

气相电子衍射和 SF₆ 分子中电荷的再分布*

金安定 朱小蕾

(南京师范大学化学系, 南京 210097)

关键词: 气相电子衍射, SF₆, 分子中的电荷分布

近年来, 由于高能电子散射技术的发展, 自由小分子中电荷密度的分布成了散射工作者注意的一个热点, 已有专著论及^[1]. 关于自由小分子中电荷的分布, 迄今为止, 理论方面的信息来源主要是量子化学计算; 而实验测定方面, 高能量电子散射是一种重要的方法. 原子形成分子时电荷密度的改变, 主要是在价壳层, 和中性原子的电荷分布相比较, 这种改变是较小的, 因此对实验工作者的要求就很高. 目前已发表的研究工作, 大都为很小的分子 (如双原子分子), 从理论和实验两方面去求得进展. 理论上作散射截面计算, 然后与分子散射强度曲线作比较, 如 Szabo 等半经验计算^[2], Pulay 等作 *ab initio* 计算^[3]. 实验工作方面, 如 Iijima 的工作^[4], 他在散射变量 s 为 $1 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ 范围内作了小角散射测量, 结果较好, 和 Fink^[5], Bennani^[12] 等各自的测量结果相似. 当然从精度说, 还有相当的差距. 1984 年报导的 Bartell 及其合作者的工作, 尝试用电子衍射数据作电荷再分布的分析^[7], 其中使用了 Hehre 等提出的原子模型^[8], 但没有论及把模型用于电子衍射, 以求得出分子中电荷分布的可行与否; 另外, 为使计算和实验曲线相符合, 分子中电子总数和组成该分子的原子电子总数不相等, 是一个缺陷. 本工作拟在独立原子模型 (Independent Atom Model 简作 IAM) 基础上作修改, 暂称之为修正独立原子模型 (Modified Independent Atom Model, 简作 MIAM); 仍然只考虑弹性散射的修正, 在这两个近似的前提下, 找出更好的方法, 得出电荷分布.

1 实验结果和理论处理

本文中所用的实验结果是 Michigan 大学气相电子衍射实验室得到的, 实验时在高真空下用 40kV 电子束流照射 SF₆ 气体, 摄得衍射照片, 再用计算机控制的测微光度计系统测量出强度曲线, 实验条件已另有报导^[7]. 经过仪器参数校正后, 得出分子散射强度曲线, 按常规考虑了分子振动项, 作了非谐校正、分子内多重散射校正, 最后就理论计算曲线和实验曲线作比较, 两者之差称为残留强度曲线 (residual). 这段数据处理中, 没有考虑两个因素: 原子生成分子时电荷的重新分布以及电子相关. 从理论上分析, 这两种信息应包含在残留曲线之中. 将 Michigan 实验室的 41 批对 SF₆ 实验的残留曲线, 作在一张图上, 发现这些曲线彼此间非常相似, 表现出明显的系统误差, 说明残留曲线和分子形成时电荷的再分配有关. Pulay 等用 1981 年的一条实验残留曲线^[9] 和分子形成时结果作了对照, 两曲线走向大致相似, 说明上述想法是可靠的^[3].

我们的理论处理将从校正散射因子入手. 首先作 SF₆ 分子的 CNDO/2 计算, 得出 S、F 原子上的净电荷, 然后以 R. Bonham 等的参数法为基础, 求取散射因子. 原子中球形分布的电

荷对 X 射线散射的散射因子用下式表示:

$$f_X(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$$

其中, $4\pi r^2 \rho(r) = D(r) = 4\pi n N^2 r^{2n} \exp(-\alpha \cdot r)$, 这里引用了 Slater 轨道, n 为电子数目, N 为归一化常数, 指数中 $\alpha = 2\zeta/a_0$, $\zeta = (z - \sigma)/n^*$, ζ 是轨道指数. 考虑到只是价层上电荷密度有明显的变化, 故校正 $f_X(s)$ 的计算可限于价层. 上式中, $D(r)$ 可用 $D_v(r)$ 即价层电荷径向分布函数来代替, 以求取 $f_X(s)$ 相对于价层这部分的改变. 从计算得出中性原子和在分子环境中的原子两者价层的 $f_X(s)$ 值之后, 按下式计算电子散射的散射因子校正值:

$$\Delta f_i = |f_i|_{\text{MIAM}} - |f_i|_{\text{IAM}} = -\frac{2}{a_0 s^2} [(f_{X_i})_{\text{MIAM}} - (f_{X_i})_{\text{IAM}}]$$

式中 f 代表电子的弹性散射因子, 下标 i 代表第 i 个原子. 参数 α 用文献 [7] 中的方法, 即引入 Hehre 半径 [8], 它的定义是原子中电荷密度降到 0.002 个电子/Bohr³ 时的“半径” r_H , 已知 Hehre 半径和价层电子数 n_v 后, 采用 Slater 型轨道, 由下式求取 α :

$$n_v \cdot \frac{\alpha^5}{4\pi \cdot 4!} r_H^2 \exp(-\alpha r_H) = 0.002$$

并进而求取散射因子, 这是文献 [7] 用的方法之一, 下文称为 Hehre 模型法.

另外, 我们直接引用 Bonham 给出的求散射因子的参数法 [10,11], 通过下式计算散射因子 $f_X(s)$:

$$f_X(s) = z \left[\sum_i^a \gamma_i^a \lambda_i^2 (a \lambda_i^2 + s^2)^{-1} - 2s^2 \sum_j^b \gamma_j^b \lambda_j (b \lambda_j^2 + s^2)^{-2} \right]$$

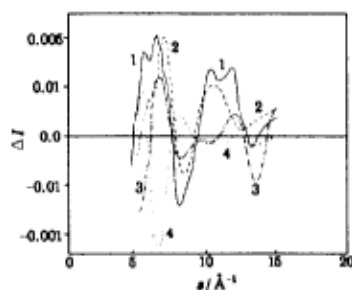


图 1 实验和计算的残留强度曲线比较

Fig.1 A comparison between theoretical and experimental residual intensity curves

1. experimental; 2. calculated in ref. 3;
3. this work, parameter method;
4. Hehre method

其中 γ 和 λ 参数见 Bonham 论文的表 II.

从该文可见, 参数 γ 和 λ 随着原子中电子数目 z 增加而改变的趋势, 在电子数目改变很小的范围内, 几乎是直线的. 故根据分子中原子的净电荷, 求出有效电子数, 并用插值方法得出与这个有效电子数对应的原子 (分子中的原子) 的参数值, 并由此算出修正的 X 射线散射因子 $f_{X_i}(s)$ 和电子散射因子 f_i (图 2), 并计算折合分子散射强度 (Reduced Molecular Scattering Intensity), 最后求得残留强度曲线, 和实验结果相对照 (图 1), 相应的电荷分布曲线 — 径向分布函数沿 S-F 键的分布 (见图 3).

2 讨论

图 1 画出了实验和理论计算的残留曲线, 其中包括 Michigan 大学电子衍射实验室对 SF₆ 分子 41 批实验得到的残留曲线的平均线、文献 [10] 中的残留曲线、Pulay 的从头计算结果及我们得到的残留曲线. 不难看出, 从总体上来说, 我们的结果较好.

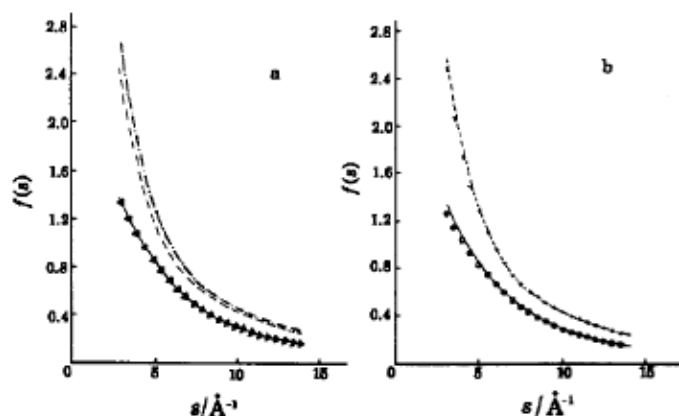


图 2 40kV 电子的散射因子 $f(s)$ 值

Fig.2 40kV electron scattering factors $f(s)$

a. Calculated using parameter method

- $f_F(s)$ values in IAM
- Δ $f_F(s)$ values in MIAM
- $f_S(s)$ values in IAM
- $f_S(s)$ values in MIAM

b. Calculated using Hehre method

- $f_F(s)$ values in IAM
- \odot $f_F(s)$ values in MIAM
- $f_S(s)$ values in IAM
- \times $f_S(s)$ values in MIAM

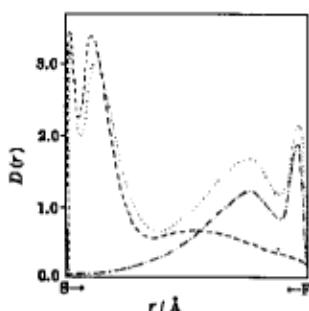


图 3 沿 S-F 键的径向分布曲线

Fig.3 The radial distribution function (RDF) curve along the S-F bond

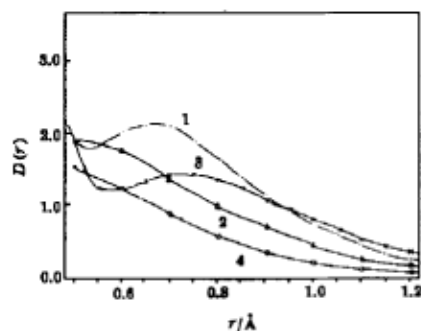


图 4 S 原子价层电子的径向分布

Fig.4 The RDF curve of valence shell electrons of S-atom

- 1. parameter method, IAM; 2. Hehre method, IAM; 3. parameter method, MIAM; 4. Hehre method, MIAM

值得指出的是, 不论是 Szabo 的文章还是 Iijima 等的文章, 在作理论 - 实验比较时, 都用了散射强度曲线或分子散射截面, 这种比较无疑较为粗糙, 因为许多实验证明, 独立原子模型即不考虑分子形成时电荷重新分布的模型已经相当精确地代表实际的气态分子的散射强度. 因此, 要论及分子中电荷分布和独立的中性原子取同一排列方式时电荷分布的区别, 必须用实验中得出的残留曲线来比较. 严格说来, 最好是用多批实验的残留曲线的平均作比较, 唯有它能在较大程度上代表现行电子衍射常规处理中没有考虑的电荷再分布. Pulay 文章体现了这一点, 文中的比较着重在差异上, 在对 N_2 分子所作的计算中, 理论和实验符合得较好, 但对 SF_6 分子却并不理想 (参见文献 [3] 的图 5), 在 $s=5\sim 10\text{\AA}^{-1}$ 范围内, 残留曲线有明显的位相差别, 在

$s > 12\text{\AA}^{-1}$ 时, 曲线趋向于零. 文献 [7] 的结果也有明显的位相差别. 另外, 该文用 Hehre 模型, S 和 F 原子分别有价层有效电子数为 4.56 和 7.24 时, 分子电荷是中性的, 但残留计算曲线和实验曲线不符; 用电子数 S 是 6, F 是 8 时, 在 $s=3\sim 7\text{\AA}^{-1}$ 范围内符合, 但电荷不平衡, 难以说明分子电荷分布.

参 考 文 献

- 1 Bonham R A, Fink M. High Energy Electron Scattering, New York: Van Nostrand, 1974
- 2 Szabo A, Ostlund N S. *J. Chem. Phys.*, **1974**, **60**:946
- 3 Pulay P, Mawhorter R, Kohl D A. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**:185
- 4 Sasaki Y, Konaka S, Iijima T, et al. *J. Quan. Chem.*, **1982**, **21**:475
- 5 Fink M, Schmiedekamp C W, Gregory D. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **71**:5238
- 6 Fink M, Bonham R A. *Rev. Sci. Instrum.*, **1970**, **41**:389
- 7 Bartell L S, Jin Anding. *J. Mole. Struct.*, **1984**, **118**:47
- 8 Franel M, Hout R F, Hehre W J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**:563
- 9 Bartell L S, Kacner M, Goats S. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **75**:2730
- 10 Bonham R A, Strand T G. *J. Chem. Phys.*, **1963**, **39**:2200
- 11 Strand T G, Bonham R A. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **40**:1686
- 12 Bennani A L, Binh N, Pebay J. *J. Phys. E.*, **1975**, **8**:651

Gas Electron Diffraction and Charge Redistribution in SF₆ Molecule

Jin Anding Zhu Xiaolei

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract Independent atom model (IAM) is generally used in gaseous electron diffraction (GED) experiment. This means that the effect of the charge redistribution in a molecule is neglected in general case in GED data analysis and the information of the effect could be taken from the residual intensity.

In this work, various methods were suggested to calculate the elastic scattering factors for S, F atoms in SF₆ molecule (modified IAM or MIAM) and the residual intensity of 40keV electrons scattered by the same molecule. Bonham-type parameter method was selected to achieve good agreement with experimental results and the charge redistribution was determined according to these parameters. Further comparison was made between different methods and their results.

Keywords: Gas electron diffraction (GED), SF₆, Charge redistribution (in molecules)