

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.019

# CO 在外电场下的分子特性和势能函数研究

吴永刚, 罗 娅, 令狐荣锋

(贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

**摘要:** 本文选用 B3LYP 方法, 在 Aug-cc-pvtz 基组水平上研究了不同外电场下 CO 分子基态几何结构, 电荷布居, 偶极矩, 振动频率和能量. 结果表明优化的结构与实验符合较好, 随电场增加, CO 分子键长增加, 振动频率减弱, 能量先增大后减小. 偶极矩在数值上随反向电场增加而增加. 用相同的方法和基组计算了不同外电场下 CO 分子的单点势能值, 采用 Morse 势模型对无电场下势能曲线进行拟合, 得到的数值与实验吻合. 在外电场作用下, 单点势能值获得的势能曲线低于无电场时的势能曲线.

**关键词:** CO 分子; 外电场; 势能函数

**中图分类号:** 0561.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)05-1007-06

## Molecular character and potential energy function of CO under external electric field

WU Yong-Gang, LUO Ya, LINGHU Rong-Feng

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

**Abstract:** The DFT(B3LYP) method with Aug-cc-pvtz basis set is used to investigate the equilibrium structures, atomic charge distributions, dipole moments, harmonic frequencies and total energies of CO molecule under different external electric fields. The results show that the bond lengths are in excellent agreement with the experimental results. The bond length is proved to be increasing and harmonic frequency is proved to be decreasing, the total energy is found be first decreasing, and then increasing, with the variation of external field, and the dipole moment is detected to be increasing (Numerical results) with the variation of reverse external field. The potential energy curves of CO molecule under different external fields are also obtained by DFT(B3LYP) method with Aug-cc-pvtz basis set. The potential energy function without external electric field is fitted by Morse potential. It is found that the fitting parameters are in good agreement with experimental values. The potential energy curves without external electric field is smaller than that with external electric field.

**Keywords:** CO molecule; Potential energy function; External electric field

## 1 引言

CO 分子广泛分布在大气及天体星际分子云

中. 由于其良好的还原性和可燃性广泛应用于生活和农业生产<sup>[1]</sup>. 宇宙中 CO 分子是除氢分子之外含量最丰富的一种重要的星际分子之一. 其红外活性

收稿日期: 2016-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(11364007); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2013]2242); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2016]214); 贵州师范学院校级项目(14YB008)

作者简介: 吴永刚(1986-), 男, 贵州开阳人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为原子与分子物理.

通讯作者: 令狐荣锋. E-mail: lhfr@gznc.edu.cn

和范德瓦尔斯弱相互作用重要原型体系在天体星际分子中扮演着重要角色<sup>[2]</sup>. 在碳化学领域里,有着其优秀的吸附自然性<sup>[3]</sup>. 因此,CO 分子是具有重要研究地位的小分子,受科学研究者关注<sup>[4-5]</sup>.

近年来,分子的冷却与囚禁取得新的进展,人们采用了光磁缔合技术<sup>[6]</sup>、共振技术<sup>[7]</sup>进行间接冷却分子,采用缓冲气体冷却<sup>[8]</sup>,磁场塞曼减速<sup>[9]</sup>直接冷却分子,这其中包含电场、光学斯塔克减<sup>[10,11]</sup>速直接冷却分子.CO 分子作为超冷分子的入选者,Hendrick L 小组<sup>[10]</sup>在实验上利用电场成功地将 CO 分子从 225 m/s 减速到 98 m/s. 黄云霞<sup>[12]</sup>理论上研究了复合静电场和非共振激光场对基态 CO 分子的取向.

外电场中的分子特性研究<sup>[13-15]</sup>和势能函数研究<sup>[16-18]</sup>是一项很重要的工作. 在电场作用下,分子受电场 Stark 效应的影响,外电场与分子体系发生相互作用,分子的结构、势能函数、物理特性均发生变化. 虽然罗琴等<sup>[19]</sup>报道了外电场作用下的 CO 分子特性,但外电场下的 CO 分子的特性研究还不够精细,且分子势能函数特性还需进一步分析. 本文采用不同的理论方法和基组对 CO 基态分子进行优化,与实验对比. 选取 B3LYP 方法及 Aug-cc-pvtz 基组研究不同外电场对 CO 基态分子几何结构和物理特性的影响;对 CO 分子进行有电场时的单点势能曲线扫描,研究势能曲线受电场的影响. 深入了解外电场下分子结构、光谱、势能函数等特性,可为 CO 分子光谱及 Stark 效应冷却实验提供理论参考.

## 2 计算方法

分子体系受外电场作用下时,其哈密顿量  $H$  可表示为<sup>[13-15]</sup>:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (1)$$

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. 当在偶极近似下,外电场  $F$  与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为

$$H_{int} = -\mu \cdot F \quad (2)$$

其中,  $\mu$  为分子电偶极矩.

选用不同的方法和基组,计算了 CO 基态分子键长. 通过与实验值进行比对,选取合适的方法和基组,再沿 Z 轴方向(C-O 分子连线方向)外加有限电场,强度分别为  $-0.05$ ,  $-0.04$ ,  $-0.03$ ,  $-0.02$ ,  $-0.01$ ,  $0.01$ ,  $0.02$ ,  $0.03$ ,  $0.04$ ,  $0.05$  a. u. 的电偶极化电场来考察其分子结构和势能函数特性.

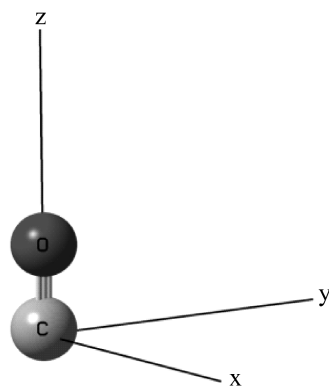


图 1 CO 分子的基态结构

Fig. 1 Ground state geometry of CO molecule

## 3 解析势能函数模型

在外电场作用下,分子体系能量的哈密顿量需考虑电场与分子体系相互作用哈密顿量,原来势能函数模型需做修正. 因此,在偶极近似下,可把分子体系的能量分解为无外电场的势能和外电场与分子体系作用势两部分来构建外电场下势能函数模型.

稳定的双原子分子三参数 Morse 函数势模型对势能曲线进行拟合,无电场下表达式为<sup>[20]</sup>:

$$V(R) = -D_e [1 - \exp(-a\rho)]^2, \rho = R - R_e \quad (3)$$

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.

受外电场作用的 CO 分子体系中,总势能值由无外电场的势能值和与外电场与分子间的相互作用势组成. 其标量形式可表示为

$$V(R) = -D_e [1 - \exp(-a\rho)]^2 + bR \quad (4)$$

式中,  $b$  相当于电场力,即是与外电场有关的量. 其表达式如下:

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

式中,  $F$  为电场强度,  $q$  是 CO 分子固有偶极矩对应的偶极电荷,  $\alpha$  是电场作用下产生的诱导偶极矩对应分子极化的电极化率参数.

## 4 结果和讨论

### 4.1 CO 基态分子结构及其外电场下的特性

CO 基态分子属于线性双原子分子,为  $C_{\infty v}$  结构. 表 1 是选取了 Dunning 等人的增大极化函数的相关一致基组 Aug-cc-pvtz,采用不同的优化方法对 CO 基态分子进行了结构优化并比较. 不同方法下优化的键长  $R_e$  均与实验值符合较好. 优化的 CO 基态分子结构如图 1 所示.

表 1 各种方法优化 CO 基态分子结果

Tab. 1 The equilibrium structures of CO molecule by different methods

	MP4/Aug- cc-pvtz	B3LYP/Aug- cc-pvtz	B3P86/Aug- cc-pvtz	B3PW91/Aug- cc-pvtz	QCISD(T)/Aug- cc-pvtz	CCSD(T)/Aug- cc-pvtz	文献值 <sup>[20]</sup>	实验值 <sup>[21]</sup>
$R_e/\text{Å}$	1.1466	1.1258	1.1249	1.1256	1.1370	1.1359	1.1283	1.1250

本文选用了 B3LYP/Aug-cc-pvtz 方法和基组, 研究电偶极化电场对分子的基态结构和特性的影响。

表 2 是 CO 分子基态电荷布居随外电场变化分布, 在无外电场时, C 原子显正电性, O 原子显负电性; 外加电场从 0.05 a. u. 增加到 -0.01 a. u. 时, 电荷布居数减少, 到 -0.02 a. u. 时, 电荷布居反转, 随反向电场的增加, 电荷布居随着增加。这可根据图 2 绘制的外电场下电荷移动示意图来解释<sup>[13]</sup>, 如图 2(a)所示, CO 分子电负性特征是内部

电场方向由 C 指向 O; 当沿着 Z 正方向加上正电场, 相当于加上与 Z 方向相反的偶极电场<sup>[13]</sup>, 受电场作用, 电子将朝 Z 正方向移动, 如图 2(b), 导致电荷增加, 即 C 原子正电性越强, 而 O 原子的电负性也越强; 反之, 沿着 Z 反向加外电场时, 偶极电场则为 Z 的正方向, 电子则沿 Z 负方向移动(电场朝向 C 原子), 如图 2(c), 以致电荷数减少, 如果反向电场加到足够大时, 电子倾向性移动导致电负性反转, 正如表 1 电荷布居数减少。

表 2 不同电场下 CO 分子基态电荷布居数分布

Tab. 2 The charge population distributions of CO molecule under different electric fields

	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
C	-0.2216	-0.1336	-0.0647	-0.0069	0.0444	0.0918	0.1363	0.1774	0.2121	0.2321	0.2154
O	0.2216	0.1336	0.0647	0.0069	-0.0444	-0.0918	-0.1363	-0.1774	-0.2121	-0.2321	-0.2154

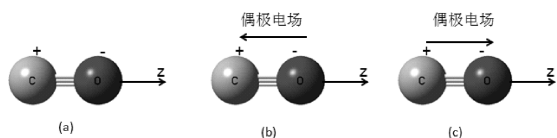


图 2 外电场下电荷移动示意图

(a) 无电场时 C、O 原子的电负性; (b) 正向电场下电荷移动示意图; (c) 反向电场下电荷移动示意图

Fig. 2 The charge's movement schematic diagrams by electric fields.

(a) C and O atoms electronegativity without electric fields; (b) the charge's movement schematic diagram by positive electric field; (c) the charge's movement schematic diagram by negative electric field

键长随电场的变化如图 3, 从表 3 和图 3 可以看出, 键长随着电场的增加而增加, 这是因为电子受到电场的影 响发生移动, 使得两个原子共有的电子云分享的可能性变小, 轨道间的相互排斥作用增强, 从而键长随着电场的增加而增大。

表 4 列出了 CO 分子的能量、频率、偶极矩随电场变化情况。图 4 给出 CO 分子的偶极矩随电场变化关系, CO 分子的总能量随电场变化如图 5 所示, 图 6 是频率随外电场变化的规律。表 4 和图 4 中可看出, 无电场时偶极矩  $\mu$  方向是由 O 原子指向 C 原子, 从数值上看, 偶极矩  $\mu$  是随着电场增加近似线性地增加, 分子极性增大。正向电场作用时, 偶极矩随电场增加, 加反向电场时, 偶极矩随之也

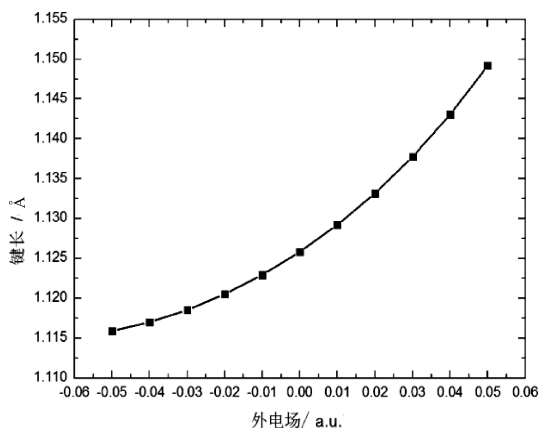


图 3 键长随电场变化

Fig. 3 The bond length vs electric field strengths of CO molecule

增加, 但是方向与原来相反。根据偶极矩的定义  $\mu = R \cdot q$  可知, 键长随电场的增加而增加, 电荷布居数随之增加, 偶极矩必然增加。表 4 和图 5 表明, 随着电场增加, 分子总能量先增大后减小, 其中, 无电场时的能量最大, 为 -113.3588 a. u.。如公式 1 所示, 分子总能量是无电场时的能量同外电场与分子的相互作用能之和, 由公式(2)和表 4 可知, 电场增加, 偶极矩随之增加, 二者增加, 在数值上体系的哈密顿量  $H$  的势能值增大, 导致体系的总能量降低, 即分子总能量减少。

表 3 外电场下 CO 分子基态键长变化

Tab. 3 The bond lengths of CO molecule under different electric field strengths

$F/\text{a. u.}$	-500	-400	-300	-200	-100	0	100	200	300	400	500
$R/\text{\AA}$	1.11590	1.11700	1.11854	1.12052	1.12294	1.12583	1.12923	1.13318	1.13776	1.14305	1.14918

表 4 外电场下 CO 分子频率、能量、偶极矩变化

Tab. 4 The Harmonic frequencies, energies, and dipole moments of CO molecule under different electric fields

	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Freq/ $\text{cm}^{-1}$	2284.3635	2277.3055	2265.9796	2250.5512	2231.0356	2207.3437	2179.2874	2146.5791	2108.7968	2065.3507	2015.4443
Energy/ a. u.	-113.3816	-113.3734	-113.3673	-113.3628	-113.3600	-113.3588	-113.3592	-113.3613	-113.3649	-113.3703	-113.3774
Dipole moment/ Debye	2.3368	1.8192	1.3536	0.9186	0.5017	0.0946	0.3092	0.7155	1.1319	1.5698	2.0557

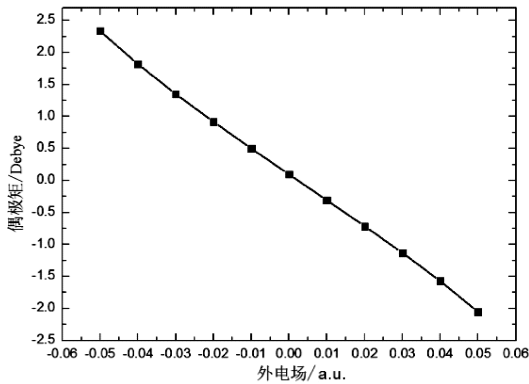


图 4 偶极矩随电场变化

Fig. 4 The dipole moment vs electric field strengths of CO molecule

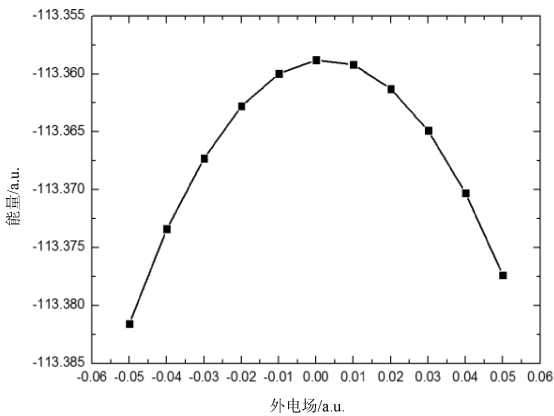


图 5 能量随电场变化

Fig. 5 The energy vs electric field strengths of CO molecule

振动频率随外电场变化规律如图 6 所示, 振动频率随电场增加而减小。设转动量子数是  $J$ , 普朗克常量是  $h$ , 转动惯量是  $I=R^2M$ , 则转动动能可表示为  $E_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ , 因此可知, 转动惯量随键长变大而增加, 则转动动能变小。又由  $E = \hbar\omega$  共同可

知, 振动频率减小, 这与图 6 振动频率随外电场变化趋势一致。

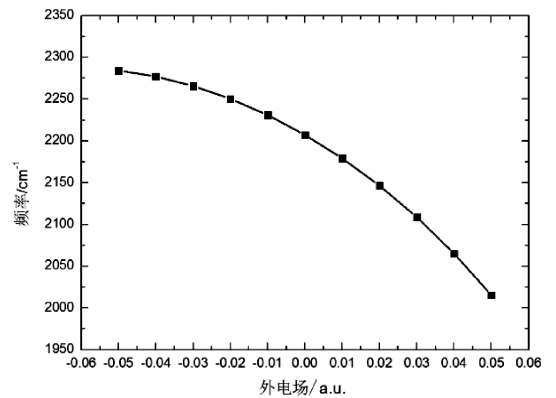


图 6 振动频率随电场变化

Fig. 6 Harmonic frequencies vs electric field strengths of CO molecule

#### 4.2 不同外电场下 CO 分子的势能函数

无外电场时, 选用 B3LYP/Aug-cc-pvtz 方法和基组对 CO 分子进行单点势能扫描, 扫描步长值变化为  $0.01 \text{ \AA}$ 。扫描计算获得的势能曲线如图 7, 采用(3)式对势能曲线进行拟合, 共 3 个参量值列入表 5 中, 从表 5 中可看出, 拟合的数据与文献 [19] 和实验值 [20] 相符, 选用势能函数模型进行拟合是合理的。

沿 Z 轴加入强度为  $-0.05 \text{ a. u.}$  到  $0.05 \text{ a. u.}$  外电场, 为方便分析势能曲线受电场影响, 将电场分为正向部分 ( $0.0 \sim 0.05 \text{ a. u.}$ ) 和反向部分。两部分电场均采用单点势能扫描, 核间距的变化为  $0.01 \text{ \AA}$ , 共 400 个数据点。

正向电场下, 根据单点势能值的势能曲线绘制于图 8 中, 反向电场的势能曲线绘制于图 9 中, 从图 8、图 9 可知, 无外电场时, 对于同一核间距的能

量要高于有电场时的能量. 有电场时, 随着电场增加, 势能值降低越大. 这是因为分子体系中的偶极矩随着电场改变而发生变化 (如图 4), 由 (5) 式可知, 体系的哈密顿量  $H$  势能值在数值上增大, 从而导致势能值的降低.

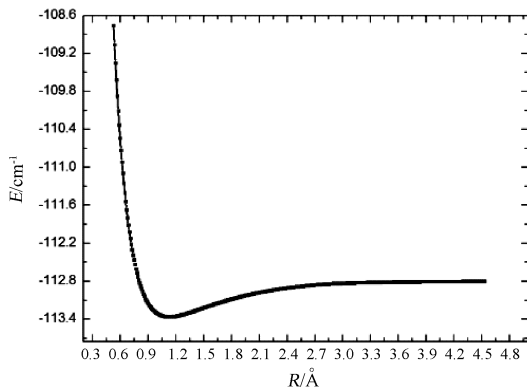


图 7 CO 分子势能曲线

Fig. 7 The potential energy curve of CO molecule without external electric field

表 5 无电场 CO 分子势能曲线拟合参数

Tab. 5 The fitted parameters of CO molecule without external electric field

	拟合值	文献值 <sup>[19]</sup>	实验值 <sup>[20]</sup>
$R_e/\text{Å}$	1.114130	1.1283	1.1250
$D_e/\text{eV}$	14.56181	11.226	—
$a/\text{Å}^{-1}$	2.305930	—	—

图 8 和图 9 对比可知, 正向电场对 CO 分子离解的影响较大, 在外加电场强度相同下, 正向电场作用下的核间距与反向电场的核间距不一样, 且电场影响的偶极矩也不一样, 结合 (4) 式和 (5) 式可知, 总体的相互作用势能不一样, 导致对 CO 分子解离影响不一样.

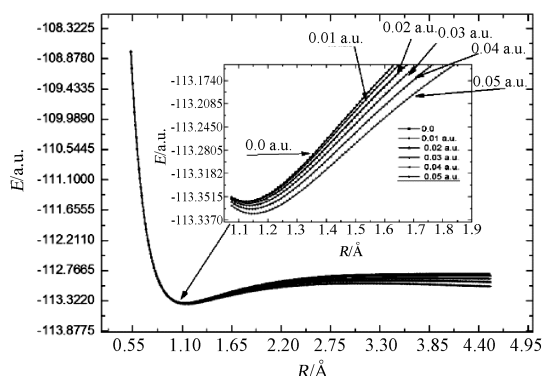


图 8 正向电场下 CO 分子势能曲线

Fig. 8 The potential energy curves of CO molecule under positive electric field

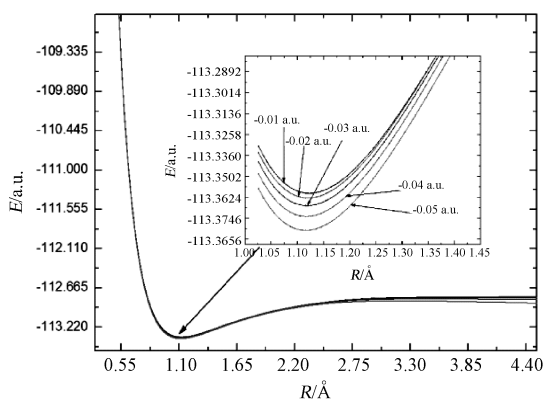


图 9 反向电场下 CO 分子势能曲线

Fig. 9 The potential energy curves of CO molecule negative electric field

## 5 结 论

选取 Dunning 等人的增大极化函数的相关一致基组 Aug-cc-pvtz, 采用不同的优化方法对 CO 基态分子进行了结构优化并比较. 不同方法下优化的键长  $R_e$  与实验值符合较好. 原子电荷受电场的影响, 在反向电场增加到 0.02 a. u. 时, 电荷布居发生反转, 键长随着电场的增加而增加, 从数值上看, 偶极矩  $\mu$  是随着反向电场增加近似线性地增加, 分子极性增大, 分子总能量随电场增加先增大后减小, 振动频率随电场增加而减小.

无电场时单点势能曲线绘采用 Morse 势函数拟合, 拟合参数与实验符合较好. 无外电场时能量要高于有电场时的能量, 且随着电场增加, 势能值降低越大. 在外加电场强度相同下, 正向和反向的势能曲线不同, 对 CO 分子解离影响也不一样.

### 参考文献:

- [1] 周莺. 一氧化碳的应用与市场分析[J]. 化学工业与工程技术, 2004, 25: 46.
- [2] Peterson K A, Mcbane G C. A hierarchical family of three-dimensional potential energy surfaces for He-CO [J]. J Chem Phys, 2005, 123: 7648.
- [3] 张秀荣, 王杨杨, 李维军, 等.  $W_n(n=1-6)$  团簇吸附 CO 的密度泛函研究 [J]. 物理学报, 2013, 62: 160.
- [4] Chen H T, Musaev D G, Lin M C. Adsorption and dissociation of  $CO_x$  ( $x=1, 2$ ) on W(111) surface: a computational study [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 3341.
- [5] Ishikawa Y, Kawakami K. Structure and infrared spectroscopy of group 6 transition-metal carbonyls

- in the gas phase: DFT studies on  $M(\text{CO})_n$  ( $M=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ , and  $\text{W}$ ;  $n=6, 5, 4$ , and  $3$ ) [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 9940.
- [6] Rybak L, Amaran S, Levin L, *et al.* Generating molecular rovibrational coherence by two-photon femtosecond photoassociation of thermally hot atoms [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 91.
- [7] Mackie M, Phou P, Boyce H, *et al.* Feshbach-resonant Raman photoassociation in a Bose-Einstein condensate [J]. *Phys Rev A*, 2011, 84: 11111.
- [8] Weinstein J D, Decarvalho R, Guillet T, *et al.* Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures [J]. *Nature*, 1998, 395: 148.
- [9] Dulitz K, Vanhaecke N, Softley T P. Model for the overall phase-space acceptance in a Zeeman decelerator [J]. *Phys Rev A*, 2015, 91: 013409.
- [10] Bethlem H L, Berden G, Meijer G. Decelerating neutral dipolar molecules [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1558.
- [11] Marian A, Haak H, Geng P, *et al.* Slowing polar molecules using a wire Stark decelerator [J]. *Eur Phys J D*, 2010, 59: 179.
- [12] 黄云霞, 徐淑武, 杨晓华.  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  分子静电/激光复合场取向 [J]. *物理学报*, 2012, 61: 243701.
- [13] 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: 55.
- [14] 徐梅, 令狐荣锋, 支启军, 等. 自由基分子 BeH 外电场特性 [J]. *物理学报*, 2016, 65: 81.
- [15] 谢晶, 付周兴, 周玲玲, 等. 自辐射场下 UO 分子光谱研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52: 1077.
- [16] 伍冬兰, 吴爱金, 王春光, 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.
- [17] Wu D L, Tan B, Wan H J, *et al.* Molecular properties and potential energy function model of BH under external electric field [J]. *Chin Phys B*, 2013, 22: 123101.
- [18] 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.
- [19] 罗琴, 宋晓书. 外电场作用下的 CO 分子特性研究 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2010, 32: 152.
- [20] 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.
- [21] 徐克尊. 高等原子分子物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.