

# 用耦合簇方法及相关一致基研究 $\text{PH}_2(X^2B_1)$ 自由基的解析势能函数\*

张东玲<sup>†</sup> 汤清彬 张金平 施德恒 余本海

(信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2008 年 10 月 23 日收到, 2009 年 3 月 13 日收到修改稿)

利用耦合簇方法和 Dunning 等提出的系列相关一致基对  $\text{PH}_2$  自由基的基态结构进行优化, 并使用优选出的 cc-pV5Z 基组对其进行频率计算. 结果表明, 平衡核间距  $R_{\text{P-H}} = 0.14185 \text{ nm}$ , 键角  $\alpha_{\text{HPH}} = 91.8624^\circ$ , 离解能  $D_0(\text{HP-H}) = 3.483 \text{ eV}$ , 对称伸缩振动频率  $\nu_1(a_1) = 2399.9781 \text{ cm}^{-1}$ , 弯曲振动频率  $\nu_2(a_1) = 1128.4213 \text{ cm}^{-1}$ , 反对称伸缩振动频率  $\nu_3(b_2) = 2407.8374 \text{ cm}^{-1}$ . 在此基础上采用多体项展式理论导出了  $\text{PH}_2$  自由基的解析势能函数, 其等值势能图准确再现了  $\text{PH}_2$  自由基分子的平衡结构特征和动力学特征.

关键词:  $\text{PH}_2$  自由基, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3420, 3425

## 1. 引 言

$\text{PH}_2$  自由基具有很强的化学活性. 它广泛存在于行星大气和其他天体物理化学环境中, 是土星和木星表面大气层中的重要物质<sup>[1-3]</sup>, 对木星表面大红斑的产生有重要的影响<sup>[4]</sup>. 在微电子学和化学领域,  $\text{PH}_2$  也发挥着极为重要的作用. 如: 在以  $\text{PH}_3$  作为原材料制造 III-V 族半导体材料和磷掺杂 GaP 薄膜材料的过程中<sup>[5,6]</sup>,  $\text{PH}_2$  是重要的反应中间体, 其性质对所涉及的反应有重要的影响. 关于  $\text{PH}_2$  自由基性质的研究对探索星际空间物质的性质和各种化学过程具有一定的指导意义, 因此一直受到光谱学和化学科研工作者的广泛关注.

自 1956 年 Ramsay<sup>[7]</sup> 用闪光光解  $\text{PH}_3$  的方法首次观测到  $\text{PH}_2$  自由基的吸收电子谱以来, 对  $\text{PH}_2$  自由基基态的实验研究方面已有相当多的数据积累. 文献 8—12 分别用不同的方法研究了  $\text{PH}_2$  自由基的转动光谱、离心畸变常数和超精细耦合常数等. Berthou 等<sup>[13]</sup> 通过分析  $\text{PH}_2$  自由基的  $A^2A_1-X^2B_1$  电子跃迁转动谱得出其基态平衡核间距  $R_{\text{P-H}} = R_{\text{H-P}}$

$= 0.1418 \text{ nm}$ , 键角  $\alpha_{\text{HPH}} = 91.7^\circ$ . Berkowitz 等<sup>[14]</sup> 计算得到  $\text{PH}_2$  基态不包含零点能的离解能  $D_0(\text{HP-H}) = 3.2186 \pm 0.0868 \text{ eV}$ . Zittel 和 Lineberger<sup>[15]</sup> 从  $\text{PH}_2^-$  固定频率的激光光电谱中推导出  $\text{PH}_2$  基态的对称伸缩振动频率  $\nu_1(a_1) = (2270 \pm 80) \text{ cm}^{-1}$ ; Hills 和 McKellar<sup>[16]</sup> 利用激光磁共振技术研究了  $\text{PH}_2$  的弯曲振动频率  $\nu_2(a_1)$ , 得到的结果为  $1101.908 \text{ cm}^{-1}$ ; Jakubek 等<sup>[17]</sup> 用激光感生荧光的方法研究得出  $\nu_1(a_1)$  和  $\nu_2(a_1)$  分别为  $2298$  和  $1102 \text{ cm}^{-1}$ . 关于  $\text{PH}_2$  基态的反对称伸缩振动频率  $\nu_3(b_2)$ , 直到目前为止仍没有其精确的实验数据.

关于  $\text{PH}_2$  自由基基态的理论研究相对较少. 1964 年, Jordan<sup>[18]</sup> 首先用一种半经验的量子力学理论研究了  $\text{PH}_2$  自由基基态和第一激发态的结构, 并得出在  $\alpha_{\text{HPH}} = 180^\circ$  时两态的势能值相等. 1989 年, Gu 等<sup>[19]</sup> 用非限制性的哈特里-福克方法计算了  $\text{PH}_2$  自由基的 5 个二重低能态, 同时也指出在  $\alpha_{\text{HPH}} = 180^\circ$  时其基态和第一激发态的势能相等. 1993 年, Balasubramanian 等<sup>[20,21]</sup> 用完全活性空间多组态自洽场方法和二次组态相互作用基组计算了  $\text{PH}_2$  自由基的基态结构. 随后, 文献 22—24 分别用不同的

\* 河南省高校科技创新人才支持计划(批准号: 2008HASTIT008)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: nsom@163.com

方法和基组对  $\text{PH}_2$  自由基的基态进行了系统的研究,得出了一些有意义的结果,但这些都未涉及到  $\text{PH}_2$  自由基的解析势能函数. 2006 年, Jakubek 等<sup>[17]</sup>对  $\text{PH}_2$  基态势能的从头算结果进行拟合得出了该自由基的解析势能函数,然而,此方法需要选择优化的基集合,并要计算众多的数据点才能使势能函数在全空间的准确性较好.

本文利用 Gaussian03 程序包<sup>[25]</sup>中的单双迭代三重激发耦合簇(CCSDC(T))方法<sup>[26,27]</sup>和 Dunning 等<sup>[28-30]</sup>提出的系列相关一致基,对  $\text{PH}_2$  自由基分子的基态结构进行优化. 对于小分子系统,这种超强的组合已被证明是非常有效和可行的<sup>[31,32]</sup>. 随后在选择最优优化结构的基础上计算了  $\text{PH}_2$  自由基的简正振动频率、离解能和力常数. 利用多体项展式理论方法,导出这一自由基基态的多体项展式势能函数,并根据该函数讨论其势能面的静态特征.

## 2. 结果及讨论

### 2.1. $\text{PH}_2$ 自由基的平衡结构与振动频率

用 CCSD(T)方法及系列相关一致基对  $\text{PH}_2$  自由基的基态结构进行优化和离解能计算,所得结果列于表 1. 计算表明,  $\text{PH}_2$  自由基的基态构型为  $C_{2v}$ , 电子态为  $X^2 B_1$ , 结合文献[13]给出的实验数据可以看出,在 CCSD(T)cc-pV5Z 理论水平下计算得到的结果与实验值符合较好. 因此,本文选取 CCSD(T)cc-pV5Z 对  $\text{PH}_2$  自由基基态进行进一步的频率和力常数计算,表 2 列出了  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)$  自由基的结构参数与振动频率.

表 1  $\text{PH}_2$  自由基的基态结构优化结果

$R_{\text{P-H}}/\text{nm}$	$\alpha_{\text{HPH}}(^{\circ})$	$D_e(\text{HP-H})/\text{eV}$	方 法
0.14364	91.8222	3.1671	cc-pVDZ
0.14227	91.8984	3.3825	cc-pVTZ
0.14199	91.8696	3.4565	cc-pVQZ
0.14185	91.8624	3.4830	cc-pV5Z
0.14388	91.7671	3.2134	aug-cc-pVDZ
0.14236	91.7671	3.4070	aug-cc-pVTZ
0.14202	91.9089	3.4672	aug-cc-pVQZ
0.1418	91.7		实验值 <sup>[13]</sup>

表 2 CCSD(T)cc-pV5Z 理论水平下计算得到  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)$  自由基的结构参数、振动频率及相关实验值

参 数	本文结果	实验值
$R_{\text{P-H}}/\text{nm}$	0.14185	
$R_{\text{H-P}}/\text{nm}$	0.14185	
$\alpha_{\text{HPH}}(^{\circ})$	91.8624	
$D_e(\text{HP-H})/\text{eV}$	3.4830	
$\nu_1(a_1)/\text{cm}^{-1}$	2399.9781	$(2270 \pm 80)^{[15]}$ $2298^{[17]}$
$\nu_2(a_1)/\text{cm}^{-1}$	1128.4213	$1101.908^{[16]}$ $1102^{[17]}$
$\nu_3(b_2)/\text{cm}^{-1}$	2407.8374	
$f_{11}/\text{a.u.}$	0.21348	
$f_{22}/\text{a.u.}$	0.21348	
$f_{12}/\text{a.u.}$	-0.00034	
$f_{1a}/\text{a.u.}$	-0.00878	
$f_{aa}/\text{a.u.}$	0.16926	

### 2.2. $\text{PH}_2$ 自由基的多体项展式势能函数

$\text{PH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)$  自由基和  $\text{NH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)$  类似,其离解极限也与  $\text{NH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)^{[33]}$  完全类似. 文献[19]给出了  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2 B_1)$  的合理离解极限,满足这一离解极限的多体项展式势能函数可以写成如下形式:

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{HP}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{PH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HPH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (1)$$

式中,  $R_1 = R_2 = R_{\text{P-H}}$ ,  $R_3 = R_{\text{H-H}}$ ;  $V_{\text{HP}}^{(2)}(R_1)$ ,  $V_{\text{PH}}^{(2)}(R_2)$ ,  $V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3)$  均为两体项. 二体项的势能函数可以用如下形式的 Murrell-Sorbie (M-S) 函数描述:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4 + a_5\rho^5 + a_6\rho^6)\exp(-a_1\rho). \quad (2)$$

这里,  $\rho = R - R_e$ , 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;  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  和  $a_6$  均为拟合参数.

采用 CCSD(T)方法和系列相关一致基对  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子进行几何优化和频率计算. 结合文献[34]给出的实验数据,发现  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$  在 CCSD(T)cc-pV6Z 理论水平下得到的计算结果与实验值符合最好. 因此,对  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子在 CCSD(T)cc-pV6Z 理论水平下进行势能点扫描,并将扫描结果拟合为(2)式的 M-S 函数,所得结果列于表 3 中. 由

表 3 CCSD(T)/cc-pV6Z 理论水平下的  $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子的 M-S 解析势能函数

$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$a_4/\text{nm}^{-4}$	$a_5/\text{nm}^{-5}$	$a_6/\text{nm}^{-6}$	$E_{\text{RMS}}/\text{eV}$
4.7427	50.6694	907.0056	10742.9581	73908.12	409385.83	-387.88	0.00142

表 4 CCSD(T)/cc-pV6Z 理论水平下的  $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  分子的光谱常数

$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	数据来源
0.07414	4406.6921	60.853	3.044	4.7427	本文
0.07416	4395.2	60.809	2.993	4.747	实验值 <sup>[34]</sup>

M-S 势能函数参数与力常数的关系以及力常数与光谱数据的关系<sup>[35]</sup>, 可计算得到  $\text{H}_2$  分子的光谱数据, 结果如表 4 所列.

为评价表 3 中解析势能函数的拟合质量, 采用下式计算了拟合过程中的方均根误差  $E_{\text{RMS}}$ :

$$E_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[ \sum_{j=1}^N (V_{\text{APEF}}(j) - V_{\text{ab initio}}(j))^2 \right]}. \quad (3)$$

这里  $V_{\text{APEF}}$  和  $V_{\text{ab initio}}$  分别是相应点的拟合势能值和由从头算获得的单点势能值,  $N$  是拟合的数据点 ( $N = 73$ ), 方均根误差  $E_{\text{RMS}}$  为 0.00142 eV. 显然, 拟合过程是可靠的. 从表 4 可以看出, 本文得到的光谱数据与实验值<sup>[34]</sup> 符合得非常好. 因此, 这里拟合得到的解析势能函数是准确可信的.

本文采用文献<sup>[36]</sup> 计算得出的  $\text{PH}(X^3\Sigma^-)$  自由基的势能函数及光谱数据, 相应的值分别列于表 5 和表 6 中.

表 5 CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 理论水平下  $\text{PH}(X^3\Sigma^-)$  自由基的 M-S 解析势能函数<sup>[36]</sup>

$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$a_4/\text{nm}^{-4}$	$a_5/\text{nm}^{-5}$	$a_6/\text{nm}^{-6}$	$E_{\text{RMS}}/\text{eV}$
3.578	26.5148	57.9297	17.88757	-26955.72	165854.84	-260912.36	0.00429

表 6 CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 理论水平下  $\text{PH}(X^3\Sigma^-)$  自由基的光谱常数<sup>[36]</sup>

$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$
3.1617	0.14239	2368.475	8.5187	0.2548	44.8679

为便于推导多体项势能函数, 需要选择适当的参考坐标. 本文选取  $C_{2v}$  结构 ( $R_{e1} = R_{e2} = R_{\text{P-H}} = 0.14185 \text{ nm}$ ,  $R_{e3} = R_{\text{H-H}} = 0.20385 \text{ nm}$ ) 作为参考坐标, 则内坐标为

$$\rho_i = R_i - R_{e_i} \quad (i = 1, 2, 3),$$

相应的对称优化内坐标  $S_i$  为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

显然, 在平衡构型下有  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$ . (1) 式中的  $V_{\text{HPH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 其形式为

$$V_{\text{HPH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (5)$$

式中  $P$  为对称优化内坐标  $S_i$  的多体项,  $T$  为量程函数, 分别表示为

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

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

优化内坐标中的  $S_2$  对  $R_1$  与  $R_2$  的交换是反对称的, 但  $R_1$  和  $R_2$  交换前后的分子结构应是等同的. 因此, 为满足这一物理意义上的要求,  $S_2$  只能含偶次项.

要求得  $V_{\text{HPH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ , 需要确定 7 个线性系数 ( $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ ) 和 2 个非线性系数 ( $\gamma_1, \gamma_3$ ). 使用表 2 中的数据, 拟合得出的  $\text{PH}_2$  自由基的解析势能函数三体项中的参数列于表 7 中.

表 7  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$  自由基解析势能函数三体项参数的拟合值

参数	拟合值	参数	拟合值
$C_0$	3.3856976	$C_5$	-5.1719894
$C_1$	0.9897690	$C_6$	3.5699384
$C_2$	0.8623445	$\gamma_1$	0.5
$C_3$	-0.0460728	$\gamma_3$	0.8
$C_4$	4.2270331		

图 1—图 3 是根据  $\text{PH}_2(X^2B_1)$  自由基的解析势能函数绘制的等值势能图, 图中清晰地再现了  $\text{PH}_2$  自由基的平衡结构特征.

图 1 是固定  $\alpha_{\text{HPH}} = 91.8624^\circ$  的情况下, P—H 键对称伸缩振动的等值势能图. 图 1 准确展示了  $\text{PH}_2$  自由基的平衡结构 ( $R_{\text{P-H}} = 0.142 \text{ nm}$ ), 同时在  $R_{\text{P-H}} = R_{\text{H-P}} = 0.142 \text{ nm}$  处出现一势阱(深约  $3.48 \text{ eV}$ ). 这与优化计算的离解能  $3.483 \text{ eV}$  基本一致, 表示在该处形成稳定的  $\text{PH}_2$  自由基分子, 准确再现了  $\text{PH}_2$  自由基的  $C_{2v}$  结构特征. 由图 1 可以看出, 在  $\text{PH} + \text{H} \rightarrow \text{PH}_2$  反应中存在两个对称的鞍点, 分别位于  $(0.328, 0.142 \text{ nm})$  和  $(0.142, 0.328 \text{ nm})$  处, 活化能约为  $39.318 \text{ kJ/mol}$ . 这种特性说明 P 原子从  $\text{H}_2$  分子中垂线上进攻, 容易同时越过两个鞍点形成稳定的分子; 若从一侧进攻, 则有可能在越过一个鞍点后从另一个鞍点掠过而不能形成稳定的分子.

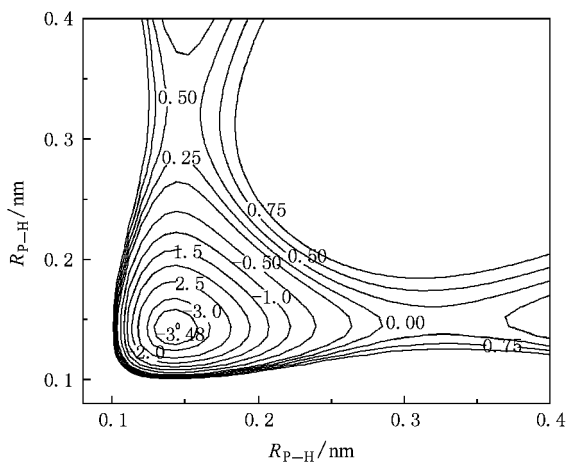


图 1  $\text{PH}_2$  自由基伸缩振动等值势能图 图中势能值的单位为 eV

图 2 是将 H—H ( $R_{\text{H-H}} = 0.20385 \text{ nm}$ ) 键固定在  $x$  轴上, 并以 H—H 键的中点为原点建立  $y$  轴, 使 P 原子绕 H—H 键旋转时所形成的等值势能图. 从图 2 容易看出, 当 P 原子旋转到  $(0.000, 0.096 \text{ nm})$  位置时,  $\text{PH}_2$  自由基的能量最低, 约为  $3.48 \text{ eV}$ . 这表示在该处形成  $\text{PH}_2$  自由基分子, 同样准确再现了  $\text{PH}_2$  的  $C_{2v}$  结构特征 和从头算的结果一致.

图 3 是将 P—H ( $R_{\text{P-H}} = 0.14185 \text{ nm}$ ) 键固定在  $x$  轴上, 以 P—H 键的中点为原点建立  $y$  轴, 使 H 原子绕 P—H 键旋转时所形成的等值势能图. 根据图 3 可计算出, 当 H 原子旋转到与 P 原子距离约为  $0.14185 \text{ nm}$  且  $\alpha_{\text{HPH}} \approx 91.862^\circ$  时,  $\text{PH}_2$  的能量最低, 离解能约为  $3.48 \text{ eV}$ . 这表示在该处形成  $\text{PH}_2$  自由基分子, 也和从头算的结果一致.

$\text{PH}_2$  自由基分子的这三种等值势能图是从不同

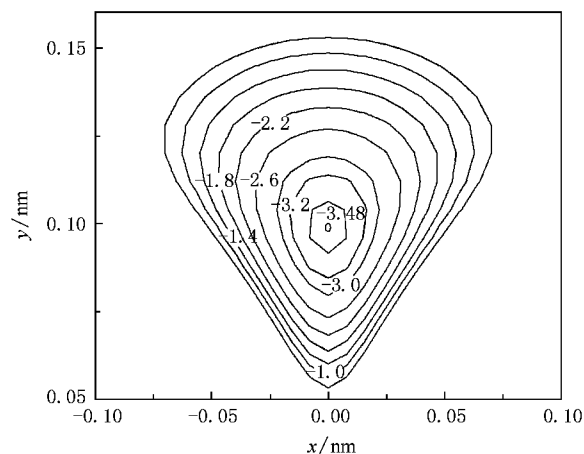


图 2 P 原子绕 H—H 键旋转时的等值势能图 图中势能值的单位为 eV

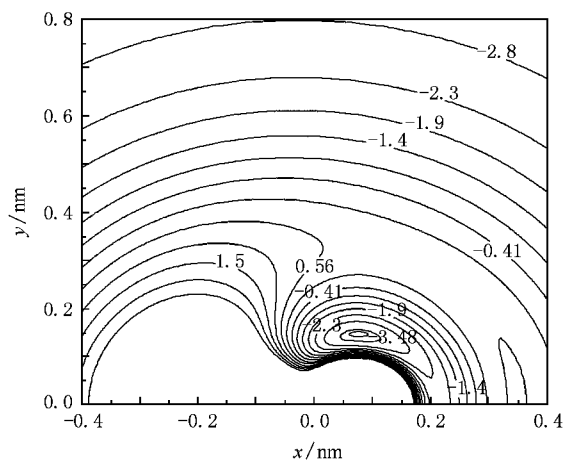


图 3 H 原子绕 P—H 键旋转时的等值势能图 图中势能值的单位为 eV

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  $\text{PH}_2$  ( $C_{2v}$ ,  $X^2 B_1$ ) 自由基的势能函数解析式能够准确地再现它的结构特征.

### 3. 结 论

本文运用 CCSD(T) 方法和系列相关一致基, 对  $\text{PH}_2$  自由基的基态结构进行了优化, 并在优化结构的基础上进行了频率计算. 结果表明,  $\text{PH}_2$  自由基的基态为  $X^2 B_1$ , 平衡结构为  $C_{2v}$  构型. 通过比较, 发现在 cc-pV5Z 基组下得到的平衡核间距 ( $R_{\text{P-H}} = 0.14185 \text{ nm}$ ) 和键角 ( $\alpha_{\text{HPH}} = 91.8624^\circ$ ), 与文献 [13] 实验结果符合较好. 利用 CCSD(T)/cc-pV5Z 方法进一步计算了这一自由基的离解能、简正振动频率和力常

数. 运用多体项展式理论, 导出了  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$  自由基的解析势能函数. 该函数正确地复现了  $\text{PH}_2$  的平衡结构及其能量. 绘出的等值势能图也清晰地

再现了  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$  自由基分子的平衡结构特征和动力学特征, 这为进一步研究  $\text{PH} + \text{H}$  体系的分子反应动力学提供了依据.

- [ 1 ] Courtin R, Gautier D, Marten A, Bézard B, Hanel R 1984 *Astrophys. J.* **287** 899
- [ 2 ] Tokunaga A T, Knacke R F, Ridgeway S T, Wallace L 1979 *Astrophys. J.* **232** 603
- [ 3 ] Canè E, Fusina L, Bürger H, Jerzembeck W, Brünken S, Lewen F, Winnewisser G 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 1
- [ 4 ] Lee J H, Michael J V, Payne W A, Whytock D A, Stief L J 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 3280
- [ 5 ] Berkowitz J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 7065
- [ 6 ] Joyce B A 1985 *Rep. Prog. Phys.* **48** 1637
- [ 7 ] Ramsay D A 1956 *Nature* **178** 374
- [ 8 ] Davies P B, Russell D K, Thrush B A 1976 *Chem. Phys. Lett.* **37** 43
- [ 9 ] Davies P B, Russell D K, Thrush B A, Radford H E 1979 *Chem. Phys.* **44** 421
- [ 10 ] Birss F W, Lessard G, Thrush B A, Ramsay D A 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **92** 269
- [ 11 ] Kakimoto M, Hirota E 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **94** 173
- [ 12 ] Margulès L, Herbst E, Ahrens V, Lewen F, Winnewisser G, Müller H S P 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **211** 211
- [ 13 ] Berthou J M, Pascat B, Guenebaut H, Ramsay D A 1972 *Can. J. Phys.* **50** 2265
- [ 14 ] Berkowitz J, Curtiss L A, Gibson S T, Greene J P, Hillhouse G L, Pople J A 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 375
- [ 15 ] Zittel P F, Lineberger W C 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1236
- [ 16 ] Hills G W, McKellar A R W 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1141
- [ 17 ] Jakubek Z J, Bunker P R, Zachwieja M, Nakhate S G, Simard B, Yurchenko S N, Thiel W, Jensen P 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 094306
- [ 18 ] Jordan P C 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 1442
- [ 19 ] Gu J P, Huang M B, Kong F, Liu S H 1989 *J. Mol. Struct. Theochem.* **201** 39
- [ 20 ] Balasubramanian K, Chung Y S, Glaunsinger W S 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8859
- [ 21 ] Balasubramanian K 1993 *Chem. Phys. Lett.* **204** 601
- [ 22 ] Jursic B S 2000 *J. Mol. Struct. Theochem.* **507** 11
- [ 23 ] Woodcock H L, Wesolowski S S, Yamaguchi Y, Schaefer H F 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5037
- [ 24 ] Ervin K M, Lineberger W C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194303
- [ 25 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A 2004 *Gaussian 03 Revision D.01* (Pittsburgh :Gaussian Inc. )
- [ 26 ] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
- [ 27 ] Hampel C, Peterson K A, Werner H J 1992 *Chem. Phys. Lett.* **190** 1
- [ 28 ] Dunning T H J 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [ 29 ] Woon D E, Dunning T H J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [ 30 ] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1930
- [ 31 ] Ruden T A, Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5874
- [ 32 ] Qian Q, Yang C L, Gao F, Zhang X Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 4420 (in Chinese)[ 钱 琪、杨传路、高 峰、张晓燕 2007 物理学报 **56** 4420 ]
- [ 33 ] Liu Y F, Jiang L J, Ma H, Sun J F 2008 *Chin. Phys.* **17** 2085
- [ 34 ] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York : van Nostrand Reinhold Company ) p250
- [ 35 ] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* ( Beijing : Science Press ) p102 ( in Chinese ) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 102 页 ]
- [ 36 ] Shi D H, Zhang J P, Liu Y F, Sun J F, Yu B H 2008 *J. Mol. Struct. Theochem.* **861** 74

# Analytic potential energy function of $\text{PH}_2(X^2B_1)$ radical using coupled-cluster method in combination with the correlation-consistent basis sets<sup>\*</sup>

Zhang Dong-Ling<sup>†</sup> Tang Qing-Bin Zhang Jin-Ping Shi De-Heng Yu Ben-Hai  
( College of Physics and Electronic Engineering , Xinyang Normal University , Xinyang 464000 , China )  
( Received 23 October 2008 ; revised manuscript received 13 March 2009 )

## Abstract

The equilibrium geometries for the ground state of  $\text{PH}_2$  radical are calculated by using the coupled-cluster single-double model with a perturbative triple excitations (CCSD(T)) method in combination with the series of correlation-consistent basis sets of Dunning and co-workers. It can be found that the cc-pV5Z basis set is the most suitable basis set by comparing the calculations with the experiment. The results obtained at CCSD(T)/cc-pV5Z level of theory are 0.14185 nm for the equilibrium bond length  $R_{\text{P-H}}$ ,  $91.8624^\circ$  for the bond angle  $\alpha_{\text{HPH}}$ , 3.483 eV for the dissociation energy  $D_e$  and 2399.9781, 1128.4213 and  $2407.8374 \text{ cm}^{-1}$  for the normal of vibrational frequencies  $\nu_1(a_1)$ ,  $\nu_2(a_1)$  and  $\nu_3(b_2)$ , respectively. The potential energy function of  $\text{PH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$  is derived using many-body expansion theory. The characters of structure and the change of energy are reflected correctly by the function.

**Keywords** :  $\text{PH}_2$  free radical , many-body expansion theory , analytic potential energy function

**PACC** : 3420 , 3425

<sup>\*</sup> Project supported by the Program for Science and Technology Innovation Talents in Institution of Higher Education of Henan Province , China ( Grant No. 2008 HASTIT008 ).

<sup>†</sup> E-mail : nsom@163.com