

# $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ 分子 Si - H 振动“基座” $\text{SiCl}_2$ 的有效质量\*

陈 平, 郑晶晶, 刘安雯, 何圣贵, 胡水明, 郝绿原\*\*

(中国科学技术大学, 中国科学院选键化学重点实验室, 合肥 230026)

**摘 要:** 用傅立叶变换光谱仪和激光腔内吸收光谱仪记录了  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  分子 2000 ~ 9000 和 12000 ~ 12900  $\text{cm}^{-1}$  的红外吸收光谱. 依据局域模理论的非谐性耦合非谐振子(ACAO)模型, 分析并拟合了 Si - H 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 得到描述 Si - H 伸缩振动的 Morse 离解能  $D_e$ 、Morse 振子参数  $\alpha$  和键振子势能耦合系数  $f_{rr}$ . 分析中忽略了  $\text{SiCl}_2$  “基座”对 Si - H 伸缩振动的影响, 拟合结果与实验值符合的很好, 拟合方差小于  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 表明这一近似是可取的. 分析拟合结果表明, Si - H 振动时“基座” $\text{SiCl}_2$  的有效质量为 75.

**关键词:** 局域模; 伸缩振动; 有效质量; 基座

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

## The Effective Mass of Base Frame $\text{SiCl}_2$ for Si - H Chromophores Stretching Vibrations in $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ \*

Chen Ping, Zheng Jingjing, Liu Anwen, He Shenggui, Hu Shuiming, Hao Luyuan\*\*

(Research Laboratory of Bond Selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The spectra from 2000 to 9000  $\text{cm}^{-1}$  which include  $\Delta v = 1 \sim 4$  ( $\Delta v = m + n$ ;  $m$  and  $n$  are vibrational quanta of excitation in two bonds) band of SiH stretching vibration were recorded by a Bruker IFS 120HR Fourier transform spectrometer. The Fourier transform intracavity laser absorption spectroscopy (FT-LCLAS) was used to record the band of  $\Delta v = 6$  SiH stretching vibration around 12345  $\text{cm}^{-1}$ . The Blackman-Harris-3-Term was adopted the apodization function in FTIR. The resolution of all the obtained spectra is 0.2  $\text{cm}^{-1}$ . The Si - H symmetric and asymmetric stretching vibrational modes were assigned. Assuming the  $\text{SiCl}_2$  to be a base frame for the stretching vibration of two SiH chromophores, the treatment ignored all the vibrations in the  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  molecule except the two SiH stretching vibrations. Adopting the anharmonically coupled anharmonic oscillator local mode model (ACAO) and using the program used to optimize the spectroscopic constants of the  $\text{H}_2\text{X}$ -type molecule, the Morse dissociation energy  $D_e$ , the Morse oscillator parameters  $\alpha$  and the couple coefficient of the potential energy function  $f_{rr}$  were determined by fitting the observed vibrational band centers to Hamiltonians matrix. It showed that the  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  molecule has stronger anharmonic character and weaker inter-bond coupling. The fitting results are in good agreement with the observed levels and the standard deviation of fitting is less than  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Therefore, the assumption of  $\text{SiCl}_2$  being a base frame for the two SiH chromophores is proved to be a good approximation. Substituting the mass of  $\text{SiCl}_2$  base frame as the 4th variable into the program, the obtained results indicate that the effective mass of  $\text{SiCl}_2$  base frame is 75.

**Key words** Local mode, Stretching vibration, Effective mass, Base frame

\* 国家自然科学基金资助项目(10274077、20103007、29703007). \*\* 通讯联系人, E-mail: hly@ustc.edu.cn

收稿日期: 2002-10-15; 修回日期: 2003-02-25.

## 1 引言

即使通过 Born-Oppenheimer 近似, 将分子电子运动与核运动分离, 准确求解核运动的 Schrödinger 方程仍然非常困难. 根据分子对称性和红外吸收光谱的特征, 建立简洁、直观的物理图像, 一直是人们关心的课题. 现已发展了描述分子低振动态的简正模理论和高振动态的局域模理论<sup>[1,2]</sup>. 局域模理论以分子内坐标(键长、键角的变化)为基础, 将分子振动看作是一组彼此耦合在一起的单键振动, 构造了  $XY_n$  ( $n=2\sim4$ ) 型分子的哈密顿算符, 成功地描述了这些分子的伸缩振动, 图像简洁, 计算准确<sup>[1]</sup>. 继 Child 和 Lawton 的谐性耦合非谐性振子模型<sup>[3,4]</sup>之后, Halonen 和 Child 又提出了一种更准确的理论模型, 即非谐性耦合非谐性振子(ACAO)模型<sup>[5-7]</sup>. 对结构较复杂的  $H_2XY_2$  ( $X=C, Si, Y=Cl, Br, I$ ) 型分子, 类似于 Quack 化简三卤代甲烷<sup>[8]</sup>和 Mills 处理  $H_2C=O$ 、 $H-C\equiv C-H$  等分子<sup>[9]</sup>, Halonen 和 Child 将其等价于具有相同  $C_{2v}$  对称性的  $xH_2$  型分子<sup>[4,10]</sup>, 这里的“ $x$ ”是指“基座” $XY_2$ .

这样近似的理由是 Y 原子的质量远大于 H 原子,  $X-Y$  的振动频率比  $X-H$  小得多. 红外光谱中强的泛频吸收是  $X-H$  振动造成的, 即在较高的能量区域 ( $X-H$  伸缩振动基频以上), 观测不到明显的  $X-H$  与“基座” $XY_2$  的联合运动. 在数学处理上, 将两个 H 原子连接到“基座” $x$  上,  $xH_2$  分子进行三维运动. 但由  $H_2CY_2$  ( $Y=Cl, Br, I$ ) 的研究结果<sup>[4,10,11]</sup>可以看出, 采用上述近似后, 虽然局域模模型很好地描述了分子中  $C-H$  振动的光谱特征, 但光谱拟合的方差较大. 我们分析认为, 方差较大与以下两个因素有关: 一是  $C-H$  振动的键间耦合系数较大, 不同的振动态耦合较强,  $CH_4$  的光谱比  $SiH_4$  复杂得多清楚地说明了这一点; 二是在分子能级的计算<sup>[3,9,10]</sup>中, “基座” $x$  仅取 C 原子的质量, 未计 Y 的影响. 为此, 本工作选择  $H_2SiCl_2$  分子, 因为与  $C-H$  相比,  $Si-H$  键有着较强的非谐性和较弱的键间耦合, 局域模特征明显.  $H_2SiCl_2$  的高分辨光谱由傅立叶变换光谱仪 (FTIR) 和激光腔内吸收光谱仪 (ICLAS) 记录, 用局域模 ACAO 模型归属并拟合  $Si-H$  的对称伸缩振动和反对称伸缩振动. 在光谱解析过程中调整动力学矩阵元中“基座” $x$  的质量, 使得光谱拟合的方差最小, 从而得到“基座” $x$  的有效质量, 为认识“基座”在分子振动中所起的作用和推

导动力学矩阵元中“基座”质量的解析式提供了实验数据.

## 2 实验

实验装置如图 1 所示, FTIR 是 Bruker IFS 120HR 高分辨傅立叶变换光谱仪, 装配一台最大长度为 105 m 的光学长程池; ICLAS 是自建激光腔内吸收光谱仪, 吸收长度达几十至上百千米<sup>[12]</sup>. 光学长程池和 ICLAS 的输出光含有样品分子的吸收信息, 射入 FTIR 进行光谱测量.  $H_2SiCl_2$  样品购自南京特种气体厂, 纯度为 98%.

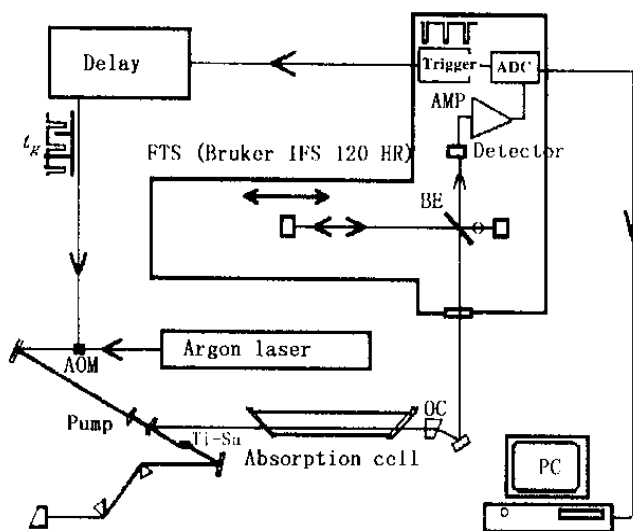


图1 傅立叶变换激光腔内吸收光谱联用实验装置示意图

Fig. 1 FTIR-ICLAS experimental setup to obtain overtone spectra of  $H_2SiCl_2$

2000~9000 和 12300~12400  $cm^{-1}$  的光谱区间包含了  $Si-H$  振动量子数  $\Delta v=1\sim4$  和  $\Delta v=6$  的泛频跃迁. 由于振动量子数增加 1, 分子的吸收强度下降约一个量级, 所以要保证整个光谱有足够的信噪比, 又不致使吸收饱和, 须分区间测量并用不同的实验条件. 光谱区间的划分和相应的实验条件见表 1. 实验中 FTIR 光源前面的透光孔径为 0.8 mm; 干涉图用单边扫描快速返回的方式, 并且使用了电子学滤波器以消除折叠, 同时降低了电子学噪音. 动镜的扫描速度设置为 40.0 kHz, 相位校正采用了 Mertz 模式, 相分辨率为 128  $cm^{-1}$ ; 采用的截止函数为矩形函数, 光谱的分辨率都为 0.2  $cm^{-1}$ . 对  $\Delta v=1\sim4$  的弱吸收, 使用了矩阵型光学长程池, 吸收光程达 87 m. 对  $\Delta v=6$  的高泛频, 使用 ICLAS, 样品压力

为 20.3 kPa, 吸收长度为 4.5 km. 实验记录到的  $H_2SiCl_2$  分子的光谱见图 2. 每个波段下记录的光谱图都是 200 次扫描平均的结果.  $\nu_1$  是 Si - H 的对称伸缩振动,  $\nu_6$  是 Si - H 的反对称伸缩振动,  $\Delta v = 1$

时, 包含  $\nu_1$  和  $\nu_6$ ;  $\Delta v = 2$  时包含  $2\nu_1$ 、 $2\nu_6$  和  $\nu_1 +$

$\nu_6$  依此类推. Si - H 的伸缩振动基频(  $\nu_1$ 、 $\nu_6$  约  $2200\text{ cm}^{-1}$  )与 Si - Cl 的伸缩振动基频(  $\nu_9$  约  $700\text{ cm}^{-1}$  )<sup>[12-14]</sup> 相差近  $1500\text{ cm}^{-1}$ , 所以 Si - H 振动与“基座”的耦合很小, 将 Si - H、Si - Cl 分离是合理的.

表 1 记录  $H_2SiCl_2$  吸收光谱(  $1000 \sim 9000\text{ cm}^{-1}$  )的实验条件

Table 1 Experimental conditions used to record the absorption spectrum of  $H_2SiCl_2$ (  $1000 \sim 9000\text{ cm}^{-1}$  )

| Region or band/ $\text{cm}^{-1}$ | Gas pressure/Pa | Detector | Length of absorption/m | Beamsplitter     | Source   |
|----------------------------------|-----------------|----------|------------------------|------------------|----------|
| 1500 ~ 3000                      | 157             | InSb     | 0.1                    | CaF <sub>2</sub> | Globar   |
| 1000 ~ 5000                      | 151             | MCT      | 33                     | KBr              | Globar   |
| 1800 ~ 7000                      | 8027            | InSb     | 15                     | CaF <sub>2</sub> | Tungsten |
| 5000 ~ 9000                      | 8027            | Ge-Diode | 87                     | CaF <sub>2</sub> | Tungsten |

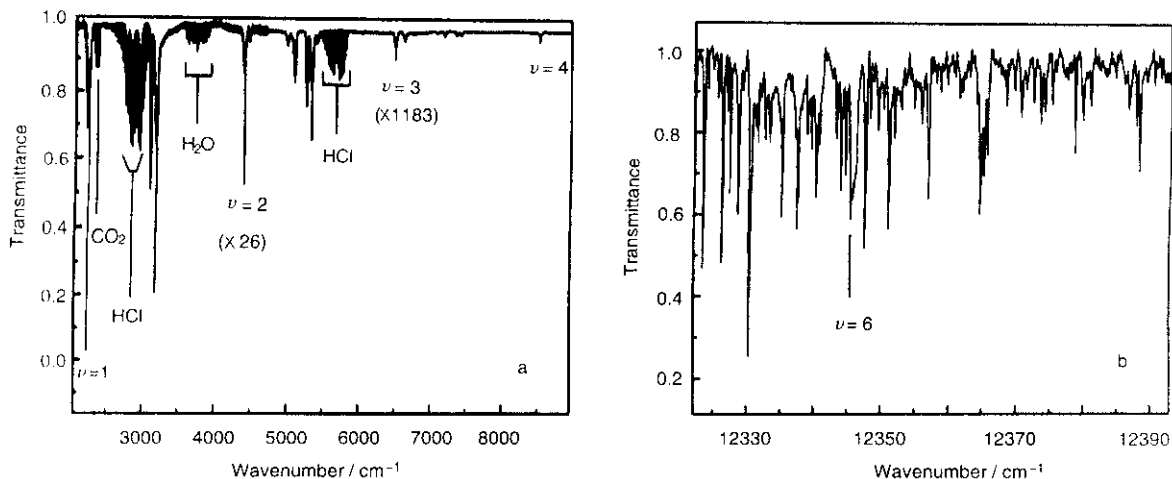


图 2  $H_2SiCl_2$  2000 ~ 9000  $\text{cm}^{-1}$  ( a )和 12300 ~ 12400  $\text{cm}^{-1}$  ( b ) 的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of  $H_2SiCl_2$  in 2000 ~ 9000  $\text{cm}^{-1}$  ( a ) and 12300 ~ 12400  $\text{cm}^{-1}$  ( b )

### 3 理论模型

$H_2SiCl_2$  分子中 Si - H 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动的归属和拟合采用的是局域模理论的 ACAO 模型<sup>[4-6]</sup>. 在此模型中,  $XY_n$  (  $n = 2, 3, 4$  ) 型分子伸缩振动的哈密顿算符为:

$$\begin{aligned}
 H &= H^0 + H' \\
 &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{2} g_{rr} p_i^2 + D_e y_i^2 \right) + \\
 &\quad \sum_{i < j} \left( g_{rr'}^0 p_i p_j + \frac{1}{a^2} f_{rr'} y_i y_j \right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中,  $y_i$  为 Morse 变量,

$$y_i = 1 - \exp(-\alpha r_i) \quad (2)$$

$g_{rr}$  为 Wilson 动力学矩阵元,

$$g_{rr} = \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_H} = \frac{1}{\mu} \quad (3)$$

$$g_{rr'}^0 = \frac{\cos \alpha_e}{m_x} \quad (4)$$

$m_x$  和  $m_H$  分别为  $x$  和 H 的原子质量;  $\alpha_e$  为平衡构型中的键角;  $r_i$  为第  $i$  键的键位移坐标;  $p_i$  为共轭动量;  $H^0$  为 Morse 振子哈密顿量;  $H'$  为键间耦合哈密顿量. 用 Morse 振子表示键振子, 以 Morse 振子波函数之积为基矢构造完整的哈密顿矩阵, 将矩阵的对角元减去振动零点能, 则此矩阵的本征值就是理论上的振动带心. 为便于计算, 将上面哈密顿量中的键位移坐标  $r$  和动量  $p$  转换成无量纲的键位移坐标  $q$  和动量  $p$ :

$$q = \beta_m^{-1/2} r \quad (5)$$

$$p = \beta_m^{-1/2} \hbar P \quad (6)$$

其中  $\beta_m = 2\pi c \omega_m / \hbar g_m$ . 无量纲键位移坐标  $q$  和动量  $p$  的矩阵元公式是 :

$$\begin{aligned}
 n + j | q | n &= \left(\frac{k}{2}\right)^{1/2} (-1)^{j+1} N_n N_{n+j} \times \\
 &\quad \frac{\Gamma(k - n - j)}{\chi(k - 2n - j - 1) n!} \\
 n | q | n &= \left(\frac{k}{2}\right)^{1/2} [\ln k - \Phi(k - 1 - 2n) + \\
 &\quad \sum_{l=1}^n \frac{1}{k - n - l} (1 - \delta_{0n})] \\
 n + j | p/i | n &= \frac{\chi(k - 2n - j - 1)}{k} \\
 &\quad \times n + j | r | n \quad (7)
 \end{aligned}$$

其中 ,

$$N_n = \left[ \frac{n \Gamma(k - 2n - 1)}{\Gamma(k - n)} \right]^{1/2}$$

$\Gamma(x)$  为 Gamma 函数 ;  $\Phi(x)$  为双 Gamma 函数. 可见无量纲键位移坐标  $q$  和动量  $p$  的矩阵元只与  $k = \frac{\omega}{\omega_x}$  有关<sup>[13]</sup>.

将 H<sub>2</sub>XY<sub>2</sub> 型分子等价于 xH<sub>2</sub>, 并用上述哈密顿矩阵计算, 则由(1)式可以看出, ACAO 模型不仅依赖通常的三个参数  $D_e$ 、 $a$  和  $f_{rr'}$ , 还与“基座”质量  $m_x$  有关. 本工作用这四个参数进行计算, 对比实验观察到的振动带心, 得到“基座”的有效质量  $m_x$ .

### 4 讨论和总结

根据文献 [14 - 16] 的实验数据和密度泛函计算出的振动基频和对称性, 我们归属了 Si - H 对称伸缩振动( $\nu_1$ )和反对称伸缩振动( $\nu_6$ )的基频和泛频. 由上述哈密顿矩阵编写非线性光谱拟合程序, 进行光谱解析. 计算中先设定一个“基座”质量  $m_x$ , 然后由计算机拟合出局域模模型的三个参数  $D_e$ 、 $\alpha$ 、 $f_{rr'}$ , 同时算出拟合均方差  $sd$ , 计算出的方差  $sd$  与  $m_x$  的关系见图 3. 如果 Si - H 振动时 Cl 对 Si 无影响, 则  $m_x$  应取中心原子 Si 的质量, 即  $m_x = 28$ ; 如果 Cl、Si 刚性连接, 则  $m_x$  应取“基座”各原子质量之和, 即  $m_x = 99$ . 但图 3 表明, “基座”质量  $m_x = 75$  时, 光谱拟合的方差最小. 这说明 Cl、Si 之间是弹性连接, “基座”的有效质量  $m_x = 75$ . 由此推测, 将 H<sub>2</sub>XY<sub>2</sub> 等价于 XH<sub>2</sub> 型分子, 哈密顿量中  $m_x$  的形式较为复杂. 将“基座”质量  $m_x$  固定在 75, 我们拟合了 H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 分子的 15 个 Si - H 伸缩振动跃迁, 表 2 给出了光谱线

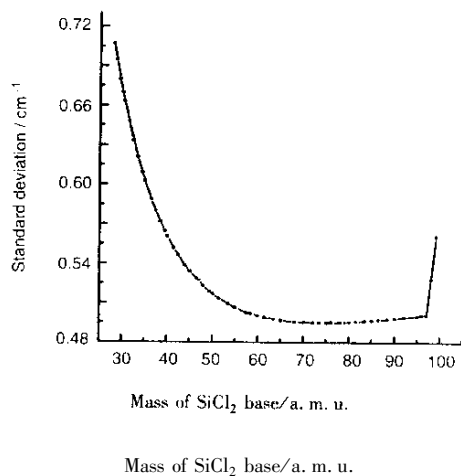


图 3 光谱拟合标准方差和“基座”质量的关系曲线  
Fig. 3 Relation curve between standard deviation of spectral fit and mass of ‘base’

表 2 ACAO 模型拟合 H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 中 Si - H 伸缩振动带心的结果  
Table 2 Observed and calculated band centers and spectroscopic constant by ACAO mode

| Ass. (m, n)                                | OBS. /cm <sup>-1</sup> | (O - C)/cm <sup>-1</sup> | SYM.           |
|--|------------------------|--------------------------|----------------|
| 01   | 2224.8                 | 0.5652                   | A <sub>1</sub> |
| 02   | 4389.1                 | -0.4128                  | A <sub>1</sub> |
| 11   | 4463.3                 | 0.3470                   | A <sub>1</sub> |
| 03   | 6482.1                 | -0.8224                  | A <sub>1</sub> |
| 12   | 6610.7                 | -0.5323                  | A <sub>1</sub> |
| 04   | 8506.0                 | 0.0258                   | A <sub>1</sub> |
| 13   | 8709.3                 | 0.3977                   | A <sub>1</sub> |
| 06   | 12345.4                | 0.3183                   | A <sub>1</sub> |
| 10   | 2236.5                 | -0.1124                  | B <sub>1</sub> |
| 20   | 4392.2                 | 0.2998                   | B <sub>1</sub> |
| 30   | 6483.9                 | 0.7670                   | B <sub>1</sub> |
| 21   | 6634.5                 | -0.0683                  | B <sub>1</sub> |
| 40   | 8506.0                 | -0.0075                  | B <sub>1</sub> |
| 31   | 8715.1                 | -0.1692                  | B <sub>1</sub> |
| 60   | 12345.4                | 0.3183                   | B <sub>1</sub> |
| $D_e/\text{cm}^{-1}$                       |                        | 38206.5961               |                |
| $\alpha/\text{\AA}^{-1}$                   |                        | 1.4281                   |                |
| $f_{rr'}/\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-2}$   |                        | -74.2870                 |                |
| Standard deviation of fit/cm <sup>-1</sup> |                        | 0.49502                  |                |

的归属和拟合得到的光谱参数, 拟合方差  $sd = 0.495$ , 可见理论计算与实验结果符合得很好, 所以, 依据 H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 分子中 Si - H、Si - Cl 振动的特征, 将 H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 等价于 XH<sub>2</sub> 型分子, 由局域模 ACAO 模型准

确地描述了  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  分子的 Si - H 伸缩振动, 确定了模型中基座  $\text{SiCl}_2$  的有效质量.

致谢: 作者感谢储炜、成国胜、徐勇强等老师在工作中给予的大力帮助.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhu Qingshi (朱清时). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 441
- [ 2 ] Sun Fuge (孙福革), Zhu Qingshi (朱清时). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 102
- [ 3 ] Child M S, Lawton R T. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1981, **71**: 273
- [ 4 ] Child M S, Halone L. *Adv. Chem. Phys.*, 1984, **57**: 1
- [ 5 ] Halone L, Child M S, Carter S. *Mol. Phys.*, 1982, **47**: 1097
- [ 6 ] Halone L, Child M S. *Mol. Phys.*, 1982, **46**: 239
- [ 7 ] Halone L, Child M S. *Comp. Phys. Comm.*, 1988, **51**: 173
- [ 8 ] Quack M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**: 839 and References Therein
- [ 9 ] Mills I M, Robiette A G. *Mol. Phys.*, 1985, **56**: 743
- [ 10 ] Halone L. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 7599
- [ 11 ] Mortensen O S, Henry B R, Mohammadi M A. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 4800
- [ 12 ] Hu S M, Lin H, He S G, Zhu Q S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**: 3727
- [ 13 ] Yang Shengfu (杨生福), Zhu Qingshi (朱清时). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1994, **7**: 519
- [ 14 ] Hawkins J A, Polo S R, Wilson M K. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 1122
- [ 15 ] Christensen D H, Nielsen O F. *J. Mol. Spectrosc.*, 1968, **27**: 489
- [ 16 ] Hawkins J A, Wilson M K. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 360