

# 用耦合簇理论及相关一致五重基研究 $\text{SiH}_2(X^1A_1)$ 自由基的解析势能函数\*

施德恒<sup>1)†</sup> 张金平<sup>2)</sup> 孙金锋<sup>3)</sup> 刘玉芳<sup>3)</sup> 朱遵略<sup>3)</sup>

1) 空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

2) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

3) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2008 年 10 月 22 日收到; 2009 年 3 月 11 日收到修改稿)

运用单双迭代三重激发耦合簇理论和相关一致五重基对  $\text{SiH}_2$  的基态结构进行了优化, 并在优化结构的基础上进行了离解能和振动频率的计算. 结果表明:  $\text{SiH}_2$  的基态为  $C_{2v}$  结构, 平衡核间距  $R_{\text{Si-H}} = 0.15163 \text{ nm}$ ,  $\text{H-Si-H}$  键的键角  $\alpha = 92.363^\circ$ , 离解能  $D_0(\text{HSi-H}) = 3.2735 \text{ eV}$ , 频率  $\nu_1(a_1) = 1020.0095 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(a_1) = 2074.8742 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(a_1) = 2076.4762 \text{ cm}^{-1}$ . 这些结果与实验值均较为相符. 对  $\text{H}_2$  的基态使用优选出的 cc-pV6Z 基组, 对  $\text{SiH}$  的基态使用优选出的 aug-cc-pV5Z 基组进行几何构型与谐振频率的计算并进行单点能扫描, 且将扫描结果拟合成了解析的 Murrell-Sorbie 函数. 与实验结果及其他理论计算结果比较表明, 本文关于  $\text{SiH}$  自由基光谱常数 ( $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$ ) 的计算结果达到了很高的精度. 采用多体项展式理论导出了  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的解析势能函数, 其等值势能图准确再现了它的离解能和平衡结构特征. 同时还给出了  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基对称伸缩振动等值势能图中存在的两个对称鞍点, 对应于  $\text{SiH} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2$  反应, 势垒高度为  $0.5084 \text{ eV}$ .

关键词:  $\text{SiH}_2$ , Murrell-Sorbie 函数, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3440, 3120C, 3520G

## 1. 引 言

$\text{SiH}_2$  自由基是硅烷分子裂解反应过程中产生的一种重要中间体, 在太阳电池及半导体器件的生产过程中有重要应用价值<sup>[1]</sup>. 自 1967 年 Dubois 小组<sup>[2]</sup>于可见光区内第一次观察到它的  $A^1B_1-X^1B_1$  带的吸收光谱至今, 这一自由基的研究一直是光谱学工作者感兴趣的理论及实验课题, 同时也已取得了许多研究成果.

实验方面, Dubois 及其合作者<sup>[3,4]</sup>分别于 1968 年及 1975 年分析了这一自由基  $A^1B_1(0, \nu_2, 0) - X^1A_1(0, 0, 0)$  ( $\nu_2 = 1 - 6$ ) 前进带的转动谱, 随后 Francisco 等<sup>[5]</sup>获得了  $A^1B_1(0, 7, 0)$  及  $X^1A_1(0, 8, 0)$  态的振动能级. 1989 年, Yamada 等<sup>[6]</sup>观察到了其基态的  $\nu_2$  带, 1991 年 Ishikawa 等<sup>[7]</sup>在荧光光谱实验

中测得了这个态的一些振动特征值. 后来, Ishikawa 等<sup>[8]</sup>对实验结果又进行了更细致的分析. 1993 年, Ishikawa 等<sup>[9]</sup>研究了分子基态的激光感生荧光光谱. 1998 年, Escribano 等<sup>[10]</sup>进一步观察并分析了  $A^1B_1(0, 0, 0) - X^1A_1(0, 0, 0)$  带的转动谱. 最近, Ishikawa 等<sup>[11]</sup>还研究了其基态的振动能级和  $X^1A_1$  态与  $a^1B_1$  态的旋轨相互作用. 理论方面, Gabriel 等<sup>[12]</sup>利用耦合电子对方法计算了  $X^1A_1$  及  $a^1B_1$  态三维势能面. Duxbury 等<sup>[13]</sup>使用一种半定量模型对  $X$  态及  $A$  态的实验数据再次进行了分析. Yurchenko 等<sup>[11]</sup>利用从头算方法计算了  $\text{SiH}_2$  自由基的两个最低单重电子态的若干性质. 目前, 虽然在  $\text{SiH}_2$  自由基的光谱方面做了很多实验研究及理论计算工作, 同时也得出了许多有用的结果, 但这些工作几乎都没有涉及到  $\text{SiH}_2$  自由基基态的解析势能函数.

本文利用 Gaussian03 程序包<sup>[14]</sup>中的单双迭代三

\* 国家自然科学基金(批准号: 60777012, 10874064)和河南省高校科技创新人才支持计划(批准号: 2008HASTIT008)资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

重激发耦合簇 CCSD(T)理论<sup>[15]</sup>和 Dunning 等<sup>[16-18]</sup>的相关一致五重基(cc-pV5Z),对 SiH<sub>2</sub>(*X*<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)的基态结构进行优化,在优化结构的基础上计算它的振动频率、离解能以及力常数,进而导出它的多体项展式势能函数,并根据多体项展式势能函数讨论其势能面的静态特征.

## 2. 计算方法

利用 CCSD(T)理论和 cc-pV5Z 基组对 SiH<sub>2</sub> 自由基基态的平衡结构及 HSi—H 的离解能进行计算.研究表明,当采用较大的相关一致基时 CCSD(T)理论对于这类计算是十分有效的.近年来,已有多人对若干分子<sup>[19-21]</sup>进行了这类计算,作者也使用这一方法对多个自由基<sup>[22-25]</sup>进行了理论研究,均得到了较为满意的计算结果.

计算是在 Gaussian03 程序包<sup>[14]</sup>中进行的.结果表明:SiH<sub>2</sub> 的基态构型为 *C*<sub>2v</sub>,电子态为 *X*<sup>1</sup>A<sub>1</sub>,具体数据如表 1 所列.表 1 中,*D<sub>e</sub>* 为 HSi—H 键的离解能;*R*<sub>Si—H</sub>和 *R*<sub>H—Si</sub> 分别为 Si—H 键和 H—Si 键的键长,*α* 为 H—Si—H 键的键角;*ν*<sub>1</sub>, *ν*<sub>2</sub> 和 *ν*<sub>3</sub> 为振动频率;*f*<sub>11</sub>, *f*<sub>12</sub>, *f*<sub>aa</sub>, *f*<sub>1a</sub> 和 *f*<sub>2a</sub> 均为二阶力常数,采

用原子单位(a.u.).结合文献 3, 26 给出的实验结果可以看出,本文得到的结果具有较高的计算精度.

表 1 CCSD(T)cc-pV5Z 理论水平下 SiH<sub>2</sub>(*C*<sub>2v</sub>, *X*<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 的平衡结构、离解能与振动频率

参 量	本文计算结果	实验结果
<i>R</i> <sub>Si—H</sub> , <i>R</i> <sub>H—Si</sub> /nm	0.15163	0.15163 <sup>[3]</sup>
<i>α</i> (°)	92.363	92.1 <sup>[3]</sup>
<i>D<sub>e</sub></i> (HSi—H)/eV	3.2735	3.27348 <sup>[26]</sup>
<i>ν</i> <sub>1</sub> ( <i>a</i> <sub>1</sub> )/cm <sup>-1</sup>	1020.0095	
<i>ν</i> <sub>2</sub> ( <i>a</i> <sub>1</sub> )/cm <sup>-1</sup>	2074.8742	
<i>ν</i> <sub>3</sub> ( <i>a</i> <sub>1</sub> )/cm <sup>-1</sup>	2076.4762	
<i>f</i> <sub>11</sub> , <i>f</i> <sub>22</sub> /a.u.	0.1587	
<i>f</i> <sub>12</sub> , <i>f</i> <sub>21</sub> /a.u.	0.00044	
<i>f</i> <sub>aa</sub> ( <i>α</i> )/a.u.	0.15732	
<i>f</i> <sub>1a</sub> , <i>f</i> <sub>2a</sub> /a.u.	0.0073	

在 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下对 SiH(*X*<sup>2</sup>Π)自由基的平衡结构、谐振频率和离解能进行了计算,得到的结果及其与文献[27, 28]的实验结果和其他理论计算结果<sup>[16, 17, 29-35]</sup>的比较,一并列入表 2 中.

表 2 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下 SiH(*X*<sup>2</sup>Π)自由基的光谱常数及其与实验结果和其他理论计算结果的比较

<i>D<sub>e</sub></i> /eV	<i>R<sub>e</sub></i> /nm	<i>ω<sub>e</sub></i> /cm <sup>-1</sup>	<i>B<sub>e</sub></i> /cm <sup>-1</sup>	<i>α<sub>e</sub></i> /cm <sup>-1</sup>	<i>ω<sub>e</sub>χ<sub>e</sub></i> /cm <sup>-1</sup>	数据来源
3.1806	0.15223	2046.914	7.4779	0.2178	36.7711	本 文
≤3.1855	0.15201	2041.80	7.4996	0.2190	35.51	文献[27]
3.1328—3.1808	0.15197	2042.523	7.5039	0.21814	36.0552	文献[28]
3.1566	0.1524	2036.2	7.470	0.2147	35.8	文献[16]
—	0.1503	—	—	—	—	文献[17]
3.3051	—	—	—	—	—	文献[29]
3.0900	0.1526	2034.7	7.440	0.2160	36.0	文献[30]
2.8448	0.1552	1965.9	7.193	0.2151	37.2	文献[31]
3.0500	0.1554	2015.0	7.165	0.2080	39.0	文献[32]
3.1215	0.1520	2057.8	7.505	0.2180	37.8	文献[33]
3.1873	0.1521	—	—	—	—	文献[34]

在 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下于 0.09—2.51 nm 的范围内以 0.02 nm 为步长计算 SiH(*X*<sup>2</sup>Π)自由基的势能曲线.为保证拟合精度,本文在平衡位置附近取 0.005 nm 为计算步长.得到的计算结果采用最小二乘法将其拟合成解析的 Murrell-

Sorbie(M-S)函数.

在 CCSD(T)cc-pV6Z 理论水平下计算得到的 H<sub>2</sub>(*X*<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)分子的解析势能函数如表 3 所列.有关计算过程已在文献[35]中给出,在此不再重复.

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

$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$a_4/\text{nm}^{-4}$	$a_5/\text{nm}^{-5}$	$a_6/\text{nm}^{-6}$	$E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
4.7443	50.669	907.01	10742.96	73908	409385	-387.88	0.00142

### 3. 结果及讨论

利用最小二乘法将单点能扫描获得的势能值拟合为如下形式的 M-S 函数<sup>[35]</sup>:

$$V(\rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho). \quad (1)$$

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;  $D_e$  为该态的离解能;  $a_i$  为拟合系数.

使用最小二乘法对(1)式进行拟合. 为得到满意的结果, 本文拟合了  $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$  共 6 种情况, 结果发现  $n=6$  时的拟合结果最为理想. 拟合结果连同其他相关参数一并列入表 4 中.

表 4 CCSD(T)<sub>aug-cc-pV5Z</sub> 理论水平下  $\text{SiH}(X^2\Pi)$  自由基的 M-S 解析势能函数

$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$a_4/\text{nm}^{-4}$	$a_5/\text{nm}^{-5}$	$a_6/\text{nm}^{-6}$	$E_{\text{RMS}}/\text{eV}$
3.1806	0.15223	28.1468	168.719	757.787	-5963.168	-54596.343	206116.64	0.00049

为节省篇幅, 本文不再对得到的光谱常数( $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$ ) 与其他理论计算结果及实验结果进行详细的比较, 但简单的比较即可看出本文结果比其他理论计算结果<sup>[16, 17, 29-34]</sup>更接近于实验结果<sup>[27, 28]</sup>. 简单的计算也可得出, 本文得到的  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$  与实验值<sup>[28]</sup>间的偏差分别仅为 0.14%, 0.21%, 0.35%, 0.16% 和 1.98%,  $D_e$  也与实验值相符较好. 这些都说明表 4 列出的解析势能函数值是准确的.

下面研究  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的多体项展式势能函数. 满足这一  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基离解极限的多体项展式势能函数可以写成如下形式:

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{HSi}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{SiH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HSiH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

式中,  $R_1 = R_2 = R_{\text{Si-H}}$ ;  $R_3 = R_{\text{H-H}}$ ;  $V_{\text{HSi}}^{(2)}(R_1)$ ,  $V_{\text{SiH}}^{(2)}(R_2)$  和  $V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3)$  均为两体项, 分别如表 3、表 4 所列.

为便于推导多体项势能函数, 需要选择适当的参考构型. 本文选取  $C_{2v}$  结构( $R_{e1} = R_{e2} = R_{\text{Si-H}} =$

为评价表 4 列出的解析势能函数的拟合质量, 作者在拟合过程中采用下式计算拟合过程的方均根误差(root-mean square error)<sup>[36]</sup>:

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

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,  $N$  是拟合的数据点数(这里  $N=87$ ).  $n=6$  时的方均根误差仅为 0.00049 eV. 显然本文的拟合精度远远超过了通常所要求的化学精度<sup>[37]</sup>, 因此本文的拟合过程是可靠的, 拟合出的解析势能函数是可信的.

为便于比较, 利用文献<sup>[36]</sup>给出的  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$  的计算公式和表 4 列出的解析势能函数计算得到的  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$  的值, 也一并列入表 2.

0.15163 nm,  $R_{e3} = R_{\text{H-H}} = 0.21882$  nm) 作为参考构型. 选取这一参考构型后, 其内坐标为

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

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  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$ . (3) 式中的  $V_{\text{HSiH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 其形式为

$$V_{\text{HSiH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (5)$$

式中  $P$  为多体项,  $T$  为量程函数, 分别表示为

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

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

优化内坐标中的  $S_2$  对  $R_1$  和  $R_2$  交换是反对称的, 但  $R_1$  和  $R_2$  交换后的分子结构是等同的. 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  $V_{\text{HSIH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ , 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 1 中的数据, 拟合得到的  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的解析势能函数三体项中的参数分别为  $C_0 = 3.46626210$ ,  $C_1 = 1.51084030$ ,  $C_2 = 0.301016808$ ,  $C_3 = 0.390879601$ ,  $C_4 = 3.62377572$ ,  $C_5 = -4.04562902$  和  $C_6 = 2.82083631$ , 两个非线性系数分别为  $\gamma_1 = 0.80$  和  $\gamma_3 = 0.80$ .

图 1 是在  $\alpha = 92.363^\circ$  且把其中的一个 Si—H 键固定在  $x$  轴上的情况下, 根据  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的解析势能函数绘制的表现两个 Si—H 键对称伸缩振动的等值势能图, 该图清晰地再现了  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的离解能及平衡结构特征. 从图 1 可以看出, 这个自由基的平衡结构出现在  $R_{\text{Si-H}} = 0.15 \text{ nm}$  处, 同时在  $R_{\text{Si-H}} = R_{\text{H-Si}} = 0.15 \text{ nm}$  的位置呈现一势阱(深约 3.27 eV). 这与从头算得到的平衡结构 ( $R_{\text{Si-H}} = R_{\text{H-Si}} = 0.15163 \text{ nm}$ ) 和离解能 ( $D_e = 3.27348 \text{ eV}$ ) 是一致的, 它表示在该处形成稳定的  $\text{SiH}_2$  自由基, 准确再现了  $\text{SiH}_2$  自由基的  $C_{2v}$  结构特征, 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  $(0.312, 0.160 \text{ nm})$  和  $(0.160, 0.312 \text{ nm})$  处, 势垒高度为  $0.5084 \text{ eV}$ .

当  $R_{\text{H-H}} = 0.21882 \text{ nm}$  且将 H—H 键固定在  $x$  轴上并以 H—H 键的中点为原点建立  $y$  轴时, 根据  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的解析势能函数并使 Si 原子绕 H—H 键旋转时得到的等值势能图如图 2 所示. 从图 2 容易看出, 当 Si 原子旋转到  $(0.000,$

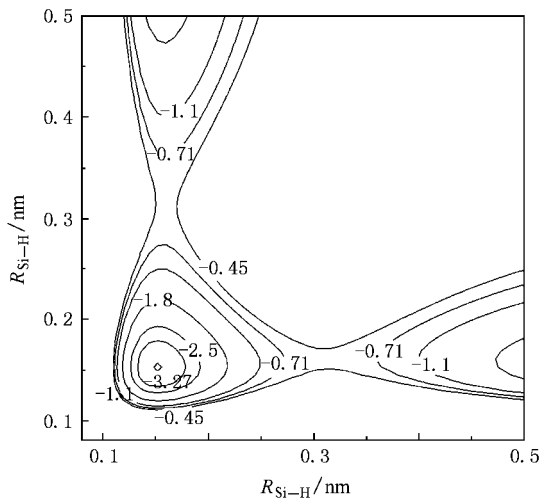


图 1  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  分子伸缩振动势能图 图中势能值的单位为 eV

$0.104 \text{ nm}$ ) 位置时,  $\text{SiH}_2$  自由基的能量最低, 表示在该处形成稳定的  $\text{SiH}_2$ . 这一结果准确再现了  $\text{SiH}_2$  自由基的  $C_{2v}$  结构特征, 同时也和  $\text{SiH}_2$  自由基的从头算结果相一致.

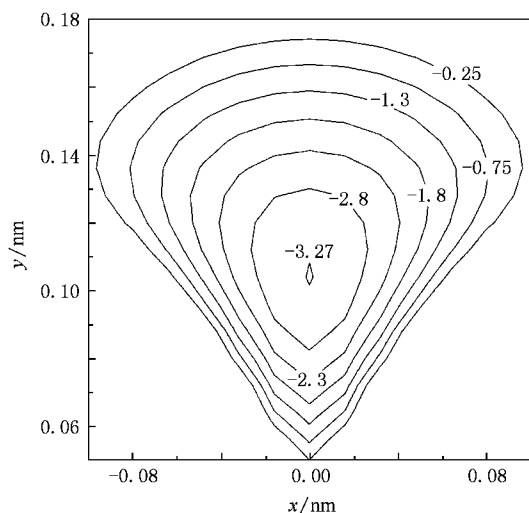


图 2 当 Si 原子绕 H—H 键旋转振动时  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  分子的等值势能图 图中势能值的单位为 eV

将其中的一个 Si—H 键固定在  $x$  轴, 令  $R_{\text{Si-H}} = 0.15163 \text{ nm}$ , 并以该 Si—H 键的中点为原点建立  $y$  轴, 根据  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  自由基的解析势能函数, 使另一个 H 原子绕该 Si—H 键旋转时所形成的等值势能图如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 当 H 原子旋转到  $(0.080, 0.152 \text{ nm})$  位置时,  $\text{SiH}_2$  自由基的能量最低. 与图 2 相同, 它也表示在该处形成稳定的  $\text{SiH}_2$ .

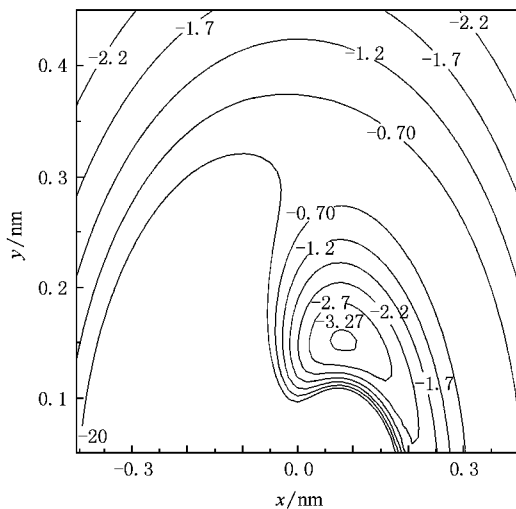


图 3 当 H 原子绕 Si—H 键旋转振动时  $\text{SiH}_2(C_{2v}, X^1A_1)$  分子的等值势能图 图中势能值的单位为 eV

同时这一结果也准确再现了 SiH<sub>2</sub> 自由基的 C<sub>2v</sub> 结构特征,并和 SiH<sub>2</sub> 自由基的从头算结果相一致.

基态 SiH<sub>2</sub> 自由基的这三种等值势能图,从不同角度检验了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<sub>2</sub>( C<sub>2v</sub>, X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> )自由基的势能函数解析表达式能够准确地再现其结构特征.

## 4. 结 论

本文运用 CCSD(T) 理论和相关一致五重基,对 SiH<sub>2</sub> 自由基的基态结构进行了优化计算.结果表明 SiH<sub>2</sub> 的基态平衡结构为 C<sub>2v</sub> 构型.通过比较发现,cc-pV5Z 基组下得到的平衡核间距( R<sub>Si-H</sub> = 0.15163 nm)和键角( α = 92.363°)与实验结果<sup>[3]</sup>相符

较好.利用 cc-pV5Z 基组进一步计算了这一自由基的离解能、振动频率和力常数.同时还采用 CCSD(T) 理论和 aug-cc-pV5Z 对 SiH( X<sup>2</sup>Π )自由基的几何构型进行了优化,计算了它的势能曲线,拟合出相应的解析势能函数并对光谱常数进行了计算,本文的计算结果达到了很高的精度.运用多体项展式理论,导出了 SiH<sub>2</sub>( C<sub>2v</sub>, X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> )自由基的解析势能函数并绘制了其拉伸及旋转振动的等值势能图,从图中可以清楚地看出该函数正确反映了这一自由基的平衡结构及其能量.等值势能图清晰地再现了 SiH<sub>2</sub>( C<sub>2v</sub>, X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> )自由基的离解能和平衡结构特征.同时还给出了 SiH<sub>2</sub> 自由基对称伸缩振动等值势能图中存在的两个对称鞍点,对应于 SiH + H → SiH<sub>2</sub> 反应,势垒高度约为 0.5084 eV.

- [ 1 ] Yurchenko S N, Bunker P R, Kraemer W P, Jensen P 2004 *Can. J. Chem.* **82** 694
- [ 2 ] Dubois I, Herzberg G, Verma R D 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 4262
- [ 3 ] Dubois I 1968 *Can. J. Chem.* **46** 2485
- [ 4 ] Dubois I, Duxbury G, Dixon R N 1975 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **71** 799
- [ 5 ] Francisco J S, Barnes R, Thoman J W 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 2334
- [ 6 ] Yamada C, Kanamori H, Hirota E, Nishiwaki N, Itabashi N, Kato K, Goto T 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 4582
- [ 7 ] Ishikawa H, Kajimoto O 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **150** 610
- [ 8 ] Ishikawa H, Kajimoto O 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **174** 270
- [ 9 ] Ishikawa H, Kajimoto O 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **160** 1
- [ 10 ] Escribano R, Campargue A 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 6249
- [ 11 ] Ishikawa H, Muramoto Y, Mikami N 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **216** 90
- [ 12 ] Gabriel W, Rosmus P, Yamashita K, Morokuma K, Palmieri P 1993 *Chem. Phys.* **174** 45
- [ 13 ] Duxbury G, Alijah A, Trieling R R 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 811
- [ 14 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A Jr, 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, 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 P, 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.)
- [ 15 ] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
- [ 16 ] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1914
- [ 17 ] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [ 18 ] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H 1993 *J. Phys. Chem.* **99** 1930
- [ 19 ] Pawłowski F, Jørgensen P, Olsen J, Hegelund F, Helgaker T, Gauss J, Bak K L, Stanton J F 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6482
- [ 20 ] Ruden T A, Taylor P R, Helgaker T 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1951
- [ 21 ] Ruden T A, Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5874
- [ 22 ] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L, Ma H, Yang X D 2008 *Chin. Phys.* **17** 3678
- [ 23 ] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Zhu Z L, Yu B H, Liu Y F 2008 *J. Mol. Struct.: Theochem* **851** 30
- [ 24 ] Shi D H, Yu B H, Zhang J P, Liu Y F, Zhu Z H 2009 *Int. J. Quant. Chem.* **109** 202
- [ 25 ] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Zhu J L, Liu Y F, Yang X D 2008 *Chin. Phys.* **17** 2090
- [ 26 ] Berkowitz J, Greene J P, Cho H, Rušćić B 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 1235
- [ 27 ] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York: van Nostrand Reinhold) p 598
- [ 28 ] Betrencourt M, Boudjaadar P, Chollet P, Guelachvili G, Morillon-Chapey M 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4121

- [ 29 ] Jordan P C 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 3400
- [ 30 ] Mayer W , Rosmus P 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2356
- [ 31 ] Mavridis A , Harrison J F 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 1979
- [ 32 ] Lewerenz M , Bruna P J , Peyerimhoff S D , Buenker R J 1983 *Mol. Phys.* **49** 1
- [ 33 ] Larsson M 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 5018
- [ 34 ] Ajitha D , Pal S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **309** 457
- [ 35 ] Murrell J N , Carter S , Farantos S C , Huxley P , Varandas J C 1986 *Molecular Potential Energy Functions* ( Chichester : John Wiley & Sons ) p 9
- [ 36 ] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Ma H , Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 165 ( in Chinese ) [ 施德恒、孙金锋、朱遵略、马恒、杨向东 2008 物理学报 **57** 165 ]
- [ 37 ] Aguado A , Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265

## Analytic potential energy function of the $\text{SiH}_2( C_{2v} , X^1 A_1 )$ radical using CCSD( T ) theory in combination with quintuple correlation-consistent basis set \*

Shi De-Heng<sup>1)†</sup> Zhang Jin-Ping<sup>2)</sup> Sun Jin-Feng<sup>3)</sup> Liu Yu-Fang<sup>3)</sup> Zhu Zun-Lüe<sup>3)</sup>

1) *Department of Foundation , First Aeronautical College of Air Force , Xinyang 464000 , China*

2) *College of Physics and Electronic Engineering , Xinyang Normal University , Xinyang 464000 , China*

3) *College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China*

( Received 22 October 2008 ; revised manuscript 11 March 2009 )

### Abstract

The coupled-cluster single-double with a perturbative triple excitations [ CCSD( T ) ] theory in combination with the quintuple correlation-consistent basis set ( cc-pV5Z ) of Dunning and co-workers is employed to determine the equilibrium geometry , dissociation energy and vibrational frequencies of the  $\text{SiH}_2( C_{2v} , X^1 A_1 )$  radical. By comparison , excellent agreement can be found between the present results and the experiments. The values obtained at cc-pV5Z are 0.15163 nm for the equilibrium bond length  $R_{\text{Si-H}}$  ,  $92.363^\circ$  for the bond angle  $\alpha$  of H—Si—H , 3.2735 eV for the dissociation energy  $D_e( \text{HSi—H} )$  and 1020.0095 , 2074.8742 and 2076.4762  $\text{cm}^{-1}$  for the vibrational frequencies  $\nu_1( a_1 )$  ,  $\nu_2( a_1 )$  and  $\nu_3( a_1 )$  , respectively. The equilibrium geometry , harmonic frequency and potential energy curve of the  $\text{SiH}( X^2 \Pi )$  radical are calculated at the CCSD( T )/aug-cc-pV5Z level of theory. The *ab initio* points are fitted to the Murrell-Sorbie function with the least-squares method. The spectroscopic parameters , whether directly determined by the Gaussian03 program package or they are derived from the analytic potential energy function , conform almost perfectly with the available experimental results. The analytic potential energy function of the  $\text{SiH}_2( C_{2v} , X^1 A_1 )$  radical is derived by using the many-body expansion theory. This function correctly describes the configuration and dissociation energy of the  $\text{SiH}_2( C_{2v} , X^1 A_1 )$  radical. Two symmetrical saddle points have been found at ( 0.312 , 0.160 nm ) and ( 0.160 , 0.312 nm ) , respectively. And the barrier height is found to be 0.5084 eV.

**Keywords :**  $\text{SiH}_2$  , Murrell-Sorbie function , many-body expansion theory , analytic potential energy function

**PACC :** 3440 , 3120C , 3520G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60777012 , 10874064 ) and the Program for Science and Technology Innovation Talents in Institution of Higher Education of Henan Province , China ( Grant No. 2008HASTII008 ).

† E-mail : scattering@sina.com.cn