

# 在动量空间中观察二氧甲基甲烷的端基异构效应

黄艳茹, 宁传刚, 张书锋, 刘 昆, 罗志弘, 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:** 首次利用改进后的具有高分辨率的第三代电子动量谱仪, 在动量空间中从轨道层次上研究二氧甲基甲烷分子  $G^+G^+$  构像的端基异构效应。二氧甲基甲烷  $G^+G^+$  构像轨道电离能的实验数据和 HF, DFT/B3LYP, ADC (3) 的理论计算结果显示沿着 C-O-C-O-C 结构链由端基异构形成的轨道之间通过空间和通过键相互作用使轨道 10a 更加稳定, 表现为 10a 轨道电离能比邻近的轨道 9b 高约 1.6 eV, 在 HeI 光电子谱上表现为两个轨道之间有较大的能量间隔; 比较 DFT 和单粒子格林函数 ADC (3) 方法在不同基组下轨道动量谱的理论计算结果说明只有在基组中包含弥散函数, 才能正确地描述轨道动量谱在低动量区域的实验数据, 即由端基异构效应引起的轨道离域性。

**关键词:** 电子动量谱学; 端基异构效应; 单粒子格林函数 ADC (3); 二氧甲基甲烷

**中图分类号:** O561.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-2850(2008)08-0753-6

## Investigation into anomeric effect of dimethoxymethane in momentum space

HUANG Yanru, NING Chuangang, ZHANG Shufeng, LIU Kun, LUO Zhihong, Deng Jingkang

(Key Laboratory of Atom and molecular Nanosciences of MOE, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** Anomeric effect of  $G^+G^+$  conformer of dimethoxymethane was firstly investigated in momentum space using the improved 3rd generation electron momentum spectrometer. The experimental data and theoretical results obtained from HF, DFT/B3LYP and ADC(3) calculations for its  $G^+G^+$  conformation display that along C-O-C-O-C backbone through-orbital and through-space electronic interactions caused by anomeric effect localizes orbital 10a, That is to say, its ionization energy is higher about 1.6 eV than one of close orbital 9b, corresponding it is observed that there is a wide gap between two peaks relative with these orbitals from HeI photoelectron spectroscopy. A comparison of DFT calculations upon spherically averaged (e, 2e) electron momentum distributions with 1p-GF/ADC(3) ones shows that it is essential that inclusion of diffuse functions in employed various basis sets to correctly describe the experimental results for momentum profile and enables us to identify specific fingerprints of through-space orbital interactions associated with the anomeric effect.

**Key words:** electron momentum spectroscopy; anomeric effect; 1p-GF/ADC(3); dimethoxymethane

## 0 引言

电子动量谱学 (Electron Momentum Spectroscopy, EMS)<sup>[1~4]</sup> 以其特有的同时测量物质中电子能量分布和动量分布的优势, 已发展成为研究物质的电子结构、电子关联效应和电离机制的强有力手段, 其应用价值在物理、化学、生物、材料和医药等领域的发展和应用中得到了充分体现, 是多学科交叉的一个前沿领域, 被视为“研究动量空间电子运动的显微镜”。电子动量谱学的实验研究已经发展到高

**基金项目:** 国家自然科学基金 (10575062); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20050003084、20070003146)

**作者简介:** 黄艳茹 (1978—), 女, 博士研究生, 主要研究方向: 电子动量谱学

**通信联系人:** 邓景康, 教授, 主要研究方向: 电子动量谱学, E-mail: djkdmp@tsinghua.edu.cn

效率、高分辨率的第三代动量谱仪，可以开辟一些过去无法开展的研究领域和方向。

## 1 实验和理论方法

电子动量谱学利用的是 (e, 2e) 单电离反应过程，可以表示为

$$e_0(E_0, \vec{p}_0) + A(i) \rightarrow A^+(f) + e_1(E_1, \vec{p}_1) + e_2(E_2, \vec{p}_2) \quad (1)$$

其中， $e_0$  为入射电子； $A$  为靶物质； $A^+$  为反应后的靶离子； $e_1, e_2$  为两个出射电子； $(E_0, \vec{p}_0)$ 、 $(E_1, \vec{p}_1)$  和  $(E_2, \vec{p}_2)$  分别为入射电子、散射电子、碰出电子的能量和动量。在满足 EMS 准自由条件<sup>[1,3]</sup>的非共面对称几何实验条件下<sup>[1,3]</sup>，通过能量和动量守恒可以得到碰撞前靶物质中轨道电子的能量和动量

$$\varepsilon = E_0 - E_1 - E_2 \quad (2)$$

$$q = p = \left[ (p_0 - 2p_1 \cos\theta)^2 + 4p_1^2 \sin^2\theta \sin^2 \frac{\phi}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中， $\theta$  为两个出射电子的极角 ( $\theta=45^\circ$ )； $\phi$  为方位角。通过以上两个表达式进而可以得到碰撞前轨道电子的能量—动量分布。

在 Born-Oppenheimer 近似、双体碰撞近似 (Binary-Encounter approximation) 和平面波冲量近似 (Impulse approximation) 时，(e, 2e) 反应的微分散射截面可以表示为

$$\sigma_n = K \int |g_n(\omega, p)|^2 d\Omega \quad (4)$$

其中， $\omega$  和  $p$  分别为轨道电子被敲出之前的自旋和动量； $g_n(\omega, p)$  为动量空间的 Dyson 轨道； $\int d\Omega$  为对气体分子空间随机取向的球平均。可以看出式 (4) 将实验测量得到的微分散射截面与靶粒子中轨道电子的动量分布联系起来。采用自旋—空间坐标表示  $\xi = (\omega, \vec{r})$  之后，Dyson 自旋轨道定义为初始基态和电离末态之间的重叠积分

$$g_n(\mathbf{x}) = \sqrt{N} \int \Psi_n^{N-1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) \Psi_0^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N-1} \quad (5)$$

其中， $N$  为体系总电子数。利用湮灭算符和二次量子化，Dyson 轨道可以用正则 Hartree-Fock 轨道  $\phi_i(\mathbf{x})$  线性展开

$$g_n(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Gamma_n}} \langle \Psi_n^{N-1} | \Psi_0^N \rangle_{N-1} = \frac{1}{\sqrt{\Gamma_n}} \sum_i x_i^{(n)} \phi_i(\mathbf{x})$$

$$x_i^{(n)} = \langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Psi_0^N \rangle \quad \forall n \in \{N-1\} \quad (6)$$

其中，权重系数  $x_i^{(n)}$  是 Feynman-Dyson 跃迁振幅；Dyson 轨道归一化因子  $\Gamma_n$  是轨道谱因子。基于格林函数 (Green's function) 的 ADC (3) (Third-order algebraic diagrammatic construction) 方法<sup>[5~7]</sup>提供了和 CI (configuration interaction) 同样水平的计算来解释实验电子动量谱。用 ADC (3) 方法计算得到电离能有很高的精确度，通常和实验值相比误差小于 0.3 eV，同时能够给出能谱中伴线结构的丰富信息。

另外，在靶的 Hartree-Fock 近似下 (THFA)，电子动量谱学研究的 Dyson 轨道波函数可用 Hartree-Fock (HF) 轨道波函数  $\varphi_i^{HF}$  来代替，则 (e, 2e) 三重微分散射截面可以表示为<sup>[1]</sup>

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \propto S_f^{(j)} \int d\Omega |\varphi_i^{HF}|^2 \quad (7)$$

其中,  $S_f^{(j)} = |\langle f | i \rangle|^2$  为谱因子 (Spectroscopic factor), 又称极强度 (Pole strength)。类似地, 若将 DFT 中的 Kohn-Sham 方程近似为 Dyson 准粒子方程, 即靶的 Kohn-Sham 近似, 三重微分截面的表达式只需将式 (7) 中的 HF 轨道波函数  $\varphi_i^{\text{HF}}$  替换成 Kohn-Sham (KS) 轨道波函数  $\varphi_i^{\text{KS}}$  即可, 相应表达式如下<sup>[1]</sup>

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \propto S_f^{(j)} \int d\Omega |\varphi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (8)$$

## 2 结果和讨论

二氧甲基甲烷 (dimethoxymethane, DMM) 是聚醚的基本结构, 是分子力学和构像分析学的基本研究对象之一; 同时作为甲基吡喃糖苷的组成成分和聚糖糖苷键模型被广泛研究<sup>[8]</sup>。它的分子势能曲面有 4 个稳定点, 分别对应构像 TT

(trans-trans)、TG (trans-gauche)、 $G^+G^+$  (gauche-gauche) 和  $G^+G^-$  (gauche-gauche)<sup>[9]</sup>, 四个构像的对称性分别为  $C_{2v}$ 、 $C_1$ 、 $C_2$  和  $C_s$ , 分子结构如图 1 所示。电子衍射<sup>[10~11]</sup>、X-射线衍射实验<sup>[12]</sup>、核磁共振<sup>[13]</sup>、分子转动谱<sup>[14]</sup>等实验测量结果说明, 糖及其衍生物的卤素、酰氧基或炔氧基等吸电子基位于吡喃糖的异头位, 即  $C_1$  位时直立式比平伏式的取代方式稳定相似<sup>[15]</sup>, 由于端基异构效应或异头效应 (anomeric effect)<sup>[9,16~17]</sup>, DMM 的  $G^+G^+$  旋转异构体处在分子势能曲面的能量最低点。在分子轨道的图像里, 端基异构效应被描述为氧原子孤对电子与 C—O 基的  $\sigma^*$  轨道之间通过空间和通过键相互作用, 通过电子的离域作用令  $\sigma^*$  轨道更稳定。接下来的分析中可以看到这种端基异构效应在外价轨道 10a 中表现得尤为明显。目前, 关于二氧甲基甲烷电子结构的实验数据还很少, 只有 1981 年 JRGENSEN 等<sup>[18]</sup>测量的 HeI 光电子谱和 1996 年 NEVILLE 等<sup>[19]</sup>发表的 EMS 研究结果 (因为当时仪器分辨率的原因, 作者只分析了 HOMO 和 HOMO-1 轨道的动量谱之和, 也没有讨论构像对能谱和动量谱的影响)。

根据焦点分析法的计算结果<sup>[20]</sup>, 在常温下, 二氧甲基甲烷分子  $G^+G^+$  构像的丰度比约为 0.96, 因此下面的计算工作仅考虑  $G^+G^+$  一种构像。HF/aug-cc-pVTZ 理论计算结果说明具有  $C_2$  对称性的最稳定旋转异构体  $G^+G^+$  的外价电子轨道排布如下

$$\{(5b)^2(7a)^2(6b)^2(8a)^2(7b)^2(9a)^2(8b)^2(10a)^2(9b)^2(11a)^2(10b)^2\}$$

采用不同理论计算方法和基组 (为了使 ADC (3) 的计算结果能够收敛, 删除了基组 aug-cc-pVDZ 中描述氧和碳原子的 d 型弥散函数, 用 cc-pVDZ++ 表示) 得到的轨道离化能以及实验的测量结果排列如表 1 所示。图 2 是 DMM 分子构像  $G^+G^+$  的 HeI 电离能谱和由 ADC (3) 理论计算得到的拟合电离能谱。比较表 1 中的数据可以看出 1p-GF/ADC (3) 的计算结果和实验数据符合得很好, 误差小于 0.3 eV, 从 ADC (3) 在两个不同基组上的计算结果发现, 在基组中加入弥散函数对轨道离化能的影响并不大。相比之下 HF 和 DFT 计算都不能为实验数据给出可靠的描述。因为忽略了电子间的关联和弛豫作用, HF 轨道能量要比实验测量得到的轨道电离能高 1.0~2.7 eV。和 HF 理论相反, 由密度泛函 B3LYP 计算出的 KS 轨道能低估了实验测量值 3~4 eV。这样的差异主要是因为交换—关联泛函所

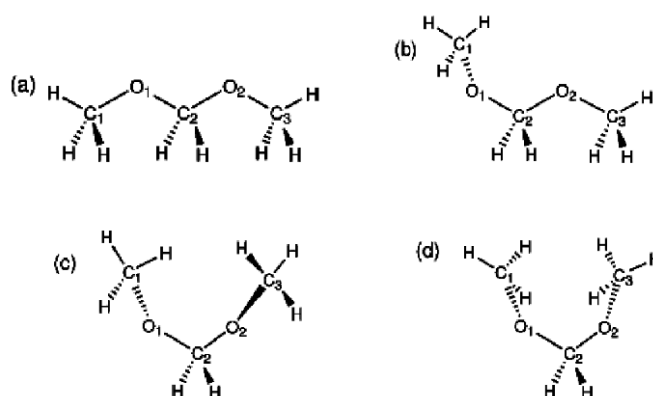


图 1 DMM 四种构像的几何结构: (a) TT ( $C_{2v}$ ); (b) TG ( $C_1$ ); (c)  $G^+G^+$  ( $C_2$ ); (d)  $G^+G^-$  ( $C_s$ )

Fig. 1 Geometries of the conformers of dimethoxymethane: (a) TT ( $C_{2v}$ ); (b) TG ( $C_1$ ); (c)  $G^+G^+$  ( $C_2$ ); (d)  $G^+G^-$  ( $C_s$ )

表 1 DMM 分子构像 G<sup>+</sup> G<sup>+</sup> 轨道电离能的实验数据和 HF, DFT/B3LYP, ADC (3) 的理论计算结果

Tab. 1 The experimentally available ionization spectra of DMM, theoretical ionization energies using HF, DFT/B3LYP and ADC (3)

Band	Level	MO	HF/ aug-cc-pVDZ <sup>a</sup>	B3LYP/ aug-cc-pVTZ <sup>a</sup>	ADC (3) / cc-pVDZ <sup>a</sup>	ADC (3) / cc-pVDZ++ <sup>a</sup>	PES <sup>b</sup>	EMS <sup>c</sup>
I	1	10b	12.029	7.627	10.331 (0.906)	10.608 (0.904)	10.29	10.30
	2	11a	12.053	7.771	10.490 (0.908)	10.756 (0.905)	10.53	
II	3	9b	12.640	8.519	11.308 (0.910)	11.586 (0.906)	11.44	11.40
III <sup>c</sup>	4	10a	14.203	9.905	12.942 (0.908)	13.177 (0.906)	12.98	12.87
	5	8b	14.430	10.460	13.502 (0.914)	13.657 (0.911)	13.42	
IV	6	9a	15.641	11.474	14.464 (0.907)	14.693 (0.903)	14.70	14.70
	7	7b	16.385	11.853	15.090 (0.905)	15.240 (0.902)	15.00	
V	8	8a	16.603	12.062	15.312 (0.905)	15.477 (0.902)		
	9	6b	18.340	13.761	16.941 (0.894)	17.193 (0.890)	16.90	16.90
	10	7a	18.747	13.698	17.032 (0.889)	17.250 (0.886)		
VI	11	5b	18.826	13.944	17.237 (0.894)	17.441 (0.890)		
	12	6a	22.859	16.784	20.663 (0.847)	20.807 (0.839)		20.34
VII	13	4b <sup>d</sup>	25.369	18.902	22.778 (0.438)	22.884 (0.214)		22.40
			22.790 (0.300)	22.929 (0.500)				
			23.688 (0.117)	23.620 (0.026)				
			23.767 (0.137)	23.880 (0.141)				
VIII	14	5a <sup>d</sup>	26.689	20.065	23.912 (0.160)	24.011 (0.120)		
					24.303 (0.101)			
					31.718 (0.031)	31.734 (0.011)		
IX	15	3b <sup>d</sup>	36.589	27.605	31.944 (0.064)	32.113 (0.011)		
					33.167 (0.029)	34.096 (0.028)		
X	16	4a <sup>d</sup>	38.433	29.196				32.90

注: a—本文的工作; b—文献[18]; c—文献[19]; d—内价轨道 4b、5a、3b 和 4a 劈裂; e—括号中是 Dyson 轨道的谱因子

描述的交换关联势没有正确的渐进行为, 在远核区域衰减得过快。另外, 尽管 DFT 理论在描述单电子电离过程中考虑了初态电子的关联和弛豫作用, 但是因为密度泛函理论没有包括离子多组态相互作用, 所以不能解释轨道电离的伴线结构。表 1 和图 2 都说明由于端基异构效应, 描述离域在 C-O 键周围的 n<sub>o</sub> (sp<sup>2</sup>) 孤对电子与 σ\* (C-O) 轨道沿着 C-O-C-O-C 结构链形成了轨道 10a 的电离能比邻近的轨道 9b 高约 1.6 eV, 在 HeI 光电子谱上表现为轨道 9b 和 10a 之间有较大的能量间隔。

如图 3 所示, 是通过改进后的第三代电子动量谱仪 (ΔE = 0.8 eV, Δθ = ± 0.53°, Δφ = ± 0.84°) 记录的 (e, 2e) 电离能谱, 其中图 3 (a) 和图 3 (b) 分别是在 φ = 0° 和 φ = 8° 的能谱, 图 3 (c) 是总能谱。根据光电子谱和 ADC (3) 理论计算结果, 轨道 10a 和 8b 位于能带 III 内。

轨道 10a 和 8b 的电子动量分布的计算结果

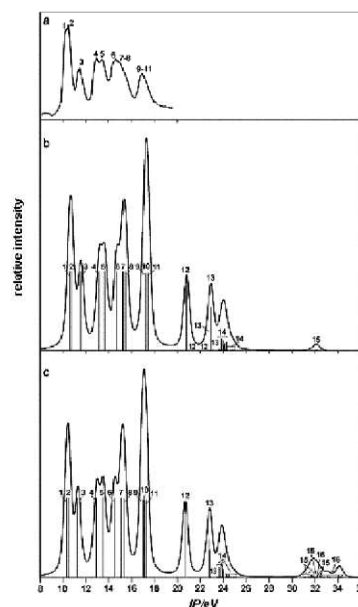


图 2 DMM 分子构像 G<sup>+</sup> G<sup>+</sup> 的 (a) HeI 电离能谱<sup>[18]</sup>; (b) ADC (3) /cc-pVDZ++; (c) ADC (3) /cc-pVDZ 理论拟合电离谱 (FWHM=0.6 eV)  
Fig. 2 Comparison between (a) HeI photoelectron spectra of dimethoxymethane<sup>[18]</sup> and theoretical ADC (3) spectra obtained by the (b) cc-pVDZ++ and (c) cc-pVDZ basis sets (FWHM=0.6 eV)

以及求和两个轨道动量谱之后的 DFT/KS 和 ADC (3) /Dyson 理论预测和测量得到的能带 III 的动量曲线显示如图 4 所示。比较能带 III 动量谱的实验和理论结果，虽然在局部动量值域里有理论预测略低估或高估 (e, 2e) 实验散射截面的现象，但采用大基组计算得到能带 III 动量分布还是能够较好地描述相应的实验谱线。对比实验数据点与在 cc-pVDZ 基组上计算得到的 KS 和 Dyson 轨道，发现使用 cc-pVDZ 基组的计算结果不能正确描述能带 III 的 (e, 2e) 电离强度随角度的变化规律。图 4 (a) 中所有理论预测都显示出基组中的弥散函数在描述轨道 10a 的 (e, 2e) 散射截面随方位角的变化规律时，起到了极其重要的作用，尤其是在低动量区域里十分明显。图 4 (a) 和 4 (c) 中弥散基组对轨道 10a 和能带 III 动量谱线在低动量区域对电离散射截面的影响，反映出由于通过全空间和轨道相互作用的端基异构效应，轨道 10a 具有很强的离域性质，这是首次从分子轨道的层次上在动量空间观察到端基异构效应，而且在  $p$  空间中这种效应被放大了，充分显示出电子动量谱学能够对轨道形状进行成像的独特优势。

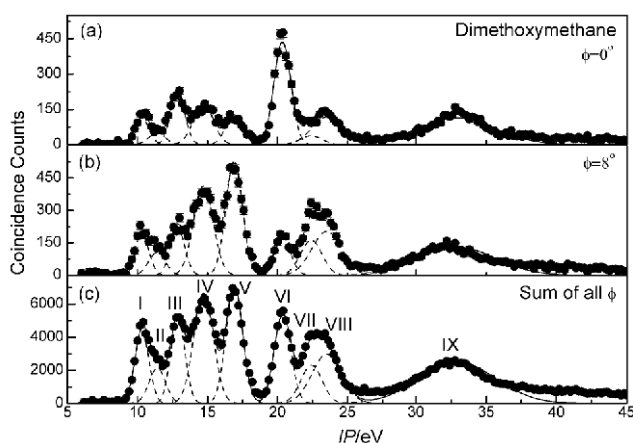


图 3 利用改进后 EMS-3 谱仪在入射能为 1 200 eV 条件下测量得到的 DMM (e, 2e) 电离能谱  
Fig. 3 (e, 2e) binding energy spectra for dimethoxymethane at an impact energy of 1 200 eV obtained by improved 3rd electron momentum spectrometer

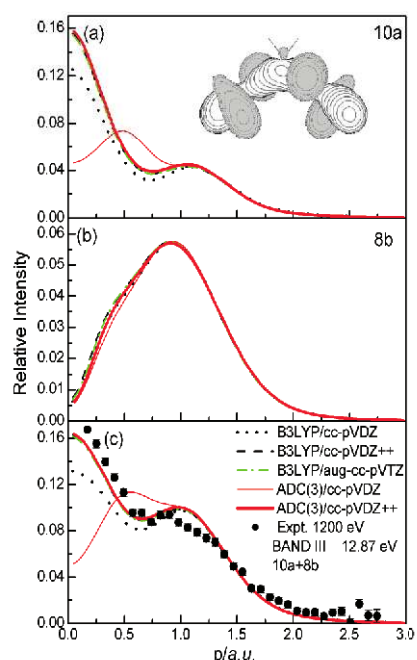


图 4 轨道 10a 和 8b 以及能带 III 动量谱的实验数据和理论结果

Fig. 4 Experimental and theoretical electron momentum distributions for orbitals 10a, 8b and band III

### 3 结论

综上所述，本文用单粒子格林函数理论研究了二氧甲基甲烷的轨道离化能谱和轨道 10a 电子动量谱。与 HF、DFT 方法计算得到的结果相比，能更好地描述实验数据；对比 ADC (3)/Dyson 和 B3LYP/KS 轨道电子动量密度分布曲线的理论预测和实验测量得到的动量谱，识别出轨道 10a 中通过空间和通过键相互作用的端基异构效应。

#### [参考文献] (References)

- [1] MCCARTHY I E, WEIGOLD E. Electron momentum spectroscopy of atoms and molecules[J]. Rep. Prog. Phys., 1991, 54(6): 789~879.

- [2] COPLAN M A, MOORE J H, DOERING J P. (e, 2e) spectroscopy[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66: 985~1014.
- [3] WEIGOLD E, MCCARTHY I E. Electron momentum spectroscopy[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [4] 陈学俊, 郑延友. 电子动量谱学的原理和应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.  
CHEN X J, ZHENG Y Y. The theory and application of electronic momentum spectroscopy[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2000. (in Chinese)
- [5] DELEUZE M, DELHALLE D H, ANDRÉ J M. Many-body Green's function study of the valence band formation of polyoxymethylene[J]. *Phys. Script.*, 1994, 51: 111~125.
- [6] SCHIRMER J, ANGONOA G. On Green's function calculations of the static self-energy part, the ground state energy and expectation values[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91: 1754~1761.
- [7] WEIKERT H G, MEYER H D, CEDERBAUM L S, et al. Block Lanczos and many-body theory: application to the one-particle Green's function [J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104: 7122~7138.
- [8] ELIEL E L, ALLINGER N L, ANGYAL S J. Conformational analysis[M]. New York: Interscience Publishers, 1967.
- [9] KNEISLER J R, ALLINGER N L. Abinitio and density functional theory study of structure and energies for dimethoxymethane as model for the anomeric effect[J]. *J. Comput. Chem.*, 1996, 17(77): 757~766.
- [10] ASTRUP E E. The molecular structure of dimethoxymethane,  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$ , in the gas phase[J]. *Acta. Chem. Scand.*, 1973, 27: 3271~3276.
- [11] ASTRUP E E. The molecular structure of dimethoxymethane,  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$ [J]. *Acta. Chem. Scand.*, 1971, 25: 1494~1495.
- [12] YOKOYAMA Y, OHASHI Y. Crystal and molecular structures of methoxy and methylthio compounds[J]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1999, 72: 2183~2191.
- [13] ABE A, INOMATA K, TANISAWA E, et al. Conformation and conformational energies of dimethoxymethane[J]. *J. Mol. Struct.*, 1990, 238: 315~323.
- [14] FAVERO L B, CAMINATI W, VELINO B. Conformation of dimethoxymethane: roles of anomeric effects and weak hydrogen bonds. A free jet microwave study[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 4776~4779.
- [15] 傅相镨. 立体电子效应[J]. *化学通报*, 1989, (6): 28~33.  
FU X K. Stereo electronic effects[J]. *Chemistry Online*, 1989, (6): 28~33. (in Chinese)
- [16] DESLONGCHAMPS P. Stereo electronic effects in organic chemistry[M]. Oxford: Pergamon Press, 1983.
- [17] KIRBY A J. The anomeric effects and related stereo electronic effects at oxygen[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [18] JRGENSEN F S. Photoelectron spectrum and molecular orbital (MNDO and PRODDO) study of dimethoxymethane [J]. *J. Chem. Res.* 1981, (Suppl.): 212~213.
- [19] NEVILLE J J, ZHENG Y, HOLLEBONE B P, et al. EMS studies of larger molecules of chemical and biochemical interest[J]. *Can. J. Phys.*, 1996, 74: 773~781.
- [20] HUANG Y R, KNIPPENBERG, DELEUZE M S, et al. Imaging momentum orbital densities of conformationally versatile molecules: a benchmark theoretical study of the molecular and electronic structures of dimethoxymethane [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111: 5879~5897.