

探测二茂铁外价轨道 ($e, 2e$) 反应中的扭曲波效应*刘 昆 宁传刚 石砾磊 苗雨润 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)

(2010年1月12日收到; 2010年4月17日收到修改稿)

利用第三代高效率电子动量谱仪, 分别在 600 和 1500 eV 两种不同入射电子能量下获得了二茂铁 (ferrocene) 分子外价轨道的电离能谱和电子动量谱的相关实验结果. 并利用非相对论与标量相对论密度泛函方法计算出了二茂铁的重叠型和交错型两种不同构象的理论动量谱. 两种构象的外价轨道一一对应, 理论电子动量谱基本一样. 对二茂铁的外价轨道, 在低动量区观测到了强烈的扭曲波效应, 这与这些轨道主要由铁原子的 $3d$ 轨道构成有关. 通过相对论和非相对论计算结果的比较, 表明相对论效应对于二茂铁的外轨道动量分布几乎没有影响.

关键词: 二茂铁分子, 电子动量谱, 相对论效应, 扭曲波效应

PACS: 34. 80. Gs, 31. 15. aj

1. 引言

基于电子碰撞电离 ($e, 2e$) 反应的电子动量谱学 (EMS) 突出特点在于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动量分布, 是目前人们研究物质的电子结构和碰撞电离机理的重要手段之一^[1,2]. 过去, 电子动量谱学的研究对象主要为一些简单的气体原子分子和碳氢化合物^[3-8], 而对含过渡族元素的化合物研究非常少. 这主要由于一方面过渡族化合物常温下通常为固体, 难以获得 ($e, 2e$) 反应所需的较高的气体靶密度, 另一方面含过渡族元素的化合物在量子化学理论计算上也比较难以处理. 而很多过渡族化合物是非常重要的功能材料, 如磁性, 催化, 超导等材料, 这些材料的性质都和其电子结构有关, 因此利用电子动量谱学手段研究过渡族化合物的电子结构将对人们认识这类物质的性质非常有帮助. 随着电子动量谱学实验技术发展和量子化学计算能力的提高使开展这方面的研究变得可能. 本文的工作就是利用我们新研制成功的高性能第三代电子动量谱仪开展二茂铁分子的电子动量谱学研究.

二茂铁 (ferrocene), 分子式为 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 是最重要的金属茂基配合物. 它具有高度热稳定性、化学稳定性和耐辐射性, 其在工业、农业、医药、航天、节能、环保等行业具有广泛的应用. 二茂铁夹心结构的发现, 展开了环戊二烯基与过渡金属的众多 π 配合物的化学研究, 也为有机金属化学掀开了新的帷幕^[9].

本文报道了利用高能量分辨率和动量分辨率的第三代电子动量谱仪在 600 和 1500 eV 两种不同的入射能量下获得的二茂铁外价轨道的电离能谱和动量谱的实验结果, 并用密度泛函理论 (DFT) 方法在非相对论和标量相对论两种理论框架下计算得到了电子动量谱. 实验结果与理论计算的比较表明, 二茂铁两种不同构象的外价轨道存在一一对应关系, 电子动量分布也非常相似, 不能被区分开. 相对论效应对于二茂铁外价轨道的电子动量分布影响很小. 对二茂铁的外价轨道, 实验结果存在明显的扭曲波效应, 这可能与这些轨道主要有铁原子的 $3d$ 轨道组成有关.

2. 实验方法和理论计算

本文实验所采用的第三代电子动量谱仪具有

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874097, 10704046, 10575062) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20070003146) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: djkdmp@tsinghua.edu.cn

较高的能量分辨率和动量分辨率,近来,通过采用新型氧化物阴极等改进,谱仪性能有了进一步的提高^[10,11]. 电子动量谱学以(e,2e)反应为基础,即电子与靶粒子碰撞产生的电离反应. 本文电子动量谱仪所采用的几何结构为非共面对称几何条件,如图1所示. 入射的高能电子将靶粒子电离,散射和电离的两个出射电子相对于入射电子方向的极角相等($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$),动能也相等($E_1 = E_2$). 此时,靶电子敲出前的动量 p 与方位角 ϕ 的关系为

$$p = \left[(2p_1 \cos\theta - p_0)^2 + 4p_1^2 \sin^2\theta \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

式中 p_0 为入射电子的动量, p_1 和 p_2 ($p_1 = p_2$) 分别为出射的两个电子的动量. 电子动量谱学实验测量的物理量为(e,2e)反应三重微分散射截面 σ_{EMS} . 在非共面对称几何条件、独立粒子模型和平面波冲量近似(PWIA)条件下^[1,2],微分散射截面写为^[12]

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int \frac{d\Omega}{4\pi} |\langle e^{-ipr} \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^N \rangle|^2, \quad (2)$$

式中 e^{-ipr} 表示电子的平面波, $|\Psi_f^{N-1}\rangle$ 和 $|\Psi_i^N\rangle$ 分别为靶粒子末态与初态的波函数. 由于气态靶粒子取向是随机的, $\int d\Omega$ 表示对所有取向的球平均. 方程(2)在靶的 Kohn-Sham 近似(TKSA)下可简化为^[13]

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

式中 $\psi_j^{\text{KS}}(p)$ 为靶基态第 j 个电子在动量空间的单电子 Kohn-Sham 轨道波函数. 在 TKSA 中,电子的关联效应通过交换关联势包含在靶基态中. 方程(3)将实验上可测量的微分散射截面与靶粒子中轨道电子的动量分布函数联系在一起,因此我们可以直接和清晰地获得靶的某一个轨道的电子在动量空间中的概率分布.

本文计算所采用的量子化学计算软件为 ADF (阿姆斯特丹密度泛函)^[14,15],该软件能够对原子或者分子进行非相对论与相对论的密度泛函计算. 本文所有的量子化学计算都基于 B3LYP 方法^[16],非相对论计算中使用的基组为 ADF 的标准 Slater 型 TZ2P 基组,标量相对论计算使用的是针对相对论理论计算设计的 ZORA/TZ2P 基组. 二茂铁的几何结构采用的是 Coriani 等^[17]利用 CCSD(T)方法几何优化的结果. 电子动量谱的计算需要对位置空间的波函数进行傅里叶变换和球平均,为了得到理论计算电子动量分布,我们用 FORTRAN 90 编写了

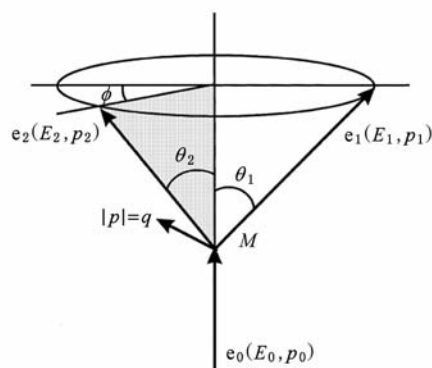


图1 电子动量谱仪的非共面对称几何条件示意图

ADFCONVT^[18]接口程序,从 ADF 的输出文件中导出了各个轨道的基函数及相应系数的信息,再利用本实验室编写的 NEMS^[19]程序计算出各个轨道的电子动量分布. NEMS 程序采用通用的解析方法处理 Gauss 和 Slater 两种类型基函数,原则上可以处理含任意角量子数的基函数,如 s, p, d, f, g, h , 等. 我们利用这个方法已经研究了 Xe, I₂ 和 Au₂ 的电子动量谱,发现相对论效应可以显著改变一些分子轨道的电子动量分布^[18].

实验使用的二茂铁样品为纯度 99% 的商用试剂,其在常温下为橙黄色固体. 为了得到较高的靶密度,我们研制了可在真空中加热的气化装置. 二茂铁具有很高的热稳定性,可以在 400 °C 下保持稳定,不分解. 二茂铁很容易升华,通过控制加热功率可以得到研究所需的气体靶密度.

3. 结果与讨论

二茂铁具有两种构象,一种为重叠型(eclipsed),另一种为交错型(staggered). 文献表明重叠型更加稳定,但两者能垒比较小,约为 0.9 kcal/mol^[20] (1 cal = 4.1868 J). 这两种结构如图 2 所示:

重叠型具有 D_{5h} 点群对称性,基态的分子的内价组态和外价组态分别为

$$\begin{aligned} & \cdot \{ (5a_1')^2 (4a_2'')^2 (2e_1'')^4 (4e_1')^4 \} \\ & \cdot \{ (2e_2')^4 (2e_2'')^4 (6a_1')^2 (5a_2'')^2 (7a_1')^2 \\ & \times (3e_1'')^4 (5e_1')^4 (3e_2')^4 (3e_2'')^4 (6a_2'')^2 \\ & \times (4e_1'')^4 (6e_1')^4 (8a_1')^2 (4e_2')^4 \} \end{aligned}$$

交错型具有 D_{5d} 点群对称性,基态的分子的内

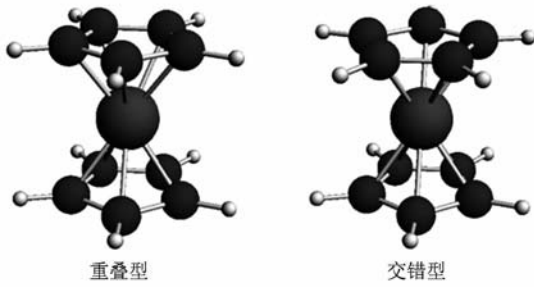


图2 二茂铁两种构象

价组态和外价组态分别为

$$\begin{aligned} & \cdot \{ (5a_{1g})^2 (4a_{2u})^2 (2e_{1g})^4 (4e_{1u})^4 \} \\ & \cdot \{ (2e_{2g})^4 (2e_{2u})^4 (6a_{1g})^2 (5a_{2u})^2 (7a_{1g})^2 \\ & \times (3e_{1g})^4 (5e_{1u})^4 (3e_{2u})^4 (3e_{2g})^4 (6a_{2u})^2 \\ & \times (4e_{1g})^4 (6e_{1u})^4 (8a_{1g})^2 (4e_{2g})^4 \} \end{aligned}$$

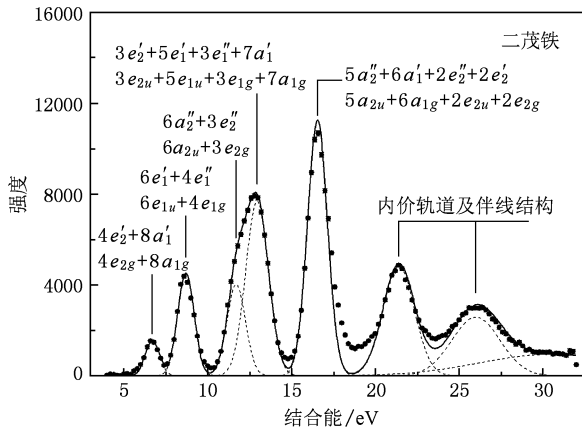


图3 二茂铁价壳层电离能谱 (入射能为 1500 eV), 图上的轨道标识上部的为重叠型, 下部为交错型

图3给出了1500 eV入射能条件下EMS测得的二茂铁分子价壳层轨道总电离能谱. 参考二茂铁的光电子能谱^[21](PES)的实验结果, 我们采用了8个高斯峰来拟合能谱, 其中前5个峰对应于二茂铁的外价轨道, 后3个峰对应于内价轨道和伴线结构. 表1给出了PES实验^[21]和本次EMS实验测得的各个价轨道的电离能, 以及用非相对论与标量相对论B3LYP密度泛函方法计算的重叠型(eclipsed)与交错型(staggered)的电离能. 一般来说, 密度泛函方法计算得到的Kohn-Sham轨道能量都比实验的电离能低1—4 eV. 从表1的电离能的计算值可以看到, 二茂铁分子的两种构象的分子轨道电离能的差值很小, 而且轨道能级间隔也比较小, 同时PES实验的结果^[21]也表明电离能谱有着复杂的伴线和振动结构, 所以EMS实验不能清晰地分开每个分子轨道. 因此, 对于图3中的EMS测得的电离能谱上对应于外价轨道的前5个峰来说, 实际上每个峰都分别对应着多个轨道. 这5个峰分别对应于二茂铁重叠型分子的(4e₂' + 8a₁'), (6e₁' + 4e₁''), (6a₂' + 3e₂''), (3e₂' + 5e₁' + 3e₁' + 7a₁')和(5a₂' + 6a₁' + 2e₂' + 2e₂'); 同时, 这5个峰也分别对应于二茂铁交错型分子的(4e_{2g} + 8a_{1g}'), (6e_{1u} + 4e_{1g}'), (6a_{2u} + 3e_{2g}'), (3e_{2u} + 5e_{1u} + 3e_{1g} + 7a_{1g}')和(5a_{2u} + 6a_{1g} + 2e_{2u} + 2e_{2g}'). 对应的峰位分别为6.7, 8.7, 11.7, 12.95和16.55 eV. 表1中EMS测得的电离能的实验值与计算得到的理论值也是上述的对应关系.

通过对实验测得的不同方位角φ的电离能谱进行高斯多峰拟合, 利用方程(1)给出动量p与方位角φ的关系, 得到每一个峰的实验动量分布. 因

表1 Ferrocene 两种构象非相对论(NR)与标量相对论(SR)DFT-B3LYP密度泛函方法计算得到的轨道电离能与实验值的比较(eV). 计算所用基组为TZ2P

实验值		重叠型(eclipsed)			交错型(staggered)		
$E_{PES}^{[21]}/eV$	E_{EMS}/eV	MO	E_{NR}/eV	E_{SR}/eV	MO	E_{NR}/eV	E_{SR}/eV
6.86	6.77	4e ₂ '	5.69	5.62	4e _{2g}	5.65	5.58
7.21		8a ₁ '	6.47	6.39	8a _{1g}	6.46	6.40
8.77	8.77	6e ₁ '	7.03	7.02	6e _{1u}	7.03	7.02
9.28		4e ₁ ''	7.53	7.49	4e _{1g}	7.54	7.50
	11.77	6a ₂ ''	9.91	9.92	6a _{2u}	9.93	9.94
12.20		3e ₂ ''	10.43	10.40	3e _{2g}	10.50	10.46
	13.02	3e ₂ '	10.57	10.54	3e _{2u}	10.52	10.49
		5e ₁ '	11.11	11.09	5e _{1u}	11.10	11.07
13.30		3e ₁ ''	11.36	11.33	3e _{1g}	11.37	11.33
		7a ₁ '	11.36	11.39	7a _{1g}	11.37	11.40
16.60	16.62	5a ₂ ''	14.42	14.39	5a _{2u}	14.43	14.39
		6a ₁ '	14.79	14.76	6a _{1g}	14.79	14.76
		2e ₂ ''	14.86	14.83	2e _{2u}	14.88	14.85
		2e ₂ '	15.09	15.07	2e _{2g}	15.09	15.06

为实验测得的动量分布是相对强度分布,所以在实验动量分布与理论动量分布比较前,需要对实验动量分布进行归一化.目前 EMS 研究中最常用的方法是将所有外价轨道的实验动量分布和理论动量分布分别加和,然后寻找一个归一化因子,使外价轨道总的实验动量分布乘上这个归一化因子后能和总的理论动量分布符合最好.归一化因子被确定之后,在研究每一个外价轨道的动量分布时,实验的动量分布都要乘上这个因子.

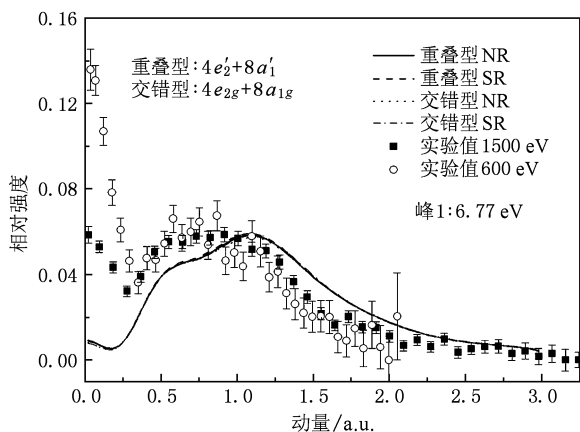


图4 二茂铁分子重叠型 $4e_2'$ 和 $8a_1'$,交错型 $4e_{2g}$ 和 $8a_{1g}$ 轨道的电子动量分布 四条曲线分别表示非相对论(NR)与标量相对论(SR)密度泛函方法计算得到的重叠型(eclipsed)与交错型(staggered)构象的理论动量分布

图4给出了二茂铁分子最高占据轨道和次最高

占据轨道(对于重叠型构象为 $4e_2'$ 和 $8a_1'$ 轨道,对于交错型构象为 $4e_{2g}$ 和 $8a_{1g}$ 轨道)的电子动量分布,图5给出了二茂铁分子重叠型 $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道或者交错型 $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道的电子动量分布.我们对这些轨道分别进行了非相对论和标量相对论密度泛函理论(DFT-B3LYP)计算,并在PWIA下得到了轨道的电子动量分布,考虑到谱仪的动量分辨率,我们采用蒙特卡罗方法对理论计算结果进行了卷积.从图4和图5中可以看出,两种不同构象的非相对论与标量相对论计算所得四种理论电子动量分布基本一致.这说明了两点,一是重叠型构象 $4e_2'$, $8a_1'$, $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道与交错型构象 $4e_{2g}$, $8a_{1g}$, $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道一一对应,它们在球平均下的电子动量分布上不能被区别开;二是在铁元素中相对论效应对于电子的分布影响还比较小.

另外,在图4和图5中,实验值与理论值在动量大于0.5 a.u.的区域符合比较好.而在低动量区,实验值有明显的上翘,而且上翘的程度随着入射能的升高而降低.这种低动量区的上翘效应与入射能的依赖关系符合扭曲波效应的特征.一般来说,扭曲波效应多发生在原子的 d 轨道或者分子的 d -like轨道,例如氙原子 $4d$ 轨道^[22,23],氧分子的最高占据轨道^[24],以及乙烯分子的 $1b_{3g}$ 轨道^[25]的电子动量谱中都存在明显的扭曲波效应.进一步的计算分析表明图4和图5中的轨道都含有Fe的 $3d$ 原子轨道重要组分.

表2 二茂铁分子轨道(MO)的原子轨道(AO)组成分析

重叠型		百分比		交错型		百分比	
MO	AO	NR/%	SR/%	MO	AO	NR/%	SR/%
$4e_2'$	Fe 3d	83.69	83.41	$4e_{2g}$	Fe 3d	84.01	83.78
$8a_1'$	Fe 3d	89.37	89.28	$8a_{1g}$	Fe 3d	89.47	89.44
$6e_1'$	C 2p	85.36	85.46	$6e_{1u}$	C 2p	85.38	85.43
$4e_1''$	C 2p	55.94	56.86	$4e_{1g}$	C 2p	56.41	57.31
	Fe 3d	27.95	27.59		Fe 3d	27.93	27.55

ADF程序采用碎片分子轨道(fragmental molecular orbital, FMO)构建分子轨道,而碎片分子轨道可以通过原子轨道的线性组合构成.通过对分子轨道的组分进行分析可以更好地帮助我们理解实验结果.表2给出了对二茂铁分子重叠型构象 $4e_2'$, $8a_1'$, $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道,交错型构象 $4e_{2g}$, $8a_{1g}$, $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道的组成分析.可以看出非相对论

(NR)与标量相对论(SR)给出的结果非常接近,因此Fe的相对论效应并不显著.表中列出了组成比例大于20%的主要原子轨道.从表中可以得出,重叠型构象 $4e_2'$, $8a_1'$, $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道与交错型构象 $4e_{2g}$, $8a_{1g}$, $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道一一对应,尽管对称性不一样,但原子轨道组分几乎一样.

重叠型构象 $4e_2'$, $8a_1'$ 轨道和交错型构象 $4e_{2g}$,

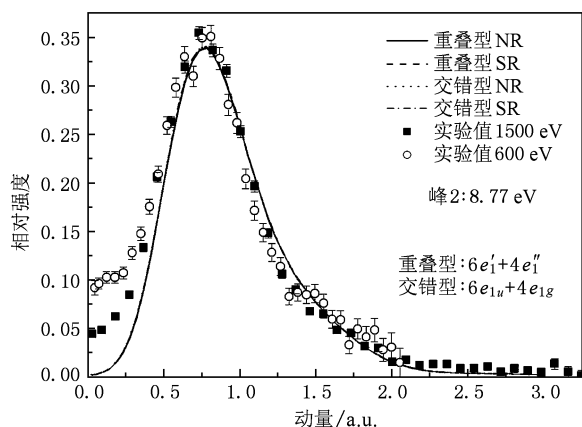


图5 二茂铁分子重叠型 $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道,交错型 $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道的电子动量分布 四条曲线分别表示非相对论(NR)与标量相对论(SR)密度泛函方法计算得到的重叠型(eclipsed)与交错型(staggered)构象的理论动量分布

$8a_{1g}$ 轨道基本是由铁原子的 $3d$ 轨道组成的,组成比例都超过了80%,因此它们是典型的 d -like轨道.扭曲波效应使得低动量区有上翘现象,正如图4所示.

而在图5中,扭曲波效应引起的上翘则主要源于重叠型构象 $4e_1''$ 和交错型 $4e_{1g}$ 轨道,在这两个轨道中,铁原子的 $3d$ 轨道比例占到了27%以上.精确的分析需要进行扭曲波冲量近似(DWIA)下的微分散射截面计算.由于分子为多中心体系,对于分子体系的扭曲波效应理论计算难度很大,不过这方面的理论目前已经有了一些进展,如已见报道的有 $N_2^{[26]}$ 和甲酸分子 $^{[27]}$.

4. 结 论

通过对二茂铁分子外价轨道的EMS研究,发现重叠型构象 $4e_2'$, $8a_1'$, $6e_1'$ 和 $4e_1''$ 轨道与交错型构象 $4e_{2g}$, $8a_{1g}$, $6e_{1u}$ 和 $4e_{1g}$ 轨道一一对应,电子动量分布几乎一样.由于铁原子相对较轻,相对论效应对二茂铁分子外价轨道的动量分布影响很微弱.对二茂铁分子外价轨道,在低动量区实验观测到了显著的扭曲波效应,这和这些轨道主要由铁原子的 $3d$ 轨道构成有关.

- [1] Weigold E, McCarthy I E 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (New York: Kluwer Academic Plenum Publishers)
- [2] 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)]
- [3] Li G Q, Deng J K, Li B, Ren X G, Ning C G, Zhang S F, Su G L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4669 (in Chinese) [李桂琴、邓景康、李彬、任雪光、宁传刚、张书锋、苏国林 2005 物理学报 **54** 4669]
- [4] Su G L, Ren X G, Zhang S F, Ning C G, Zhou H, Li B, Huang F, Li G Q, Deng J K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4108 (in Chinese) [苏国林、任雪光、张书锋、宁传刚、周晖、李彬、黄峰、李桂琴、邓景康 2005 物理学报 **54** 4108]
- [5] Zhang S F, Su G L, Ren X G, Ning C G, Zhou H, Li B, Li G Q, Deng J K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1552 (in Chinese) [张书锋、苏国林、任雪光、宁传刚、周晖、李彬、李桂琴、邓景康 2005 物理学报 **54** 1552]
- [6] Zhang S F, Ning C G, Huang Y R, Liu K, Deng J K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2382 (in Chinese) [张书锋、宁传刚、黄艳茹、刘昆、邓景康 2009 物理学报 **58** 2382]
- [7] Chen X J, Zhou L X, Zhang X H, Yin X F, Xu C K, Shan X, Wei Z, Xu K Z 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7933
- [8] Zhang Z, Oberfell K, Han X L, Chen X J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1695 (in Chinese) [张哲、Oberfell K、韩先明、陈向军 2010 物理学报 **59** 1695]
- [9] Wilkinson G 1982 *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Oxford: Pergamon Press)
- [10] Ren X G, Ning C G, Deng J K, Zhang S F, Su G L, Huang F, Li G Q 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 063103
- [11] Ning C G, Zhang S F, Deng J K, Liu K, Huang Y R, Luo Z H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1729
- [12] McCarthy I E, Weigold E 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 789
- [13] Duffy P, Chong D P, Casida M E, Salahub D R 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4707
- [14] Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, Baerends E J 1998 *Theor. Chem. Acc.* **99** 391
- [15] Velde G T, Bickelhaupt F M, Baerends E J, Guerra C F, Van Gisbergen S J A, Snijders J G, Ziegler T 2001 *J. Comput. Chem.* **22** 931
- [16] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [17] Coriani S, Haaland A, Helgaker T, Jorgensen P 2006 *Chemphyschem* **7** 245
- [18] Liu K, Ning C G, Deng J K 2009 *Phys. Rev. A* **80** 022716
- [19] Ning C G, Hajgato B, Huang Y R, Zhang S F, Liu K, Luo Z H, Knippenberg S, Deng J K, Deleuze M S 2008 *Chem. Phys.* **343** 19
- [20] Haaland A, Nilsson J E 1968 *Acta Chem. Scand.* **22** 2653
- [21] Caulletti C, Green J C, Kelly M R, Powell P, Vantilborg J, Robbins J, Smart J 1980 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **19** 327

- [22] Brunger M J, Braidwood S W, Mccarthy I E, Weigold E 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **27** L597
- [23] Brion C E, Zheng Y, Rolke J, Neville J J, McCarthy I E, Wang J 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **31** L223
- [24] Ning C G, Ren X G, Deng J K, Su G L, Zhang S F, Li G Q 2006 *Phys. Rev. A* **73** 022704
- [25] Ren X G, Ning C G, Deng J K, Zhang S F, Su G L, Huang F, Li G Q 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 163201
- [26] Hargreaves L R, Colyer C, Stevenson M A, Lohmann B, Al-Hagan O, Madison D H, Ning C G 2009 *Phys. Rev. A* **80** 062704
- [27] Colyer C J, Stevenson M A, Al-Hagan O, Madison D H, Ning C G, Lohmann B 2009 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **42** 235207

Probing the distorted wave effects in (e, 2e) reaction for the outer valence orbitals of ferrocene*

Liu Kun Ning Chuan-Gang Shi Le-Lei Miao Yu-Run Deng Jing-Kang[†]

(Key Laboratory of Atom and molecular Nanosciences of Ministry of Education, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 12 January 2010; revised manuscript received 17 April 2010)

Abstract

The binding energy spectrum and electron momentum spectra of outer valence orbitals of ferrocene have been obtained by using our high efficiency electron momentum spectrometer at two different impact energies of 600 eV and 1500 eV. The theoretical momentum profiles of outer valence orbitals of ferrocene for the eclipsed and staggered conformations have been calculated by non-relativistic and scalar relativistic density functional methods. It was found that the outer valence orbitals in the eclipsed conformation are in one-to-one correspondence with the ones in the staggered conformation, and there is little difference between theoretical momentum profiles of them. In addition, it was found that relativistic effects have little influence on the momentum distributions of outer valence orbital of ferrocene. Strong distorted wave effect in the low momentum region related to the outer valence orbitals were observed, Which is due to that those orbitals are mainly composed of Fe 3d atomic orbital.

Keywords: ferrocene, electron momentum spectroscopy, relativistic effects, distorted wave effects

PACS: 34.80. Gs, 31.15. aj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874097, 10704046, 10575062) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070003146).

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