

SiF<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 自由基的从头算及势能函数

韩晓琴

The *ab initio* and potential energy curve of SiF<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)

Han Xiao-Qin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 233101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.233101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.233101>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BCl 分子 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, a<sup>3</sup>Π 和 A<sup>1</sup>Π 态的光谱性质

刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略

2014, 63(12): 123102. 全文: [PDF](#) (331KB)

SiS 低激发态势能曲线和光谱性质的全电子组态相互作用方法研究

李瑞, 张晓美, 李奇楠, 罗旺, 金明星, 徐海峰, 闫冰

2014, 63(11): 113102. 全文: [PDF](#) (471KB)

SnO 分子的 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, a<sup>3</sup>Π 和 A<sup>1</sup>Π 态的势能曲线与光谱性质

黄多辉, 王藩侯, 杨俊升, 万明杰, 曹启龙, 杨明超

2014, 63(8): 083102. 全文: [PDF](#) (250KB)

PS 自由基 X<sup>2</sup>Π 态的势能曲线和光谱性质

刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略

2013, 62(20): 203104. 全文: [PDF](#) (189KB)

HNO(<sup>1</sup>A') 自由基的从头算势能曲线

韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳

2013, 62(19): 193101. 全文: [PDF](#) (394KB)

SiF<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 自由基的从头算及势能函数\*

韩晓琴†

(商丘师范学院物理与电气信息学院, 商丘 476000)

(2014年5月6日收到; 2014年7月10日收到修改稿)

采用从头算的单双取代的二次组态相互作用方法及耦合簇理论对 SiF<sub>2</sub> 自由基的基态进行结构优化, 发现用单双取代的二次组态相互作用方法配有基组 6-311G(2df) 计算得到的结构参数、谐振频率、离解能及力常数与实验值最接近并优于文献值. 借助多体项展式理论导出 SiF<sub>2</sub> 自由基的势能函数并绘制了等值势能图. SiF<sub>2</sub> 自由基对称伸缩振动和旋转势能图显示: 在 SiF+F → SiF<sub>2</sub> 反应通道上有鞍点出现, F 原子需要越过 4.38 eV 的能垒才能生成稳定的 SiF<sub>2</sub> 自由基; 只能通过 SiF+F → SiF<sub>2</sub> 两个等价的通道才能生成稳定的 SiF<sub>2</sub> 自由基, 并且该反应是有阈能的吸热反应.

关键词: SiF<sub>2</sub>, 从头算, 势能曲线

PACS: 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm

DOI: 10.7498/aps.63.233101

## 1 引言

SiF<sub>2</sub> 为淡黄色固体, 在空气中水解放出剧毒气体 HF. 一直以来人们对 SiF<sub>2</sub> 的研究都很关注. 早在 1958 年, Johns 等<sup>[1]</sup> 首次报道了 SiF<sub>2</sub> 的紫外光谱. 1965 年, Rao 等<sup>[2]</sup> 研究了 SiF<sub>2</sub> 的微波光谱. 1970 年, Dixon 和 Hallé<sup>[3]</sup> 进行了 SiF<sub>2</sub> 在 2266 Å 吸收光谱带的旋光分析. 1983 年, Colvin 等<sup>[4]</sup> 研究了 SiF<sub>2</sub> 的基态、激发态结构及振动频率. 1996 年, Johnson 等<sup>[5]</sup> 通过共振增强多光子电离光谱和从头计算方法研究了 SiF<sub>2</sub> 自由基的激发态电子光谱. 2005 年, Knizikevičius<sup>[6]</sup> 估算了 SiF<sub>2</sub> 的脱附活化能. 还有许多对 SiF<sub>2</sub> 自由基的光谱特性、振动频率及其他物理化学性质的研究<sup>[7-13]</sup>. 而对其从头算势能曲线的研究仅在 2009 年赵俊等<sup>[14]</sup> 有过关注, 但文中计算得到的结构常数及离解能与实验值相比, 结果偏差较大, 不能精确描述 SiF<sub>2</sub> 自由基的物理化学性质, 也就不能准确表述 SiF<sub>2</sub> 的反应动力学特性. 因此, 研究 SiF<sub>2</sub> 自由基更为精确的势能函数是非常必要的.

本文采用从头算的组态相互作用方法 (QCISD, QCISD(T)) 和耦合簇理论 (CCSD, CCSD(T)) 同时配合多种基组对 SiF<sub>2</sub> 自由基的基态结构进行优化, 并与实验值对比发现, 使用 QCISD/6-311G(2df) 方法计算得出的结果与实验值符合得最好. 并利用同样的方法计算得到了谐振频率、力常数及离解能. 再借助多体项展式法, 通过编制、调试程序推导出多体展式势能函数, 并绘制出势能曲面 (线) 图, 讨论了势能面 (线) 中 SiF<sub>2</sub> 自由基的结构特征及反应机理. 本文结果为进一步研究 SiF<sub>2</sub> 的其他物理化学性质及反应动力学提供了重要的理论基础.

## 2 理论计算

2.1 SiF<sub>2</sub> 的从头算

借助 Gaussian09 程序包中的各种方法进行优化计算时, 所得结果差异很大. 所以, 在计算之前, 选择最合适的计算方法和基组是非常有必要的. 本文选用适合于小分子计算的组态相互作用方法 (QCISD, QCISD(T)) 和耦合簇理论 (CCSD,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11074160) 和河南省科技攻关计划 (批准号: 102102210037) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hanxiaqin88@163.com

CCSD(T)再配合不同的基组对SiF<sub>2</sub>自由基的基态进行结构优化和频率计算. 可知, SiF<sub>2</sub>具有C<sub>2v</sub>结构特征且基态为 $\tilde{X}^1A_1$ . 并得到其键长R<sub>SiF</sub>、键

角∠FSiF及振动频率(对称伸缩振动频率ω<sub>1</sub>、弯曲振动频率ω<sub>2</sub>、反对称伸缩振动频率ω<sub>3</sub>), 具体结果列于表1.

表1 不同方法计算得到的SiF<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)自由基的结构常数及谐振频率

基组	R <sub>SiF</sub> /nm	∠FSiF/(°)	ω <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>2</sub> /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>3</sub> /cm <sup>-1</sup>
QCISD/6-311G(df)	0.15944	100.44	358.95	902.67	922.68
QCISD/6-311++G(2df)	0.16023	100.64	349.86	855.33	870.82
QCISD/6-311G(2df)	0.15954	100.90	356.73	879.89	905.16
QCISD/6-311+G(3df)	0.16055	100.77	339.79	846.23	861.68
QCISD/6-311G(3df)	0.16016	100.90	343.88	861.64	882.36
QCISD/6-311G(3d2f)	0.15952	100.64	343.15	874.12	892.87
QCISD/cc-PVQZ	0.15967	100.48	351.45	875.06	889.76
QCISD(T)/6-311+G(2df)	0.1606	100.84	344.24	845.39	863.05
QCISD(T) /6-311+G(3df)	0.161	100.95	334.01	835.00	852.18
QCISD(T) /6-311++G(3d2f)	0.16016	100.86	336.21	852.36	869.94
QCISD(T)/cc-PVQZ	0.16011	100.68	344.89	863.55	880.44
QCISD(T)/cc-PVTZ	0.16089	100.73	342.15	859.63	878.55
QCISD(T)/cc-PV5Z	0.15969	100.7	344.69	863.20	880.02
CCSD/6-311G(3d2f)	0.15933	100.62	345.45	880.50	898.40
CCSD/cc-PVQZ	0.15949	100.46	353.65	881.08	895.01
CCSD(T)/cc-PV5Z	0.15963	100.76	345.42	865.34	881.99
CCSD(T)/cc-PVTZ	0.16081	100.71	343.21	862.45	880.87
实验值	0.1591 [8]	100.9 [8]	—	870.4 [15]	—
文献 [14] 结果	0.1601	100.7	—	—	—

对表1综合分析比较, 选用QCISD/6-311G(2df)方法计算得到的键长R<sub>SiF</sub> = 0.15954 nm, 键角∠FSiF = 100.9°, 谐振频率ω<sub>2</sub> = 879.89 cm<sup>-1</sup>, 与实验值 [8,15] 符合得最好, 且比赵俊等 [14] 计算得到的键长R<sub>SiF</sub> = 0.1601 nm, 键角∠FSiF = 100.7°更接近实验值. 因此, 本文采用QCISD/6-311G(2df)方法对SiF<sub>2</sub>自由基的力常数做了进一步计算, 得到f<sub>11</sub> = f<sub>22</sub> = 0.34352 a.u., f<sub>12</sub> = 0.01762 a.u., f<sub>13</sub> = 0.02402 a.u., f<sub>33</sub> = 0.27480 a.u.. 以上得到的所有数据都在推导SiF<sub>2</sub>自由基势能函数时起到必不可少的作用.

## 2.2 SiF, F<sub>2</sub>分子的结构、谐振频率、势能曲线函数常数

为了得到SiF<sub>2</sub>自由基基态的多项展式势能

函数, 对双原子分子SiF, F<sub>2</sub>的基态采用正规方程组将其拟合为Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数形式 [16]:

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

式中, ρ = R - R<sub>e</sub>, 其中, R为双原子分子的核间距, R<sub>e</sub>为平衡核间距; D<sub>e</sub>为离解能; a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>为拟合参数, 各参数列于表2.

表2 SiF, F<sub>2</sub>基态的势能函数参数、谐振频率

	R <sub>e</sub> /nm	D <sub>e</sub> /eV	a <sub>1</sub> /nm <sup>-1</sup>	a <sub>2</sub> /nm <sup>-2</sup>	a <sub>3</sub> /nm <sup>-3</sup>	ω <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>
SiF	0.16011	5.623	30.08	180.7	1605	856.9481
F <sub>2</sub>	0.14119	1.708	63.44	1153.5	10389	916.4260

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SiF<sub>2</sub> 自由基离解能的确定

SiF<sub>2</sub> 自由基属于对称结构 ( $C_{2v}$ ), 基态电子状态为  $\tilde{X}^1A_1$ , 根据原子分子的群论原理, SiF<sub>2</sub> 自由基基态可通过下面三个通道离解:

- 1)  $\text{SiF}_2(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow \text{Si}(^1D_g) + \text{FF}(X^1\Sigma_g^+)$ ,
- 2)  $\text{SiF}_2(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow \text{F}(^2P_u) + \text{SiF}(X^2\Pi)$ ,
- 3)  $\text{SiF}_2(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow \text{Si}(^1D_g) + \text{F}(^2P_u) + \text{F}(^2P_u)$ .

而最优能量过程是离解能最小的2)通道. 因此, SiF<sub>2</sub> 自由基离解能可表示为  $D_e(\text{SiF}_2) = E_e(\text{SiF}) + E_e(\text{F}) - E_e(\text{SiF}_2)$ , 其结果为  $D_e(\text{SiF}_2) = 6.4794 \text{ eV}$ , 文献 [17] 中报道 SiF—F 键离解能的实验值  $D_e = 152.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (相当于  $6.625 \text{ eV}$ ). 而赵俊等 [14] 报道的离解能值为  $D_e = 13.8 \text{ eV}$ , 这与实验值相差甚远. 而本文得到的离解能值与实验值仅差  $0.1456 \text{ eV}$ . 可见, 本文的结果更能真实地反映 SiF<sub>2</sub> 的特性.

#### 3.2 SiF<sub>2</sub> 自由基多体展式势能函数的推导

在绝热近似的条件下, SiF<sub>2</sub> 自由基的多体项展式分析势能函数的表达式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{Si}}^{(1)} + V_{\text{F}}^{(2)} + V_{\text{F}}^{(3)} + V_{\text{SiF}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{SiF}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{FF}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{SiF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

式中, 单体项能量  $V_{\text{Si}}^{(1)}, V_{\text{F}}^{(2)}, V_{\text{F}}^{(3)}$  通常选择为零 [16], 这是由于假设了绝热离解过程. 两体项  $\text{SiF}(X^2\Pi)$ ,  $\text{FF}(X^1\Sigma_g^+)$  的势能函数  $V_{\text{SiF}}^{(2)}(R_1), V_{\text{SiF}}^{(2)}(R_2), V_{\text{FF}}^{(2)}(R_3)$  中  $R_1 = R_{\text{SiF}}, R_2 = R_{\text{SiF}}, R_3 = R_{\text{FF}}$ , 分别为 Si 与 F, Si 与 F, F 与 F 原子的核间距, 三体项  $\text{SiF}_2(\tilde{X}^1A_1)$  的势能函数  $V_{\text{SiF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  通常写为一个多项式  $P$  和量程函数  $T$  的乘积, 即

$$V_{\text{SiF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT. \quad (4)$$

通过对称内坐标  $S_i$  构造出多项式

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_3^2 + C_6 S_1 S_3 + C_7 S_1^2, \quad (5)$$

利用非线性系数  $\lambda_1, \lambda_3$  构造量程函数

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (6)$$

势能函数与势能曲线的研究采用优化内坐标的形式将内坐标  $\rho_i$  变换成优化内坐标  $S_i$ :

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

式中  $\rho_i = R_i - R_i^0$  ( $i = 1, 2, 3$ ).  $S_2$  对  $R_1, R_2$  的交换是反对称的, 但  $R_1$  和  $R_2$  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. 取 SiF<sub>2</sub> 自由基的两个平衡键长为参考结构,  $R_1^0 = R_2^0 = 0.15954 \text{ nm}, R_3^0 = 0.24603 \text{ nm}$ .

由以上分析可知, 三体项 SiF<sub>2</sub> 的势能函数的确定取决于 (5) 式中的七个线性系数 ( $C_1$ — $C_7$ ) 和 (6) 式中的两个非线性系数 ( $\lambda_1, \lambda_3$ ). 七个已知条件能确定七个线性系数, 而两个非线性系数  $\lambda_1, \lambda_3$  由全势能面优化确定. 利用前面得到的数据 (平衡结构参数、离解能和力常数), 得出分析势能函数 (4) 式的参数值分别为  $C_1 = 4.8368, C_2 = 2.1853, C_3 = 0.04532, C_4 = 2.10877, C_5 = 6.023557, C_6 = -6.889543, C_7 = 6.035713, \lambda_1 = 0.8, \lambda_3 = 1.0$ .

为了能够更直观地分析 SiF<sub>2</sub> 自由基的物理意义, 本文绘出了 SiF<sub>2</sub> 的伸缩振动图和旋转图 [18–20], 具体结果如图 1—图 4 所示.

首先, 固定键角  $\angle\text{FSiF} = 100.9^\circ$ , 以 Si 原子为原点, 将两个 Si—F 键分别放在  $X$  和  $Y$  轴上建立直角坐标系, 使 Si—F 键的长度不断变化, 得到图 1 的势能曲线. 由图 1 可知: 1) SiF<sub>2</sub> 自由基具有对称的  $C_{2v}$  结构特征; 2) 在 (0.15954 nm, 0.15954 nm) 处有一势阱出现, 该势阱深度为  $6.4794 \text{ eV}$ , 说明稳定的 SiF<sub>2</sub> 自由基在该处形成, 这与从头算得到的结果  $R_{\text{SiF}} = 0.15954 \text{ nm}, D_e = 6.4794 \text{ eV}$  是一致的; 3) 在对称的  $\text{F} + \text{SiF} \rightarrow \text{SiF}_2$  反应通道上位于 (0.169 nm, 0.312 nm), (0.312 nm, 0.169 nm) 处分别出现一鞍点, 其能量约为  $2.1 \text{ eV}$ , 说明 F 原子从 Si—F 键的 Si 侧面进攻 Si—F 键时须克服大约  $4.38 \text{ eV}$  的能垒才能行成稳定的 SiF<sub>2</sub> 自由基; 4) 在约 (0.32 nm, 0.32 nm) 处存在一稳定点, 其能量值为  $0.34 \text{ eV}$ , 说明该反应是只能通过两个等价的通道越过势垒方可进行的有阈能存在的吸热反应 [18].

而该稳定点正是极大点, 因为从该点向外任意方向微小移动时势能都会随着减小, 而势能面上的这个稳定点(极大点)没有任何物理意义, 所以本文不做考虑<sup>[19]</sup>. 图2是图1的三维势能面图, 在图2中更能清晰地看到势阱、势垒及反应通道, 并清晰显示, 在(0.32 nm, 0.32 nm)处存在一极大点, 所以该反应只能通过两个等价的通道进行.

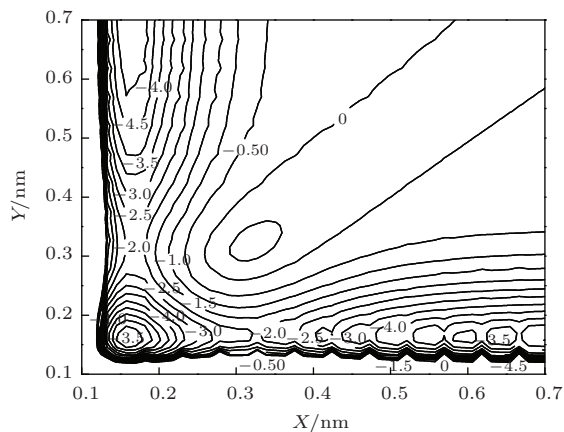


图1 SiF<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) 自由基伸缩振动的等值势能图(等值线的间隔为0.5 eV)

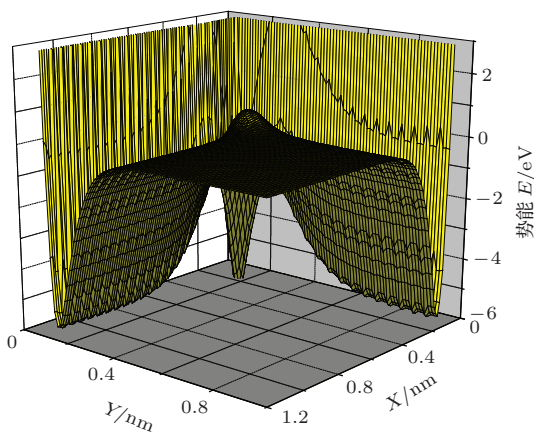


图2 SiF<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) 自由基伸缩振动的三维等值势能图

其次, 以F—Si键的中点为原点, 将F—Si键固定在X轴上建立直角坐标系, 让F原子绕F—Si键旋转得到等值势能图3. 图3清晰显示, 当F原子处于(0.15666 nm, 0.10977 nm)位置时形成稳定的SiF<sub>2</sub>自由基, 此计算结果与从头算结果及图1结果完全一致.

再次, 以F原子为原点, 将F—F键固定在X轴上建立直角坐标系, 让Si原子绕F—F键旋转得到等值势能图4. 图4中清晰地表明了SiF<sub>2</sub>自由基的C<sub>2v</sub>结构特征, 并且可以看出, 当F原子在

(0.123 nm, 0.10158 nm)处时有一势阱, 在该处形成稳定的SiF<sub>2</sub>自由基, 此计算结果与从头算结果及图1和图3结果一致.

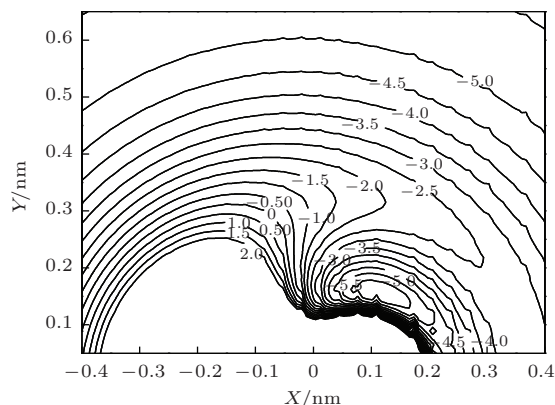


图3 F绕Si—F ( $R_{SiF} = 0.15954$  nm) 旋转的等值势能图(等值线的间隔为0.5 eV)

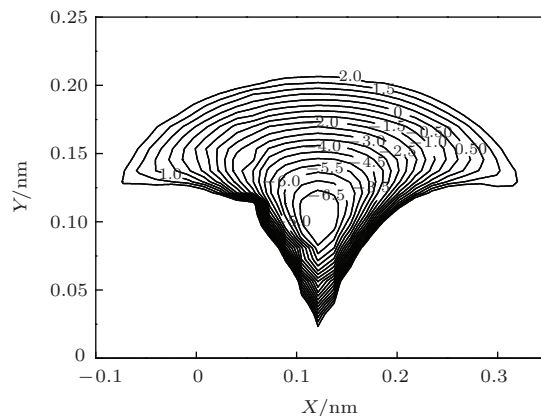


图4 Si绕F—F ( $R_{FF} = 0.24603$  nm) 旋转的等值势能图(等值线的间隔为0.5 eV)

上面三种等值势能图从不同侧面反映了SiF<sub>2</sub>自由基的特点, 并得到SiF<sub>2</sub>自由基F+SiF → SiF<sub>2</sub>的反应机理, 为研究SiF<sub>2</sub>自由基的反应动力学特性提供了有力的理论依据.

## 4 结 论

本文采用QCISD/6-311G(2df)方法对SiF<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ )自由基进行从头算的优化计算, 得到更符合实验值的平衡结构、谐振频率, 采用同样的方法对自由基的力常数做了进一步的计算, 得到的值用于SiF<sub>2</sub>势能函数的推导. 根据原子分子群论原理推导出的离解极限准确确定了SiF<sub>2</sub>自由基的基态电子状态及其离解能, 该值更接近实验值且修正了文献值. 并利用计算得到的数据, 选用多体

展式理论导出  $\text{SiF}_2$  自由基的势能函数并给出了其伸缩和旋转势能曲线图. 图中清晰表明了体系的结构特征和能量变化信息, 并给出一些动力学特性. 报道了  $\text{SiF}_2$  自由基的不同等值势能图, 是从各个侧面反映  $\text{SiF}_2$  统一的特性, 即在  $\text{F} + \text{SiF} \rightarrow \text{SiF}_2$  反应通道上存在一鞍点, F 原子需要克服 4.38 eV 的能垒才能生成  $\text{SiF}_2$  的稳定结构. 这表明  $\text{F} + \text{SiF} \rightarrow \text{SiF}_2$  反应是有阈能存在的吸热反应.

## 参考文献

- [1] Johns J W C, Chantry G W, Barrow R F 1958 *Trans. Faraday Soc.* **54** 1589
- [2] Rao V M, Curl Jr R F, Timms Peter L 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2557
- [3] Dixon R N, Hallé M 1970 *J. Mole. Spectrosc.* **36** 192
- [4] Colvin M E, Grev R S, Schaefer III H F, Bicerano J 1983 *Chem. Phys. Lett.* **99** 399
- [5] Johnson III R D, Hudgens J W, Ashfold M N R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **261** 474
- [6] Knizikevičius R 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 177
- [7] Rao V M, Curl Jr R F 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 2032
- [8] Khanna V M, Hauge R, Curl Jr R F, Margrave J L 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 5031
- [9] Rao D R 1970 *J. Mole. Spectrosc.* **34** 284
- [10] Gole James L, Hauge Robert H, Margrave J L, Hastie J W 1972 *J. Mole. Spectrosc.* **43** 441
- [11] Caldow G L, Deeley C M, Turner P H, Mills I M 1981 *Chem. Phys. Lett.* **82** 434
- [12] Cai Z L, Bai J L 1993 *Chem. Phys.* **178** 215
- [13] Hebner G A 2002 *Appl. Surf. Sci.* **192** 161
- [14] Zhao J, Cheng X L, Yang X D, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5280 (in Chinese) [赵俊, 程新路, 杨向东, 朱正和 2009 物理学报 **58** 5280]
- [15] Chase M W, Davies C A, Downey J R 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (Suppl. 1) 553
- [16] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构和势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [17] Jan H, Zdenek H, Suehiro I 1999 *Int. J. Mass. Spectrom.* **192** 165
- [18] Han X Q, Xiao X J, Liu Y F 2011 *J. Atom. Mol. Phys.* **28** 195 (in Chinese) [韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳 2011 原子与分子物理学报 **28** 195]
- [19] Han X Q, Xiao X J, Liu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 193101 (in Chinese) [韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳 2013 物理学报 **62** 193101]
- [20] Zeng H, Zhao J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 063101 (in Chinese) [曾晖, 赵俊 2014 物理学报 **63** 063101]

The *ab initio* and potential energy curve of  $\text{SiF}_2(^1\text{A}_1)^*$ Han Xiao-Qin<sup>†</sup>

(Department of Physics, Shangqiu Normal College, Shangqiu 476000, China)

( Received 6 May 2014; revised manuscript received 10 July 2014 )

**Abstract**

The *ab initio* configuration interaction method and coupled-cluster theory have been used to optimize the possible ground-state structures of  $\text{SiF}_2$ . The method QCISD/6-311G(2df) is most suitable for the calculation of  $\text{SiF}_2$  by comparing the experimental value and the calculated value; and the calculated equilibrium structure, harmonic frequency, dissociation energy, force-constant are in good agreement with the experimental data. The potential energy functions of  $\text{SiF}_2$  have been derived from the many-body expansion theory. In the symmetry of stretching vibration and rotation potential energy diagram of  $\text{SiF}_2$ , there is a saddle point in the reaction kinetics  $\text{SiF}+\text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$ . A stable  $\text{SiF}_2$  molecule could be formed when F atom with an energy surpassing 4.38 eV. These are completely reported so far as we know for the first time. In addition, it is found that a stable  $\text{SiF}_2$  molecule could be formed through two equivalent channels of  $\text{SiF}+\text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$ . And the reaction is endothermic with a threshold energy.

**Keywords:**  $\text{SiF}_2$ , *ab initio*, potential energy curve**PACS:** 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm**DOI:** [10.7498/aps.63.233101](https://doi.org/10.7498/aps.63.233101)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074160) and the Scientists and Technicians Research Projects of Henan Province, China (Grant No. 102102210037).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hanxiaoqin88@163.com](mailto:hanxiaoqin88@163.com)