

# FOTOIONIZACION Y ESTRUCTURA MOLECULAR\*

Alejandro Palma

Investigación Básica de Procesos  
Instituto Mexicano del Petroleo  
Apartado Postal 14-805  
07730 México 14, D. F.

## RESUMEN

Se hace una presentación de trabajos teóricos sobre fotoionización y estructura molecular realizados por el autor en colaboración con otros investigadores. Se hace énfasis en las repercusiones que el proceso de fotoionización tiene sobre la geometría molecular. Específicamente se considera el efecto de la ionización en orbitales profundos, encontrándose que contrariamente a lo que se sostiene tradicionalmente, estos orbitales tienen efectos importantes en la geometría molecular. Se considera también el problema del cálculo de intensidades relativas de fotoionización para el espectro completo. Los resultados obtenidos con el modelo propuesto se comparan siempre con resultados experimentales y otros modelos teóricos.

## ABSTRACT

A presentation is here given of the theoretical work on photoionization and molecular structure carried out by the author and

\* Parcialmente financiado por CONACYT (PCCBNAL - 790243).

coworkers. The implications of the photoionization process on the molecular geometry are emphasized. In particular, the ionization effect on deep orbitals is considered and it is shown that, contrary to traditional thinking, these orbitals have relevant effects on the molecular geometry. The problem of calculating photoionization relative intensities for the full spectrum is also considered, and the results of the present model are compared with experimental and other theoretical results.

"Experiments are the only means of  
knowledge at our disposal.  
The rest is poetry, imagination".

M. Planck

## 1. INTRODUCCION

El concepto de estructura molecular tiene sus raíces en el siglo pasado y empieza con los trabajos pioneros de Kekulé, Cooper y Butlerov<sup>(1)</sup>, siendo este último quien empieza a usar por primera vez el concepto a través del vocablo "estructura química". Tales investigaciones tratan de dar respuesta fundamentalmente a dos preguntas: ¿Qué forma tienen las moléculas? ¿Es posible asociarle a una molécula una geometría bien definida?

El concepto de geometría molecular que estos tres investigadores introdujeron ha evolucionado gradualmente pasando desde meros símbolos de escritura hasta justificarlo teóricamente con demostraciones matemáticas como el trabajo de Born-Oppenheimer<sup>(2)</sup>. Al lado de la geometría debemos también reconocer el concepto de estructura electrónica. Ambas están íntimamente relacionadas y dependen crucialmente una de la otra. Recientemente el concepto de estructura molecular ha sido discutido<sup>(3)</sup>, así como también los fundamentos y demostraciones teóricas que lo justifican<sup>(4)</sup>.

El dogma central de la física molecular, y justificación teórica del concepto de geometría molecular, ha sido hasta ahora la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>(2)</sup>. Comúnmente tal aproximación se justifica recu-

riendo a la gran diferencia existente entre las masas de los núcleos y los electrones; de hecho la demostración de Born-Oppenheimer utiliza el parámetro  $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}}$  para hacer un desarrollo perturbativo, donde  $m$  es la masa del electrón y  $M$  la masa nuclear. Parece ser que tal diferencia en las masas no es un argumento esencial a la demostración, ya que ésta puede hacerse alternativamente a través del teorema del virial<sup>(4)</sup>, lo cual introduciría severos cambios en la presentación y justificación que normalmente se manejan en textos bastante populares<sup>(5)</sup>.

Por otro lado, un fenómeno que muestra una falla clara de la aproximación de Born-Oppenheimer es el efecto Jahn-Teller, en especial cuando esto ocurre en la fotoionización de moléculas pequeñas que presentan un grado elevado de simetría. La descripción, por ejemplo, de la fotoionización del metano ( $\text{CH}_4$ ) cuando se extrae el electrón  $1t_2$ , tiene que hacerse en base a un modelo no-adiabático, ya que el concepto de superficie de potencial pierde todo significado debido a la presencia de una degeneración triple en el estado electrónico de la molécula ionizada.

La fotoionización y la estructura molecular se relacionan así a través de los cambios en la geometría que experimentan las moléculas inducidas por la acción del fotón. En este trabajo hacemos una presentación de investigaciones recientes<sup>(9,10,12,13,15,16)</sup> que hemos desarrollado en estructura electrónica y vibracional de moléculas pequeñas y su relación con ciertos trabajos experimentales.

## 2. ESTRUCTURA ELECTRONICA

La técnica experimental que permite estudiar la distribución de los electrones en una molécula se conoce como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y fue desarrollada fundamentalmente por K. Siegbahn de la Universidad de Uppsala<sup>(6)</sup>. Mediante esta técnica se extraen electrones de una molécula por un proceso fotoeléctrico, los electrones expulsados son analizados en un detector, determinándose su energía cinética y su intensidad. El patrón así obtenido constituye una clase de huella digital de la molécula en estudio. En la Fig. 1 mostramos un espectro esquemático que se obtendría para una molécula diatómica heteronuclear como el CO.

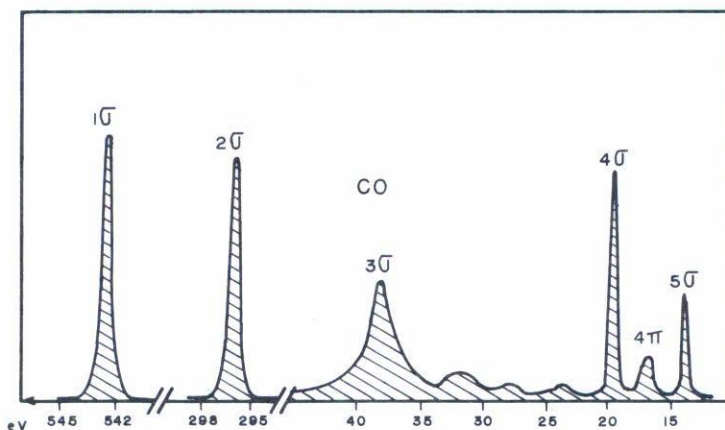


Fig. 1. Espectro ESCA completo del CO, donde se aprecia claramente la división entre el carozo y la región de valencia. (Ref. 17).

De la apariencia del espectro notamos que los espacios vacíos indican los lugares donde no pueden existir electrones y la parte sombreada del espectro muestra la detección de electrones. El área de estas partes sombreadas es la intensidad con que se detectan los electrones expulsados. Esta es una manifestación de que en la región energética los electrones se encuentran en regiones preferenciales en la molécula, lo cual es un efecto de cuantización muy similar al que ocurre en átomos, aunque aquí en lugar de tener líneas bien definidas obtenemos pequeñas bandas o regiones que resultan ser las precursoras de las bandas que conocemos en los sólidos.

La interpretación de estos espectros tiene necesariamente que hacerse con los métodos proporcionados por la química cuántica. En particular, la interpretación se basa en resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones, los cuales sufren atracciones hacia diferentes núcleos con carga positiva. De la solución aproximada de este sistema electrónico surge toda una variedad de conceptos que se utilizan para identificar e interpretar los resultados experimentales. Así sabemos, por ejemplo, que el pico más externo en el CO es un orbital 5σ con energía or

bital aproximada de 14 eV y que los agujeros más internos son casi atómicos, muy localizados en el átomo de oxígeno o el carbono. Podemos dividir la región energética que ocupan los electrones en una llamada el carozo (electrones internos) y otra la región de valencia (electrones externos).

Cuando se utiliza una fuente de radiación de 1254 eV (Mg  $K\alpha$ ) se pueden ionizar electrones de ambas regiones y obtener un espectro completo de la molécula. La posición de los picos de intensidad en ambas regiones puede obtenerse al resolver ecuaciones integro-diferenciales del tipo de Hartree-Fock. La técnica particular que nosotros utilizamos es el operador de transición (TOM) desarrollada por O. Goscinski et al.<sup>(7)</sup> Esta técnica tiene la ventaja de que permite calcular directamente el potencial de ionización con la energía de relajación incluida. Evitándose el paso de restar energías totales como lo hace el método  $\Delta E_{SCF}$ .

La energía de relajación se desprecia cuando se calcula el potencial de ionización *à la* Koopmans, ya que en este tratamiento se supone que los electrones remanentes en el proceso de fotoionización quedan "congelados", es decir, quedan ocupando los mismos orbitales que tenían antes del proceso. Esta aproximación resulta buena cuando se trata de calcular los primeros potenciales (electrones de valencia), pero a medida que se interna uno más en las capas interiores del átomo o molécula la aproximación de Koopmans muestra fallas que van en aumento; en la región del carozo esta aproximación es claramente inaplicable. Es necesario entonces recurrir a métodos que tomen en cuenta la relajación electrónica. Una alternativa para esto la ofrece el operador de transición, cuyos autovalores y autofunciones contienen relajación hasta hacerlos comparables con resultados  $\Delta E_{SCF}$  hasta la tercera cifra decimal<sup>(7)</sup>.

Con respecto al cálculo de las intensidades o áreas debajo de los picos del espectro, el operador de transición es especialmente adecuado, ya que a través del concepto del orbital de Dyson o Amplitud de Traslape Generalizado (ATG), la intensidad del pico observado resulta estar relacionada a la transformada de Fourier de esta cantidad mediante

$$P_S(\vec{k}) \propto |F. T. g_S(1)|^2, \quad (1)$$

donde  $g_S(1)$  es el orbital de Dyson, definido como la integral de la fun-

ción del estado base y el estado excitado:

$$g_S(1) = N^{\frac{1}{2}} \int \psi_S^{(N-1)*} (2, \dots, N) \psi^{(N)} (1, \dots, N) d2 \dots dN \quad . \quad (2)$$

Resulta que el orbital de Dyson es en realidad el orbital de transición directamente involucrado en la fotoionización<sup>(8)</sup>. Esto reduce enormemente los cálculos ya que sólo es necesaria la información proporcionada por una función de una sola partícula, la intensidad de fotoionización es

$$P_S(\vec{k}) \propto N_S^2 | \text{FT } \phi_S^T(1) |^2 \quad , \quad (3)$$

donde  $N_S$  es una constante de renormalización. Esta forma de calcular intensidades se conoce como el modelo de la aproximación instantánea<sup>(9,10)</sup>, en el que se supone que el proceso de fotoionización es tan rápido que el agente que causa la ionización se considera irrelevante. Existe otro modelo para calcular intensidades conocido como la aproximación dipolar, el cual está basado en considerar la interacción de la radiación con el momento dipolar de la molécula como el término perturbativo dominante que causa la transición al estado ionizado. La probabilidad de transición en la aproximación dipolar viene dada por<sup>(11)</sup>

$$P_S(\vec{k}) \propto k^3 \cos^2 \theta_{k\mu} | \text{FT } \phi_S^T(1) |^2 \quad , \quad (4)$$

donde  $\theta_{k\mu}$  es el ángulo entre el vector ( $\vec{\mu}$ ) de polarización de la radiación y el vector de onda ( $\vec{k}$ ) del fotoelectrón. A fin de que tanto la Ec. (3) como la Ec. (4) puedan compararse con resultados experimentales, es necesario hacer sobre ellas un promedio esférico para tomar en cuenta que las moléculas en un gas se encuentran rotando libremente. Los resultados se muestran en la Tabla I de este artículo y en la Ref. 12. De estos se concluye que ambos modelos dan resultados similares en la región de valencia pero que difieren sustancialmente para electrones internos (región del carozo). La diferencia la explica el factor  $k^3$  que aparece en la Ec. (4), este factor introduce modificaciones importantes a las intensidades relativas cuando los picos del espectro no se encuentran muy cercanos uno del otro.

TABLA I

| ORBITAL<br>MOLECULAR | EXPERIMENTO      |                  | TEORÍA                  |                         |                    |                   |
|----------------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|
|                      | A <sup>(a)</sup> | B <sup>(b)</sup> | OPW(STO) <sup>(a)</sup> | OPW(GTO) <sup>(b)</sup> | GSA <sup>(c)</sup> | DA <sup>(c)</sup> |
| CAROZO               |                  |                  |                         |                         |                    |                   |
| 1 $\sigma$           | 2.18             | 2.13             | 2.05                    | 1.91                    | 3.13               | 3.01              |
| 2 $\sigma$           | 1                | 1                | 1                       | 1                       | 1                  | 1                 |
| VALENCIA             |                  |                  |                         |                         |                    |                   |
| 3 $\sigma$           | 2                | 2.64             | 3.16                    | 2.35                    | 2.21               | 2.16              |
| 4 $\sigma$           | 1                | 1                | 1                       | 1                       | 1                  | 1                 |
| 5 $\sigma$           | 0.4              | 0.36             | 0.61                    | 0.39                    | 0.49               | 0.5               |
| 1 $\Pi$              | 0.2              | 0.21             | 0.19                    | 0.24                    | 0.14               | 0.15              |

Tabla I. Intensidades Relativas de Fotoionización en CO. Línea Mg K $\alpha$  (1254 eV).

- (a) J.W. Rabalais, Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Wiley, New York (1977).  
 (b) T. Fujikawa, T. Ohta and H. Kuroda, J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom 16 (1979) 285.  
 (c) Este trabajo.

### 3. ESTRUCTURA VIBRACIONAL

La separación entre la estructura electrónica y la estructura vibracional es un paso inevitable para realizar cálculos sobre sistemas reales. Es obvio que esta separación debe justificarse rigurosamente<sup>(13)</sup> a pesar de que intuitivamente pueda hacerse plausible<sup>(5)</sup>.

En este contexto, el concepto de matriz densidad permite tratar

colectivamente a los núcleos y electrones como subsistemas cuya interacción se encuentra implícita en la forma funcional de la matriz densidad del sistema completo. Esta reformulación más general de la separación del movimiento nuclear y electrónico permite establecer un contexto más amplio para visualizar y comprender mejor los procesos electrónicos desencadenados por la acción de un fotón. En la Ref. 13 establecemos bajo qué condiciones la función total, exacta o aproximada, puede ser representada en formas más simples; una de las cuales es, por supuesto, la aproximación de Born-Oppenheimer.

Es bien conocido que el proceso de fotoionización tiene repercusiones importantes sobre la geometría cuando los electrones expulsados provienen de las capas de valencia; basta ver un espectro obtenido con fuentes de HeI o HeII, para darse cuenta de la gran cantidad de estructura vibracional que estos espectros tienen. Lo que no es muy evidente es que electrones internos (carozo) presenten estructura vibracional. De hecho en los primeros experimentos que mostraron ensanchamientos asimétricos de las líneas del carozo se consideró improbable un efecto vibracional<sup>(4)</sup>.

Una característica importante de las líneas que muestran estructura vibracional es la asimetría, lo cual es una consecuencia del hecho de que a ambos lados de la transición vertical (Franck-Condon) existe diferente número de componentes; hacia el lado en que se encuentra la transición adiabática este número es finito, mientras que para el otro lado teóricamente puede extenderse a infinito, aunque en la práctica sólo un número reducido de niveles vibracionales logran excitarse. Sólo aquellos niveles vibracionales que caen dentro de la banda de Franck-Condon logran excitarse (Fig. 2).

Un cálculo preciso de superficies de potencial del CO para la ionización en el orbital  $1\sigma$  permite obtener los factores Franck-Condon dentro de la aproximación armónica<sup>(15)</sup>. Los resultados resultan ser bastante buenos y logran predecir cuantitativamente la asimetría observada experimentalmente (Fig. 3). Este acuerdo casi perfecto con el experimento se logra debido a que en la ionización no está involucrada la excitación de niveles vibracionales muy altos; la aproximación armónica trabaja bastante bien en la vecindad de la geometría de equilibrio, tanto para el



estado base como el ionizado. Si las transiciones ocurrieran fuera de esta vecindad, sería necesario recurrir a potenciales más realistas, como por ejemplo un potencial de Morse.

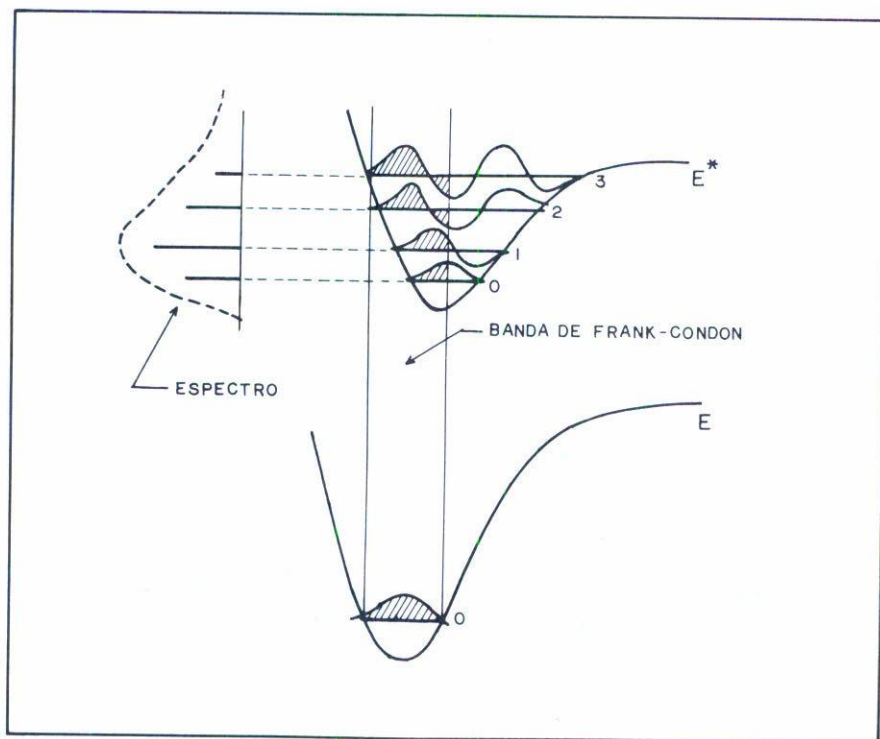


Fig. 2. Banda de Franck-Condon, ilustrando la transición entre niveles vibracionales de dos curvas de potencial.

En este mismo trabajo se realiza un estudio del comportamiento de la geometría del CO en los dos casos posibles de ionización profunda,  $1\sigma$  y  $2\sigma$ ; el primero corresponde a una ionización prácticamente en el átomo de oxígeno ( $O_{1s}$ ) y el segundo a una en el carbono ( $C_{1s}$ ). Ambas ionizaciones tienen efectos diametralmente opuestos: en el primer caso ( $O_{1s}$ )

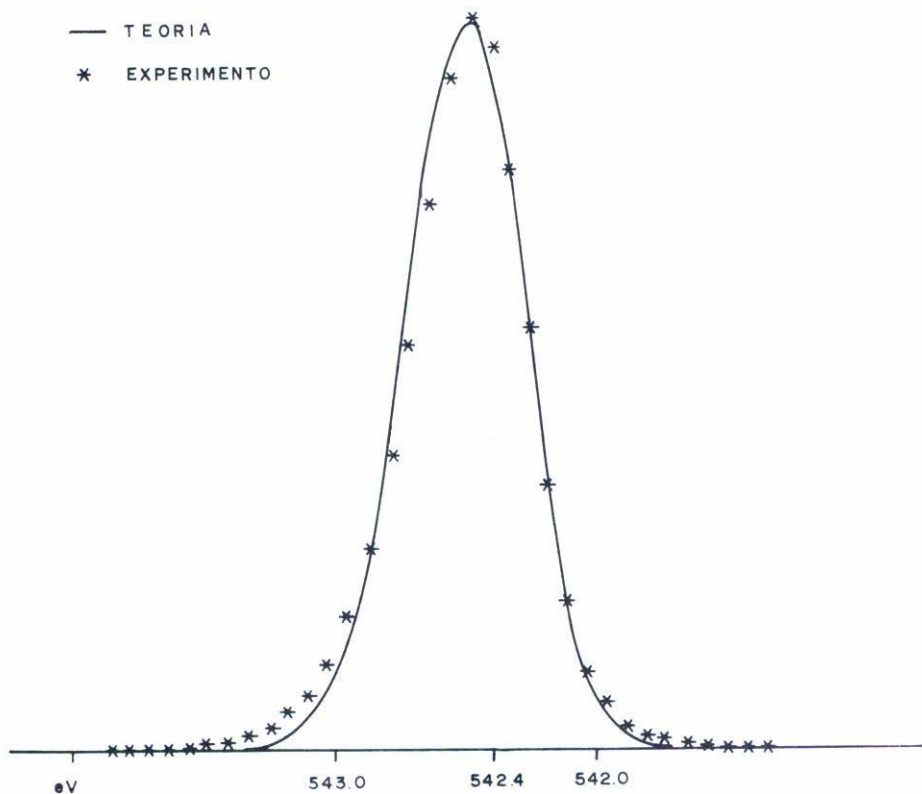


Fig. 3. Espectros experimental y teórico correspondientes al electrón 10 del monóxido de carbono.

se tiene un alargamiento de la distancia internuclear, indicando que este es un electrón de enlace; en el segundo caso ( $C_{1s}$ ) se obtiene un acortamiento, en cuyo caso decimos que el electrón es de antienlace. Hemos hecho la discusión de los resultados dentro del contexto del Operador de Transición<sup>(7)</sup> y encontramos que este es un efecto que se debe a la relajación electrónica y que puede relacionarse directamente con el signo de la pendiente de la curva del estado excitado, calculada en la geometría de equilibrio para el estado base (Fig. 4). Si la descripción se realiza a nivel de Koopmans, la pendiente tiene el mismo signo para  $O_{1s}$  y  $C_{1s}$ , lo

cual es incorrecto, ya que ambos casos conducirían a un acortamiento.

Despreciar el efecto de relajamiento electrónica conduce a errores no sólo cuantitativos sino también cualitativos.

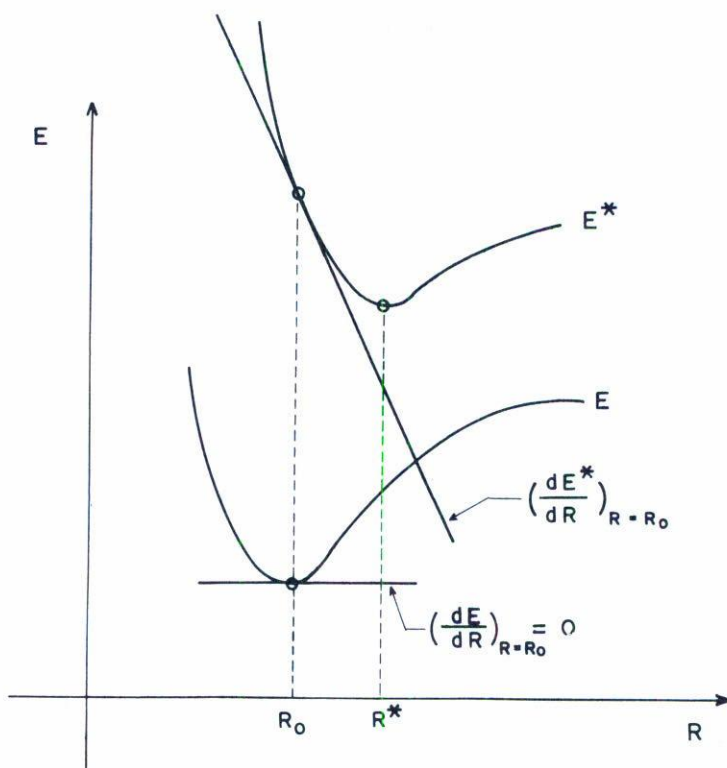


Fig. 4. Variación de la distancia internuclear y su relación con las pendientes calculadas en la posición de equilibrio del estado base.

Es interesante notar que a la Koopmans existe un comportamiento regular de las pendientes de las energías orbitales de ciertos átomos en diversas moléculas, relacionado con la posición de éstos en la tabla periódica<sup>(16)</sup>.

Las pendientes más negativas las tienen F y O, mientras que las más positivas corresponden a C, N y B. Esto tiene importancia ya que los efectos más dramáticos causados por la relajación se esperan obtener para

aquellas pendientes que se encuentran alrededor del cero, tal es el caso de  $CO^*$  y no de  $C^*O$ .

La teoría de perturbaciones a segundo orden permite demostrar que la corrección debida a la relajación es un término aditivo a la energía de Koopmans<sup>(7)</sup>, así que la relación entre la pendiente de la energía orbital de transición y la de Koopmans está dada por

$$\left. \frac{d\varepsilon_i^T}{dR} \right|_{R_0} = \left. \frac{d\varepsilon_i}{dR} \right|_{R_0} + \left. \frac{dE_{rel}^i}{dR} \right|_{R_0}, \quad (5)$$

donde el último término de esta ecuación es la cantidad clave para predecir los cambios de geometría en ionizaciones profundas. En el caso discutido anteriormente este término tiene los valores 2.40 y 0.26 eV/bohr para  $CO^*$  y  $C^*O$ , respectivamente. El valor tan grande para  $CO^*$  indica que la relajación de ninguna manera es despreciable en este caso.

El interés en usar ecuaciones del tipo (5) junto con la aproximación armónica está asociado con la posibilidad de predecir geometrías para estados excitados, utilizando sólo datos del estado base y valores experimentales de gran resolución para constantes espectroscópicas.

#### 4. EPILOGO

Aunque los efectos de la ionización sobre la geometría molecular se han ejemplificado aquí para moléculas diatómicas, en las que la geometría se reduce a una sola distancia, estos resultados pueden ser generalizados reemplazando derivadas por gradientes, curvas de potencial por superficies, etc.

Siempre que se trate de dos superficies simples el problema todavía sigue siendo manejable y de fácil descripción conceptual. Las dificultades empiezan cuando los cambios estructurales involucran varias superficies o curvas de potencial con intersecciones, para las cuales una descripción *à la* Born-Oppenheimer no es posible, como es el caso de la molécula  $CH_4^+$  mencionada en la Introducción. La estructura vibracional de un espectro que presente el efecto Jahn-Teller es hasta ahora un problema que no está completamente resuelto.

Mientras haya un misterio para el hombre  
 ¡habrá poesía!

BECQUER

#### AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a la Escuela Superior de Física y Matemáticas (IPN) y a la Universidad de Uppsala, Suecia, por las facilidades proporcionadas para la realización de algunos de los trabajos aquí presentados.

#### REFERENCIAS

1. I.M. Hunsberger, J. Chem. Educ., October (1954) 504.
2. M. Born y R.J. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 (1927) 457.
3. R.G. Woolley, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1073.
4. H. Essén, Int. J. Quantum Chem., 12 (1977) 721.
5. A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. II, Wiley & Sons, INC. (1962) p. 781
6. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.H. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne e Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, Amsterdam, North-Holland, Publishing Co. (1969).
7. O. Goscinski, B.T. Pickup y G. Purvis, Chem. Phys. Letters, 22 (1973) 167.
8. O. Goscinski y B.T. Pickup, Chem. Phys. Letter, 33 (1975) 265.
9. A. Palma, E. González y O. Goscinski, Int. J. Quantum Chem., XVIII (1980) 237.
10. A. Palma y O. Goscinski, Chem. Phys. Letters, 63 (1979) 72.
11. G.D. Purvis e Y. Öhrn, J. Chem. Phys., 62 (1975) 2045.
12. J. Morales, A. Palma y E. Poulain, Int. J. Quantum Chem., XXIII (1983) 417.
13. O. Goscinski y A. Palma, Int. J. Quantum Chem., XV (1979) 197.
14. U. Gelius, I. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, Å. Faxälv y K. Siegbahn, Chem. Phys. Letters, 28(1974) 1.
15. A. Palma, E. Poulain, O. Goscinski y U. Wahlgren, Chem. Phys. Letters, 62 (1979) 368.
16. O. Goscinski y A. Palma, Chem. Phys. Letters, 47 (1977) 322.