DOI: 10. 13718/j. cnki. xdzk. 2018. 05. 019

# OH 自由基分子的外电场特性研究<sup>®</sup>

刘高福, 陈德良, 吴永刚

贵州师范学院物理与电子科学学院,贵阳 550018

摘要:采用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法及基组探索电场对 OH 自由基基态分子的总能量、键长、偶极矩、谐振频率、红外谱强度、电荷布居、HOMO 和 LUMO 能级的影响. 计算结果表明:MPW1PW91 方法优化得 到的核间距为  $R_e = 0.096$  973 nm,与实验值  $R_e = 0.096$  96 nm 符合得非常好,只有 0.001 3%的误差;振动 频率为 3 739.403 cm<sup>-1</sup>,也与 NIST 数据库实验值 3 737.76 cm<sup>-1</sup>一致;键长和红外谱强度随电场的增加先减 小后增大;HOMO 能和谐振频率分子总能量随电场的增加先增大后减小;偶极矩随电场增加线性地增加, LUMO 能级随电场增加平缓地增加; $E_g$  随外电场的增大先增大后减小.电场中 OH 自由基分子被激发至空 轨道形成空穴时,该分子对电场强度具有选择性.

关键词: OH 自由基; 外电场; 红外光谱

**中图分类号: 0641** 文献标志码: A 文章编号: 1673-9868(2018)05-0117-07

OH 是一种相对稳定的、氧化性特别强的特殊自由基,具有氧化效率高,化学反应速度快等特点,可作为有机链反应引发剂,参与生命体氧化代谢活动.OH 自由基广泛存在大气、天体、星际尘埃中,在环境、大气、光谱学和天体物理学等领域研究中有着重要的意义,一直是物理学家和化学家研究的中心和热点之一.

从 OH 自由基振转光谱谱线首次被发现到现目前,已有大量的实验、理论对其进行了报道<sup>[1-9]</sup>. Maillard 等<sup>[1]</sup>在 1976年通过高分辨率傅里叶光谱仪检测到 OH 自由基基态振转光谱;魏波等<sup>[2]</sup>对加湿 的空气、氮气、氩气等环境下脉冲电晕放电产生的 OH 自由基发射光谱研究;孙明等<sup>[3]</sup>报道了空气电晕 放电产生的 OH 自由基发射光谱,分析了电场强度、放电方式、水蒸气比例等因素对 OH 自由基产生过 程的影响,及 OH 自由基浓度在放电反应空间的分布特点;潘循哲等<sup>[4]</sup>利用电子顺磁共振(EPR)法测定 气相中 OH 自由基并进行研究,其结果表明 4-POBN 是捕获气相中 OH 自由基较好自旋捕集剂;Rus-cic 等<sup>[5]</sup>从实验上间接获得电子态为( $X^2 \Pi$ )解离能  $D_0 = (35\ 593\pm 24)\ cm^{-1}$ ,并采用了 CCSD(T)理论 方法对其解离能的计算,理论计算值同实验结果相符;李权等<sup>[6]</sup>等采用电子相关耦合簇方法 CCSD (T)和 aug-cc-pVTZ 基函数计算研究 OH 自由基分子基态与低激发态的结构与势能函数,并导出分子 的光谱数据;王希业<sup>[7]</sup>利用密度泛函方法 B3LYB9/ 6-311++G(3df, 3pd)对 OH 的基态及势能函数

① 收稿日期: 2017-07-20

基金项目:贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2016]214);贵州省普通高等学校创新团队项目(黔教合人才团队字 [2014]38);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,硕士研究生,主要从事理论物理、基础物理研究. 通信作者:吴永刚,讲师. 进行了研究.分子在外电场中的特性研究<sup>[8-12]</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、势能函数等物理特性均发生变化.由于 OH 自由基广泛存在于天体中,而天体中存在大量的辐射场.因此,研究外电场对 OH 自由基的影响 有重要的意义.

为优化得到分子的稳定几何构型,本研究选取量子力学中常用的 HF,B3LYP,MPW1PW9 和 B3PW91等方法对 OH 自由基基态分子进行计算.计算结果与实验、文献值进行比较,最后采用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz方法计算了外加电场下 OH 自由基基态分子几何构型、谐振频率和红外光谱、 分子轨道能级分布,并获得 OH 自由基基态分子随外加电场变化的规律.以此探究外加电场对于 OH 自 由基分子键长、偶极矩、谐振频率、能级和红外谱强度等的影响,可为天体辐射场中 OH 自由基分子特 性与光谱实验提供理论参考.

## 1 计算方法

2

在电场作用下,分子体系的总 Hamilton 量 H 由无电场时的 Hamilton 量  $H_0$  和电场与分子相互作用 产生的附加 Hamilton 量  $H_{int}$ 组成.其数学表达式为<sup>[8-12]</sup>:

$$H = H_0 + H_{\rm int} \tag{1}$$

在偶极近似下,相互作用产生的附加 Hamilton 量与外电场 F 的关系可以表示为:

$$H_{\rm int} = -\mu \cdot F \tag{2}$$

其中μ为分子电偶极矩.

由于红外光谱几乎由转动能级跃迁产生,设转动量子数为J,普朗克常量为h,转动惯量为 $I = R^2 M$ ,则转动能可表示为<sup>[8]</sup>

$$E_{R} = \frac{h^{2}}{8\pi^{2}I}J(J+1)$$
(3)

无电场时,采用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法进行优化 OH 自由基基态分子的稳定结构. 沿 H—O (即 z 轴方向)连线加分别为-0.05,-0.04,-0.03,-0.02,-0.01,0.01,0.02,0.03,0.04,0.05 的电偶极 化电场来考察其分子结构和特性.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 OH 自由基分子基态的稳定构型

OH 自由基分子基态电子结构为  $X^2\Pi$ , 以 6-311G(3df, 3pd)/Aug-cc-pvnz(n = t, q)为基组,分别选用 HF,B3LYP, MPW1PW91 和 B3PW91 等方法对该分子进行优化,其结 构见图 1. 优化的核间距  $R_e$ 、总能量 E 和谐振频率 f 列于表 1 中,根据表 1 可知,MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法及基组 优化得到的核间距为  $R_e = 0.096$  973 nm,实验值<sup>[13]</sup>为 0.096 96 nm,马海涛等采用 IC-MRCI/AVQZ 方法和基组 计算值 0.097 08 nm<sup>[14]</sup>,其木苏荣等<sup>[15]</sup>用 QCISD(T)/6-311++(3df, 3pd)计算得到的值 0.097 04 nm,李权等<sup>[6]</sup> 用 CCSD(T)/aug-cc-pvtz 得到的键长值为 0.097 3 nm.本文



图 1 OH 自由基分子的基态结构

同优化得到的键长与实验、文献值均符合得非常好.与实验值相比,只有 0.001 3%的误差.

方 法	基组	R/nm	E/hartree	$f/\mathrm{cm}^{-1}$
HF	6-311++g(3d, 3pd)	0.095 084	-2 052.209 3	4 036.524 1
B3LYP	6-311++g(3d, 3pd)	0.097 454	-2 061.655 3	3 707.732 0
MPW1PW91	6-311++g(3d, 3pd)	0.097 033	-2 061.044 7	3 771.529 7
MPW1PW91	Aug-cc-pvtz	0.097 098	-2 061.138 8	3 762.990 1
MPW1PW91	Aug-cc-pvqz	0.096 973	-2 061.289 6	3 739.403 0
B3PW91	6-311++g(3d, 3pd)	0.097 251	-2 060.793 8	3 739.402 3
B3PW91	Aug-cc-pvtz	0.097 333	-2 060.884 9	37 29.344 7
文献[13]	_	0.096 966	—	3 737.760 0
文献[14]	IC-MRCI/AVQZ	0.097 080ª	—	3 726.924 1ª
		0.097 130 <sup>b</sup>	—	3 739.460 0 <sup>b</sup>
文献[15]	QCISD(T)/6-311++(3df, 3pd)	0.097 040	—	3 770.860 0
文献[6]	CCSD(T)/aug-cc-pvtz	0.097 300	—	3 708.20 0

表 1 不同方法优化的 OH 基态结构参数

注: 文献[14]中 a 选用 MS 函数拟合, b 选用 POLFIT 程序拟合.

#### 2.2 外电场对 OH 自由基分子的电荷和结构的影响

如图 1 所示,沿 z 轴方向(即 H—O 连线)外加电偶极化电场,选用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法和 基组探究对不同强度的电场对 OH 自由基分子结构及特性的影响.图 2 为不同强度电场作用下 OH 自由基 基态分子电荷布居数分布,在无外电场时,H原子显正电性,O原子显负电性.从表 2 和图 2 可知,外加电 场从 0.05 减小到一0.05 时,H和 O原子的电荷布居数均线性的减少,随着外电场变小,直至改变方向后 继续减少(数值上增加),电荷布居数会发生反转.这可根据外电场下电荷移动示意图来解释<sup>[8]</sup>,根据图 2 可知,OH 自由基分子内部电场方向是由 H原子指向 O原子,沿着 z 反方向加上电场,相当于加上与 z 方 向偶极电场<sup>[8]</sup>,受电场作用电子将朝 z 反方向偏移(电场朝向 O 原子),导致电荷减少,即 H 原子正电性减 弱,而 O 原子的电负性也随之减弱,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;反之, 沿着 z 正向加外电场时,偶极电场则为 z 的反方向,电子则沿 z 正方向移动,以致电荷数增加.

键长随外加电场的变化见图 3. 随着电场的增加, 键长 R。先变小后增加. 其原因是电场作用下使得 OH 分子中的电子发生定向移动. 在外加反向电场中, H 原子周边的电子会越来越趋向 O 原子, H 原子和 O 原子共同享有电子的概率变小. O 原子周围的电子与受电场作用而移动的电子之间相互作用逐渐增强<sup>[8]</sup>, 轨道与轨道之间相互排斥作用占主导地位, 且越来越强. 则键长随之变大; 反之, 键长随正向电场增大而减小.



电荷布居	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0	-0.040 9	-0.106 46	6 - 0.16474	-0.217 01	-0.265 15	-0.310 2	-0.353	-0.394 45	-0.435 3	5 - 0.475 8	6 - 0.51637
Н	0.040 9	0.106 46	6 0.164 74	0.217 01	0.265 15	0.310 2	0.353	0.394 45	0.435 3	5 0.475 8	6 0.516 37

由图 4 可看出,OH 自由基分子的偶极矩 μ 在数值上随着反向电场的增加线性地增大,表明OH 分子的极性变大.由表 2 可见,电场从 0 增加至 0.05 时,H 原子的电荷布居数从 0.0353 增加到 0.51637,说明电场变化使致电荷布居增加,电子的倾向性移动导致整个分子内部电场增大,键长随正向电场增加而增加(图 2).根据表 2、图 2 和图 4,由偶极矩公式定义μ=R・q 可知,键长与电荷均增加,以致偶极矩增大.反之亦如此.

图 5 表示 OH 分子总能量在电场作用下的变化特征.分子总能量随外加电场增大逐渐减小,根据势能 公式,结合图 2 和图 4 可知,随着电场的减小,电荷布居数和核间距均增大,OH 分子体系的势能数值上增 大,即分子体系总能量减小.



从图 2、图 3、图 4 和图 5 对比可知,在外电场作用下,电荷布居数与键长、偶极矩、分子总能量有 较大的相关性.随着电场的增加,原子电荷布居数增加,表明 H 原子的电子朝向 O 方向移动,电荷布居 数因此增加,键长随之增加,偶极矩随之增加,体系的能量则减小.当外加为反向电场且增大到一定程 度时,O 原子的电子朝 H 原子方向移动较多时,电荷布居数发生反转,此时,键长、偶极矩均有个极小 值,分子总能量有个极大值.随着电场进一步增大,键长会随着电场的增加而增加,偶极矩也随之增加, 体系的能量则逐渐减小.

#### 2.3 外电场对 OH 自由基分子能级的影响

由于电场的作用,分子受电场影响,其结构、能级等性质均发生了改变.在得到有电场时 OH 自由基基 态分子的稳定几何结构后,继续选用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法和基组对分子的最高占据轨道能量  $E_{\rm H}$ ,最低空轨道能量  $E_{\rm L}$ 进行计算.  $E_{\rm H}$ 能级反映分子失去电子能力,分子  $E_{\rm H}$ 值越高越容易失去电子.而 分子  $E_{\rm L}$ 能级在数值上同分子中电子亲和势相当,分子  $E_{\rm L}$ 能级越低,接收电子的能力越强<sup>[8-12]</sup>.图 6 为 OH 自由基基态分子的  $E_{\rm H}$  和  $E_{\rm L}$ 随电场变化.  $E_{\rm L}$ 随着电场的增大先增大后减小,出现极值特征;  $E_{\rm H}$ 均随 着电场的增大略微增大.当外加电场从一0.05 增加到 0.01 时, $E_{\rm L}$ 增大的幅度比  $E_{\rm H}$ 增大的幅度更大.随 之电场增加至 0.05 时, $E_{\rm L}$ 减小的幅度比  $E_{\rm H}$ 增加的幅度更大(图 6 和图 7).能隙  $E_{\rm g}$ 表示最低空轨道能量 与最高占据轨道的差值,为 $E_{\rm g}$ = $E_{\rm L}$ - $E_{\rm H}$ .该值的大小反映了分子中的电子从 $E_{\rm H}$ 能级向 $E_{\rm L}$ 能级跃迁的本 领,在一定程度上代表分子参与化学反应的能力<sup>[8-12]</sup>,由于 *E*<sub>L</sub> 出现极大值特征,图 7 可看出,*E*<sub>g</sub> 随外电场的增大先增大后减小,也出现极大值. 说明占据轨道的电子在外电场作用下,OH 自由基分子被激发至空轨道形成空穴对电场强度具有选择性. 当外加电场处于 0.01~0.02 时,电场会增加占据轨道的电子被激发至空轨道的难度,OH 自由基分子在电场中更为稳定. 而外电场在 0.01~0.02 之外时,则易于被激发至空轨道,形成空穴.



#### 2.4 外电场对 OH 自由基分子的红外光谱的影响

在优化不同外电场下 OH 自由基分子基态结构的基础上,本文还计算了 OH 自由基分子的谐振频率和 红外光谱强度,其变化规律分别见图 8 和图 9.

无电场时,计算得到的谐振频率为3739.403 cm<sup>-1</sup>.文献[6]计算得到的谐振频率为3708.2 cm<sup>-1</sup>, 文献[7]选用 B3LYB9/6-311++G(3df, 3pd)方法及基组计算得到谐振频率为3727.2 cm<sup>-1</sup>,文献[15] 的研究得到计算最佳值为3770.86 cm<sup>-1</sup>,马海涛等<sup>[14]</sup>获得的值是3726.9241 cm<sup>-1</sup>和3739.46 cm<sup>-1</sup>, NIST 计算化学标准参考数据库<sup>[13]</sup>公布的实验室最佳为3737.76 cm<sup>-1</sup>.谐振频率与实验值符合非常好, 误差仅仅为0.04%.

有电场时,谐振频率随着电场为一0.05~一0.01 增加而增大,从一0.01~0.05 增大而减小.而红外谱 强度随电场增加先减小后增大.这说明谐振频率易受电场的影响.从图 8 和图 9 对比可知,红外谱强度随电 场的变化与谐振频率变化恰好相反.根据(3)式可知,键长改变量增大,转动惯量改变随之变大,转动能减 小,但改变量增大,则红外谱强度增大,这与图 9 红外谱强度随电场变化特征是一致的,又因 *E* = hw 可 得,对应的谐振频率随外电场增加而减小(图 8).



综上所述,分子受电场 Stark 效应的影响,OH 自由基基态分子键长、能级、能量、谐振频率、红外 光谱强度和偶极矩等的影响.这对天体辐射场中 OH 自由基分子特性与光谱实验提供参考,具有一定的 理论意义.

### 3 结 论

本文采用 MPW1PW91/Aug-cc-pvqz 方法探索电场对 OH 自由基基态分子的总能量、键长、偶极矩、谐振频率、红外谱强度、电荷布居、HOMO 和 LUMO 能级影响. 计算结果表明:

1) MPW1PW91 方法优化得到的核间距为 R<sub>e</sub>=0.096 973 nm, 与实验值 R<sub>e</sub>=0.096 96 nm 符合得非常好, 只有 0.001 3%的误差.

2) 键长和红外谱强度随电场的增加先减小后增大; HOMO 能级和谐振频率分子总能量随电场的增加 先增大后减小; 偶极矩随电场增加线性地增加, LUMO 能级随电场增加平缓地增加; 无电场时, 谐振频率 为 3 739.403 cm<sup>-1</sup>, 与 NIST 数据库实验值 3 737.76 cm<sup>-1</sup>非常接近, 误差仅仅为 0.04%. 谐振频率和红外 谱强度对电场有着明显的依赖关系.

3) *E*<sub>g</sub>随外电场的增大先增大后减小,占据轨道的电子在外电场作用下,OH自由基分子被激发至空轨道形成空穴对电场强度具有选择性.当外加电场处于 0.01~0.02 时,电场会增加占据轨道的电子被激发 至空轨道的难度,OH 自由基分子在电场中更为稳定.而外电场在 0.01~0.02 时之外时,则易于被激发至 空轨道,形成空穴.

#### 参考文献:

- [1] MAILLARD J P, CHAUVILLE J, MANTZ A W. High-Resolution Emission Spectrum of OH in an Oxyacetylene Flame from 3.7 to 0.9 μm [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1976, 63(1): 120-141.
- [2] 魏 波, 骆仲泱, 徐 飞, 等. 脉冲电晕放电中 OH 自由基的发射光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(2): 293-296.
- [3] 孙 明,吴 彦. OH自由基提高电晕放电烟气脱硫效率的研究 [J]. 北京理工大学学报, 2005, 25(增刊): 197-200.
- [4] 潘循皙,陈士明,严小敏,等.顺磁共振法测定气相中 OH 自由基的研究 [J].环境科学,1999,20(6):30-33.
- [5] RUSCIC B, WAGNER A F, HARDING L B, et al. On the Enthalpy of Formation of Hydroxyl Radical and Gas-Phase Bond Dissociation Energies of Water and Hydroxyl [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(11): 2727-2747.
- [6] 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(1):102-106.
- [7] 王希业. Gaussian 对小分子自由基 OH 的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [8] 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(15):153102-1-153102-7.
- [9] 尹跃洪,王 莉.外电场下 AgBr 分子的结构及性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(1): 9-15.
- [10] 郝进欣,吴永刚,李世雄,等.(TiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 团簇分子电致激发特性的密度泛函理论研究 [J].西南师范大学学报(自然科学版),2015,40(9):30-35.
- [11] 黄多辉, 王藩侯, 朱正和. 外电场下氮化铝分子结构和光谱研究 [J]. 化学学报, 2008, 66(13): 1599-1603.
- [12] 吴学科,梁冬梅,荆 涛. 外电场作用下 L<sub>1</sub>OH 分子的特性研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(2): 187-191.
- [13] HUBER K P, HERBERG G, LINSTROM P J, et al. Constants for Diatomic Molecules (data prepared by Gallagher, J.
  W. ; Johnson, R. D. in NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database No. 69, National Institute of

Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2001, 20899. (http://webbook.nist.gov/).

[14] 马海涛, 边文生, 郑世钧, 等. OH 自由基的高精度量子化学研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(4): 263-268.

[15] 其木苏荣,赵永芳,井孝功,等.自由基 OH(X<sup>2</sup>Π, A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)的从头算研究 [J]. 原子与分子物理学报,2003,20(1):
 77-77.

## Properties of Ground State for OH Radicals in Different External Electric Fields

LIU Gao-fu, CHEN De-liang, WU Yong-gang

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

Abstract: The density functional theoretical method with Aug-cc-pvqz basis sets (MPW1PW91/Aug-ccpvqz) was adopted to study the total energy, bond length, dipole moment, harmonic frequency, infrared intensity, atomic charge distribution, and HOMO (the highest occupied molecular orbital energy level) and LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital energy level) of the OH radical ground state molecules in electric fields with different intensities. The results showed that the equilibrium structure was highly consistent with experiment data, the error being 0.001 3% only. The harmonic frequency (f =3 739.403 cm<sup>-1</sup>) also well agreed with the experiment data of the NIST database (f = 3 737.76 cm<sup>-1</sup>). With the increase of the external electric field, bond length and infrared intensity decreased first, and then increased; in contrast, HOMO energy level and harmonic frequency were observed to increase first and decrease afterwards. The electric dipole moments were noticed to increase linearly, and LUMO energy level was found to increase slowly. The energy gap ( $E_g$ ) increased first, and then decreased. The external electric field intensity was selected by the OH radical molecules, when it was excited.

Key words: OH radical; external electric field; infra-red spectrum

责任编辑 潘春燕