

溴化硼分子及离子的势能函数与垂直电离势

冉 鸣^{a*}, 高 涛^b, 黄 萍^a

(a. 四川师范大学化学学院, 成都 610066; b. 四川大学原子分子物理所, 成都 610065)

摘 要: 为了弄清 BBr 在金属蚀刻中的机理, 需了解 BBr^n ($n=0, +1, +2$) 分子及离子体系势能函数和稳定性的信息, 用原子分子反应静力学原理推导出了 BBr^n ($n=0, +1, +2$) 的基态电子状态及其离解极限. 基于 cc-pVDZ 基组, 用 B3LYP 方法计算了他们的平衡几何、电子状态, 在此基础上分别计算了 BBr、 BBr^+ 的 Murrell-Sorbie 解析势能函数和 BBr^{2+} 的解析势能函数及其对应的力常数、光谱参数. BBr^n ($n=+1, +2$) 离子的垂直电离势为: $I^+ = 9.583675$ eV, $I^{++} = 29.34234$ eV. 计算表明, BBr^+ 、 BBr^{2+} 的势能曲线均具有对应于稳定平衡结构的极小点, 说明 BBr^+ 、 BBr^{2+} 可稳定存在.

关键词: BBr^n ($n=0, +1, +2$); 势能函数; 垂直电离势

中图分类号: O561.1 文献标识码: A

Potential Energy Function and Vertical Ionization Potential of BBr^n ($n=0, +1, +2$)

Ran Ming^{a*}, Gao Tao^b, Huang Ping^a

(a. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066;

b. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Based on the atomic and molecular reaction statics, the ground electronic states i. e. BBr ($X^1\Sigma^+$), BBr^+ ($X^2\Sigma^+$) and BBr^{2+} ($X^1\Sigma^+$) and the corresponding reasonable dissociative limits for these molecule and ions have been derived. Using the density functional method (B3LYP) and cc-pVDZ basis sets, the molecular equilibrium geometry and dissociation energy for BBr^+ ($X^2\Sigma^+$) and BBr^{2+} ($X^1\Sigma^+$) have been calculated. The analytical potential energy functions of BBr and its ions BBr^+ and BBr^{2+} are correctly determined. The force fields and spectroscopic have been worked out from their analytical potential energy functions parameters of BBr^+ ($X^2\Sigma^+$) and BBr^{2+} ($X^1\Sigma^+$). The calculated results for R_e , D_e , f_2 , f_3 , f_4 , B_e , α_e , ω_e and $\omega_e X_e$ are 0.1766 nm, 3.531 eV, 4.88 aJ/cm², -27.29 aJ/cm³, 111.03 aJ/cm⁴, 0.5677, 0.00477, 932.5 and 6.057 cm⁻¹ respectively for BBr^+ and 0.1726 nm, 2.452 eV, 23.711 aJ/cm², -175.61 aJ/cm³, 611.96 aJ/cm⁴, 0.5945, 0.001774, 261.079 and 1446.2 cm⁻¹ respectively for BBr^{2+} , which are in agreement with experimental or calculated values in references. The vertical ionization potentials of BBr are $I^+ = 9.583675$ eV and $I^{++} = 29.34234$ eV. It is indicated from calculation that there are the minimum points in the potential energy curves of BBr^+ and BBr^{2+} , so it can be decided that BBr, BBr^+ and BBr^{2+} can be stable.

Keywords BBr^n ($n=0, +1, +2$), Potential energy function, Vertical ionization potential

* Corresponding author, Tel: (028)-84764770, E-mail: ranming2002@xinhuanet.com

1 引 言

卤代硼化物已被广泛应用在半导体工业和金属蚀刻工艺中,并在该工艺过程中发现其分子离子(BN⁺、BX⁻)的存在.但至今包括 BX(X = F、Cl、Br)在金属蚀刻中的机理仍不十分清楚,最近,人们试图通过研究 BX 的电离势及振动光谱以发现其在金属蚀刻机理中的重要作用. Miescher 较早研究了 BBr 的发射光谱和吸收光谱^[1,2]. Rosenthaler 研究了 BBr 分子的电子跃迁^[3], Nomoto 等人对其转动光谱进行了研究^[4],但对 BBr⁺、BBr²⁺的报道较少, Peterson 等从头计算了 BBrⁿ 分子离子体系的光谱和热力学性质^[5]. 但还未见对于 BBrⁿ(n = 0、+1、+2) 分子及离子体系势能函数和稳定性的研究. 因此,研究关于 BBrⁿ(n = 0、+1、+2) 体系的势能函数和稳定性的相关信息是必要的.

2 计算方法

本工作采用 Gaussian98 程序,基于 cc-pVDZ 基组,用 B3LYP 方法对 BBrⁿ(n = 0、+1、+2) 分子离子体系进行研究,拟得到该分子离子体系势能函数和稳定性的相关信息. 对含 B 及 Br 原子的从头计算,早期曾报道采用 6-311++G(2d)基函^[4],后改用 CCSD(T)计算^[5],但计算结果与实验有一定的差异. cc-pVDZ 基函是相关协调(correlation consistent)基函,它主要用于对开壳层的准平衡势能函数的计算,对 B 原子来说,其包含了 2s、2p、1d 的极化函数,对 Br 原子包含了 4s、3p 及 1d 的极化函数.

3 BBrⁿ 分子离子的离解极限

为了表达分子及其离子的势能函数,必须确定分子的电子状态以及其离解后各原子的电子状态,即离解极限,否则,不可能得到正确的解析势能函数,因为不同的电子状态或同一电子状态的不同的离解方式其势能函数是不相同的. 本工作采用 *ab initio* 计算确定出分子的电子状态,再根据原子分子静力学原理^[6]来确定离解极限.

用 B3LYP/cc-pVDZ 方法 *ab initio* 计算优化给出 BBr 分子及 BBr²⁺ 的 1 重态、3 重态、BBr⁺ 的 2 重态、4 重态. 优化结果列于表 1. 由表 1、图 1 可知, BBr 分子的基态为 X¹Σ⁺, 而 ³Σ⁺ 为激发态; BBr⁺ 的基态为 X²Σ⁺, 其 ⁴Σ⁺ 为激发态, 而 BBr²⁺ 的基态为 X¹Σ⁺, 激发态为 ³Σ⁺.

表 1 BBrⁿ(n = 0, +1, +2) 分子及离子的从头算结果
Table 1 *ab initio* calculated results of BBrⁿ(n = 0, +1, +2)

	Electronic states	R _e /nm	E/Hartree
BBr	¹ Σ ⁺	0.19164	-2598.9353
	³ Σ ⁺	0.1883	-2598.8549
BBr ⁺	² Σ ⁺	0.17659	-2598.5816
	⁴ Σ ⁺	0.20877	-2598.4129
BBr ²⁺	¹ Σ ⁺	0.17257	-2597.8555
	³ Σ ⁺	0.19999	-2597.8501

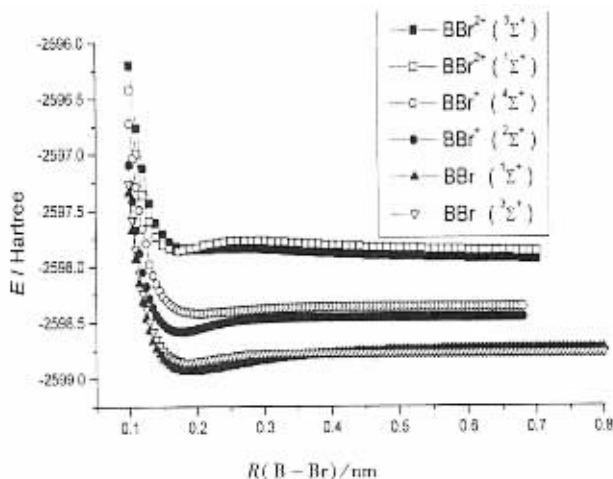
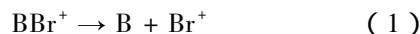


图 1 BBr、BBr⁺ 和 BBr²⁺ 的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves of BBr, BBr⁺ and BBr²⁺

对于 BBr⁺, 其可能的离解通道如下:



B⁺ 的基电子状态为 ¹S_g, 第一激发态是 ³P_u. 当其与 Br 原子按通道(2)形成 BBr⁺, 其离子为 C_{∞v} 群, 按分离原子法的要求将原子群分解为 C_{∞v} 群的表示, 基态(Br)²P_u 分解为 C_{∞v} 群表示的直和为: ²P_u → ²Σ⁺ ⊕ ²Π. 基态(B⁺)¹S_g 分解为 C_{∞v} 群表示的直和为: ¹S_g → ¹Σ⁺. 第一激发态(B⁺)³P_u 分解为 C_{∞v} 群表示的直和为: ³P_u → ³Σ⁺ ⊕ ³Π.

基态(Br)与基态(B⁺)按通道(2)组合²P_u + ¹S_g 的直积为:

$$(\text{}^2\Sigma^+ \oplus \text{}^2\Pi) \otimes \text{}^1\Sigma^+ = \text{}^2\Sigma^+ \oplus \text{}^2\Pi$$

第一激发态(B⁺)与基态(Br)按通道(2)组合²P_u + ³P_u 的直积为:

$$(\text{}^3\Sigma^+ \oplus \text{}^3\Pi) \otimes (\text{}^2\Sigma^+ \oplus \text{}^2\Pi) = \text{}^2\text{}^4\Sigma^+ \oplus \text{}^2\text{}^4\Pi \oplus \text{}^2\text{}^4\Delta \oplus \text{}^2\text{}^4\Sigma^-$$

所以, 基态 BBr⁺ 可能的电子状态有: ²Σ⁺、²Π、

$2^4\Delta$ 、 $2^4\Sigma^-$, 而 *ab initio* 计算给出 BBr^+ 的电子占据的分子轨道为:

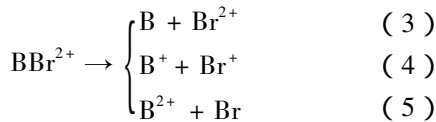
α 电子: $\pi\pi\delta\delta\sigma\sigma\pi\pi\sigma$

β 电子: $\pi\pi\delta\delta\sigma\sigma\pi\pi$

这时最外层分子轨道是 σ , 由电子组态法得到电子状态为 $^2\Sigma^+$. 可得基态 BBr^+ 的离解极限为:

$$\text{BBr}^+(^2\Sigma^+) = \text{B}^+(^1S_g) + \text{Br}(^2P_u)$$

而对 BBr^{2+} 来说, 可能的离解通道如下:



B 与 Br 原子的二次电离势分别为 25.154 和 21.800 eV, 根据它们的一次电离势值可知, 通道(4)是能量最优的, 比通道(3)低 0.688 eV. 若按 B^+ (3P_g) 的第一激发态与 Br^+ 按通道(4)形成 BBr^{2+} 时, 因其第一激发态的电离势值为 12.925 eV, 从其能量方面考虑比通道(3)高 4.627 eV. 所以通道(3)、(4)均是可能的离解通道. 将上述各原子群分解为 BBr^{2+} 的 $C_{\infty v}$ 群的表示, 基态(B) 2P_u 、基态(Br^+) 3P_g 和基态(Br^{2+}) 4S_u 分解为 $C_{\infty v}$ 群表示的直和分别为:

$$^2P_u \rightarrow ^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi, ^3P_g \rightarrow ^3\Sigma^+ \oplus ^3\Pi, ^4S_u \rightarrow ^4\Sigma^-$$

这样基态(B)与基态(Br^{2+})按通道(3)组合 $^2P_u + ^4S_u$ 的直积为:

$$(^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi) \otimes ^4\Sigma^- = ^3^5\Sigma^- \oplus ^3^5\Pi$$

基态(B^+)与基态(Br^+)按通道(4)组合 $^1S_g + ^3P_g$ 的直积为:

$$^1\Sigma^+ \oplus (^3\Sigma^+ \oplus ^3\Pi) = ^3\Sigma^+ \oplus ^3\Pi$$

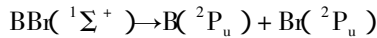
第一激发态(B^+)与基态(Br^+)按通道(4)组合 $^3P_u + ^3P_g$ 的直积为:

$$(^3\Sigma^+ \oplus ^3\Pi) \otimes (^3\Sigma^+ \oplus ^3\Pi) = ^1,3,5\Sigma^+ \oplus ^1,3,5\Pi \oplus ^1,3,5\Delta \oplus ^1,3,5\Sigma^-$$

所以, 基态 BBr^{2+} 可能的电子状态有: $^1,3,5\Sigma^+$ 、 $^1,3,5\Pi$ 、 $^1,3,5\Delta$ 、 $^1,3,5\Sigma^-$, 而 *ab initio* 计算给出 BBr^{2+} 的电子状态为 $^1\Sigma^+$. 据此可分析, 由基态 B 与基态 Br^{2+} 按通道(3)和基态(B^+)与基态(Br^+)按通道(4)形成基态(BBr^{2+})时, 得不到 $^1\Sigma^+$ 电子状态的 BBr^{2+} , 只有由第一激发态(B^+)与基态(Br^+)按通道(4)方可得到 $^1\Sigma^+$ 电子状态的 BBr^{2+} . 所以, BBr^{2+} 离解极限是:

$$\text{BBr}^{2+}(^1\Sigma^+) \rightarrow \text{B}^+(^3P_u) + \text{Br}^+(^3P_u)$$

同理可证明 BBr 分子离解极限为:



4 BBr^n 分子离子的势能函数与稳定性

由 *ab initio* 计算得到 BBr^n ($n=0, +1, +2$) 分子及离子的各电子状态的一系列单点势能值后, 分析势能曲线的形状可见, BBr 、 BBr^+ 分子及离子的势能曲线只具有吸引支和排斥支, 并有一个极小点, 其对应分子的稳定的结构. 对于这种势能曲线, 可用 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数^[6]拟合,

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (6)$$
 式(6)中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡值. 拟合结果见图 2, 其中实线为拟合函数数据曲线.

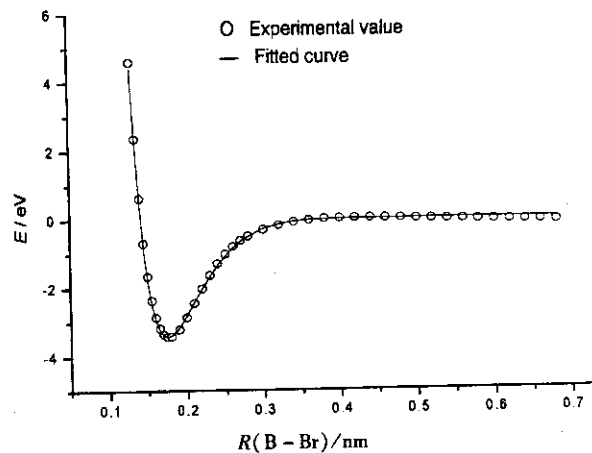


图 2 BBr^+ 的势能曲线

Fig. 2 Potential energy curves of BBr^+

根据拟合得到的各参数(表 2)可计算 BBr 、 BBr^+ 的系列力常数和光谱数据(表 3). 分析表 2、表 3, 可见计算的势能函数、光谱数据与实验值和文献^[7]比较一致.

对于双荷电的双原子分子离子 BBr^{2+} , 其离子除了存在化学键力和核排斥力外, 还存在正电荷对的库仑排斥力, 如果库仑排斥力与核排斥力起主要作用, 则其势能曲线将是完全排斥的, 无能量极小点. 若化学键力和核排斥力可达平衡, 将出现能量极小点. 若当化学键力和库仑排斥力达平衡将出现势能极大值, 即火山态, 对于这种势能曲线, MS 势能函数形式就不适用了. 为了描述此类新特点, 文献^[8]提出了一种四参数势能函数, 该势能函数为:

$$V(\rho) = \frac{a_1}{\rho - a_2} - \frac{a_3}{\rho - a_4} \quad (7)$$

式中, $\rho = R - R_{\min}$, R 为核间距, R_{\min} 为能量极小点

的原子核间距离. 由该势能函数可计算二、三和四阶力常数, 进而可计算得到光谱数据^[8]. 拟合结果见

图 3. 拟合结果见表 2、表 3. 表 2 中的 ΔE 是势能极大点与极小点的能量之差.

表 2 基态 $\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$ 的势能函数参数

Table 2 Parameter of potential energy function for ground $\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$

Electronic states	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	
$\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$	5.2878	2.16875	1.09879	1.46705	
$\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$	3.53065	2.15911	1.09666	1.48892	
	$\Delta E/\text{eV}$	$a_1/\text{eV nm}$	a_2/nm	$a_3/\text{nm nm}$	a_4/nm
$\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$	2.4523	9.6375	-0.08675	21.6154	0.1501

表 3 基态 $\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$ 的力学和光谱数据

Table 3 Derived force constants and spectroscopic data for ground $\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$ 、 $\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$

Electronic states	R_e/nm^{-1}	$f_2/(\text{aJ}/\text{nm}^2)$	$f_3/(\text{aJ}/\text{nm}^3)$	$f_4/(\text{aJ}/\text{nm}^4)$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}
$\text{BBr}(X^1\Sigma^+)$	0.9164	2.5401	-12.674	56.478	672.85	4.26195	0.00453	0.48203
	0.1866 ^[4]				685.2 ^[7]	3.74 ^[7]	0.00423 ^[7]	
$\text{BBr}^+(X^2\Sigma^+)$	0.17659	4.8789	-27.27861	111.03	932.51	6.5065	0.00477	0.56770
	0.17613 ^[5]				934.6 ^[5]	5.49 ^[5]	0.0042 ^[5]	
$\text{BBr}^{2+}(X^1\Sigma^+)$	0.17257	23.711	-175.61	611.96	261.08	1446.2	0.001774	0.59447

5 $\text{BBr}^n (n = +1, +2)$ 的垂直电离势

按照垂直电离势 (I^P) 的定义, BBr 分子电离成 BBr^+ 为第一电离势:

$$I^+ = E(\text{BBr}^+) - E(\text{BBr}) - E_0(\text{BBr}) \quad (8)$$

而 BBr 分子电离成 BBr^{2+} 为第二电离势:

$$I^{++} = E(\text{BBr}^{2+}) - E(\text{BBr}) - E_0(\text{BBr}) \quad (9)$$

其中 $E(\text{BBr})$ 是 BBr 分子在平衡位置 $R = R_e$ 时的能量; $E(\text{BBr}^+)$ 为 BBr^+ 的 $R = R_e$ 的能量; 而 $E(\text{BBr}^{2+})$ 为 BBr^{2+} 的 $R = R_e$ 的能量; E_0 是 BBr 分子的零点能, 由下式计算:

$$E_0(\text{BBr}) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \quad (10)$$

$\text{BBr}^n (n = +1, +2)$ 离子的垂直电离势计算结果是:

$$E_0(\text{BBr}) = 0.04158 \text{ eV},$$

$$I^+ = 9.583675 \text{ eV}, \quad I^{++} = 29.34234 \text{ eV}.$$

图 1~3 的势能曲线均具有对应于分子稳定平衡结构的极小点, 说明 $\text{BBr}^n (n = 0, +1, +2)$ 分子及离子可稳定存在. 分子离子能否稳定存在与其离解通道有关. 根据 BBr 和 BBr^+ 分子及离子的离解通道, 两原子间只存在化学键力和核排斥力, 与一般的双原子分子一样, 势能曲线仅有一个极小点, 对应稳定的分子态. 由表 2 可看出, 离解能越大, 分子离子

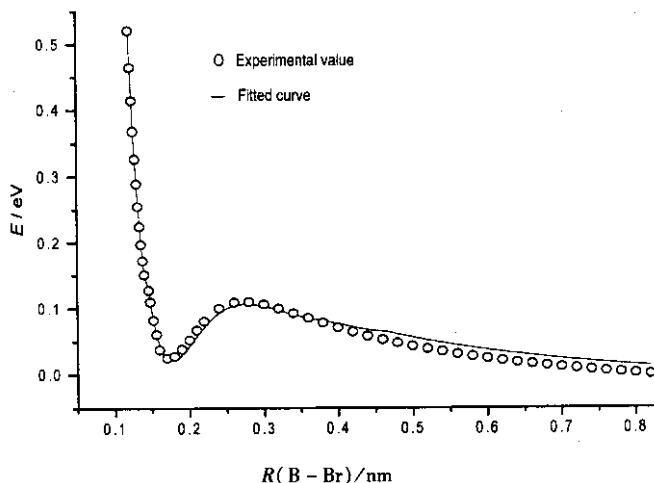


图 3 BBr^{2+} 的势能曲线

Fig. 3 Potential energy curves of BBr^{2+}

越稳定. 而对 BBr^{2+} 除了存在化学键力和核排斥力外, 还存在正电荷对的库仑排斥力, 当化学键力和核排斥力可达平衡, 将出现能量极小点, 对应稳定的分子态. 而当化学键力和库仑排斥力达平衡就出现势能极大点.

6 结 论

本工作用原子分子反应静力学原理推导出了

BBr^n ($n=0, +1, +2$) 分子及离子的基态电子状态及其离解极限. 基于 cc-pVDZ 基组, 用 B3LYP 方法计算了其分子及离子的基态电子状态的 MS 和 ZW 解析势能函数及其对应的平衡几何、光谱参数和其垂直电离势. 计算值与实验和文献^[5,7]值基本一致, 计算结果表明, BBr^+ 、 BBr^{2+} 的势能曲线均具有对应于稳定平衡结构的极小点, 说明 BBr^+ 、 BBr^{2+} 可稳定存在.

参 考 文 献

- [1] Miescher , Helv E. *Phys. Acta* , 1935 , **8** : 279
 [2] Miescher , Helv E. *Phys. Acta* , 1936 , **9** : 693

- [3] Miescher , Helv E. *Phys. Acta* , 1940 , **13** : 359
 [4] Nomoto M , Okabayash T , Klaus T , Tanimoto M. *J. Mol. Struct.* , 1997 , **413** : 471
 [5] Kirk A Peterson , Bradley A Flowers , Joseph S , Francisco. *J. Chem. Phys.* , 2001 , **115** : 7513
 [6] Zhu Zhenghe (朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics* (原子分子反应静力学) , Beijing (北京) , Science Press (科学出版社) , 1996.
 [7] Hunt N , Fan W , Liu Z , Davies P. *J. Mol. Spectrosc.* , 1998 , **192** : 326
 [8] Zhu Z H , Wang F H , Chen B , Tan M L. *Mol. Phys.* , 1997 , **92** : 1061

关于中国科协期刊优秀学术论文获奖情况通报

中国科协学会学术部决定从 2003 年起, 开展每年一届的“中国科协期刊优秀学术论文评选”活动. 中国科协所属全国性学会、协会、研究会主办的学术期刊可以参评. 科协所属全国性学会、协会、研究会进行初审推荐, 且每个刊物仅限推荐一篇论文参评. 中国科协成立优秀学术论文评审委员进行评审, 在中国科协网站等媒体上进行公示. 从候选优秀学术论文中评选出 100 篇作为该年度优秀学术论文, 并在中国科协年会上进行表彰.

《化学物理学报》2003 年参评的学术论文为中国科学院大连化学物理研究所孙萌涛、田红梅、沙国河三位作者“转动传能中的量子干涉: 干涉角和相对速度的关系”一文, 该文发表在本刊 2002 年第 15 卷 175 ~ 180 页上. 经中国科协优秀学术论文评审委员会评审, 该文被评为第一届中国科协期刊百篇优秀学术论文之一. 现特向孙萌涛、田红梅、沙国河三位作者表示热烈的祝贺!

《化学物理学报》编辑部