

环己烯分子 2b 和 3a 轨道的电子动量谱学研究*

任雪光, 张书锋, 苏国林, 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)

摘 要: 报道了环己烯(C_6H_{10})分子 2b 和 3a 轨道电子动量谱的首次研究, 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的能量多道型电子动量谱仪下完成, 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_6H_{10} 分子 2b 和 3a 轨道的动量谱, 在动量大于 0.25 a. u. 区域理论与实验结果符合较好, 实验结果与理论计算相比在低动量端出现“上翘”的现象, 这可能是由于分子的扭曲波效应引起的.

关键词: 环己烯; 电子动量谱; Hartree-Fock; 密度泛函

中图分类号: O561, O582 文献标识码: A

Electron Momentum Spectroscopy Investigation on the 2b and 3a Orbitals of Cyclohexene*

Ren Xueguang, Zhang Shufeng, Su Guolin, Ning Chuangang,
Zhou Hui, Li Bin, Huang Feng, Li Guiqin, Deng Jingkang**

(Department of Physics, Tsinghua University, Key Laboratory of Atomic and
Molecular NanoSciences, Ministry of Education, Beijing 100084)

Abstract The electron momentum profile for inner valence orbitals 2b and 3a of cyclohexene (C_6H_{10}) was firstly studied by the binary ($e, 2e$) electron momentum spectroscopy (EMS), at the impact energy of 1200 eV plus binding energy using symmetric non-coplanar kinematics. The complete valence shell binding energy spectrum of C_6H_{10} was also obtained. The experimental momentum profile of the summed orbitals was compared with Hartree Fock (HF) and density functional theory (DFT) methods with various basis sets. The experimental measurement was well described by the HF and DFT calculations except for the low- p region ($p < 0.25$ a. u.). Experimental small “turn-up” effects of momentum profile in the low- p region could be due to the distorted wave effects.

Key words Cyclohexene, Electron momentum spectroscopy, Hartree-Fock, DFT

1 引 言

电子动量谱学(Electron Momentum Spectroscopy, 简称 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与化学反应动力学的—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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19854002, 19774037, 10274040) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (1999000327).

** Corresponding author, Email: djkdmp@tsinghua.edu.cn Received 9 October 2004; in final form 28 February 2005.

固体薄膜的电子结构和电离机制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,电子动量谱学研究已经成功的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^[8]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.

环己烯(C_6H_{10})分子是立体化学研究领域最基本的有机化合物之一,它的分子结构与构象已经被很多理论^[9-13]与实验^[9,10,14]进行了广泛地研究. 另外, C_6H_{10} 还是一种重要的化工原料和有机溶剂,广泛应用于制药工业、有机合成、化学反应催化剂、环氧化反应物和石油萃取剂、高辛烷值汽油稳定剂^[15]、环氧化反应物和加氢脱氢化学反应物^[16,17]. 本文报导了在清华大学能量多道型电子动量谱仪上获得的 C_6H_{10} 分子的轨道动量谱的实验结果,并与理论计算进行了比较,这是国际上首次对 C_6H_{10} 分子的电子动量谱学实验研究,它将为环己烯分子结构的量子化学研究提供重要的实验依据. 同时,由于 C_6H_{10} 分子在化学反应领域有很广泛的应用,因此,环己烯分子的电子动量谱学研究对于反应化学的发展将会起到很好的促进作用.

2 EMS 理论和实验基础

($e, 2e$)电子动量谱学的基本原理是电子与原子分子的碰撞单电离实验,($e, 2e$)反应的运动学条件如图 1 所示,入射电子 e_0 和靶物质发生($e, 2e$)反应,入射电子的能量为 1200 eV 加电离能(1204 ~ 1234 eV),实验的几何条件为非共面对称条件,即散射电子和敲出电子(e_1, e_2)的能量和出射方位角满足关系 $E_1 = E_2 = 600$ eV, $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$,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 $TDCS$,

$$TDCS = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2} \quad (1)$$

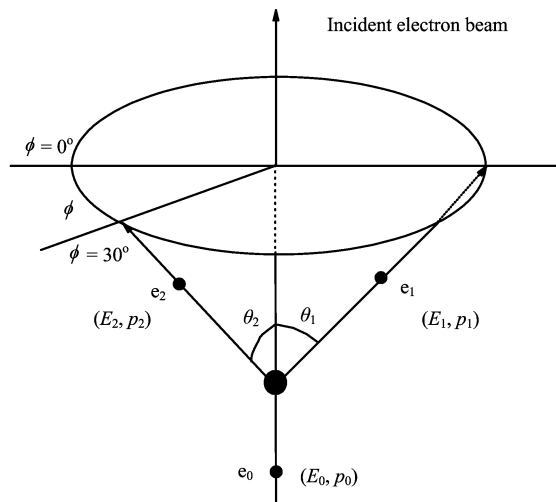


图 1 ($e, 2e$)电子动量谱学运动学示意图
Fig. 1 The schematic representation of the ($e, 2e$) electron momentum spectroscopy

它代表能量 E_0 、动量 p_0 的入射电子与物质碰撞,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. 而在平面波冲量近似(PWIA)和独立粒子模型下, $TDCS$ 可写成电子-电子散射截面和结构因子两项的乘积^[1,4]:

$$TDCS = (2\pi)^4 \frac{P_1 P_2}{p_0} |T_m|^2 |G_f(\mathbf{p})|^2 \quad (2)$$

式中, p_1 、 p_2 、 p_0 分别为两个出射电子和入射电子的动量; $|T_m|^2$ 为动量为 p 和 p_0 的两个电子发生($e, 2e$)碰撞的散射截面,在电子动量谱学实验条件下为常数; $|G_f(\mathbf{p})|^2$ 为靶的结构因子,正比于碰出电子原来在靶粒子中的波函数模方 $|\varphi_f(\mathbf{p})|^2$. 在式(2)中左边为实验测得的微分截面,右边正比于电子在动量空间波函数的模平方. 通过式(1)和(2),我们就可以将实验可观测量三重微分截面 $TDCS$ 与靶粒子中碰出电子的波函数模方 $|\varphi_f(\mathbf{p})|^2$ 联系起来^[4].

通过靶的 Hartree-Fock 近似(Target Hartree-Fock Approximation, THFA)或靶的 Kohn-Sham 近似(Target Kohn-Sham Approximation, TKSA),微分散射截面可以进一步表示为^[18,19]:

$$TDCS \propto \int d\Omega |\phi_j^{\text{HF}}(p)|^2 \quad (3)$$

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

式中 $\phi_j^{\text{HF}}(p)$ 、 $\phi_j^{\text{KS}}(p)$ 分别是靶物质基态第 j 个电子在动量空间的 Hartree-Fock 和 Kohn-Sham 轨道波函

数. 此外, 在 TKSA 理论计算中通过交换关联势可以将电子的关联效应包含在靶基态的理论计算中. 式 (3) 和 (4) 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

$$(\text{Core})^{12} \underbrace{(1a)^2(2a)^2(1b)^2(3a)^2(2b)^2(3b)^2(4a)^2(4b)^2}_{\text{Inner valence}} \underbrace{(5a)^2(6a)^2(7a)^2(5b)^2(6b)^2(8a)^2(9a)^2(7b)^2(8b)^2}_{\text{Outer valence}}$$

本次实验测量了 $\phi = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 14^\circ, 16^\circ$ 和 21° 等 12 个角度的能谱, 参考光电子谱的数据^[21,22], 通过高斯多峰拟合的方法对不同角度的能谱进行拟合, 可以得到了环己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子谱的数据得到, 而峰宽由谱仪的分辨率和光电子谱共同决定, 拟合的过程只有峰面积是一个可变参量. 图 2 给出了环己烯分子 2b 和 3a 轨道 ($e, 2e$) 散射截面比较明显的价壳层轨道电离能谱 ($\phi = 6^\circ$), 其中外价区域的四个峰分别为 C_6H_{10}

靶的某一个轨道的电子密度分布.

3 实验结果与分析

环己烯分子的稳定构型为 Half-Chair 模型, 具有 C_2 的点群对称性, 它的基态电子组态可表示为:

分子 $8b, 7b+9a+8a, 6b+5b+7a+6a+5a+4b$ 和 $4a+3b$ 轨道的能谱叠加, 对应的峰位为 9.05、11.35、13.33 和 16.89 eV. 内价区域的三个高斯峰分别是 $2b+3a, 1b+2a$ 和 $1a$ 轨道, 峰位分别为 19.33、22.61 和 25.30 eV. 在理论计算中我们使用了 HF 和 DFT-B3LYP 方法, 所有理论计算的结果都按实验值进行了归一, 并且都考虑了谱仪的有限角分辨率的影响 ($\Delta\theta = 0.6^\circ, \Delta\phi = 1.2^\circ$), 采用 Gaussian weighted planar grid (GW-PG) 的方法对理论计算结果进行了卷积.

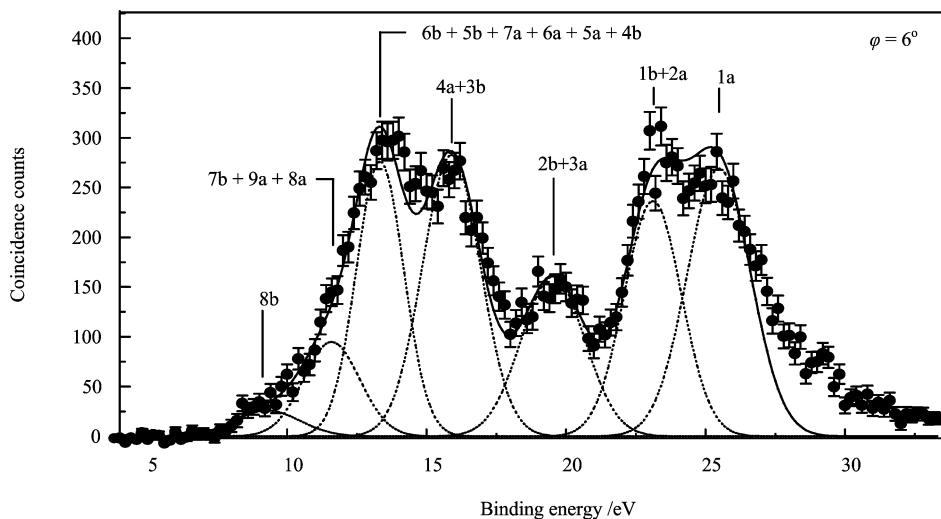


图 2 环己烯 (C_6H_{10}) 价壳层电离能谱

Fig. 2 The binding energy spectrum for valence shell of cyclohexene (C_6H_{10})

在 PES 光电子能谱数据中^[22] 环己烯分子 2b 和 3a 轨道对应的电离能分别为 19.29 和 19.83 eV, 轨道的能量间隔为 0.54 eV, 远小于电子动量谱仪的能量分辨率 (1.2 eV). 因此, 我们给出了 2b 和 3a 轨道加和的电子动量分布. 图 3 给出了 C_6H_{10} 分子 2b + 3a 轨道的电子动量分布的实验结果, 同时给出了我们用 HF 和 DFT-B3LYP 方法采用 6-31G、6-311 ++ G** 两种基组计算的结果. 实验和理论的动量分布主要是 p 型的特征, 且在 0.68 a. u. 附近有一

个极大值. 从理论和实验的比较可以看出, 除了在低动量区 ($p < 0.25$ a. u.) 之外, 理论与实验结果在形状和极值点的位置上符合较好. 从图 3 中我们可以看出, 2b + 3a 的轨道 HF 和 DFT-B3LYP 计算出来的理论曲线基本重合, 说明该轨道理论计算使用的基组也已经接近饱和.

图 4 是利用 DFT-B3LYP/6-311 ++ G** 方法计算得到的 3a 和 2b 轨道坐标空间电子密度分布图. 在 (2b + 3a) 动量谱的低动量区, 实验的动量分布出

现“上翘”现象,理论计算结果低估了实验在 $p < 0.25$ a. u. 区域的分布强度,对于这种“上翘”的现象可能有很多因素的影响,如解谱过程、扭曲波效应. 从 C_6H_{10} 结合能的值来看这两个轨道与邻近的 3b、1b 轨道的能级间隔远远大于本谱仪的能量分辨率,此外,邻近的 3b 和 1b 轨道的动量分布都是 p 型的特征的动量谱,在低动量区动量谱的强度最小. 因此,可以基本排除邻近轨道在低动量端可能对 2b 和 3a 轨道造成的“污染”. 扭曲波效应可能是这种“上翘”现象的一个主要原因,因为从图 4 的坐标空间轨道电子密度分布我们可以看出,环己烯分子中 2b、3a 轨道具有类似的分子中的 π^* 轨道和原子中 d 轨道的性质,关于扭曲波效应引起的低动量区域的“上翘”现象在文献^[24]有过详细的讨论. 类似的现象同样出现在环戊烷^[25]、异丁烷^[26]、乙烯^[27]、二氟甲烷^[28]等分子轨道的动量分布上,但是,到目前为止关于扭曲波效应的理论计算还只能保持在原子的领域^[24],还不能被应用于分子的计算. 在原子轨道 Xe 4d、Zn 3d、Cd 4d、Cr 3d 和 Mo 4d 中的扭曲波效应的计算已经证明这种轨道在低动量区的“上翘”是由于扭曲波效应的原因^[24].

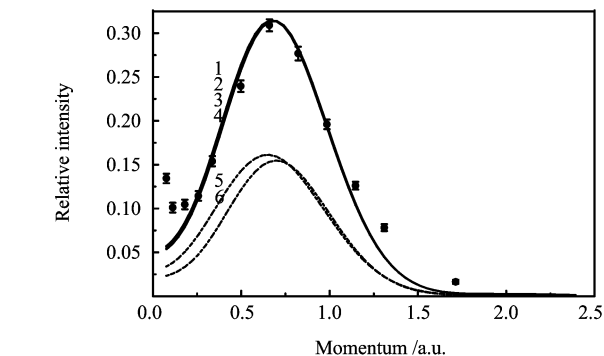
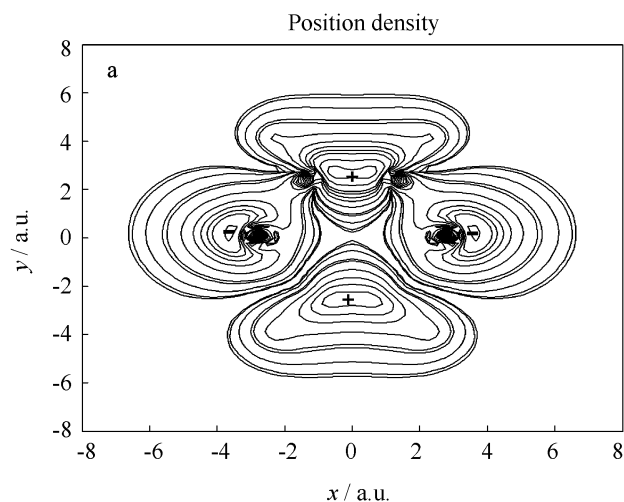


图3 环己烯分子 2b + 3a 轨道的实验与计算的电子动量谱
实验结果(●), 1~4 的计算方法: 1. B3LYP/6-311 ++ G**,
2. HF/6-311 ++ G**, 3. B3LYP/6-31G, 4. HF/6-31G,
5、6. 2b 和 3a 轨道的 B3LYP/6-311 ++ G** 计算结果.

Fig. 3 Experimental and calculated momentum profiles for the summed 2b + 3a orbitals of cyclohexene
Experimental result (●), Curves 1-4 represent the theoretical momentum profiles for the summed 2b + 3a orbitals with the methods, 1. B3LYP/6-311 ++ G**, 2. HF/6-311 ++ G**, 3. B3LYP/6-31G, 4. HF/6-31G, curves 5 and 6 are the calculation using B3LYP/6-311 ++ G** method for 2b and 3a orbitals, respectively.

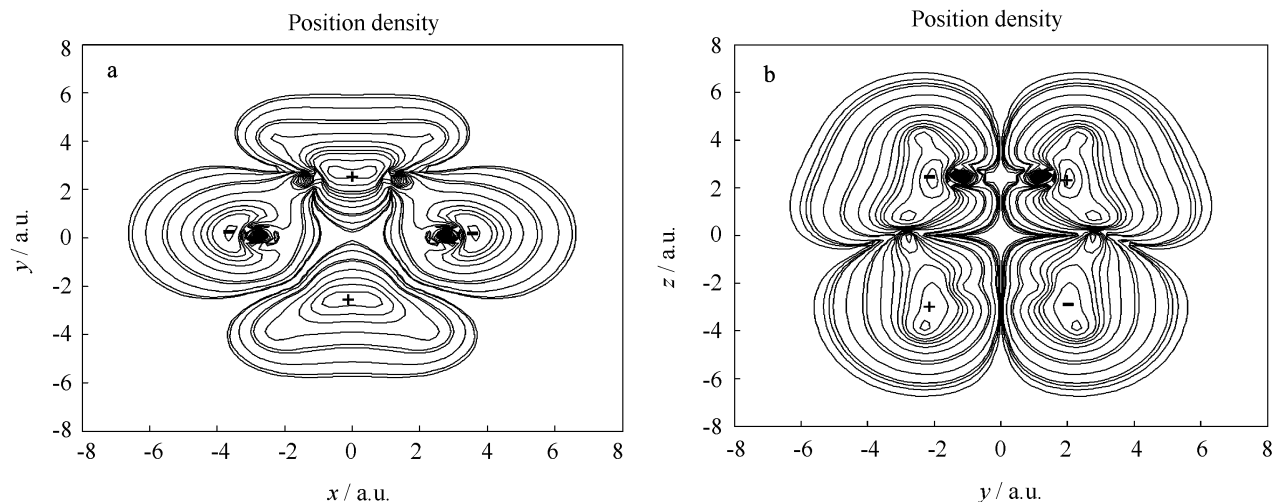


图4 环己烯分子 3a 和 2b 轨道坐标空间电子密度分布

Fig. 4 Density contour map of cyclohexene 3a and 2b in position space

4 总结

综上所述,我们给出了环己烯分子(2b + 3a)轨道的电子动量谱. 并且采用 Hartree-Fock 和 DFT-B3LYP 方法在 6-31G 和 6-311 ++ G** 基组下进行了理论计算,实验和理论计算表明轨道的电子动量分

布呈现 p 型特征,且实验结果与理论计算符合较好,对于实验结果相对理论计算在低动量区出现的“上翘”现象,轨道扭曲波效应可能是一种合理的解释.

致谢: 作者感谢朱起鹤教授对本实验室工作的关心与有益讨论.

参 考 文 献

- [1] McCarthy I E, Weigold E. *Rep. Prog. Phys.* , 1991, **54**: 789
- [2] Brion C E. *Int. J. Quantum Chem.* , 1986, **29**: 1397
- [3] Coplan M A, Moore J H, Doering J P. *Rev. Mod. Phys.* , 1994, **66**: 985
- [4] Weigold E, McCarthy I E. *Electron Momentum Spectroscopy*, Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [5] Ren X G, Ning C G, Deng J K, *et al. Chem. Phys. Lett.* , 2004, **397**: 82
- [6] Su G L, Ren X G, Zhang S F, *et al. Chem. Phys. Lett.* , 2004, **385**: 498
- [7] Cooper D L, Allan N L. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, **114**: 4773
- [8] Cooper D L, Mort K A, Allan N L, *et al. J. Am. Chem. Soc.* , 1993, **115**: 12615
- [9] Anet F A L, in: Rabideau P W. Ed. , *the Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes, and Related Hydroaromatic Compounds*, VCH Publishers, New York, 1987.
- [10] Anet F A L, Freedberg D I, Storer J W, *et al. J. Am. Chem. Soc.* , 1992, **114**: 10969
- [11] Shishkina S V, Shishkin O V, Leszczynski J. *Chem. Phys. Lett.* , 2002, **354**: 428
- [12] Laane J, Choo J. *J. Am. Chem. Soc.* , 1994, **116**: 3889
- [13] Hanack M, Neumann H C. *Organic Chemistry a Series of Monographs, Volume 3 Conformation Theory*, Academic Press, New York, 1965.
- [14] River-Gaines V E, Leibowitz S J, Laane J. *J. Am. Chem. Soc.* , 1991, **113**: 9735
- [15] Zhang S G (章思规). *Handbook of Fine Organic Chemical (精细有机化学品技术手册)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1992.
- [16] Gao J B, Chen Y Y, *et al. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2004, **210**: 197
- [17] Surangalakar H, Ouyang X, Besser R S, *Chemical Engineering Journal*, 2003, **93**: 217
- [18] Deng J K, Li G Q, He Y, *et al. J. Chem. Phys.* , 2000, **113**: 1
- [19] Rolke J, Zheng Y, Brion C E, *et al. Chem. Phys.* , 1999, **244**: 1
- [20] Duffy P, Chong D P, Casida M E, *et al. Phys. Rev. A*, 1994, **50**: 4707
- [21] Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, *et al. Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Society, Tokyo, 1981.
- [22] Streets D G, Potts A W. *J. C. S. Faraday Trans. II* , 1974, **70**: 1505
- [23] Duffy P, Casida M E, Brion C E, *et al. Chem. Phys.* , 1992, **159**: 347
- [24] Brion C E, Zheng Y, *et al. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , 1998, **31**: L223
- [25] Li G Q (李桂琴), Deng J K (邓景康), Wang F (王芳), *et al. Nuclear Physics Review (原子核物理评论)*, 2002, **19**: 110
- [26] Deng J K, Li G Q, He Y, *et al. J. Chem. Phys.* , 2001, **114**: 882
- [27] Deng J K (邓景康), Li G Q (李桂琴), Huang J D (黄建东), *et al. Chin. Phys. Lett. (中国物理快报)*, 2002, **19**: 47
- [28] Zhou H (周晖), Su G L (苏国林), Ren X G (任雪光), *et al. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2004, **17**: 233