

# SiF<sub>2</sub> 基态分子的结构与势能函数\*

赵 俊<sup>1)†</sup> 程新路<sup>2)</sup> 杨向东<sup>2)</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

1) 长江大学物理科学与技术学院, 荆州 434023

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

(2008 年 8 月 6 日收到, 2009 年 3 月 9 日收到修改稿)

运用 Gaussian03 软件包, 采用密度泛函理论中的 B3P86 方法, 结合 6-311++G\*\* (3df, 3pd) 基组对基态 SiF<sub>2</sub> 分子的平衡电子结构和谐振频率进行了优化计算, 得到了其稳定结构为 C<sub>2v</sub> 构型. SiF<sub>2</sub> 基态电子态为 X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, 平衡核间距 R<sub>Si-F</sub> = 0.1061 nm, 键角 α<sub>F-Si-F</sub> = 100.6762°, 离解能 D<sub>e</sub> = 13.8 eV. 应用多体项展式理论推导了基态 SiF<sub>2</sub> 分子的解析势能函数, 其等值势能图准确地再现了 SiF<sub>2</sub> 分子的平衡构型特征和能量变化.

关键词: SiF<sub>2</sub>, Murrell-Sorbie 函数, 多体项展式理论

PACC: 3130, 3520D, 3520G

## 1. 引 言

近 20 年来, 中性和一价阳离子 SiF<sub>n</sub> 系统一直被广泛应用于理论和实验研究中<sup>[1-8]</sup>. Knizikevicius<sup>[1]</sup>以 Si 在含 F 等离子体中的蚀刻反应为基础, 利用实验的方法研究了 SiF<sub>2</sub> 分子的解吸活化能. Helluy 等<sup>[2]</sup>对有机硅化合物所含的自旋系统 SiF<sub>2</sub> 及 SiF<sub>3</sub> 中 Si 和 F 原子的核磁共振光谱进行了实验分析和数值模拟. Hrusak 等<sup>[3]</sup>利用从头算方法计算了 SiF<sub>2</sub><sup>+</sup> 的生成热. Hebner<sup>[4]</sup>引入激光诱导荧光光谱讨论了 Si 蚀刻过程中 CF, CF<sub>2</sub>, SiF 和 SiF<sub>2</sub> 的自由基浓度. 目前, 有关 SiF<sub>2</sub> 势能函数的研究作者尚未见报道.

势能函数多体项展式理论<sup>[9]</sup>是一个研究分子结构和构造多原子分子全空间解析势能函数很好的方法<sup>[10]</sup>, 该方法已经广泛应用于过渡金属和某些短周期元素形成的化合物上, 并取得了较好的结果<sup>[11-15]</sup>. 本文在 Gaussian03 程序下, 使用密度泛函理论的 B3P86 方法, 在 6-311++G\*\* (3df, 3pd) 基组水平上对 SiF<sub>2</sub> 基态分子的结构进行了优化计算, 在优化的基础上计算了其平衡几何结构、力常数和离解能. 使用原子分子反应静力学原理<sup>[16]</sup>, 推导出

SiF<sub>2</sub> 基态分子的离解极限, 在此基础上, 再根据简化的多体展式理论计算出 SiF<sub>2</sub> 分子的解析势能函数, 并且给出了基态 SiF<sub>2</sub> 分子的等值势能图.

## 2. 理论计算

### 2.1. SiF<sub>2</sub> 基态分子的平衡几何构型

作者采用 B3P86 方法, 在 6-311++G\*\* (3df, 3pd) 基组水平上, 对基态 SiF<sub>2</sub> 分子的几何结构进行了优化计算, 得到了它的平衡几何构型, 结果列于表 1. 表 1 中 E 为包含零点修正的分子平衡态总能量; R<sub>Si-F</sub>、α<sub>F-Si-F</sub> 分别为 SiF<sub>2</sub> 分子的平衡核间距和平衡键角. 文献 [3] 使用非迭代三次激发的电子相关单双耦合簇 CCSD(T) 理论和 aug-cc-pVQZ 方法也对 SiF<sub>2</sub> 基态分子的结构进行过计算. 通过比较发现, 本文采用 B3P86/6-311++G\*\* (3df, 3pd) 方法得到的分子稳定结构参数更接近实验值<sup>[17]</sup>, 并且所得分子总能量更低、结构更稳定. 优化结果表明, SiF<sub>2</sub> 基态分子的电子态为 X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, 几何构型为 C<sub>2v</sub>, 力常数平衡核间距、键角及弯曲振动频率 ν<sub>1</sub>、对称伸缩振动频率 ν<sub>2</sub> 和反对称伸缩振动频率 ν<sub>3</sub> 列于表 2, 其中 D<sub>e</sub> 为 SiF<sub>2</sub> 分子的离解能.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096)资助的课题.

† E-mail: zhaojun@yangtzeu.edu.cn

表 1 SiF<sub>2</sub> 分子的结构比较

方法	$E/a.u.$	$R_{Si-F}/nm$	$\alpha_{F-Si-F}/(^{\circ})$	数据来源
B3P86/6-311 + + G** (3df, 3pd)	-489.93215	0.1601	100.7	本文
CCSD(T)/aug-cc-PVQZ	-488.71401	0.1602	100.5	文献 [3]
实验	—	0.1591	100.9	文献 [17]

表 2 SiF<sub>2</sub> 基态分子的结构参数及力常数

参量	计算值	参量	计算值
$f_{RR}/a.u.$	0.31329	$R_{F-F}/nm$	0.2470
$f_{rr}/a.u.$	0.31329	$\alpha_{F-Si-F}/(^{\circ})$	100.6762
$f_{RQ}/a.u.$	0.01734	$D_e/eV$	13.8
$f_{rQ}/a.u.$	0.01734	$\nu_1$	335.3232
$f_{QQ}/a.u.$	0.25009	$\nu_2$	847.2453
$R_{Si-F}/nm$	0.1061	$\nu_3$	860.8083

## 2.2. SiF 和 F<sub>2</sub> 的解析势能函数及光谱常数

本文采用了多种计算方法和基组对基态 SiF<sub>2</sub> 分子进行结构优化. 通过比较计算结果, 选用优化出的密度泛函理论 B3P86 方法, 在 6-311 + + G\*\* (3df, 3pd) 水平上对 SiF 分子和 F<sub>2</sub> 分子的结构进行了优化计算, 并在得到优化结构的基础上对分子的频率进行了计算. 在同样水平上对基态分子进行了单点势能扫描, 运用最小二乘拟合法将不同核间距的势能值拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数

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

这里

$$\rho = R - R_e, \quad (2)$$

其中  $R$  和  $R_e$  分别为双原子分子的核间距和平衡核间距;  $D_e$  为离解能;  $a_1, a_2, a_3$  为二体项势能函数参数. SiF 和 F<sub>2</sub> 分子的势能函数参数列于表 3. 根据上述 Murrell-Sorbie 势能函数与力常数的关系以及力常数与光谱数据的关系<sup>[9]</sup>, 计算了 SiF 和 F<sub>2</sub> 分子的光谱常数, 结果列于表 4. 表 4 中  $\omega_e$  和  $\omega_e\chi_e$  分别为谐振频率和非谐振频率;  $B_e$  和  $\alpha_e$  分别为刚性转动因子和非刚性转动因子;  $f_2, f_3$  和  $f_4$  分别二阶、三阶和四阶力常数.

表 3 SiF 和 F<sub>2</sub> 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

	$D_e/eV$	$R_e/nm$	$a_1/nm^{-1}$	$a_2/nm^{-2}$	$a_3/nm^{-3}$
SiF	5.623	0.1601	30.08	180.7	1605
F <sub>2</sub>	1.708	0.1412	63.44	1153.5	10389

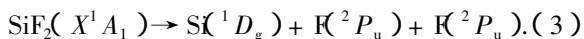
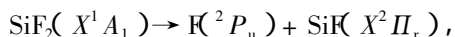
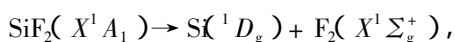
表 4 SiF 和 F<sub>2</sub> 分子的光谱常数和力常数

	$\omega_e/cm^{-1}$	$\omega_e\chi_e/cm^{-1}$	$B_e/cm^{-1}$	$\alpha_e/cm^{-1}$	$f_2/aJ \cdot nm^{-2}$	$f_3/aJ \cdot nm^{-3}$	$f_4/aJ \cdot nm^{-4}$
SiF	856.9481	4.7329	0.5812	0.0049	489.56	-28334.04	1488957
F <sub>2</sub>	916.4260	11.2336	0.8901	0.0139	470.04	-36645.36	2381316

## 2.3. 基态 SiF<sub>2</sub> 分子的离解极限和解析势能函数

### 2.3.1. 离解极限

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<sup>[10]</sup>. 计算表明, 基态 SiF<sub>2</sub> 分子具有 C<sub>2v</sub> 对称电子结构, 基态电子态是 X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>. 根据原子分子反应静力学的微观可逆性原理及能量最低原则<sup>[16]</sup>, 推导出了 SiF<sub>2</sub> 分子的合理的离解极限为



### 2.3.2. 多体项展式解析势能函数

对于基态 SiF<sub>2</sub> 分子, 本文选取了基态原子能量为能量参考点, 基于上述离解极限, 其多体项展式理论的解析势能函数可表示为

$$\begin{aligned} V(R_1, R_2, R_3) &= V_{Si-F}^2(R_1) + V_{Si-F}^2(R_2) \\ &+ V_{F-F}^2(R_3) + V_{F-Si-F}^3(R_1, R_2, R_3). \end{aligned} \quad (4)$$

这里,  $R_1, R_2$  为 Si 和 F 原子间的核间距 ( $R_1 = R_2 = R_{Si-F}$ ),  $R_3$  为两个 F 原子间的核间距 ( $R_3 = R_{F-F}$ ). 这三个两体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数来表达, 结果列于表 3. 下面主要是推导三体项.

$$V_{F-Si-F}^3(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (5)$$

式中,  $P$  为多项式,  $T$  为量程函数, 分别表示如下:

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_3 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_3^4 + C_7 S_1^2 + C_8 S_1(S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2, \quad (6)$$

$$T = [1 - \tan(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tan(\gamma_3 S_3/2)], \quad (7)$$

通过计算,选取  $C_{2v}$  为基态  $\text{SiF}_2$  分子的平衡几何构型. 根据势能面的结构特征,采用  $\rho_i = R_i - R_{ei}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 的优化内坐标,式中  $R_{ei}$  为平衡核间距,参数列于表 3. 计算中所使用的上述内坐标  $\rho_i$  经以下变换成为对称优化内坐标  $S_i$ :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

(6)和(7)式中包含了 10 个线性系数  $C_i$  ( $i = 0, 1, \dots, 9$ ) 和两个非线性系数 ( $\gamma_1, \gamma_3$ ). 两个非线性系数可由对势能面进行非线性优化得到,而 10 个线性系数可由表 2 中的计算条件确定,计算结果列于表 5.

表 5  $\text{SiF}_2$  分子势能函数三体项参数

参量	计算值	参量	计算值
$C_0$	-3.241766	$C_6$	-5.633859
$C_1$	-3.400727	$C_7$	-1.878732
$C_2$	2.127598	$C_8$	-5.453379
$C_3$	1.106753	$C_9$	1.099768
$C_4$	-4.059616	$\gamma_1$	1.5
$C_5$	2.558146	$\gamma_3$	1.5

### 3. 结果及讨论

为了直观地分析势能函数的物理意义,展示  $\text{SiF}_2$  分子的结构、对称性以及形成机理,根据表 5 所列分析势能函数的参数绘制的等值势能图如图 1—图 3 所示,图中数值表示能量,单位为 eV.

图 1 是根据  $\text{SiF}_2$  分子的势能函数在固定  $\alpha_{\text{F-Si-F}} = 100.6762^\circ$  条件下绘制的 Si—F 键对称伸缩振动等值势能图. 从图 1 可以看出,其等值势能面准确地复现了  $\text{SiF}_2$  分子的  $C_{2v}$  平衡构型的结构特征. 在  $R_{\text{Si-F}} = R_{\text{F-Si}} = 0.1061 \text{ nm}$  处存在很深的势阱,势阱深度为 13.8 eV,很容易生成 F—Si—F 络合物分子,表示在该处形成稳定的  $\text{SiF}_2$  分子,这和以前的优化计算结果一致. 并且,在两个等价的反应通道  $\text{SiF} + \text{F} \rightarrow \text{SiF}_2$  上没有发现鞍点存在,反应过程中不存在明显的势垒,是一个较容易进行的无阈能反应.

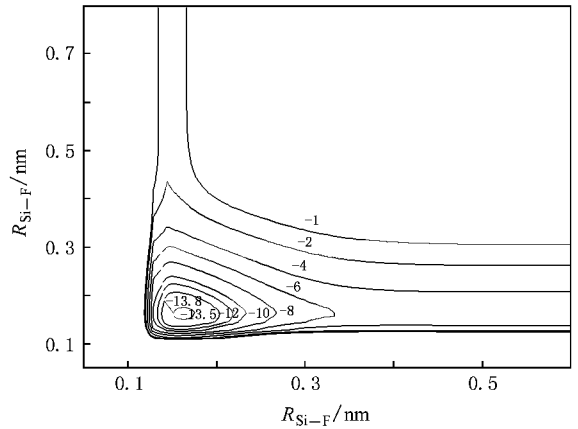


图 1  $\text{SiF}_2$  的伸缩振动等值势能图

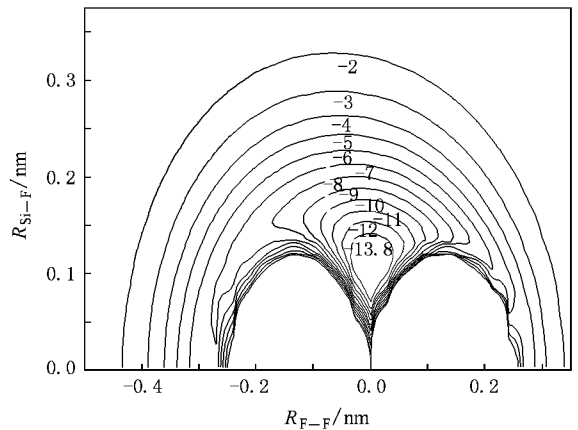


图 2 Si 原子绕 F—F 键旋转的等值势能图

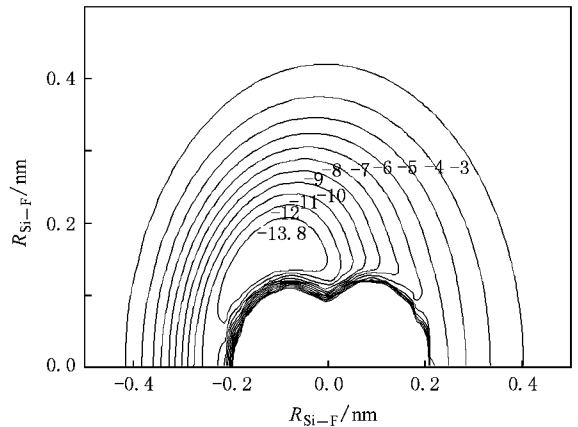


图 3 F 原子绕 Si—F 键旋转的等值势能图

图 2 和图 3 表示的是将 F—F 键 ( $R_{\text{F-F}} = 0.2470 \text{ nm}$ ) 和 Si—F 键 ( $R_{\text{Si-F}} = 0.1061 \text{ nm}$ ) 固定在  $x$  轴上,让 Si 原子绕 F—F 键和让 F 原子绕 Si—F 键转动的等值

势能图,图中清晰地显示了基态 SiF<sub>2</sub> 分子的平衡结构特征,在  $\alpha_{\text{F-Si-F}} = 100.6762^\circ$ ,  $R_{\text{Si-F}} = 0.1061 \text{ nm}$  处出现一势阱,势阱深度为 13.8 eV.从图 2 可以看出, Si 原子是从与 F—F 键垂直的方向靠近 F<sub>2</sub> 分子时可以生成较稳定的 SiF<sub>2</sub> 分子.而图 3 则表明, F 原子是从 Si—F 键偏向 Si 原子方向进攻 SiF 分子的,这个过程不存在势垒,只要 F 原子具有一定的初始平动动能,就可以使 Si—F 键断裂而生成稳定的 SiF<sub>2</sub> 分子.

## 4. 结 论

本文使用密度泛函理论中的 B3P86 方法,结合 6-311 + G\*\* (3df, 3pd) 基组对基态 SiF<sub>2</sub> 分子进

行了理论计算,得到其平衡构型为 C<sub>2v</sub>.通过计算还得到了 SiF<sub>2</sub> 分子的离解能、谐振频率和力常数等参量值.采用最小二乘法拟合出 SiF 和 F<sub>2</sub> 基态分子的解析势能函数系数.应用多体项展式理论,导出了 SiF<sub>2</sub> 基态分子的解析势能函数,该势能函数准确反映了基态 SiF<sub>2</sub> 分子的结构特点和能量变化情况.同时,由该势能函数所绘制的势能面清晰地再现了 SiF<sub>2</sub> 基态分子的平衡结构特征.从势能函数的伸缩振动等值势能图中,我们可以发现反应通道 SiF + F → SiF<sub>2</sub> 是一个较容易发生的无阈能反应,这也为进一步研究 Si + F<sub>2</sub> 体系的分子反应动力学提供了理论依据.

- [ 1 ] Knizikevicius R 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 177
- [ 2 ] Helluy X, Pietschnig R, Sebald A 2003 *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **24** 286
- [ 3 ] Hrusak J, Herman Z, Iwata S 1999 *Int. J. Mass Spectrom.* **192** 165
- [ 4 ] Hebner G A 2002 *Appl. Surf. Sci.* **192** 161
- [ 5 ] Ricca A, Bauschlicher C W 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 876
- [ 6 ] Pak Y, Woods R C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 5547
- [ 7 ] Pak Y, Sibert E L, Woods R C 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 1717
- [ 8 ] King R, Mastryukov V S, Schaefer H F 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6880
- [ 9 ] 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)]
- [ 10 ] 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]
- [ 11 ] Zhu Y, Fang F, Jiang G, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4134 (in Chinese) [朱瑜、方芳、蒋刚、朱正和 2008 物理学报 **57** 4134]
- [ 12 ] 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]
- [ 13 ] Lü B, Linhu R F, Zhou X, Cheng X L, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2145 (in Chinese) [吕兵、令狐荣锋、周勋、程新路、杨向东 2008 物理学报 **57** 2145]
- [ 14 ] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490]
- [ 15 ] Yang C L 2004 *J. Mol. Struct.* **677** 11
- [ 16 ] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京:科学出版社)]
- [ 17 ] Chase M W, Davies C A, Downey J R 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (Suppl. 1) 553

# Structure and analytic potential energy function for the ground state of SiF<sub>2</sub> molecule<sup>\*</sup>

Zhao Jun<sup>1)†</sup> Cheng Xin-Lu<sup>2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>2)</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

1) ( School of Physical Science and Technology , Yangtze University , Jingzhou 434023 , China )

2) ( Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China )

( Received 6 August 2008 ; revised manuscript received 9 March 2009 )

## Abstract

The density function ( B3P86 ) method has been used to optimize the possible ground-state structure of SiF<sub>2</sub> molecule. The results show that the ground state of SiF<sub>2</sub> molecule has  $C_{2v}$  symmetry and its electronic ground state is  $X^1 A_1$ . The equilibrium parameters of the structure are  $R_{\text{Si-F}} = 0.1061$  nm and  $D_e = 13.8$  eV. On the base of atomic and molecular reaction statics , the reasonable dissociation limit for the ground state of SiF<sub>2</sub> molecule is determined. Then the analytic potential energy function of SiF<sub>2</sub> molecule is derived by many-body expansion theory. The potential curves describe correctly the configurations and the dissociation energy for the SiF<sub>2</sub> molecule.

**Keywords** : SiF<sub>2</sub> , Murrell-Sorbie function , many-body expansion theory

**PACC** : 3130 , 3520D , 3520G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10676025 , 10574096 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhaojun@yangtzeu.edu.cn