

SiO₂ 分子的基态(X^1A_1)结构与分析势能函数^{*}

伍冬兰^{1)†} 程新路^{1)†} 杨向东¹⁾ 谢安东^{1)‡} 余晓光²⁾ 邓小辉¹⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

2) 井冈山学院数理学院, 吉安 343009

(2005 年 12 月 27 日收到 2006 年 2 月 24 日收到修改稿)

应用群论及原子分子反应静力学方法推导了 SiO₂ 分子的电子态及其离解极限. 采用 B3P86 方法, 在 6-311G^{**} 水平上, 优化出 SiO₂ 基态分子稳定构型为单重态的 C_{2v} 构型, 其平衡核间距 $R_e = R_{Si-O} = 0.1587$ nm, $\angle OSiO = 111.2^\circ$, 能量为 -440.4392 a.u.. 同时计算出基态的简正振动频率: 对称伸缩振动频率 $\nu(B_2) = 945.4$ cm⁻¹, 弯曲振动频率 $\nu(A_1) = 273.5$ cm⁻¹ 和反对称伸缩振动频率 $\nu(A_1) = 1362.9$ cm⁻¹. 在此基础上, 使用多体项展式理论方法, 导出了基态 SiO₂ 分子的全空间解析势能函数, 该势能函数准确再现了 SiO₂(C_{2v}) 平衡结构.

关键词: SiO₂ 分子, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3110, 3120D, 3130, 3520D

1. 引言

分子势能函数是在 Born Oppenheimer 近似下固定核坐标时给定电子状态下的电子本征能量, 是分子电子能量的完全描述, 同时也是核运动的势能函数, 是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础. 二氧化硅作为世界上真正实现产业化的无机纳米粉体材料, 在橡胶、涂料、胶黏剂、油墨、塑料以及医药和航天航空等领域有着广泛的应用^[1,2], 也是国防和高科技领域不可缺少的重要材料, 因此有必要对该分子进行深刻地研究. 二氧化硅的结构, 特别是它的势能面的研究很少见文献报道.

本文采用 Gaussian 03 程序, 用密度泛函理论 (DFT) B3P86 方法^[3]对 SiO 和 SiO₂ 分子体系的结构和性质进行了理论计算, 利用多体项展式势能函数^[4]推导出了 SiO₂ 分子的全空间解析势能函数. 这种方法已广泛应用在过渡金属的分析势能函数上, 并且得到了比较好的结果^[5-7], 但对于短周期元素形成的化合物的相关方面的研究比较少. 在文献 [8] 中主要是研究了基态二氧化硅 C_s 结构的势能面, 而且只给出了等值势能伸缩图, 本文主要是研究基态二氧化硅 C_{2v} 结构全空间解析函数, 不仅研究了

等值势能伸缩图, 还研究了等值势能旋转图, 进一步清晰地再现了基态二氧化硅 C_{2v} 的结构. 这对于了解二氧化硅的性质、结构以及进行光谱分析具有重要的参考价值.

2. 理论与计算方法

2.1. SiO₂ 分子的电子状态及其离解极限

Si 原子的电子态为 $^3P_g, ^1D_g, ^1S_g$, 当生成 SiO₂ (C_{2v}) 分子时, 其对称性会进一步降低. 根据原子分子反应静力学原理^[4,9], $^3P_g, ^1D_g, ^1S_g$ 分解为 C_{2v} 不可约表示的直和, 即

$$^3P_g(\text{Si}) \rightarrow ^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2,$$

$$^1D_g(\text{Si}) \rightarrow ^1A_1(2) + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2,$$

$$^1S_g(\text{Si}) \rightarrow ^1A_1.$$

设 O₂ 处于基态 $X^3\Sigma_g^-$, 分解为 C_{2v} 不可约表示的直和 3A_2 , 两者直积, 并约化解为

$$^3A_2 \otimes (^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2)$$

$$\rightarrow ^1,3,5A_1 + ^1,3,5B_2 + ^1,3,5B_1,$$

$$^3A_2 \otimes (^1A_1(2) + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2)$$

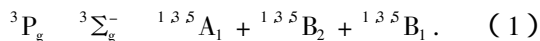
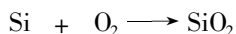
$$\rightarrow ^3A_2(2) + ^3A_1 + ^3B_2 + ^3B_1,$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10376021)和江西省教育厅科技项目(批准号: 2006261)和井冈山学院(批准号: J206161)资助的课题.

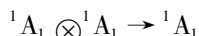
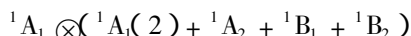
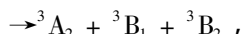
[†] Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn



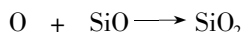
包含 1A_1 项,因此由基态的 $O_2({}^3\Sigma_g^-)$ 和基态 $Si({}^3P_g)$ 可以生成 $SiO_2(C_{2V})$ 分子,可表示为



O原子基态电子状态为 ${}^3P_g, {}^1D_g, {}^1S_g$,当生成 $SiO_2(C_{2V})$ 分子时,对称性也会降低,根据原子分子反应静力学原理^[4],三者分解为 C_{2V} 不可约表示的直和,如上所示.设 SiO 处于基态 $X^1\Sigma^+$,分解为 C_{2V} 不可约表示的直和 1A_1 ,两者直积,并约化分解为

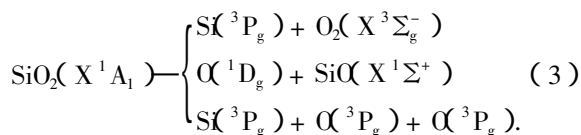


包含 1A_1 ,根据能量最优原理^[9],只取 1D_g 电子态,因此由基态的 $O_2({}^1D_g)$ 和基态 $Si({}^1\Sigma^+)$ 可以生成 $SiO_2(C_{2V})$ 分子,可表述为



同理由两个基态 $O({}^3P_g)$ 和基态 $Si({}^3P_g)$ 生成 $SiO_2(C_{2V})$ 分子时的电子组态时也包含 1A_1 项.

对比(1)(2)式,可知 SiO_2 分子的基态电子状态为 X^1A_1 .根据微观可逆性原则^[9],基态 $SiO_2(X^1A_1)$ 的可能离解极限为



上述三式的三个通道均符合自旋限制和对称性限制.

2.2. SiO_2 分子平衡结构与振动频率

在B3P86/6-311G**水平上对基态 SiO_2 的角形结构的单重态、三重态和五重态进行优化,计算得出单重态的基态 SiO_2 分子的能量最低,最稳定,属于 C_{2V} 点群,并且计算出了 SiO_2 体系基态的平衡几何结构、谐性力常数和简正振动频率,它具有 1A_1 对称性的电子态, $\angle OSiO = 111.2058^\circ$, $R_e = R_{Si-O} = 0.1587$ nm,能量为 -440.4392 a.u..本文计算出来的基态简正谐振频率为:对称伸缩振动频率 $\nu_1 =$

945.4 cm^{-1} ,弯曲振动频率 $\nu_2 = 273.7$ cm^{-1} 和反对称伸缩振动频率 $\nu_3 = 1362.9$ cm^{-1} ,与文献[10]和实验值^[11]的对比列于表1.由表1可以看出我们的计算结果更接近于实验值.

表1 $SiO_2(X^1A_1)$ 分子的 $ab initio$ 计算和实验振动频率

频率	实验值 ^{a)} / cm^{-1}	SCF ^{b)} / cm^{-1}	本文值/ cm^{-1}
ν_1	1010 ± 20	1100	945.4
ν_2	272.5	300	273.7
ν_3	1416.4	1570	1362.9

a)文献[11].

b)文献[10].

为了计算 $SiO_2(X^1A_1)$ 对应于离解极限 $Si({}^3P_g) + O({}^3P_g) + O({}^3P_g)$ 的离解能 D_e ,在B3P86/6-311G**水平上,首先优化出 $SiO_2(X^1A_1)$ 平衡结构的能量为 -440.4392 a.u.,然后,计算 $Si({}^3P_g)$ 的能量为 -289.5966 a.u., $O({}^3P_g)$ 的基态能量为 -75.1124 a.u.,因此 $SiO_2(X^1A_1)$ 的离解能可计算为 $D_e = E_{(Si)} + 2E_{(O)} - E_{(SiO_2)} = 16.81$ eV,表2列出了 $ab initio$ 计算出的有关参数.

表2 $SiO_2(X^1\Sigma_g^+)$ 结构参数与力常数

键长/nm	$R = R_{Si-O} = 0.1587$	$r = R_{O-Si} = 0.1587$
键角/ $^\circ$	$\theta = \angle OSiO = 111.2058$	
离解能 ^{a)} /eV	16.81	
力常数 ^{b)}	$f_{RR} = f_{rr} = 0.29103$	$f_{Rr} = 0.11084$
	$f_{R\theta} = f_{r\theta} = 0.0191$	$f_{\theta\theta} = 0.10739$

a)基态原子的能量为分子体系能量零点;b)内坐标力常数的单位为原子单位a.u..

2.3. 基态(X^1A_1) SiO_2 分子多体项展式分析势能函数

三原子分子的解析势能函数和势能面是研究分子反应动力学的基础,是三维空间的一个超曲面,若选满足(3)式离解极限最后一个离解极限为能量零点,则 SiO_2 基态(X^1A_1)分子的多体项展式分析势能函数应为^[4]

$$V = V_{OSi}^{(2)}(R_1) + V_{SiO}^{(2)}(R_2) + V_{OO}^{(2)}(R_3) + V_{OSiO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (4)$$

其中 $R_1 = R_2 = R_{Si-O}$, $R_3 = R_{O-O}$ (4)式中的二体项采用Murrell-Sorbie势能函数

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

式中 $\rho = R - R_e$, R, 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, 已用相同的 *ab initio* 计算方法给出.

二体项势能函数参数列于表 3 中. O₂(X³Σ_g⁻) 的势能函数引用文献值^[4]. 本文主要是推导三体项.

表 3 SiO 和 O₂ 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}
SiO(X ¹ Σ ⁺)	13.27	0.1498	38.460	348.077	1210.5
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	5.213	0.1208	60.8	1147.7	11003.0

在推导的多体项展式的势能函数时^[4], 要选择适当的参考坐标, 本文选取 C_{2v} 结构($R_1^0 = R_2^0 = R_{\text{Si-O}} = 0.1587\text{nm}$, $R_3^0 = R_{\text{O-O}} = 0.2619\text{nm}$)作为参考坐标, 则内坐标为

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

相应的对称优化内坐标为

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

(4) 式中的 $V_{\text{OSiO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 采用的形

式为^[4]

$$V_{\text{OSiO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (6)$$

式中 P 为对称优化内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数, 它们的形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_3 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_3^4 + C_7 S_1^2 + C_8 S_1(S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2, \quad (7)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)], \quad (8)$$

其中 S_2 对 R_1 与 R_2 交换反对称, 但分子结构应是等同的, 为此, P 中 S_2 只能含偶次项.

要求得 $V_{\text{OSiO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$, 需定出十个线性系数 $C_1 - C_{10}$ 和两个非线性系数 (γ_1, γ_3), 对势能表面进行非线性优化, 确定出两个非线性系数, 而 10 个线性系数由 10 个已知条件确定, 该条件是表 3 所列六个二阶线性力常数及离解能, 外加平衡结构的总势能对 R_i 的一阶偏微分, 此时取 $V_1 = V_2 = 0$, V_1, V_2 分别为总的势能对 R_1 和 R_2 求导, 共计十个条件. 结果如表 4. 根据分析势能函数绘制 (4) 式的等值势能图如图 1, 2, 3 所示.

表 4 SiO₂ 分析势能函数三体项参数

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
-0.532017	-5.615255	-3.687888	1.857291	1.627863	-0.255644
C_6	C_7	C_8	C_9	γ_1	γ_3
-0.974123	-6.102308	-6.102308	5.385998	1.6	1.6

3. 结果与讨论

图 1、图 2 和图 3 是根据分析势能函数绘制的等值势能图, 其中清晰再现了基态 SiO₂(X¹A₁) 分子平衡结构的特征. 图 1 是固定 ∠OSiO = 111.2058° 时, 把 Si—O 键固定在 X 轴上, 表现 Si—O 键和 Si—O 键伸缩振动的等值势能图, 图中可以准确分析出 SiO₂ 分子的平衡结构 ($R_{\text{Si-O}} = 0.1587\text{nm}$), 在 $R_{\text{Si-O}} = R_{\text{O-Si}} = 0.1587\text{nm}$ 处, 出现一势阱 (-16.69eV), 这和优化结构的离解能 16.81 eV 也基本上一致, 说明由 O + SiO 生成 SiO₂ 基态分子存在很深的势阱, 容易生成很稳定的 SiO₂ 分子, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 因此, 这可能是一个容易发生的无阈能反应.

图 2 和图 3 中是分别固定 $R_{\text{O-O}} = 0.2619\text{nm}$ 和 $R_{\text{Si-O}} = 0.1587\text{nm}$ 在 X 轴上, 让 Si 原子绕 O—O 键和让 O 原子绕 Si—O 键转动的等值势能图. 图 2 中也清晰地显示了基态 SiO₂(X¹A₁) 分子的平衡结构特征, 当 Si 原子处于 ∠OSiO 平分线即接近中垂线时, 且 $R_{\text{Si-O}} = 0.1587\text{nm}$ 处有一角形极小值, 分子能量为 16.5 eV, 在 (-0.1 nm, 1.1 nm) 处有一个鞍点, 能量约为 12.5 eV, 这说明 Si 原子绕着 O—O 键旋转时, Si 要发生内迁移需要克服 4.0 eV 的能垒才能形成稳定的 SiO₂ 分子. 图 3 同样也再现了基态 SiO₂(X¹A₁) 分子的平衡结构特征, 从图上可以看出不存在鞍点, 而存在一个极小点, 说明 O 原子绕 Si—O 转动时, 当 O 沿着接近 90° 方向去进攻 Si—O 键时, Si—O 键就比较容易断裂, 因而能生成比较稳定 SiO₂ 分子, 这和伸缩图得出的结论一样. 从整个

分析表明,得到的基态 SiO_2 (X^1A_1) 分子的势能函数解析式,正确反应了基态 SiO_2 (X^1A_1) 分子平衡结构特征.

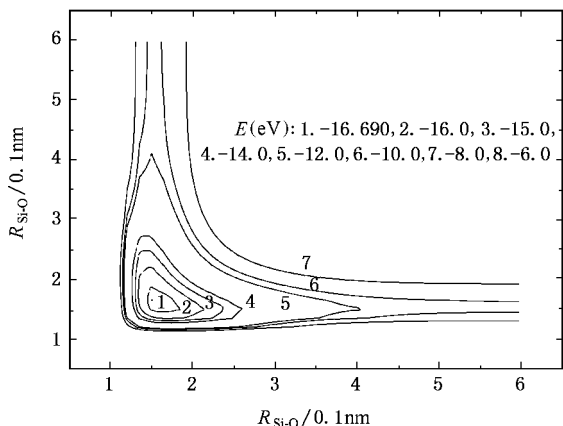


图 1 SiO_2 的伸缩振动势能图

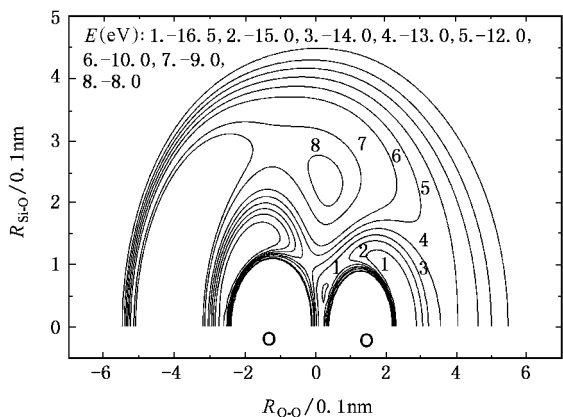


图 2 SiO_2 的旋转势能图

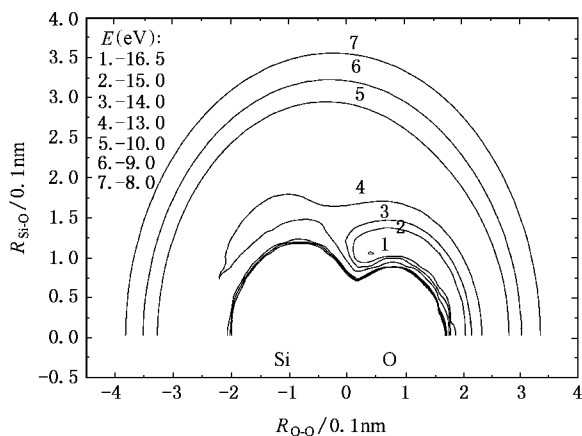


图 3 SiO_2 的旋转势能图

4. 结 论

本文在 B3P86/6-311G** 水平上分别对 SiO 和 SiO_2 进行优化计算,得到它们基态分子的电子状态分别为 $^1\Sigma^+$ 和 1A_1 ,平衡几何结构分别为 $C_{\infty v}$ 和 C_{2v} ,还有离解能.然后用最小二乘法拟合出 SiO 基态分子的 Murrell-Sorbie 解析势能函数系数,并用多体项展式理论导出 SiO_2 基态分子的解析势能函数,绘出的等值势能图清晰地再现了 SiO_2 基态分子的平衡结构特征,同时表明由 $\text{SiO} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ 是一个比较容易发生的无阈能反应.这为进一步研究 $\text{Si} + \text{O}_2$ 体系的分子反应动力学及研究二氧化硅的结构及其光谱性质提供了依据.

- [1] Hong Y L, Shang T C, Jin Y W et al 2005 *Chemical Journal of Chinese Universities* **26** 985 (in Chinese) [洪友良、商铁存、靳玉伟等 2005 高等学校化学学报 **26** 985]
- [2] Cao S C, Wu L, Yi D L et al 2005 *Chemistry & Bioengineering* **9** 558 (in Chinese) [曹淑超、伍林、易德莲等 2005 化学与生物工程 **9** 558]
- [3] Chen Z X, Xiao H M 1999 *Chemical Journal of Chinese Universities* **20** 782 (in Chinese) [陈兆旭、肖鹤鸣 1999 高等学校化学学报 **20** 782]
- [4] 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)]
- [5] Wang H Y, Gao T, Zhu Z H et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215

- (in Chinese) [王红艳、高涛、朱正和等 1999 物理学报 **48** 2215]
- [6] Luo D L, Sun Y, Zhu Z H et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼、孙颖、朱正和等 2001 物理学报 **50** 1896]
- [7] Gao T, Wang H Y, Zhu Z H et al 1999 *Acta Physico-Chimica Sinica* **15** 1081 (in Chinese) [高涛、王红艳、朱正和等 1999 物理化学学报 **15** 1081]
- [8] Dayou F, Spieffiedel A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4237
- [9] 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)]
- [10] Pacansky J, Hermann K 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 963
- [11] Andrews L, McCluskey M 1992 *J. Mol. Spectrosc.* **154** 223

Structure and analytic potential energy function for the ground state of SiO₂ molecule *

Wu Dong-Lan^{1,2)} Cheng Xin-Lu^{1)†} Yang Xiang-Dong¹⁾ Xie An-Dong^{1,2)} Yu Xiao-Guang²⁾ Deng Xiao-Hui¹⁾

1) *Institute of Atomic and Molecular Physics, Chengdu 610065, China*

2) *College of Mathematic and Physical, Jinggangshan College, Ji'an 343009, China*

(Received 27 December 2005 ; revised manuscript received 24 February 2006)

Abstract

The equilibrium geometry of SiO and SiO₂ molecule has been calculated on the computational levels of density functional theory (DFT). The possible electronic state and reasonable dissociation limit for the ground state of SiO and SiO₂ X¹A₁ molecule are determined based on atomic and molecular reaction statics. And Murrell-Sorbie analytic potential energy function of SiO molecule has been derived through the least-square fitting to *ab initio* data. Similarly, the harmonic frequency has been calculated, and the analytic potential energy function of SiO₂ molecule has been derived using many-body expansion theory.

Keywords : SiO₂ molecule, many-body expansion theory, analytical potential function

PACC : 3110, 3120D, 3130, 3520D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376021), the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Jiangxi Province, China (Grant No. 2006261), and the Research Funds of College of Jinggangshan, China (Grant No. J206161).

† Corresponding author, E-mail : chengxl@scu.edu.cn