

# 二乙酰分子内价轨道 $4a_g + 4b_u$ 的电子动量谱学研究<sup>\*</sup>

张书锋 苏国林 任雪光 宁传刚 周 晖 李 彬 李桂琴 邓景康<sup>†</sup>

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2004 年 7 月 5 日收到, 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

在高分辨率( $\Delta E = 1.15 \text{ eV}$ ,  $\Delta p \approx 0.1 \text{ a.u.}$ )电子动量谱仪上获得了二乙酰分子(diacetyl)最内价轨道  $4a_g + 4b_u$  的电离能谱和动量谱的实验结果,并用 Hartree-Fock 和密度泛函理论方法做了理论计算.实验结果与理论计算符合较好.

关键词:二乙酰,内价轨道,电离能,电子动量谱

PACC:3480D,3480G

## 1. 引 言

电子动量谱学自 20 世纪 70 年代创立以来,经过 30 多年的发展,已显示出其独特的优越性,成为原子、分子和固体物理领域研究电子结构和电离机制的一种强有力的工具.研究原子和分子结构,重要的是要知道原子和分子中各电子所处轨道的能量和电子云分布.电子动量谱学不仅可以获得原子和分子轨道结合能的信息,而且能够相当直接地从实验上得到各轨道的电子分布,同时它还是研究电子关联的最有效的实验手段.电子动量谱学的理论和实验技术的详细综述可参见文献 [1—3].目前,国际上的电子动量谱学已被成功地用于生物小分子和固体薄膜的研究,已经从理论基础研究步入应用基础研究阶段,显示出十分广阔的前景.

二乙酰又称联乙酰或 2,3-丁二酮(diacetyl, 2,3-butanedione),分子式为  $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ ,是最简单的饱和二元酮.二乙酰作为药物分子,对大肠杆菌(*Escherichia coli*)、单核细胞增生利斯特菌(*Listeria monocytogenes*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)等细菌具有抗菌作用<sup>[4]</sup>.二乙酰是医药、有机合成、精细化工的重要中间体,其应用范围越来越广

泛,因而受到人们的高度重视.

本文报道了利用第二代电子动量谱仪在高能量分辨率和动量分辨率下获得的二乙酰分子内价轨道的电离能谱和动量谱的实验结果,用 Hartree-Fock (HF)方法和密度泛函理论(DFT)两种理论方法计算得到的电子动量谱,并将实验结果与理论计算进行了比较.

## 2. 实验方法和理论计算

本文所用实验装置为非共面对称几何条件(见图 1),入射电子和靶粒子发生( $e, 2e$ )反应,极角  $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$ ,  $E_1 = E_2$ ,相对方位角  $\phi$  的变化范围为  $\phi = \pm 30^\circ$ ,入射电子的能量为 1200 eV 加上电离能,出射的两个电子分别经两路能量分析器进行能量选择后,进入由两块微通道板和电阻阳极组成的探测器.通过 Ar 原子的 3p 轨道标定得到仪器的能量分辨率(用半高宽 FWHM 来衡量) $\Delta E = 1.15 \text{ eV}$ ,动量分辨率为  $\Delta p \approx 0.1 \text{ a.u.}$ .实验用的二乙酰液体样品的纯度为 99.0%.

就理论而言,实验测量的物理量为三重微分截面.在非共面对称几何条件、独立粒子模型和平面波冲量近似条件下<sup>[1,2]</sup>,微分截面写为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:19854002,19774037,10274040)和教育部博士点基金(批准号:1999000327)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: djkdmp@tsinghua.edu.cn

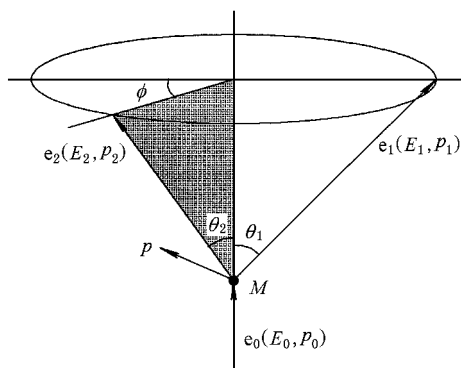


图1 电子动量谱仪的非共面对称几何条件示意图

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int d\Omega |p \Psi_i^{N-1} | \Psi_i^N|^2, \quad (1)$$

式中  $|\Psi_i^N$  和  $|\Psi_i^{N-1}$  分别为靶粒子初态和末态的波函数,  $p$  为靶电子敲出前的动量,  $p$  与方位角  $\phi$  的关系为

$$p = [(2p_1 \cos\theta_1 - p_0)^2 + (2p_1 \sin\theta_1 \sin(\phi/2))^2]^{1/2}, \quad (2)$$

式中  $p_0 = \sqrt{2E_0}$  和  $p_1 = p_2 = \sqrt{2E_1}$  分别为入射电子和出射电子的动量,  $\theta_1 = \theta_2$  为极角,  $p$  的单位为原子单位. 方程(1)在靶的 H-F 近似(THFA)下简化为

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto S_j^2 \int d\Omega |\phi_j(p)|^2, \quad (3)$$

式中  $\phi_j(p)$  是靶基态第  $j$  个电子在动量空间的经典轨道波函数. 方程(1)在 Kohn-Sham 密度泛函的背景下被重新解释<sup>[5]</sup>, 靶的 Kohn-Sham 近似(TKSA)给出了类似方程(3)的结果,

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int d\Omega |\phi_j^{\text{KS}}(p)|^2, \quad (4)$$

式中  $\phi_j^{\text{KS}}(p)$  是靶基态第  $j$  个电子在动量空间的单电子 Kohn-Sham 轨道波函数. 在 TKSA 中, 通过交换关联势将电子的关联效应包含在靶基态中. (3)和(4)式将实验上可测量的微分截面与人们希望知道的结构信息, 即靶粒子中轨道电子的动量分布函数联系在一起, 因而可以非常直接和清晰地获得靶的某一个轨道的电子概率分布. 实验中, 固定方位角  $\phi$ , 测量  $(e, 2e)$  反应的三重微分截面. 由于方位角与轨道电子动量有关, 所以通过扫描  $\phi$  就可以获得轨道电子的动量分布.

### 3. 结果及讨论

二乙酰分子具有 46 个电子, 其点群对称性是

$C_{2h}$ , 基态电子组态的外价壳层和内价壳层可以分别表示为,

$$(6b_u)(7a_g)(1a_u)(7b_u)(1b_g)(8a_g) \times (8b_u)(9a_g)(2a_u)(2b_g)(9b_u)(10a_g)$$

和

$$(4a_g)(4b_u)(5a_g)(5b_u)(6a_g).$$

实验测量了  $\phi = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 14^\circ, 17^\circ, 22^\circ$  等 12 个角度的能谱. 图 2 给出了  $\phi = 0^\circ$  和  $\phi = 10^\circ$  的电离能谱(测量范围为 1—40 eV). 参考光电子谱<sup>[6,7]</sup>, 通过对电离能谱分别进行高斯多峰拟合得到了二乙酰分子各轨道的电离能值和相应的动量谱. 表 1 给出了 He I, He II 光电子谱测得的各价轨道的电离能值, 以及我们用外价格林函数(OVGF)方法采用 6-311++G\*\* 基组计算得到的外价轨道的电离能和强度, 从中可以看出本实验结果与光电子能谱数据、OVGF 理论计算值符合较好. 受谱仪能量分辨率的限制, 外价轨道没有被全部分辨开, 包含在 4 个峰中, 峰位分别是 9.6, 11.4, 12.8 和 15.8 eV, 而 5 个内价轨道被清晰地分辨为 3 个峰,  $6a_g$  轨道单独分开,  $5b_u$  和  $5a_g, 4b_u$  和  $4a_g$  由于能量间隔小未能区分开, 其峰位分别为 20.4, 23.8 和 32.7 eV. 本实验得到了光电子谱尚未给出的最内价轨道  $4b_u$  和  $4a_g$  的电离能谱和电离能值.

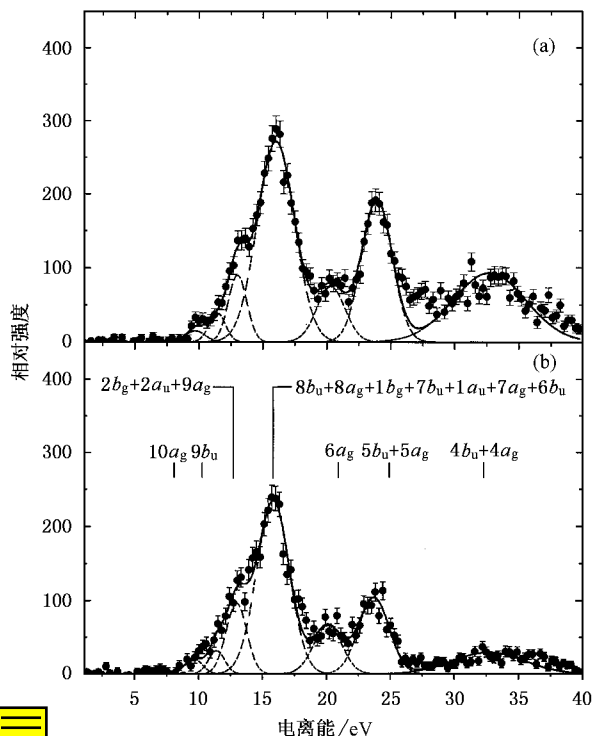
图2 二乙酰的电离能谱 (a)  $\phi = 0^\circ$  (b)  $\phi = 10^\circ$

表 1 二乙酰分子的电离能

轨道	实验值/eV			理论值/eV		
	EMS <sup>1)</sup>	PES <sup>2)</sup>	PES <sup>3)</sup>	HAM/3 <sup>2)</sup>	STO-3G <sup>2)</sup>	OVGF <sup>4)</sup>
10a <sub>g</sub>	9.6	9.6	9.56	9.91	8.30	9.58 (0.904)
9b <sub>u</sub>	11.4	11.5	11.45	11.86	11.15	11.83 (0.894)
2b <sub>g</sub>			13.09	12.96	10.84	13.10 (0.890)
2a <sub>u</sub>	12.8	12.6—14.0	13.09	13.31	12.69	13.45 (0.903)
9a <sub>g</sub>			(13.7)	13.42	13.40	13.76 (0.916)
8b <sub>u</sub>			14.64	14.00	14.38	14.67 (0.916)
8a <sub>g</sub>		14.5—15.2	14.64	14.50	14.06	15.08 (0.914)
1b <sub>g</sub>			(15.0)	14.61	15.04	14.72 (0.898)
7b <sub>u</sub>	15.8	16.0	15.94	14.89	16.01	16.06 (0.886)
1a <sub>u</sub>		16.0	15.94	15.64	15.91	16.20 (0.900)
7a <sub>g</sub>		16.5	16.43	16.00	17.09	16.81 (0.879)
6b <sub>u</sub>		17.4	17.50	16.27	17.60	17.55 (0.881)
6a <sub>g</sub>	20.4	20.6		20.46	22.46	
5b <sub>u</sub>	23.8	24.0		23.03	26.06	
5a <sub>g</sub>		24.0		23.70	26.48	
4b <sub>u</sub>				33.03	36.69	
4a <sub>g</sub>	32.7			34.17	37.28	

注: 1) 本文工作.

2) 取自文献 [7].

3) 取自文献 [6].

4) 本文工作. 基组为 6-311++G\*\*. 括号内的数值为强度.

理论计算使用的二乙酰分子几何构型参数取自文献 [8—10]. 理论计算使用了 HF 和 DFT(采用 B3LYP<sup>[11]</sup>混合泛函)两种方法, 选用的基组为 STO-

3G, 6-31G 和 6-311++G\*\*. 用两种理论方法计算时使用的基组详细信息列于表 2, 表 2 还给出了不同方法和基组计算得到的二乙酰分子基态总能量.

表 2 二乙酰分子的计算特性

计算方法和基组	氢原子基组	碳和氧原子基组	总能量/10 <sup>-15</sup> J
RHF/STO-3G	(3s)(1s)	(6s 3p)(2s 1p)	-1.3112
RHF/6-31G	(4s)(2s)	(10s 4p)(3s 2p)	-1.3277
DFT/B3LYP/6-31G	(4s)(2s)	(10s 4p)(3s 2p)	-1.3357
RHF/6-311++G**	(6s 1p)(4s 1p)	(12s 6p 1d)(5s 4p 1d)	-1.3287
DFT/B3LYP/6-311++G**	(6s 1p)(4s 1p)	(12s 6p 1d)(5s 4p 1d)	-1.3366

图 3 给出了最内价轨道 4a<sub>g</sub> + 4b<sub>u</sub> 轨道电子动量分布、两个轨道各自的理论计算结果(采用 DFT/B3LYP 方法和 6-311++G\*\* 基组)及加和后的结果. 由于这两个内价轨道的能级间隔小于 1 eV, 限于谱仪的能量分辨率, 故无法区分开. 由理论计算可以看出 Aa<sub>g</sub> 轨道为对称的 s 型(曲线 1) Ab<sub>u</sub> 轨道为反对称的 p 型(曲线 2). 曲线 3—曲线 7 是采用不同理论方法和基组计算得到的 4a<sub>g</sub> 和 4b<sub>u</sub> 轨道动量分布加

和的结果. 为了方便比较, 所有理论曲线的计算都按实验值进行了归一化处理, 并且考虑了实验仪器的角分辨率( $\Delta\theta = \pm 0.6^\circ$ ,  $\Delta\phi = \pm 1.2^\circ$ ), 角分辨率的卷积采用 GW-PG 方法<sup>[12]</sup>. 从图 3 我们可以看到, 不同的理论方法和基组计算的结果相差不大, 说明对于该轨道理论计算中使用的基组已接近饱和. 不同计算方法对这两个轨道没有大的影响, 在整个动量区域内实验动量分布与理论计算值在形状和强度上

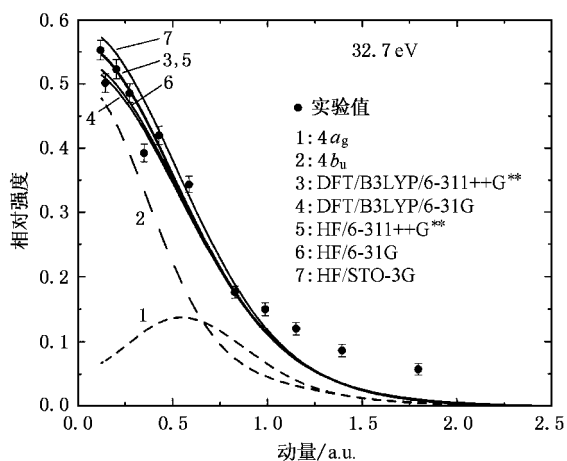


图3  $4a_g + 4b_u$  轨道的电子动量分布

符合得比较好,但是可以看出 6-311++G\*\* 基组在低动量区与实验值符合得最好.在高动量区实验数据与理论计算的差别主要是由于扭曲波效应的影响.

## 4. 结 论

综上所述,我们采用电子动量谱学方法得到了二乙酰分子的电离能谱.对最内价轨道  $4a_g$  和  $4b_u$  的电离能值进行了测量,并给出了这两个轨道的动量分布.实验结果与采用 HF 方法和 DFT 计算所得的理论结果符合得较好.

- [ 1 ] McCarthy I E , Weigold E 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 789
- [ 2 ] Zheng Y , Brion C E , Brunger M J *et al* 1996 *Chem. Phys.* **212** 269
- [ 3 ] Chen X J , Zheng Y Y 2000 *The Principle and Application of Electron Momentum Spectroscopy* ( Beijing :Tsinghua University Press ) in Chinese ] 陈学俊、郑延友 2000 电子动量谱学的原理和应用 ( 北京 :清华大学出版社 )
- [ 4 ] Lanciotti R , Patrignani F , Bagnolini F *et al* 2003 *Food Microbio.* **20** 537
- [ 5 ] Duffy P , Chong D P , Casida M E *et al* 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4707

- [ 6 ] Kimura K , Katsumata S , Achiba Y *et al* 1981 *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* ( Tokyo : Japan Scientific Society Press ) p160
- [ 7 ] Von Niessen W , Bieri G , Åsbrink L 1980 *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.* **21** 175
- [ 8 ] Hagen K , Hedberg K 1973 *J. Am. Chem. Soc.* **95** 8266
- [ 9 ] Danielson D D , Hedberg K 1979 *J. Am. Chem. Soc.* **101** 3730
- [ 10 ] Eriks K , Hayden T D , Yang S H *et al* 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 3940
- [ 11 ] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [ 12 ] Duffy P , Casida M E , Brion C E *et al* 1992 *Chem. Phys.* **159** 347

# Investigation of electron momentum spectroscopy for inner valence orbitals $4a_g + 4b_u$ of diacetyl<sup>\*</sup>

Zhang Shu-Feng Su Guo-Lin Ren Xue-Guang Ning Chuan-Gang Zhou Hui Li Bin Li Gui-Qin Deng Jing-Kang<sup>†</sup>

( Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 5 July 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004 )

## Abstract

The ionization energy spectra and the spherically averaged momentum distributions of inner valence orbitals for diacetyl have been investigated by using a high resolution ( $\Delta E = 1.15$  eV ,  $\Delta p \approx 0.1$  a. u. ) electron momentum spectrometer. The impact energy was 1200 eV plus binding energy ( i. e. 1201—1240 eV ) and a symmetric non-coplanar kinematics was employed. The experimental ionization energy spectra have been compared with the published photoelectron spectra. The momentum profiles of inner valence orbitals  $4a_g + 4b_u$  have been compared with the theoretical calculations obtained using Hartree-Fock method and density functional theory. The measured momentum distribution is consistent with the theoretical calculations.

**Keywords :** diacetyl , inner valence orbitals , ionization energy , electron momentum profiles

**PACC :** 3480D , 3480G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 19854002 , 19774037 , 10274040 ) and the Doctorate Foundation of the Ministry of Education of China ( Grant No. 1999000327 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : djkdmp@mail.tsinghua.edu.cn.