

绝热振动对正己烷电子动量谱影响的研究

王超, 马晓光

(鲁东大学 物理与光电工程学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 用量子力学的方法, 计算研究了正构烷烃正己烷分子在绝热振动影响前后的电子动量谱, 由轨道组态成分的变化分析了绝热振动对正己烷电子动量谱的具体影响. 从外价轨道、内价轨道和芯轨道三个方面, 开展了分类研究, 并对单一一种振动模式下的电子动量谱进行了详细的理论分析. 结果表明, 绝热近似引起的振动效应对轨道的电子动量分布有着不可忽视的影响, 并进一步证实了芯轨道会受到绝热振动强烈的影响. 在正己烷分子中, 尤其是甲基和亚甲基的摇摆振动与非对称伸缩振动, 以及亚甲基对称伸缩振动对芯电子影响显著.

关键词: 绝热振动; 正己烷; 电子动量谱

中图分类号: O231; TP13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2020)02-0121-04

电子动量谱学(EMS)^[1-2]是一种电子碰撞电离实验, 在获取电子轨道的能量信息和单个轨道电子波函数信息方面具有显著优势^[3-4]. 因此在最近的几十年中, 它被广泛应用于原子和分子中电子及键结构的研究, 成为探测分子内部结构的主要方法^[5]. 随着实验技术的不断改进与发展, 电子动量谱的理论计算模型也在随之不断完善, 实验与理论相结合对于进一步探索及预测原子分子的物理化学性质、电子的运动规律和化学键的本性有着重要意义^[6].

关于化学中最重要的化合物正构烷烃的研究^[7]、分子构象异构体相对稳定性的分析^[8]和区分同分异构体的研究^[9]都是当前利用电子动量谱进行探索的热点. Morini等^[7]利用电子动量谱从多体量子力学的角度模拟了正己烷(C₆H₁₄)价电子结构的实验研究结果, 并证实了电子动量分布对分子构象有着高度的敏感性. 另一方面, Yang等^[9]利用结合能谱和总轨道动量横截面区分小饱和烷烃异构体, 最高到6个碳原子, 也就是己烷; 结果表明异构体在低动量区存在差异性, 尽管差异比较小, 但是足够用来标识不同的异构体.

在之前的研究中, 科学 researchers 们只是对己烷几种不同构象的总轨道电子动量谱做了理论计

算, 而对于己烷分子详细轨道的电子动量分布还未见报道, 尤其缺乏有关芯轨道的研究. 2017年, Zhu等^[10]提出玻恩-奥本海默近似自身引起的对称性破缺效应(SBE^{BOA})会对分子轨道的电子动量分布产生极大的影响, 这种现象尤其体现在几何结构对称分子的芯轨道中.

本文利用量子力学的方法对正己烷的电子动量谱进行理论计算, 并计算分析绝热近似自身核的振动运动对正己烷不同轨道电子动量分布的影响. 希望本研究能够为进一步探究正己烷的物理化学性质及应用和实验开展正己烷电子动量谱的研究提供一定的理论基础和参考价值.

1 理论和公式推导

1927年, Born和Oppenheimer将振电耦合波函数中的电子方程和振动方程分离开来^[11]. 1933年, Herzberg和Teller给出了平衡核组态构型下对应的电子波函数^[12]. 这对后来研究核位置和电子波函数之间的联系产生了深远的影响. 在绝热近似的理论框架下, 电子会迅速适应原子核运动的位置, 因此可以求解出绝热振动过程中电子的薛定谔方程.

收稿日期: 2020-03-10; 修回日期: 2020-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11674145)

第一作者简介: 王超(1995—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向为原子与分子物理. E-mail: 1487104001@qq.com

通信作者简介: 马晓光(1974—), 男, 山东平度人, 教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为原子与分子物理. E-mail: hsiaoguangua

@ldu.edu.cn

根据量子力学基本假设中分子体系的薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 原子单位的哈密顿量 H 可以表示为^[10]

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{q_i}^2 - \sum_L \frac{1}{2M_L} \nabla_{Q_L}^2 + U(q, Q), \quad (1)$$

式中: Q_L 和 M_L 分别为核的坐标和质量, q_i 为电子的坐标, $U(q, Q)$ 为分子内所有的势能项。

由于电子的质量远远小于核的质量, 在固定的核坐标下可以合理地计算电子的波函数。也就是说, 当原子核的位置发生改变时, 电子的势能项也会随之改变, 则哈密顿量可表示为^[10]

$$H(q, Q) = T(q) + T(Q) + U(q, Q). \quad (2)$$

分子哈密顿量的波函数可以依据一组振动模式的核坐标 Q_L 展开^[10]

$$\psi(q, Q_L) = \sum_n \psi_n(q, Q_L) X_n(Q_L), \quad (3)$$

其中核的运动情况由展开系数 $X_n(Q_L)$ 来描述: $X_n(Q_L)$ 由核坐标 Q_L 和本征值 $E_n(Q_L)$ 决定, 并且 $X_n(Q_L)$ 是下式中核的哈密顿量对应薛定谔方程的解^[10]

$$H_n(Q_L) = E_n(Q_L) + T(Q_L). \quad (4)$$

如果仅考虑核的振动情况, 一般情况下, 展开系数 $X_n(Q_L)$ 将满足玻尔兹曼分布^[10]

$$X_n(Q_L) = e^{-E_n(Q_L)/kT}. \quad (5)$$

在每一振动模式下的电子波函数变为按照简正坐标进行热权重平均波函数^[10]

$$\psi(q) = \sum_L \psi(q, Q_L). \quad (6)$$

对于任一给定分子几何结构的核坐标 Q_L , 第 i 条电子轨道的动量空间球面平均分布可以写成^[10]

$$\sigma_{iL} = \frac{D_{iL}}{4\pi p^2}, \quad (7)$$

$$D_{iL}(p) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi p^2 \sin\theta |A_{iL}(\vec{p})|^2, \quad (8)$$

其中 p, θ, φ 分别为球面坐标, D_{iL} 为电子在动量空间的径向分布函数; A_{iL} 为第 i 个电子轨道的电子动量, 可以通过式(4)的坐标空间波函数利用傅里叶变换得到

$$A_{iL}(\vec{p}) = \int \psi_i(\vec{q}, Q_L) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{q}} d\vec{q}, \quad (9)$$

核坐标 Q_L 是从平衡几何结构的核坐标 Q_0 出发沿第 L 简正坐标的位移, 其中动量分布是各向同性^[10], 于是动量分布可以表示为

$$N(p) = \int_0^\pi \Phi_i(p, \theta)^* \Phi_i(p, \theta) 2\pi p^2 \sin\theta d\theta. \quad (10)$$

利用上述方法对振动作用下正己烷的电子动量谱进行理论计算, 得出绝热近似引起的核振动对轨道电子动量分布的影响, 计算采用未考虑电子关联效应的 HF/TZVP 方法。

2 结果与讨论

正己烷分子是己烷的一个直链异构体, 有一条 C_2 旋转轴和与旋转轴垂直的一个对称面 σ_h , 因此正己烷属于 C_{2h} 点群, 其分子结构与基态电子组态表示如图 1(见第 191 页) 所示。

正己烷分子共有 54 种振动模式, 具体可以分为 12 类振动类型, 详见表 1。在当前的研究中, 人们最感兴趣的是最高占据轨道 HOMO 和最低非占据轨道 LUMO, 这两条轨道的能量差和波函数信息携带着大量关于分子的物理化学性质。因此, 首先对正己烷外价轨道的动量信息, 即外价轨道电子波函数的模平方进行了研究, 并重点分析了其中 6 条最外层的外价轨道。

外价轨道的电子动量谱详见图 2(见第 191 页)。本文中所有电子动量谱的图像中, 黑色实线表示轨道无振动作用的电子动量谱, 红色线条代表所有振动模式共同作用下的轨道电子动量谱, 其余彩色线条则为单一一种振动模式下的轨道电子动量谱, 并且为了方便对比对最大值点进行了归一化处理。在自然键轨道的分析中, 发现这 6 条轨道中只有 $8a_g^{-2}$ 轨道为双中心键, 除此之外其余 5 条轨道的类型均为单中心键。

从图 2 的电子动量谱可以看出, 容易失电子的外价轨道会受到绝热振动异常强烈的影响。对于 $8a_g^{-2}$ 轨道, 是由碳的 p 型原子轨道和氢的 s 型原子轨道线性拟合而成, 并且甲基的面外摇摆振动和非对称伸缩振动在影响电子动量分布的过程中占据主导地位, 虽是不同的振动类型, 但是这两种振动模式引起了 $8a_g^{-2}$ 轨道组态成分相似的变化; 在振动的作用下, 之前相消的电子密度分布, 在碳的 p 型原子轨道处表现出了叠加的效果, 这就是在电子动量谱图谱上呈现出又一动量峰值的原因。而这种影响和现象也发生在 $9a_g^{-2}$ 轨道上, 亚甲基的剪式振动 v_{35} 改变了分子结构的稳定性; 振动过程中原子核的互相靠拢, 增强了考虑振动

效应之前的电子叠加效果,但是这种电子叠加效果是出现在氢原子周围.

表 1 正己烷的 54 种振动模式分类
Tab. 1 Classification of 54 vibration modes of n - hexane

振动类型	CH 面外摇摆振动	CH ₂ 面内摇摆振动	CH ₂ 面外摇摆振动	CH ₃ 面内摇摆振动	CH ₃ 面外摇摆振动	CH ₂ 剪式振动
简正模式	$v_{13} \nu_{14} \nu_{20}$	$v_3 \nu_4 \nu_{10},$ $v_{11} \nu_{12} \nu_{22}$	$v_6 \nu_{16} \nu_{17} \nu_{18},$ $v_{24} \nu_{28} \nu_{29} \nu_{32}$	v_1	$v_2 \nu_5 \nu_9,$ $v_{21} \nu_{30} \nu_{31}$	$v_{33} \nu_{34} \nu_{35},$ $v_{38} \nu_{39} \nu_{40}$
振动类型	CH ₂ 扭曲振动	CH ₃ 扭曲振动	CH ₂ 对称伸缩振动	CH ₂ 非对称伸缩振动	CH ₃ 对称伸缩振动	CH ₃ 非对称伸缩振动
简正模式	$v_{15} \nu_{19} \nu_{23},$ $v_{25} \nu_{26} \nu_{27}$	$v_7 \nu_8 \nu_{36} \nu_{37}$	$v_{41} \nu_{42} \nu_{45} \nu_{46}$	$v_{43} \nu_{44} \nu_{47},$ $v_{50} \nu_{51} \nu_{52}$	$v_{48} \nu_{49}$	$v_{53} \nu_{54}$

对于 $9b_u^2$, $3a_u^2$ 和 $3b_g^2$ 轨道,则表现出了振动对电子动量谱影响的普遍规律,即在波函数节点处和比较敏感活跃的低动量区出现了丰富的结构变化.在 $9b_u^2$ 轨道中,碳氢键的面外摇摆振动 v_{20} 破坏了正构烷烃原本比较稳定的对称性,正己烷的对称性在这一过程中由 C_{2h} 转变为 C_s ,只含有一个对称面;这种转变使电子密度分布在直链两侧的甲基上发生剧烈的变化,使得动量为零处出现非零强度,在其余波函数节点处的变化在所有振动模式求和过程中被消除.相对于 $9b_u^2$ 轨道, $3a_u^2$ 和 $3b_g^2$ 轨道则由 CH₂ 的非对称伸缩振动引起了电子动量谱相似的变化,不同之处在于电子密度分布的改变发生在亚甲基的碳氢原子周围.

与上述 5 条轨道有着本质区别的是 HOMO 轨道 $10a_g^2$,它几乎全是由碳的 p 型原子轨道线性拟合而成,并且 6 个碳原子的贡献比较均衡,这也符合最高占据轨道容易丢失电子的特性.由于 HOMO 轨道的这种拟合和分布方式,在考虑绝热近似引起的振动效应后,问题随之而来,尤其是在甲基和亚甲基做面外摇摆振动时(v_{21} , ν_{32}).碳原子组成轨道的贡献比例在振动的过程中发生失衡,电子会集中分布在 3 个碳原子周围,并且处于成键位置.这就造成了在单中心键发生振动时,电子运动会异常活跃,在电子动量谱中呈现出的变化就为波函数节点处,也就是动量峰值处会出现浮动变化.而同为价轨道的内价轨道在所有振动模式的共同作用下,并没有表现出差异性.

与价轨道相比,芯轨道的电子动量分布对绝热振动表现出了高度敏感性.如图 3(见第 191 页),从轨道对称性将 6 条芯轨道分成了两类:一类为 A_g 对称性,一类为 B_u 对称性.对称性相同的芯轨道,其添加振动效应前的电子动量谱形状类似.

从整体来看,影响芯轨道电子动量谱的振动类型与价轨道有区别,主要是亚甲基对称伸缩振动(v_{41} , ν_{46})和剪式振动(v_{40})发挥作用.正己烷所有的芯轨道均由不同碳的 1s 和 2s 原子轨道线性拟合而成,氢的贡献几乎可以忽略不计,虽然它们的轨道类型均为双中心键.在振动的过程中,碳原子和氢原子、氢原子和氢原子之间的距离变化,使得核与核之间的相互作用发生变化,从而引起碳原子周围的电子密度分布发生改变;并且在玻恩-奥本海默近似理论的框架下,电子密度分布的变化在振动的过程一直持续进行.在平衡状态时,波函数的节点比较多;但是在单一一种振动模式下,会有确定的电子分布规律,于是电子动量谱图会在指定的一种振动模式下趋于平滑.

从分子结构来看,这两种振动模式并不会对分子对称性的变化产生很大的影响,但是却会改变电子的分布形状.对于对称性为 A_g 的 $1a_g^2$, $2a_g^2$ 和 $3a_g^2$ 轨道,在绝热振动的作用下,电子分布的形态存在从 s 型向 p 型转变的趋势,而对称性为 B_u 的 $1b_u^2$, $2b_u^2$ 和 $3b_u^2$ 轨道则正好相反.这种现象恰恰说明了玻恩-奥本海默近似自身引起的对称性破坏效应在对电子动量谱的研究中有着不可忽视的作用,尤其体现在芯轨道当中.

3 结论

本文利用量子力学的方法,计算了正构烷烃正己烷分子在绝热振动影响前后的电子动量谱,并对单一一种振动模式下正己烷的电子动量谱进行了详细的理论计算.结果表明:在正己烷价轨道中,甲基和亚甲基的摇摆振动与非对称伸缩振动会增强碳的 p 型原子轨道处电子分布的叠加现象,并且碳氢键的面外摇摆振动会改变分子的对称性,由 C_{2h} 转向 C_s ;而在芯轨道中,与亚甲基非

对称伸缩振动相对应的对称伸缩振动,会引起电子分布形态在 s 型和 p 型之间发生转变;整体看来,尤其是在比较敏感的低动量区域和波函数节点处,受绝热振动的影响,会出现丰富的结构变化。

参考文献:

- [1] MCCARTHY I E ,WEIGOLD E. (e 2e) spectroscopy [J]. Physics Reports ,Physics Letters Section C ,1976 , 27(6) : 275 – 371.
- [2] MCCARTHY I E ,WEIGOLD E. Electron momentum spectroscopy [M]. US: Springer ,1999.
- [3] COPLAN M A ,MOORE J H ,DOERING J P. (e 2e) spectroscopy [J]. Review of Modern Physics ,1994 ,66 (3) : 985 – 1014.
- [4] TAKAHASHI M ,BULL. Looking at molecular orbitals in three – dimensional form: from dream to reality [J]. Chemical Society of Japan ,2009 ,82: 751 – 777.
- [5] WATANABE N ,KATAFUCHI K ,YAMAZAKI M ,et al. Interference effects on (e 2e) electron momentum profiles: a comparative study for CCl₄ and CF₄* [J]. European Physical Journal D ,2016 ,70(12) : 268.
- [6] 陈学俊 ,郑延友. 电子动量谱学的进展和应用前景 [J]. 物理学进展 ,1994(3) : 303 – 326.
- [7] MORINI F ,KNIPPENBERG S ,DELEUZE M S ,et al. Quantum chemical study of conformational fingerprints in the photoelectron spectra and (e 2e) electron momentum distributions of n – hexane [J]. The Journal of Physical Chemistry A ,2010 ,114(12) : 4400 – 4417.
- [8] 吴芳. 若干分子构象异构体相对稳定性的电子动量谱学研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学 ,2007.
- [9] YANG Z J ,WANG F. Differentiation of alkane isomers through binding energy spectra and total momentum cross sections [J]. New Journal of Chemistry ,2014 , 38: 1031 – 1039.
- [10] ZHU Y H ,MA X G ,LOU W H ,et al. Symmetry – broken effects on electron momentum spectroscopy caused by adiabatic vibration [J]. Chemical Physics Letters , 2017 ,687: 116 – 124.
- [11] BORN M ,OPPENHEIMER R. Zur quantentheorie der molekeln [J]. Annalen der Physik ,1927 ,389 (20) : 457 – 484.
- [12] AHMAD V U ,BASHA A ,RAHMAN A U. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie , 1933 ,21B(1) : 410 – 446.

Influence of Adiabatic Vibration on the Electron Momentum Spectroscopy of N – hexane

WANG Chao , MA Xiaoguang

(School of Physics and Optoelectronic Engineering ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: By using the method of quantum mechanics ,the electron momentum spectroscopy of n – hexane molecules in n – alkane before and after the adiabatic vibration is calculated. From the three aspects of outer valence orbitals ,inner valence orbitals and core orbitals ,the classification research is carried out ,and the electron momentum spectroscopy under a single vibration mode is calculated in detail. The results show that the vibration effects caused by the adiabatic approximation have a significant influence on the electron momentum distribution of the orbital. And it is further proved that the core orbital is strongly affected by the adiabatic vibration. In n – hexane molecules ,this effect is especially reflected in the swing vibration and asymmetric stretching vibration of methyl and methylene ,as well as methylene symmetric stretching vibration.

Keywords: adiabatic vibration; n – hexane; electron momentum spectroscopy

(责任编辑 李秀芳)