

有机纳米材料光电子轨道断层成像技术

杨笑生^{1,2}, 李培宁^{1,2*}, 张新亮^{1,2}¹华中科技大学光学与电子信息学院武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;²湖北光谷实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 光电子轨道断层成像是有机纳米材料研究中一种实验和理论相结合的技术,其核心是建立光电子角分布能谱和分子初始态轨道结构之间的直接联系。研究者通过较为简易的平面波近似,可以实现对表面共轭分子价带轨道角分辨光电子能谱的精确分析,从而研究它们的电学、光学和化学特性。介绍了光电子轨道断层成像技术的理论基础和实验手段,综述了近年来该技术在确定分子的几何结构、测量界面电学相互作用、获得时间分辨轨道图像等领域的诸多应用,并介绍了该技术结合超快激光等相关实验技术的最新进展。

关键词 光谱学; 有机纳米材料; 光电子能谱; 固体-分子界面; 分子轨道; 断层成像; 超快泵浦-探测光谱

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221135

1 引言

在纳米和分子尺度对光电相互作用进行研究对于光子学、纳米电子学、量子物理学等领域都具有重要的意义。近年来,对分子系统中电子输运性质的研究进展激发了光伏器件、有机发光二极管、化学与生物传感器、单分子晶体管等一系列新的器件概念。然而,对器件界面复杂的表面结构进行精确的理论描述始终比较困难,实验者需要综合使用扫描探针显微镜、光电子能谱、电子衍射等多种实验手段,测量隧穿电流、相互作用力、近场光信号、能带结构、晶格结构等物理量。众所周知,在量子力学中描述一个体系更为基础的物理量是波函数。对于最简单的氢原子来说,这种单粒子波函数被称为轨道,如s轨道、p轨道,而在更常见的情况下需要采用多粒子波函数,例如分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)。HOMO和LUMO即福井谦一(Fukui)^[1]提出的前线轨道,它们决定着分子的电子得失和转移能力,决定着分子间反应的空间取向等重要性质。长久以来,物理学家和化学家梦想可以从实验上对分子轨道成像,尤其是对表现出较低结合能的价带轨道成像,从而可以直接研究原子、分子或新型纳米结构的电学、光学和化学特性^[2]。

确定分子轨道特性的实验方法有飞秒激光光谱学和扫描探针显微镜等,这些方法引发了广泛兴趣,但也有一些局限性。例如,基于超短激光脉冲驱动分子

高次谐波辐射只限于研究简单的气体分子^[3-5],基于扫描探针显微镜的方法需要极低温条件以防止分子扩散^[6-7]。相比之下,2009年Puschign等^[8]首次提出的光电子轨道断层成像技术(POT)基于角分辨光电子能谱(ARPES),对光电子末态应用平面波近似,可以在常温下普适性地应用于多种分子/衬底组合。POT最先应用于线型 π -共轭分子形成的晶体多层膜^[9-11],并逐步推广到诸多二维系统中,多用于研究有机单层分子的电子结构和几何结构。在过去十余年中,研究者进一步完善POT技术,开发了从测量的光电子强度分布中提取相位信息的算法,从实验数据中重构了三维分子轨道,在平面波近似中加入了衰减项以描述分子和基底之间的相互作用,积累的研究结果证明了POT的准确性和广泛的应用场景。

本文首先介绍POT的基础原理和适用范围,接着简要说明该技术常用的实验手段,综述近年来该技术的研究现状,最后介绍POT结合超快激光等实验技术的最新进展。

2 光电子轨道断层成像技术

2.1 分子轨道

单电子体系的波函数 $\varphi(x)$ 绝对值的平方 $|\varphi(x)|^2$ 对应该电子的概率密度,而分子需要使用多电子波函数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ 来描述。实际上“分子轨道”这一概念并没有唯一的定义,而是一种对 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ 的近

收稿日期: 2022-08-11; 修回日期: 2022-10-01; 录用日期: 2022-10-18; 网络首发日期: 2022-11-01

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA1201500)、湖北省自然科学基金杰出青年项目(2022CFA053)、华中科技大学武汉光电国家研究中心创新基金

通信作者: *lipn@hust.edu.cn

似。例如,简单的 Hartree-Fock 模型中, N 个电子的波函数由 N 个单粒子波函数的反对称乘积近似得到,称作 Slater 行列式^[12-13]。研究者创建了许多不同的数学构造来对轨道进行近似:Kohn-Sham 轨道由密度泛函理论(DFT)对基态进行自洽迭代计算得到;自然轨道是完全活性空间自洽场方法中密度矩阵的本征函数^[14];Dyson 轨道用于解释各种光谱和散射实验的结果,其定义是初态 N 个电子和末态 $N \pm 1$ 个电子波函数的重叠积分^[12,14-15]:

$$\varphi_{\text{D}}^{\text{anion}}(\mathbf{x}) = \sqrt{N+1} \langle \Psi_i^{N+1} | \Psi_i^N \rangle \quad (1)$$

或者

$$\varphi_{\text{D}}^{\text{cation}}(\mathbf{x}) = \sqrt{N} \langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_i^N \rangle. \quad (2)$$

实验物理学家常使用的分子轨道概念引发了许多争论^[13-16],原因主要有两个方面。首先,使用 Kohn-Sham 轨道等描述 N 个电子基态波函数时,单粒子的轨道概念并不能应用于任一单个电子,单个电子的状态(能量和空间分布)只能在系统被激发时确定,适用于单电子激发的是 Dyson 轨道。尽管在很多情况下 Kohn-Sham 轨道与 Dyson 轨道十分近似,但是使用

后者才是正确的。其次,实验中观测到的往往仅是单粒子波函数的绝对值——电子密度。例如在扫描隧道显微镜实验中,微分电导 dI/dV 与样品的局域态密度 ρ 成正比,因此可得到 Dyson 轨道电子密度的实空间图像^[12]。然而,由 dI/dV 测得的能级与孤立分子(基态)的 LUMO 和 HOMO 能量只是大致接近,并不能简单地一一对应^[17]。

本文讨论的光电子轨道断层成像技术基于光电效应,所以适用 Dyson 轨道。Dauth 等^[18-19]证明了 Dyson 轨道通常与 DFT 计算的单电子 Kohn-Sham 轨道非常相似,因此对于孤立分子来说,简单的单电子图像也是足够的。如果基底和分子间的相互作用较强,则可以在 DFT 计算中将基底包括在内,具体见下文。

2.2 光电子轨道断层成像

量子力学中对光电效应的描述使用的是费米黄金定则。从一阶含时微扰理论出发,由 N 个电子的初态(基态) Ψ_i^N 被光激发跃迁到含 $N-1$ 个电子和 1 个光电子的末态 Ψ_f^N 的概率正比于实验所测得的光电子强度分布(动量和动能的函数):

$$I(\mathbf{k}, E_{\text{kin}}) \propto \frac{2\pi e}{m_e \hbar} \left| \langle \Psi_f^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_i^N - E_f^N - h\nu), \quad (3)$$

式中: \mathbf{k} 为光电子动量; E_{kin} 为光电子动能; e 为基本电荷; m_e 为电子质量; \hbar 为约化普朗克常数; \mathbf{A} 为入射光的矢势; \mathbf{P} 为动量算符; $\delta(\cdot)$ 为狄拉克函数; E_i^N 和 E_f^N 分别为初态和末态的能量; h 为普朗克常数; ν 为入射光的频率。

应用瞬时近似,即在系统来不及响应哈密顿量变化的情况下,式(3)可以简化为单电子问题^[19]:

$$I(\mathbf{k}, E_{\text{kin}}) \propto \left| \langle \Psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_b + \Phi + E_{\text{kin}} - h\nu), \quad (4)$$

其中多体问题的动量算符 \mathbf{P} 被替换为单体问题的动量算符 \mathbf{p} ,狄拉克函数使用结合能 E_b 、功函数 Φ 和光电子动能 E_{kin} 转写,而单电子初态 Ψ_i 和末态 Ψ_f 分别对应 Dyson 轨道和光电子的波函数。

描述光电子末态的最简单模型是由 Gadzuk^[20-21] 提出的平面波,即 $\Psi_f \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 。使用此近似并利用 $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ 的厄米算符特性,可以得到^[8]

$$I(\mathbf{k}, E_{\text{kin}}) \propto |\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}|^2 \left| \tilde{\Psi}_i(\mathbf{k}) \right|^2, \quad (5)$$

即实验所测得的光电子强度分布正比于两项绝对值平方的乘积:其一是几何因子项 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}$,其二是初态 $\Psi_i(\mathbf{r})$ (实空间)的傅里叶变换(FT)—— $\tilde{\Psi}_i(\mathbf{k})$ (动量空间)。

此关系式带来的极大优点如图 1 所示。以并五苯分子为例,针对其初态分子轨道 $\Psi_i(\mathbf{r})$ 进行傅里叶变换后,在动量空间得到 $\tilde{\Psi}_i(\mathbf{k})$ 和一个半径为 $k = \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}/\hbar$ 的半球的截面,此截面的强度分布与

ARPES 实验得到的动量图(也称作 k -map)—— $I(k_x, k_y)$ ——可以直接对应。因为分子轨道可以在动量空间中按照选定的动能 E_{kin} 进行断层切片,所以该技术被称作光电子轨道断层成像。由此,基于十分直观的傅里叶变换,POT 技术消除了理论框架的障碍和复杂计算工作的困难,如今研究者可以通过可视化软件直接对 ARPES 实验数据和分子轨道数据库进行比较^[22]。

POT 技术所基于的平面波近似在 20 世纪 70 年代曾被指出可能对于某些样品并不适用,为此,更复杂的独立原子中心(IAC)近似被发展出来。IAC 近似将初态分解为原子的本征函数,从而构成初态的分子轨道,对于终态使用的是球面波近似,单次或多次分子间散射都可考虑在内。日本千叶大学的上野信雄(Ueno)^[23-25]课题组在国际上率先使用 IAC 近似成功研究了 π -共轭分子的电子结构。后来的研究证明,如果初态分子轨道由同类原子轨道构成,如同种 p_z 轨道构成的平面分子,则 IAC 近似可以大大简化,在实践中与平面波近似基本等效。奥地利格拉茨大学的 Puschnig 课题组^[26-27]总结了 POT 技术常见的应用场景,指出应满足以下条件:(1)较大平面分子的 π 轨道;(2)实验中偏振矢量 \mathbf{A} 和光电子动量 \mathbf{k} 之间的角度较小;(3)分子由较轻的氢、碳、氮、氧等元素构成,末态的散射可忽略。

以上分析了傅里叶变换项,接下来讨论几何因子项 $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}|^2$ 对应用 POT 的直接影响。由于此项从纯平

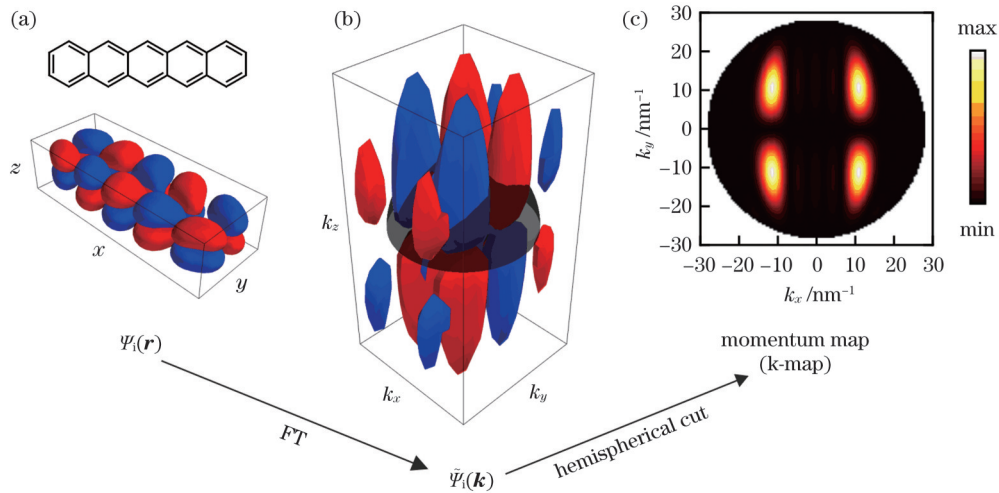


图 1 实空间和动量空间分子轨道与实验所测得的动量图之间的关系。(a) 并五苯的结构式和计算得到的 HOMO 轨道; (b) 并五苯 HOMO 轨道的傅里叶变换, 半径 $k = \sqrt{2m_e E_{kin}}/\hbar$ 的半球显示为灰色; (c) 半球上 HOMO 轨道傅里叶变换的绝对值

Fig. 1 Relationship between molecular orbitals in real space and reciprocal space and measured momentum maps (k-maps).

(a) Structural formula and calculated HOMO of pentacene; (b) FT of pentacene HOMO, in which hemisphere with radius $k = \sqrt{2m_e E_{kin}}/\hbar$ is shown in gray; (c) absolute value of HOMO's FT on hemisphere

面波推导而来, Moser^[28] 和 Lüftner 等^[29] 提出了在此基础上叠加一个衰减项, 从而更加准确地描述基底的影响, 将末态表示为

$$\Psi_f = \begin{cases} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \exp\left(\frac{z-z_0}{\lambda}\right) & \text{if } z < z_0 \\ \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) & \text{if } z \geq z_0 \end{cases}, \quad (6)$$

式中: λ 为电子在材料中的非弹性散射平均自由程, 在 z_0 (基底最外层原子) 以上终态被视为纯平面波, 而在 z_0 以下呈指数衰减, 如图 2 所示。

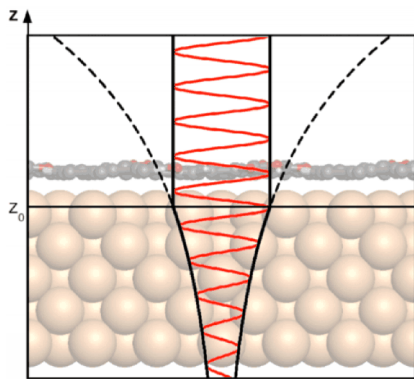


图 2 在 z 方向上带衰减平面波的终态示意图。在 z_0 以上终态被视为纯平面波, 而在 z_0 以下呈指数衰减 [图片引用得到了文献 [29] (©American Physical Society) 的许可]

Fig. 2 Schematic sketch of final state with damped plane wave in z direction. Above z_0 final state is treated as a pure plane wave, and below z_0 it is exponentially damped [reprinted with permission from Ref. [29] (©American Physical Society)]

几何因子项 $|\mathbf{A}\cdot\mathbf{k}|^2$ 对光电子分布动量图的影响与偏振方向有关。图 3 展示了 p、s、c+、c- 四种不同

偏振方向情况下 $|\mathbf{A}\cdot\mathbf{k}|^2$ 的分布以及对动量图 $I(k_x, k_y)$ 的影响。以并五苯 HOMO 轨道为例, y - z 面为入射面。p 偏振光的几何因子强度最大, 呈上下不对称分布; s 偏振光的几何因子与 k_y 方向无关, 最大值出现在 k_x 绝对值较大处, 而中心位置强度很小; 圆偏振光 (c+ 和 c-) 的几何因子强度居中, 显示出左右不对称。这些不同的几何因子分布不影响并五苯 HOMO 轨道动量图的形状, 只是改变了强度分布: 与图 1(c) 不含偏振的理论图相比, 图 3(c) 中 p 偏振光的动量图体现出明显的上下不对称, s 偏振光的动量图对称但总体强度很低。两个相反方向的圆偏振光之间区别很小, 曾有研究报道利用圆二色性推导出分子轨道的相位对称性质^[30]。针对实际的 ARPES 实验数据, 考虑了几何因子的理论动量图可以直接与实验动量图进行对应比较。

2.3 实验手段

POT 技术的主要应用场景是比较实验和理论动量图的形状以进行分析。从前述介绍可以看到, 分子体系的动量图由一些较大的均匀区域组成, 并不包含非常精细的结构。因此, 在进行 ARPES 实验时, POT 对局域的动量分辨率要求不高, 更加重要的是在给定的动能采集尽可能大的动量范围, 以保证准确地判断所属分子轨道。一般来说, 平面有机分子的 π 轨道在动量空间的主要强度区块出现在 $10\sim 20 \text{ nm}^{-1}$ 之间, 这意味着光源的能量不能低于 15 eV , 否则该强度区块会落在可探测的光电子动量范围之外。

ARPES 实验设备的几何位置关系也会影响 POT 的应用。例如, 在具备常见的商业化半球型分析器的实验室, ARPES 采用氦 I α 光源 (21.2 eV), 接收角 $\pm 15^\circ$, 如果只采集法线方向的光电子, 则在动量空间可测量的通过原点的动量范围约为 10 nm^{-1} 。为

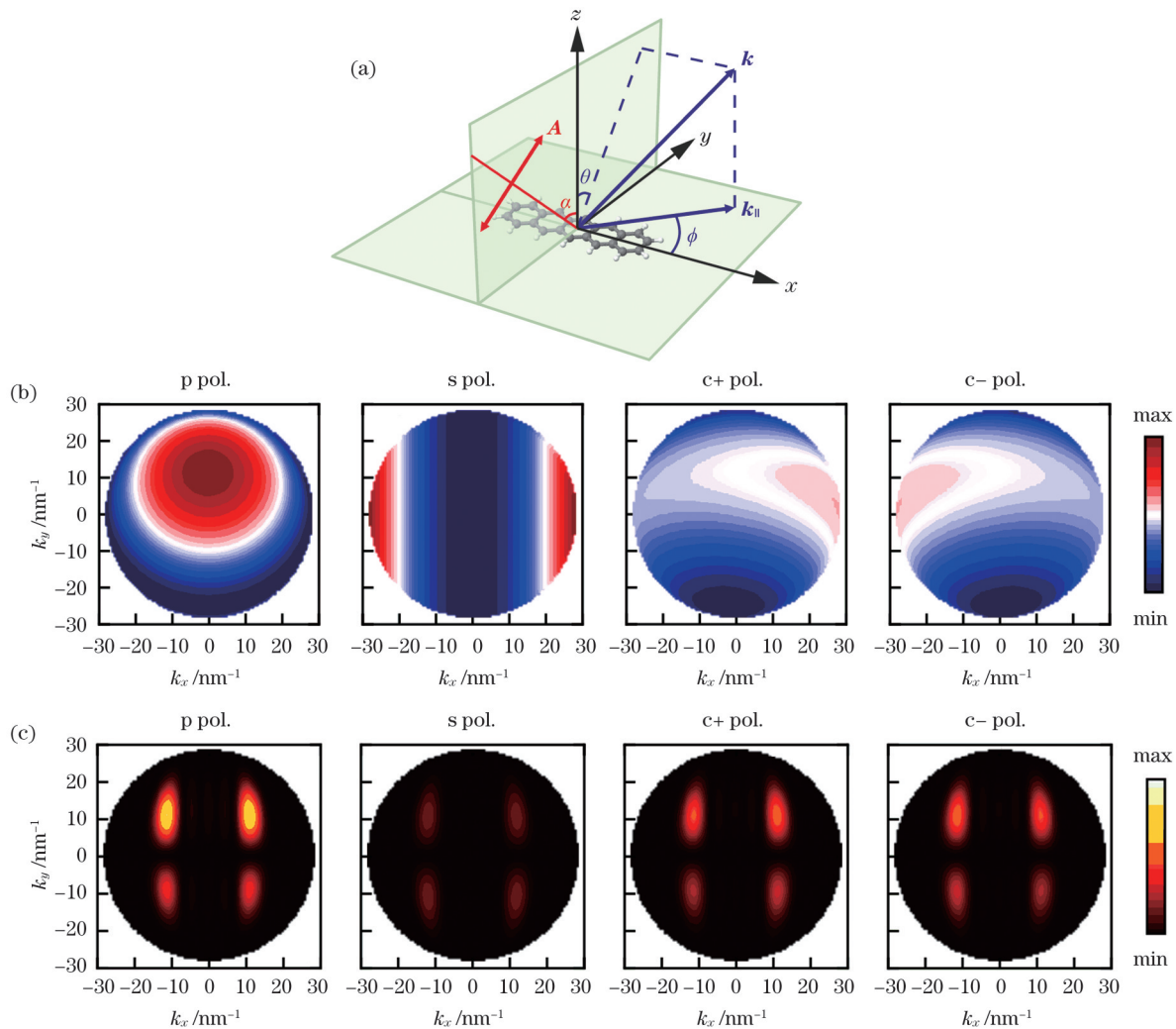


图3 几何因子及其对不同偏振下的并五苯理论HOMO轨道的影响。(a)ARPES实验几何关系图, $y-z$ 为入射面,入射角 $\alpha=65^\circ$, $\theta(\phi)$ 为光电子的极化角(方位角), k_{\parallel} 为动量 k 的面内分量;(b)几何因子动量分布的计算值;(c)几何因子与并五苯理论HOMO轨道傅里叶变换平方的乘积,动能为30 eV

Fig. 3 Geometry factor and its influence on theoretical HOMO of pentacene with different polarizations of incident light. (a) ARPES geometry with $y-z$ being incidence plane, angle of incidence $\alpha=65^\circ$, $\theta(\phi)$ being polar (azimuth) angle of photoelectrons, and k_{\parallel} being in-plane component of momentum vector k ; (b) calculated distribution of geometry factor; (c) product of geometry factor and squared FT of theoretical pentacene HOMO, with kinetic energy being 30 eV

了覆盖较大的动量范围,需要分别对样品在面内和面外进行旋转和倾斜,最后拼接实验数据,而这样获得的动量图质量较差^[31]。对于POT技术来说,迄今较为方便的ARPES装置有光发射电子显微镜^[32](PEEM)、Scienta Omicron公司开发的NanoESCA系统^[33-34](PEEM的一种)、环形电子分析器^[35-36]、飞行时间动量显微镜^[37]等。这些装置通常单次可以覆盖半径 20 nm^{-1} 的较大动量空间,免去了调整样品位置的麻烦。

3 光电子轨道断层成像技术的应用

3.1 分子取向分析

上文介绍POT技术原理的过程中仅讨论了单个分子的情况,实践中基底表面的单层分子膜取向一致时,可以简单地用单个分子的理论动量图与实验结果比

较。如果分子膜中同时存在多个取向,则需要考虑不同方向分子对总动量图贡献的叠加。如图4(a)和图4(b)所示,Willenbockel等^[38]总结了PTCDA分子在不同银单晶表面的不同取向:在Ag(110)表面,PTCDA分子组成的砖墙结构只含一个取向,单个分子的理论LUMO动量图即可用来和实验比较;在Ag(110)表面的另一种鲑骨状结构和在Ag(100)表面的T字形结构则每个晶胞含有两个相互垂直的PTCDA分子(图中标为A和B),此时需要将两个旋转角相差 90° 的动量图的贡献叠加,得到预期的动量分布。面内不同取向可能有更为复杂的情况,例如在Ag(111)表面,共有三种不同取向的贡献需要考虑^[38]。Wießner等^[33]报道了POT应用于双层PTCDA分子的情况,通过分析不同结合能处的动量图,得出在Ag(110)表面第一层和第二层分子分别具有砖墙结构和鲑骨状结构的结论。

POT 对分子取向的分析能力不限于面内的取向,如果分子在面外有倾斜角,在动量空间也可以很好地观测出来。如图 4(c)所示,在 $p(2 \times 1)$ 氧原子吸附的重构 Cu(110) 表面上,并五苯晶体薄膜形成了长轴平行于表面、面外倾斜角 $\pm 26^\circ$ 的晶格结构^[8]。考虑到这样的几何结构,图 1 所示的半球形切割需要稍做变化,分别作用于倾斜 $\pm 26^\circ$ 的分子轨道的傅里叶变换,然后叠加二者的贡献得到动量图。于是,和长短轴皆平行于表面的并五苯分子相比,动量图从四个强度区块变成了两个较强的区块和四个较弱的区块,失去了沿 $k_y = 0$ 的节面。从实验动量图反推,这种分析

方法也可以用来将实验结果与一系列不同倾斜角度的理论动量图进行比较,通过最小方差的数值方法找到最接近实验的几何角度(精确度优于 5°)^[8]。例如,Reinisch 等^[39]报道了 Cu(110) 表面掺杂铯时联六苯分子的取向由 $\pm 22^\circ$ 和 $\pm 75^\circ$ 两组构成;Huempfer 等^[40]报道了苝分子在 Ag(100) 表面形成了含两个分子的晶胞,一个平行于表面而另一个倾斜 45° 。POT 对分子面外取向的分析能力是扫描隧道显微镜难以做到的,也优于近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS),后者只能得到一个倾斜角的平均值,且精确度只有 10° 左右^[41]。

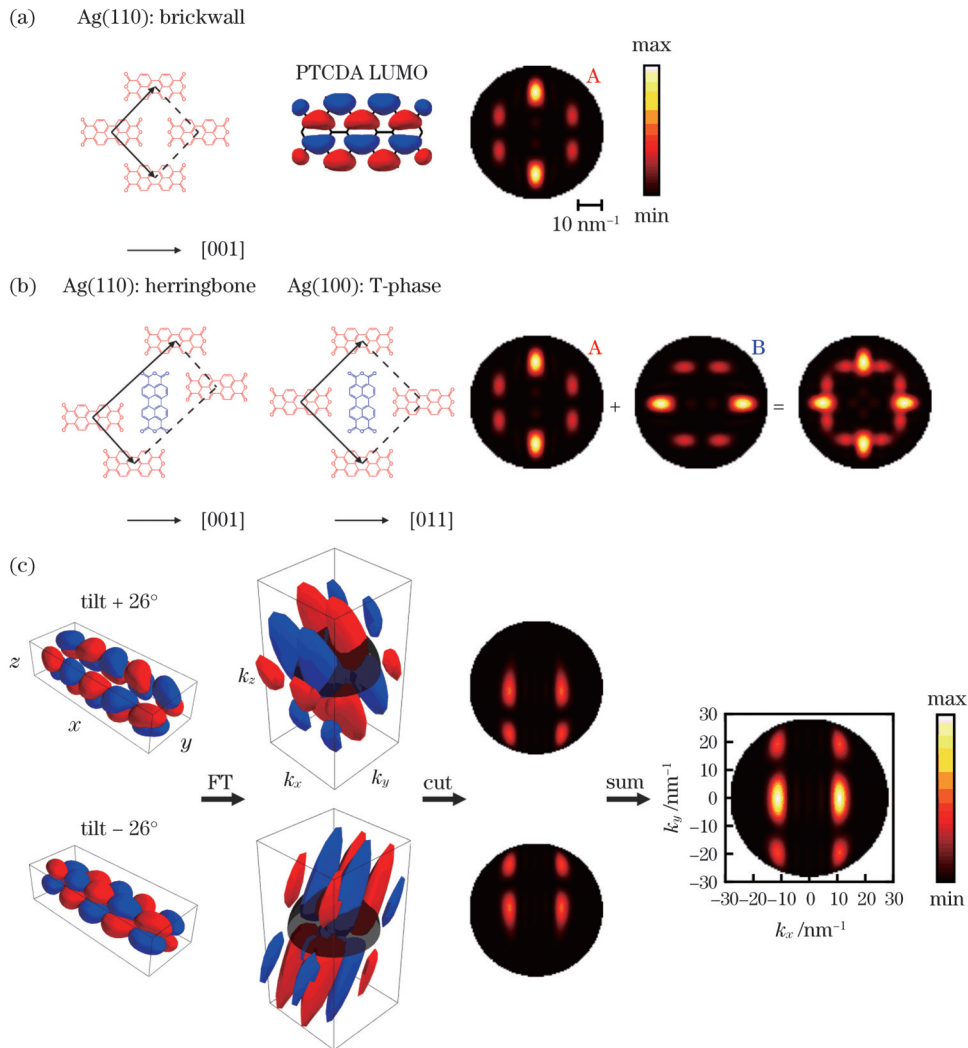


图 4 不同的分子取向和相应的理论动量图。(a)PTCDA 分子在 Ag(110)上的砖墙结构,LUMO 轨道的实空间分布和动量图; (b)PTCDA 分子在 Ag(110)上的鲱骨状结构和在 Ag(100)上的 T 字形结构,由两个垂直方向组成的 LUMO 动量图;(c)两个面外倾斜角 $\pm 26^\circ$ 的并五苯分子共同贡献的 HOMO 动量图

Fig. 4 Different molecular orientations and corresponding theoretical k-maps. (a) Brickwall phase on Ag(110), real-space distribution and k-map of PTCDA LUMO; (b) herringbone phase on Ag(110) and T-phase on Ag(100), k-map constructed by two perpendicular orientations; (c) theoretical HOMO k-map contributed by two pentacene molecules with out-of-plane tilt angles of $\pm 26^\circ$

3.2 光电子能谱分析

如 2.3 节所述,几何位置关系会直接影响光电子能谱的分析和理解。实际上,通过传统的紫外光电子能谱(UPS)分析谱峰展宽、能级劈裂、分子间色散等

强相互作用的情况并不容易^[42]。常见的误区之一是直接引用 DFT 从头算方法得到的投影态密度(pDOS)来解释 UPS 数据,然而交换关联势的选择会强烈影响吸附结构和界面电子结构的预测,从而给出

错误的结果^[43]。POT技术能得到每个光电子谱峰波函数的角度分布,是一种用来明确识别分子轨道能级的理想技术。

Ules等^[42]报道的单层并五苯分子在Cu(110)表面光电子谱的POT分析展示了一个绝佳的例子。如图5(a)所示,通过两种不同的交换关联势(分别使用PBE-GGA泛函和HSE杂化泛函)得到的投影态密度中,LUMO轨道的位置相同,均略低于费米能级,而HOMO轨道的能量位置完全不同。如果只依

赖某一种交换关联势的DFT结果,这种差别很容易导致光电子谱峰和分子轨道的错误对应。图5(b)显示了两个不同结合能的实验动量图,可以提供直观的判断。理论和实验动量图之间的一一对应使能级的标定准确无误,动量空间分布里的额外信息还更好地解释了光电子发射强度的方向性:沿 $[1\bar{1}0]$ 方向测量时,光电子强度主要由LUMO贡献;沿与 $[1\bar{1}0]$ 方位角相差 45° 的方向测量时,HOMO的信号峰最为明显。

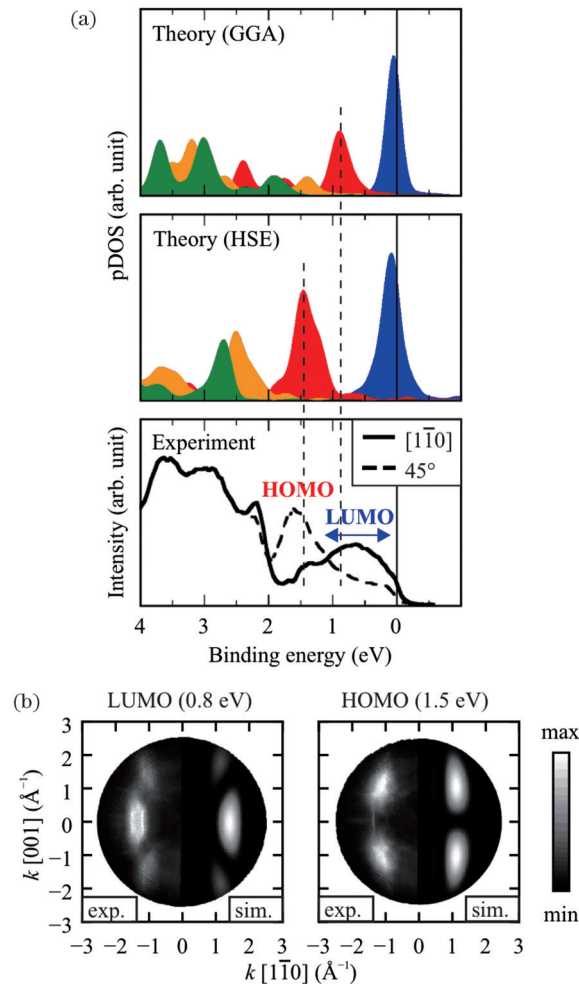


图5 Cu(110)上并五苯分子的DFT计算和POT实验。(a)使用PBE-GGA泛函和HSE杂化泛函计算的并五苯投影态密度,以及单层并五苯沿 $[1\bar{1}0]$ 和相距 45° 两个方向上的紫外光电子能谱,虚线用于比较HOMO位置;(b)两个不同结合能对应的实验动量图与理论LUMO/HOMO动量图的比较($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$) [图片引用得到了文献^[42](©American Physical Society)的许可]

Fig. 5 DFT calculation and POT experiment for pentacene on Cu(110). (a) pDOS for pentacene using PBE-GGA functional and HSE hybrid functional, photoemission spectra of pentacene monolayer along $[1\bar{1}0]$ and 45° apart, dashed vertical lines are for comparing HOMO positions; (b) experimental k-maps at two binding energies compared to theoretical k-maps of LUMO/HOMO ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$) [reprinted with permission from Ref. ^[42](©American Physical Society)]

POT技术对分子轨道能级的识别在单层分子体系里应用很广,不一而足,此外还有一些应用于双层分子^[33,44]和单层内存在多种有机分子的异质结构^[45-46]的报道。一个有趣的例子是Ag(110)面上的单层并四苯分子,光电子谱测得两个结合能相差0.9 eV的谱峰,POT的精确分析发现两者皆为HOMO轨道。

在较高覆盖率的情况下,单层的并四苯分子中出现了部分受基底影响带电、部分保持电中性的奇特现象^[47]。

POT技术对光电子能谱分析的另一大作用是,当分子轨道能级差距小于实验中的能量分辨率(通常100 meV左右)时,POT可以帮助分析单个峰下的多

个轨道。具体来说,需将三维实验数据 $I(E, k_x, k_y)$ 和一系列理论动量图 $\tilde{\Psi}_i(k_x, k_y)$ 进行比较^[43]:

$$r^2 = \int \left[I(E, k_x, k_y) - \sum_i a_i(E) |\tilde{\Psi}_i(k_x, k_y)|^2 \right]^2 dk_x dk_y. \quad (7)$$

通过最小方差法计算 r^2 , 得到拟合系数 $a_i(E)$, 即投影到各个分子轨道 i 上的态密度函数。如图 6 所示, Ag(110) 上 PTCDA 分子的实验能带图在费米能级和银的 d 轨道之间显示了三个和分子有关的谱峰, 标为

M1、M2 和 M3。前两者可以通过 POT 测得的动量图确定为 LUMO 和 HOMO 轨道, 而 M3 的归属尚不清楚^[43]。DFT 计算发现, 在仅 500 meV 的结合能范围内, 有 C~F 四个轨道同时存在。而根据 POT 的最小方差法, 可以依据实验数据得出四个轨道的能量排序, 其中 F 轨道在计算中结合能最高, 实验显示结合能却最低^[48]。这个例子表明, DFT 计算的分子 Kohn-Sham 轨道能量顺序并不可靠^[49]。反之, POT 技术可以利用动量空间的分布信息, 为研究者完善电子结构的计算给出参考基准。

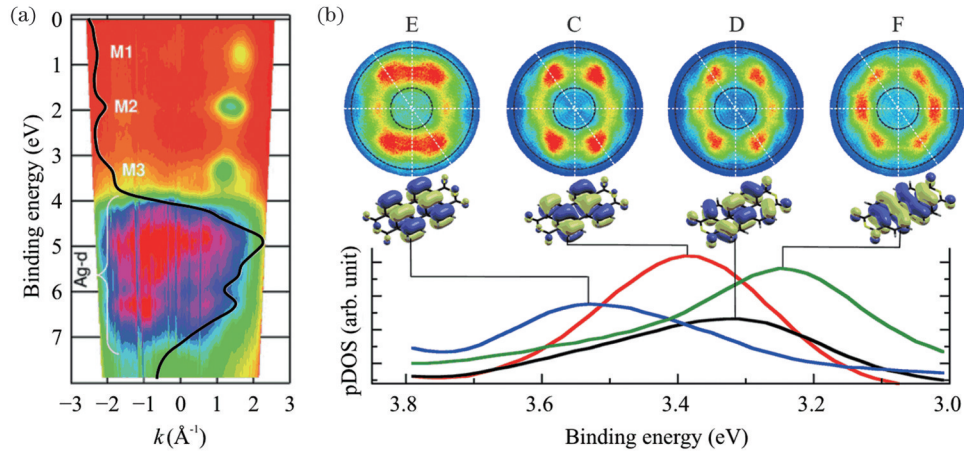


图 6 Ag(110) 上 PTCDA 分子的 POT 谱峰分析。(a) 实验能带图和能量分布曲线(图片转载自文献^[43], 遵循 Creative Commons 协议 CC BY 3.0); (b) POT 分析得出的四个分子轨道的投影态密度、实验动量图和对应的实空间轨道(图片转载自文献^[48], 遵循 Creative Commons 协议 CC BY 4.0)

Fig. 6 POT deconvolution procedure for PTCDA/Ag(110). (a) Experimental band map and integrated energy distribution curve (reprinted from Ref. ^[43], under Creative Commons license CC BY 3.0); (b) pDOS for four orbitals deconvoluted by POT, measured k-maps and corresponding calculated orbitals (reprinted from Ref. ^[48], under Creative Commons license CC BY 4.0)

3.3 实空间轨道重构

POT 技术应用平面波近似解释实验动量图的成功, 引发了通过反向傅里叶变换从纯实验数据重构实空间分子轨道的尝试。首个待解决的是“相位问题”: ARPES 实验得到的数据, 即光电子强度分布 $I(k, E_{\text{kin}})$, 丢失了波函数的相位信息。对于一些简单系统, 可以用波函数的对称性估算相位, 例如联六苯分子的 LUMO 和 HOMO 轨道沿分子长轴方向分别对称和反对称^[8]。Wießner 等^[30]利用圆二色性推导出分子轨道的相位对称性质, 但是该过程也借助了 DFT 计算的结果。更普适的解决方案主要有两种, 均不需要对称性分析。一是 Lüftner 等^[50]提出的类 Gerchberg-Saxton 算法, 如图 7 所示, 由初始的随机相位出发, 在实空间和动量空间之间反复迭代傅里叶变换的同时, 将分子结构大小作为约束条件, 最终达到收敛。另一种算法是 Kliuiev 等^[51-52]使用的 shrink-wrap 算法, 该算法常用于相干衍射成像, 不需要分子大小等先验信息。

在二维数据之外, 进一步的工作是用不同光子能量的实验数据重构三维的分子轨道, 例如针对 Ag

(110) 上的砖墙结构单层 PTCDA 分子开展的研究^[35,53]。与单一光子能量的动量图相比, 不同动能下的半球形切割可在动量空间中对分子轨道进行全面的三维渲染, 如图 8 所示。主要的技术难点是调整光源能量时, 对光子通量的归一化较为复杂。

3.4 分子间和分子内部能带色散

在 2009 年 Puschnig 等^[8]首次提出基于 ARPES 的 POT 技术之前, 类似原理的傅里叶变换也被用于多层分子晶体的能带图分析。Berkebile 等^[10]报道了 p(2×1) 氧原子吸附的重构 Cu(110) 表面上的并五苯多层膜, 在沿着分子长轴方向和垂直方向上测得的能带数据, 恰好分别展示了分子内部和分子间的能带色散^[9]。对于单层分子和基底间相互作用较强的情况, 分子间的能带色散尤其明显。例如 Cu(110) 表面单层并五苯分子的实验动量图中, LUMO 轨道的主要强度区块和孤立分子的理论动量图相比有明显不同, 在 $[1\bar{1}0]$ 方向上出现了劈裂, 而劈裂的距离和实空间该方向上布里渊区的大小直接相关^[42]。

上述并五苯分子的例子是非公度晶格, 因此目前的理论计算只能够考虑分子层本身, 基底并未包括在

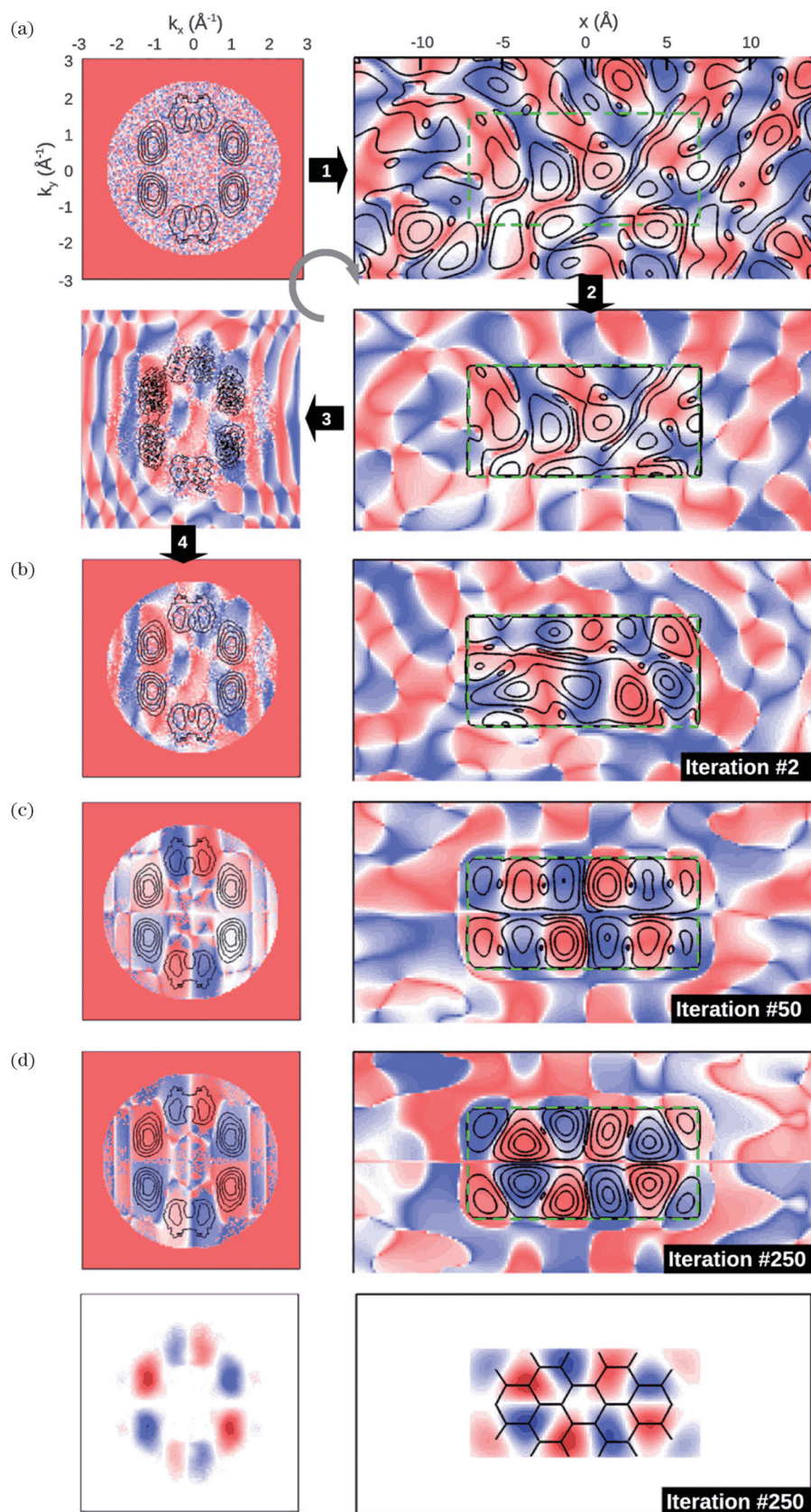


图7 PTCDA分子HOMO的迭代波函数重构。(a)第一步的随机相位、傅里叶变换到实空间、束缚范围(绿色矩形)、傅里叶逆变换到动量空间、得到的新相位;(b)~(d)迭代2次、50次、250次之后的结果,包括动量空间和实空间的重构轨道[图片引用得到了文献[50](©PNAS)的许可]

Fig. 7 Iterative wave function reconstruction for HOMO of PTCDA molecule. (a) Initial step with random phase, FT to real space, confinement box (green rectangle), FT back to k-space and resulted new phase; (b)–(d) results after 2, 50, 250 iterations, including reconstructed orbital in k-space and real space [reprinted with permission from Ref. [50](©PNAS)]

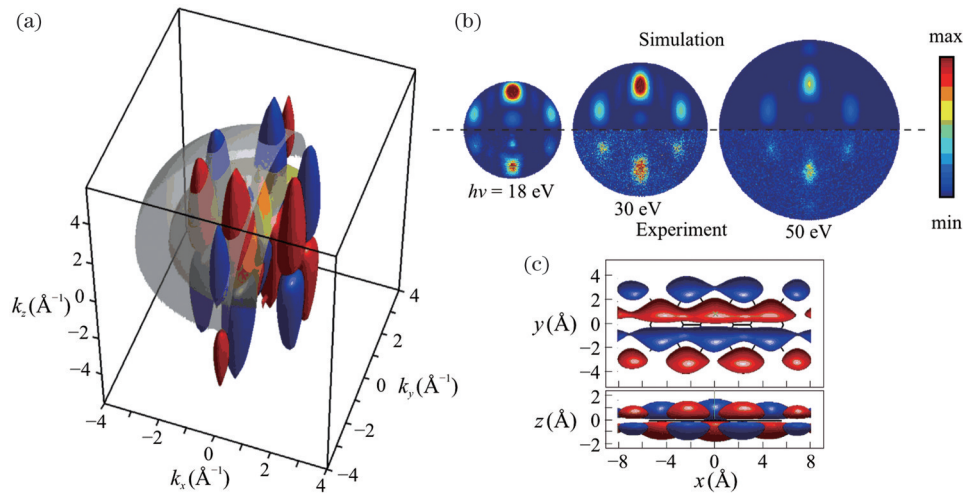


图8 PTCDA分子LUMO的实空间轨道重构。(a)动量空间LUMO和两个半球切面(动能29.7 eV和58.1 eV);(b)不同光子能量时的计算和实验动量图;(c)LUMO三维图像的俯视图和侧视图(图片转载自文献[35],遵循Creative Commons协议CC BY 4.0)

Fig. 8 Real-space orbital reconstruction of PTCDA LUMO. (a) LUMO illustrated in k-space with two hemispherical cuts (kinetic energies of 29.7 eV and 58.1 eV); (b) simulated and measured k-maps at various photon energies; (c) 3D images of LUMO in top view and side view (reprinted from Ref. [35], under Creative Commons license CC BY 4.0)

内。对于公度晶格的单层分子,和基底间的强相互作用可以利用式(6),即平面波叠加一个衰减项,从而较好地预测实验动量图。如图9所示,Cu(100)上

PTCDA单层分子在能带图的LUMO位置显示了很强的色散振荡,幅度达1.1 eV。在这一能量范围内,理论计算可以精确地预测动量图中的精细结构^[29]。

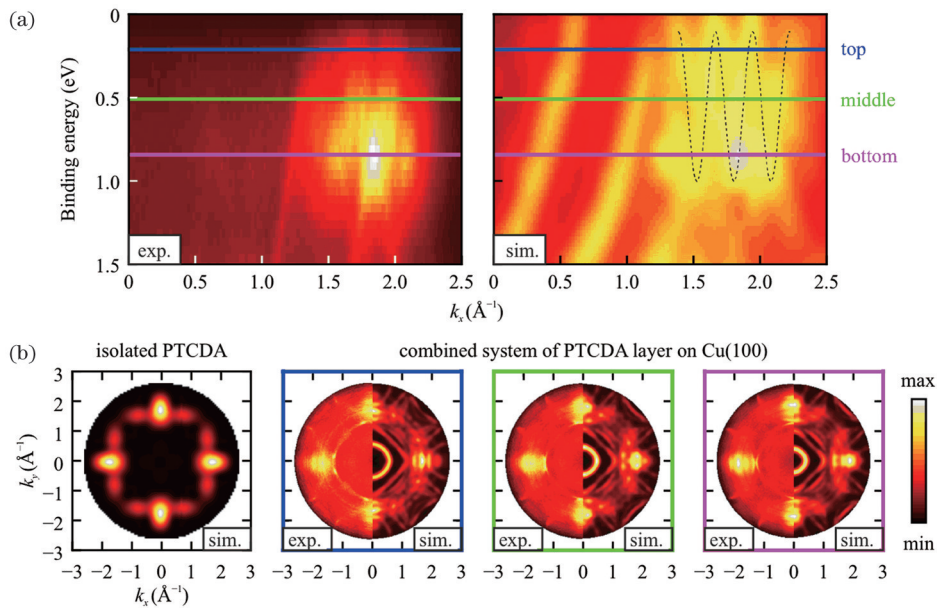


图9 Cu(100)上PTCDA单层的分子间能带色散。(a)实验和理论能带图,虚线为能带色散,水平彩线显示了(b)中动量图对应的结合能位置;(b)孤立PTCDA分子的理论动量图,实验(左半边)和理论(右半边)动量图的比较[图片引用得到了文献[29] (©American Physical Society)的许可]

Fig. 9 Intermolecular dispersion in PTCDA layer on Cu(100). (a) Experimental and simulated band map, in which dashed line shows band dispersion, and horizontal lines indicate energies where corresponding k-maps in (b) are measured; (b) simulated k-map for LUMO of isolated PTCDA, and comparisons between experimental (left halves) and simulated (right halves) k-maps [reprinted with permission from Ref. [29] (©American Physical Society)]

3.5 光电子轨道断层成像的其他应用

2.2节讨论了POT技术的应用范围,相关文献中已有一些讨论^[27]。对于其中“较大平面分子的 π 轨道”这一判据,近期有不少相关的研究。Egger等^[54]报道了苯吸附在Pd(110)表面的POT结果,与较大的分子

相比,苯有两个显著特点:一是其轨道结构缺少准周期性,二是其电子密度倾向于和基底形成公度晶格。前者会减弱动量图的强度分布特征性,而后者可能导致更强的散射效应。POT分析首次发现了两个能级仅差0.3 eV的 π 轨道,理论计算显示此能级劈裂来自简

并的去除^[54]。对应的动量图虽然较为模糊,但仍然可分辨这两个轨道,显示出 POT 技术对小分子并非完全不适用。

离域的 π 轨道是 POT 技术最常见的应用对象,而针对分子外围的成键情况等局域轨道变化敏感度不如 σ 轨道。Haags 等^[55]报道了首个使用 POT 技术详尽研究 σ 轨道的例子,在更大的结合能范围和动量空间范围内, σ 轨道的动量图仍然符合平面波近似给出的理论预测。通过分析 DBBA 分子在 Cu(110) 表面的催化脱卤和环化脱氢过程, σ 轨道的动量图数据为研究者判断反应中间产物提供了更加精细的依据。

非平面分子方面,研究者使用了球形的 C_{60} 分子来验证 POT 技术的适用性。Metzger 等^[56]在 Ag(110) 表面制备了统一取向的单层 C_{60} 分子,发现使用平面波近似和 IAC 近似的理论动量图都能较好地符合实验结

果,两者的强度分布区别不大。Haag 等^[57]研究了 Ag(111) 上更厚的多层 C_{60} 分子,能带图显示出离域的 π 态和局域的 σ 态,两者的实验动量图都可被 POT 提供的理论动量图预测。和平面分子相比, C_{60} 这种非平面分子的动量空间强度分布受光子能量的影响较大。不同于图 1(b) 垂直于 (k_x, k_y) 平面的轨道动量分布,非平面分子的轨道在动量空间将呈倾斜状。

POT 技术在物理、化学的其他领域也有所涉及。Graus 等^[58]报道了蔻分子在一个主要谱峰和两个次要谱峰的结合能位置测得的动量图,如图 10 所示。比较理论计算发现,不同的动量图案和振动引起的蔻分子形变有关,且该振动与光致电离过程相耦合。Haags 等^[59]研究了学术界长期讨论的凯库勒烯芳香性问题,与关注键长的传统方法不同,POT 技术直接通过电子态的空间分布信息,排除了超芳香性模型的可能。

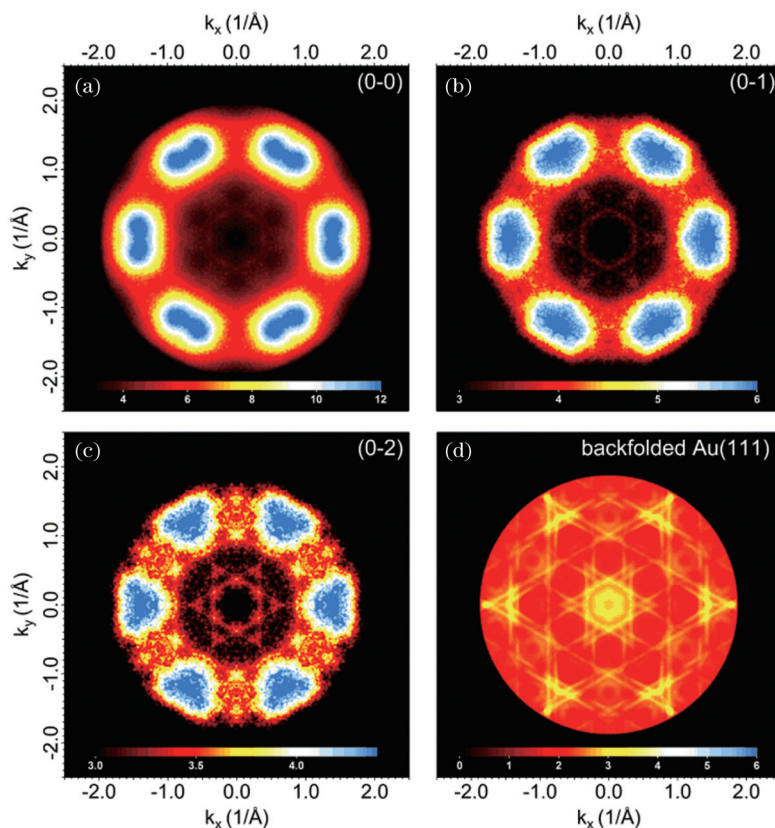


图 10 Au(111) 上蔻分子 HOMO 的动量图。(a)~(c) 在三个不同结合能位置处测量的实验动量图;(d) 作为背景的 Au(111) 模拟动量图[图片引用得到了文献[58](©American Physical Society)的许可]

Fig. 10 Momentum maps of HOMO of coronene on Au(111). (a)–(c) Experimental momentum maps measured at three different binding energies; (d) simulated momentum map of Au(111) as background [reprinted with permission from Ref. [58] (©American Physical Society)]

结合超快激光,POT 技术具有扩展到时域的巨大潜力。例如在激发过程或化学反应过程中,对分子轨道在动量空间的实时观测,将极大地加深对动力学过程的理解。Wallauer 等^[37]结合高次谐波激光光源和飞行时间动量显微镜,首次在超快的飞秒尺度上实现了分子的轨道成像,如图 11 所示。Cu(100) 上的氧化重

构层很好地隔绝了基底向 PTCDA 分子层的静态电子转移^[60],通过调节泵浦光能量与 HOMO-LUMO 能隙值相匹配,瞬态激发了费米能级以上的 LUMO 轨道。而不同泵浦-探测光时延对应的实验动量图显示,HOMO 轨道始终被占据,而 LUMO 轨道仅在泵浦光激发之后出现。

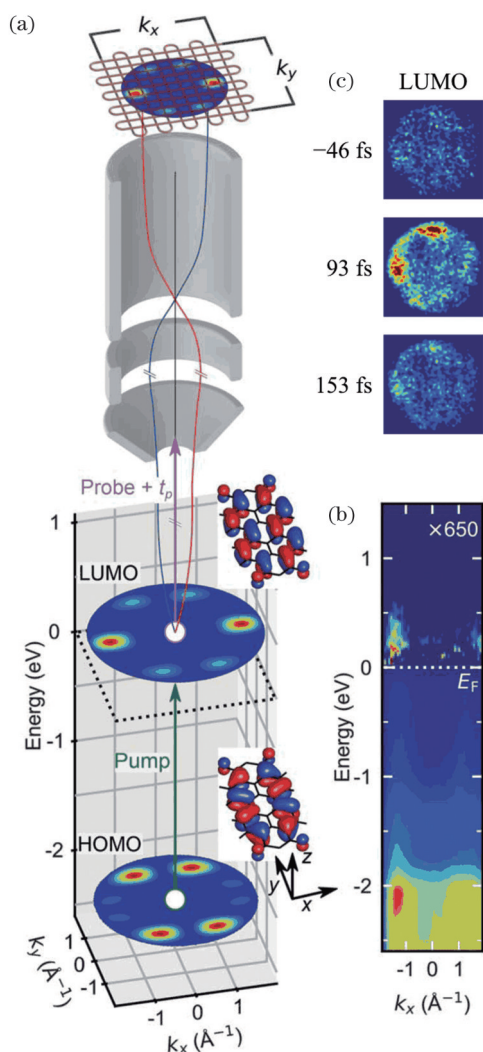


图 11 飞秒时间分辨 PTCDA 分子轨道断层成像。(a) 实验装置简图; (b) 实验能带图; (c) 若干时延位置测得的 LUMO 实验动量图 [图片引用得到了文献 [37] (©American Association for the Advancement of Science)] 的许可

Fig. 11 Femtosecond time-resolved POT for PTCDA molecules. (a) Experimental scheme; (b) experimental band map; (c) experimental momentum maps of LUMO obtained at selected delay time [reprinted with permission from Ref. [37] (©American Association for the Advancement of Science)]

4 总结与展望

基于 ARPES 的分子轨道断层成像技术总体上实现简易, 使用平面波近似将分子轨道在实空间与动量空间之间方便地联系起来, 是该技术应用广泛的关键原因。该近似是对光电子末态的极大简化, 忽略了球面波和散射过程, 对于一些光电子衍射和圆二色性实验的数据并不适用。从另一个角度来说, 利用平面波近似预测和实验结果之间的差异, 可以提供研究轨道杂化等物理过程的崭新角度^[61]。POT 技术与传统光电子能谱相比, 优势主要在于增加了动量空间的信息,

可以更为方便和准确地辨识光电子谱峰, 不足之处是对 ARPES 实验设备和光源有特殊要求, 且主要应用于共轭分子体系; 与扫描探针显微镜等技术相比, 优势是不需要低温等特殊条件, 易于在动量空间分析实空间难以区分的分子能态, 不足之处是目前不能在实空间纳米尺度上直接表征。

今后的研究工作将逐步完善 POT 技术的理论基础, 发展和应用含时密度泛函理论 (TDDFT), 免去对光电子初末态的近似描述, 从而更准确地预测光电子的动量分布^[62]。随着超快激光技术的进步^[63-64], POT 技术向时域的扩展将增加一个新的研究维度, 促进对纳米材料原子分子尺度上超快动力学过程的观测和理解^[65-66]。借助更先进的动量空间显微镜, 例如自旋分辨、微区分辨的 ARPES, POT 技术将可能进一步增强动量空间和实空间的表征能力, 不断拓展其在纳米光子学、物理化学、材料学等方面的应用。

参 考 文 献

- [1] Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons[J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(4): 722-725.
- [2] Brion C E, Cooper G, Zheng Y, et al. Imaging of orbital electron densities by electron momentum spectroscopy: a chemical interpretation of the binary (e, 2e) reaction[J]. Chemical Physics, 2001, 270(1): 13-30.
- [3] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, et al. Tomographic imaging of molecular orbitals[J]. Nature, 2004, 432(7019): 867-871.
- [4] Peng P, Marceau C, Villeneuve D M. Attosecond imaging of molecules using high harmonic spectroscopy[J]. Nature Reviews Physics, 2019, 1(2): 144-155.
- [5] 戴晨, 汪洋, 缪志明, 等. 基于飞秒激光与物质相互作用的高次谐波产生及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(3): 0300001. Dai C, Wang Y, Miao Z M, et al. Generation and application of high-order harmonics based on interaction between femtosecond laser and matter[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(3): 0300001.
- [6] Repp J, Meyer G, Stojković S M, et al. Molecules on insulating films: scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(2): 026803.
- [7] Soe W H, Manzano C, De Sarkar A, et al. Direct observation of molecular orbitals of pentacene physisorbed on Au(111) by scanning tunneling microscope[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(17): 176102.
- [8] Puschnig P, Berkebile S, Fleming A J, et al. Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data[J]. Science, 2009, 326(5953): 702-706.
- [9] Koller G, Berkebile S, Oehzelt M, et al. Intra- and intermolecular band dispersion in an organic crystal[J]. Science, 2007, 317(5836): 351-355.
- [10] Berkebile S, Puschnig P, Koller G, et al. Electronic band structure of pentacene: an experimental and theoretical study[J]. Physical Review B, 2008, 77(11): 115312.
- [11] Berkebile S, Koller G, Puschnig P, et al. Angle-resolved photoemission of chain-like molecules: the electronic band structure of sexithiophene and sexiphenyl[J]. Applied Physics A, 2009, 95(1): 101-105.
- [12] Krylov A I. From orbitals to observables and back[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 153(8): 080901.
- [13] Schwarz W H E. Measuring orbitals: provocation or reality? [J].

- Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2006, 45(10): 1508-1517.
- [14] Truhlar D G, Hiberty P C, Shaik S, et al. Orbitals and the interpretation of photoelectron spectroscopy and (e, 2e) ionization experiments[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(36): 12332-12338.
- [15] Ortiz J V. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(7): 070902.
- [16] Scerri E R. Have orbitals really been observed? [J]. *Journal of Chemical Education*, 2000, 77(11): 1492.
- [17] Pham B Q, Gordon M S. Can orbitals really be observed in scanning tunneling microscopy experiments? [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(26): 4851-4852.
- [18] Dauth M, Körzdörfer T, Kümmel S, et al. Orbital density reconstruction for molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(19): 193002.
- [19] Dauth M, Wiessner M, Feyer V, et al. Angle resolved photoemission from organic semiconductors: orbital imaging beyond the molecular orbital interpretation[J]. *New Journal of Physics*, 2014, 16(10): 103005.
- [20] Gadzuk J W. Angular distributions of electrons photoemitted from chemisorbed atoms[J]. *Solid State Communications*, 1974, 15(6): 1011-1016.
- [21] Gadzuk J W. Surface molecules and chemisorption. II. Photoemission angular distributions[J]. *Physical Review B*, 1974, 10(12): 5030-5044.
- [22] Brandstetter D, Yang X S, Lüftner D, et al. kMap.py: a Python program for simulation and data analysis in photoemission tomography[J]. *Computer Physics Communications*, 2021, 263: 107905.
- [23] Ueno N. Angle-resolved UPS of ultrathin films of functional organic molecules with synchrotron radiation: determination of molecular orientation by quantitative analysis of photoelectron angular distribution[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996, 78: 345-350.
- [24] Kera S, Tanaka S, Yamane H, et al. Quantitative analysis of photoelectron angular distribution of single-domain organic monolayer film: NTCDA on GeS(001) [J]. *Chemical Physics*, 2006, 325(1): 113-120.
- [25] Liu Y, Ikeda D, Nagamatsu S, et al. Impact of molecular orbital distribution on photoelectron intensity for picene film[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, 195: 287-292.
- [26] Puschnig P, Koller G, Draxl C, et al. The structure of molecular orbitals investigated by angle-resolved photoemission[M]//Sitter H, Draxl C, Ramsey M. *Small organic molecules on surfaces*. Springer series in materials science. Heidelberg: Springer, 2013, 173: 3-23.
- [27] Bradshaw A M, Woodruff D P. Molecular orbital tomography for adsorbed molecules: is a correct description of the final state really unimportant? [J]. *New Journal of Physics*, 2015, 17(1): 013033.
- [28] Moser S. An experimentalist's guide to the matrix element in angle resolved photoemission[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2017, 214: 29-52.
- [29] Lüftner D, Weiß S, Yang X S, et al. Understanding the photoemission distribution of strongly interacting two-dimensional overlayers[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(12): 125402.
- [30] Wießner M, Hauschild D, Sauer C, et al. Complete determination of molecular orbitals by measurement of phase symmetry and electron density[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4156.
- [31] Zirotti J, Forster F, Schöll A, et al. Hybridization of organic molecular orbitals with substrate states at interfaces: PTCDA on silver[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(23): 233004.
- [32] Felter J, Wolters J, Bocquet F C, et al. Momentum microscopy on the micrometer scale: photoemission micro-tomography applied to single molecular domains[J]. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 2019, 31(11): 114003.
- [33] Wießner M, Hauschild D, Schöll A, et al. Electronic and geometric structure of the PTCDA/Ag(110) interface probed by angle-resolved photoemission[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(4): 045417.
- [34] Zamborlini G, Lüftner D, Feng Z J, et al. Multi-orbital charge transfer at highly oriented organic/metal interfaces[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 335.
- [35] Weiß S, Lüftner D, Ules T, et al. Exploring three-dimensional orbital imaging with energy-dependent photoemission tomography [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8287.
- [36] Yang X S, Egger L, Hurdax P, et al. Identifying surface reaction intermediates with photoemission tomography[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3189.
- [37] Wallauer R, Raths M, Stallberg K, et al. Tracing orbital images on ultrafast time scales[J]. *Science*, 2021, 371(6533): 1056-1059.
- [38] Willenbockel M, Lüftner D, Stadtmüller B, et al. The interplay between interface structure, energy level alignment and chemical bonding strength at organic-metal interfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 1530-1548.
- [39] Reinisch E M, Ules T, Puschnig P, et al. Development and character of gap states on alkali doping of molecular films[J]. *New Journal of Physics*, 2014, 16(2): 023011.
- [40] Huempferner T, Hafermann M, Uhardt C, et al. Insight into the unit cell: structure of picene thin films on Ag(100) revealed with complementary methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(17): 174706.
- [41] Cao L, Zhang W H, Han Y Y, et al. Angular dependent NEXAFS study of the molecular orientation of PTCDA multilayers on Au(111) surface[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(33): 3575-3577.
- [42] Ules T, Lüftner D, Reinisch E M, et al. Orbital tomography of hybridized and dispersing molecular overlayers[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(15): 155430.
- [43] Puschnig P, Reinisch E M, Ules T, et al. Orbital tomography: deconvoluting photoemission spectra of organic molecules[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(23): 235427.
- [44] Grimm M, Metzger C, Graus M, et al. Molecular orbital imaging beyond the first monolayer: insights into the pentacene/Ag(110) interface[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(19): 195412.
- [45] Stadtmüller B, Lüftner D, Willenbockel M, et al. Unexpected interplay of bonding height and energy level alignment at heteromolecular hybrid interfaces[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3685.
- [46] van Straaten G, Franke M, Soubatch S, et al. Role of the central metal atom in substrate-mediated molecular interactions in phthalocyanine-based heteromolecular monolayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(15): 8491-8504.
- [47] Yang X S, Egger L, Fuchsberger J, et al. Coexisting charge states in a unary organic monolayer film on a metal[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(21): 6438-6445.
- [48] Puschnig P, Boese A D, Willenbockel M, et al. Energy ordering of molecular orbitals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(1): 208-213.
- [49] Körzdörfer T, Kümmel S, Marom N, et al. When to trust photoelectron spectra from Kohn-Sham eigenvalues: the case of organic semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(20): 201205.
- [50] Lüftner D, Ules T, Reinisch E M, et al. Imaging the wave functions of adsorbed molecules[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(2): 605-610.
- [51] Kliuiev P, Latychevskaia T, Osterwalder J, et al. Application of iterative phase-retrieval algorithms to ARPES orbital tomography [J]. *New Journal of Physics*, 2016, 18(9): 093041.
- [52] Kliuiev P, Latychevskaia T, Zamborlini G, et al. Algorithms and image formation in orbital tomography[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(8): 085426.

- [53] Graus M, Metzger C, Grimm M, et al. Three-dimensional tomographic imaging of molecular orbitals by photoelectron momentum microscopy[J]. *The European Physical Journal B*, 2019, 92(4): 80.
- [54] Egger L, Kollmann B, Hurdax P, et al. Can photoemission tomography be useful for small, strongly-interacting adsorbate systems? [J]. *New Journal of Physics*, 2019, 21(4): 043003.
- [55] Haags A, Yang X S, Egger L, et al. Momentum space imaging of σ orbitals for chemical analysis[J]. *Science Advances*, 2022, 8(29): eabn0819.
- [56] Metzger C, Graus M, Grimm M, et al. Plane-wave final state for photoemission from nonplanar molecules at a metal-organic interface[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(16): 165421.
- [57] Haag N, Lüftner D, Haag F, et al. Signatures of an atomic crystal in the band structure of a C_{60} thin film[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(16): 165422.
- [58] Graus M, Grimm M, Metzger C, et al. Electron-vibration coupling in molecular materials: assignment of vibronic modes from photoelectron momentum mapping[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(14): 147601.
- [59] Haags A, Reichmann A, Fan Q T, et al. Kekulene: on-surface synthesis, orbital structure, and aromatic stabilization[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15766-15775.
- [60] Yang X S, Krieger I, Lüftner D, et al. On the decoupling of molecules at metal surfaces[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(65): 9039-9042.
- [61] Yang X S, Jugovac M, Zamborlini G, et al. Momentum-selective orbital hybridisation[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5148.
- [62] Puschnig P, Ramsey M G. Photoemission tomography: valence band photoemission as a quantitative method for investigating molecular films[M] // Wandelt K. *Encyclopedia of interfacial chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 380-391.
- [63] 魏志义, 钟诗阳, 贺新奎, 等. 阿秒光学进展及发展趋势[J]. *中国激光*, 2021, 48(5): 0501001.
- Wei Z Y, Zhong S Y, He X K, et al. Progresses and trends in attosecond optics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(5): 0501001.
- [64] 李政言, 门庭, 唐惟启, 等. 时空分辨的飞秒激光光场测量研究进展[J]. *中国激光*, 2022, 49(12): 1201003.
- Li Z Y, Men T, Tang W Q, et al. Research progress in spatiotemporal characterization of femtosecond laser fields[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(12): 1201003.
- [65] Bisgaard C Z, Clarkin O J, Wu G R, et al. Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space CS_2 molecules[J]. *Science*, 2009, 323(5920): 1464-1468.
- [66] Holmegaard L, Hansen J L, Kåhøj L, et al. Photoelectron angular distributions from strong-field ionization of oriented molecules[J]. *Nature Physics*, 2010, 6(6): 428-432.

Photoemission Orbital Tomography for Organic Nanomaterials

Yang Xiaosheng^{1,2}, Li Peining^{1,2*}, Zhang Xinliang^{1,2}

¹Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China;

²Optics Valley Laboratory, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract

Significance Development of nanotechnology in the last few decades have witnessed the miniaturization of semiconductor devices and new challenges such as building a quantum computer using novel physical phenomena. On the fundamental level, however, many aspects in the understanding of physical properties at interfaces between materials are still in the exploration stage, and precise experimental and theoretical descriptions of complex surface structures are always difficult but crucial for practical applications. In the subfield of organic electronics that studies the solid-molecule interfaces, such as in organic light-emitting diode (OLED) displays or organic solar cells, the frontier orbitals of molecules are prime determinants of chemical, optical and electronic properties in the devices.

For a long time, physicists and chemists have dreamed of experimentally imaging molecular orbitals, which contain information on the spatial distribution of the electrons at a certain energy. To date, experimental methods for this purpose include femtosecond laser spectroscopy and scanning probe microscopy, which have gained widespread interest but also have some limitations. For example, high-order harmonic generation process based on ultrashort laser pulses is limited to the study of simple gas-phase molecules, and methods based on scanning probe microscopy require extremely low temperature to prevent molecular diffusion. In comparison, photoemission orbital tomography (POT) is based on angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) at room temperature with less restricted experimental conditions. As a combined experimental and theoretical technique, POT focuses on establishing a direct link between the photoelectron angular distribution and the initial-state molecular orbital structure. By using a relatively simple plane-wave approximation, one can perform accurate analysis of the angle-resolved photoemission spectra for π -conjugated molecules on surface to study their respective properties.

Progress Since POT deals with the photoemission experimental data, the correct description should be Dyson orbitals. Because of the fact that Dyson orbitals closely resemble one-electron Kohn-Sham orbitals calculated from density functional theory (DFT), the simple one-electron picture is often used. By approximating the final state of photoelectrons by a plane wave, it can be shown that the photocurrent arising from one particular initial state, appearing as an intensity map (so-called k-map) in momentum space, is proportional to the Fourier transform (FT) of the initial state wave function (Fig. 1). This tomographic relationship can be refined by taking two additional aspects into consideration: the first is to treat the final state with a damped plane wave in the z direction (Fig. 2), and the second is to include a modulating term of polarization-dependent geometry factor (Fig. 3). Experimentally, it is favorable to

obtain a large detectable momentum-space range for the applications of POT. Suitable ARPES apparatuses include photoemission electron microscope, NanoESCA, toroidal electron analyzer, and time-of-flight momentum microscope.

The accuracy and precision of the POT method have been proved by accumulating results in the past decade and several applications are introduced. Agreement between experimental ARPES results and calculated k-maps can be well utilized to determine the molecular orientation, if all orientation domains are properly considered. On the other hand, one could also infer the molecular orientations by comparing the measured k-maps with the theoretical ones based on the single molecule (Fig. 4). POT, being capable of mapping the angular distribution of the wave function for each peak in conventional photoemission spectra, is an ideal technique to unambiguously identify the energy levels of molecular orbitals (Fig. 5). If multiple molecular orbitals coexist in a small energy window, POT can provide an orbital-by-orbital characterization via deconvolution and create benchmark for *ab initio* electronic structure theory (Fig. 6). Efforts have also been made to regain the lost phase information of orbital in the FT process (Fig. 7) and even reconstruct the orbital in real space (Fig. 8). Quantitative studies using POT have covered topics such as intra- and intermolecular band dispersion (Fig. 9), delocalized π -states and localized σ -states, nonplanar molecules, electron-phonon coupling (Fig. 10), aromaticity, and the list continues.

Conclusions and Prospects The overall experimental simplicity of POT and the convenience to approach molecular orbital and its Fourier transform under the plane-wave final state approximation are key reasons for the wide application of the technique. Albeit not applicable to some data from photoelectron diffraction and circular dichroism experiments, this approximation can provide a new perspective to study physical processes such as orbital hybridization by analyzing the discrepancy between theory and experiment. Future research on POT will improve the theoretical basis of the technique by implementing the time-dependent density functional theory (TDDFT), providing more accurate predictions of the photoelectrons' momentum distribution. In combination with ultrafast lasers, POT has great potential to be extended into the time domain. For example, real-time observation of molecular orbitals in momentum space during excitation processes (Fig. 11) or chemical reactions will greatly improve the understanding of ultrafast dynamics. With the help of advanced momentum microscopy, such as spin-resolved ARPES and NanoARPES, it is likely to further enhance the characterization capabilities of POT in momentum and real spaces and expand its application in materials science, physical chemistry, and nanophotonics.

Key words spectroscopy; organic nanomaterials; photoelectron spectroscopy; solid-molecule interfaces; molecular orbital; tomography; ultrafast pump-probe spectroscopy