

分子轨道波函数相对论效应的高分辨 电子动量谱学观测*

陈向军[†] 李中军 单旭 薛新霞 刘涛 徐克尊

(中国科学技术大学近代物理系 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

摘要 利用新研制的能量分辨为 0.5 eV 的高分辨 ($e, 2e$) 谱仪测量了 CF_3I 分子在 9—15 eV 能区的束缚能谱. 新谱仪能较好地分辨该分子碘孤对轨道的自旋轨道劈裂组分 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$, 并得到了它们各自的电子动量分布以及分支比随动量的变化关系. 实验结果清楚地显示了 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$ 态波函数的相对论效应. 这是第一个分子轨道波函数相对论效应的直接实验观测.

关键词 自旋-轨道劈裂, 电子动量谱学, 相对论效应, CF_3I 分子

Experimental observation of relativistic effects on the electronic wavefunction in molecules

CHEN Xiang-Jun[†] LI Zhong-Jun SHAN Xu XUE Xin-Xia LIU Tao XU Ke-Zun

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Binding energy spectra of CF_3I in the energy range 9 – 15 eV have been measured by a newly developed high resolution ($e, 2e$) spectrometer with 0.5 eV energy resolution. The two split spin-orbit components $5e_{3/2}$ and $5e_{1/2}$ of the iodine lone-pair orbital have been partially resolved and their individual electron momentum distributions obtained, together with their branching ratio as a function of momentum. The experimental results clearly reveal the relativistic effects on the $5e_{3/2}$ and $5e_{1/2}$ orbital wavefunctions.

Keywords spin-orbit splitting, electron momentum spectroscopy, relativistic effect, CF_3I

高 Z 原子和含有高 Z 原子的分子的相对论效应一直吸引着人们的研究兴趣^[1-3]. 相对论效应主要包括动能效应和自旋-轨道耦合效应,前者是由电子在近(重)核区域的高速运动引起的,而后者则是自旋和轨道相互作用的结果^[2]. 相对论效应不仅会影响电子态的能量,使能级产生移动和劈裂,也会影响电子态的波函数. 一般认为价电子的相对论效应可以忽略,因为内层电子对核有显著的屏蔽作用,从而使得价电子的运动速度远小于光速. 然而,随着实验技术和理论方法的发展,人们逐渐认识到高 Z 原子和含有高 Z 原子的分子价电子的相对论效应也相当重要^[1,3].

光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)是研究相对论效应最常用的实验方法之一,它通过测量光电子能谱的自旋-轨道劈裂能,以及测量自旋-轨道劈裂组分的分支比随光子能量的变化关系

等来研究相对论效应. 此外,核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)和康普顿散射(Compton scattering)等方法也可以通过测量相对屏蔽常数、康普顿轮廓等来探究相对论效应.

电子动量谱学(electron momentum spectroscopy, EMS)作为一种可以获得分立轨道动量空间径向电子密度分布的实验手段,在研究原子分子电子结构方面具有独特的优势. Cook 等人最先利用电子动量谱学方法研究了相对论效应对原子的电子波函数的影响^[4],虽然,他们当时仪器的能量分辨(约 1.6 eV)不足以分开氙离子的 $5p_{3/2}$ 和 $5p_{1/2}$ 双重态(能量间隔约为 1.3 eV),他们还是利用小心的剥谱步骤,

* 国家自然科学基金(批准号:10734040)资助项目
2008-07-03 收到

[†] 通讯联系人. Email: xjun@ustc.edu.cn

获得了 $5p_{3/2}$ 和 $5p_{1/2}$ 各自的电子动量分布和分支比, 结果与在平面波冲量近似下得到的相对论的 Dirac - Fock 计算结果相吻合, 清楚而直接地显示了相对论效应对单电子波函数的影响. 之后, Frost 等人^[5] 在铅的 $6p_{3/2}$ 和 $6p_{1/2}$ 自旋 - 轨道劈裂态中观察到了类似的结果. 1991 年, Bonfert 等人^[6] 报道了相对论效应对银和金的 K 壳层 ($e, 2e$) 三重微分截面的影响. 2006 年, Ren 等人^[7] 报道了 Xe 原子内层 4d 轨道的相对论效应.

到目前为止, 相对论效应的电子动量谱学研究工作非常少且均限于原子, 尤其是相对论效应明显的原子内层轨道. 而传统电子动量谱仪的低能量分辨也限制了该方法的进一步应用. 此外, 尚未见到分子相对论效应的电子动量谱学研究的报道. 2006 年, 我们研究组研制成功了一台能量和角度都能多道同时测量的第三代高能量分辨的 ($e, 2e$) 谱仪, 谱仪的能量分辨达到了 0.5 eV. 分辨能力的提高拓展了电子动量谱学的研究领域. 在本工作中, 我们选取 CF_3I 分子作为研究对象, 前人的光电子能谱实验表明, 该分子最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) $5e$ 轨道电离能带的自旋 - 轨道劈裂能为 0.73 eV, 我们的新谱仪可以较好地分辨, 从而得到不同自旋 - 轨道劈裂态的电子动量分布.

1 高能量分辨 ($e, 2e$) 谱仪

谱仪的基本物理过程是电子碰撞的单电离, 即 ($e, 2e$) 反应. 图 1 是高能量分辨 ($e, 2e$) 谱仪示意图, 谱仪采用不共面不对称的运动学条件. 电子枪产生的电子束经单色化后由透镜加速到 $E_0 = 2500$ eV + 束缚能, 在反应中心与气体分子束碰撞, 散射电子 ($E_a = 2354$ eV) 沿着 $\theta_1 = 14^\circ$ 的极角进入快电子分析器, 并被两维位置灵敏探测器探测, 在较大的范围内, 实现快电子能量和方位角 (ϕ) 的多道同时测量. 电离电子 ($E_b = 146$ eV) 沿 $\theta_2 = 76^\circ$ 的极角进入慢电子分析器, 并被一维位置灵敏探测器探测, 在较大的范围内, 实现慢电子能量的多道同时测量. 在这样的实验条件下, 电子碰撞电离可以看作发生在入射电子和轨道电子之间, 而将剩余离子实视为旁观者, 通过符合测量两个出射电子的能量和角度, 由能量和动量守恒, 可以得到轨道电子的束缚能和动量的大小, 分别为 $\varepsilon_f = E_0 - E_a - E_b$, $p = 2p_a \sin\theta_a \sin\frac{\phi}{2}$. 运用平面波冲量近似 (plane wave impulse approximation,

PWIA) 和靶 Hartree - Fock (HF) 近似或靶 Kohn - Sham (KS) 近似 ($e, 2e$) 反应的三重微分截面正比于 $\int d\Omega |\psi(\mathbf{p})|^2$, 其中 $\psi(\mathbf{p})$ 是动量空间的单电子轨道波函数. 所以, 通过实验测量三重微分截面, 就可以获得原子或分子轨道动量空间的径向电子密度分布. 谱仪的能量分辨为 0.5 eV, 角度分辨为 $\Delta\theta_a = \pm 0.6^\circ$, $\Delta\theta_b = \pm 1.0^\circ$, $\Delta\phi = \pm 1.0^\circ$.

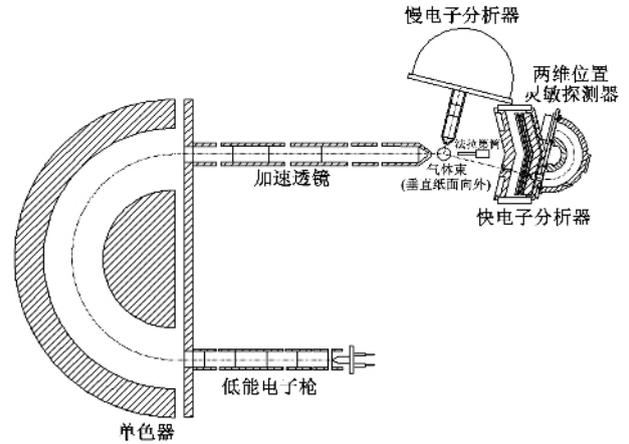


图 1 高能量分辨 ($e, 2e$) 谱仪示意图

2 CF_3I 分子 HOMO 的相对论效应

图 2(a) 是实验测量的 CF_3I 分子的两维能量、动量谱. 图 2(b) 则是从中得到的 9—15 eV 能量范围内的束缚能谱 (binding energy spectrum, BES), 该能区可以观测到 3 个可分辨的能带, 其中 10.47 eV 和 11.15 eV 的能带就是 CF_3I 分子最高占据的 $5e$ 轨道电离态的自旋 - 轨道双重态 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$. 13.20 eV 处的能带则对应次最高占据的 $5a_1$ 轨道的电离. 我们用 3 个高斯函数分别拟合 3 个电离带, 高斯函数的宽度由谱仪函数和从光电子能谱实验给出的 Frank - Condon 轮廓的宽度卷积得到. 高斯函数的峰面积对动量作图, 就是各电离能带对应轨道的实验电子动量分布 (experimental momentum profile, XMP). 图 3(a) 给出了 $5e$ 轨道总的 XMP (实心原点), 图 3(b) 给出了 $5e$ 轨道两个自旋 - 轨道劈裂态 $5e_{3/2}$ (实心原点) 和 $5e_{1/2}$ (空心原点) 各自的 XMP, 而图 3(c) 则给出了两个自旋 - 轨道劈裂组分支比随动量的变化关系. 该轨道是典型 $5p$ 孤对轨道, 实验测量的电子动量分布在 $p \sim 0.53$ a. u. 处有一个极大值. 对于原子 p 轨道, 其动量空间波函数存在一个过零点的节面, 表现在动量分布上, 零动量处的强度为 0, 而在 $p > 0$ 的某点存在一个极大值. 这样的

电子动量分布称为“ p 型”分布. 实际情况, 由于仪器有限的角分辨, 零动量是非零的极小值. 图 3(a)中同时还给出了不同理论方法计算得到的理论电子动量分布(theoretical momentum profile, TMP), 为了便于比较, 图中的 TMP 均已卷积了仪器的角度分辨. 从图中可以看到, 采用非相对论全电子基组 6-311G*(C, F, I)的 HF 和密度泛函(采用 B3LYP 混合泛函)理论计算也给出了“ p -型”的电子动量分布, 与实验结果基本吻合, 只是在 0.3—0.6 a.u. 的动量范围内比实验略高. 由于分子的四分量全相对论计算很困难, 很多情况下, 用相对论有效核势(effective core potential, ECP)是作为有效的替代方法. 我们对 I 原子采用相对论 ECP 基组 CRENL, 对 C 和 F 原子仍采用 6-311G* 基组, 相关的 HF 和密度泛函理论的计算结果也在图 3(a)中给出, 显然, I 原子采用 CRENL 基组的计算结果与实验更加符合. 这表明 I 原子芯壳层的相对论效应对价轨道的电子密度分布有一定的影响, 这是一种间接的相对论效应.

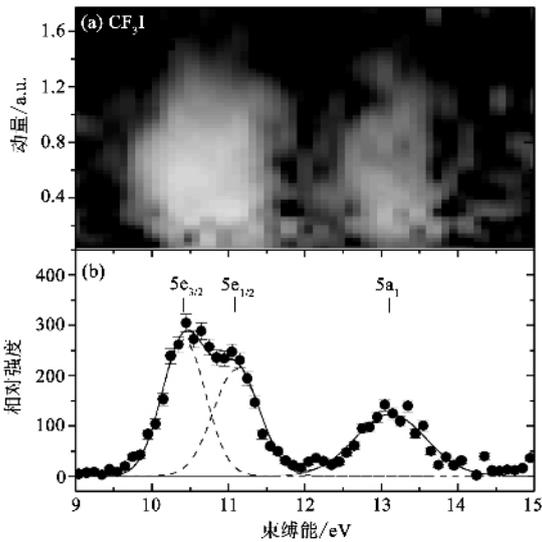


图 2 CF_3I 分子的能量动量二维谱 (a) 及束缚能谱 (b)

从图 3(b)可以看出, $5e$ 轨道的两个自旋-轨道劈裂态 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$ 的 XMP 表现出明显的不同, 在 $p < 1.0$ a.u. 的区域 $5e_{3/2}$ 的强度大于 $5e_{1/2}$, 而在 $p > 1.0$ a.u. 的区域则刚好相反. 这一特点在图 3(c)的分支比图上表现得更加明显. 非相对论的 HF 计算显然不能描述实验, 它给出的分支比等于两个自旋-轨道劈裂组分的统计权重, 即 1:1 (图中的虚线). 显然, 实验的分支比明显偏离了 1. 在高 Z 原子价壳层的相对论研究中曾观察到类似的现象, 理论研究表明^[2], 由于相对论效应, 在自旋-轨道劈裂

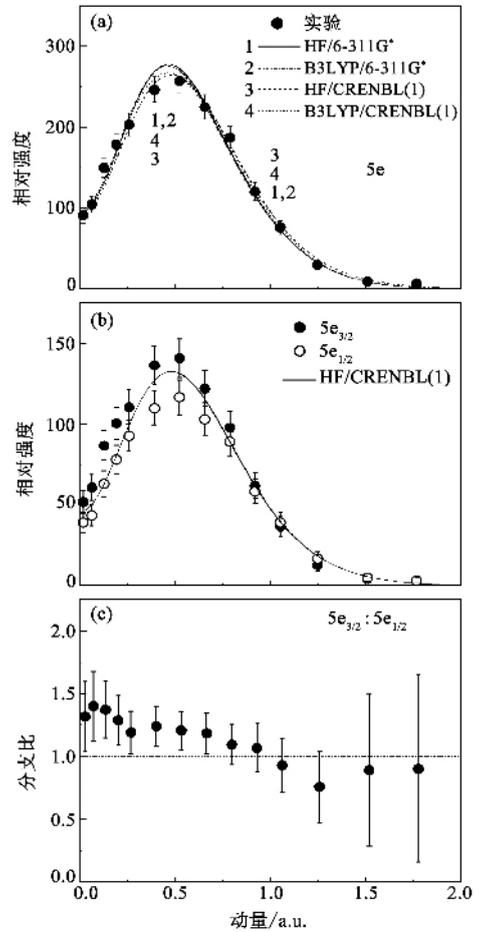


图 3 CF_3I 分子 $5e$ 轨道的电子动量分布

项中, 总角动量量子数 j 小的态, 其动量空间的径向电子密度分布比 j 大的态更弥散, 这与我们实验观测到的 $5e$ 轨道的自旋-轨道劈裂态 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$ 的电子动量分布现象相同, 根据这一图象, 我们认为 $5e_{3/2}$ 和 $5e_{1/2}$ 电子动量分布的差异是相对论效应的结果. 这是第一个分子轨道波函数相对论效应的直接实验观测. 当然, 精确的实验与理论比较需要严格的全相对论的计算, 这有待相对论量子化学家的参与.

参考文献

[1] Pyykkö P, Chem. Rev., 1988, 88 : 563
 [2] Reiher M, Hess B A. Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry. In : Grotendorst J Ed. NIC Series (Vol. 1). Jülich : Jülich Research Center, 2000
 [3] Grant I P. Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. New York : Springer Science/Business Media, 2007
 [4] Cook J P D, Mitroy J, Weigold E. Phys. Rev. Lett., 1984, 52 : 1116
 [5] Frost L, Mitroy J, Weigold E. J. Phys. B : At. Mol. Phys., 1986, 19 : 4063
 [6] Bonfert J, Graf H, Nakel W. J. Phys. B : At. Mol. Phys., 1991, 24 : 1423
 [7] Ren X G, Ning C G, Deng J K et al. Phys. Rev. A, 2006, 73 : 042714