

PREDISSOCIATIE:

Kortlevende Eigentostanden of Intramoleculaire Dynamika

Wim Ubachs

Laser Centrum, Vrije Universiteit, Amsterdam

1. Inleiding

In quantummechanische afleidingen van eigentostanden van molekulen worden twee soorten toestanden gevonden: gebonden toestanden en continuum-toestanden. Als we (auto)ionisatie buiten beschouwing laten dan beschrijven de continuum-toestanden het proces van dissociatie. Bij predissociatie gaat het om kortlevende aangeslagen toestanden van een molekuul, die de karakteristieke signatuur van zowel gebonden als dissociatieve toestanden hebben: de energie is welbepaald en ze dissociëren. Gewoonlijk wordt predissociatie beschouwd als een *intramolekulaair dynamisch proces*, waarbij een gebonden eigentostand via een interactie (storing) koppelt aan een continuumtoestand, waardoor er een bepaalde kans is, dat het molekuul in brokstukken uiteenvalt. Die dissociatiekans geeft dan aanleiding tot een verkorting van de levensduur, die zeer uiteen kan lopen: 2×10^{-14} s voor de $C^3\Pi_u$ toestand van N_2 en 10^{-5} s voor de $C^1\Pi_u$ toestand van K_2 . Er vanuit gaande dat een typische waarde voor de stralingslevensduur 10^{-8} - 10^{-9} s bedraagt, dan volgt dat de competitie tussen straling en dissociatie naar beide kanten kan doorslaan.

In het onderstaande zal eerst een wat gedetailleerdere theoretische beschrijving van het fenomeen predissociatie gegeven worden (§2) en daarna zullen enkele experimentele resultaten gepresenteerd worden die onlangs gevonden zijn voor koolmonoxide (§3). De resultaten zijn verkregen via 1 XUV + 1 UV fotoionisatie, waarbij toestanden met een energie van 13 eV geëxciteerd zijn met een smalbandige extreem ultraviolet laser. Verder zij vermeld dat de probleemstelling van predissociatie van CO niet alleen een molekuulfysische is. CO is namelijk, na H_2 , het meest voorkomende molekuul in het universum, en uit vele astrochemische modellen blijkt dat de predissociatie snelheden van CO bepalend zijn voor de ordening van atomen in specifieke molekulen ter plekke (bijv. in donkere interstellaire wolken of regio's rond sterren).

2. Predissociatie; theorie

Het is bekend [1] dat de golfvunctie voor een twee-atomig molekuul in de Born-Oppenheimer benadering separabel is in een electronisch en een kerndeel en geschreven kan worden als:

$$\Psi_{Mol}^0 = \Phi_i(r, R) \chi_N(R, \theta, \phi) \quad (1)$$

waarmee de golfvergelijking:

$$H^0 \Psi_{Mol}^0 = E^0 \Psi_{Mol}^0 \quad (2)$$

op bekende wijze gereduceerd kan worden tot de Schrödingervergelijking voor de kernbeweging:

$$\left[T^N(R, \theta, \phi) + V_{eff}(R) \right] \chi_N(R, \theta, \phi) = E^0 \chi_N(R, \theta, \phi) \quad (3)$$

met daarin voorkomend een effectieve potentiële energie, die berekend kan worden voor elke waarde van R : Merk op dat als voor $V_{eff}(R)$ een eenvoudige Coulombpotentiaal e^2/R wordt ingevuld χ_N de oplossingen voor de electrongolffunctie van het waterstofatoom geeft. Echter we beschouwen nu het geval, waarin χ_N een golffunctie is die de kernbeweging representeert, in het veld van de electronen. In de 0^e orde, en voor een bepaalde electronconfiguratie (d.w.z. zonder configuratie-interacties) is $V_{eff}(R)$ ofwel puur repulsief (en een continu dalende potentiaal voor $R \rightarrow \infty$) ofwel gebonden met een enkelvoudig minimum. In het laatste geval volgen altijd regelmatige oplossingen voor de eigenenergieën E^0 :

$$E_{vN}^0 = \sum_{k,l} Y_{kl} [J(J+1)]^l (v + \frac{1}{2})^k \quad (4)$$

met v het vibratie-quantumgetal en J het rotatie-quantumgetal. De zg. Dunham-coëfficiënten Y_{kl} hangen af van de precieze vorm van de potentiaal. In 0^e orde vinden we dus regelmatige energie-separaties tussen de gebonden toestanden.

Het fenomeen predissociatie kan nu beschreven worden als een storingsprobleem, op een basis van 0^e orde golffuncties Ψ_{Mol}^0 . De 1^e orde storingstermen volgen uit de matrixelementen:

$$\langle \Psi_{Mol}^0 | H^{el} + T^N + H^{rel} | \Psi_{Mol}^0 \rangle \quad (5)$$

Storingen kunnen veroorzaakt worden door bijv. configuratie-interacties (d.w.z. de electronische termen zijn gemengd), door relativistische effecten zoals de spin-baan wisselwerking, en door afwijkingen van de Born-Oppenheimer benadering (bijv. een koppeling tussen de kern- en electronenbeweging). Door die interacties worden de nieuwe golffuncties:

$$\Psi_{Mol}^1 = \sum_i c_i \Psi_i^0 \quad (6)$$

waardoor de gebonden toestanden gedeeltelijk gemengd kunnen worden met een fractie van een dissociatieve toestand: predissociatie.

Als voorbeeld nemen we een term, die in de Hamiltoniaan verschijnt in geval van een koppeling tussen het rotationeel en het electronisch baanimpuls-moment: J^+L^- . Deze term, die buiten het bestek van de Born-Oppenheimer benadering valt, koppelt electronische toestanden met verschillende waarden voor Λ , de projectie van het electronisch baanimpulsmoment op de internucleaire as van het molekuul, en zorgt voor de zg. Λ -doublet opsplitsing [1]. Het matrix element:

$$\begin{aligned} \langle \Lambda \Omega v J p | -\frac{1}{2\mu R^2} J^+L^- | \Lambda + 1, \Omega + 1, v' J' p' \rangle = \\ = \langle v | B | v' \rangle \langle \Lambda | L^- | \Lambda + 1 \rangle \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)} \delta_{JJ'} \delta_{pp'} \end{aligned} \quad (7)$$

geeft aan dat bij een storing van twee toestanden met $\Delta\Lambda = \pm 1$, en met $\Omega=0$ voor een van beide, het storings-matrix element schaalt met:

$$H_{12} \propto \sqrt{J(J+1)} \quad (8)$$

In zijn algemeenheid geldt dat in afwezigheid van externe velden alleen toestanden met gelijke J (totaal implsmoment) en p (pariteit) elkaar kunnen storen, vanwege:

$$[H, J^2] = [H, p] = 0 \quad (9)$$

Storingen die schalen met $\sqrt{J(J+1)}$ worden heterogene interacties genoemd terwijl storingen, waarvoor de matrix elementen onafhankelijk van het impulsmoment-quantumgetal J zijn, homogeen heten. Puur electrostatische interacties (configuratie interacties) zijn i.h.a. homogeen.

Nu maken we onderscheid tussen het geval waarbij een bepaalde toestand gestoord wordt door een andere gebonden toestand, ofwel door een repulsieve toestand. In het laatste geval worden de predissociatie-rate k en de lijnverbreding Γ gegeven door Fermi's Golden Rule:

$$k = 2\pi\Gamma = 4\pi^2\rho(E) \left| \langle \Psi_{Mol}^0 | H_{int} | \Psi_{pert} \rangle \right|^2 \quad (10)$$

waarin $\rho(E)$ de toestandsdichtheid van de storende continuümfunctie Ψ_{pert} is. Deze k is ook de observabele, die experimenteel als een lijnverbreding van de gebonden toestand kan worden waargenomen. In het voorbeeld van een heterogene storing zal k dus schalen met het kwadraat van het matrix-element, dus met $J(J+1)$. Het formalisme van Fermi's Golden Rule resulteert in een lijnverbreding in de vorm van een Lorentziaan. Dit formalisme verliest echter zijn geldigheid wanneer ook de continuümgolffunctie Ψ_{pert} geëxciteerd wordt. In zo'n geval neemt de lijnvorm een asymmetrische zg. Beutler-Fano-vorm aan zoals waargenomen in de predissociatie van H_2 .

Een indirecte of zg. "accidental" predissociatie kan zich voordoen als een gebonden toestand Ψ_0 wordt gestoord door een andere gebonden storende toestand Ψ_1 , die op zijn beurt gekoppeld is met een dissociatieve toestand Ψ_{dis} . De eigenenergieën en predissociatie-rates k worden dan gevonden na diagonalisatie van de storingsmatrix:

$$\begin{pmatrix} E_0 & H_{01} \\ H_{01} & E_1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

waarin H_{ij} de interactie-matrixelementen zijn. Via de tussentoestand Ψ_1 , die via Fermi's Golden Rule aan een continuüm gekoppeld is, krijgt toestand Ψ_0 , ook een dissociatieve fractie, waardoor de toestand predissocieert. Naarmate het energie-verschil E^0 en E^1 van de toestanden Ψ_0 en Ψ_1 , kleiner wordt zal de inmenging van de dissociatieve fractie groter worden. Zo treedt er dus een predissociatie-resonantie op, voor een bepaald J -quantumgetal waarbij de energieopsplitsing $E^0 - E^1$ minimaal is. Als gevolg van de interactie tussen de gebonden toestanden $E^0(J)$ en $E^1(J)$, zullen ook de energienivo's gaan opschuiven, in de vorm van een anti-crossing. Zo zal in het geval van een "accidental" predissociatie lijnverbreding gepaard gaan met een spectrale storing.

In het bovenstaande zijn electronische predissociaties beschreven, waarbij een electronische koppeling met een repulsieve toestand de predissociatie bewerkstelligt. Daarnaast bestaan puur rotationele predissociaties, waarbij slechts een enkele electronische toestand in het geding is. Predissociatie kan dan optreden door het mechanische effect bij hoge rotatietoestanden als de centrifugaalkrachten sterker worden dan de chemische bindingskrachten.

3. Predissociatie in enkele hoogaangeslagen toestanden van koolmonoxide (CO)

CO is het sterkst gebonden molecuul in de natuur. Dissociatieverschijnselen kunnen zich pas voordoen na excitatie met golflengtes korter dan 118 nm, corresponderend met de

bindingsenergie. Met een smalbandige ($\Delta\nu_L=0.3 \text{ cm}^{-1}$) extreem ultraviolette laser, afstembaar in het golflengtegebied tussen 90 en 100 nm, zijn een groot aantal aangeslagen predissocierende toestanden van CO bestudeerd [2,3], waarvan er hier een tweetal uitgelicht zullen worden. Uit eerder werk [4,5] is bekend dat de dissociatie-opbrengst 99% bedraagt en dat het fluorescentiekanaal verwaarloosbaar klein is. Dat betekent dat lijnverbreding direct een maat is voor de predissociatiesnelheid k_p .

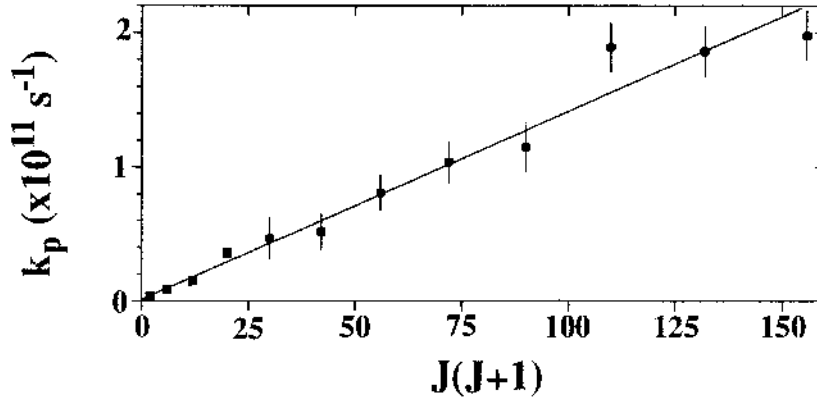


Fig. 1: Predissociatiesnelheden voor de $\Pi^+(J)$ nivos van de $(4p\pi)L^1\Pi$, $v=0$ Rydberg toestand van CO als functie van $J(J+1)$. Data voor $J \leq 4$ uit ref [6].

Eerst beschouwen we de $(4p\pi)L^1\Pi$, $v=0$ Rydberg toestand. In deze $^1\Pi$ -toestand zijn alle rotatietoestanden J dubbel ontaard, wat wordt aangegeven met $\Pi^+(J)$ en $\Pi^-(J)$ nivos, aangezien de pariteiten van de ontaarde nivos tegengesteld zijn. We vinden dat de $\Pi^-(J)$ nivos, waargenomen in de spectrale Q-tak, niet verbreed zijn. Voor de $\Pi^+(J)$ nivos, waargenomen in de P- en R-tak, is een toenemende lijnverbreding gevonden voor de hogere J 's. De afgeleide predissociatie-snelheden k_p voor $\Pi^+(J)$ nivos zijn uitgezet in Fig. 1; daaruit blijkt een lineair verband tussen k_p en $J(J+1)$. Het resultaat is volledig in overeenstemming met de beschreven interactie in verg. (8), als we aannemen dat de $L^1\Pi$ toestand gestoord is door een repulsieve toestand van $^1\Sigma^+$ symmetrie. Voor een dergelijke interactie geldt $\Delta\Lambda=1$, de storing is dan heterogeen en vanwege pariteitsbehoud (δ_{pp}) kan de $^1\Sigma^+$ -toestand de $\Pi^-(J)$ -componenten niet storen.

Als tweede voorbeeld beschouwen we de $(4d\sigma)^1\Sigma^+$, $v=0$ Rydberg toestand. In het waargenomen spectrum (Fig. 2) zijn de storings- en predissociatie-effecten direct zichtbaar. Merk bijv. de lijnversmalling op bij hogere J -waardes; toestand $J=22$ wordt niet gezien vanwege de snelle predissociatie. De predissociatie-snelheden zijn ook nu bepaald uit de rotatietoestands-afhankelijke lijnverbreding. Bovendien blijkt uit een nauwkeurige analyse van de spectrale lijnposities dat sommige toestanden verschoven zijn t.o.v. energieën die men verwacht voor een ongestoorde rotor met $v=0$:

$$E = v_0 + BJ(J+1) \quad (12)$$

Deze vergelijking volgt uit verg.(9) met $v=0$, $Y_{10}=B$ en v_0 de elektronische energie. De predissociatie-snelheden en energie-verschuivingen zijn uitgezet in Fig. 3. Het blijkt dat er bij $J=8$ en $J=12$ predissociatieresonanties optreden, die gepaard gaan met energie-verschuivingen in de vorm van zg. "anti-crossings". Voor $J=22$ is er ook een predissociatie-resonantie, die zo

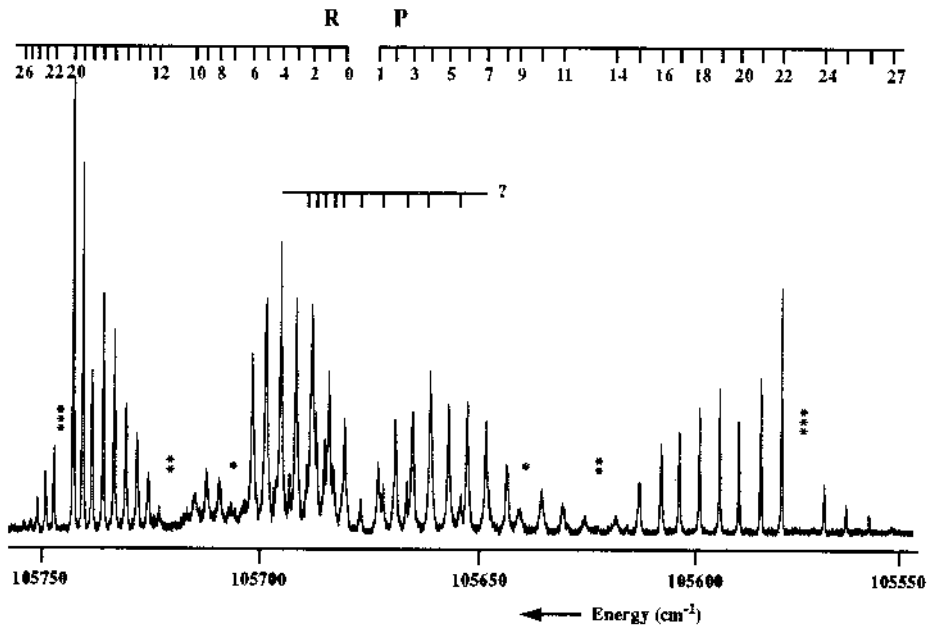


Fig. 2: Waargenomen spectrum van de $(4d\sigma)^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ (0,0) band. De storingen bij $J=8$, 12 en 22 zijn met (*) aangegeven.

sterk is dat geen lijn kon worden waargenomen; deze resonantie is echter zeer lokaal, aangezien de burens $J=21$ en $J=23$ niet gestoord lijken. Blijkbaar is in het geval van de $(4d\sigma)^1\Sigma^+$, $v=0$ toestand sprake van indirecte of "accidental" predissociaties, waarvoor andere gebonden toestanden verantwoordelijk zijn, die op hun beurt weer gepredissocieerd zijn.

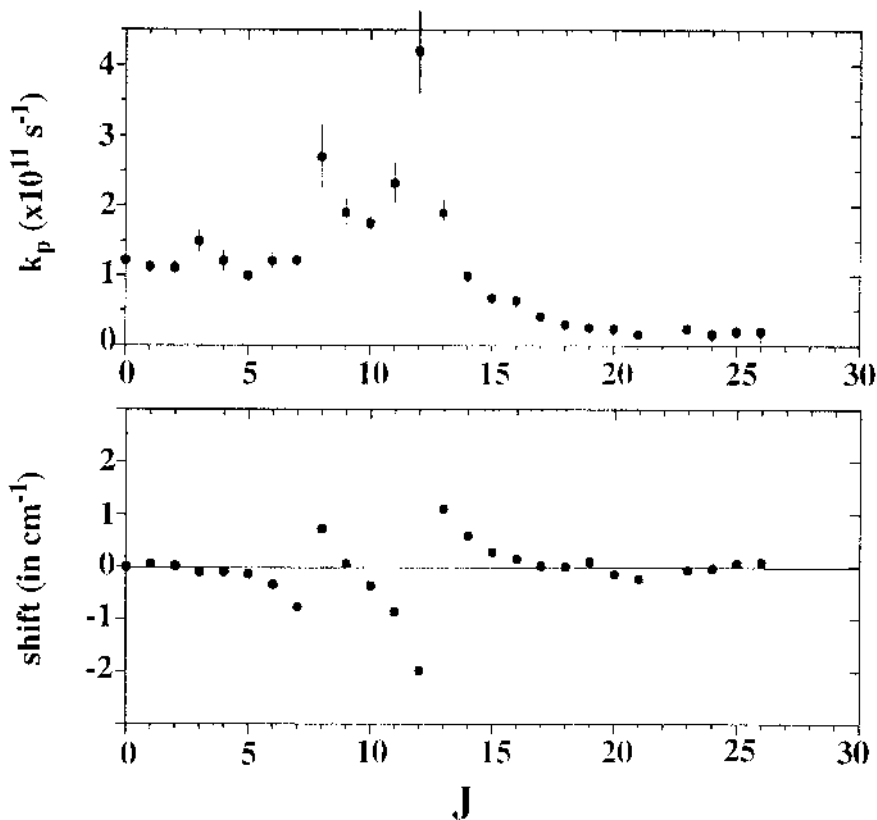


Fig. 3: Predissociatiesnelheden (boven) en energieverplaatsingen (onder) voor de rotationele niveaus van de $(4d\sigma)^1\Sigma^+$, $v=0$ Rydberg toestand van CO.

4. Epiloog

In het voorgaande zijn twee typische gevallen van predissociaties in CO behandeld; een waarbij het koppelings-matrixelement met een repulsieve potentiaal een rol speelt, en een waarbij meervoudige "accidental" predissociaties optreden. Bij excitatie-energieën van 13eV is de elektronische toestandsdichtheid in CO zeer groot. Veelvuldig voorkomende interacties, die aanleiding geven tot predissociatie, kunnen dan op twee manieren geanalyseerd worden; deze worden hier kwalitatief aangeduid:

(a) diabatische potentiaalcurves $V(R)$, waarop het deeltje $\Psi(R)$ zich beweegt; op de snijpunten kan dan m.b.v. een Landau-Zener cross-over kans de weg naar dissociatie berekend worden.

(b) adiabatische potentiaalcurves, waarin afstoting van toestanden met gelijke symmetrie reeds verdisconteerd is; deze potentialen hebben een gecompliceerde vorm met meervoudige minima; predissociatie volgt dan uit de waarschijnlijkheid van tunneling door een potentiaalbarriere.

Uit model (a) is het aspect van *intramoleculaire dynamica* het meest direct zichtbaar: er is een overgang van een gebonden naar een dissociatieve toestand. In model (b) is predissociatie gerepresenteerd door een gemengde golffunctie, die verwijst naar een *kortlevende eigentoestand*. Beide invalshoeken zijn bruikbaar. We merken op dat het gebruik van potentiaalcurven slechts een hulpmiddel is: ze corresponderen niet met quantummechanische observabelen.

Met dank aan Kjeld Eikema en Wim Hogervorst.

Referenties

- [1] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, "Perturbations in the spectra of diatomic molecules", Academic Press, Orlando, 1986
- [2] C. Letzelter, M. Eidelsberg, F. Rostas, J. Breton and B. Thieblemont, Chem. Phys. **114** (1987) 273
- [3] M. Eidelsberg and F. Rostas, Astron. Astroph. **235** (1990) 472
- [4] P.F. Levelt, W. Ubachs and W. Hogervorst, J. Chem. Phys. **97** (1992) 7160
- [5] K.S.E. Eikema, W. Hogervorst and W. Ubachs, submitted to Chem. Phys.
- [6] M. Drabbels, J. Heinze, J.J. ter Meulen and W.L. Meerts, J. Chem. Phys., sept. 1993