

F22 分子 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道的电子动量谱研究^y

张虚怀, 陈向军, 贾昌春, 徐春凯, 尹晓峰, 单旭, 魏征, 徐克尊

(中国科技大学选键化学重点实验室, 近代物理系, 安徽 合肥 230027)

摘要: 在 1 200 eV 入射能量下测量了 F22 分子轨道 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 的电子动量谱, 并与用 Hartree-Fock 和密度泛函方法选取不同基组的理论计算结果进行了比较.

关键词: 电子动量谱; 氟里昂; 分子轨道; 密度泛函

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

自从 70 年代实现 (e, 2e) 电子动量谱测量以来, 电子动量谱学获得了巨大的发展, 成为探测物质结构的强有力的手段^[1]. 它能够分辨壳层地获得原子分子价壳层轨道的动量空间的电子密度分布. 通过与不同的理论计算相比较, 电子动量谱已经成为一种衡量各种量子化学计算好坏的重要手段. F22 (CHF₂Cl) 是一种“环保”氟里昂, 对臭氧层的消耗较低. 目前它作为传统氟里昂的过渡替代产品, 在工业中有着广泛应用. 因此详细了解 F22 的电子结构具有相当的应用价值, 尤其在环保领域. 就我们目前了解, 还没有对 F22 的电子动量谱研究. 本实验室首次测量了 F22 10 个外价壳层轨道的电离能谱及电子动量谱, 本文给出了其中 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道的结果.

在平面波冲量近似和靶 Hartree-Fock (HF) 近似下, 电子碰撞电离的三重微分截面表示为:

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto S_q^{(f)} \int d^3p |\varphi_q(p)|^2, \quad (1)$$

这里 $\varphi_q(p)$ 为第 q 个电子在动量空间单电子 HF 轨道波函数, $S_q^{(f)}$ 为在末态离子态出现一个单空穴组态的几率.

有关谱仪的介绍详见文献[2-4]. 简单地说, 它包括一个电子枪、一个作用室和两个半球能量分析器. 实验采用不共面对称 (e, 2e) 几何条件: 将两个能量分析器的极角固定在 45°, 保持一个不动, 而另一个可以围绕入射电子束的方向旋转, 以改变二者的相对方位角. 入射电子能量为 (1 200 eV + 电离

能), 两个出射电子的能量都在 600 eV 左右. 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 ato. unit.

F22 分子具有 C_s 的点群对称性, 共包含 42 个电子. 其基态电子组态为:

$$\begin{aligned} &(\text{core})^{16}(1a')^2(1a'')^2(2a')^2 \\ &\quad \text{内价壳层} \\ &(3a')^2(4a')^2(2a'')^2(5a')^2(3a'')^2 \\ &(4a'')^2(6a')^2(7a')^2(5a'')^2(8a')^2 \\ &\quad \text{外价壳层.} \end{aligned}$$

我们测量了 10 个外价壳层轨道的电子动量谱, 在这里给出对 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道的电子动量谱.

这 3 个轨道的电离能非常接近, 用光电子谱 (PES) 也无法分辨^[5, 6], 因此我们只能把它们当作一个峰来处理. 图 1(a) 给出了 F22 分子 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道实验和理论电子动量谱的合谱. 其中带误差棒的实心圆点为本实验的结果, 各种线型的曲线代表了不同的理论计算结果. 我们使用 HF 和 DFT-B3LYP 方法分别用 6-31G, 6-311+ + G** 及 AUG-cc-pVQZ 基组计算了 F22 的 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道的电子动量分布, 并将谱仪的动量分辨 (0.15 ato. unit) 卷积到理论曲线中^[7]. 图 1(b), (c) 和 (d) 分别给出了 $4a''$, $6a'$ 和 $3a''$ 轨道的理论计算电子动量分布.

$6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道是氟的孤对电子轨道 (F 2p 电子), 图 1 中给出的动量分布均以 p 型为主. 图 1(a) 中可以看到, 所有理论计算都大大低估了实验

y 收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 05 - 28

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10134010, 19974040)

作者简介: 张虚怀 (1977-), 男 (汉族), 安徽合肥人, 硕士研究生, 从事原子分子研究.

值. 从曲线形状上来看, DFT-B3LYP 方法要明显优于 HF 方法. 对于同样的计算方法而言, $6-311++G^{**}$ 基组比 $6-31G$ 基组提高了很多, 但与 AUG-cc-pVQZ 基组相差不大, 说明理论计算已经接近基组

的 HF 极限. 因此对于这 3 个轨道, 计算方法的选取影响非常大, 要减少理论与实验的差别, 必须从改善计算方法方面着手.

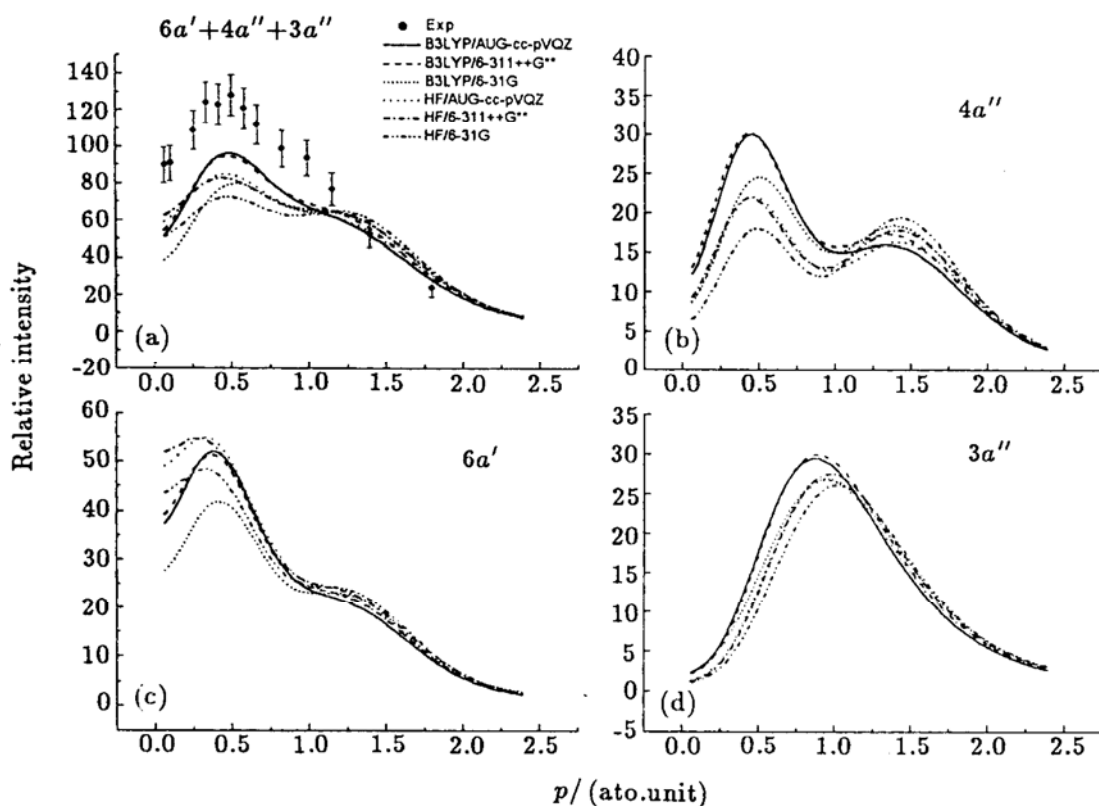


图 1 (a) F22 分子 $6a'$, $4a''$ 和 $3a''$ 轨道的实验及理论电子动量分布的合谱; (b), (c) 和 (d) 分别给出理论计算的结果

参 考 文 献:

- [1] Mc Carthy I E, Weigold E. Electron Momentum Spectroscopy of Atoms and Molecules[J]. Phys Rev, 1976, **C27**: 275.
- [2] 杨炳忻, 陈向军, 庞文宁等. (e, 2e) 电子动量谱仪研制和若干原子分子的电子动量谱测量[J]. 物理学报, 1997, **5**: 862.
- [3] Tian S X, Chen X J, Jia C C, *et al.* An Investigation of Electron Momentum Spectroscopy for Ethane[J]. J Phys. 1998, **B31**: 2 055.
- [4] Jia C C, Chen X J, Tian S X, *et al.* An Investigation of Propane Using Electron Momentum Spectroscopy[J]. J Phys, 1999, **B32**: 1 515.
- [5] Doucet J, Sauvageau P, Duffy P, *et al.* Vacuum Ultraviolet and Photoelectron Spectra of Fluoro-chloro Derivatives of Methane[J]. J Chem Phys, 1973, **58**: 3 708.
- [6] Novak I, Cvitas T, Klasinc L. Photoelectron Spectras of Some Halogenomethanes[J]. J Chem Soc Faraday Trans. 2, 1981, **77**: 2 049.
- [7] Duffy P, Chong D P, Casida M E, *et al.* Assessment of Kohn-Sham Density-functional Orbitals as Approximate Dyson Orbitals for the Calculation of Electron-momentum spectroscopy Scattering Cross Sections [J]. Phys Rev, 1994, **A50**: 4 704.

An Electron Momentum Spectroscopy Investigation on Chlorodifluoromethane's Outer Valence Orbitals of $6a'$, $4a''$ and $3a''$ *

ZHANG Xu-huai, CHEN Xiang-jun, JIA Chang-chun, XU Chun-kai, YIN Xiao-feng,
SHAN Xu, WEI Zheng, XU Ke-zun

(*Open Laboratory of Bond-Selective Chemistry, Laboratory of Atomic and Molecular Physics,
Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hfei 230027, China*)

Abstract: At impact energy of 1 200 eV plus binding energy and symmetric non-coplanar geometry, the electron momentum spectra of chlorodifluoromethane's outer valence orbitals of $6a'$, $4a''$ and $3a''$ have been measured by binary (e, 2e) electron momentum spectroscopy. The experimental momentum profiles for the different orbitals are compared with Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) calculations using different-sized basis sets.

Key words: electron momentum spectroscopy; chlorodifluoromethane; valence orbital; density functional theory

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10134010, 19974040)