

AsH($X^3\Sigma^-$)及 AsH₂(X^2B_1)自由基的分子结构 与解析势能函数^{*}

施德恒^{1)†} 刘 慧²⁾ 孙金锋³⁾ 朱遵略³⁾ 刘玉芳³⁾

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)

(2009 年 3 月 10 日收到, 2009 年 4 月 14 日收到修改稿)

运用 Gaussian 03 程序包中的单双迭代三重激发耦合簇理论和相关一致五重基优化了 AsH₂ 的基态结构, 并在优化结构的基础上计算了它的离解能和振动频率. 结果表明: AsH₂ 基态的平衡构型具有 C_{2v} 对称性, 键长 $R_{\text{As-H}} = 0.1508 \text{ nm}$, 键角 $\angle\text{HAsH} = 91.2231^\circ$, 离解能 $D_e(\text{HAs-H}) = 2.8795 \text{ eV}$, 振动频率 $\nu_1(a_1) = 1013.3361 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 2225.1347 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 2233.7565 \text{ cm}^{-1}$. 这些结果与实验值较为相符. 对 H₂ 的基态使用优选出的 cc-pV6Z 基组, 对 AsH 的基态使用优选出的 cc-pV5Z 基组进行平衡几何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 Murrell-Sorbie 函数. 与实验数据及其他理论结果的比较表明, 本文关于 AsH($X^3\Sigma^-$) 自由基光谱常数($D_0, D_e, R_e, \omega_e, B_e, \alpha_e$ 和 $\omega_e \chi_e$) 的计算结果达到了很高的精度并最为完整. 采用多体项展式理论导出了 AsH₂(C_{2v}, X^2B_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. 首次报导了 AsH₂(C_{2v}, X^2B_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, 对应于反应 $\text{AsH} + \text{H} \rightarrow \text{AsH}_2$, 势垒高度约 $0.1512 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$.

关键词: AsH₂, Murrell-Sorbie 函数, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3520

1. 引言

AsH₂ 自由基在化学气相沉积制备高纯砷半导体材料中有重要应用^[1]. 自 1966 年 Dixon 等^[2]于可见光区第一次观察到 AsH₂ 自由基 $A^2A_1-X^2B_1$ 带的吸收谱以来, 对这一自由基的研究一直是光谱学工作者感兴趣的实验及理论课题, 同时也已取得了许多研究成果.

实验方面, 1968 年 Dixon 等^[3]再次在可见光区研究了这个自由基 $A^2A_1-X^2B_1$ 带的吸收谱, 报道了 X^2B_1 及 A^2A_1 态的转动常数、离心畸变常数和自旋-转动耦合常数. 同年, Jackel 等^[4]报道了这个自由基的 EPR 谱. 1986 年, Ni 等^[5]使用 ArF 激光光解产生 AsH₂ 自由基的方法研究了 $A^2A_1-X^2B_1$ 带的发射谱, 报道了 X^2B_1 及 A^2A_1 态的某些振动结构. 1995 年,

Hensel 等^[6]利用中红外激光磁共振方法研究了 X^2B_1 态的拉伸及弯曲振动, 报道了这个态的振-转谱. Fujiwara 等^[7,8]使用微波光谱学方法观察到了这个自由基 X^2B_1 态的纯转动谱, 报道了它的某些分子常数(如转动常数、离心畸变常数、自旋-转动耦合常数及超精细耦合常数等). 2000 年, Huges 等^[9]利用远红外激光磁共振方法研究了这个自由基 X^2B_1 态的转动谱, 报道了它的 Zeeman 常数、转动及超精细光谱常数. 最近, He 等^[10]利用激光诱导荧光光谱研究了 $A^2A_1-X^2B_1$ 带的电子跃迁, 观察到了 9 条振动带, 等等. 理论方面, Alberts 等^[11]计算了 X^2B_1 态的平衡几何, Balasubramanian^[12]及 Binning 等^[13]研究了 X^2B_1 态的离解能等. 目前虽然在 AsH₂ 基态光谱方面开展了很多实验及理论研究工作, 同时也得出许多有用的结论, 但这些几乎都不涉及这个自由基的解析势能函数.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10874064 和 60777012)及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: dlehengshi@yahoo.com.cn

本文利用 Gaussian03 程序包^[14]提供的单双迭代三重微扰耦合簇理论 [CCSD (T)]^[15] 和 Dunning 等^[16,17] 的相关一致五重基,对 AsH₂ 的基态结构进行优化,在优化结构的基础上对其进行振动频率、离解能及力常数的计算,进而导出其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)理论和相关一致五重基 cc-pV5Z 对 AsH₂ 基态的平衡结构及 HAs-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)理论对这类计算是十分有效的.近年来,已有多人对若干分子^[18–20]进行了这类计算,作者也使用这一方法研究了多个自由基^[21–23]的光谱,均得到了满意的计算结果.

计算是在 Gaussian03 程序包^[14]中进行的.得到的结果是:AsH₂ 基态构型为 C_{2v} ,电子态为 X^2B_1 ,离解能 D_e (HAs-H)为 2.8795 eV,见表 1.结合文献[10, 24]给出的实验数据可以看出,本文在 cc-pV5Z 基组下得到的结果具有很高的精度.因此,后续的振动频率及力常数都利用这一基组进行计算.

在 CCSD(T)/cc-pV5Z 理论水平下对 AsH($X^3\Sigma^-$)

表 1 CCSD(T)/cc-pV5Z 理论水平下 AsH₂ (C_{2v} , X^2B_1) 的平衡结构、离解能与振动频率

本文计算结果		
平衡结构	$R_{\text{As-H}} = R_{\text{H-As}} = 0.1508 \text{ nm}, \angle \text{HAsH} = 91.2231^\circ$	
振动频率	$\nu_1(a_1) = 1013.3361 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(a_1) = 2225.1347 \text{ cm}^{-1}, \nu_3(a_1) = 2233.7565 \text{ cm}^{-1}$	
离解能	$D_e(\text{HAs-H}) = 2.8795 \text{ eV}$	
二阶力常数(原子单位)	$f_{11} = f_{22} = 0.18675, f_{12} = f_{21} = -0.00065$ $f_{aa}(\angle \text{HAsH}) = 0.15762, f_{1a} = f_{2a} = 0.00890$	
实验结果		
平衡结构 ^[10]	$R_{\text{As-H}} = R_{\text{H-As}} = 0.15183 \text{ nm}, \angle \text{HAsH} = 90.75^\circ$	
离解能 ^[24]	$D_e(\text{HAs-H}) = 2.879 \text{ eV}$	

表 2 CCSD(T)/cc-pV5Z 理论水平下 AsH($X^3\Sigma^-$) 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

数据来源	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_0/eV
本文计算	2.9351	0.15137	2194.341	43.1235	7.3980	0.2031	2.8004
实验结果 ^[6]	—	0.15231	2155.503	39.2227	7.3070	—	—
实验结果 ^[24]	—	—	—	—	—	—	2.80 ± 0.03
实验结果 ^[25]	—	0.1522	2183	—	—	—	—
实验结果 ^[26]	—	0.15232	2175	49	7.3067	0.2117	—
实验结果 ^[27]	—	0.15232	—	—	7.3063	—	—
实验结果 ^[28]	—	0.15231	—	—	7.3070	—	—
实验结果 ^[29]	< 3.6	0.15344	2130	—	7.1998	—	—
理论计算 ^[12]	2.7019	—	—	—	—	—	—
理论计算 ^[13]	—	0.1520	2302	—	—	—	2.6976
理论计算 ^[30] (CPF)	2.82	0.1523	2151	—	—	—	—
(SDCI)	2.59	0.1509	2255	—	—	—	—
(SCF)	1.78	0.1517	2262	—	—	—	—
理论计算 ^[31]	—	0.15335	2373	—	7.208	—	2.83
理论计算 ^[32]	2.71	0.1528	2194	—	—	—	2.60
理论计算 ^[33]	2.75	0.1535	2163	—	—	—	—
理论计算 ^[34]	2.73	0.15234	2159.5	—	—	—	—
理论计算 ^[35]	2.8830	0.1523	2165	41	7.308	0.213	2.75
理论计算 ^[36]	2.7314	0.1533	—	—	—	—	—
理论计算 ^[37]	2.737	0.1534	—	—	—	—	—

自由基的平衡结构、谐振频率和离解能进行计算,得到的结果及其与实验结果^[6,24-29]和其他理论计算结果^[12,13,30-37]的比较,一并列入表 2 中.

在 CCSD(T)/cc-pV5Z 理论水平下于 0.05—2.05 nm 的范围内、以 0.04 nm 为步长计算 AsH

($X^3\Sigma^-$)自由基的势能曲线.得到的计算结果采用最小二乘法将其拟合成 Murrell-Sorbie(M-S)函数.

H₂($X^1\Sigma_g^+$)分子的解析势能函数是在 CCSD(T)/cc-pV6Z 理论水平下计算得到的,作者已在文献[38]中详细报道过,如表 3 所列.

表 3 CCSD(T)/cc-pV6Z 理论水平下 H₂($X^1\Sigma_g^+$)分子的 M-S 解析势能函数

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

3. 结果与讨论

3.1. AsH($X^3\Sigma^-$)自由基的解析势能函数

利用最小二乘法将 AsH($X^3\Sigma^-$)自由基的从头算势能值拟合为如下形式的 M-S 函数^[39],即

表 4 CCSD(T)/cc-pV5Z 理论水平下 AsH($X^3\Sigma^-$)自由基的 M-S 函数

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	a_6/nm^{-6}	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
2.93512	0.15137	23.0830	-25.6982	-143.7629	-14435.727	94191.368	-148928.567	0.00883

为评价表 4 列出的解析势能函数的拟合质量,作者采用下式计算拟合过程的方均根误差:

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

这里, ΔE_{RMSE} 为方均根误差; V_{APEF} 和 V_{abinitio} 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 $N=90$). $n=6$ 时的方均根误差仅为 0.00883 eV(相当于 0.2039 kcal/mol)(1 cal=4.184 J).显然本文的拟合精度远远超过了通常所要求的化学精度(1.0 kcal/mol)^[40],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[21—23]给出的 B_e 、 α_e 和 $\omega_e\chi_e$ 的计算公式及表 4 列出的解析势能函数计算得到的 B_e 、 α_e 、 $\omega_e\chi_e$ 和 D_0 的值,也列入表 2 中.

为节省篇幅,本文不对这里得到的光谱常数(D_e 、 D_0 、 R_e 、 ω_e 、 B_e 、 α_e 和 $\omega_e\chi_e$)与实验结果^[6,24-29]及其他理论计算结果^[12,13,30-37]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结果更加完整、也更接近实验值.例如,本文得到的 D_0 值与仅有的实验结果^[24]极其相符,这为其他理论结果所不及.得到的 R_e 、 ω_e 、 B_e 和 α_e 偏离实验值也很小,

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

式中, $\rho = R - R_e$, 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.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.

这些都说明表 4 列出的解析势能函数是准确的.

3.2. AsH₂(C_{2v} , X^2B_1)自由基的解析势能函数

下面研究 AsH₂(C_{2v} , X^2B_1)自由基的多体项展式势能函数.满足这一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:

$$\begin{aligned} V(R_1, R_2, R_3) \\ = V_{\text{H-As}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{As-H}}^{(2)}(R_2) \\ + V_{\text{H-H}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HAsH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $R_1 = R_2 = R_{\text{As-H}}$, $R_3 = R_{\text{H-H}}$, $V_{\text{H-As}}^{(2)}(R_1)$, $V_{\text{As-H}}^{(2)}(R_2)$, $V_{\text{H-H}}^{(2)}(R_3)$ 均为两体项,分别为表 3,4 所列.

为便于推导多体项展式势能函数,需要选择适当的参考构型.本文选取 C_{2v} 结构($R_1^0 = R_2^0 = R_{\text{As-H}} = 0.1508$ nm, $R_3^0 = R_{\text{H-H}} = 0.2155$ nm)作为参考构型.选取这一构型后,其内坐标为

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3),$$

相应的对称优化内坐标为

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

在 X 轴上并以 $\text{H}-\text{H}$ 键的中点为原点建立 Y 轴, 让 As 原子绕 $\text{H}-\text{H}$ 键旋转时所形成的等值势能图. 从图 2 可以计算出, 当 As 原子旋转到 $(0.000 \text{ nm}, 0.112 \text{ nm})$ 位置时, AsH_2 自由基的能量最低, 表示在该处形成稳定的 AsH_2 自由基. 这一结果准确再现了 AsH_2 自由基的 C_{2v} 结构特征, 同时也和 AsH_2 自由基的从头算结果相一致.

图 3 是将其中的一个 $\text{As}-\text{H}$ 键固定在 X 轴上且令 $R_{\text{As-H}} = 0.1508 \text{ nm}$ 、以该 $\text{As}-\text{H}$ 键的中点为原点建立 Y 轴并让另一个 H 原子绕该 $\text{As}-\text{H}$ 键旋转时所形成的等值势能图. 从图 3 也容易算出, 当 H 原子旋转到 $(0.080 \text{ nm}, 0.152 \text{ nm})$ 处时, AsH_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 AsH_2 自由基. 同时这一结果也准确再现了 AsH_2 自由基的 C_{2v} 结构特征、并和 AsH_2 自由基的从头算结果相一致.

基态 AsH_2 自由基的这三种等值势能图, 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 $\text{AsH}_2(X^2B_1)$ 自由基的势能函数解析表达式能够准确再现它的结构特征.

4. 结 论

本文运用 CCSD(T) 理论和相关一致五重基, 对 AsH_2 自由基的基态结构进行了优化. 结果表明 AsH_2 的基态平衡结构为 C_{2v} 构型. 通过比较, 发现 cc-pV5Z 基组下得到的平衡核间距 ($R_{\text{As-H}} = 0.1508 \text{ nm}$) 和键角 ($\angle\text{HAS} = 91.2231^\circ$) 与实验结果较为相符. 随后利用这一 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, 同时还优化了 $\text{AsH}(X^3\Sigma^-)$ 的几何构型、研究了它的势能曲线、拟合出了相应的解析势能函数并计算了光谱常数, 结果表明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 $\text{AsH}_2(X^2B_1)$ 自由基的解析势能函数并绘制了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, 绘出的等值势能图也清晰地再现了 $\text{AsH}_2(X^2B_1)$ 自由基的离解能和平衡结构特征. 报道了 AsH_2 自由基对称伸缩振动等值势能图中存在的两个对称鞍点, 对应于反应 $\text{AsH} + \text{H} \rightarrow \text{AsH}_2$, 势垒高度约为 $0.1512 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$.

- [1] Heinecke H, Brauers A, Lüth H, Balk P 1986 *J. Cryst. Growth* **77** 241
- [2] Dixon R N, Duxbury G, Lamberton H M 1966 *Chem. Commun. (London)* **14** 460
- [3] Dixon R N, Lamberton H M 1968 *J. Mol. Spectrosc.* **25** 12
- [4] Jackel G S, Gordy W 1968 *Phys. Rev.* **176** 443
- [5] Ni T, Lu Q, Ma X, Yu S, Kong F 1986 *Chem. Phys. Lett.* **126** 417
- [6] Hensel K D, Hughes R A, Brown J M 1995 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** 2999
- [7] Fujiwara H, Kaori K, Hiroyuki O, Saito S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5451
- [8] Fujiwara H, Saito S 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **192** 399
- [9] Hughes R A, Brown J M, Evenson K M 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **200** 210
- [10] He S H, Clouthier D J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 154312
- [11] Alberts L, Handy N C 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2107
- [12] Balasubramanian K 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 2443
- [13] Binning R C, Curtiss L A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 1860
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Jr 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, 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 PA: Gaussian Inc.)
- [15] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
- [16] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H 1993 *J. Phys. Chem.* **99** 1930
- [17] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [18] Bak K L, Gauss J, Jørgensen P, Olsen J, Helgaker T, Stanton J F 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 6548

- [19] Ruden T A, Taylor P R, Helgaker T 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1951
- [20] Ruden T A, Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5874
- [21] 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
- [22] Shi D H, Yu B H, Zhang J P, Liu Y F, Zhu Z H 2009 *Int. J. Quant. Chem.* **109** 202
- [23] Zhang J P, Shi D H, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 558
- [24] Berkowitz J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 7065
- [25] Kawaguchi K, Hirota E 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **106** 423
- [26] Anaconda J R, Davies P B, Johnson S A 1985 *Mol. Phys.* **56** 989
- [27] Beutel M, Setzer K D, Shestakov O, Fink E H 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **178** 165
- [28] Fujiwara H, Kobayashi K, Ozeki H, Saito S, Jaman A I 1997 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 1045
- [29] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular spectra and molecular structure* (Vol. 4) *Constants of diatomic molecules* (New York :Van Nostrand Reinhold) p 44
- [30] Pettersson L G M, Langhoff S R 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 3130
- [31] Matsushita T, Marian C M, Klotz R, Peyerimhoff S D 1987 *Can. J. Phys.* **65** 155
- [32] Balasubramanian K, Nannegari V 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **138** 482
- [33] Alekseyev A B, Liebermann H P, Hirsch G, Buenker R J 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 2028
- [34] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [35] Hirata S, Yanai T, De Jong W A, Nakajima T, Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3297
- [36] Mintz B, Wilson A K 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 134106
- [37] Yockel S, Wilson A K 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 174310
- [38] Zhang J P, Shi D H, Sun J F 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 1404 (in Chinese) [张金平、施德恒、孙金锋 2008 原子与分子物理学报 **25** 1404]
- [39] 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]
- [40] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265

Investigations on molecular structure and analytic potential energy function of the $\text{AsH}(X^3\Sigma^-)$ and $\text{AsH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$ radicals^{*}

Shi De-Heng^{1)†} Liu Hui²⁾ Sun Jin-Feng³⁾ Zhu Zun-Lüe³⁾ Liu Yu-Fang³⁾

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

2) (College of Physics & Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

3) (College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 10 March 2009 ; revised manuscript received 14 April 2009)

Abstract

The CCSD(T) theory in combination with the cc-pV5Z basis set is used to determine the equilibrium geometry, dissociation energy and vibrational frequencies of $\text{AsH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$ radical. By comparison, excellent agreement can be found between the present results and the experiments. The values obtained at present are of 0.1508 nm for the equilibrium bond length $R_{\text{As-H}}$, 91.2231° for the bond angle $\angle\text{HAsH}$, 2.8795 eV for the dissociation energy $D_e(\text{HAs-H})$ and 1013.3361 cm^{-1} , 2225.1347 cm^{-1} and 2233.7565 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 $\text{AsH}(X^3\Sigma^-)$ radical are calculated at the CCSD(T)/cc-pV5Z level of theory. The *ab initio* results are fitted to the Murrell-Sorbie function with the least-square method. The spectroscopic parameters are in excellent agreement with the experiments. The analytic potential energy function of the $\text{AsH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$ radical is derived by using the many-body expansion theory. This function correctly describes the configuration and dissociation energy of the $\text{AsH}_2(C_{2v}, X^2B_1)$ radical. Two symmetrical saddle points have been found at (0.160 nm, 0.296 nm) and (0.296 nm, 0.160 nm), respectively. And the barrier height is equal to $0.1512 \times 4.184\text{ kJ/mol}$.

Keywords : AsH_2 , Murrell-Sorbie function, many-body expansion theory, potential energy function

PACC : 3520

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874064 and 60777012) and the Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province in China (Grant No. 2008HASITT008).

[†] E-mail: dehengshi@yahoo.com.cn