

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2021.05.014

# 三氯化硼离子 $C^2A_2''$ 态光电子谱的理论研究

宁小寒<sup>1</sup>, 于同坡<sup>1</sup>, 陈燕<sup>2</sup>, 单宝坤<sup>1</sup>, 周晓国<sup>1\*</sup>, 刘世林<sup>1</sup>

(1 中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 化学物理系, 安徽 合肥 230026;

2 中国计量科学研究院, 北京 100013)

**摘要:** 应用密度泛函理论对  $BCl_3^+$  离子  $C^2A_2''$  态的电子能谱进行了深入研究。在 aug-cc-pvtz 基组下, 分别使用 PBE0、 $\omega$ B97XD、M06-2X 三种泛函优化了中性  $BCl_3$  分子、 $BCl_3^+$  离子基态  $X^2A_2'$  以及  $C^2A_2''$  态的分子结构, 并计算了相应振动频率和电离过程  $BCl_3(X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+(C^2A_2'')$  跃迁的 Franck-Condon 因子, 从而得到了该跃迁对应的拟合电子能谱。通过与已有的高分辨实验电子能谱对比, 实现了  $BCl_3^+$  离子  $C^2A_2''$  态实验光谱的高精度光谱拟合, 进而对实验振动序列做了清晰可靠的归属, 得到  $BCl_3^+$  离子  $C^2A_2''$  态的绝热电离能 AIE、垂直电离能 VIE 分别为  $(14.298 \pm 0.028)$  eV、 $(14.405 \pm 0.028)$  eV, 从而修正了已报道电离能的错误数据。

**关键词:** 光谱学; 电离能; 密度泛函理论; 光电离; 电子激发态

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2021)05-00691-08

## Theoretical study on photoelectron spectrum of $BCl_3^+$ cation in $C^2A_2''$ state

NING Xiaohan<sup>1</sup>, YU Tongpo<sup>1</sup>, CHEN Yan<sup>2</sup>, SHAN Baokun<sup>1</sup>,

ZHOU Xiaoguo<sup>1\*</sup>, LIU Shilin<sup>1</sup>

(1 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2 National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Density functional theory has been applied to in-depth study on photoelectron spectrum of  $BCl_3^+$  cation in the  $C^2A_2''$  state. With the aug-cc-pvtz basis set, the geometries of neutral  $BCl_3$ ,  $BCl_3^+$  cation in ground state,  $X^2A_2'$ , and an electronically excited state,  $C^2A_2''$ , are optimized using three theory levels of PBE0,  $\omega$ B97XD and M06-2X. Then the corresponding vibrational frequencies and the Franck-Condon factors of the  $BCl_3(X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+(C^2A_2'')$  transition are calculated, and the photoelectron spectrum is simulated. By comparing with the high-resolution photoelectron spectrum obtained previously in experiment, the photoelectron spectrum of the  $C^2A_2''$  band is successfully simulated, then reliable assignments

**基金项目:** Supported by National Key R & D Program of China (国家重点研发计划, 2016YFF0200502), National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金, 21873089, 22073088)

**作者简介:** 宁小寒 (1997-), 女, 山东威海人, 硕士, 主要从事光电离光解离方面的研究。E-mail: nxh@mail.ustc.edu.cn

**导师简介:** 周晓国 (1976-), 安徽五河人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱和反应动力学方面的研究。E-mail: xzhou@ustc.edu.cn

**收稿日期:** 2021-03-25; **修改日期:** 2021-04-23

\*通信作者。

for the observed vibrational progression are obtained. Based on these vibrational assignments, the adiabatic ionization energy (AIE) and vertical ionization energy (VIE) for  $\text{BCl}_3^+$  cation in the  $\text{C}^2\text{A}_2'$  state have been determined directly as  $\text{AIE}(\text{C}^2\text{A}_2')=(14.298 \pm 0.028)$  eV and  $\text{VIE}(\text{C}^2\text{A}_2')=(14.405 \pm 0.028)$  eV, respectively, and their wrong values reported in previous experiments have been corrected.

**Key words:** spectroscopy; ionization energy; density functional theory; photoionization; electronically excited state

## 0 引言

三氯化硼 ( $\text{BCl}_3$ ) 作为一种重要的刻蚀气体, 主要用作半导体硅的掺杂源, 在半导体工业中发挥着重要的作用<sup>[1-5]</sup>。考虑到等离子体刻蚀或光刻蚀过程中, 在大量低能电子轰击或紫外光辐射作用下, 中性的  $\text{BCl}_3$  气体分子会发生电离和解离过程, 其解离速率和产物性质对于稳定和控制刻蚀过程有着重要的影响。因此,  $\text{BCl}_3$  分子的电离和解离性质的研究, 尤其是其离子结构和性质, 对于工业应用具有重要的参考价值。

$\text{BCl}_3^+$  的基态和电子激发态的光谱和动力学研究由来已久<sup>[6-17]</sup>。早在 1969 年, Dibeler 等<sup>[6]</sup> 通过应用光电质谱测量了  $\text{BCl}_3^+$  和  $\text{BCl}_2^+$  碎片的产率曲线, 初步确定了  $\text{BCl}_3$  的电离能以及  $\text{BCl}_2^+$  碎片的出现势。Bassett 等<sup>[7]</sup> 基于测量 He-I 线辐照下的光电子能谱 (PES), 粗略得到了  $\text{BCl}_3^+$  若干电子态的绝热电离能 (AIE) 和垂直电离能 (VIE)。之后, King 等<sup>[8]</sup> 的 PES 研究也得到了相近的电离能数据, 而 Goutier 等<sup>[9]</sup> 从头计算的电离能经 Robin's empirical factor 矫正后也与这些实验值吻合较好。应用真空紫外光电离技术<sup>[10-14]</sup>, 人们完整地观测了  $\text{BCl}_3^+$  低电子态的振动分辨光谱, 获得了相关电子态的振动频率。然而, 在缺少可靠的振动分析条件下, 实验谱峰阈值未必是真实的电子谱带 0-0 振动 (即 AIE 值)。

为准确得到  $\text{BCl}_3^+$   $\text{C}^2\text{A}_2'$  态的绝热电离能 AIE, 本文通过高精度理论化学计算系统<sup>[15-19]</sup> 研究了  $\text{BCl}_3$  中性分子、离子基态 ( $\text{X}^2\text{A}_2'$ ) 和  $\text{C}^2\text{A}_2'$  态的优化结构, 并通过频率分析确认了其势能面能量全局极值的性质。进一步, 结合计算给出的振动模式矢量, 通过计算  $\text{BCl}_3 (\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{BCl}_3^+(\text{C}^2\text{A}_2')$  跃迁对应的 Franck-Condon 因子, 同时考虑到实验仪器分辨的加宽和预解离加宽, 重新拟合了  $\text{BCl}_3^+$   $\text{C}^2\text{A}_2'$  态的光电子能谱振动结构。基于对实验光谱相对满意的振动谱带拟合, 获得了可信赖的  $\text{C}^2\text{A}_2'$  光谱数据, 确认了  $\text{BCl}_3^+$   $\text{C}^2\text{A}_2'$  态的几何结构、精确的 AIE 和 VIE 数值, 以及相应的振动频率。

## 1 理论计算

为了准确描述  $\text{BCl}_3$  电离-解离过程中的结构变化, 选取了三种电子密度泛函 (DFT) 理论结合 aug-cc-PVTZ 基组, 对  $\text{BCl}_3$  中性分子和  $\text{BCl}_3^+$  基电子态分别进行了结构优化和振动频率分析。此外, 针对  $\text{BCl}_3^+$  的  $\text{C}^2\text{A}_2'$  电子激发态, 采用了同等水平下的含时 DFT (TD-DFT) 方法完成了结构优化和频率分析 (鉴于自然界中 B、Cl 同位素分布情况, 计算过程使用归一后占比最高即 50% 的  $^{11}\text{B}$ 、 $^{35}\text{Cl}$  构成的  $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$  进行后续计算)。此外, 考虑到电离过程中分子对称性的剧烈变化, 在离子结构优化过程中分析了相应电子态的波函数, 以确保轨道对称性的一致性和电子组态的连贯性<sup>[20]</sup>。

考虑到  $\text{BCl}_3$  的光电离-解离过程中可能涉及到较为复杂的电子相互作用, 在实际 DFT 计算中选择了有代表性的三种泛函, 比较不同泛函中 Hartree-Fock (HF) 成分差异对分子 (离子) 结构、频率和能量的影响, 分别是拥有较低 HF 成分的 PBE0<sup>[15]</sup> (25%)、较高 HF 成分的 M06-2X<sup>[16]</sup> (54%), 以及范围分离泛函  $\omega\text{B97XD}$ <sup>[17]</sup> (近程 22.2%, 远程 100%,  $\omega = 0.2$ )。所有的几何优化和振动频率计算均在 Gaussian 16<sup>[18]</sup> 程序包中完成。

基于优化的  $BCl_3$  中性分子、 $BCl_3^+$  基态  $X^2A'_2$  态和  $C^2A'_2$  态结构和振动频率, 各离子电子态对应的绝热电离能为

$$AIE(BCl_3) = E(BCl_3^+, X^2A'_2 \text{ or } C^2A'_2) - E(BCl_3, X^1A_1), \quad (1)$$

式中  $E(BCl_3^+, X^2A'_2 \text{ or } C^2A'_2)$  和  $E(BCl_3, X^1A_1)$  分别是经零点能 (ZPE) 修正后的  $BCl_3^+$  各电子态和  $BCl_3$  分子处于各自优化构型时的能量。此外, 各态的垂直电离能 VIE 则等于处于中性分子优化构型时的分子和离子基态能量差。

为拟合实验的  $C^2A'_2$  态光电子能谱, 利用优化得到的中性  $BCl_3$  分子和  $BCl_3^+$   $C^2A'_2$  态的优化几何结构和振动频率, 以及各振动模式矢量, 采用 ezSpectrum 软件<sup>[19]</sup> 计算拟合了  $BCl_3(X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+(C^2A'_2)$  跃迁对应的 Franck-Condon 因子, 进一步得到了  $BCl_3^+$   $C^2A'_2$  态的模拟光谱, 其中温度设定为实验类似条件, 即 300 K, 振动谱峰的半高全宽 (FWHM) 为 28 meV。

## 2 结果与分析

### 2.1 $BCl_3$ 中性分子和 $BCl_3^+$ $X^2A'_2$ 和 $C^2A'_2$ 态的优化构型

图 1 显示了  $BCl_3$  中性分子主要前线分子轨道。显然,  $BCl_3$  中性分子的 HOMO、HOMO-1、HOMO-2、HOMO-3 和 HOMO-4 电子主要为 Cl 原子的孤对电子形成的非键轨道, 而 HOMO-5 则为 B-Cl 大  $\pi$  键的贡献, LUMO 对应 B-Cl 反  $\pi$  键, 这与以往的计算结果<sup>[21]</sup> 完全一致。考虑到能量的近简并关系,  $BCl_3^+$   $X^2A'_2$ 、 $A^2E''$  和  $B^2E'$  态的生成分别来源于 HOMO、HOMO-1/HOMO-2、HOMO-3/HOMO-4 孤对电子的剥离, 这很好地解释了这些低离子态的轨道成分<sup>[10,11,13]</sup>, 同时, 不同 Cl 原子的  $p$  轨道孤对电子的失去也引起了分子对称性的坍塌。而  $BCl_3^+$  相对更高的离子态  $C^2A'_2$  的生成则来源于 HOMO-5 电子的剥离。显然, 对  $C^2A'_2$  态而言, 大  $\pi$  键电子的减少显著削弱了 B-Cl 键, 从而导致其三个 B-Cl 键长同时拉长至 0.1795 nm, 同时保持键角皆为  $120^\circ$  的平面构型。

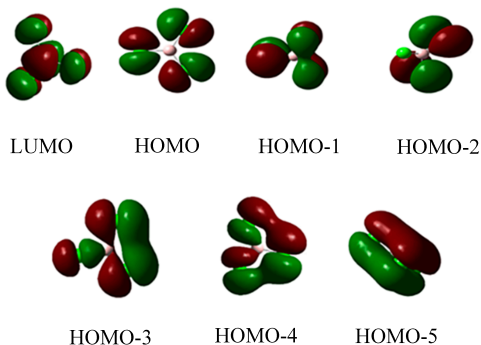


图 1  $BCl_3$  中性分子前线分子轨道示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the frontier molecular orbitals of neutral  $BCl_3$  molecule

如前所述,  $BCl_3^+$  由于对称性退化为  $C_{2v}$  点群, 原有中性分子中三个等价的 B-Cl 键去简并, 得到一短两长 (1S2L) 的平面分子构型。为了更清楚地说明和讨论, 下文中采用 B-Cl(1) 表示 B-Cl 中较短的键。表 1 总结了在 PBE0、 $\omega$ B97XD 和 M06-2X 三种泛函水平计算下得到的  $BCl_3$  中性分子、 $BCl_3^+$   $X^2A'_2$  和  $C^2A'_2$  态的优化结构参数。显然, 三种泛函水平下得到的  $BCl_3$  中性分子和  $BCl_3^+$   $X^2A'_2$  和  $C^2A'_2$  态的优化构型基本一致, 并且, 所得到的  $BCl_3^+$   $X^2A'_2$  参数信息与 Yang 等<sup>[14]</sup> 的 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 计算结果也吻合, 证实了采用泛函计算的可靠性。为方便起见, 下文仅以 PBE0/aug-cc-pVTZ 水平下的计算结果为代表。

**表 1 不同计算水平下得到的  $\text{BCl}_3$  分子、 $\text{BCl}_3^+$   $X^2A'_2$  和  $C^2A'_2$  态结构参数<sup>a</sup>**  
**Table 1 Geometry parameters of the  $\text{BCl}_3$  neutral and the  $\text{BCl}_3^+$  in  $X^2A'_2$  and  $C^2A'_2$  state optimized at different levels of theory**

	PBE0	$\omega$ B97XD	M06-2X	CCSD(T) <sup>b</sup>
$\text{BCl}_3$ neutral				
R(B-Cl)	0.1740	0.1745	0.1740	0.1747
$\theta$ (Cl-B-Cl)	120	120	120	120
$\text{BCl}_3^+$ $X^2A'_2$				
R(B-Cl)	0.1765/0.1765/0.166	0.1770/0.1770/0.166	0.1769/0.1769/0.166	0.1776/0.1776/0.167
	5	8	1	0
$\theta$ (Cl-B-Cl)	97.6/131.2/131.2	96.4/131.8/131.8	95.1/132.5/132.5	95.6/132.2/132.2
$\text{BCl}_3^+$ $C^2A'_2$				
R(B-Cl)	0.1795	0.1797	0.1793	
$\theta$ (Cl-B-Cl)	120	120	120	

a: Using the aug-cc-PVTZ basis set, with the units of bond length (nm) and bond angle (degree);

b: Ref. 14.

相对  $\text{BCl}_3$  中性分子而言,  $\text{BCl}_3^+$  基态 ( $X^2A'_2$ ) 表现出明显的 1S2L 特征, B-Cl(1) 键长由 0.1740 nm 缩短至 0.1665 nm, 其它两个 B-Cl 键则略微加长, 同时, 平面内键角也发生较大变化。考虑到如此明显的分子结构变化,  $\text{BCl}_3$  分子电离时必然伴随着强烈的 B-Cl 非全对称伸缩振动 ( $\nu_5^+$ / $\nu_6^+$ ) 和弯曲振动 ( $\nu_1^+$ / $\nu_2^+$ / $\nu_3^+$ ) 激发, 并且电子能谱中基态  $X^2A'_2$  谱带中最强振动跃迁应偏离 0-0 振动。这在以往的实验光谱<sup>[14]</sup> 中已经得到了证实。

有趣的是,  $\text{BCl}_3^+$   $C^2A'_2$  态与基态  $X^2A'_2$  的分子结构有很大差异, 而与  $\text{BCl}_3$  中性分子更为接近, 保持着全对称的平面分子结构特征 (3 个 B-Cl 键长几乎完全一致)。相对电离前的基态  $X^1A_1$  中性分子而言,  $C^2A'_2$  态离子的产生主要对应了 HOMO-5 轨道电子的剥离。如前所述, 电离后 B-Cl 键被削弱, 键长拉长至 0.1795 nm。因此, 可以预见, 在光电离生成  $\text{BCl}_3^+$   $C^2A'_2$  态时, 对应光谱 (PES 或 TPES) 中  $C^2A'_2$  态谱带必然主要包含 B-Cl 全对称或非全对称伸缩振动 ( $\nu_4^+$  或  $\nu_5^+$ / $\nu_6^+$ ) 序列, 其它振动模式基本不激发。事实上, 这样的光谱特征在以往的实验光谱<sup>[11,13]</sup> 中也得到验证。

## 2.2 $\text{BCl}_3^+$ $C^2A'_2$ 态的 Franck-Condon 跃迁因子

采用 PBE0/aug-cc-PVTZ 水平下优化的离子构型, 在相同理论水平下分别计算得到了  $\text{BCl}_3^+$   $X^2A'_2$  和  $C^2A'_2$  态的振动频率 (见表 2)。其中,  $X^2A'_2$  态 6 个振动模式分别对应 2 个面内弯曲振动模式 [ $\nu_1^+$ ( $b_2$ )、 $\nu_2^+$ ( $a_1$ )]、1 个面外弯曲振动模式 [ $\nu_3^+$ ( $b_1$ )]、1 个全对称伸缩模式 [ $\nu_4^+$ ( $a_1$ )] 以及 2 个非全对称伸缩模式 [ $\nu_5^+$ ( $a_1$ )、 $\nu_6^+$ ( $b_2$ )], 其振动频率分别是 191、225、383、482、699、1114  $\text{cm}^{-1}$ , 这些结果与 Yang 等<sup>[14]</sup> 的 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 计算结果和 PFI-PES 实验频率基本吻合。相对而言  $C^2A'_2$  离子态与中性分子基态对称性相同 ( $D_{3h}$  点群), 2 个弯曲振动 ( $\nu_1^+$  或  $\nu_2^+$ ) 为二重简并模式, 振动频率为 223  $\text{cm}^{-1}$ ,  $e'$  对称性; 面外弯曲振动  $\nu_3^+$  振动频率为 428  $\text{cm}^{-1}$ ,  $a_2'$  对称性; B-Cl 键的对称伸缩振动  $\nu_4^+$  振动频率为 442  $\text{cm}^{-1}$ ,  $a_1'$  对称性; 2 个非全对称伸缩振动 ( $\nu_5^+$  或  $\nu_6^+$ ) 为二重简并模式, 振动频率 937  $\text{cm}^{-1}$ ,  $e'$  对称性, 各振动矢量如图 2 所示。

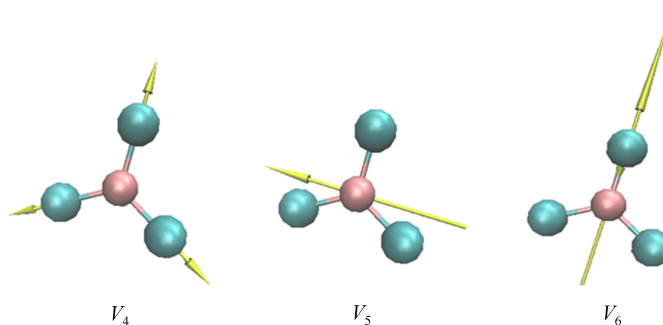
在表 2 的振动频率基础上, 结合离子几何结构以及各振动模式矢量, 计算了 300 K 温度下  $\text{BCl}_3$  ( $X^1A_1$ )  $\rightarrow$   $\text{BCl}_3^+$  ( $C^2A'_2$ ) 跃迁对应的 Franck-Condon 因子。表 3 列举了计算得到的主要振动谱峰位置、Franck-Condon 因子和振动标识。显然, 对  $\text{BCl}_3^+$  ( $C^2A'_2$ ) 的光电子能谱 (PES 或 TPES) 而言, 0-0 振动跃迁不具有最大的跃迁强度, 主要的振动跃迁对应 B-Cl 全对称伸缩振动 ( $\nu_4^+$ ) 序列, 且低振动量子数的振动跃迁强度明显处于主导地位。这些计算结果清楚地表明了  $\text{BCl}_3$  电离生成离子  $C^2A'_2$  时将主要伴随 B-Cl 全对称伸缩振动激发, 与其分子结构 (主要是键长) 的变化趋势完全一致。

表 2  $BCl_3^+$   $X^2A_2'$  和  $C^2A_2''$  态振动模式和计算频率Table 2 The vibrational model and frequencies of the ground state of  $BCl_3^+$   $X^2A_2'$  and the electronic excited state of  $C^2A_2''$ 

	$\nu_1^+(b_2)$	$\nu_2^+(a_1)$	$\nu_3^+(b_1)$	$\nu_4^+(a_1)$	$\nu_5^+(a_1)$	$\nu_6^+(b_2)$
$X^2A_2'$						
present work <sup>a</sup>	191	225	383	482	699	1114
CCSD(T)/aug-cc-PVTZ <sup>b</sup>	226	231	385	474	1146	
PFI-PES experiment <sup>b</sup>	194	209				
	$\nu_1^+(e')$	$\nu_2^+(e')$	$\nu_3^+(a_2'')$	$\nu_4^+(a_1')$	$\nu_5^+(e')$	$\nu_6^+(e')$
$C^2A_2''$						
present work <sup>a</sup>	223	223	428	442	937	937

a: At the PBE0/aug-cc-PVTZ level, with unscaled frequencies;

b: From Ref. 14.

图 2  $BCl_3$  分子和离子 3 个 B-Cl 伸缩振动相关的振动模式, 其中黄色箭头表示振动矢量方向Fig. 2 Three B-Cl stretching vibrational modes of the  $BCl_3$  neutral and cation, where the yellow arrows represent the vibrational displacement vectors of atoms表 3 300 K 时,  $BCl_3(X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+(C^2A_2'')$  跃迁谱带中主要的振动跃迁位置、Franck-Condon 因子, 以及振动标识Table 3 The main vibrational transition positions, Franck-Condon factors and the vibrational assignments of the  $BCl_3(X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+(C^2A_2'')$  transition at 300 K

Position/eV		$\Delta^c$	FC factor <sup>d</sup>	Intensity <sup>e</sup>	Assignment	
Expt. <sup>a</sup>	Theo. <sup>b</sup>					
14.240	13.660	14.243	0.003	0.479	0.023	$(0,0,0,1,0,0) \rightarrow (0,0,0,0,0,0)$
14.298	13.719	14.302	0.004	0.328	0.107	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,0,0,0)$
14.352	13.774	14.357	0.005	-0.498	0.248	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,1,0,0)$
14.405	13.829	14.412	0.007	0.527	0.277	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,2,0,0)$
14.457	13.883	14.466	0.009	-0.447	0.200	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,3,0,0)$
14.510	13.938	14.521	0.011	0.322	0.104	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,4,0,0)$
14.562	13.993	14.576	0.014	-0.204	0.041	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,5,0,0)$
14.614	14.048	14.631	0.017	0.115	0.013	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,6,0,0)$
14.666	14.103	14.686	0.020	-0.059	0.003	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,7,0,0)$
14.719	14.157	14.740	0.021	0.027	0.001	$(0,0,0,0,0,0) \rightarrow (0,0,0,8,0,0)$

a: Experimental data from Ref.11;

b: Calculated at the PBE0/aug-cc-PVTZ level without anharmonic corrections in the left column, while the right lists the results after a blue shift by 0.583 eV;

c: Deviations of the calculated (after the blue shift) and experimental positions, due to anharmonic effect;

d: FC factor is defined as the overlapping integral of the vibrational wave

functions between initial state and target state;

e: Calculated as the product of FC factors and thermal population.

### 2.3 $\text{BCl}_3^+ \text{C}^2\text{A}_2'$ 态光电子能谱的 Franck-Condon 拟合

尽管以往的  $\text{BCl}_3^+ \text{C}^2\text{A}_2'$  态光电子能谱 PES<sup>[11]</sup> 和阈值光电子谱 TPES<sup>[10,13]</sup> 谱峰形状和强度基本一致,但是由于实验条件的差异,三者细节上,尤其是高能端的谱峰位置和振动谱峰形状依然存在少许偏差。综合考虑各实验仪器分辨和电场条件,选择了 Shpinkova 等<sup>[11]</sup> 的 He-I 电离条件下高分辨光电子能谱作为光谱拟合的参考对象,用于振动分析和电离能拟合。为方便比较,采用描点法重现了 Shpinkova 等<sup>[11]</sup> 测量的  $\text{BCl}_3^+ \text{C}^2\text{A}_2'$  态附近的光电子能谱,如图 3。

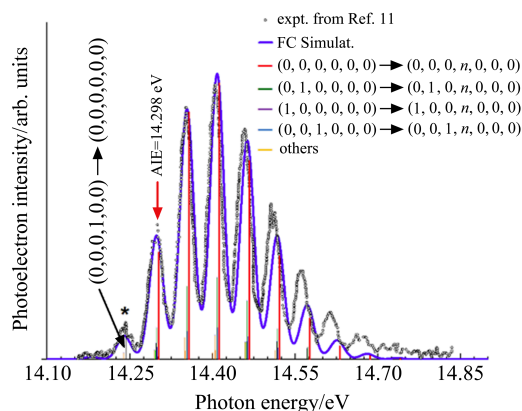


图 3 300 K 时  $\text{BCl}_3(\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{BCl}_3^+(\text{C}^2\text{A}_2')$  跃迁的实验和计算光电子能谱  
Fig. 3 The experimental and Franck-Condon calculated photoelectron spectra of the  $\text{BCl}_3(\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{BCl}_3^+(\text{C}^2\text{A}_2')$  transition at 300 K

由于计算精度的限制,通常理论计算得到的电离能较实验值有较大的偏差,为此,在做光谱拟合时,常需要将计算的谱带适当能量平移。如表 4 所示,采用三种密度泛函计算的  $\text{BCl}_3^+$  各电子态对应的电离能与已有的 CCSD(T) 计算结果<sup>[14]</sup> 和实验值<sup>[10,11,13]</sup> 基本一致,但的确存在一定的偏差。以  $\text{BCl}_3^+$  基态  $\text{X}^2\text{A}_2'$  态为例,在不同水平下得到的  $\text{BCl}_3^+$  基态  $\text{X}^2\text{A}_2'$  态绝热电离能 AIE 的计算结果,相对公认为黄金标准的 CCSD(T) 结果<sup>[14]</sup> 和实验值<sup>[14]</sup> 偏低 0.12 ~ 0.38 eV。鉴于这些密度泛函方法和 CCSD(T) 在计算分子结构(包括中性分子和离子  $\text{X}^2\text{A}_2'$  和  $\text{C}^2\text{A}_2'$  态)方面结果基本一致(见表 1),同时密度泛函计算较 CCSD(T) 具有明显的经济优越性,这样的能量计算误差尚可接受。因此,此处依然选择 PBE0/aug-cc-PVTZ 水平下得到的  $\text{C}^2\text{A}_2'$  态计算结果做光谱模拟。

表 4  $\text{BCl}_3$  电离得到  $\text{X}^2\text{A}_2'$  和  $\text{C}^2\text{A}_2'$  态离子态的绝热电离能 (AIE) 和垂直电离能 (VIE)

Table 4 The AIE and VIE values of the transition  $\text{BCl}_3(\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{BCl}_3^+(\text{X}^2\text{A}_2'$  or  $\text{C}^2\text{A}_2')$

Energy/eV	Expt.	Theo.			
		CCSD(T) <sup>e</sup>	$\omega\text{B97XD}^f$	M06-2X <sup>f</sup>	PBE0 <sup>f</sup>
$\text{X}^2\text{A}_2'$ (AIE)	11.6410±0.0002 <sup>d</sup>	11.606	11.412	11.517	11.259
$\text{C}^2\text{A}_2'$ (AIE)	14.230 <sup>a</sup> , 14.240 <sup>b</sup> , 14.191 <sup>c</sup> , 14.298 <sup>d</sup>		13.936	14.060	13.719
(VIE)	14.410 <sup>a</sup> , 14.405 <sup>b</sup> , 14.414 <sup>c</sup> , 14.405 <sup>d</sup>		14.059	14.197	13.865

a: From Ref.10; b: From Ref.11; c: From Ref.13;

d: The present results based on Franck-Condon simulation and calculated at the PBE0/aug-cc-PVTZ level considering ZPE corrections;

e: From Ref.14; f: Present calculation results with ZPE corrections.

实际模拟中, 不仅将计算的谱带适当蓝移 (0.583 eV), 而且考虑到仪器分辨和谱线加宽的影响, 对每个振动激发 (图 3 中的棍状图) 采用了 28 meV FWHM 的高斯线型处理, 最终叠加获得的  $BCl_3^+ C^2A_2'$  态 Franck-Condon 跃迁的光电子能谱, 如图 3 蓝色曲线所示。显然, Franck-Condon 拟合的光谱与实验谱图<sup>[11]</sup>吻合得很好。值得注意的是, 实验观测的第一个明显的振动谱峰位于 14.240 eV 附近 (即谱峰阈值, 图 3 中星号标记), 并不对应 0-0 跃迁, 而是振动热带  $X^1A_1(0,0,0,1,0,0) \rightarrow C^2A_2'(0,0,0,0,0,0)$  的贡献, 即  $BCl_3$  中性分子基态  $X^1A_1$  的 B-Cl 全对称伸缩振动 ( $\nu_4$ ) 频率为  $471\text{ cm}^{-1}$  (58 meV), 这与以往的实验值  $471\text{ cm}^{-1}$  一致<sup>[23]</sup>。相应地, 真正的 0-0 跃迁位于第二个振动谱峰 (见表 3), 即 14.298 eV 处 (图 3 中以红色箭头表示)。这样,  $BCl_3^+ C^2A_2'$  态的绝热电离能最终确定为 14.298 eV。同时, 依赖表 3 中各振动谱峰的标识和实验能量间隔, 可以通过

$$E_n = E_0 + \omega_e \left( n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2)$$

得到相应的  $C^2A_2'$  态 B-Cl 全对称伸缩振动 ( $\nu_4^+$ ) 频率  $\omega_e$  和非谐性系数  $\omega_e x_e$ , 其中  $E_n$  和  $E_0$  分别是  $C^2A_2'$  电子态第  $n$  个振动能级能量和相应电子态势能面的最小值。结果显示,  $\nu_4^+$  模的振动频率  $\omega_e$  和非谐性系数  $\omega_e x_e$  分别是  $429\text{ cm}^{-1}$  (53.2 meV) 和  $0.64\text{ cm}^{-1}$ 。

### 3 结 论

针对以往  $BCl_3^+ C^2A_2'$  态绝热电离能和电子能谱标识不清的问题, 应用密度泛函理论首先优化了  $BCl_3$  中性分子、离子基态 ( $X^2A_2'$ ) 和  $C^2A_2'$  态的分子结构, 结合振动频率、振动矢量和振动波函数的分析, 进一步计算了  $BCl_3 (X^1A_1) \rightarrow BCl_3^+ (C^2A_2')$  跃迁对应的 Franck-Condon 因子, 拟合了  $BCl_3^+ C^2A_2'$  态的光电子能谱振动结构, 对实验振动序列做了清晰的归属, 确定了  $BCl_3^+ C^2A_2'$  态绝热和垂直电离能, 分别是  $(14.298 \pm 0.028)\text{ eV}$  和  $(14.405 \pm 0.028)\text{ eV}$ 。这样的理论光谱分析不仅可以作为密度泛函理论计算此类开壳层分子离子光谱的验证, 而且为类似分子的实验电子能谱测量提供了模板式的分析方法和案例。

### 参考文献:

- [1] Christophorou L G, Olthoff J K. Electron interactions with  $BCl_3$  [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31(4): 971-988.
- [2] Jackman R B, Baral B, Kingsley C R, *et al.* Dopant incorporation mechanisms during the growth of thin film diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3-5): 378-382.
- [3] Moore C A, Davis G P, Gottscho R A. Sensitive, nonintrusive, *in situ* measurement of temporally and spatially resolved plasma electric fields [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52(7): 538-541.
- [4] Reents W D. Impurities in boron-trichloride and boron-trifluoride determined by fourier-transform mass-spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(13): 2797-2800.
- [5] Stockdal J A, Davis F J, Compton R N, *et al.* Studies of electron impact excitation, negative-ion formation, and negative ion-molecule reactions in boron-trifluoride and boron trichloride [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(7): 3336-3341.
- [6] Dibeler V H, Walker J A. Mass spectrometric study of photoionization. 13. boron trichloride and diboron tetrachloride [J]. *Inorganic Chemistry*, 1969, 8(1): 50-55.
- [7] Bassett P J, Lloyd D R. Photoelectron spectra of halides. 2. high-resolution spectra of boron trihalides [J]. *Journal of the Chemical Society A*, 1971, 10: 1551-1559.

- [8] King G H, Krishnam S S, Lappert M F, *et al.* Bonding studies of compounds of boron and group 4 elements. 9. photoelectron spectra and bonding studies of Halogeno-boranes, Dimethylamino-boranes, and Methyl-boranes,  $BX_3$  and  $BX_2Y$  [J]. *Faraday Discussions*, 1972, 54: 70-83.
- [9] Goutier D, Burnelle L A. Ab-initio calculation on  $BF_3$  and  $BCl_3$  [J]. *Chemical Physics Letters*, 1973, 18(3): 460-464.
- [10] Biehl H, Boyle K J, Smith D M, *et al.* Threshold photoelectron spectroscopy of  $BCl_3$  and fragmentation of the valence electronic states of  $BCl_3^+$ , studied by coincidence spectroscopies [J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1996, 92(2): 185-192.
- [11] Shpinkova L G, Holland D M P, Shaw D A. The influence of Jahn-Teller interaction, vibronic coupling and spin-orbit splitting on the HeI excited photoelectron spectra of the boron trihalides [J]. *Molecular Physics*, 1999, 96(3): 323-333.
- [12] Jarvis G K, Seccombe D P, Tuckett R P. The effects of isotopomers in the state-selected photofragmentation of  $BCl_3^+$ ,  $PCl_3^+$  and  $PBr_3^+$  [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 315(3/4): 287-292.
- [13] Mackie R A, Shpinkova L G, Holland D M P, *et al.* A study of the threshold photoelectron spectra and the photoionisation yield curves of the boron trihalides [J]. *Chemical Physics*, 2003, 288(2/3): 211-240.
- [14] Yang J, Mo Y X, Lau K C, *et al.* A combined vacuum ultraviolet laser and synchrotron pulsed field ionization study of  $BCl_3$  [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(7): 1518-1526.
- [15] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [16] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1-3): 215-241.
- [17] Chai J D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(44): 6615-6620.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 16 Revision C.01 [Z]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [19] Mozhayskiy V A, Krylov A I, ezSpectrum, Version 3.0 [OL]. <http://Iopenshell.Usc.Edu/Downloads>.
- [20] Chen Y, Yu T P, Wu X K, *et al.* C-F and C-H bond cleavage mechanisms of trifluoromethane ions in low-lying electronic states: Threshold photoelectron-photoion coincidence imaging and theoretical investigations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(24): 13808-13817.
- [21] Ueda K, Chiba H, Sato Y, *et al.* B KVV and Cl LVV normal and resonance auger electron spectra in gaseous  $BCl_3$  molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(9): 7320-7326.
- [22] Wu X K, Zhou X G, Hemberger P, *et al.* The ionization energy of the vinyl radical: a Mexican standoff with a happy ending [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(40): 22238-22247.
- [23] Chase M W, Davies C A, Downey J R, *et al.* JANAF thermochemical tables-3rd edition.2. [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1985, 14: 927-1856.