

SiX₂ (X = H, F) 分子的结构与势能函数^{*}

蒋利娟^{1,2)} 刘玉芳¹⁾ 刘振中¹⁾ 韩晓琴¹⁾

1) 河南师范大学物理与信息工程学院 新乡 453007)

2) (新乡学院物理系 新乡 453003)

(2008 年 1 月 3 日收到, 2008 年 6 月 13 日收到修改稿)

应用 QCISD/6-311 + + G(3df, 3pd) 和 B3P86/6-311 + + G(3d2f) 对 SiH₂, SiF₂ 的结构进行了优化, 优化出 SiH₂ 分子的稳定构型为 C_{2v}, 电子态为 ¹A₁, 其平衡核间距 R_e = 0.15149 nm, 键角 ∠HSiH = 92.5025°, 离解能为 3.7098 eV. SiF₂ 分子的稳定构型为 C_{2v}, 电子态为 ¹A₁, 其平衡核间距 R_e = 0.16014 nm, 键角 ∠FSiF = 100.7079°, 离解能为 14.1391 eV. 并对它们的力常数及谐振频率进行了进一步的计算. 在推断出 SiX₂ (X = H, F) 的离解极限的基础上, 应用多体展式理论方法, 导出了基态 SiX₂ (X = H, F) 分子的解析势能函数, 该势能表面准确地再现了 SiX₂ (X = H, F) 分子的结构特征和能量变化. 分析讨论势能面的静态特征时得到 SiH + H → SiH₂ 反应中存在鞍点, 活化能为 192.971 kJ/mol, 为有阈能的反应. 而 SiF + F → SiF₂ 反应中没有鞍点, 是无阈能的反应.

关键词: SiH₂, SiF₂, 多体项展式理论, 势能函数

PACC: 3120A, 3130, 3520D, 3520G

1. 引 言

小硅化物的动力学和活性目前极其引人注目, 硅不仅是碳的同族相似元素, 而且由于硅和碳的轨道成键方式不同, 硅化物和碳化物的性质有很大的差别^[1]. 另一方面, 小硅化物在半导体工业中也是重要的原材料, 在微电子工业中起着十分重要的作用^[2-6]. 二甲硅(SiH₂)不仅在硅烷分解反应过程中是最重要的媒介, 而且在形成氢化的无定形硅的化学气相沉积过程中起着非常重要的作用, 引起了材料科学家和理论化学家的极大兴趣. Dubois 等人^[7]最早对 SiH₂ 的光谱进行了研究. Hirota 等人^[8]计算了 SiH₂ 的谐振频率. Muramoto 等人^[9]利用光学双谐振观察到了 SiH₂ 的 (¹B₁A₁) 态. 关于 SiF 的平衡几何、离解能、谐振频率 Kama 等人^[10-14]进行了计算, 但均未涉及势能函数. 关于 SiF₂ 的报道迄今为止却很少. 赵永芳等^[1]运用 HF/6-31G(d, p) 计算了 SiF₂ 的几何构型参数; 马琳等^[14]运用 B3LYP/6-311G(2d, 2p) 计算了 SiF₂ 的几何构型参数和振动频率. 但这

些都未对 SiH₂, SiF₂ 进行力常数及势能函数的计算.

本文采用 Gaussian03 程序, 运用 QCISD/6-311 + + G(3df, 3pd) 方法对 SiH₂, SiF₂ 分子的平衡几何、离解能、谐振频率、力常数等进行了计算, 并在此基础上推导出了 SiH₂ (¹A₁) 分子的多体展式势能函数. 运用 B3P86 方法、6-311 + + G(3df, 3pd) 和 6-311 + + G(3d2f) 基组分别对 SiF, SiF₂ 分子的平衡几何、离解能、谐振频率、力常数等进行了计算, 并在此基础上推导出了 SiF₂ (¹A₁) 分子的多体展式势能函数. 并根据势能函数讨论了它们的势能面静态特征.

2. 理论计算

2.1. SiH₂, SiF₂ 分子的结构参数、谐振频率与力常数

运用多种方法, 多个基组对 SiH₂ 分子的基态几何构型进行优化, 所得结果见表 1. 结合实验值^[15]给出的数据 R_{SiH} = 0.1516 nm, ∠HSiH = 92.1°, 我们用优选出的 QCISD/6-311 + + G(3df, 3pd) 方法对其进行进一步的频率计算. 结果表明, SiH₂ 具有 C_{2v} 对称

* 国家自然科学基金(批准号: 10574039), 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 206084), 河南省创新型科技人才队伍建设工程(批准号: 084100510011), 河南省高等学校杰出科研人才创新工程(批准号: 2006KYCX002) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yf-liu@htu.edu.cn

构型,基态为 1A_1 ,基态离解能为 3.7098 eV($\text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH} + \text{H}$),优化构型与谐振频率的结果与文献 [8] 符

合得非常好.表 2 列出了 SiH_2 分子的结构参数、谐振频率及二阶力常数.

表 1 $\text{SiH}_2(^1A_1)$ 分子的基态结构优化结果

	6-311G	6-311+G	6-311++G	6-311++G(df)	6-311++G(3d2f)	6-311++G(3df,3pd)
B3P86						
$R_{\text{HSi}}, R_{\text{SiH}}/\text{nm}$	0.15507	0.15503	0.15505	0.1526	0.15212	0.15217
$\angle \text{HSiH}(\circ)$	91.7475	91.6525	91.6578	91.4259	91.2022	91.2473
B3LYP						
$R_{\text{HSi}}, R_{\text{SiH}}/\text{nm}$	0.15519	0.15513	0.15515	0.15267	0.15213	0.15222
$\angle \text{HSiH}(\circ)$	91.8574	91.7683	91.7708	91.711	91.5272	91.5881
QCISD						
$R_{\text{HSi}}, R_{\text{SiH}}/\text{nm}$	0.1564	0.15631	0.15633	0.15181	0.1519	0.15149
$\angle \text{HSiH}(\circ)$	93.2	93.1768	93.1644	92.856	92.7343	92.5025

表 2 $\text{SiH}_2(^1A_1)$ 分子的平衡结构与性质

结构参数		离解能/eV	谐振频率/ cm^{-1}			力常数/a. u.			
R_{HSi}/nm	$\angle \text{HSiH}(\circ)$		$\omega_1(a_1)$	$\omega_2(a_1)$	$\omega_3(b_2)$	$f_{R_1 R_1}$	$f_{R_1 R_2}$	$f_{R_1 a}$	f_{aa}
0.1514(0.1516)	92.5025(92.1)	3.7098	1037.494(984.3)	2086.059(2062)	2081.888(2024)	0.15998	0.00066	0.00757	0.16285

注:括号里的数值为实验^[15]和文献 [8] 的数值.

运用密度泛函理论 B3P86 和 B3LYP 以及组态相互作用方法 QCISD,同时也运用了 6-311G,6-311+G,6-311++G(d),6-311++G(df),6-311++G(3d2f),6-311++G(3df,3pd)等多个基组对 SiF_2 分子的基态几何构型进行优化,根据实验值^[15]给出的数据 $R_{\text{SiF}} = 0.1590 \text{ nm}$, $\angle \text{FSiF} = 100.8^\circ$,我们发现,运用密度泛函理论计算的结果与实验值非常接近,而组态相互作用方法 QCISD 计算的结果却偏离实验

值较远,因此,我们将密度泛函理论计算的结果列于表 3 中,且用优选出的 B3P86/6-311++G(3d2f)方法对其进行了进一步的频率计算,与文献 [16] 的值符合得很好.通过计算知, SiF_2 具有 C_{2v} 对称构型,基态为 1A_1 ,基态离解能为 14.1391 eV($\text{SiF}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{F} + \text{F}$).表 4 列出了 SiF_2 分子的结构参数、谐振频率及二阶力常数.

表 3 $\text{SiF}_2(^1A_1)$ 分子的基态结构优化结果

	6-311G	6-311+G	6-311++G(d)	6-311++G(df)	6-311++G(3d2f)	6-311++G(3df,3pd)
B3P86						
$R_{\text{FSi}}, R_{\text{SiF}}/\text{nm}$	0.16936	0.17049	0.16257	0.16152	0.16014	0.16081
$\angle \text{FSiF}(\circ)$	98.2456	98.8450	99.9573	100.0749	100.7079	100.6640
$E/\text{Hartree}$	-489.8396	-489.8513	-489.9124	-489.9225	-489.9416	-489.9367
B3LYP						
$R_{\text{FSi}}, R_{\text{SiF}}/\text{nm}$	0.16985	0.17124	0.16325	0.16212	0.16077	0.16139
$\angle \text{FSiF}(\circ)$	98.3451	98.9211	100.1329	100.1820	100.8805	100.8121
$E/\text{Hartree}$	-489.2840	-489.2981	-489.3573	-489.3672	-489.3861	-489.3814

表4 SiF₂(X¹A₁) 分子的平衡结构与性质

结构参数		离解能/eV	谐振频率/cm ⁻¹			力常数/a. u.			
R _{FSi} /nm	∠FSiF(°)		ω ₁ (a ₁)	ω ₂ (a ₁)	ω ₃ (b ₁)	f _{R₁R₁}	f _{R₁R₂}	f _{R₁α}	f _{αα}
0.16014(0.1590)	100.7079(100.8)	14.1391	333.7046(345)	843.7608(855.0)	859.5306(870.4)	0.31220	0.01793	0.01884	0.24328

注: 括号里的数值为实验^[15]和文献^[16]的数值.

2.2. SiH, H₂, SiF, F₂ 分子的结构、光谱数据与势能函数

运用 QCISD/6-311 + + G(3df, 3pd) 方法, 对 SiH, H₂ 分子的基态进行了理论计算. 计算得到 SiH 分子的平衡核间距是 0.15201 nm, 离解能是 3.1430 eV; H₂ 分子的平衡间距是 0.07423 nm, 离解能为 4.6962 eV. 通过与文献^[17, 18]和实验^[19-21]相比较, 虽然, 本文的 R_e 值不及文献^[17, 18]的 R_e 值接近实验值, 但本文的 D_e 值却比文献^[17, 18]的 D_e 值精确, 更接近实验值; 运用 B3P86/6-311 + + G(3df, 3pd) 方法, 对 SiF 分子的基态进行了理论计算, 计算得到 SiF 分子的平衡核间距是 0.16192 nm, 离解能是 5.7300 eV. SiH, H₂, SiF 分子通过计算得到的理论值与其他理论和实验值符合得很好.

采用最小二乘法, 将计算得到的 SiH, H₂, SiF 分子基态不同核间距的势能值的计算结果拟合为如下势能函数形式^[17]:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (1)$$

式中, $\rho = r - r_e$, r 和 r_e 分别为核间距和平衡核间距; D_e, a₁, a₂ 及 a₃ 为拟合参数, 结果列于表 5. 拟合函数和势能曲线如图 1—3 所示. 其中实线为拟合势能曲线, 圆圈线为单点能扫描结果, 图 1—3 表明拟合势能函数(1)式正确表达了 SiH, H₂, SiF 分子势能随核间距的变化趋势.

由 Murrell-Sorbie 势能函数参数与力常数的关系以及力常数 f₂, f₃, f₄ 与光谱数据的关系^[17], 求得分子的光谱数据和力常数, 与实验值符合得很好. SiH, H₂, SiF, F₂ 的光谱数据和力常数见表 6.

表5 SiH, H₂, SiF, F₂^[17]基态的 Murrell-Sorbie 势能函数

基电子状态或多重性		R _e /nm	D _e /eV	a ₁ /nm ⁻¹	a ₂ /nm ⁻²	a ₃ /nm ⁻³
SiH	X ² Π	0.15201	3.1430	36.11967	393.581	2046.58
理论值 ^[17]		0.15201	3.185	30.58	233.5	1188
H ₂	X ¹ Σ _g ⁺	0.07423	4.6962	41.589	493.50	4752.5
理论值 ^[17]		0.07414	4.747	39.61	406.4	3574
理论值 ^[18]		0.07415	4.7105	41.73	524.43	5125.8
实验值 ^[19]		0.07416	4.476	—	—	—
实验值		0.07414 ^[20]	4.4781 ^[21]	—	—	—
SiF	X ² Π	0.16192	5.8986	27.807	147.768	1679.914
理论值 ^[17]		0.16011	5.623	30.08	180.7	1605
F ₂	X ¹ Σ _g ⁺	0.1708	1.4119	63.44	1153.5	10389

2.3. 基态 SiH₂ 分子多体项展式解析势能函数

三原子体系的势能函数是研究分子碰撞反应动力学的基础, 它是三维空间的一个超曲面. 基态 SiH₂ (X¹A₁) 和 SiF₂ (X¹A₁) 都属于 C_{2v} 构型, 根据微观可逆性原理和能量最低原则^[22], 可判断出 SiH₂ C_{2v} (X¹A₁) 和 SiF₂ C_{2v} (X¹A₁) 的离解极限为

$$\begin{aligned} \text{SiH}_2(X^1A_1) &\longrightarrow \begin{cases} \text{Si}(^1D_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+), \\ \text{SiH}(X^2\Pi) + \text{H}(^2S_g), \\ \text{Si}(^3P_g) + \text{H}(^2S_g) + \text{H}(^2S_g), \end{cases} \\ \text{SiF}_2(X^1A_1) &\longrightarrow \begin{cases} \text{Si}(^1D_g) + \text{F}_2(X^1\Sigma_g^+), \\ \text{SiF}(X^2\Pi) + \text{F}(^2P_u), \\ \text{Si}(^3P_g) + \text{F}(^2P_u) + \text{F}(^2P_u). \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

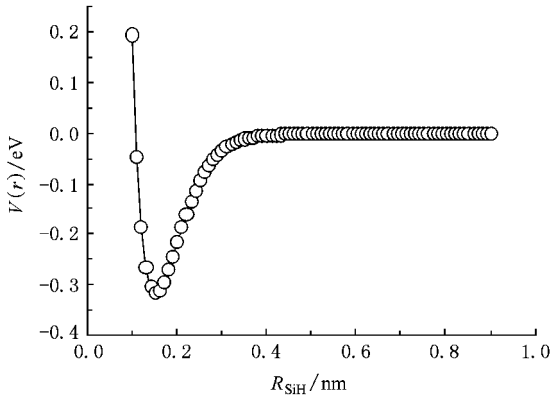


图 1 SiH($X^2\Pi$)的势能曲线

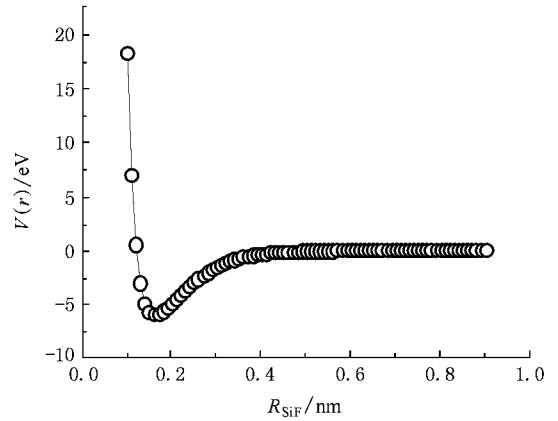


图 3 SiF($X^2\Pi$)的势能曲线

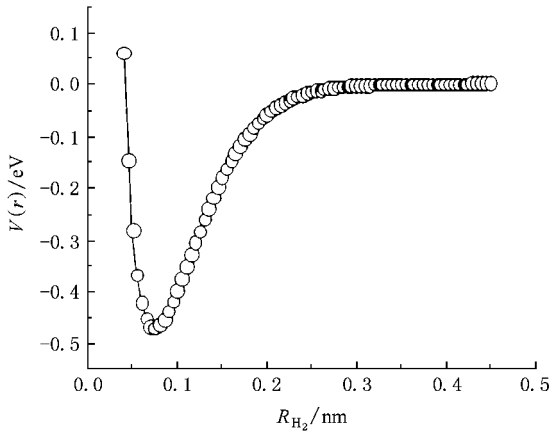


图 2 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的势能曲线

其中 $R_1 = R_2 = R_{SiX}$, $R_3 = R_{X_2}$, 式中 $V_{XSi}^{(2)}(R_1)$, $V_{SiX}^{(2)}(R_2)$, $V_{X_2}^{(2)}(R_3)$ 为两体项 SiH($X^2\Pi$), $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, SiF($X^2\Pi$), $F_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的势能函数, 采用 Murrell-Sorbie 势能函数参数, 势能函数参数见表 5. $V_{SiX_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项 $SiH_2(X^1A_1)$, $SiF_2(X^1A_1)$ 的势能函数, 采用文献 [23—28] 中形式:

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (4)$$

其中 P 为多项式, T 为量程函数, 分别表示为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2^2 + C_3 S_3 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2, \quad (5)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (6)$$

$SiX_2(X = H, F)$ 的平衡构型为 C_{2v} , 为了方便地研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标. 取 $SiX_2(X^1A_1)$ 的两个平衡键长为参考结构, 内坐标 ρ_i 经下列变换而成为优化内坐标 S_i :

设基态原子能量为零, 满足上述离解极限的多体项展式解析势能函数^[23—28]为

$$V = V_{XSi}^{(2)}(R_1) + V_{SiX}^{(2)}(R_2) + V_{X_2}^{(2)}(R_3) + V_{SiX_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

表 6 基态 SiH, H_2 , SiF, F_2 的光谱数据和力常数

	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	ω_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}
SiH	260.574	-10690	361839	2058.8145	0.176816	30.6824	7.4996
实验值 ^[19]	—	—	—	2041.80	0.2190	35.51	7.4996
H_2	558.771	-37047	2615142	4401.5499	3.21641	109.058	60.6944
理论值 ^[18]	—	—	—	4195.49	3.167	87.76	60.826
实验值 ^[19]	—	—	—	4395.2	2.993	117.99	60.809
实验值 ^[20]	—	—	—	4401.21	3.062	121.33	60.853
SiF	451.453	-26866.5	1458880	824.0942	0.00520	4.97477	0.56829
实验值 ^[19]	—	—	—	857.19	0.00494	4.735	0.58121
F_2	470.029	36644.7	2381270	916.64	0.013847	11.236	0.89019

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$), 其中 S_2 对 R_1 与 R_2 的交换是反对称的, 但 R_1 与 R_2 交换后分子是相同的, 为了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项. 欲求 $V_{\text{SiX}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 需确定 7 个线性系数 $C_0 - C_6$ 和 2 个非线性系数 λ_1 和 λ_3 , 其中 7 个系数 $C_0 - C_6$ 可根据 SiX_2 分子的结构及性质参数所得. 使用表 1, 2 中的数据, 拟合得到的 SiH_2 分子的分析势能函数三体项中参数, 列于表 7 中. 使用表 3, 4 中的数据, 拟合得到的 SiF_2 分子的分析势能函数三体项中参数, 列于表 8 中. 势能函数 (3) 式的等值势能图见图 4—9.

表 7 SiH_2 分子解析势能函数的三体项参数

$C_0 = 2.9393$	$C_1 = 12.9666$	$C_2 = -56.5936$	$C_3 = 5.1062$
$C_4 = 377.7663$	$C_5 = -418.2084$	$C_6 = 206.9958$	
$\lambda_1 = 0.8$	$\lambda_3 = 1.0$		

表 8 SiF_2 分子解析势能函数的三体项参数

$C_0 = -2.2816$	$C_1 = -1.6379$	$C_2 = -135.7477$	$C_3 = -16.7216$
$C_4 = 237.5844$	$C_5 = -484.6721$	$C_6 = 207.7387$	
$\lambda_1 = 0.8$	$\lambda_3 = 1.2$		

图 4 是固定 $\angle\text{HSiH} = 92.5025^\circ$ 时绘制的 H—Si 键对称伸缩振动等值势能图. 图中表明, SiH_2 具有 C_{2v} 结构特征. 在平衡 ($R_1^0 = R_2^0 = 0.15149 \text{ nm}$) 点处出现一势阱 (深约 3.7 eV), 表示在该处形成 SiH_2 分子. 这与优化计算结果相一致. 并且在 $\text{SiH} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2$ 反应中存在两个对称的鞍点, 分别位于 (0.2356 nm, 0.1516 nm) 和 (0.1516 nm, 0.2356 nm) 处, 活化能为 192.971 kJ/mol.

图 5 为固定 Si—H 键在 X 轴上, 以 Si—H 键的中点为原点建立 Y 轴, 让 H 绕 Si—H 键旋转的等值势能图. 图 5 清楚的表明当 H 原子旋转到 $\angle\text{HSiH} = 92.5025^\circ$ 时, SiH_2 的能量最低, 离解能为 3.7098 eV. 图 6 为固定 H—H 键在 X 轴上, 让 Si 绕 H—H 键旋转的等值势能图. 图中清晰表明了基态 SiH_2 的 C_{2v} 对称性, 当原子处于键角 $\angle\text{HSiH}$ 的中心线, 且 $R_{\text{HSi}} = 0.15149 \text{ nm}$ 时, 分子的能量最低, 这和对 SiH_2 分子计算结果完全一致. 基态 SiH_2 分子的这两种伸缩和旋转等值势能图, 是从不同角度检验势能面是否

符合三原子分子几何构型的标度. 结果表明, 得到的 SiH_2 分子的势能函数解析式, 准确地再现了它的结构特征.

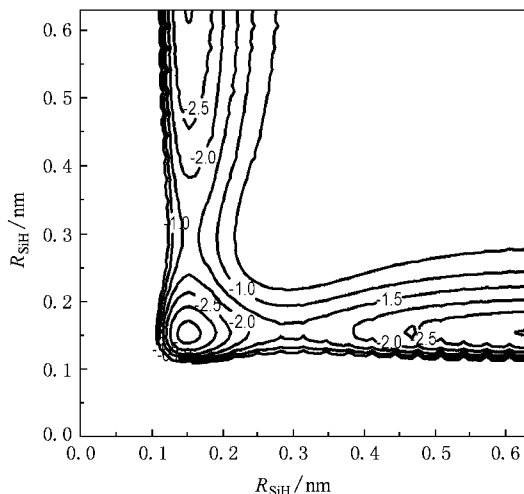


图 4 SiH_2 分子的伸缩振动势能图

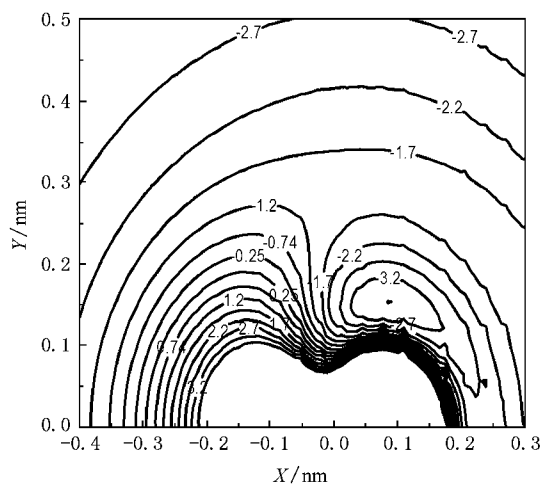


图 5 H 绕 Si—H 键旋转时的等值势能图

图 7 是固定 $\angle\text{FSiF} = 100.7079^\circ$ 时绘制的 F—Si 键对称伸缩振动等值势能图. 图中表明, 在 $R_{\text{SiF}} = R_{\text{SiF}} \approx 0.16014 \text{ nm}$ 处出现一势阱 (深约 14.1391 eV), 表示在该处形成 SiF_2 分子, 准确地再现了 SiF_2 分子的 C_{2v} 结构的特征. 这与优化计算结果相一致. 并且在 $\text{SiF} + \text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$ 反应中不存在鞍点, 表明 $\text{SiF} + \text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$ 反应是个无阈能的反应.

图 8 为固定 Si—F 键在 X 轴上, 以 Si—F 键的中点为原点建立 Y 轴, 让 F 原子绕 Si—F 键旋转的等值势能图. 图 8 清楚的表明当 F 原子旋转到 $\angle\text{FSiF} = 100.7079^\circ$ 时, SiF_2 的能量最低, 离解能为

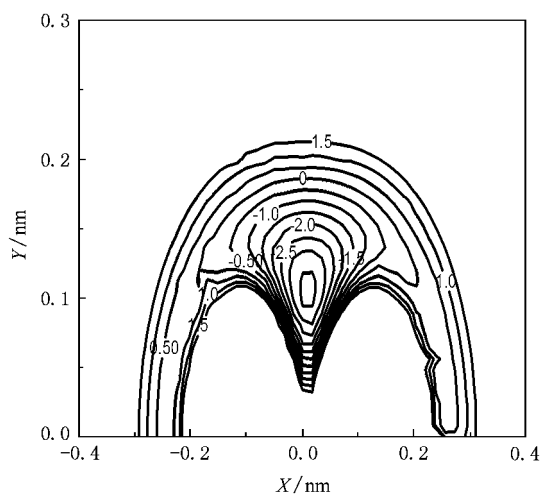


图 6 Si 绕 H—H 键旋转时的等值势能图

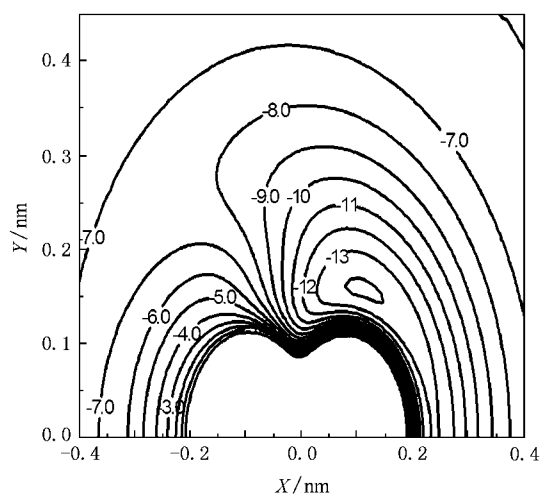


图 8 F 绕 Si—F 键旋转时的等值势能图

14.1391 eV. 图 9 为固定 F—F 键在 X 轴上, 让 Si 绕 F—F 键旋转的等值势能图. 图中清晰表明了基态 SiF_2 的 C_{2v} 对称性, 当原子处于键角 $\angle \text{FSiF}$ 的中心线, 且 $R_{\text{FSi}} = 0.16014$ nm 时, 分子的能量最低, 这和对 SiF_2 分子计算结果完全一致. 得到的 SiF_2 分子的解析势能函数准确地再现了它的结构特征. 从这里可以看到, 虽然 SiH_2 , SiF_2 分子都为 C_{2v} 结构, 电子态为 1A_1 , 但在形成分子方面却有很大的差异. $\text{SiH} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2$ 反应需要越过势垒才能发生, 而 $\text{SiF} + \text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$ 反应为无阈能反应很容易发生.

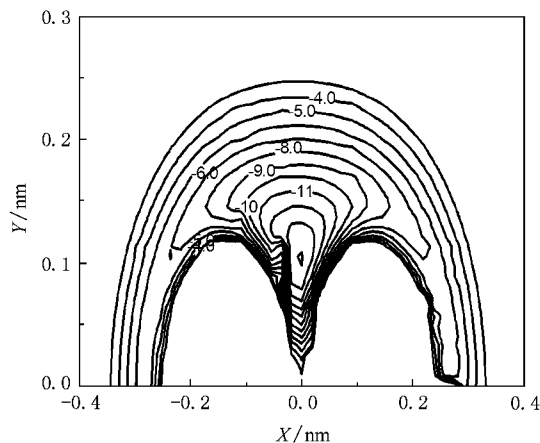
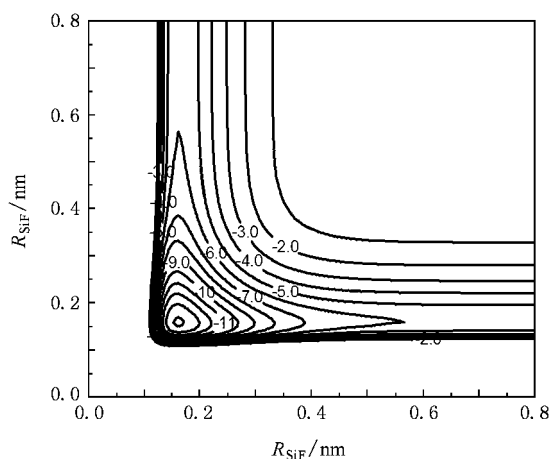


图 9 Si 绕 F—F 键旋转时的等值势能图

图 7 SiF_2 分子的伸缩振动势能图

3. 结 论

运用二次组态相关(QCISD)和密度泛函

(B3P86)方法, 分别对 SiH_2 和 SiF_2 分子进行了优化计算, 得出其基态结构都为 C_{2v} 构型、电子态为 1A_1 的结论. 进一步的计算获得了这两个分子的离解能、简正振动频率、力常数等参数. 使用多体项展式理论方法, 导出了这两个分子的基态解析势能函数, 其势能面准确再现了这两个分子的结构特征. 使用其等值势能面讨论了 $\text{SiH}(X^2\Pi) + \text{H}(^2S_g)$ 和 $\text{SiF}(X^2\Pi) + \text{F}(^2S_g)$ 反应的势能面静态特征, 得到了 $\text{SiH}(X^2\Pi) + \text{H}(^2S_g)$ 反应为有阈能反应, 活化能为 192.971 kJ/mol. 而 $\text{SiF}(X^2\Pi) + \text{F}(^2S_g)$ 反应不存在鞍点, 为无阈能的反应. 这为进一步研究 $\text{SiH}(X^2\Pi) + \text{H}(^2S_g)$ 和 $\text{SiF}(X^2\Pi) + \text{F}(^2S_g)$ 体系的分子反应动力学提供了依据.

- [1] Zhao Y F, Zhao Y N, Yu W 1994 *J. At. Mol. Phys.* **11** 193 (in Chinese)[赵永芳、赵永年、于文 1994 原子与分子物理学报 **11** 193]
- [2] Zhang S B, Branz H M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 967
- [3] Guple G R, Prasad R 1998 *Int. J. Mod. Phys. B* **12** 1735
- [4] Balamurugan D, Prasad R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 2054061
- [5] Prasad R 2003 *Bull. Mater. Sci.* **26** 117
- [6] Chakraborti N, De P S, Prasad R 2002 *Mater. Lett.* **55** 20
- [7] Dubois I, Herzberg G, Verma R D 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 4262
- [8] Hirota E, Ishikawa H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4254
- [9] Muramoto Y, Ishikawa H, Mikami N 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 154302
- [10] Remy F, Mahieu E, Macau-Hercot D, Dubois I, Bredohl H, Breton J, Launay F, Benharrou M 1992 *J. Mol. Spectrosc.* **152** 131
- [11] Tanaka K, Akiyama Y, Tanaka T 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **137** 55
- [12] Karna S P, Grein F 1988 *Chem. Phys. Lett.* **150** 171
- [13] Ricca A, Bauschlicher C W J 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 239
- [14] Ma L, Sun R A, Guan W J, Wang Y L 2006 *J. Liaoning Norm. University* **29** 321 (in Chinese)[马琳、孙仁安、官文佳、王艳丽 2006 辽宁师范大学学报 **29** 321]
- [15] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, Pople J A 1986 *Ab initio molecular orbital theory* (New York: Wiley-Interscience)
- [16] King R A, Mastryukov V S, Schaefer H F 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6880
- [17] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular structure and potential energy function* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京:科学出版社)
- [18] Yang C L, Huang Y J, Zhang X, Han K L 2003 *J. Mol. Stru. (Theochem)* **625** 289
- [19] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular spectra and molecular structure Vol 4 Constants of diatomic molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p597, 598
- [20] Huber K P, Herzberg G 2001 *Constants of Diatomic Molecules* (GaithersburgMD: National Institute of Standards and Technology) p20899
- [21] Balakrishnan A, Smith V, Stoicheff B P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2149
- [22] Zhu Z H 1996 *Atomic and molecular reaction statics* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 朱正和 1996 原子与分子反应静力学(北京:科学出版社)
- [23] Ran M, Zhu Z H, Jiang G, Gao T 2000 *J. Mol. Stru.* **553** 281
- [24] Luo D L, Sun Y, Liu X Y, Jiang G, Meng D Q, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese)[罗德礼、孙颖、刘晓亚、蒋刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [25] Wang R, Sheng Y, Yang C L, Zhu Z H 2002 *J. Mol. Stru. (Theochem)* **587** 25
- [26] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese)[阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [27] Wu D L, Cheng X L, Yang X D, Xie A D, Yu X G, Deng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 147 (in Chinese)[伍冬兰、程新路、杨向东、谢安东、余晓光、邓小辉 2007 物理学报 **56** 147]
- [28] Liu Y F, Han X Q, Lv G S, Sun J F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4412 (in Chinese)[刘玉芳、韩晓琴、吕广申、孙金锋 2007 物理学报 **56** 4412]

The structure and potential energy function investigation on SiX_2 ($X = \text{H}, \text{F}$) molecules^{*}

Jiang Li-Juan^{1,2)} Liu Yu-Fang^{1)†} Liu Zhen-Zhong¹⁾ Han Xiao-Qin¹⁾

1) (Department of Physics , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

2) (Department of Physics , Xinxiang University , Xinxiang 453003 , China)

(Received 3 January 2008 ; revised manuscript received 13 June 2008)

Abstract

Using the QCISD/6-311 + + α (3df, 3pd) and B3P86/6-311 + + α (3d2f) respectively, the possible ground-state structures of SiH_2 and SiF_2 molecules have been optimized. The results show that the ground state of SiH_2 molecule is of C_{2v} symmetry and in the 1A_1 state, whose angle, equilibrium nuclear distance and dissociation energy are 92.5025° , 0.15149 nm and 3.7098 eV, respectively. The results also show that the ground state of SiF_2 molecule is of C_{2v} symmetry in the 1A_1 state, whose angle, equilibrium nuclear distance and dissociation energy are 100.7079° , 0.16014 nm and 14.1391 eV, respectively, and their harmonic frequencies and force constants have been calculated. The present paper correctly determines the dissociation limits based on group theory and atomic and molecular reactive statics (AMRS). Analytical potential energy functions for the ground states X^1A_1 of SiX_2 ($X = \text{H}, \text{F}$) have been derived using many-body expansion method. The structure and energy of SiX_2 ($X = \text{H}, \text{F}$) can correctly reappear on the potential surface. Molecular reaction kinetics of $\text{SiH} + \text{H}$ and $\text{SiF} + \text{F}$ based on the potential energy functions is discussed briefly.

Keywords : SiH_2 , SiF_2 , many-body expansion theory, analytical potential energy function

PACC : 3120A, 3130, 3520D, 3520G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574039), the Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education, China (Grant No. 206084), the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Projects of Henan Province (Grant No. 084100510011), the Innovation Talents Program of Institution of Higher Education of Henan Province, China (Grant No. 2006KYCX002).

[†] Corresponding author. E-mail : yf-liu@htu.edu.cn