



## I. 电子动量谱学简介

电子动量谱学基于运动学完备的(e,2e)碰撞电离实验, 通过符合测量两个出射电子的角度和能量, 能够得到电子结合能和被敲出以前在原子分子中的动量。在适当条件下, 测量得到的微分散射截面和动量空间的轨道密度成正比。这一独特的特点使得电子动量谱学成为研究电子结构和电子碰撞动力学强有力的工具。根据能量守恒、动量守恒, 有:

$$E_0 = E_1 + E_2 + e_f \quad e_f \text{ 为电子在靶物质中的结合能}$$

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p} \quad \vec{p} \text{ 为电子被敲出前在靶物质中的动量}$$

在非共面对称几何条件下, 有

$$p = \left[ (2p_f \cos\theta_f - p_0)^2 + [2p_f \sin\theta_f \sin(\frac{f}{2})]^2 \right]^{1/2}$$

平面波冲量近似下, 微分散射截面:

$$\frac{d^3S}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2} \propto \int d\vec{p} \left| \langle e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \propto \int d\Omega_j |p|^2$$

Dyson轨道, 可以近似用Hartree-Fock或Kohn-Sham轨道表示, 也可以用多体理论直接计算。

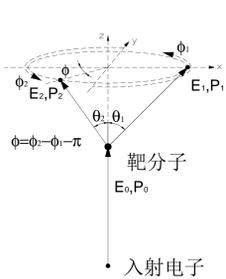


图1 (e, 2e) 反应的非共面对称几何条件

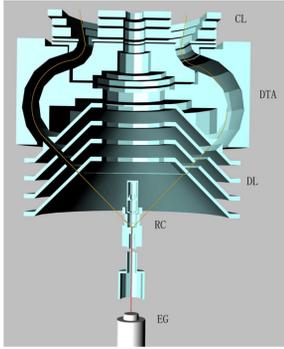


图2 本实验室研制的高分辨第三代电子动量谱仪。Ren *et al* Rev. Sci. Instrum. 76, 063103 (2005); Ning *et al* Chin. Phys. B 17, 1729 (2008); Ning *et al* Rev. Sci. Instrum. 75, 3062 (2004)

## II. 用组态相互作用理论和格林函数理论计算动量谱

基于独立粒子模型的Hartree-Fock或密度泛函理论被广泛应用于分子的电子结构的计算, 但由于电子电子间的关联效应, 有时我们需要使用更高精度的多体理论, 最近我们首次用对称性匹配簇耦合组态相互作用理论(SAC-CI)和格林函数理论计算分子轨道的动量谱, 可以更好地解释实验数据。Miao *et al* Phys. Rev. A 83, 062706 (2011); J. Chem. Phys. 136, 124302 (2012); J. Chem. Phys. 134, 204304 (2011). Ning *et al* Chem. Phys. Lett. 421, 52 (2006); Chem. Phys. 343, 19 (2008).

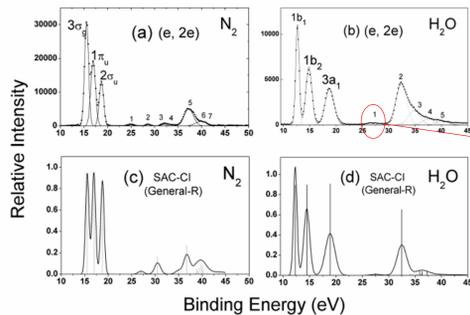


图3 N2分子和H2O分子电离能谱理论与实验比较

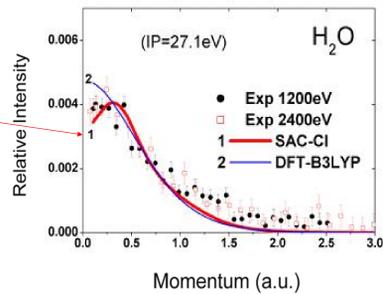


图4 H2O分子 27.1eV处Dyson轨道动量分布

SAC-CI理论在外价和内价区域均很好地预言了N2和H2O分子的电离能谱和动量谱, 特别是SAC-CI准确地预言了H2O分子在27.1eV处伴线的动量分布。

## III. 分子振动对价轨道电子动量分布的影响

某些非刚性的分子, 在室温下存在大幅度的低频振动, 改变分子的构型, 对电子分布具有明显的影响, 需要对不同振动态进行热力学平均才能更好解释实验电子动量谱。Miao *et al* J. Chem. Phys. 136, 124302 (2012); Liu *et al* Chem. Phys. Lett. 497, 229 (2010). Ning *et al* J. Phys. B-At. Mol. Opt. 41, 175103 (2008); J. Phys. Chem. A 112, 11078 (2008).

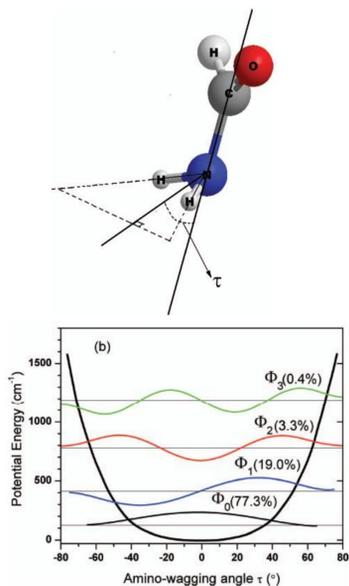


图5 甲酰胺的氨基的低频摆动模式和振动布居

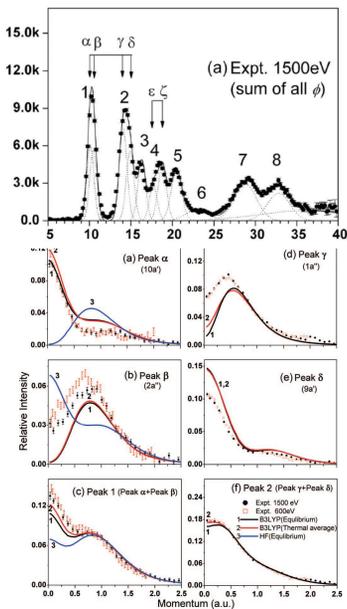


图6 甲酰胺前四个分子轨道平衡构型和热力学平均的动量谱与实验的比较 (曲线3是Hartree-Fock方法给出的不正确的轨道标识)

## IV. (e,2e)碰撞电离中的扭曲波效应

以前普遍认为电子入射能~1 keV, 平面波冲量近似可以较好地成立, 这可以大大简化计算, 但最近发现这对某些分子轨道和原子轨道, 平面冲量近似并不是一个好的近似, 观测到的动量分布呈现出明显的扭曲波效应。其主要特征是在低动量区有反常翘起现象, 而且翘起程度随着入射电子能量的升高而降低, 如图7所示。

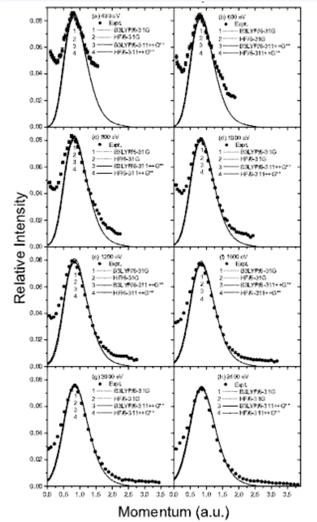


图7 乙烯的1b3g轨道的动量分布。随着入射电子能量提高, 低动量区的反常翘起逐渐减小。

- Ren *et al* Phys. Rev. Lett. 94, 163201 (2005).
- Ren *et al* Phys. Rev. A 73, 042714 (2006).
- Ning *et al* Chem. Phys. Lett. 407, 423 (2005).
- Ning *et al* Phys. Rev. A 73, 022704 (2006).
- 由于分子是多中心体系, 进行分子体系的扭曲波计算非常困难, 其精确计算目前仍然是一个挑战。最近通过和理论物理学家合作, 取得了一些进展: Nixon & Ning *et al* J. Chem. Phys. 134, 174304 (2011); Colyer & Ning *et al* J. Chem. Phys. 133, 124302 (2010); Hargreaves & Ning *et al* Phys. Rev. A 80, 062704 (2009).

## V. 含重元素分子的相对论效应

重元素的相对论效应不仅影响分子的能级结构, 而且也影响轨道电子的密度分布。例如, 电子自旋轨道耦合作用可以导致不同自旋态的能级劈裂, 电子动量谱学实验和理论也表明不同的自旋态的动量分布也不一样。过去, 用相对论方法计算动量谱局限于原子, 最近我们实现了用相对论方法计算分子体系的动量谱。Zhu *et al* Phys. Rev. A 85, 052714 (2012); Liu *et al* Phys. Rev. A 80, 022716 (2009); Chin. Phys. Lett. 27, 073403 (2010).

从图8和图9可以看出, 相对论效应可以显著改变轨道电子的动量密度分布。

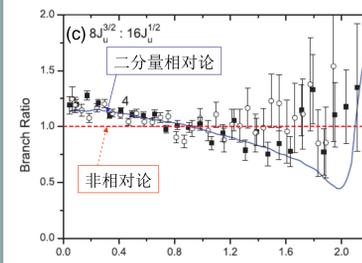
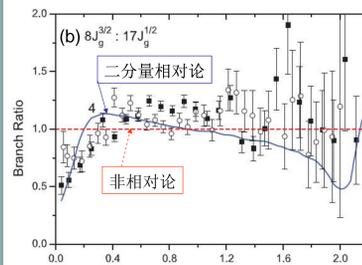
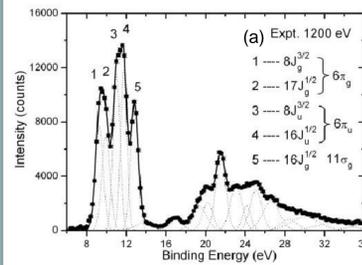


图8 I2分子结合能谱和前两个分子轨道的旋轨劈裂后的分支比随动量的改变

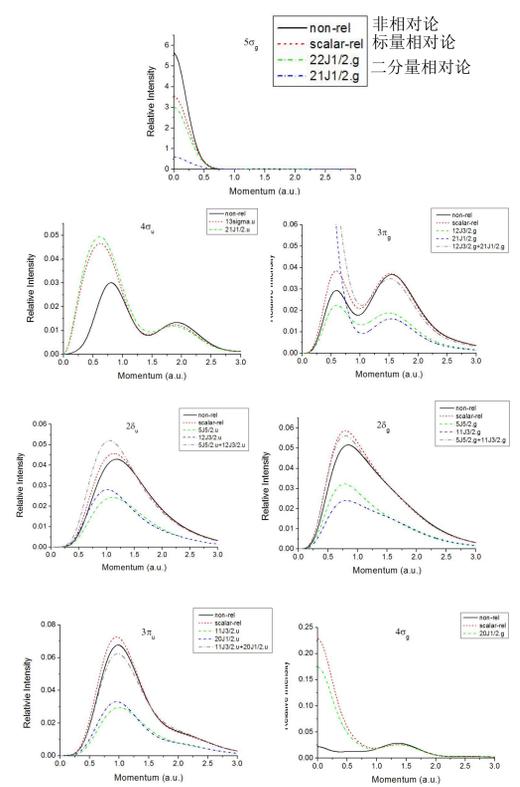


图9 Au2分子价轨道动量分布

电子动量谱还可以用来研究分子构象和对分子轨道做出最直接的标识 [Yang *et al* J. Phys. Chem. A 111, 4927 (2007); Ning *et al* J. Chem. Phys. 122, 224302 (2005); Chem. Phys. Lett. 476, 157 (2009)]. 实验室成员还有光电子谱和质谱方面的工作经验 [Ning *et al* Phys. Rev. Lett. 105, 263001 (2010); Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 9323 (2012); Phuong *et al* Phys. Rev. A 85, 064503 (2012)]. 并计划利用质谱和光电子谱开展团簇方面的研究, 目前已经开始设计谱仪。

实验室有高性能第三代电子动量谱仪一台, 高性能计算工作站一台, 在实验和计算方面都有较好的基础, 自2004年至今, 已发表SCI论文约70篇, 详见: <http://info.phys.tsinghua.edu.cn/henucl/ning.htm>.

如对以上研究方向感兴趣请和宁传刚老师联系 [ningcg@tsinghua.edu.cn].

## VI. 致谢

感谢国家自然科学基金和清华大学自主科研项目支持。