

文章编号: 1007-4627(2002)02-0110-03

环戊烷分子的 $1e_1''$ 轨道电子密度*

李桂琴, 邓景康, 王芳, 张 翥, 宁传刚, 王 岩, 郑延友

(清华大学物理系, 量子信息与测量教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 从实验和理论上研究了环戊烷分子的 $1e_1''$ 轨道电子动量谱分布. 理论计算采用 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论, 给出了该轨道的位置空间的密度分布图. 对环戊烷分子的电子动量谱研究在国内首次将分子样品的研究由气态扩展到了液态.

关键词: 环戊烷分子; 价轨道电子密度; $1e_1''$ 轨道

中图分类号: O564.1 **文献标识码:** A

1 引言

电子动量谱学(EMS)自 20 世纪 70 年代创立以来, 经过 20 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, 而且能很直接地从实验上得到各轨道的电子分布和电子关联效应.

2 理论计算

电子动量谱学利用的是(e, 2e)反应, 即电子与靶粒子碰撞而发生的电离过程. 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^[1], 微分截面写为

$$\sigma \propto S_f^2 \int d\Omega |\langle \mathbf{p} | \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^N \rangle|^2, \quad (1)$$

式中 Ψ_i^N 和 Ψ_f^{N-1} 分别为靶粒子末态和始态的波函数, S_f^2 为极强. \mathbf{p} 为靶电子敲出前的动量.

方程(1)在靶的 Hartree-Fock 近似下简化为

$$\sigma \propto S_j^f \int d\Omega |\Psi_j(\mathbf{p})|^2, \quad (2)$$

式中 $\Psi_j(\mathbf{p})$ 是靶基态第 j 个电子在动量空间的经典轨道波函数, S_j^f 为谱因子.

方程(1)在靶的 Kohn-Sham 近似^[2](TKSA)下给出类似方程(2)的结果:

$$\sigma \propto S \int d\Omega |\Psi_j^{KS}(\mathbf{p})|^2, \quad (3)$$

式中 $\Psi_j^{KS}(\mathbf{p})$ 是靶基态第 j 个电子在动量空间的 Kohn-Sham 轨道波函数. 在 TKSA 中, 通过交换关联势将电子的关联效应包含在靶基态中.

表 1 环戊烷分子的计算特性

计算方法	碳基组	氢基组	总能量(Hartree)
RHF/STO-3G	(6s, 3p)/[2s, 1p]	(3s)/[1s]	-192.877 8
RHF/6-311G	(11s, 5p)/[4s, 3p]	(5s)/[3s]	-195.102 0
RHF/6-311++G(d, p)	(12s, 6p, 1d)/[5s, 4p, 1d]	(6s, 1p)/[4s, 1p]	-195.195 4
B3LYP/6-311++G(d, p)	(12s, 6p, 1d)/[5s, 4p, 1d]	(6s, 1p)/[4s, 1p]	-196.602 9
BLYP/6-311++G(d, p)	(12s, 6p, 1d)/[5s, 4p, 1d]	(6s, 1p)/[4s, 1p]	-196.472 8

收稿日期: 2002 - 02 - 27; 修改日期: 2002 - 0 - 0

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19774043, 19854002); 教育部博士点基金资助项目(1999000327)

作者简介: 李桂琴(1962-), 女(蒙古族), 内蒙古呼和浩特人, 副教授, 从事原子分子理论研究.

(2)和(3)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几率分布。

本文利用(2)和(3)式研究环戊烷分子在动量空间的价轨道电子密度分布,并与本实验室获得的环戊烷分子的动量谱数据进行比较。

按照分子的轨道理论,环戊烷分子的基态电子组态可以表示为

$$(1a_1'')^2(1e_1'')^4(1e_2'')^4(2a_1'')^2(2e_1'')^4(2e_2'')^4(3a_1'')^2 \\ (1a_2'')^2(1e_1'')^4(3e_2'')^4(3e_1'')^4(1a_2'')^4.$$

在 Hartree-Fock 计算中,使用了 STO-3G, 6-311G 和 6-311++G** 基。在密度泛函的计算中,使用了 6-311++G** 基,通过用 B3LYP 和 BLYP 函数研究

了动量谱中的多电子效应。用两种理论方法计算时使用的基组列于表 1。

3 实验研究

实验测量了 $\varphi=0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 9^\circ, 11^\circ, 13^\circ, 16^\circ$ 和 21° 12 个角度上的电离能谱。参考光电电子谱(PES),通过高斯多峰拟合得到了环戊烷分子各价轨道的电离能值和相应的动量谱。拟合时峰宽由谱仪的分辨率(1.16 eV)和从光电电子谱所估算的 Franck-Condon 宽度共同决定,电离能的位置参照光电电子谱的 $1e_2''$ 轨道的位置定标。各轨道的电离能值列于表 2。表 2 还列出了光电电子谱测得的各价轨道的电离能值。将本实验测得的能谱值与光电电子谱比较,两者基本一致。

表 2 环戊烷分子的电离能

轨道	$1e_2''$	$3e_1'$	$3e_2'$	$1e_1''$	$1a_2''$	$3a_1'$	$2e_2'$	$2e_1'$	$2a_1'$
实验		11.77 ^a		14.35		16.16 ^b	18.85	22.35	
PES ^[3]	11.01	11.82	12.0	14.21	15.96	16.5			
PES ^[4]							18.29	22.2	
XPS ^[5]							18.40	22.07	25.31

a 该能量为 $1e_2''$, $3e_1'$ 和 $3e_2'$ 3 个轨道的平均值, b 该能量为 $1a_2''$ 和 $3a_1'$ 2 个轨道的平均值。

4 结果与讨论

经过解谱得到了各轨道的动量分布。限于篇幅的要求,下面只对环戊烷分子 $1e_1''$ 轨道的电子动量谱实验和理论结果进行讨论。为了方便比较,所有理论计算都考虑了实验仪器的角分辨率,角分辨率的卷积用的是 GW-PG 方法^[6]。

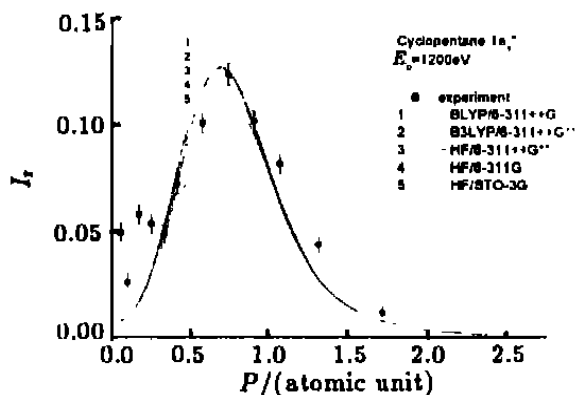


图 1 环戊烷分子 $1e_1''$ 轨道的电子动量分布

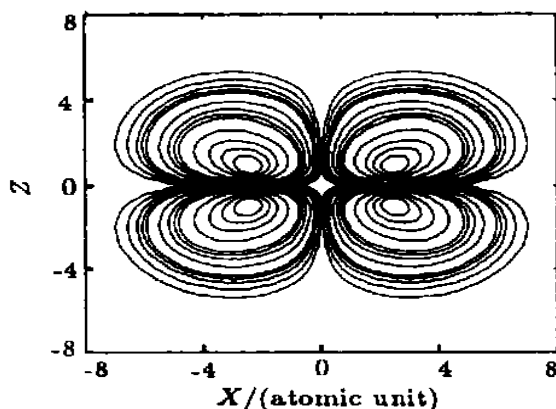


图 2 环戊烷分子 $1e_1''$ 轨道的密度分布

外价轨道 $1e_1''$ 的动量分布属于反对称的 p 型,如图 1 所示。从图中可以看出,5 条理论计算曲线中,除 HF/STO-3G 计算所得的曲线外,其余 4 条基本相似,并且在动量为 0.3 atomic unit 以上的区域,理论值与实验值基本符合,然而在 0.3 atomic unit 以下的小动量区域,理论值小于实验值,实验数据点

有些上翘。

图 2 是坐标表象中电子在 xz 平面密度分布。该密度分布计算用 Hartree-Fock 方法, 选用 6-31G 基组所得。图中的各条等密度线相应于波函数模方取值为 0.000 8, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8。

从密度分布图中可以看出, $1e_1''$ 轨道是 π^* 轨道。人们发现这种轨道在低动量区通常会产生散射截面上翘的现象。这种行为类似于原子的 d 轨道实验动量谱中观察到的低动量区的效应^[7]。对原子靶的理论研究^[7]表明, d 轨道的这种效应是由于核对

此轨道低动量成分的影响而使平面波冲量近似不再适用, 用扭曲波进行计算的结果^[7]是与实验值符合的。在异丁烷和乙烯分子的 EMS 实验中^[8,9]也观察到了这两个分子的 π^* 轨道有类似的效应。但由于分子是多中心体系, 扭曲波冲量近似计算不能实现, 目前还没有进一步的理论研究。

对环戊烷分子的电子动量谱学研究是国内首次对液态样品的电子动量谱学的研究。对环戊烷分子研究的成功, 使我们的电子动量谱学的样品从气态扩展到了液态, 为今后进行其它液态样品的电子动量谱学实验研究打下了基础。

参 考 文 献:

- [1] McCarthy I E, Weigold E. Electron Momentum Spectroscopy of Atoms and Molecules [J]. Rep Prog Phys, 1991, **54**: 789.
- [2] Duffy P, Chong D P, Casida M E, *et al.* Assessment of Kohn-Sham Density-functional Orbitals as Approximate Dyson Orbitals for the Calculation of Electron-momentum-spectroscopy Scattering Cross Sections [J]. Phys Rev, 1994, **A50**: 4 704.
- [3] Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, *et al.* Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules [M]. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1981.
- [4] Potts A W, Streets D G. Photoelectron Spectra of Inner Valence Shells Part 1-saturated Hydrocarbons [J]. J Chem Soc Faraday Trans II, 1974, **70**: 875.
- [5] Deleuze M, Selhalle J, *et al.* Probing the Molecular Primary and Secondary Structures of Saturated Hydrocarbons by X-ray Photoionization Spectroscopy [J]. J Am Chem Soc, 1994, **116**: 10 715.
- [6] Duffy P, Casida M E, Brion C E, *et al.* Assessment of Gaussian-weighted Angular Resolution Functions in the Comparison of Quantum-mechanically Calculated Electron Momentum Distributions with Experiment [J]. Chem Phys, 1992, **159**: 347.
- [7] Brion C E, Zheng Y, Rokle J, *et al.* Distorted-wave Effects at Low Momentum in Binary ($e, 2e$) Cross Sections for d -orbital Ionization [J]. J Phys, 1998, **B31**: L223.
- [8] Deng J K, Li G Q, He Y, *et al.* Investigation of Orbital Momentum Profiles of Methylpropane (isobutane) by Binary ($e, 2e$) Spectroscopy [J]. J Chem Phys, 2001, **114**: 882.
- [9] Deng J K, Li G Q, Huang J D, *et al.* Distorted Wave Effects of the $1b_{3g}$ Orbital in Ethylene [J]. Chine Phys Lett, 2002, **1**: 47.

Valance Electron Density of $1e_1''$ Orbital in Cyclopentane*

LI Gui-qin, DENG Jing-kang, WANG Fang, ZHANG Tao, NING Chuan-gang, WANG Yan, ZHENG Yan-you

(Department of Physics, Key Laboratory for Quantum Information and Measurements, MOE,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The spherically averaged momentum distributions for cyclopentane have been investigated by experimental measurements and theoretical calculations. The impact energy is 1 200 eV plus binding energy and a symmetric non-coplanar kinematics is employed. The theoretical calculations are obtained by using Hartree-Fock method and Density Function Theory. The position density for $1e_1''$ orbital is reported.

Key words: cyclopentane; valance electron density; $1e_1''$ orbital