

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.026

# SiH 分子特性和势能函数的外场效应

伍冬兰, 吴爱金, 温玉锋, 曾学锋, 谢安东

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

**摘要:** 设置不同的外电场参量, 采用 B3P86/cc-PV5Z 方法优化计算, 获得不同外电场中 SiH 分子的键长、偶极矩、振动频率和红外光谱等物理性质参数. 在此基础上采用单双取代耦合团簇 CCSD(T) 方法和相同的基组, 扫描计算单点能获得相关势能曲线. 结果表明在外电场中物理性质参数和势能都发生了较大变化, 且在反向电场中变化幅度更明显. 为了分析外电场效应, 本文引入偶极近似构建外电场中的势能函数模型, 编制程序拟合对应的势能函数, 得出拟合参数, 进而计算临界离解电场参量, 结果与数值计算和理论分析较为一致, 误差都在 4% 以内, 说明构建的模型是合理和可靠的. 这为分析外电场中分子光谱、动力学特性和分子 Stark 效应冷却囚禁提供一定的理论和实验参考.

**关键词:** SiH 分子; 势能函数模型; 外电场

**中图分类号:** 0561.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0490-6756(2017)03-0579-06

## External field effect on the molecular characteristics and potential energy of SiH

WU Dong-Lan, WU Ai-Jin, WEN Yu-Feng, ZENG Xue-Feng, XIE An-Dong

(College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

**Abstract:** By setting different electric fields and adopting density functional B3P86/cc-PV5Z method, the geometric structure of SiH molecule is optimized, and the bond lengths, dipole moments, vibration frequencies and other physical properties parameters are obtained. On the basis of adopting the energy of high precision coupled cluster CCSD (T) method and the same basis set to scan single point energies, the potential energy curves of different external fields are given. The results show that the physical properties parameters and potential energy values will change with the changes of external electric field, especially, of the reverse direction electric field. In order to get the critical dissociation electric parameter, the dipole approximation is adopted to construct potential model, then the model is put to fit the corresponding potential energy curve of external electric field. It is found that the fitted critical dissociation electric parameter is reasonably consistent with the numerical calculation; i. e., the relative errors are also less than 4%. So the model constructed is reliable and accurate. These will provide some theoretical and experimental reference for the studies of molecular spectroscopy, dynamics and molecular cooling with Stark effect.

**Keywords:** SiH molecule; Potential function model; External field effect

收稿日期: 2016-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(11564019, 11147158, 11264020)

作者简介: 伍冬兰(1978-), 江西吉安人, 副教授, 从事分子结构与光谱研究. E-mail: wudonglan1216@sina.com

通讯作者: 吴爱金. E-mail: wuajin@jgsu.edu.cn

## 1 引言

自由基广泛存在于上层大气、星际空间、放电和燃烧过程中,是许多化学反应的中间体. SiH 极性氢化物是一个重要的自由基分子,一方面, SiH 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, 2]</sup>,另一方面,由于 Si 和 H 的丰度较高,可能广泛存在于星际介质或大气中<sup>[3]</sup>,后来在太阳黑子光谱中得到确认<sup>[4, 5]</sup>. 1930 年,人们采用光谱法首次观测到了 SiH 自由基<sup>[6-8]</sup>,现在从硅烷分子通过闪光光解,激光诱导光解,射频放电,或与氟原子反应来产生<sup>[9]</sup>. 自由基的光谱是天体物理学的重要光谱参数,在实验和理论上也得到了大量的研究计算<sup>[10-12]</sup>; Allen 等<sup>[13]</sup>在 CISD/B<sub>2</sub> 的水平上优化了 SiH 基态的几何结构、力常数和振动光谱; Jordan 等<sup>[14]</sup>测量了其低电子能级;此外, Lewerenz 等<sup>[15]</sup>采用从头算 MRD-CI 分析了 SiH 自由基的电子光谱;宋晓书等<sup>[16]</sup>计算了 SiH 分子基态的分子结构和势能函数;熊宝库等<sup>[17]</sup>分析了 SiH 分子基态的分子结构和解析势能函数;冯兴等<sup>[18]</sup>采用 QCISD 调查了 SiH 分子结构与势能函数;施德恒等<sup>[19]</sup>采用多组态方法分析了 SiH 分子精确的光谱和分子常数. 上述实验和理论详细分析得出了 SiH 自由基的结构、势能函数、光谱和分子常数,然而大部分文献没有考虑外电场对分子结构、光谱和分子常数的影响,实际上在光谱测量过程中会加入电场或激光场,这样就增加了外电场与分子体系的相互作用,从而导致分子的结构、物理特性及势能函数等发生变化<sup>[20-22]</sup>. SiH 自由基具有较大的固有电偶极矩,在外电场中受到电场偶极力作用较大,是分子交、直流 Stark 效应冷却的重要候选分子<sup>[23]</sup>. 因此有必要进一步分析 SiH 自由基在外电场中的分子精确结构、物理性质、势能函数与光谱等参量,同时分析分子特性和势能函数的外场效应.

本文采用 B3P86/cc-PV5Z 方法优化计算不同外电场中 SiH 分子结构和物理性质,分析外电场对其几何构型和物理性质参数的影响,判断离解电场所处范围;设置合适的电场参数,采用单双取代耦合团簇 CCSD(T)方法,扫描计算该范围的单点能获得其势能曲线,再利用构建的势能函数模型编程序拟合势能曲线,得出拟合参数,与数值计算和理论分析相比较,进一步确认构建模型的合理和

可靠性,准确找出临界离解电场参量,为分析分子光谱、动力学特性和分子 Stark 效应冷却提供理论和实验参考.

## 2 理论计算方法

本文采用不同的方法和基组,优化计算无外电场下 SiH 分子基态的几何结构和能量,通过与实验值进行比较和结合能量最低原理<sup>[24]</sup>,优选出 B3P86 方法和 Dunning 相关一致五重基 cc-PV5Z 进行计算. 沿分子 Z 轴(H-Si 连线)方向,加上一系列有限的外电场(-0.04 a. u. —0.04 a. u.),优化计算和分析 SiH 分子的几何构型、偶极矩、振动频率和红外光谱与外加电场的关系. 采用高精度耦合团簇 CCSD(T)方法,扫描计算不同外电场下 SiH 分子的单点能,通过软件作图获得势能曲线. 全部计算都在 Gaussian03 程序包中完成.

在获得势能曲线后,采用 Morse 势函数拟合无外场下的势能函数,得出其势参数,在此基础上,利用偶极近似理论构建外电场下分子势能函数模型,编程序拟合不同外电场下的势能曲线,得出拟合参数,与数值计算和理论分析进行比较,判断模型的合理和可靠性,准确得出临界离解电场参量.

## 3 解析势能函数模型

无外电场下,采用 Morse 势模型对势能曲线进行拟合. 其中 Morse 势是适用于稳定的双原子分子的三参数函数<sup>[25]</sup>

$$V(r) = D_e [1 - e^{-a(r-R_e)}]^2 \quad (1)$$

式中,  $D_e$  是离解能,  $a$  是 Morse 参量,  $r$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距.

外电场作用下,分子体系能量的哈密顿量在无外电场的基础上,增加了外电场与分子体系的相互作用哈密顿量,  $H$  变为<sup>[26, 27]</sup>

$$H = H_0 + H_{int} \quad (2)$$

其中,  $H_0$  为无外电场时的哈密顿量,  $H_{int}$  为外电场与分子体系的相互作用哈密顿量,使问题变得比较复杂,但在偶极近似下,外电场  $E$  与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为

$$H_{int} = -\mu \cdot E \quad (3)$$

式中,  $\mu$  为分子电偶极矩. 因此外电场下分子的势能可分为无外电场的势能和外电场与分子间的相互作用势能,其标量表达式为:

$$V(r) = D_e(1 - y)^2 + br \quad (4)$$

其中,  $y = e^{-a(r-R_e)}$ ,  $b = -E(q + aE)$  是与外电场有关的量(相当于电场力), 无电场时, 势能的零点在  $R_e$  处的势能最小点处, 如不计零点振动能,  $D_e$  是离解能,  $a$  是 Morse 参数,  $r$  为核间距,  $q$  是与固有偶极矩对应的偶极子电荷, (是外电场作用下产生的诱导偶极矩对应分子极化有关的电极化率参数。

## 4 结果和讨论

### 4.1 不同外电场下 SiH 分子的平衡几何和物理性质

SiH 分子为线性双原子分子, 属于  $C_{\infty v}$ . 沿分子  $Z$  轴加上不同外电场, 即正向电场(0—0.04 a. u.)和反向电场(-0.04 a. u.—0), 采用 B3P86/cc-PV5Z 方法优化计算 SiH 分子, 得到分子稳定几何结构和物理性质参数. 结果表明, 施加不同的外电

场, SiH 分子结构的对称性不随外电场的改变而改变, 仍为  $C_{\infty v}$ , 电子组态也都为  $X^2\Pi$ ; 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱数值见表 1, 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随电场变化关系如图 1. 从图 1 可看出, SiH 分子的键长和红外光谱都随正向电场增大而减小, 变化幅度越来越趋于平稳, 随反向电场增大两者都大幅增大, 且变化的幅度越来越大; 振动频率随外电场的变化情况与前两者正好相反. 偶极矩随反向电场先减后增, 转折电场为 0.02 a. u., 随正向电场先增后减, 转折电场为 0.03 a. u., 且在反向电场中变化幅度更大. 这些分析说明反向电场对分子固有电偶极矩的作用更大, 极化现象更明显, 导致分子的电荷分布、几何结构和物理性质参数变化幅度较大.

表 1 不同外电场下 SiH 分子基态键长、偶极矩、振动频率和红外光谱

Tab. 1 Bond lengths, vibration frequencies, dipole moments and infrared (IR) in different external electric fields

$E/a. u.$	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04
$R_e/\text{\AA}$	1.7197	1.6233	1.5815	1.5490	1.5271	1.5123	1.5030	1.4988	1.4995
$\mu/\text{Debye}$	0.3861	0.1547	0.0238	0.0584	0.1132	0.1498	0.1726	0.1831	0.1812
$f/\text{cm}^{-1}$	1294.81	1584.81	1787.94	1934.48	2032.74	2097.87	2138.42	2157.32	2153.89
$IR/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	311.26	295.23	283.09	274.34	268.01	263.55	260.70	259.36	259.60

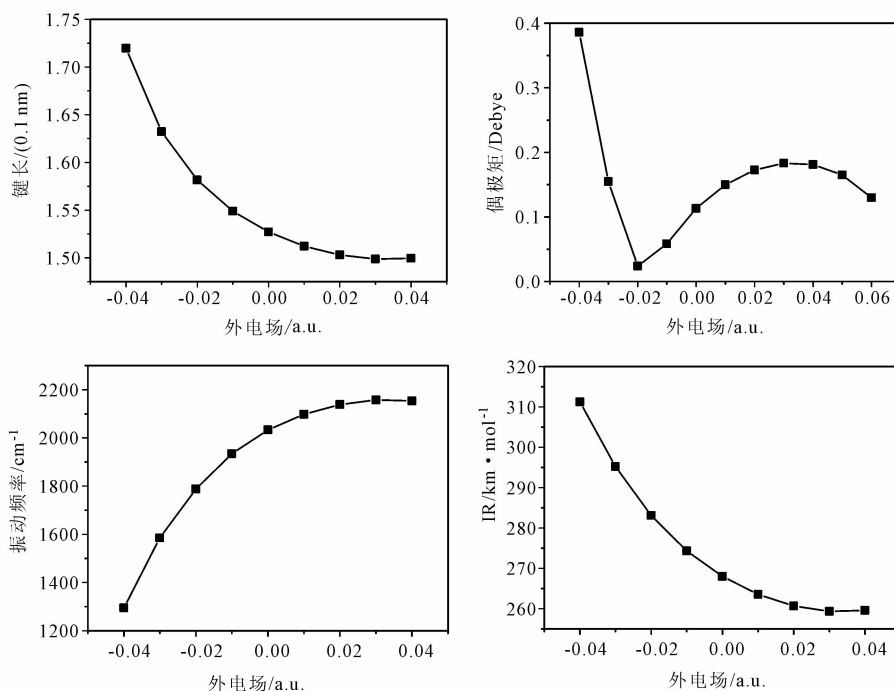


图 1 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随外电场的变化

Fig. 1 The varied relations of bond length, dipole moment, vibration frequency and IR with external fields

## 4.2 不同外电场下 SiH 分子势能函数

4.2.1 无外电场下 SiH 分子势能函数 无外电场时,采用 CCSD(T)/cc-PV5Z 方法对 SiH 分子进行单点能扫描,其中原子核间距变化步长为 0.005 nm,共计算了 50 个从头算势能点,获得无外电场下的势能曲线,利用(1)式拟合无外电场下势能曲

线,得到势能函数解析表达式的参数值,如表 2 所示,为了便于比较,文献和实验值也列于表 2 中.从表 2 可看出,本文的拟合参数与实验值相差不大,误差分别为 0.658% 和 0.126%,说明用来拟合外电场作用下无外场势能函数部分是可靠的.

表 2 无电场下 SiH 分子势能函数拟合参数

Tab. 2 The fitted parameters of SiH molecule without external electric field.

	Cal.	Fit.	Lit. [16]	Lit. [17]	Lit. [18]	Lit. [19]	Lit. [28]	Exp. [11]
$R_e/\text{nm}$	0.1527	0.1521	0.1522	0.1523	0.1521	0.1522	0.1520	0.1520
$D_e/\text{eV}$	3.183	3.181	3.12	3.212	3.253	3.181	3.143	3.185
$f/\text{cm}^{-1}$	2032.74	—	2078.67	2069.79	2158.8	2046.91	2058.81	2041.82
$a/\text{nm}^{-1}$	—	16.69	—	—	—	—	—	—

4.2.2 不同外电场下 SiH 分子势能函数 沿 Z 轴分别加上正向电场(0.01 a. u., -0.04 a. u.)和反向电场(-0.04 a. u., -0.01 a. u.),采用相同方法进行单点能扫描,其中原子核间距变化步长为 0.1 nm,共计算了 30 个从头算势能点,不同外电场下的势能曲线全部绘于图 2 中.从图中可看出,随着正向电场的增加,平衡核间距变化不大,离解能缓慢减小;而随着反向

电场的增加,平衡键长增大,离解能急剧减小,最后当外电场为 0.04 a. u. 时,势能函数开始出现一个稳定极小点和一个非稳定极大点,类似“火山态”<sup>[25]</sup>,且极小和极大点之间的势垒减小.这说明随着外电场的增加,离解能都减小,但反向电场减小的较明显,也就是说,更容易离解,这与物理性质参数变化分析一致,因此从反向电场中找出临界离解电场参量.

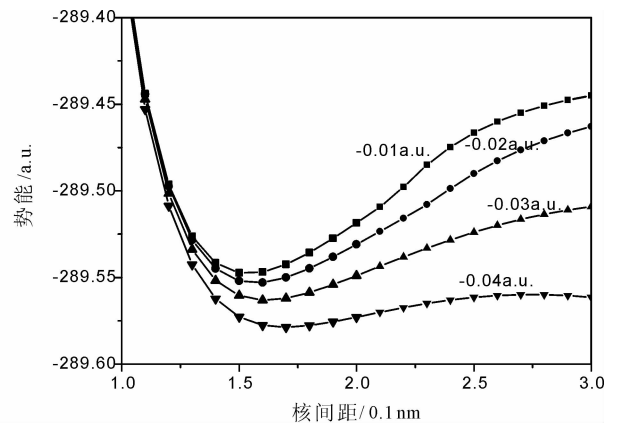
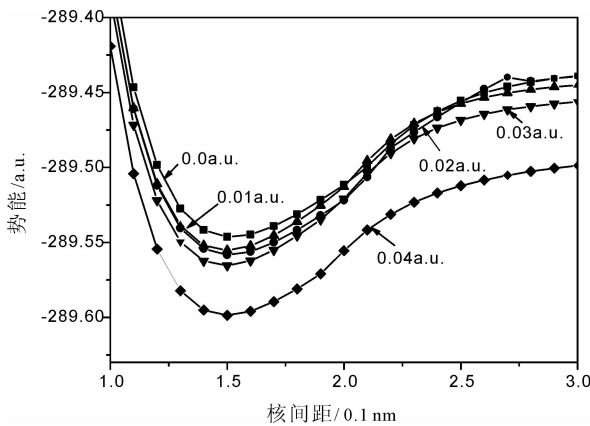


图 2 不同外电场下的势能曲线

Fig. 2 The potential energy curves of SiH in different external electric fields

为了从数值计算中找出临界离解电场,本文进一步优化计算反向电场中的分子结构,当反向电场设置为-0.05、-0.0495 和-0.0494 a. u. 时,优化都不能进行,这说明分子已经发生离解,继续减小电场,当电场减为-0.0493 a. u. 时,优化才能够进行.对外加电场-0.0493 a. u. 进行单点能扫描,势能曲线绘于图 3 中,为了方便于看出临界离解电场的变化趋势,我们把-0.04, 和-0.0493 a. u. 的单点能势能曲线也绘于图 3. 从图中可看出,当反向

电场达到-0.0493 a. u. 时,势能曲线的稳定点消失,势垒趋于 0,分子开始发生离解.因此 SiH 在外电场中的临界离解电场为-0.0493 a. u.,相应的离解键长为 0.2014 nm,偶极矩为 1.1849 Debye,振动频率为  $406.11 \text{ cm}^{-1}$ .

4.2.3 反向电场下 SiH 分子势能函数模型拟合参数 利用构建模型(4)式,编制程序拟合接近临界电场的势能曲线,得出外场参数  $b = -20.35 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,为了计算临界电场参数,引入  $z = \frac{b}{2aD_e}$ ,

再由势能极值条件可得临界离解键长为:

$$R_c = R_e + \frac{1}{a} \ln 2 = R_e + \frac{0.6931}{a} \quad (5)$$

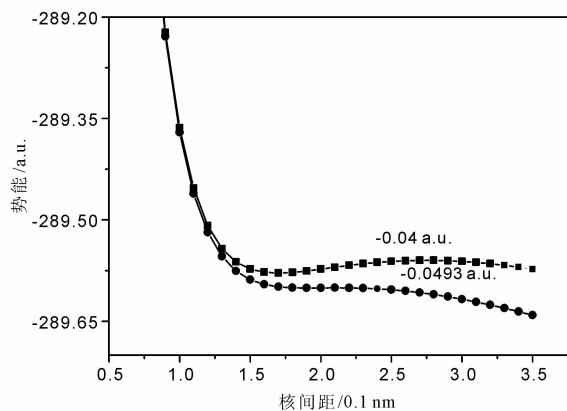


图 3 临界电场下的势能曲线

Fig. 3 The potential energy curve of SiH in critical dissociation electric field

由于 SiH 自由基分子为异核双原子分子, 在外电场作用下分子的极化被忽略, 则  $\alpha=0$ , 由离解条件可得到临界离解电场  $E_c$  为:

$$E_c = \frac{aD_e}{2q} \quad (6)$$

由上两式分别计算不同外电场下的临界离解电场和键长, 结果表明当外电场为  $-0.0493$  a. u. 时, 其临界离解电场  $E_c$  和键长  $R_c$  分别为:  $-0.049$  a. u. 和  $0.1942$  nm, 与数值计算较接近, 相对误差仅为  $0.61\%$  和  $3.57\%$ , 这说明构建的模型是合理和可靠的。

## 5 结 论

本文采用优选的密度泛函 B3P86 方法结合 cc-PV5Z 基组优化计算了不同外电场下 SiH 分子的几何结构和物理性质参数, 同时采用高精度耦合团簇理论 CCSD(T) 方法扫描计算单点能。结果表明平衡键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随外电场的变化也变化, 且在反向电场中变化幅度较大; 势能曲线随着正向和反向电场的增加, 离解能都下降, 但外加反向电场时减小的更明显, 平衡核间距变化都不大, 出现一个稳定极小点和一个非稳定极大点, 类似“火山态”, 极小和极大点之间的势垒减小, 当达到临界电场时, 势能曲线的稳定点消失, 势垒趋于 0, 分子开始发生离解。利用 Morse 势模型拟合无外场下的势能函数, 得出势参数与实验值吻合较好, 再采用构建的外电场中势模型编制程序拟合不同反向电场下势能函数曲线, 得出相应的拟合

参数, 在此基础上计算出合理的临界离解电场参数, 与数值计算相比, 相对误差仅为  $0.61\%$  和  $3.57\%$ , 说明构建的外电场下势能函数模型是合理和可靠的。这为进一步研究外电场中分子光谱、动力学特性和分子 Stark 效应冷却提供重要的理论和实验参考。

## 参考文献:

- [1] Turban G, Catherine Y, Grolleau B. A study of the silane glow discharge deposition by isotopic labelling [J]. Thin Solid Films, 1981, 77: 287.
- [2] Jasinski J M, Becerra R, Walsh R. Direct kinetic studies of silicon hydride radicals in the gas phase [J]. Chem Rev, 1995, 95: 1203.
- [3] Douglas A E, Elliott G A. Laboratory investigations of the interstellar radio-frequency lines of CH and other molecules [J]. Can J Phys, 1965, 43: 496.
- [4] Schadee A. An upper limit of the swan band intensity in a sunspot spectrum [J]. Solar Phys, 1970, 15: 345.
- [5] Sauval A J. Identification of SiH lines in the solar disk spectrum [J]. Solar Phys, 1969, 10: 319.
- [6] Jackson C V. The spectrum of silicon hydride [J]. Proc R Soc London Ser A, 1930, 126: 373.
- [7] Mulliken R S. Note on the interpretation of certain  $^2\Delta$ ,  $^2\Pi$  bands of SiH [J]. Phys Rev, 1931, 37: 733.
- [8] Wirsam B. Combined SCF and CI calculations of the spectrum of SiH [J]. Chem Phys Lett, 1971, 10: 180.
- [9] Kalemios A, Mavridis A. An accurate description of the ground and excited states of SiH [J]. J Chem Phys, 2002, 116: 6529.
- [10] Cade P E, Huo W M. Electronic structure of diatomic molecules. VI. A. Hartree-Fock wavefunctions and energy quantities for the ground states of the first-row hydrides, AH [J]. J Chem Phys, 1967, 47: 649.
- [11] Huber K P, Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure IV constants of diatomic molecules [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [12] Ajitha D, Pal S. Dipole moments of open-shell radicals using an analytic linear response approach in the Fock space multi-reference coupled cluster method [J]. Chem Phys Lett, 1999, 309: 457.
- [13] Allen W D, Schaefer H F. Geometrical structures,

- force constants, and vibrational spectra of SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub> [J]. Chem Phys, 1986, 2: 243.
- [14] Jordan P C. Lower electronic levels of the radicals SiH, SiH<sub>2</sub> and SiH<sub>3</sub> [J]. J Chem Phys, 1966, 44: 3400.
- [15] Lewerenz M, Bruna P J, Peyerimhoff S D, *et al.* Ab initio MRD-CI study of the electronic spectrum of SiH [J]. Mol Phys, 1983, 49: 1.
- [16] 宋晓书, 杨向东, 汪荣凯, 等. SiH (SiD) 自由基的分子结构和基态势能函数的理论研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2006, 43: 1083.
- [17] 熊宝库, 冯一兵, 汤清彬, 等. SiH, SiD, SiT 分子基态(X<sup>2</sup>Π)的结构与解析势能函数 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2008, 30: 484.
- [18] 冯兴, 王红艳, 朱正和, 等. SiH 和 SiH<sub>2</sub> 分子的结构与势能函数 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2008, 45: 375.
- [19] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, *et al.* Investigations on spectroscopic properties of SiH (X<sup>2</sup>Π) radical using coupled-cluster theory in combination with the correlation-consistent quintuple basis set [J]. J Mol Struct, 2008, 851: 30.
- [20] 黄多辉, 王藩侯, 万明杰, 等. 外场下 SnS 分子结构及其特性 [J]. 物理学报, 2013, 62: 013104.
- [21] 伍冬兰, 涂娟, 万慧军, 等. NH 分子特性和势能随外电场的变化规律 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1063.
- [22] 伍冬兰, 胡强林, 万慧军, 等. AlH 自由基在外电场中的分子特性和势能函数 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51: 991.
- [23] Bethlem H L, Cromptvoets F M H, Jongma R T, *et al.* Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric field [J]. Phys Rev A, 2002, 65: 0534161.
- [24] 朱正和. 原子分子反应静力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [25] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [26] 徐国亮, 朱正和, 马美仲, 等. 甲烷激发态外场效应 [J]. 物理学报, 2005, 54: 3087.
- [27] Chaudhuri R K, Mudholkar A, Freed K F, *et al.* Application of the effective valence shell Hamiltonian method to accurate estimation of valence and Rydberg states oscillator strengths and excitation energies for  $\pi$  electron systems [J]. J Chem Phys, 1997, 106: 9252.
- [28] 蒋利娟, 刘玉芳, 刘振中, 韩晓琴. SiX<sub>2</sub> (X = H, F) 分子的结构与势能函数 [J]. 物理学报, 2009, 58: 201.