、非束缚态的波函数, 并以之为完备基, 构成具有一定耦合方式和轨道占据数的通道波函数. 这点已在原子多通道理论中实现^[13-15]. 我们将由此构

筑分子超激发态结构, 从碰撞的角度处理这种“电子+分子离子”复合体^[5], 从而更精确地描述电离、解离等情况. 这是我们锲而不舍的追求目标.

参 考 文 献:

- [1] Li Jiaming. Quantum Defect Theory — Dynamics of Exited Atoms and Molecules[C]. In: Loents D C, Meyerhoff W E, Meyerhoff J R ed. Electronic and Atomic Collisions[M]. Amsterdam: Elsevier, 1986, 621.
- [2] Langhoff P W. Resonances in Electron Molecule Scattering, Van der Waals Complexes, and Reactive Chemical Dynamics [C]. In: Truhlar D G ed. American Chemical Society, Washington: DC, 1984.
- [3] Holland D M P, Hayes M A, Karlsson L, *et al.* A Photoelectron Spectroscopy Study of the Valence Shell Photoionization Dynamics of Acetylene[J]. J Elec Spec Rel Phen, 1998, **97**: 253.
- [4] Fano U. Quantum Defect Theory of Uncoupling in H₂ as an Example of Channel-interaction Treatment [J]. Phys Rev, 1970, **A2**: 353.
- [5] Lee C M. Multichannel Dissociative Recombination Theory [J]. Phys Rev, 1977, **A6**: 109.
- [6] 李家明. 电子与类离锂离子碰撞激发[J]. 物理学报, 1980, **29**: 419.
- [7] Tong X M, Li Jiaming, Pratt R H. Delayed Maxima in Photoionization Cross Section of Ions [J]. Phys Rev, 1990, **A42**: 5 348.
- [8] Fano U, Cooper J W. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths[J]. Rev Mod Phys, 1968, **40**: 441.
- [9] Johnson K H. Advances in Quantum Chemistry [C]. In: Lowdin P O ed. New York: Academic Press, 1973, 143.
- [10] Liang X L, Pan X P, Li Jiaming. Ionization Channel of Superexcited Molecules[J]. Chin Phys Lett, 1985, **2**: 545.
- [11] 潘晓川, 梁晓玲, 李家明. 量子数亏损理论——多重散射计算方法[J]. 物理学报, 1987, **36**: 426.
- [12] Kameta K, Seta T, Watanabe M, *et al.* Neutral Dissociation Processes of Superexcited Ethylene in the VUV Region[J]. J Elec Spec Rel Pheno, 1998, **101**: 65.
- [13] 邹宇, 全晓民, 李家明. 原子结构的相对论性多通道理论——原子能级及物理参数 μ_n , U_n [J]. 物理离学报, 1995, **44**: 50.
- [14] Huang W, Zou Y, Li Jiaming. Atomic Energy Levels and Land'e g Factors: A theoretical study[J]. Phys Rev, 1995, **A52**: 2 770.
- [15] Tong X M, Zou Y, Li Jiaming. Relativistic Multichannel Theory: Theoretical studies of excited energy structure of Ar atom [J]. Chinese Phys Lett, 1995, **12**: 351.
- [16] Hollebone B P, Neville J J, Zheng Y, *et al.* Valence Electron Momentum Distributions of Ethylene; Comparison of EMS Measurements with near Hartree-Fock Limit, Configuration Interaction and Density Functional Theory Calculations[J]. Chem Phys, 1995, **196**: 13.

Study on Photodissociation Dynamics in Valence-shell Continuum Region of C₂H₄*

ZHONG Zhi-ping¹, HAN Xiao-ying², LI Jia-ming^{2, 3}

(1 Department of Physics, the Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

2 Department of Physics, Center of Atomic and Molecular Nanosciences Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The photoabsorption spectra in the valence-shell continuum region of C₂H₄ are calculated by the multi-scattering self-consistent-field method in the framework of the quantum defect theory. The energy positions of potential shape resonance are determined. The influence of the potential shape resonance on photodissociation dynamics is discussed.

Key words: quantum-defect theory; multiple-scattering self-consistent-field method; dissociation

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10004010); Ministry of Science and Technology