

SiOH 和 HSiO 分子的结构与势能函数*

杨则金¹⁾ 高清河²⁾ 郭云东³⁾ 程新路^{1)†} 朱正和¹⁾ 杨向东¹⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 辽宁中医药大学信息工程学院物理教研室, 沈阳 110032)

3) 内江师范学院物理系, 内江 641112)

(2007 年 6 月 4 日收到, 2007 年 7 月 3 日收到修改稿)

使用 B3P86/6-311 + + G * * 方法对 SiOH/HSiO (C_s, X^2A') 基态分子进行几何优化, 得到了 SiOH/HSiO 分子的平衡几何构型和力常数. 根据原子分子反应静力学原理得到 SiOH 分子可能的电子状态和离解极限. 应用多体展式理论方法推导出了 SiOH 基态分子的解析势能函数.

关键词: 分子结构, 解析势能函数, 多体展式理论

PACC: 3130, 3520D, 3520G, 3520

1. 引 言

自由基对 SiOH/HSiO 是星际空间的重要分子, 对其所进行的研究^[1-8]较多. 对 SiOH/HSiO 的理论研究^[3]早于实验研究^[5], 最早的理论研究^[3]始于 1985 年, 同一年实验^[5]发现了 SiOH/HSiO 分子, 1991 年, Srinivas 等^[1]实验也发现了 SiOH/HSiO 分子. 对 SiOH/HSiO 分子的理论研究^[3, 4, 6, 7]主要集中在分子的结构等方面, Gernot 等^[3]使用 *ab initio* 确定出了 SiOH 分子的能量最低, 以及确定了 HSiO 分子存在两个稳定构型, 分别标记为 HSiO(A) 和 HSiO(B), HSiO(A) 的能量略低于 HSiO(B), Xie 等^[4]进一步研究发现当考虑电子相关效应时 HSiO 分子只存在一个稳定点, Yukio 等^[6]和 Jacek 等^[7]对 SiOH/HSiO 分子进行了较详尽的报道, 包括跃迁态的几何构型和物理性质. SiOH/HSiO 分子是化学蒸气沉淀过程中的反应中间产物, 对其结构的精确描述显得十分重要, 因而引起人们的关注^[3], 特别是在天体物理学中对 SiOH/HSiO 分子的研究十分活跃^[1]. 鉴于此, 本文将使用 Gaussian03 程序, 研究 SiOH/HSiO 分子的结构及 SiOH 分子的势能函数, 使用原子分子反应静力学原理^[9]推导出 SiOH 分子的离解极限, 在此基础上, 再根据简化的多体展式理论^[10]计算出 SiOH 分

子的势能函数, 一并作出基态 SiOH 分子的等值势能图.

2. 理论计算

2.1. SiOH/HSiO 分子的几何构型

本文使用 Gaussian03 程序, 采用较多的基组和方法对 SiOH/HSiO 分子进行几何优化, 得到了它的平衡几何构型. 结果列于表 1, 2, 3. 比较发现, B3P86/6-311 + + g * * 方法得到的 SiOH 分子基态的能量、HSiO(A) 分子基态的能量、SiOH/HSiO 分子跃迁态的能量均低于文献值; HSiO(B) 分子的能量只能在 SCF 的方法下计算出, 本文计算的能量略低于文献值. 对 SiOH 分子使用 B3P86/6-311 + + g * * 方法优化的结果表明基态为 X^2A' , 几何构型为 C_s , 与文献 7 报道的一致, 优化结果列于表 4.

2.2. SiH, SiO 和 OH 分子的解析势能函数

使用 B3P86/6-311 + + G * * 方法对 SiH($X^2\Pi$), SiO($X^1\Sigma^+$) 和 OH($X^2\Pi$) 分子的基态进行了理论计算, 计算得到的平衡核间距和离解能参数列于表 5. 为了准确表达体系的势能函数, 须确定正确的离解极限. 根据原子分子反应静力学原理^[9], 得出 SiH,

* 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096)和四川省青年基金(批准号: 2006B076)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

SiO 和 OH 分子的离解极限分别为

$$\text{SiH}(X^2\Pi) \rightarrow \text{S}(^3P_g) + \text{H}(^2S_g), \quad (1)$$

$$\text{SiO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{S}(^3P_g) + \text{O}(^3P_g), \quad (2)$$

$$\text{OH}(X^2\Pi) \rightarrow \text{H}(^2S_g) + \text{O}(^3P_g). \quad (3)$$

采用最小二乘法,将计算得到的不同核间距的势能值拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[10]

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2$$

$$+ a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (4)$$

式中 $\rho = r - R_e$, r 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距, D_e, a_1, a_2 及 a_3 是拟合参数,结果列于表 5. 由 Murrell-Sorbie 势能函数参数与力常数(f_2, f_3, f_4)的关系及力常数与光谱数据($\omega_e, \omega_e\chi_e, B_e, \alpha_e$)的关系,求得 SiH, SiO 和 OH 分子的光谱数据和力常数,见表 6.

表 1 SiOH 分子的结构

方法	能量/a. u.	键角(°)	键长/nm	文献
B3P86/6-311 + + g * *	- 365.7406	121.86	$R(\text{HO}) = 0.09616$ $R(\text{OSi}) = 0.16642$	本工作
MP4(full)/6-311g(3df,3pd)	- 364.9364	118.23	$R(\text{HO}) = 0.09604$ $R(\text{OSi}) = 0.16581$	本工作
CCSD(T)/TZ2F(d)	- 364.9131	—	—	[6]
MP2(full)/6-311g(3df,3pd)	- 364.9059	118.6	$R(\text{HO}) = 0.0959$ $R(\text{OSi}) = 0.16540$	[1]
MP4(full)/6-311g(2df,2pd)	- 364.8965	116.09	$R(\text{HO}) = 0.09600$ $R(\text{OSi}) = 0.16540$	本工作
CISD(0cor/0vir)/TZ2F(d)	- 364.8565	119.83	$R(\text{HO}) = 0.09513$ $R(\text{OSi}) = 0.16431$	[6]
CCSD(T)cc-pv5z	- 364.7976	118.39	$R(\text{HO}) = 0.09601$ $R(\text{OSi}) = 0.16510$	[7]
CCSD(T)aug-cc-pvtz	- 364.7408	116.25	$R(\text{HO}) = 0.09620$ $R(\text{OSi}) = 0.16639$	本工作
CISD/TZ2P	- 364.6803	118.8	$R(\text{HO}) = 0.0953$ $R(\text{OSi}) = 0.1652$	[4]
C(+ Dav corr.)+ ZPE/DZ + P	- 364.6749	121.0	$R(\text{HO}) = 0.095$ $R(\text{OSi}) = 0.164$	[3]
QCISD(T)dgzvp	- 364.6421	118.75	$R(\text{HO}) = 0.09677$ $R(\text{OSi}) = 0.16732$	本工作

表 2 HSiO 分子的结构

方法	能量/a. u.	键角(°)	键长/nm	文献
B3P86/6-311 + + g * *	- 365.7210	118.00	$R(\text{HSi}) = 0.15283$ $R(\text{OSi}) = 0.15350$	本工作
B3LYP/6-311g(2df,2pd)	- 365.3243	118.13	$R(\text{HSi}) = 0.153$ $R(\text{OSi}) = 0.1528$	本工作
MP4(full)/6-311g(3df,3pd)	- 364.9225	121.00	$R(\text{HSi}) = 0.15148$ $R(\text{OSi}) = 0.15414$	本工作
CCSD(T)/TZ2F(d)	- 364.8938	—	—	[6]
MP2(full)/6-311g(3df,3pd)	- 364.8915	121.7	$R(\text{HSi}) = 0.1505$ $R(\text{OSi}) = 0.1529$	[1]
CISD(0cor/0vir)/TZ2F(d)	- 364.8309	122.37	$R(\text{HSi}) = 0.14971$ $R(\text{OSi}) = 0.15085$	[6]
CCSD(T)cc-pv5z	- 364.8148	119.84	$R(\text{HSi}) = 0.15194$ $R(\text{OSi}) = 0.15280$	[7]
CISD/6-311g(3df,3pd)	- 364.7048	121.63	$R(\text{HSi}) = 0.1506$ $R(\text{OSi}) = 0.15103$	本工作
CISD/TZ2P HSi(A)	- 364.6558	121.8	$R(\text{HSi}) = 0.1503$ $R(\text{OSi}) = 0.1516$	[4]
C(+ Dav corr.)+ ZPE/DZ + P	- 364.6540	124.0	$R(\text{HSi}) = 0.149$ $R(\text{OSi}) = 0.149$	[3]
SCF/aug-cc-pvqz	- 364.3767	95.84	$R(\text{HSi}) = 0.15145$ $R(\text{OSi}) = 0.15988$	本工作
HF/6-311g(3df,3pd)	- 364.3601	96.62	$R(\text{HSi}) = 0.15133$ $R(\text{OSi}) = 0.15918$	本工作
SCF/6-311g(3df,3pd)	- 364.3601	96.65	$R(\text{HSi}) = 0.15142$ $R(\text{OSi}) = 0.15913$	本工作
SCF/TZ2F(d)	- 364.3587	93.23	$R(\text{HSi}) = 0.15102$ $R(\text{OSi}) = 0.16264$	[6]
SCF/TZ2P HSi(B)	- 364.3550	93.2	$R(\text{HSi}) = 0.1509$ $R(\text{OSi}) = 0.1626$	[4]
SCF/DZ + P	- 364.3237	93.0	$R(\text{HSi}) = 0.1508$ $R(\text{OSi}) = 0.1632$	[3]

表 3 SiOH/HSio 分子跃迁态的结构

方法	能量/a. u.	键角(°)	键长/nm	文献
B3P86/6-311 + + G * *	- 365.6816	50.07	R(HSi) = 0.16115 R(OSi) = 0.16189	本工作
MP2(full)/6-311g(3df,3pd)	- 364.8375	R(HO) = 0.1391	R(HSi) = 0.161 R(OSi) = 0.1574	[1]
CX(+ Dav corr.) + ZPE/DZ + P	- 364.6096	—	—	[3]
CISD(0cor/0vir)/TZ2H(f,d)	- 364.4785	50.5	R(HSi) = 0.1602 R(OSi) = 0.15865	[6]
CISD/TZ2P	- 364.6092	R(HO) = 0.1354	R(HSi) = 0.1608 R(OSi) = 0.1598	[4]
SCF/6-311g	- 364.2288	47.64	R(HSi) = 0.16859 R(OSi) = 0.1705	本工作

表 4 SiOH 分子的结构参数和二阶力常数

力常数/a. u.	$f_{R_1 R_1} = 0.53355$	$f_{R_1 R_2} = -0.00151$	$f_{R_2 R_2} = 0.29179$	$f_{R_1 \theta} = 0.01028$	$f_{R_2 \theta} = 0.03076$	$f_{\theta\theta} = 0.06047$
平衡结构	$R_{OH} = 0.09616$ nm	$R_{SiO} = 0.1664$ nm	$\angle HOSi = 121.86^\circ$	$D_e = 13.83$ eV		
谐振频率/cm ⁻¹	$\omega_1(a') = 715.7279$		$\omega_2(a') = 855.7806$	$\omega_3(a') = 3856.2055$		

表 5 基态 SiH, SiO 和 OH 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

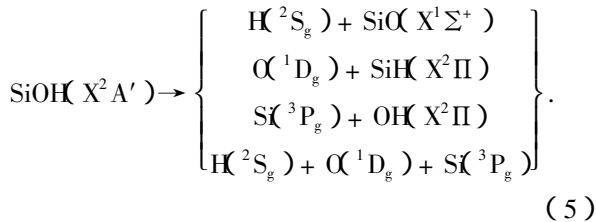
	R_e /nm	D_e /eV	a_1 /nm ⁻¹	a_2 /nm ⁻²	a_3 /nm ⁻³
OH	0.09696	4.621	45.07	488.4	3795
SiH	0.152	3.185	30.58	233.5	1188
SiO	0.1509	8.337	32.08	168.5	1217

表 6 基态 SiH, SiO 和 OH 分子的光谱常数和力常数

	ω_e /cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ /cm ⁻¹	B_e /cm ⁻¹	α_e /cm ⁻¹	f_2 /IJ·nm ⁻²	f_3 /IJ·nm ⁻³	f_4 /IJ·nm ⁻⁴
OH	3738.5218	86.1732	18.9107	0.7433	780.73	- 55438.1	3533947
SiO	1241.7258	5.9665	0.7275	0.005043	924.5	- 54629	2716108
SiH	2077.4244	37.1103	7.500	0.2218	247.35	- 11547	474676

2.3. SiOH 分子多体项展式解析势能函数

根据原子分子反应静力学原理^[9], 得出 SiOH 分子可能的离解极限



选取基态原子为能量参考点, 该体系的多体展式理论方法的势能函数应写为^[10]

$$V = V_{\text{OH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{SiO}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{SiH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{SiOH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (6)$$

式中 $R_1 = R_{\text{OH}}$, $R_2 = R_{\text{SiO}}$, $R_3 = R_{\text{SiH}}$. 双体项 SiH, SiO 和 OH 的势能函数采用 Murrell-Sorbie 势能函数形

式, 势参数见表 5. 三体项 $V^{(3)} = P \cdot T$ 其中

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_1^2 + C_5 S_2^2 + C_6 S_3^2 + C_7 S_1 S_2 + C_8 S_2 S_3^2 + C_9 S_1 S_3^2 + C_{10} S_3^4, \quad (7)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_2)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2)] \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3)]. \quad (8)$$

内坐标 ρ_i 经下列变换为对称内坐标 S_i

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^e$ ($i = 1, 2, 3$), R_i^e 为平衡核间距, 参数见表 4. 欲求得 $V^{(3)}$, 需确定 10 个线性系数 C_i ($i = 1, 2, \dots, 10$) 和 3 个非线性系数 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, 参数 C_i 可根据表 4 中的光谱数据求得, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 是根据势能面上的 *ab initio* 计算值调整的结果列于表 7.

表 7 基态 SiOH 分子势能函数的三体项参数

γ_1	γ_2	γ_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
3.0	2.0	1.0	3.04	3.24	- 2.78	1.03	- 4.52	- 1.76	- 2.33	5.09	- 1.63	0.59

3. 结果与讨论

根据分析势能函数绘制的 SiOH 的等值势能图如图 1、2, 两图清晰地展现了 SiOH 分子的平衡结构特征, 准确地反映了 SiOH 分子的离解极限特征. 图 1 是固定 $\angle\text{HOSi} = 121.86^\circ$ 时, 表现的 Si—O 键和 H—O 键伸缩振动等值势能图, 在平衡点 ($R(\text{HO}) = 0.09616\text{nm}$, $R(\text{OSi}) = 0.16642\text{nm}$), 准确地再现了 SiOH 的离解能为 13.83eV 及 C_s 结构特征, 与对 SiOH 的优化结果一致. 从图中发现, 当生成 SiOH 时存在很深的势阱, 容易生成 Si—O—H 络合物分子, 因此 SiOH 是一个稳定的分子, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 所以这是一个较为容易的反应. 图中无鞍点存在, 说明 $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiOH}$ 和 $\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \text{SiOH}$ 两个通道均是容易进行的无阈能反应. 对于反应 $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiOH}$, 反应热 $\Delta H = -13.83\text{ eV} + 4.621\text{ eV} = -9.209\text{ eV}$. 对于反应 $\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \text{SiOH}$, $\Delta H = -13.83\text{ eV} + 8.337\text{ eV} = -5.493\text{ eV}$, 两个反应通道均是放热反应.

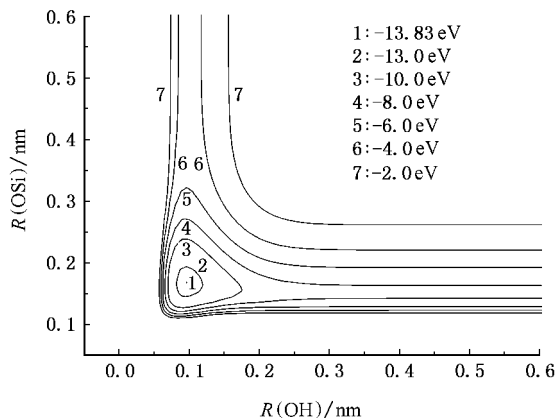


图 1 SiOH 伸缩振动势能图

图 2 为固定 H—O 键在 X 轴上, Si 绕 H—O 键旋转的等值势能图, 在 $X = -0.133\text{ nm}$, $Y = 0.142\text{ nm}$ 处有一个极小值, 这说明 Si 原子从该方向进攻 H—O 键不存在势垒, 只要 Si 原子具有一定的初始平动能, 就有可能生成稳定的 SiOH 分子. 分析表明, 得到的基态 SiOH 分子的势能函数解析式, 正确地反映了 SiOH 分子的平衡结构特征.

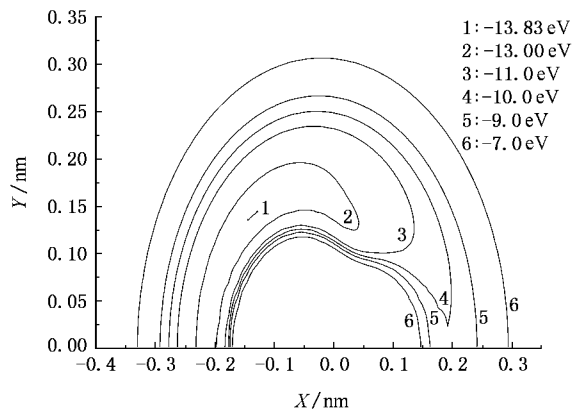


图 2 SiOH 旋转势能图

本文采用 Gaussian03 程序, 在 B3P86/6-311++G** 基组水平上对 SiOH/HSiO 分子及其跃迁态的分子结构进行了详细的计算, 得到了更加准确的结果. 进一步地对 SiH, SiO, OH 和 SiOH 分子的平衡几何、离解能等进行了计算. 使用最小二乘法拟合出基态 SiH, SiO 和 OH 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数, 在此基础上推导出其光谱常数和力常数, 并用多体展式理论推导出 SiOH 基态分子的势能函数. 绘出的等值势能图清晰地再现了 SiOH 基态分子的平衡结构与特征, 这为进一步研究 $\text{Si} + \text{OH}$ 等体系的分子反应动力学提供了依据.

[1] Ragampeta S, Detlev S, Wolfram K, Charles H D, Helmut S 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 5970
 [2] Kudo S 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2833
 [3] Gernot F, Henry F S 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 4585
 [4] Xie Y S, Schadler H F 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1196
 [5] Van Z R 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 6181
 [6] Yukio Y, Xie Y M, Seung J K, Henry F S 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 1951
 [7] Jacek K 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 12067

[8] Wang F, Wang D Q 1996 *Shandong Science* **9** 5969 (in Chinese) 石凤、王大庆 1996 *山东科学* **9** 5969
 [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] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Function* (Beijing: Science Press) (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)

The structure and potential energy function of SiOH and HSiO *

Yang Ze-Jin¹⁾ Gao Qing-He²⁾ Guo Yun-Dong³⁾ Cheng Xin-Lu^{1)†} Zhu Zheng-He¹⁾ Yang Xiang-Dong¹⁾

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

2) *Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, School of Information Technology, Teaching and Research Section of Physics, Shenyang 110032, China*

3) *Department of Physics, Neijiang Teacher's College, Neijiang 641112, China*

(Received 4 June 2007 ; revised manuscript received 3 July 2007)

Abstract

By using B3P86/6-311 + + G * * method, the equilibrium geometry of SiOH/HSiO (C_s, X^2A') molecule has been calculated. The possible electronic state and the reasonable dissociation limit for the ground state of SiOH molecule is determined based on atomic and molecular reaction statics. The analytic potential energy function of SiOH molecule was derived by many-body expansion theory.

Keywords : molecular structure, analytic potential energy function, many-body expansion theory

PACC : 3130, 3520D, 3520G, 3520

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10676025, 10574096) and Sichuan Province Science Foundation for Youths (Grant No. 2006B076).

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