

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.02.020

外电场中 OH 分子的激发与势能函数

刘高福, 李 标, 吴旭普, 刘家兴

(贵州师范学院 物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

摘要: 本文采用 MPW1PW91/Aug-cc-pvtz 方法和基组, 优化了 OH 自由基分子在不同电场强度下的几何结构, 并对该分子的能量, 振动频率, 偶极矩, 红外光谱与电子激发, 势能函数等进行了计算. 计算结果显示: 能量随着外电场的增加出现减小趋势, 频率则是先增大后减小, 偶极矩一直增加; 电场从 -0.02 a. u. 数值增大到 -0.05 a. u. 与 0.00 a. u. 增大到 0.05 a. u., 红外光谱发生红移, 在 0.00 a. u. 到 -0.02 a. u. 红外谱发生蓝移; 无电场时激发波长均处于紫外区域, 激发态中未见有能量简并现象出现; 有电场时, 振子强度受电场影响很大, 一些禁阻跃迁的谱线被激发出来, 且电场对 UV-Vis 吸收光谱影响甚大; 进行单点势能函数 Morse 势函数拟合, 拟合得到的势参数与实验值、文献值基本符合. 电场导致 OH 分子的势能深度逐渐减小, 降低了 OH 解离能.

关键词: OH 分子; 势能函数; 外电场

中图分类号: O561.4

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2020)02-0333-08

Study on molecular properties and potential energy function of OH under external electric field

LIU Gao-Fu, LI Biao, WU Xu-Pu, LIU Jia-Xing

(School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China)

Abstract: Using MPW1PW91/Aug-cc-PVTZ method and basis set, the physical properties of OH molecule under different electric fields were obtained, including the bond length, energy, vibration frequency, infrared spectrum, dipole moment, potential energy function and so on. Results show that with the increase of electric field, the energy decreases continuously, the frequency increases first and then decreases, and the dipole moment increases monotonously. The infrared spectrum has a blue shift. When the electric field is absent, the stimulated wavelength is located in the ultra-violet region, there is no energetic degeneration, the strength of oscillation is also influenced strongly, and some forbidden spectra are also stimulated up. Therefore, the electric field has a great influence on UV-VI absorbing spectra. The Morse potential function is simulated, and the parameters are consistent with the values among experiments and literature. The electric field also declines the depth of potential of OH molecular, which makes the dissociating energy of OH molecular lower.

Keywords: OH molecule; Potential energy function; External electric field

收稿日期: 2019-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(11465006); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2016]214, 黔教合 KY 字[2018]265); 贵州省一流课程建设项目(黔教高发[2017]158号)

作者简介: 刘高福(1980-), 男, 江西玉山人, 副教授, 主要研究方向为理论物理和物理教学论. E-mail: gaofuliude@163.com

1 引言

分子势能函数作为物理学重要研究课题之一^[1-3], 它不仅是原子物理学和材料科学的基础, 也是研究分子碰撞反应动力学的关键^[4-5], 在激光、材料离子体和天体物理等方面有广泛的应用^[6]. OH 分子是一种特殊的自由基, 它能使各种有机物和无机物更容易氧化, 具有反应速度快、效率高等特性, 在燃烧和有机合成过程中起着重要作用^[7]. 在大气中, OH 分子可用于气态流场速度测量的标记分子^[8]. 其浓度可作为空气氧化强度的指标, 也可以用来衡量污染气体自净能力的度量, 具有空气“清洁剂”的美称. 因此引起了物理学家和化学家的关注和研究^[7-12]. 关于 OH 分子的研究有不少报道. Huber 等^[9]从实验上得到 OH 分子的振动频率, 解离能, 核间距, 电子态的振动和转动光谱常数基本物理参数.

樊晓伟等^[11]采用 B3LYP 和 QCISD(T) 两种不同的方法对基态 OH 分子(电子态为 $X^2\Pi$)作了研究, 计算得到该分子的谐振频率、偶极矩、键长, 并进一步采用 QCISD(T)/6-311++G(3df, 3pd) 进行单点能扫描, 采用 Murrell-Sorbie 函数拟合. 该计算结果与实验值符合较好, 但该工作中的光谱常数 α_e 同实验相比, 误差达 11.1%. 黄多辉等^[12]在此基础上, 采用多参考组态作用(MRCD)方法对该分子基态及第一激发态的势能函数作了深一层研究. 其激发能与实验值相比, 误差低于 2%. 选用 Dunning 的相关一致增强基组(四-zeta, aug-cc-pVQZ) 计算光谱数据与实验值最为接近. 相比文献^[11], 计算得到的光谱常数 α_e 更接近实验值. 尽管对 OH 自由基研究比较多, 也得到很好的表征, 但对于 OH 自由基外加电场的研究还未见报道. 电场作用下会使得结构发生改变, 发生键长的碎裂, 产生电子激发甚至脱离分子, 出现分子被击穿的可能. Stark 效应研究得到许多研究者的密切关注^[13-20]. 辐射场中 GaN 的光谱和物理特性研究表明电场可调控其光谱^[13]. 李亚莎等^[16]分析外电场中绝缘材料盐交联聚乙烯分子(XLPE)特性, 其临界击穿场强为 11.16 GV/m, 电场诱导下, 可导致 C-C 键断裂, 载流子浓度升高, 导电性能提升等现象, 从而 XLPE 的绝缘性能降低. 因此, 本文对外加电场下 OH 分子的势能函数进行探讨.

本文对基态 OH 分子采用多种理论方法和基

组进行优化计算. 其计算结果与实验值作比较, 再选出 MPW1PW91/Aug-cc-pvtz 方法和基组, 研究不同强度下外电场中 OH 基态分子的物理结构及其变化规律, 并探究了该分子的电子激发. 同时, 也对该分子进行单点势能曲线扫描.

2 理论方法和势函数模型

选取 MPW1PWP1/aug-cc-pvqz 的方法和基组, 沿线性分子 Z 轴(O-H 连线)方向上加入合适的电场, 计算分析外加电场中 OH 分子的基态构型, 谐振频率, 分子总能量, 偶极矩及红外光谱等特性. 所有计算均在 Gaussian 09 软件包进行.

对于稳定的双原子分子, 本文选用三参数 Morse 函数势模型对势能曲线进行拟合, 无外电场下可表示为^[5]:

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

(1) 式中, 三参数 D_e , a , R_e 分别表示解离能, Morse 参量, 平衡核间距. R 为核间距, 视为变化量.

外电场中 OH 分子体系的哈密顿量 H 一般写为无外电场时 H_0 与相互作用部分 H_{int} 之和^[13-18]:

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

在偶极近似下, 外电场与 OH 分子体系的相互作用哈密顿量表示为:

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

(3) 式中 μ 是分子电偶极矩, F 是外加的电场强度. 因此, 有电场时 OH 分子体系的势能为:

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

(4) 式理解为无电场的势能和有电场作用势能之和, 其表达式(4)式中 b 是外电场相关的量, 其表达式如下:

$$b = -F(q + \alpha F) \quad (5)$$

(5) 式中 q 是与固有偶极矩对应的偶极子电荷, α 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.

3 结果和讨论

3.1 OH 分子的基态结构

OH 基态分子为线性双原子分子, 分别用 MP4/aug-cc-pvtz、B3P86/aug-cc-pvqz、CCSD-aug-cc-pvqz、MPW1PW91/6-311++(3d, 3pd)、QCISD(T)/6-311++(3d, 3pd) 方法和基组优化 OH 分子. 比较不同方法基组优化结果, 优选出的 MPW1PW91/aug-cc-pvqz 方法基和组计算得出的

键长与实验值 0.9697 \AA 、文献值 0.9696 \AA 非常接近. 优化 OH 基态分子的结构图 1 所示.

表 1 是不同基组方法优化 OH 基态分子结果. 表 2 是在无电场下, 采用 MPW1PW91/aug-ccpvqz 方法基和基组, 计算出 OH 基态分子键长, 能量, 振动频率, 偶极矩以及红外光谱的特性参数. 由表 2 可知, 偶极矩为 1.6494 Debye , 谐振频率 3770.158 cm^{-1} , 基态的总能量为 -2061.2146 eV , 红外光谱强度为 14.7152 cm^{-1} .

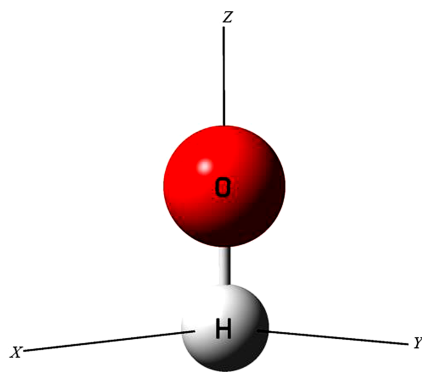


图 1 OH 分子基态结构

Fig. 1 Ground state structure of OH molecule

表 1 不同基组方法优化 OH 基态分子结果

Tab. 1 The calculated data of OH molecule using different methods and basis set

R	MP4/aug-cc-pvtz	B3P86/aug-ccpvqz	CCSD-aug-cc-pvqz	MPW1PW91/6-311++(3d,3pd)	MPW1PW91/aug-cc-pvqz	QCISD(T)/6-311++(3d,3pd)	文献值 ^[3]	实验值 ^[21]
$R_e/\text{\AA}$	0.9707	0.9718	0.9679	0.9702	0.9697	0.9705	0.9696	0.9697

表 2 无电场下 OH 基态分子特性

Tab. 2 The properties of OH molecule without external electric field

$R_e/\text{\AA}$	E_{tot}/eV	f/cm^{-1}	μ/Debye	IR/cm^{-1}
0.9697	-2061.2146	3770.158	1.6494	14.7152

3.2 OH 基态分子基于不同外电场下特性

在 OH 分子连线方向 (见图 1), 使用 MPW1PW91/aug-ccpvqz 方法基组优化计算. 其强度分别为 $-0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01 \text{ a.u.}$ 的反向电场和 $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 \text{ a.u.}$ 的正向电场. 图 2(a) 是键长随外电场的变化, 键长随着电场的变化是先减小后增大, 电场强度不断增加, O 原子和 H 原子的电荷发生定向移动, 外加电场与内部电场产生相互叠加而导致内部综合电场达到新的平衡态, 即表现出稳定时的核间距. 从表 3 和图 2(b) 可知, OH 分子总能量随电场强度的增加而不断减小. 电

偶极矩因电场增加大体上成线性变化如表 3 和图 2(c) 所示. 其原因可理解为: OH 分子中电子受外界电场的影响, O 原子与 H 原子共享电子云重新排布, 表现为 OH 分子键长 R_e 受正向电场力增大而被拉大, O 原子和 H 原子有效电荷布居数 q 也增大, (5) 式可知偶极矩变大. 由于势能正比于电荷平方, 反比于 R_e , 体系的势能在数值上增加, 从而使得体系的总能量减小. 图 2(d) 给出频率随电场变化规律, 振动频率随外电场的增加, 先增加后减小, 由于频率与红外谱相对应, 该现象在红外谱规律部分讨论.

表 3 OH 分子键长、总能量、频率、偶极矩随电场变化

Tab. 3 Changes of bond length, total energy, frequency and dipole moment for OH molecule with external electric field

$F/\text{a.u.}$	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$R_e/\text{\AA}$	0.9739	0.9741	0.9697	0.9688	0.9689	0.9697	0.9712	0.9734	0.9768	0.9808	0.98575
E_{tot}/eV	-2060.7162	-2060.7707	-2060.8795	-2060.9883	-2061.1244	-2061.2876	-2065.2877	-2061.6958	-2061.9407	-2062.1856	-2062.4577
f/cm^{-1}	3671.09	3722.69	3751.94	3772.12	3777.11	3770.16	3751.88	3722.77	3676.78	3621.06	3551.39
μ/Debye	0.4422	0.7115	0.9620	1.994	1.4276	1.6494	1.8672	2.0832	2.2994	2.5181	2.7421

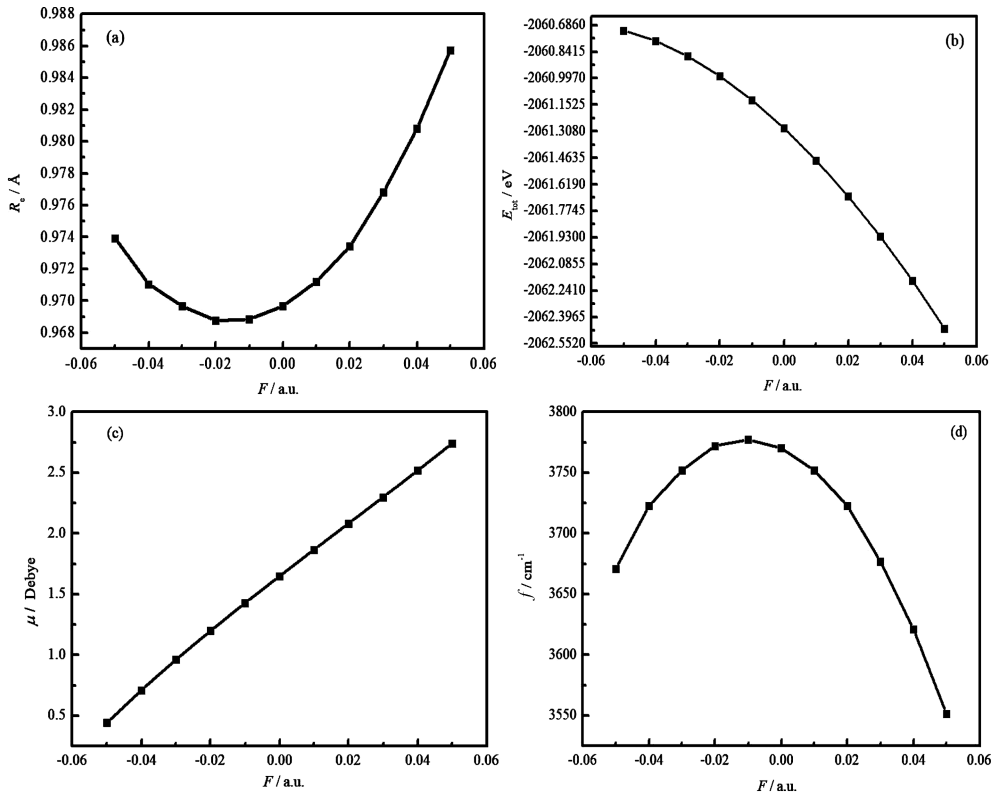


图 2 OH 分子外电场特性(a)键长随外电场变化;(b)能量随外电场变化;(c)偶极矩随外电场变化;(d)振动频率随外电场变化

Fig. 2 The characteristics of OH molecules in external electric field; (a) bond length changes with external electric field; (b) energy changes with the external electric field; (c) the dipole moment varies with the external electric field; (d) the vibration frequency varies with the external electric field

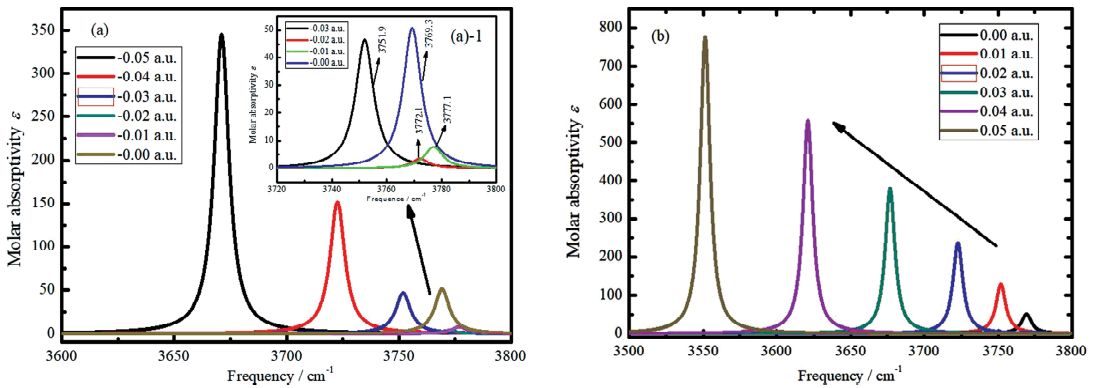


图 3 红外光谱随电场变化

Fig. 3 Infrared spectrum varies with the external electric field

3.3 OH 分子红外光谱与电子激发

本文采用 MPW1PW91/aug-ccpvtz 计算了 OH 分子的红外光谱与电子激发. 图 3 给出了 OH 分子红外光谱随电场变化, 无电场时的吸收谱为 3769.3 cm^{-1} , 图 3(a) 看出, 在 $0 \sim -0.02 \text{ a.u.}$ 红外谱出现弱的向高频方向移动, 发生蓝移(图 3(a)-1); 电场从 -0.02 a.u. 数值增大至 -0.05 a.u. , 谱峰位置也随电场的增大向长波方向移动,

发生红移. 图 3(b) 明显可知, 电场从 0 增大到 0.05 a.u. , 其红外光谱吸收强度增大, 其谱峰位置则随着电场的增大向波长增大的方向移动, 发生红移, 这与图 2(d) 一致. 这是因为红外光谱产生振转能级跃迁产生的, 其中转动能级起到主要作用, 在刚性双原子近似下, 在同一量子数不变情况下, 能级与转动惯量成反比, 而转动惯量与键长的平方成正比, 即转动能级反比与键长的平

方. 结合图 2(a)可知, 电场强度在数值上从 0 增加到 -0.02 a. u., 键长减小, 转动能级增大, 频率随之变大, 即在此区间观察到红外谱蓝移现象; 当电场在数值上继续增大至 -0.05 a. u., 键长增加, 转动能级降低, 相应频率随之减小, 观察到了红外光谱红移现象, 同理, 在正向电场从 0 增大至 0.05 a. u. 区间中, 也会导致红移现象出现.

图 3(a)、3(b)中可看出, OH 分子的红外谱强度受电场影响明显发生改变, 电场强度为 0 和 -0.02 a. u. 的红外谱非常微弱, 0 a. u. 的谱强度与 -0.03 a. u. 时相近, 在 -0.04 与 -0.05 a. u. 增加非常明显, -0.04 a. u. 是无电场时的近 3 倍, 而 -0.05 a. u. 近 6 倍, 正向电场强度增加, 其谱强度几乎成倍线性增大.

从图 4、表 4 和表 5 可看出, 电场对 UV-Vis 吸收光谱影响甚大. 所有激发波长均处于紫外区域. 有电场时, 同一激发态的激发能有增大有减小, 对应激发波长增加也有减小, 无规律可循. 且在激发态中, 未见有能量简并现象出现.

振子强度受电场影响也很大, 振子强度可体现电子的跃迁能力, 它反映的是吸收峰的强度. 表 6 中可知, 不管电场为零, 第 1 激发态的振子强度均为零, 是禁止跃迁的, 即禁阻跃迁.

无电场时, 第 1、8、10 激发态振子强度为 0, 但有外电场的存在, 且强度不断增加时, 原振子强度为 0 的激发态被激发, 其振子强度不为 0, 而原有振子强度不为 0 的激发态, 受电场影响而变为 0, 成为禁阻跃迁. 同时, 最强吸收峰的位置受

电场激发发生很大的改变. 电场为 0 a. u. 时, 具有两个明显的吸收峰, 对应于激发波长为 122.84、155.05 nm. 随着反向电场强度(数值上)增加, 吸收峰的位置发生改变, 略微向长波方向移动, 但明显可观察到电场强度增加到 -0.03 a. u. 时, 两个最强吸收峰中一个消失了. 电场在 0.03 和 0.04 a. u. 时, 吸收峰也消失一个, 当增加至 0.05 a. u. 时, 两个吸收峰又出现, 但谱峰位置紧挨着. 这是因为电子在不同轨道能级之间发生跃迁, 当电场存在的时候, 改变了分子的电子占据状态, 导致能级发生改变, 所以有电子光谱发生改变的现象.

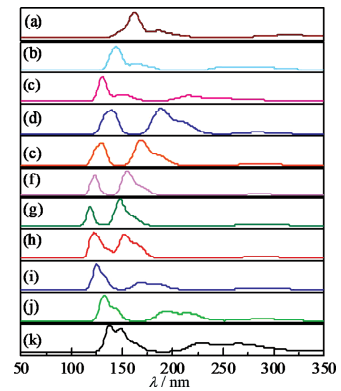


图 4 UV-Vis 吸收光谱随电场变化(a) -0.05 a. u.; (b) -0.04 a. u.; (c) -0.03 a. u.; (d) -0.02 a. u.; (e) -0.01 a. u.; (f) 0.00 a. u.; (g) 0.01 a. u.; (h) 0.02 a. u.; (i) 0.03 a. u.; (j) 0.04 a. u.; (k) 0.05 a. u.

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra variations with external electric field: (a) -0.05 a. u.; (b) -0.04 a. u.; (c) -0.03 a. u.; (d) -0.02 a. u.; (e) -0.01 a. u.; (f) 0.00 a. u.; (g) 0.01 a. u.; (h) 0.02 a. u.; (i) 0.03 a. u.; (j) 0.04 a. u.; (k) 0.05 a. u.

表 4 不同外电场下的激发能(单位:eV)

Tab. 4 Excitation energy in different external electric fields(Unit: eV)

F/a. u.	n=1	n=2	n=3	n= 4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
-0.05	0.060 3	3.204 8	3.935 4	4.386 4	6.094	6.679 2	7.065 3	7.644 1	7.795 3	8.378 3
-0.04	0.060 1	4.143 2	4.375	4.863 4	7.014 5	7.598 3	7.702 6	8.421 2	8.511 7	8.909 2
-0.03	0.06	4.365	5.040 5	5.754 7	7.899 5	8.328 7	8.466 7	9.040 6	9.214 8	9.536 3
-0.02	0.059 9	4.357 1	5.881 7	6.592 5	8.726 9	8.936 8	9.279 7	9.645 1	9.675 5	9.995 1
-0.01	0.059 8	4.350 2	6.642	7.352 2	9.47	9.477 3	9.945 9	0.026 5	10.184 5	10.298 7
0.00	0.059 6	4.343 7	7.284 9	7.996 4	9.656 8	9.997 3	10.093 4	10.344 5	10.364 5	10.653 6
0.01	0.059 4	4.337 2	7.693 6	8.393 5	9.224 2	9.816 4	9.932	10.138 2	10.488	10.488 6
0.02	0.059 2	4.329 6	7.467 4	8.155 3	9.067 2	9.504 2	9.770 1	9.796	10.183	10.295 4
0.03	0.059	4.319 4	6.664 1	7.374 8	9.134 5	9.276 1	9.397 8	9.523 8	9.810 2	10
0.04	0.058 7	4.307 2	5.71	6.42 9	8.577 1	8.743 6	8.981 1	9.275 6	9.409 1	9.504 9
0.05	0.058 4	4.291 7	4.723 9	5.443 1	7.586 9	8.305 5	8.358 3	8.564 7	9.001 1	9.045 3

表 5 不同外电场下的激发波长(单位: nm)

Tab. 5 Excitation wavelength in different external electric field(Unit: nm)

$F/a.u.$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$	$n=10$
-0.05	20 562.76	386.87	315.05	282.66	203.45	185.63	175.48	162.2	159.05	147.98
-0.04	20 618.17	299.24	283.39	254.93	176.75	163.17	160.96	147.23	145.66	139.16
-0.03	20 660.83	284.04	245.98	215.45	156.95	148.86	146.44	137.14	134.55	130.01
-0.02	20 703.96	284.56	210.80	188.07	142.07	138.73	133.61	128.55	128.14	124.05
-0.01	20 750.40	285.01	186.67	168.64	130.92	130.82	124.66	123.66	121.74	120.39
0.00	20 803.59	285.43	170.19	155.05	128.39	124.02	122.84	119.86	119.62	116.38
0.01	20 865.70	285.86	161.15	147.71	134.41	126.3	124.83	122.29	118.22	118.21
0.02	20 937.62	286.36	166.03	152.03	136.74	130.45	126.9	126.57	121.76	120.43
0.03	21 020.05	287.04	186.05	168.12	135.73	133.66	131.93	130.18	126.38	123.98
0.04	21 113.13	287.85	217.13	192.85	144.55	141.8	138.05	133.67	131.77	130.44
0.05	21 215.47	288.89	262.46	227.78	163.42	149.28	148.34	144.76	137.74	137.07

表 6 不同外电场下的激发振子强度

Tab. 6 Excitation oscillator strength in different external electric field

$F/a.u.$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$	$n=10$
-0.05	0	0.003 1	0.004 9	0.000 6	0.004 5	0.012 6	0.000 0	0.048 9	0.000 0	0.010 6
-0.04	0	0.004 1	0.000 8	0.007 1	0.006 1	0.011 4	0.000 0	0.000 0	0.037 8	0.019 8
-0.03	0	0.001 1	0.005 3	0.010 2	0.008 4	0.000 1	0.010 4	0.000 2	0.008 5	0.047 2
-0.02	0	0.001 2	0.006 5	0.014 7	0.011 6	0.000 3	0.009 7	0.000 6	0.001 0	0.000 0
-0.01	0	0.001 4	0.007 9	0.021 3	0.016 0	0.001 1	0.000 2	0.009 8	0.002 4	0.0000
0.00	0	0.001 5	0.009 7	0.030 8	0.002 7	0.000 5	0.022 0	0.000 0	0.005 0	0.000 0
0.01	0	0.001 7	0.012 5	0.039 5	0.000 2	0.001 2	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.028 4
0.02	0	0.001 8	0.012 7	0.023 2	0.007 7	0.001 8	0.015 9	0.000 0	0.000 0	0.022 2
0.03	0	0.001 9	0.008 9	0.012 7	0.002 1	0.009 9	0.000 0	0.012 6	0.000 0	0.039 6
0.04	0	0.002 0	0.006 4	0.008 5	0.008 1	0.002 2	0.000 0	0.012 3	0.000 0	0.011 8
0.05	0	0.002 2	0.004 9	0.006 2	0.005 8	0.015 5	0.001 2	0.000 0	0.000 0	0.019 6

3.4 OH 分子基于不同外电场下的势能曲线

在外电场为零时, 采用 MPW1PW91/aug-ccpvtz 方法和基组对 OH 分子进行单点势能扫描, 核间距的变化步长为 0.01 \AA , 从 0.5 \AA 开始计算 300 个势能点. 利用(1)式进行拟合无电场下的势能函数曲线, 得出解析式的参数离解能 D_e , Morse 参量 α , 平衡核间距 R_e 列入表 7, 从表 7 可以看出与实验值和文献值基本符合, 采用 Morse 势函数是合理的.

表 7 无电场下 OH 分子势能曲线拟合参数

Tab. 7 Potential energy curve fitting parameters of OH molecule without external electric field

	计算值	拟合值	实验值 ^[7]
D_e/eV	4.56	4.712	4.556
$R_e/\text{\AA}$	0.969 67	1.020	0.973
α/nm^{-1}	—	14.132	—

沿 OH 基态分子 Z 轴方向上分别加强度为 $0 \sim 0.05 \text{ a.u.}$ 的正向电场和 $-0.05 \sim 0 \text{ a.u.}$ 的反向电

场, 绘制不同电场下的势能函数曲线, 正向电场势能函数如图 5 所示, 反向电场势能函数如图 6 所示. 从图 5 可知, 在不同正向电场下, 在平衡间距下, 在电场为 0.05 a. u. 时能量最高. 受电场的影响, 整个势能曲线势能最低点的连线如图 2(a). 图 5 中随电场强度增大, OH 分子的势能深度逐渐减小, 当其强度增加到某一值时, 致使 OH 分子势阱消失而离解. 图 6 可以看出, O 原子与 H 原子核间距超出约 1.7 Å 时, 零电场时的势能曲线与非零电场时的势能曲线出现交叠状态, 零电场时的势阱要比非零电场的时候要深, 故而势能曲线发生交叠现象, 这也说明了有电场时的 OH 的解离能将会降低.

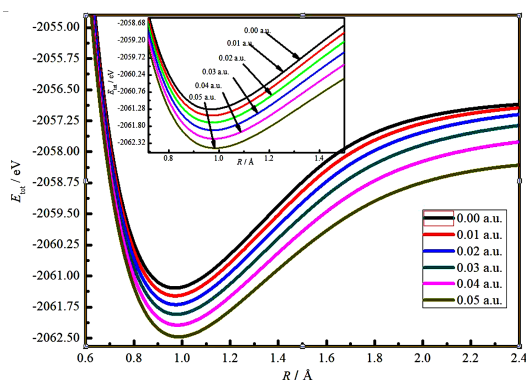


图 5 正向电场下 OH 势能函数

Fig. 5 OH potential energy curves in positive external electric field

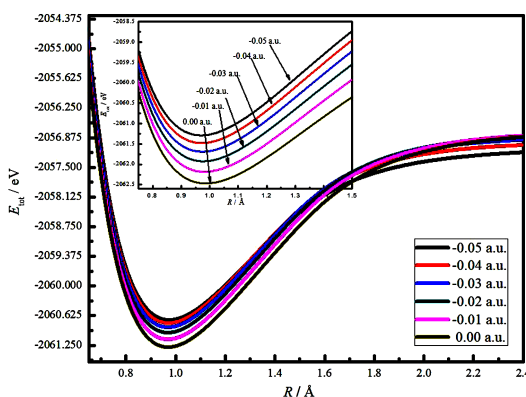


图 6 反向电场下 OH 势能函数

Fig. 6 OH potential energy curves in negative external electric field

图 5 与图 6 对比可知, 电场对其势能曲线的影响是降低解离能. 这是因为外电场增加, 核间距增加, 在忽略极化率时, (4) 式中的第二项减小, 再结合 (2) 式, 相当于体系附加电势能进入, 当电势能与分子势能同号, 体系的能量将会

高于无电场的能量, 电势能与分子势能反号, 低于无电场的能量.

总的来说, 采用电场对 OH 分子的分子结构、光谱、势能函数等特性研究, 可为该分子光谱及斯塔克效应冷却实验提供一定理论参考.

4 结 论

本文对基态 OH 分子采用多种理论方法和基组进行优化计算, 选出 MPW1PW91/Aug-cc-pvtz 方法基组, 研究了不同电场下对基态 OH 分子的物理结构和分子特性的变化规律. 结果表明: 随着外电场的增加, 能量不断减小, 频率先增加后减小, 偶极矩一直增加; 在 $0 \sim -0.02$ a. u. 红外谱发生蓝移, 电场从 -0.02 a. u. 数值增大大致 -0.05 a. u., 谱峰位置也随电场的增大发生红移, 电场从 0 增大到 0.05 a. u., 其谱峰位置则随着电场的增大向波长增大的方向移动, 发生红移; 红外光谱产生红移或蓝移对电场具有选择性. 电场对 UV-Vis 吸收光谱影响甚大, 所有激发波长均处于紫外区域. 激发态中, 未见有能量简并现象出现, 且无规律可循. 此外, 振子强度受电场影响也很大, 一些禁阻跃迁的谱线可以激发出来.

进行单点势能函数 Morse 势函数拟合, 拟合得到的势参数与实验值、文献值符合较好. 随正向电场强度增大, OH 分子的势能深度逐渐减小, 当其强度增加到某一值时, 致使 OH 分子势阱消失而离解. 反向电场中, 零电场时的势能曲线与非零电场时的势能曲线出现交叠状态, 零电场时的势阱要比非零电场的时候要深, 有电场时的 OH 的解离能将会降低.

参考文献:

- [1] 物理学评述委员会. 90 年代物理学: 原子、分子物理学和光学[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [2] 单振国, 干福熹. 当代激光之魅力[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 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.
- [4] 陈林红, 尚仁成. LaF 分子结构与基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线研究[J]. 原子核物理评论, 2002, 19: 113.
- [5] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [6] 刘国跃. 双原子分子势能函数的研究进展[J]. 绵阳师范学院学报, 2005, 24: 46.
- [7] 李权, 朱正和. CH, NH 和 OH 自由基基态与低激

- 发态分子结构与势能函数[J]. 物理学报, 2006, 55: 102.
- [8] 叶景峰, 胡志云, 张振荣, 等. OH 分子示踪法用于气态流场速度测量[J]. 光学学报, 2009, 29: 2191.
- [9] Huber K P, Herzberg G. Molecular spectrum and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules tables [M]. Princeton: Van Nostrand, 1979.
- [10] 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.
- [11] 樊晓伟, 耿振铎, 张岩松. OH 分子基态(X² II) 的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2005, 54: 5614.
- [12] 黄多辉, 张海英, 王藩侯, 等. OH 分子基态和第一激发态的势能函数[J]. 计算物理, 2010, 27: 457.
- [13] 吴永刚, 罗娅, 令狐荣锋. CO 在外电场下的分子特性和势能函数研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 1007.
- [14] 伍冬兰, 谭彬, 温玉锋, 等. 外电场下 PH 分子特性和势能函数[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 295.
- [15] 尹文怡, 刘玉柱, 林华, 等. GaN 在辐射场中的物理特性和光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38: 21.
- [16] 李亚莎, 谢云龙, 黄太焕, 等. 基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性[J]. 物理学报, 2018, 67: 183101.
- [17] 吴永刚, 李世雄, 郝进欣, 等. 外电场下 CdSe 的基态性质和光谱特性研究[J]. 物理学报, 2015, 64: 153102.
- [18] 刘高福, 陈德良, 吴永刚. OH 自由基分子的外电场特性研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2018, 40: 117.
- [19] 李世雄, 张正平, 隆正文, 等. 硼球烯 B₁₀ 在外电场下的基态性质和光谱特性[J]. 物理学报, 2017, 66: 103102.
- [20] Wu D L, Tan B, Wan H J, *et al.* The analytical potential energy function of NH radical molecule in external electric field [J]. Chin Phys Lett, 2015, 32: 073101.
- [21] 徐国亮, 朱正和, 马美仲, 等. 甲烷在外场作用下的光激发特性研究[J]. 物理学报, 2005, 54: 3087.

引用本文格式:

中文: 刘高福, 李标, 吴旭普, 等. 外电场中 OH 分子的激发与势能函数[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 333.

英文: Liu G F, Li B, Wu X P, *et al.* Study on molecular properties and potential energy function of OH under external electric field [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 333.