

1003-7713/2003/04-241-3

快报

CFCl₃分子 2e 和 4a₁轨道的电子动量谱研究*

尹晓峰, 陈向军**, 张虚怀, 徐春凯, 单旭, 魏征, 徐克尊

(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科技大学近代物理系, 合肥 230027)

关键词: CFCl₃; 电子动量谱; Hartree-Fock; 密度泛函

中图分类号: O561 文献标识码: A

An Electron Momentum Spectroscopy Investigation on Outer Valence Orbitals 2e and 4a₁ of Trichlorofluoromethane*

Yin Xiaofeng, Chen Xiangjun**, Zhang Xuhuai, Xu Chunkai, Shan Xu, Wei Zheng, Xu Kezun

(Laboratory of Bond-Selective Chemistry of Chinese Academy of Science, University of Science and Technology of China, Department of Modern Physics, Hefei 230027)

Abstract The electron momentum spectra of outer valence orbitals 2e and 4a₁ of trichlorofluoromethane have been measured by binary (e, 2e) electron momentum spectroscopy at impact energy of 1200 eV plus binding energy and symmetric non-coplanar geometry. The experimental momentum profiles of these two orbitals are compared with theoretical momentum profiles calculated by Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) using different-sized basis sets. Generally, DFT calculations reproduce the experimental results better than HF calculations. The characters of 2e and 4a₁ orbitals are also discussed and shows that 2e is predominantly fluorine lone pair orbital while 4a₁ C-F bonding orbital.

Key word Trichlorofluoromethane, Electron momentum spectroscopy, Hartree-Fock, DFT

由于工业的迅速发展,使得空气质量急剧下降,因此对影响大气的分子进行深入研究变得非常必要.本实验室已经对影响环境的甲烷^[1]、丙烷^[2]、CO₂^[3]等分子进行了电子动量谱研究,为环保提供了有用的数据. CFCl₃ 作为工业广泛应用的气雾剂和制冷剂原料,它的大量使用导致了大气中臭氧的减少^[4]. 前人已用光电子谱学的方法^[5-8]研究了 CFCl₃, 我们又用电子动量谱的手段对 CFCl₃ 分子进行了进一步的研究,即从波函数的层次上详细了解 CFCl₃ 的电子结构.

(e, 2e)电子动量谱学在研究分子的电子结构方面有非常独特的优越性^[9-12],它可以获得分子价壳层轨道电子在动量空间的球平均密度分布,即对应于动量空间波函数的模平方,通过与不同的理论计算相比较,电子动量谱已经成为一种评估各种量子化学计算的重要手段.

(e, 2e)电子动量谱学基于电子碰撞单电离即(e, 2e)过程,在平面波冲量近似(PWIA)下结合靶的Hartree-Fock近似,电子碰撞电离的三重微分截面表示为:

* 国家自然科学基金资助项目(10134010, 19974040)和高等学校博士学科点专项科研基金(20020358008)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xjun@ustc.edu.cn 收稿日期: 2003-05-19.

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int d\hat{p} |\psi_i^{\text{HF}}(p)|^2 \quad (1)$$

或结合靶的 Kohn-Sham(DFT)近似,三重微分截面则表示为:

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int d\hat{p} |\psi_i^{\text{KS}}(p)|^2 \quad (2)$$

$\psi_i^{\text{HF}}(p)$ 与 $\psi_i^{\text{KS}}(p)$ 分别为第*i*个电子在动量空间的单电子 HF 与 Kohn-Sham 轨道波函数,相应的位置空间波函数分别由 Gaussian98 程序提供的 HF 和 DFT 方法计算得到,DFT 采用 B3LYP 混合泛函.

对本实验所用的谱仪已有详细描述^[13-15].简单而言,实验采用不共面对称($e 2e$)几何条件:能量

为 1200 eV + 束缚能的入射电子碰撞靶气体分子,两个出射电子的极角 $\theta_a = \theta_b = 45^\circ$ (相对于入射电子方向),其能量由两个半球分析器测量,保持一个分析器不动,另一个围绕入射电子束的方向旋转,以改变二者的相对方位角 φ , φ 与轨道电子动量 p 满足:

$$p = [(2p_a \cos\theta - p_0)^2 + (2p_a \sin\theta \sin\frac{\varphi}{2})^2]^{1/2} \quad (3)$$

其中 p_0 、 p_a 分别是入射和出射电子的动量.通过对一系列不同方位角的电离能谱的测量,可得出对应一定电离能峰下的符合计数率(经处理后与电离的三重微分截面成正比)与方位角的变化关系,由(3)

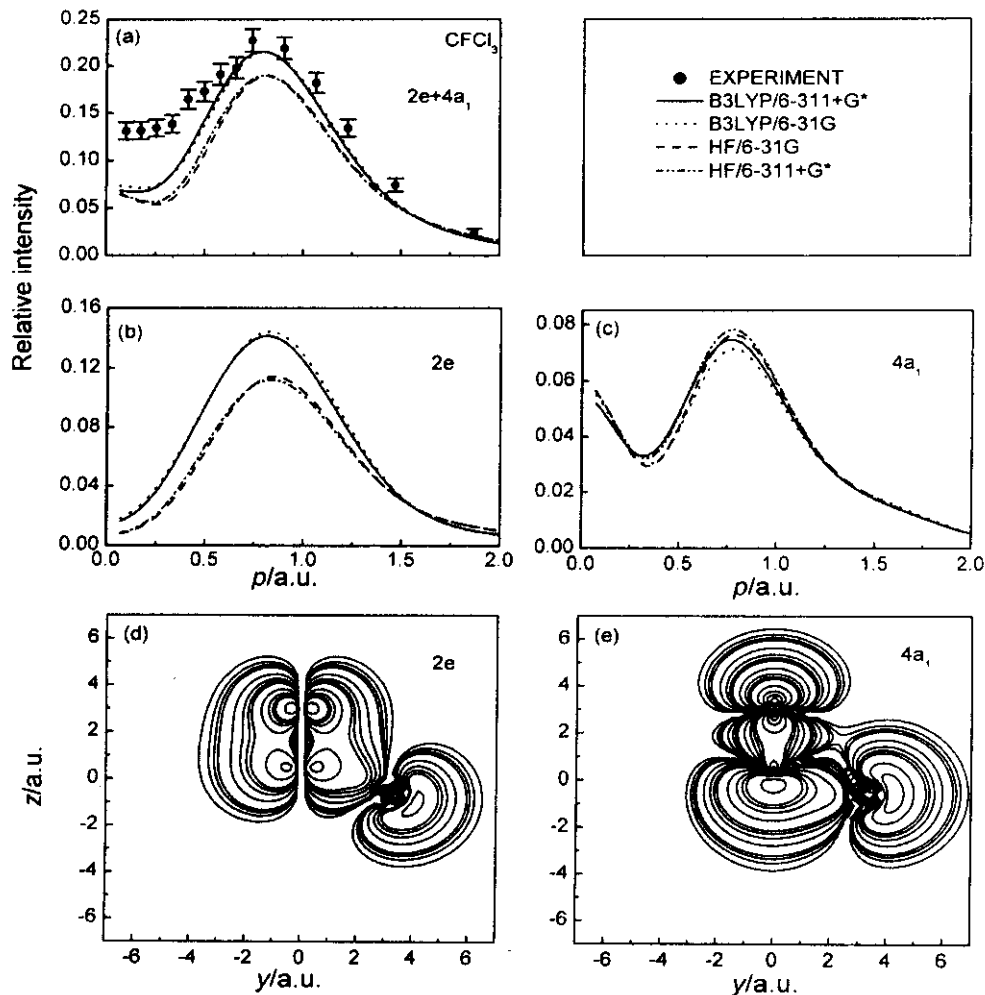


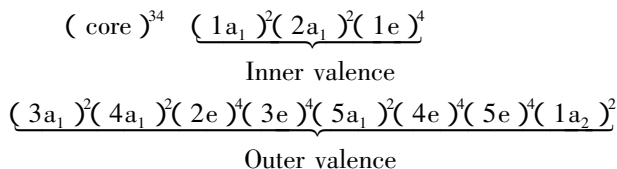
图1 (a)是 CFCl_3 分子($2e+4a_1$)轨道的实验与理论电子动量分布,(b),(c)是轨道的理论电子动量分布,(d),(e)是轨道的位置空间 $y-z$ 平面的电子概率密度等高图.等高线分别表示最大密度:0.8、0.6、0.4、0.2、0.08、0.06、0.04、0.02、0.008、0.006、0.004、0.002、0.0008、0.0006、0.0004、0.0002.

Fig. 1 (a) the summed experimental and theoretical momentum distributions for the $(2e+4a_1)$ orbitals of CFCl_3 , theoretical momentum distributions for individual orbitals (b) and (c), density contour maps in position space in the $y-z$ plane for individual orbitals (d) and (e). The contour values represent: 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02, 0.008, 0.006, 0.004, 0.002, 0.0008, 0.0006, 0.0004, 0.0002.

式得到三重微分截面与轨道动量的变化关系,进而得到球平均电子动量分布。

在实验前,用氩 3p 轨道的电离能谱和电子动量谱进行标定,得到谱仪的能量分辨为 1.5 eV,动量分辨为 0.15 a. u.,实验所用的 CFCl₃ 气体样品纯度为 99.5%。

CFCl₃ 共有 66 个电子,具有 C_{3v} 点群对称性。其基态电子组态如下:



由于谱仪的能量分辨有限,前五个轨道不能很好地分开,而对应电离能谱中电离能为 18.2 eV 处的电离峰是几乎简并的 2e 和 4a₁ 轨道电离形成的,它与附近的 3e(15.05 eV)轨道间隔为 3.15 eV,与 3a₁(21.5 eV)轨道间隔为 3.2 eV,均远远超过本仪器的能量分辨(1.5 eV),能被很好分开,因此,我们给出这两个轨道的和电子动量分布,如图 1(a)所示,图中带误差棒的实心圆点为实验结果。理论上我们分别用 HF 和 DFT-B3LYP 方法并用 6-31G、6-311+G* 两种基组计算了这两个轨道的理论电子动量分布,并将谱仪的动量分辨(0.15 a. u.)卷积到理论曲线中^[12],图 1(a)中的各曲线是理论计算的 2e 和 4a₁ 的电子动量分布,同时,我们还在图 1(b)、(c)中给出了它们各自的理论电子动量分布。

从图 1(a)中可以看到,实验和理论的动量分布主要是 p 型的特征,且在 0.8 a. u. 附近有一个极大值。从实验结果与理论比较可以看出,除了在低动量端($p < 0.4$ a. u.)之外,理论计算与实验结果在形状上和极值点的位置上都符合较好。但是,HF 计算总体上低估了实验动量分布的强度。很明显,DFT-B3LYP 方法要优于 HF 方法。对于同样的计算方法而言,使用不同基组计算的结果相差不大,说明理论计算中使用的基组已接近饱和。因此,对于这两个轨道,计算方法的选取影响非常大。在低动量端,实验的动量分布有一个‘上翘’,理论计算结果也在低动量端有一个‘上翘’,但大大低于实验值,实验的强度约是理论的两倍。如前所述,由于这两个轨道与附近的 3e、3a₁ 轨道的间隔远远超过本仪器的能量分辨,因此,这一差别不会是由于剥谱带来的。应该有其他原因,例如是扭曲波效应,需要进一步的实验与理论研究。

Cvitas 等人的 HeI、HeII PES 结果显示 2e 和 4a₁ 主要是 C-Cl 成键轨道^[6],并混有氟的孤对电子(F2p)的贡献;而 Siegbahn 指出 2e 轨道主要是氟的孤对电子的贡献^[8],而 4a₁ 轨道主要是 C-F 成键。图 1(d)、(e)分别给出了我们用 DFT-B3LYP 方法(采用 6-311+G* 基组)计算给出的 2e、4a₁ 位置空间 y-z 平面(对应 F-C-Cl 面)的电子概率密度分布等高图,从图中可以看出,2e 轨道主要是氟的孤对电子的贡献,并有 C-F π 键和 Cl 的 3s 成分;4a₁ 轨道主要是 C-F σ 键,并有 C 的 2s 和 Cl 的 3s 成分,显然我们的结果支持 Siegbahn^[8]的结论。

参 考 文 献

- [1] Chen Xiangjun (陈向军), Chen Miaohua (陈森华), Yang Bingxin (杨炳忻), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1996, **9**: 231
- [2] Chen Xiangjun (陈向军), Tian Shanxi (田善喜), Ouyang Gong (欧阳攻), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 5
- [3] Jia Changchun (贾昌春), Chen Xiangjun (陈向军), Ouyang Gong (欧阳攻), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 385
- [4] Molin M J, Rowland F S. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1975, **13**: 1
- [5] Doucet J, Sauvageau P, Sandorfy C. *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**: 3708
- [6] Cvitas T, Güsten H, Klasinc L. *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**: 2687
- [7] Bozek J D, Bancroft G M, Yates B W. *Chem. Phys.*, 1989, **132**: 257
- [8] Jadrny R, Karlsson L, Mattsson L, Siegbahn K. *Physica Scripta*, 1977, **16**: 235
- [9] McCarthy I E, Weigold E. *Rep. Prog. Phys.*, 1991, **91**: 789
- [10] McCarthy I E, Weigold E. *Phys. Rep.*, 1976, **C27**: 275
- [11] Brion C E. *Int. J. Quantum. Chem.*, 1986, **29**: 1397
- [12] Duffy P, Chong D P, Casida M E, Salahub D R. *Phys. Rev.*, 1994, **A50**: 4704
- [13] Yang Bingxin (杨炳忻), Chen Xiangjun (陈向军), Pang Wenning (庞文宁), et al. *Acta Physics Sinica* (物理学报), 1997, **5**: 862
- [14] Jia C C, Chen X J, Tian S X, et al. *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys.*, 1999, **32**: 1515
- [15] Tian S X, Chen X J, Jia C C, et al. *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys.*, 1998, **31**: 2055