

环戊烯分子内价轨道 1a' 的电子动量谱学研究*

苏国林 任雪光 张书锋 宁传刚 周 晖 李 彬 黄 峰 李桂琴 邓景康†

(清华大学物理系原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

(2004 年 10 月 26 日收到, 2005 年 2 月 22 日收到修改稿)

报道了环戊烯(C_5H_8)分子 1a' 轨道的电子动量谱, 并且给出了价轨道的电离能谱信息. 实验在非共面对称几何条件下用能量多道型电子动量谱仪完成, 入射电子的能量为 1200 eV 加结合能. 通过 Hartree-Fock 和密度泛函方法计算得到了 C_5H_8 分子 1a' 轨道的动量谱. 对 1a' 轨道的电子动量谱的实验值和理论计算进行了比较, 得到了该轨道的极强度(pole strength)的信息.

关键词: 环戊烯, 内价轨道, 电离能, 电子动量谱, 电子关联效应

PACC: 3480D, 3480G

1. 引 言

电子动量谱学(electron momentum spectroscopy, EMS)的基本过程是电子与原子分子的($e, 2e$)碰撞单电离实验^[1-4]. ($e, 2e$)碰撞电离实验是原子分子领域研究物质结构的一个基本方法和手段, 电子动量谱学自 20 世纪 70 年代开始发展以来, 已经发展成为研究原子、分子和固体薄膜的电子结构和电离机理的一种强有力的工具, 取得了很多的成果^[1,4,5]. 电子动量谱学的测量可以获得原子与分子轨道结合能的信息, 最重要的是它能够直接得到轨道电子的动量分布(即动量表象中电子态的波函数模的平方), 同时它还是研究电子关联的有效实验手段^[1-4]. 目前, 国际上的电子动量谱学研究已经成功地应用于生物和药物分子以及固体薄膜的研究^[4-6], 显示出了十分广阔的前景. 另外, Cooper 的理论研究表明, 动量空间电子密度的研究能够帮助解决化学反应^[7]和生物化学领域存在的一些问题, 促进物理、化学和生物等学科之间的相互交叉与应用.

有机半导体杂化材料的出现, 对于有机化学和基于微电子技术的半导体科学提供了紧密的联系. 环戊烯(C_5H_8)分子作为一种重要的有机半导体杂化

材料的反应物^[8-10], 它的分子结构^[11,12]与光电子能谱^[13-15]已经被很多理论与实验进行了广泛研究. 另外, C_5H_8 还是一种重要的化工原料和药物中间体^[16], 广泛应用于制药工业、有机合成、化学反应催化剂、环氧化反应物. 本文报道了在清华大学能量多道型电子动量谱仪上获得的 C_5H_8 分子的轨道动量谱的实验结果, 并与理论计算进行了比较, 本文对 C_5H_8 分子 1a' 轨道的电子动量谱进行的研究, 将为环戊烯分子结构的量子化学研究提供重要的实验依据.

2. EMS 理论和实验基础

电子动量谱学最基本的过程是($e, 2e$)反应, 即电子与靶粒子碰撞产生的电离过程. 本实验采用的是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 ϕ 的变化范围为 -30° 至 $+30^\circ$, 入射电子的能量为 1200 eV 加电离能. 这种几何条件的实验结果对结构学理论比较敏感, 可以用来对原子分子结构理论进行检验.

在电子动量谱学的实验研究中, 含有大量信息且最有实际意义的物理量是($e, 2e$)反应的三重微分截面 σ_{EMS} ,

* 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.

† E-mail: djk-dmp@tsinghua.edu.cn

$$\sigma_{\text{EMS}} = \frac{d^3 \sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2}, \quad (1)$$

它代表能量 E_0 动量 p_0 的入射电子与原子碰撞, 得到能量分别为 E_1 和 E_2 的两个电子, 并分别发射到位于 (θ_1, ϕ_1) 的立体角 $d\Omega_1$ 和位于 (θ_2, ϕ_2) 的立体角 $d\Omega_2$ 的事件的概率.

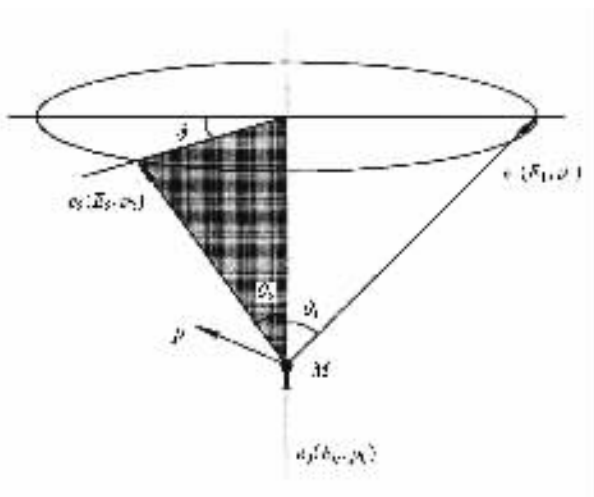


图 1 电子动量谱仪的非共面对称几何条件示意图

在 Born-Oppenheimer 近似和平面波冲量近似等近似条件下, 通过进一步的理论计算^[1,41] (1) 式中的微分散射截面可写成^[41]

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

式中 $|\Psi_f^{N-1}$ 和 $|\Psi_i^N$ 分别为靶粒子末态和初态的波函数, S_f^2 为极强度, p 为靶物质中电子被敲出前的

动量. $p\Psi_f^{N-1}|\Psi_i^N$ 称为 Dyson 轨道, 因此从 (2) 式可以看出, EMS 实验得到的散射截面应该正比于在动量空间 Dyson 轨道的模平方.

方程 (2) 通过靶的 Hartree-Fock 近似 (Target Hartree-Fock approximation, THFA), 微分散射截面可以表示为

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

式中 $\phi_j(p)$ 是靶基态第 j 个电子在动量空间的轨道波函数.

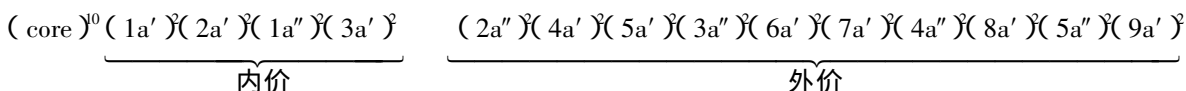
同样可以利用 Kohn-Sham 的密度泛函理论对方程 (2) 进行解释^[17], 在靶的 Kohn-Sham 近似下 (target Kohn-Sham approximation, TKSA), 方程 (2) 可以简化为

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

式中 $\phi_j^{\text{KS}}(p)$ 是靶物质基态第 j 个电子在动量空间的 Kohn-Sham 轨道波函数. 在 TKSA 中, 通过交换关联势可以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散射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密度分布.

3. 实验结果与分析

环戊烯分子具有 38 个电子, 具有 C_2 的点群对称性, 它的基态电子组态可以表示为



本实验测量了 $\phi = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 14^\circ, 17^\circ, 22^\circ$ 等 12 个角度的能谱. 参考光电电子谱的数据^[13-15], 通过高斯多峰拟合的方法对不同角度的能谱进行拟合, 可以得到环戊烯分子价轨道的动量谱. 在拟合的过程中高斯峰峰位的信息由光电电子谱的数据得到, 而峰宽由谱仪的分辨率和光电电子谱共同决定, 拟合过程中只有峰面积是一个可变参量. 表 1 给出了光电电子谱测得的各价轨道的电离能, 以及用 6-311++G** 基组的格林函数 (OVGF) 方法计算得到的外价轨道的电离能和极强度 (pole strength), 可以看出本实验结果与 OVGF 理论计算结果符合较好. 图 2 给出了环戊烯分子 1a' 轨

道 ($e 2e$) 散射截面比较大的价壳层轨道电离能谱 ($\phi = 0^\circ$). 在拟合的过程中, 我们采用了 7 个峰来拟合能谱, 这七个峰分别对应为 C_5H_8 分子 $9a'$ ($5a'' + 8a' + 4a'' + 7a' + 6a'$), $3a''$ ($5a' + 4a'$) ($2a'' + 3a'$) ($1a'' + 2a'$) 和 $1a'$ 轨道, 对应的峰位为 9.15, 11.95, 14.19, 16.05, 18.30, 22.30 和 25.85 eV. 其中 $9a'$, ($5a'' + 8a' + 4a'' + 7a' + 6a'$) ($5a' + 4a'$) ($2a'' + 3a'$), ($1a'' + 2a'$) 和 $1a'$ 这 6 个峰在能谱中比较清晰地被分辨出来, 而没有被清晰地分辨出来的 $3a''$ 轨道做为一个单独的峰来拟合则是出于两个方面考虑, 一是在光电电子谱中 $3a''$ 是明显存在并被分辨出来的; 二是如果 $3a''$ 不作为一个单独的峰拟合, 则可能给 $3a''$ 附近

的轨道拟合带来较大的误差和不确定性.

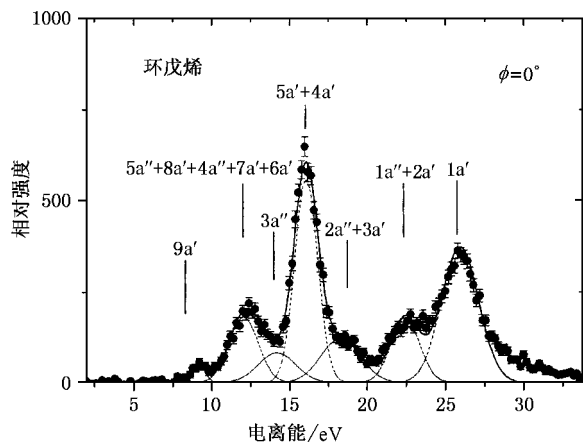


图2 环戊烯(C_5H_8)价壳层电离能谱

表1 环戊烯分子的电离能(eV)及其外价轨道(OVGF)的极强度

轨道	实验值			理论值(OVGF) ^{c)}	
	PES ^{a)}	PES ^{b)}	PES ^{c)}	EMS ^{d)}	极强度
9a'	9.18	9.20		9.15	0.913
5a''	11.6	11.6		11.804	0.907
8a'	12.0	12.0		12.271	0.910
4a''	12.2	12.2		11.95	0.905
7a'	12.6	12.6		12.093	0.903
6a'	13.1	13.08		13.128	0.904
3a''	14.0	14.0		14.19	0.905
5a'	15.8	15.8		15.926	0.897
4a'	16.1	16.1		16.05	0.872
2a''		17.3		17.777	0.861
3a'		19.0	18.75	18.30	
1a''		22.0	22.04	22.30	
2a'					
1a'			26.0	25.85	

a) 来自参考文献 [13]; b) 来自参考文献 [14]; c) 来自参考文献 [15];

d) 本文工作; e) 本文工作 基组为 6-311 + G**.

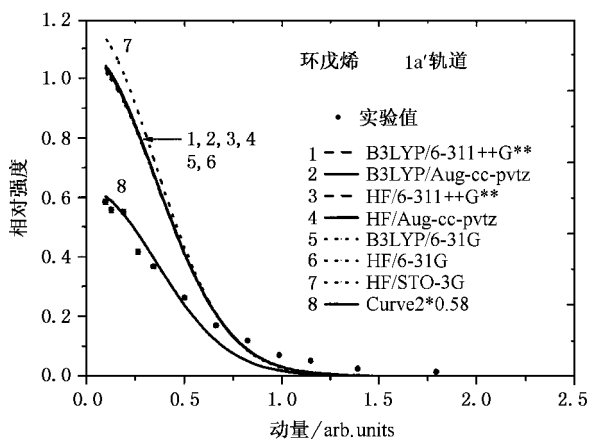
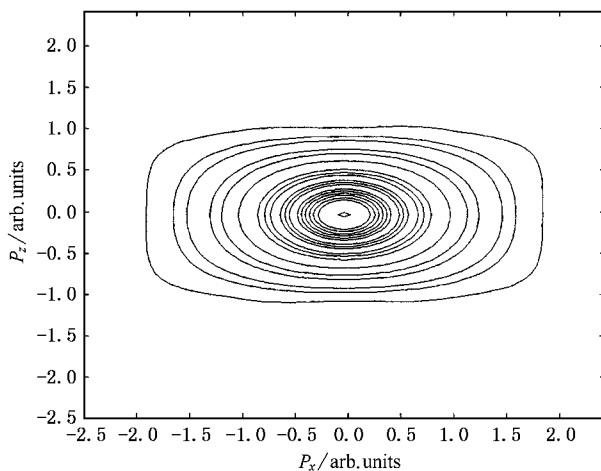
理论计算使用的环戊烯分子几何构型参数来自

文献 [11, 12]. 理论计算是使用 Gaussian 98W^[18] 软件并采用了 Hartree-Fock (HF) 方法和密度泛函理论 (DFT, 关键词为 B3LYP), 选用的基组为 STO-3G, 6-31G, 6-311 + G** 和 aug-cc-pVTZ. 我们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环戊烯分子基态能量和偶极矩.

图 3 给出了最内价轨道 1a' 的电子动量分布, 以及该轨道的理论计算结果. 图 4 是利用 DFT-B3LYP/aug-cc-pVTZ 计算得到的最内价轨道 1a' 在动量空间 P_x - P_z 平面的电子等密度图. 所有理论计算的结果都考虑了谱仪的有限角分辨率的影响 ($\Delta\theta = 0.6^\circ$ 和 $\Delta\phi = 1.2^\circ$), 采用 Gaussian weighted planar grid (GWPG)^[19] 的方法对理论计算结果进行了卷积. 为了获得内价轨道的极强度, 所有轨道的实验数据都归一到最高占据轨道的 DFT-B3LYP/aug-cc-pVTZ 的理论计算结果上. 由图 3 可以看出, 该轨道是 s 形的, 这和 1a' 轨道在动量空间 P_x - P_z 平面的等密度图 (图 4) 中给出的结果是一致的. 从图 3 中可以看到, 除了 HF/STO-3G 的结果, 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大基组已接近饱和. 而通过理论和实验数据的比较, 我们发现实验值远低于理论值, 这说明在内价轨道区域由于电子关联效应的影响, 1a' 轨道强度被劈裂到高能级区域 (如图 2 所示). 当把 1a' 轨道 DFT-B3LYP/aug-cc-pVTZ 的理论曲线 (曲线 2) 乘上一个 0.58 获得曲线 8 的时候, 我们发现在低动量区 ($P < 1.0$ a.u.) 实验数据和理论符合得非常好, 在高动量区实验值略高于理论值, 而这可能是由于扭曲波效应引起的. 1a' 轨道的极强度 0.58 远低于 1 的事实表明, 对于该轨道存在很强的电子关联效应, 而这也和图 2 给出的能谱中存在明显的伴线结构是一致的.

表2 环戊烯分子的计算特性

计算方法和基组	氢原子基组	碳原子基组	偶极矩/ 10^{-30} cm	总能量/ 10^{-16} J
HF/STO-3G	(3s)(1s)	(6s, 2p)(2s, 1p)	0.9616	-8.3451
HF/6-31G	(4s)(2s)	(10s, 4p)(3s, 2p)	1.3203	-8.4421
DFT-B3LYP/6-31G	(4s)(2s)	(10s, 4p)(3s, 2p)	1.5010	-8.5023
HF/6-311 + G**	(6s, 1p)(4s, 1p)	(12s, 6p, 1d)(5s, 4p, 1d)	2.0827	-8.4475
DFT-B3LYP/6-311 + G**	(6s, 1p)(4s, 1p)	(12s, 6p, 1d)(5s, 4p, 1d)	2.0878	-8.5067
HF/aug-cc-pvtz	(5s, 2p, 1d)(3s, 2p, 1d)	(10s, 5p, 2d, 1f)(4s, 3p, 2d, 1f)	1.955	-8.4484
DFT-B3LYP/aug-cc-pVTZ	(5s, 2p, 1d)(3s, 2p, 1d)	(10s, 5p, 2d, 1f)(4s, 3p, 2d, 1f)	2.1938	-8.5076

图3 $1a'$ 轨道的电子动量分布图4 环戊烯分子 $1a'$ 轨道在动量空间 P_x - P_z 平面的电子等密度图

综上所述,给出了环戊烯分子 $1a'$ 轨道的电子动量谱,并且采用 Hartree-Fock 和 DFT-B3LYP 方法在 STO-3G/6-31G/6-311++G** 和 aug-cc-pVTZ 基组下进行了理论计算,实验和理论计算均表明轨道的电

子动量分布呈现 s 形特征。通过 $1a'$ 轨道的动量谱实验值和理论值的比较,得到了该轨道的极强度远低于 1 的信息,这主要是由于内价轨道存在着很强的电子关联效应的影响。

- [1] McCarthy I E and Weigold E 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 789
- [2] Brion C E 1986 *Int. J. Quantum Chem.* **29** 1397
- [3] Coplan M A, Moore J H and Doering J P 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 985
- [4] Weigold E, McCarthy I E 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (Kulwer Academic / Plenum Publishers, New York)
- [5] Zhang S F, Su G L, Ren X G *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1552 (in Chinese) [张书锋、苏国林、任雪光等 2005 物理学报 **54** 1552]
- [6] Su G L, Ning C G, Zhang S F *et al* 2004 *Chem. Phys. Lett.* **385** 498
- [7] Cooper D L and Allan N L 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 4773
- [8] Lopinski G P, Wayner D D M and Wolkow R A 2000 *Nature* **406** 48
- [9] Hovis J S, Liu H and Hamers R J 1998 *Surface Science* **402** - 404 1
- [10] Liu H B and Hamers R J 1998 *Surface Science* **416** 354
- [11] Leong M K, Mastryukov V S and Boggs J E 1998 *Journal of*

- Molecular Structure* **445** 149
- [12] Saebp S, Cordell F R and Boggs J E 1983 *Journal of Molecular Structure THEOCHEM* **104** 221
- [13] Streets D G and Potts A W 1974 *J. C. S. Faraday Trans II*, **70** 1505
- [14] Brion C E, Zheng Y, Rokle J, Neville J J, McCarthy I E and Wang J 1998 *J. Phys. B* **31** L223
- [15] Rolke J, Zheng Y, Brion C E, Shi Z, Wolfe S and Davidson E R 1994 *Chem. Phys.* **244** 1
- [16] Guo C W *et al* 2003 *Acta Chimica Sin.* **61** 1469 (in Chinese) [郭昌文等 2003 化学学报 **61** 1469]
- [17] Duffy P, Chong D P, Casida M E *et al* 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4704
- [18] Gaussian 98 (Revision A. 6), Frisch M J *et al* 1998 *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*
- [19] Duffy P, Casida M E, Brion C E *et al* 1992 *Chem. Phys.* **159** 347

An electron momentum spectroscopy investigation on the $1a'$ inner valence orbital of cyclopentene^{*}

Su Guo-Lin Ren Xue-Guang Zhang Shu-Feng Ning Chuan-Gang Zhou Hui Li Bin

Huang Feng Li Gui-Qin Deng Jing-Kang[†]

(*Key Laboratory for Atomic and Molecular Nanosciences of Education Ministry ,
Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(Received 26 October 2004 ; revised manuscript received 22 February 2005)

Abstract

The ionization energy spectrum and the spherically averaged momentum distribution of $1a'$ inner valence orbital for cyclopentene have been investigated by using a high resolution ($\Delta E = 1.15\text{eV}$, $\Delta p \approx 0.1\text{a. u.}$) electron momentum spectrometer. The impact energy was 1200eV plus binding energy (i. e. 1202—1234eV) and a symmetric non-coplanar kinematics was employed. The experimental momentum profile of the $1a'$ inner valence orbital is obtained and compared with the theoretical momentum distributions calculated by using Hartree-Fock and density functional theory methods with the basis sets STO-3G, 6-31G, 6-311++G** and aug-cc-pVTZ. The pole strength of the $1a'$ inner valence orbital is estimated and the electron correlation effects are discussed.

Keywords : cyclopentene , inner valence orbital , ionization energy , electron momentum profiles , electron correlation effects

PACC : 3480D , 3480G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19854002 , 19774037 and 10274040) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 1999000327).

[†] E-mail : djkdmp@mail.tsinghua.edu.cn