

1003-7713/2004/03-233-3

快 报

二氟甲烷分子 $3a_1$ 和 $2b_2$ 轨道的电子动量谱*

周 晖, 苏国林, 任雪光, 张书锋, 李 彬, 宁传刚, 李桂琴, 邓景康**

(清华大学物理系, 北京 100084)

关键词: 二氟甲烷; 电子动量谱; Hartree-Fork; DFT

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

Electron Momentum Spectroscopy of Inner Valence Orbitals $3a_1$ and $2b_2$ of Methylene Fluoride*

Zhou Hui, Su Guolin, Ren Xueguang, Zhang Shufeng, Li Bin, Ning Chuangang, Li Guiqin, Deng Jing Kang**

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The electron momentum spectroscopy of the inner valence orbitals $3a_1$ and $2b_2$ of methylene fluoride was studied by electron momentum spectroscopy(EMS). The experiment was performed using a high resolution($\Delta E = 1.15$ eV FWHM, $\Delta p = 0.1$ a. u. $\chi e 2e$) EMS spectrometer. The experimental momentum profiles of these two orbitals are compared with those calculated by Hartree-Fork method and Density Functional Theory.

Keyword Methylene fluoride, Electron momentum spectroscopy, Hartree-Fork, DFT

借助电子动量谱学结合量子化学理论和其他方法可以给出轨道电子在整个空间的分布信息,由此给出电子运动的完备描述^[1,2]. 清华大学电子动量谱学实验室近几年已成功地对甲烷^[3]、异丁烷^[4]、环戊烷^[5]、二乙酰等^[6]分子的轨道电子动量分布进行了测量. 我们利用第二代电子动量谱仪首次对 CH_2F_2 分子 $3a_1$ 和 $2b_2$ 轨道的电子动量谱进行测量,并与理论计算结果作了比较. 同时还计算了坐标空间和动量空间中电子在 $x-y$ 平面的密度分布.

电子动量谱学最基本的过程是($e 2e$)反应,即电子与靶粒子碰撞而发生的电离过程. 而对于($e, 2e$)反应,含有大量信息且最有实际意义的物理量是三重微分截面 TDCS,

$$TDCS = d^3\sigma/d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2 \quad (1)$$

它为能量 E_0 、动量 p_0 的入射电子与原子碰撞,产生能量分别为 E_1 和 E_2 的两个电子,并分别发射到位于 (θ_1, φ_1) 的立体角 $d\Omega_1$ 和位于 (θ_2, φ_2) 的立体角 $d\Omega_2$ 的事件的概率. 而在平面波冲量近似(PWIA)和独立粒子模型下, TDCS 可写成电子-电子散射截面和结构因子两项的乘积^[1]:

$$TDCS = (2\pi)^4 (p_1 p_2 / p_0) |T_m|^2 |G(\vec{p})|^2 \quad (2)$$

式中, p_1 、 p_2 、 p_0 分别为散射、碰出和入射电子的动量; $|T_m|^2$ 为动量为 p 和 p_0 的两个电子发生散射变成动量为 p_1 和 p_2 的微分截面,即所谓 Mott 截面,在电子动量谱学实验条件下为常数; $|G(\vec{p})|^2$ 为靶的结构因子,正比于碰出电子原来在靶粒子中的波函数模方 $|\varphi(\vec{p})|^2$. 通过式(1)和式(2),我们就将实验可观测量三重微分截面 TDCS 与靶粒子中碰出

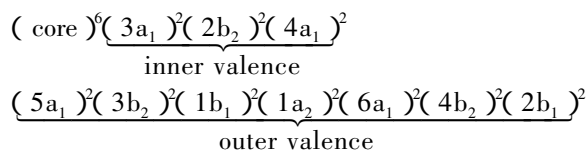
* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19854002, 19774037, 10274040).

** Corresponding author, E-mail: djik - dmp@tsinghua.edu.cn Received 23 May 2004.

电子的 $|\varphi(\vec{p})|^2$ 联系起来,从而清晰而直接地获得靶粒子中某一轨道的电子动量分布.

本实验所用的谱仪采用非共面对称几何条件,通过扫描不同 φ 角下的三重微分截面获得轨道电子动量分布.入射电子能量为 1.2 keV 加轨道电子结合能,实验前用 Ar(3p)标定的谱仪能量分辨率(FWHM)为 1.15 eV,动量分辨率为 0.1 a. u.,所用 CH_2F_2 气体纯度高于 99%.

CH_2F_2 又称 HFC-32,具有优秀的热物理性质^[7]. CH_2F_2 共 26 个电子, C_{2v} 对称性,基态电子组态为:



本实验测量了 $\varphi = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 14^\circ, 16^\circ$ 和 21° 等 12 个角度的能谱,能量扫描范围是 4 ~ 46.5 eV.由 CH_2F_2 分子的光电子谱^[8,9],通过高斯多峰拟合得到了 CH_2F_2 各价轨道的动量谱.拟合时峰宽由谱仪的分辨率和光电子谱共同决定.本工作的理论计算使用了 Hartree-Fork 方法和

密度泛函理论(DFT),用两种理论方法计算时使用的基组列于表 1.表 1 还列出了用各种基组计算得到的 CH_2F_2 基态能量和可以反映分子构形信息的偶极矩.为了将理论计算与实验结果相比较,所有理论曲线的计算都按实验值进行了归一,同时考虑了谱仪的角分辨率,其卷积采用 GW-PG 方法^[10].

从 PES 光电子能谱数据^[8,9]中可以看出, CH_2F_2 分子 $3a_1$ 和 $2b_2$ 轨道对应的电离能分别为 40.1 和 38.2 eV,在本实验的能量分辨率下能较好的分开, $3a_1$ 轨道主要为 F 原子 2s 的成分,同时有 F1s 和 C1s 的贡献, $2b_2$ 轨道主要为 F 原子 2s 的成分,同时有 F1s 和 C2p 的贡献.实验得到的 CH_2F_2 分子 $3a_1$ 轨道的电子动量分布如图 1a,从图中实验值的分布可以看出 $3a_1$ 轨道属于对称的 S 型分布,在 $\varphi = 0^\circ$ 时具有最大的反应截面.同时我们给出了用 HF 和 DFT-B3LYP 方法并采用 6-31G、6-311 ++ G** 两种基组计算的理论结果,对 $3a_1$ 轨道采用不同方法和基组计算的结果相差不大,说明对于该轨道理论计算中使用的基组已接近饱和.实验动量分布与

表 1 二氟甲烷分子的计算特性(实验值的偶极矩为 1.970 D)

Table 1 Basis sets and calculated properties for methylene fluoride(Experimental dipole moment : 1.970 D)

Methods	Basis set [C F][H]	Total energy/a. u.	Dipole moment/D
HF/6-311 ++ G**	Gaussian [5s4p1d][4s1p]	-237.904	2.5002
B3LYP/6-311 ++ G**	Gaussian [5s4p1d][4s1p]	-239.068	2.2012
B3LYP/aug-cc-pVTZ	Gaussian [5s4p3d2f][4s3p2d]	-239.091	2.0100
B3PW91/aug-cc-pVTZ	Gaussian [5s4p3d2f][4s3p2d]	-238.996	1.9823

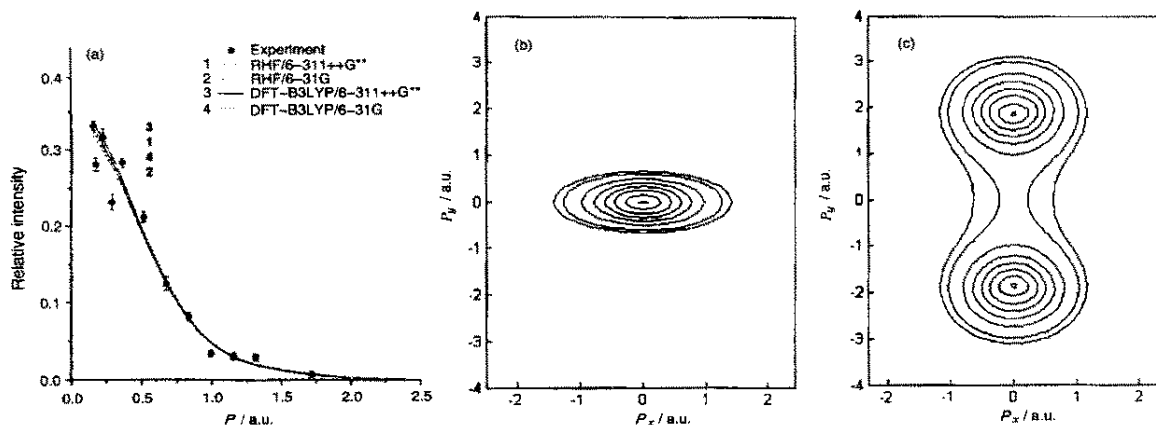


图 1 (a) CH_2F_2 分子 $3a_1$ 轨道电子动量分布的理论值与实验结果, (b) $3a_1$ 轨道在动量空间 $x-y$ 平面的密度等高图, (c) $3a_1$ 轨道在位置空间 $x-y$ 平面的密度等高图.

Fig. 1 (a) The experimental and theoretical momentum distribution for the $3a_1$ orbital of CH_2F_2 , (b) The density contour map in momentum space in the $x-y$ plane for the $3a_1$ orbital, (c) The density contour map in position space in the $x-y$ plane for the $3a_1$ orbital.

理论计算值在形状与强度上吻合得较好. 我们用 DFT-B3LYP 方法选用 6-311++G** 基组计算出 $3a_1$ 轨道电子在动量空间和位置空间 $x-y$ 平面的密度分布图(图 1b、c), 图中等密度线分别表示最大密度的 0.1, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9, 0.99. 由图可以看出 $3a_1$ 轨道属于对称的 S 型分布, 这和我们实验得到的结果是一致的.

从图 2a 中同样可以看出 $2b_2$ 轨道 HF 和 DFT 计算出的理论曲线基本重合, 使用不同方法和基组计算的结果相差不大, 说明对于该轨道理论计算中使用的基组也已接近饱和, 不同计算方法对这个轨道

特征, 在 $\varphi = 0^\circ$ 时截面较小而在 $\varphi = 8^\circ$ 附近有一极大值. 理论计算的动量分布在 $p = 0$ 位置强度为 0, 考虑到谱仪分辨率的影响, 对理论曲线做卷积后, 在 $p = 0$ 附近动量是个非零值. 从图 2a 可见, 实验和理论符合得挺好, 但在低于 0.25 a. u. 的动量区域, 实验动量有一个‘上翘’, 这可能由于扭曲波效应, 当然还需要进一步的理论和实验的研究. 采用与图 1 同样的方法给出了 $2b_2$ 轨道电子在动量空间 $x-y$ 平面的密度分布和位置空间 $x-y$ 平面的等密度图(图 2b、c). 由动量空间的等密度图也可以看出 $2b_2$ 轨道属于反对称的 p 型分布, 与我们的实验结果相符合.

没什么大的影响. $2b_2$ 轨道具有反对称的 P 型分布

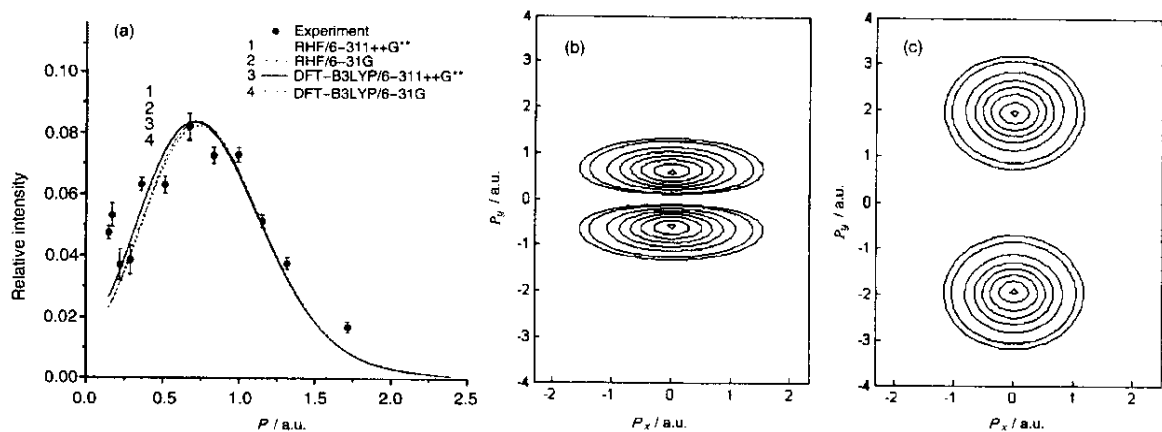


图 2 (a) CH_2F_2 分子 $2b_2$ 轨道电子动量分布的理论值与实验结果, (b) $2b_2$ 轨道在动量空间 $x-y$ 平面的密度等高图 (c) $2b_2$ 轨道在位置空间 $x-y$ 平面的密度等高图.

Fig. 2 (a) The experimental and theoretical momentum distribution for the $2b_2$ orbital of CH_2F_2 , (b) The density contour map in momentum space in the $x-y$ plane for the $2b_2$ orbital, (c) Density contour map in position space in the $x-y$ plane for the $2b_2$ orbital,

综上所述, 我们在高分辨率电子动量谱仪上获得了 CH_2F_2 分子 $3a_1$ 和 $2b_2$ 轨道的电子动量谱, 实验结果与采用 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论计算所得的理论结果符合得较好. 对于 $2b_2$ 轨道低动量区实验值的上翘, 我们认为应该考虑扭曲波效应的影响, 但尚需进一步的理论和实验来证实.

参 考 文 献

[1] McCarthy I E, Weigold E. *Rep. Prog. Phys.*, 1991, **54**: 789
 [2] McCarthy I E. *Can. J. Phys.*, 1996, **74**: 703
 [3] Fan Xiaowei (樊晓伟), Zhou Shaojie (周少杰), Zhang Qingxiang (张庆祥), *et al. Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 1998, **14**: 573
 [4] Wang Xiaodong (王晓东), Zhang Yi'an (张亦安), Li Guiqin (李桂琴), *et al. Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化

学学报), 1999, **15**: 676

[5] Wang Fang (王芳), Li Guiqin (李桂琴), Zhang Tao (张弢), *et al. Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17**: 673
 [6] Su G L, Ren X G, Zhang S F, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**: 498
 [7] Si Lin (史琳), Zhu Mingshan (朱明善), Han Lizhong (韩礼钟), *et al. Science In China Series E* (中国科学 E 辑), 1998, **28**: 332
 [8] Bieri G, Åsbrink L, Niessen W V. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1981, **23**: 281
 [9] Altì G D, Piero Decleva, Antonio Sgamellotti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1977, **12**: 249
 [10] Duffy P, Casida M E, Brion C E, Chong D P. *Chem. Phys.*, 1992, **159**: 347