

# 一氟三氯甲烷(CFCl<sub>3</sub>) 3a<sub>1</sub> 轨道电子动量分布测量<sup>y</sup>

尹晓峰, 贾昌春, 陈向军, 张虚怀, 徐春凯, 单旭, 魏征, 徐克尊

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

摘要: 利用电子动量谱仪测量了一氟三氯甲烷外价壳层的电离能谱和电子动量分布, 并与 B3LYP/6- 31 G 的计算结果进行了比较.

关键词: 一氟三氯甲烷; 价壳层轨道; 电子动量分布; B3LYP

中图分类号: O562 文献标识码: A

## 1 引言

一氟三氯甲烷(简称 F 11), 是含氯氟烃(CFC)的一种, CFC 在工业中广泛用作气雾剂, 研究表明由于大量使用, 导致大气中的臭氧减少<sup>[1, 2]</sup>, 因此研究 F11 分子的电子结构具有重要意义.

(e, 2e) 电子动量谱学在研究分子电子结构方面有它非常独特的优越性<sup>[3, 4]</sup>, 可以分辨壳层获得分子价壳层轨道的动量空间的球平均电子密度分布, 尤其是对低动量端的电子分布非常敏感, 而按照量子化学理论, 价壳层低动量区的电子密度分布与分子化学反应活性有着密切的关系. 因此, 我们用电子动量谱学的实验手段, 从电子波函数层次来研究 CFCl<sub>3</sub> 的电子结构.

前人用光电子谱学的方法<sup>[5-7]</sup> 已经对 CFCl<sub>3</sub> 的电离能进行了研究, 但至今为止, 还未有用电子动量谱学研究 CFCl<sub>3</sub> 的报道. 本实验采用不共面对称的几何条件: 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 加上束缚能, 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, 谱仪能量分辨为 1.5 eV, 动量分辨为 0.15 (ato. unit), 所用气体由南京特种气体厂提供, 纯度为 99.5%, 具体原理和实验装置请见文献[8].

## 2 理论

在平面波冲量近似哈特里- 福克近似下, (e, 2e) 反应的三重微分截面可表示为

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE} = (2\pi)^4 \frac{p_a p_b}{p_0} f_{ee} S_f^{(i)} \cdot (4\pi)^{-1} \int d\hat{p} |\Phi_i(p)|^2,$$

这里  $\Phi_q(p)$  为第  $q$  个电子在动量空间的单电子 HF 轨道波函数,  $f_{ee}$  是动量分别为  $p_a$  和  $p_b$  的自旋平均的莫特散射截面组成的电子- 电子碰撞因子:

$$f_{ee} = \frac{1}{4\pi^4} \frac{2\pi p_0}{e^{2\pi v} - 1} \left| \frac{1}{|p_0 - p_a|^4} + \frac{1}{|p_0 - p_b|^4} - \frac{1}{|p_0 - p_a|^2 |p_0 - p_b|^2} \cdot \cos\left(\sqrt{\ln \frac{|p_0 - p_b|^2}{|p_0 - p_a|^2}}\right) \right|,$$

$S_f^{(i)}$  为谱学因子, 根据谱学总和定律, 对各多重态有  $\sum S_f^{(i)} = 1$ .

通过对一组不同角度的电离能谱的测量, 可得出对应一定分离能峰下的两个出射电子的符合计数率(即微分电离截面)与反冲动量(即角度)的变化关系曲线, 也即动量空间波函数的绝对值平方随动量的变化. 所以说, (e, 2e) 电子动量谱学可以直接得到能壳分辨的靶电子动量谱与波函数信息.

<sup>y</sup> 收稿日期: 2002 - 03 - 5; 修改日期: 2002 - 03 - 25

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1034010, 19974040)

作者简介: 尹晓峰(1971-), 女(汉族), 安徽定远人, 硕士研究生, 从事原子分子物理学研究.

### 3 结果与讨论

CFCl<sub>3</sub>共有 66 个电子, 具有 C<sub>3v</sub>点群对称性. 其基态电子组态具有如下顺序:

$$\begin{array}{l} (\text{芯壳层})^{34} (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4 \\ \text{内价壳层} \\ (3a_1)^2(4a_1)^2(2e)^4(3e)^4(5a_1)^2(4e)^4(5e)^4(1a_2)^2 \\ \text{外价壳层} \end{array}$$

价壳层共有 11 个分子轨道, 包括 3 个内价壳层和 8 个外价壳层轨道. 高分辨紫外光电子能谱<sup>[7]</sup>显示, CFCl<sub>3</sub> 的电离能谱可以分辨出 6 个外价壳层分子轨道, 另外两个轨道(2e 和 4a<sub>1</sub>) 则分不开, 用高斯函数对光电子能谱做了反卷积处理, 得到了价壳层 7 个电离峰的 Frank-Condon 轮廓宽度(FWHM) 分别为

$$\begin{array}{l} 0.22(1a_2), 0.41(5e), 0.36(4e), 0.24(5a_1), \\ 0.29(3e), 0.87(2e, 4a_1), 0.82(3a_1) \text{ eV} . \end{array}$$

我们用(e, 2e)的方法, 在 14 个不同的方位角  $\Phi$  上测量了 5—30 eV 范围的光电子能谱, 可将 8 个外价壳层轨道涵盖. 我们用高斯函数对电离能谱做了反卷积处理, 电离峰位取自高分辨 PES 的结果<sup>[7]</sup>. 高斯函数的宽度在谱仪函数的基础上卷积了相应峰位的 Frank-Condon 宽度.

### 参 考 文 献:

- [1] Mihalatos A M, Calokerinos A C. Determination of Halogenated Hydrocarbons by Flow injection Ozone Chemiluminescence Mihalatos AM [J]. Anal Chim Acta, 2002, **451**(2): 189.
- [2] Lu Q B, Sanche L. Effects of Cosmic Rays on Atmospheric Chlorofluorocarbon Dissociation and Ozone Depletion [J]. Phys Rev Lett, 2001, **87**(7): 3 245 .
- [3] McCarthy I E, Weigold E. Electron Momentum Spectroscopy of Atoms and Molecules [J]. Rep Prog Phys, 1991, **54**(6): 789.
- [4] 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.
- [5] Doucet J, Sauvageau P, Duffy Sandorfy C. Vacuum Ultraviolet and Photoelectron Spectra of Fluoro-chloro Derivatives of Methane [J]. J Chem Phys, 1973, **58**: 3 708.
- [6] Chau F T, McDowell C A. Photoelectron Spectra of Fluorotribromomethane and Fluorotrichloromethane [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1975, **6**: 357.
- [7] Cvitas T, Gusten H, Klasinc L. Photoelectron Spectra of Chlorofluoromethanes [J]. J Chem Phys, 1977, **67**: 2 687.
- [8] 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.

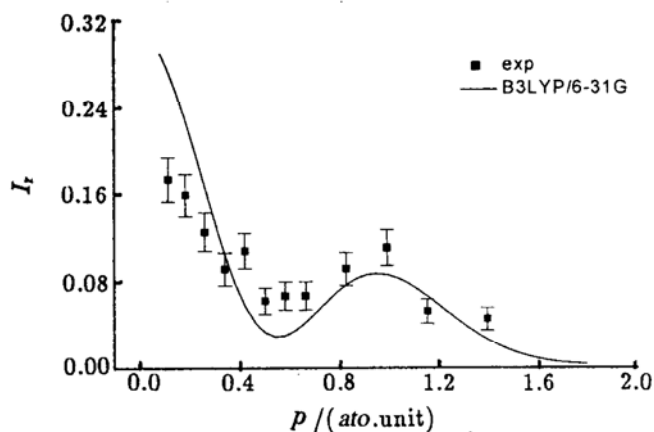


图 1 3a<sub>1</sub> 轨道电子的动量分布

我们从电离能量实验数据上提取了 CFCl<sub>3</sub> 分子 3a<sub>1</sub> 轨道的电子动量分布. 如图 1 实心方块所示. 我们在 B3LYP 水平上计算了理论的球平均动量分布, 采用 6-31G 基组, 图中理论计算结果已经卷积了实验的角分辨(实线). 从图中可以看出, 3a<sub>1</sub> 轨道的电子动量分布是 s 型和 p 型的混合, 理论动量分布在  $p = 0.94$  a.u. 处取极大值, 而在  $p = 0.54$  a.u. 处取极小值. 从实验结果与理论计算结果的比较可以看出, 除了在低动量端相对强度比理论值低之外, 实验动量分布从形状上和极值点的位置上与理论计算都相符较好.

# An Electron Momentum Spectroscopy Investigation on outer Valence Orbital $3a_1$ of Fluorotrichloromethane<sup>\*</sup>

YIN Xiaofeng, JIA Changchun, CHEN Xiangjun, ZHANG Xuhuai, XU Churkai,

SHAN Xu, WEI Zheng, XU Kerun

(Laboratory of Bond-selective Chemistry of Chinese Academy of Science, University of Science and Technology of China,

Department of Modern Physics, Hefei 230027, China)

**Abstract:** The electron valence orbital momentum densities of fluorotrichloromethane  $\text{CFCl}_3$  have been measured by binary ( $e$ ,  $2e$ ) electron momentum spectroscopy. Impact energy of 1 200 eV plus binding energy and symmetric noncoplanar geometry are employed. The experimental momentum profiles of  $3a_1$  orbitals are compared with B3LYP calculations using 6-31G basis sets.

**Key words:** fluorotrichloromethane; valence orbital; electron momentum spectroscopy; B3LYP

---

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