

二氧化碳分子 $3\sigma_u$ 轨道的电子动量谱测量*

贾昌春**, 陈向军, 欧阳攻, 徐春凯, 彭蕾蕾, 田善喜, 徐克尊

(中国科学技术大学近代物理系原子分子物理实验室 合肥 230027)

关键词: (e, 2e)电子动量谱学; 不共面对称; 三重微分截面

中图分类号: O561 文献标识码: A

自从70年代实现(e, 2e)电子动量谱测量以来,电子动量谱学获得了巨大的发展,成为探测物质结构的强有力的手段^[1].它可以分辨壳层来获得原子分子价壳层轨道的动量空间的电子密度分布,尤其是对低动量端的电子分布非常敏感.二氧化碳分子是一种典型的线性分子,对其结构的深入研究,具有相当的应用价值,尤其在环境保护领域.以前,CO₂分子的电子动量谱曾被测量过三次^[2-4],但由于能量分辨或动量分辨较低,研究结果不能令人满意.因此,用电子动量谱学的实验手段,进一步研究CO₂分子,是非常有意义的.

在平面波冲量近似和靶Hartree-Fock近似下,电子碰撞电离的三重微分截面表示为:

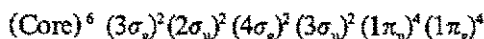
$$\sigma = c S_i^{(0)} \int d^3 p |\varphi_i(p)|^2 \quad (1)$$

这里, c 为常数; $\varphi_i(p)$ 为实验轨道或特征轨道,在很多情况下与HF轨道一致; $S_i^{(0)}$ 为在离子态中发现一个空穴构型的概率.

实验采用不共面对称(e, 2e)几何条件,即散射电子和敲出电子具有相同的出射能量($E_1 = E_2 = 600$ eV)和相同的极角 $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$ (与入射电子方向的夹角),随着相对方位角 φ 的变化,从实验中获得一系列对应方位角 φ 的靶粒子的结合能谱,根据谱学分析,获得结合能谱的每个能峰的相对峰面积,从每个能峰面积对 φ 角(即动量)的关系,可得到实验的球平均电子动量分布曲线.所以,实验的电子动量谱提供了 $|\varphi_i(p)|^2$ 的直接测量^[1].

实验谱仪的有关介绍详见文献^[5-7].在实验前,用氩3p轨道的电离能谱和电子动量谱进行标定,得到谱仪的能量分辨为1.5 eV,动量分辨为0.15 a.u.,实验所用CO₂气体样品纯度为99.9%.

二氧化碳分子具有D_{∞h}对称性,有22个电子,分子的基态电子组态如下:



在我们的工作中,获得了CO₂分子四个独立的外价壳层轨道的电子动量谱,并与理论计

* 国家自然科学基金(19634040, 19974040)和教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

** 通讯联系人, Email: jcc@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-04-29.

算进行了比较(使用 HF 和 DFT-B3LYP 方法),得到了与理论一致的结果。其中, $3\sigma_u$ 轨道实验的电子动量谱与前人不同。

图 1a 给出了二氧化碳分子 $3\sigma_u$ 轨道的实验和理论电子动量谱。使用 HF 和 DFT-B3LYP 方法分别用 6-311++G* 及 DZ 基组计算了理论电子动量分布,其中谱仪的动量分辨 0.15 a.u. 被卷积到理论电子动量谱^[6]。 $3\sigma_u$ 轨道的位置空间和动量空间电子密度等高图如图 1b 和 c 所示,在位置空间等高图中,取的是 $x-z$ 平面的截面,而在动量空间等高图中,取的是 p_x-p_z 平面的截面,这些等高图是使用 HF 方法选用 6-311++G* 基组计算出来的。

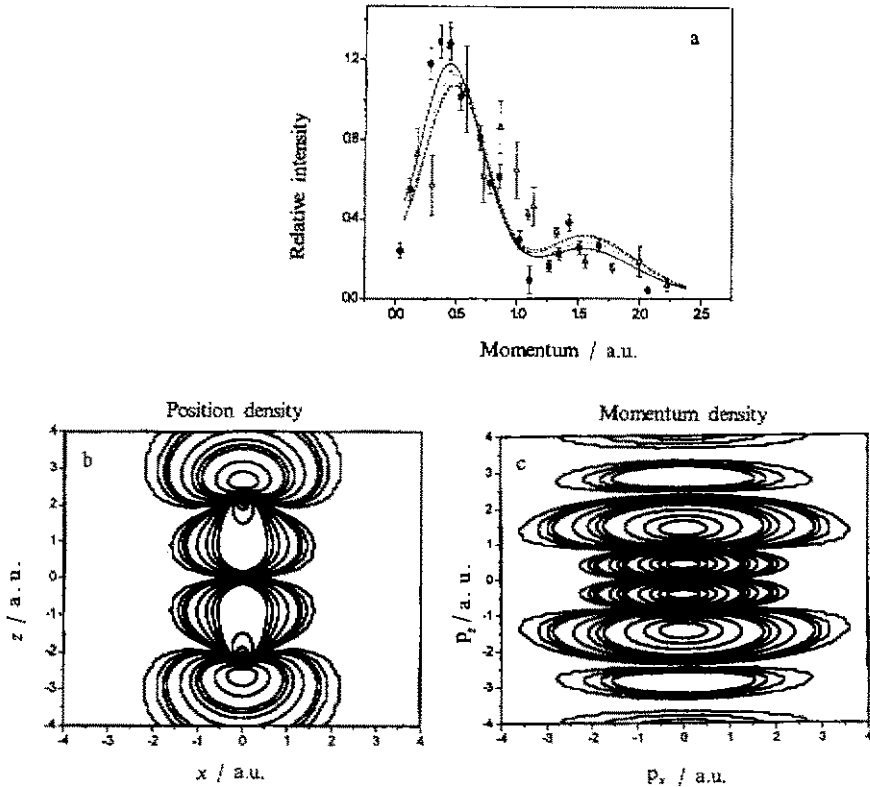


图 1 CO_2 分子 $3\sigma_u$ 轨道电子动量分布

a. \bullet 是本实验点; \triangle 是 Cook (1982) 的实验点, 实线是 DFT 用 6-311++G* 基组的计算结果, 虚线是 DFT 用 DZ 基组计算的结果, 点线是 HF 用 6-311++G* 基组的计算结果, 点划线是 HF 用 DZ 基组计算的结果, b 和 c 分别是位置空间 $x-z$ 平面和动量空间 p_x-p_z 平面的密度等高图, 等高线分别表示最大密度的 0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、2%、4%、6%、8%、20%、40%、60%、80%。

Fig. 1 Momentum distributions for $3\sigma_u$ orbital of carbon dioxide

a. \bullet , the experimental data of this work; \triangle , the experimental data of Cook (1982); the full curve is the DFT calculation using the 6-311++G* basis set, the broken curve is the DFT calculation using the DZ basis set, the dotted curve is the HF calculation using the 6-311++G* basis set and chain curve is the HF calculation using the DZ basis set. Density contour maps in (b) position space in the $x-z$ plane and in (c) momentum space in the p_x-p_z plane are also show. The contour values represent 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 2%, 4%, 6%, 8%, 20%, 40%, 60%, 80%.

从图 1a 中可见, 对理论曲线进行比较, 可清楚看到, 使用 DFT-B3LYP 方法和 HF 方法计算出的理论电子动量分布曲线之间有一微小的偏移, 这是由于 DFT-B3LYP 方法考虑了交换效应和电子关联效应, 而在 HF 方法中没有考虑这两个效应的结果。

从图 1b 中可见, $3\sigma_u$ 轨道是 C-O 不成键轨道, 电子密度主要分布在氧原子附近, 而在碳原子附近分布很少。从图 1a 中可见, 理论的球平均电子动量分布曲线在 $p \approx 0.5$ a.u. 有一极大值, 在 $p \approx 1.2$ a.u. 附近有一极小值, 在 $p \approx 1.5$ a.u. 附近还有一个次极大值, 这表明电子动量分布曲线混合着 p 型和 s 型, 这被我们的实验所证实。在以前的实验结果中^[2-4], 只有 1982 年 Cook 等人给出了 $3\sigma_u$ 轨道的电子动量分布实验结果^[1], 但在 $p \approx 1.2$ a.u. 附近, 没有观察到极小值点。从图 1a 中可见, $3\sigma_u$ 轨道实验的电子动量分布与 DFT-B3LYP 方法选用 6-311++G* 基组的理论计算符合得更好一些。

参 考 文 献

- [1] McCarthy I E, Weigold E. *Phys. Rev.*, 1976, **C27**: 275
- [2] Giardini-Guidoni A, Tiribelli R, et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1977, **28**: 540
- [3] Cook J P D, Brion C E. *Chem. Phys.*, 1982, **69**: 339
- [4] Leung K T, Brion C E. *Chem. Phys.*, 1985, **93**: 319
- [5] Yang Bingxi (杨炳忻), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理通报), 1997, **46**: 862
- [6] Jia C C, Chen X J, Tian X S, Oy G, Peng L L, Yang B X, Xu K Z, Yuan L F, Yang J L. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1999, **32**: 1515
- [7] Chen Xiangjun (陈向军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 5
- [8] Duffy P, Casida M E, Brion C E, Chong D P. *Chem. Phys.*, 1992, **159**: 347

Measurement of Electron Momentum Profile of $3\sigma_u$ Orbital of Carbon Dioxide*

Jia Changchun**, Chen Xiangjun, Ouyang Gong,

Xu Chunkai, Peng Leilei, Tian Shanxi, Xu Kezun

(Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Department of Modern Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract The electron momentum distribution of $3\sigma_u$ orbital of carbon dioxide has been measured at high momentum resolution. Through comparison between experimental and theoretical results, the calculation by DFT-B3LYP method using 6-311++G* basis set is more agreement with the experimental data than other calculations.

Key words (e, 2e) electron momentum spectroscopy, Non-coplanar symmetric, Triple differential cross section

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.19634040, No.19974040) and the Research Found for the Doctoral Program of Higher Education.

** To whom correspondence should be addressed.