

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.05.013

不同方向外电场下 *cis*-HONO 分子的结构和光谱特性

梁冬梅¹, 荆涛¹, 陈亮², 邓明森³

1. 凯里学院 理学院, 贵州 凯里 556011; 2. 凯里学院 大数据工程学院, 贵州 凯里 556011;

3. 贵州师范学院 物理与电子工程学院, 贵阳 550018

摘要: 采用密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-311G(d, p) 基组水平上研究了沿不同方向(x, y)施加外电场($-0.03 \sim 0.03$)对 *cis*-HONO 分子的基态参数、总能量、电偶极矩、电荷分布、能隙及红外光谱的影响, 并采用 CIS 方法研究了 *cis*-HONO 分子在外电场下的激发能、波长、振子强度和紫外-可见吸收光谱。研究表明: 分子的几何参数随外电场变化明显。当 x 方向的外电场由 -0.03 变化到 0.03 时, 偶极矩(总能量)几乎呈先减小(增大)后增大(减小)的对称性变化, 能隙不断增大; 在 y 方向电场下, 偶极矩先减小后增大, 总能量不断减小, 能隙不断减少。外电场改变了红外光谱的特征, 如谐振频率发生红移或蓝移、红外峰增强或减弱现象。外电场的施加影响了 *cis*-HONO 分子的激发特性。激发能、激发波长在外电场作用下发生了显著的变化, 同时, 振子强度受外电场影响使禁阻跃迁变为可允许的跃迁, 而可允许的跃迁在电场的作用下变为禁阻跃迁。紫外-可见光谱在外电场的作用下, 吸收峰发生了明显的移动, 并有分裂现象发生。

关键词: *cis*-HONO 分子; 外电场; 分子结构; 激发态

中图分类号: O561.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2022)05-0108-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Molecular Structure and Spectrum Properties of *cis*-HONO Under the External Electric Field

LIANG Dongmei¹, JING Tao¹, CHEN Liang², DENG Mingsen³

1. School of Science, Kaili University, Kaili Guizhou 556011, China;

2. School of Big Data Engineering, Kaili University, Kaili Guizhou 556011, China;

3. School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550018, China

Abstract: The effects of the external electric field ($-0.03 \sim 0.03$) from different directions (x, y) on geometric parameters, total energy, electric dipole moment, charge distribution, energy gap and infrared

收稿日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(11764024); 凯里学院博士专项课题资助项目(BS201601, BS201702); 凯里学院 2017 年度学术新苗培养及创新探索专项(黔科合平台人才[2017]5723-03)。

作者简介: 梁冬梅, 博士, 副教授, 主要从事原子与分子物理等研究。

spectrum of *cis*-HONO molecule were studied at 6-311G (d, P) basis set level by B3LYP method of density functional theory. The excitation energy, wavelength, oscillator strength and UV-Vis absorption spectrum of *cis*-HONO molecule under external electric field were studied by CIS method. The results showed that the geometric parameters of molecules changed obviously with the external electric field. When the external electric field in x direction changes from -0.03 to 0.03 , the dipole moment and total energy showed a symmetrical change with dipole moment decreases first and then increases, and total energy increases first and then decreases, and the energy gap increases continuously. Under y -direction electric field, the dipole moment first decreases and then increases, the total energy decreases and the energy gap decreases. The external electric field changes the characteristics of infrared spectrum, such as red shift or blue shift of resonance frequency, enhancement or weakening of infrared peak. The excitation properties of *cis*-HONO are affected by the external electric field. At the same time, the oscillator strength is affected by the external electric field, which makes the forbidden transition into the allowable transition, and the allowable transition becomes the forbidden transition under the action of the electric field. Under the action of the external electric field, the absorption peak of the UV-Vis Spectrum shifts and splits obviously.

Key words: *cis*-HONO molecular; external electric field; molecular structure; excited states

气态亚硝酸(HONO)是城市中二次污染物的典型代表之一,也是大气化学反应的重要产物^[1-3]. 实验上关于气态 HONO 分子结构和光谱的研究已经有较长的历史,早在 1943 年, Jones^[4]就利用红外线光谱法检测到了大气中 HONO 的吸收峰,但 HONO 的在大气中浓度很低,并且具有高化学活性; Jones 等^[5]通过棱镜光谱研究了 HONO 分子的两种异构化结构 *cis*-HONO 和 *trans*-HONO 及其相互转化,并研究了两种结构的红外光谱; Cox 等^[6]从实验和理论上研究了 *trans*-HONO 分子的结构、微波光谱、偶极矩和四极耦合常数,后来, Cox 等^[7]和 King 等^[8]在 200~400 nm 波长范围内对 HONO 的紫外吸收光谱进行了定量检测. 近年来,关于 HONO 分子的理论研究主要集中在 HONO 分子与大气中的自由基或分子等反应机理的研究上,例如, $\text{HONO} + \text{NO}_2$, $\text{HONO} + \text{HCl}$, $\text{HONO} + \text{HNO}$, $\text{HONO} + \text{NH}_3$ 和 $\text{HONO} + \text{O}_3$ ^[9-14]. 然而,关于 HONO 分子结构及其光谱特征的理论研究,特别是外电场的施加对分子结构及激发效应的影响至今还未见报道. 在外电场作用下,分子的物理和化学性质会发生变化,比如,化学键的断裂、新自由基的产生、新激发态的出现和光谱的红移或蓝移等,而且,外电场的作用还可以抑制或催化化学反应^[15-16]. 因此,外电场作用下的 HONO 分子特性的研究是许多领域进行下一步研究工作的基础,有望打开解决城市氮氧化物污染控制的新思路和新方法,具有一定的理论和应用参考意义.

HONO 分子具有顺式(*cis*-HONO)和反式(*trans*-HONO)两种构型. 研究表明, *cis*-HONO 构型比 *trans*-HONO 构型的基态能量更低^[17-21],这是由于 *cis*-HONO 构型中氢原子与氧原子之间有较弱的内氢键^[21]. 因此,本文以较稳定的 *cis*-HONO 构型作为研究对象,采用 DFT/B3LYP 方法在 6-311G (d, p) 基组水平上^[22],对 *cis*-HONO 分子在 x 和 y 方向施加 $-0.03 \sim 0.03$ 的外电场进行结构优化,得到分子在电场下的稳定构型,并进一步分析了分子的总能量、偶极矩、能隙和红外光谱的变化. 在此基础上,使用 CIS/6-311G(d, p)方法研究了分子在 x 和 y 方向外电场下前 9 个激发态的紫外-可见吸收光谱、激发能、激发波长和振子强度等特性,揭示分子的微观结构变化和外电场大小、方向之间的关系,为今后的微观研究与实验研究提供理论数据基础.

1 理论与计算方法

在无外电场作用下忽略微扰作用,考虑原子相互作用、电子相互作用,电子与离子相互作用,分子体系的哈密顿量可以表示为:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i, A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

施加外电场作用后, 分子体系的哈密顿量 H 可以写为^[23-28]:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

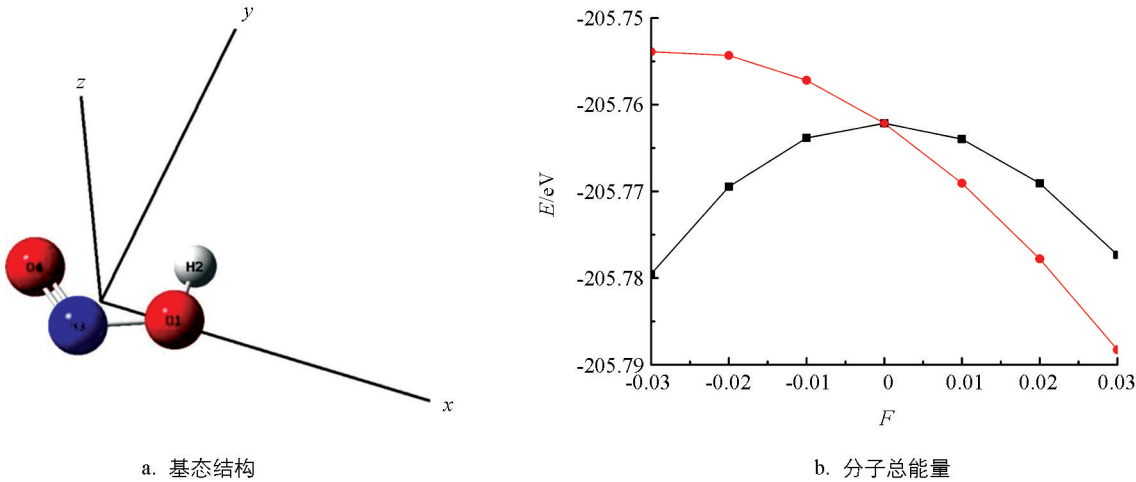
其中, H_0 为分子在无电场时的哈密顿量; H_{int} 是微扰项, 代表外电场 $\boldsymbol{F}$ 与分子体系相互作用的哈密顿量.

在偶极近似的条件下, 微扰项 H_{int} 可表示为^[29]:

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{F}$$

式中 $\boldsymbol{\mu}$ 为分子的电偶极矩.

cis-HONO 分子具有 C_1 对称性, 电子基态为 X^1A , 由 1 个氢原子、1 个氮原子和 2 个氧原子组成. 选用密度泛函理论方法 B3LYP/6-311G(d, p), 首先优化得到无外电场时 *cis*-HONO 分子的稳定结构(图 1). 进一步对分子 *cis*-HONO 沿 x 或 y 方向施加 $-0.03 \sim 0.03$ ($-0.03, -0.02, -0.01, 0, 0.01, 0.02, 0.03$) 的外电场进行优化, 并在此基础上采用 CIS-B3LYP/6-311G(d, p) 方法对分子的激发态物理量, 包括激发能、激发波长和振子强度等进行了计算.



黑色表示 x 方向加电场, 红色表示 y 方向加电场.

图 1 *cis*-HONO 分子的基态结构和不同方向外电场下分子总能量的变化

2 结果与讨论

2.1 外电场对 *cis*-HONO 分子基态结构的影响

选用 B3LYP/6-311G(d, p) 方法优化得到 *cis*-HONO 分子的参数变化(表 1).

表 1 分子在 x 方向外电场作用下的基态键长、键角、偶极矩和总能量

F	R_{1-2}/nm	R_{1-3}/nm	R_{3-4}/nm	$A(2, 1, 3)$	$A(1, 3, 4)$	偶极矩/D	E/eV
-0.03	0.097 28	0.159 02	0.113 49	101.554 3	113.417 1	3.096 6	-205.779 536 5
-0.02	0.097 48	0.149 65	0.115 21	103.460 2	113.255 5	2.105 2	-205.769 458 0
-0.01	0.097 72	0.143 17	0.116 75	104.783 4	113.367 7	1.553 1	-205.763 835 2
0	0.097 96	0.138 82	0.118 03	105.892 1	113.659 1	1.516 2	-205.762 151 1
0.01	0.098 17	0.135 77	0.119 24	106.947 5	114.008 4	1.868 8	-205.763 963 3
0.02	0.098 35	0.133 25	0.120 40	107.892 6	114.488 0	2.416 2	-205.769 054 4
0.03	0.098 56	0.131 34	0.121 55	109.104 8	115.063 6	3.047 5	-205.777 321 1

从表 1 可以看出, 无外电场作用下, *cis*-HONO 分子的键长 R_{1-2}, R_{1-3} 和 R_{3-4} 分别为 0.097 96, 0.138 82, 0.118 03 nm, 键角 $A(2, 1, 3)$ 和 $A(1, 3, 4)$ 分别为 105.892 ° 和 113.659 ° , 这些结果

与文献[5]的实验结果和文献[30]的理论结果一致, 这说明本文的理论计算模型和方法是可行的. 因此, 本文将采用 B3LYP/6-311G(d, p)方法进行计算.

结果表明, *cis*-HONO 分子几何参数的变化明显依赖于外电场的变化, 但分子结构没有被破坏. 由表 1 可以看出, 随 x 正向电场增加, 键长 R_{1-2} 和 R_{3-4} 增大, R_{1-3} 减小, 总能量 E 减小, 随 x 负向电场增加, 键长 R_{1-2} 和 R_{3-4} 减小, R_{1-3} 增大, 总能量 E 减小, 在 $F=0$ 时, 总能量 E 数值最大(图 1). 这是因为无电场时分子之间距离较大, 结构松弛, 势能较大, 总能量相对较大; 而随着 x 正、负向外电场的增加, 在内外电场共同作用下分子结构相对更加紧密, 势能减小, 导致总能量减小. 键长的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来解释^[31-32]. 如表 2 所示, 无外电场时, *cis*-HONO 分子中 1O 和 4O 由于电负性较强, 所以电荷布局为负, 内电场方向由 2H 指向 1O, 3N 指向 4O, 电子云偏向于 O. 随 x 正向电场增加, 3N 的电荷布局数不断增大, 而 4O 的电荷布局数不断减小, 电子转移到 4O 上, 3N—O 间的内电场减少, 键长 R_{3-4} 增大; 而随着 x 负向电场的增加, 3N 和 4O 之间的电子云从无电场时偏向 4O 逐渐向 3N 偏移, 特别是当外电场变化到 -0.03 时, 4O 的电性发生了变化, 从无电场时的 $-0.193\ 847$ 变为 $0.038\ 356$, 这导致 3N 与 4O 间的内电场增强, 键长 R_{3-4} 减小. 与 x 轴方向加外电场变化趋势相似, 随着 y 轴方向电场的增大(表 3), R_{1-2} 和 R_{3-4} 不断增大, R_{1-3} 不断减小, 但 x 方向的电场使键长 R_{1-3} 和 R_{3-4} 变化幅度较大, y 方向的电场使键长 R_{1-2} 变化幅度较小. 这也可以从表 4 的电荷布局分布进行解释. 偶极矩随外电场的变化见图 2. 随着 x 正向和负向电场的增加, 偶极矩不断增大, 这大大降低了分子结构的稳定性. 这是由于外电场力的作用, 使正负电荷中心不再重合, 距离越来越远, 使 *cis*-HONO 分子的极性增大, 从而增大了分子偶极矩. y 方向的外电场使偶极矩呈先减小后增大的变化, 在 $F=-0.02$ 时, 偶极矩达到最小值 $0.635\ 5\text{D}$, 但在 $F\geq -0.02$ 后, 偶极矩随着电场的变化几乎呈线性增长的变化. 这表明外电场方向和大小的变化大大影响了分子的基态特性, 可以通过改变外电场调整分子基态参数的变化.

表 2 沿 x 方向外电场作用下分子的电荷布局分布

F	1O	2H	3N	4O
-0.03	$-0.511\ 548$	$0.250\ 299$	$0.222\ 893$	$0.038\ 356$
-0.02	$-0.407\ 803$	$0.236\ 425$	$0.221\ 003$	$-0.049\ 625$
-0.01	$-0.321\ 434$	$0.227\ 740$	$0.220\ 269$	$-0.126\ 575$
0	$-0.251\ 180$	$0.223\ 756$	$0.221\ 271$	$-0.193\ 847$
0.01	$-0.191\ 304$	$0.223\ 717$	$0.223\ 439$	$-0.255\ 852$
0.02	$-0.135\ 970$	$0.226\ 240$	$0.225\ 774$	$-0.316\ 044$
0.03	$-0.086\ 446$	$0.232\ 183$	$0.228\ 533$	$-0.374\ 270$

表 3 分子在 y 方向外电场作用下的基态键长、键角、偶极矩和总能量

F	R_{1-2}/nm	R_{1-3}/nm	R_{3-4}/nm	$A(2, 1, 3)$	$A(1, 3, 4)$	偶极矩/D	E/eV
-0.03	$0.097\ 45$	$0.146\ 16$	$0.116\ 50$	$101.494\ 8$	$111.036\ 8$	$0.820\ 1$	$-205.753\ 882\ 8$
-0.02	$0.097\ 60$	$0.142\ 67$	$0.117\ 21$	$102.932\ 2$	$111.911\ 1$	$0.635\ 5$	$-205.754\ 319\ 0$
-0.01	$0.097\ 78$	$0.140\ 37$	$0.117\ 68$	$104.419\ 9$	$112.797\ 3$	$1.025\ 6$	$-205.757\ 181\ 3$
0	$0.097\ 96$	$0.138\ 82$	$0.118\ 03$	$105.892\ 1$	$113.659\ 1$	$1.516\ 2$	$-205.762\ 151\ 1$
0.01	$0.098\ 19$	$0.137\ 55$	$0.118\ 34$	$107.395\ 8$	$114.515\ 4$	$2.006\ 2$	$-205.769\ 058\ 0$
0.02	$0.098\ 49$	$0.136\ 47$	$0.118\ 62$	$108.958\ 9$	$115.377\ 6$	$2.485\ 1$	$-205.777\ 790\ 6$
0.03	$0.098\ 90$	$0.135\ 69$	$0.118\ 86$	$110.453\ 1$	$116.196\ 0$	$2.946\ 7$	$-205.788\ 274\ 9$

表 4 沿 y 方向外电场作用下分子的电荷布局分布

F	1O	2H	3N	4O
-0.03	-0.292 380	0.103 126	0.348 459	-0.159 206
-0.02	-0.270 221	0.144 596	0.304 491	-0.178 867
-0.01	-0.257 920	0.184 964	0.262 201	-0.189 245
0	-0.251 180	0.223 756	0.221 271	-0.193 847
0.01	-0.246 668	0.260 822	0.181 319	-0.195 474
0.02	-0.243 590	0.296 393	0.142 175	-0.194 978
0.03	-0.242 142	0.330 709	0.103 808	-0.192 376

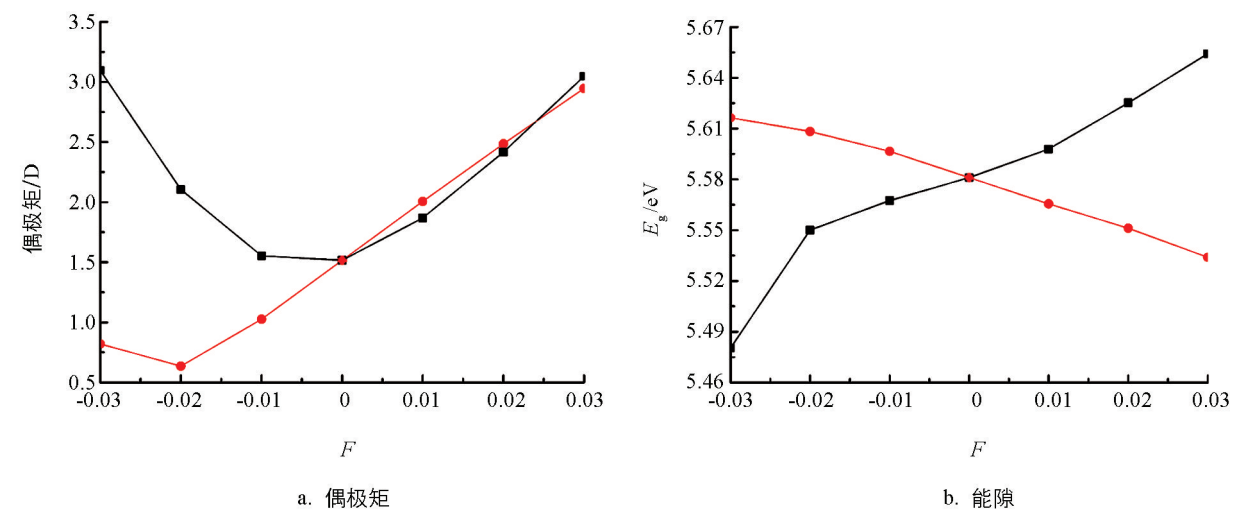


图 2 不同方向外电场下分子偶极矩和能隙的变化

2.2 外电场作用下 *cis*-HONO 分子能级和能隙的变化

能隙 E_g 反映了电子从最高占据轨道(HOMO)能级 E_H 向最低空轨道(LUMO)能级 E_L 发生跃迁的能力, $E_g=E_L-E_H$, E_g 越低, 化学活性越强. 无外电场时, 分子能隙 E_g 的数值为 5.581 058 14 eV(表 5), 这些结果与文献[7-8]的实验结果描述相吻合. 随着 x 方向外电场正、反向电场的增加, E_H 和 E_L 均呈不断减小的变化, 说明外电场使分子越不容易失去电子, 分子的亲电性增加, 分子更容易得到电子. 如图 2b 所示, 能隙 E_g 随 x 正向电场增加增大, 随负向电场增加减小. 这说明可以通过增加负向电场使能隙变小, 从而使电子从 HOMO 轨道跃迁到 LUMO 轨道的能量减小, 电子更容易被激发到激发态参与化学反应, 但也降低了体系的稳定化程度. 如表 6 所示, 随着 y 方向正向电场变化, 能隙 E_g 不断减小, 其变化趋势见图 3. 这也说明通过改变电场方向可以调控能隙的大小, 以满足不同环境条件不同材料的应用需求.

表 5 沿 x 方向外电场下分子的 HOMO 能级 E_H 、LUMO 能级 E_L 和能隙 E_g

F	E_H	E_L	E_g/eV
-0.03	-0.305 16	-0.103 76	5.480 375 96
-0.02	-0.302 21	-0.098 25	5.550 037 14
-0.01	-0.300 14	-0.095 54	5.567 452 44
0	-0.299 61	-0.094 51	5.581 058 14
0.01	-0.300 39	-0.094 67	5.597 929 21
0.02	-0.301 79	-0.095 07	5.625 140 61
0.03	-0.303 71	-0.095 92	5.654 256 81

表 6 沿 *y* 方向外电场下分子的 HOMO 能级 E_H 、LUMO 能级 E_L 和能隙 E_g

<i>F</i>	E_H	E_L	E_g/eV
−0.03	−0.307 89	−0.101 49	5.616 432 96
−0.02	−0.304 39	−0.098 29	5.608 269 54
−0.01	−0.301 64	−0.095 97	5.596 568 64
0	−0.299 61	−0.094 51	5.581 058 14
0.01	−0.298 05	−0.093 52	5.565 547 64
0.02	−0.296 81	−0.092 81	5.551 125 60
0.03	−0.296 01	−0.092 64	5.533 982 42

2.3 外电场对 *cis*-HONO 分子红外光谱特性的影响

使用相同的计算方法和外电场对分子 *cis*-HONO 的频率进行了计算, 得到它的红外光谱(图 3). 外加电场为 0 时, 最小谐振频率为 638.55 cm^{-1} , 与文献[5]提到的 637 cm^{-1} 振动频率吻合, 最大谐振频率为 $3\,581\text{ cm}^{-1}$. 红外谱中有 6 个红外峰, 最强峰在 893.01 cm^{-1} 处, 红外强度达到 272.057 3, 主要是由 $3\text{N}-1\text{O}$ 的伸缩振动产生; 次强红外峰位于 $1\,721.35\text{ cm}^{-1}$ 处, 红外强度达到 186.892 2, 主要对应 $3\text{N}=\text{4O}$ 的伸缩振动以及周围原子的弯曲振动; 最弱的峰位于 $1\,337.98\text{ cm}^{-1}$ 处, 红外强度仅 7.894 7, 是由 $2\text{H}-1\text{O}$ 的面内摇摆振动产生; 其他 3 个峰, 638.55 cm^{-1} 主要是由 $3\text{N}-1\text{O}$ 的弯曲振动产生; 718.28 cm^{-1} 是由 $2\text{H}-1\text{O}$ 的面外摇摆振动产生; $3\,581.76\text{ cm}^{-1}$ 是由 $2\text{H}-1\text{O}$ 的面外摇摆振动产生.

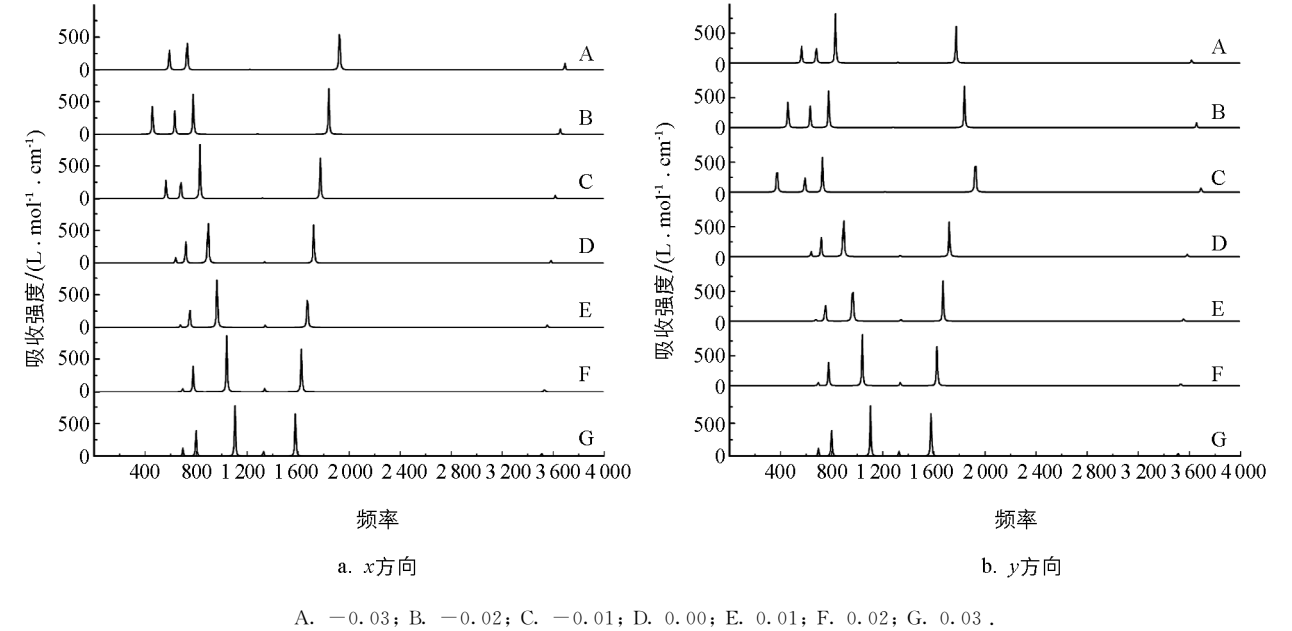


图 3 红外光谱随外电场的变化

由图 3 可知, 当施加 *x* 负向电场时, $3\text{N}=\text{4O}$ 键上外加电场与其内电场方向相反, 键强度减弱, 这使对应的红外光谱峰发生红移; 而 $3\text{N}-1\text{O}$ 和 $2\text{H}-1\text{O}$ 键上外加电场方向与其内电场方向相同, 键强度增强, 从而使对应的光谱峰出现蓝移现象. 当施加 *x* 正向电场时, $3\text{N}=\text{4O}$ 键上外加电场与其内电场同向, 键强度增强, 这使对应的红外光谱峰发生蓝移现象; 而 $3\text{N}-1\text{O}$ 和 $2\text{H}-1\text{O}$ 键上外加电场方向与其内禀电场方向相反, 键强度减弱, 从而使对应的红外光谱峰出现红移现象. 特别值得注意的是, 当 $F=-0.03$ 时, 红外光谱的吸收峰相对于 $F=0$ 时出现了消失现象. 当 *y* 方向加电场时, 红外光谱并没有发生较大幅度的蓝移或红移.

2.4 外电场对分子激发态的影响

在基态计算的基础上,采用杂化 CIS 方法在 6-311G(d, p) 基组水平上研究了 x 和 y 方向加外电场时 cis -HONO 分子的激发特性,包括前 9 个激发态的激发能 E 、波长 λ 和振子强度 f ,并得到了不同方向外电场下相应的紫外-可见吸收光谱(图 4、图 5 和表 7、表 8).从图 4 可以看出,没有施加外电场时, cis -HONO 分子在 115.2 nm 处出现紫外吸收峰 S_0 ,吸收强度为 10 845.638 8 L/(mol·cm),它主要是由 $3N=4O$ 所形成的 π^* 键跃迁到 $2H-1O$ 所形成的 σ^* 键上产生.随着 x 负向外电场从 0 增强到 -0.03 ,吸收峰 S_0 发生了明显的红移,而且吸收强度越来越强,对应于 $3N=4O$ 所形成的 π^* 键到 $N-O$ 所形成的 π^* 键的电子跃迁;当外电场从 0 增强到 0.03 时,吸收谱发生了明显的移动,吸收峰 S_0 分裂为 2 个强度不同的吸收峰,主要由 $3N=4O$ 所形成的 π^* 键的电子跃迁到 $2H-1O$ 所形成的 σ^* 键产生.而随着 y 负向外电场的施加(图 5),吸收光谱发生了明显的红移,特别是 $F=-0.02$ 和 -0.03 时,吸收峰 S_0 出现了分裂,变为由 $3N=4O$ 所形成的 π^* 键到 $2H-1O$ 所形成的 σ 键的跃迁.而 y 正向电场的不断增强,使吸收光谱发生了明显的蓝移(图 5),吸收峰 S_0 主要对应于 $3N=4O$ 所形成的 π^* 键跃迁到 $1O-3N$ 所形成的 π^* 键的跃迁.这说明施加不同方向和不同强度的外电场不但可以使光吸收谱产生明显的红移或蓝移,而且还有分裂现象出现.这使电子的禁阻跃迁有可能变为可允许的跃迁,大大提高了跃迁几率,从而可以拓宽分子 cis -HONO 在分子器件等纳米领域的应用.

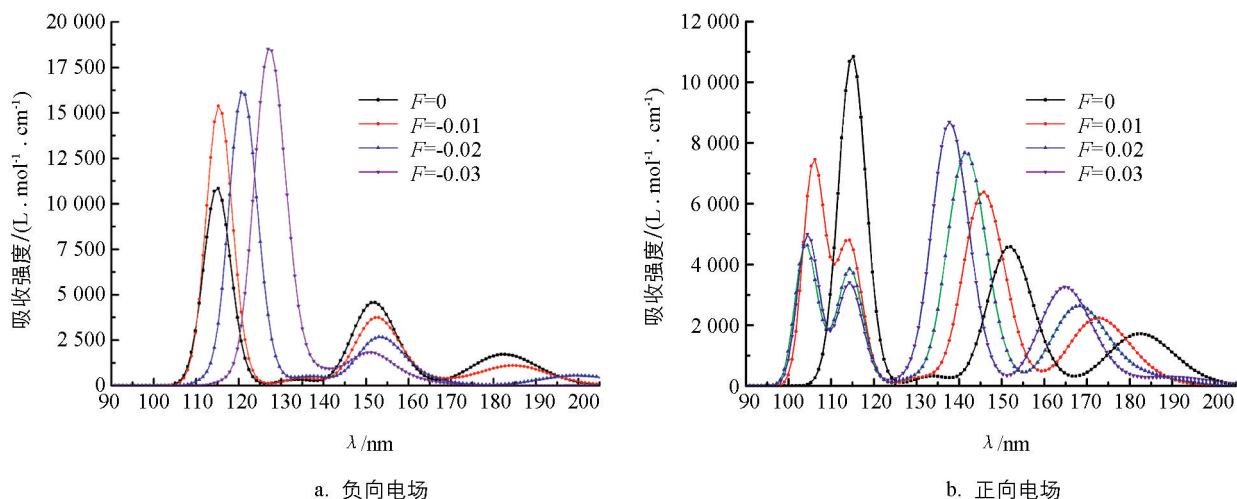


图 4 沿 x 方向外电场下分子的紫外-可见吸收光谱

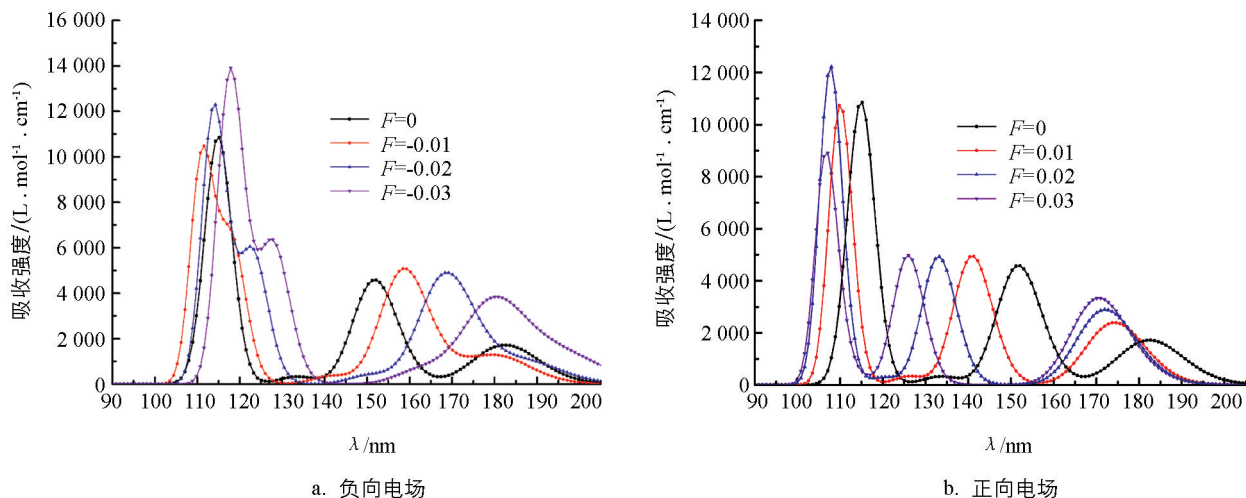


图 5 沿 y 方向外电场下分子的紫外-可见吸收光谱

振子强度 f 的大小是电子跃迁能力强弱的反映, f 的数值越大, 电子跃迁能力越强. 如表 7 所示, 在无外电场存在的情况下, 第 4 激发态的 $f=0.113\ 2$, 属于可允许的跃迁, 基态上的电子通过吸收紫外光跃迁到这些能级是可行的. 但在不同强度和不同方向的外电场作用下, 振子强度发生变化的程度不同. 例如, 随着沿 x 方向负向电场从 -0.01 增大到 -0.03 , 第 4 激发态的振子强度 f 越来越小, 特别是 $f=-0.03$ 时, 振子强度 f 变为 $0.000\ 1$, 属于禁阻跃迁; 而随着沿 x 方向正向电场从 0.01 增大到 0.03 , 与不加外电场相比, 振子强度 f 的数值越来越大. 其他激发态在不同方向和不同强度的外电场作用下, 振子强度 f 发生了程度不同的变化, 有的增大有的减小, 有的先减小后增大, 这表明电子发生跃迁的几率受外电场影响比较复杂. 随着外电场强度的不断增加, 第 1—9 激发态的激发能也发生了不同程度的变化(表 7 和表 8). 激发能的变化可以用电场作用下分子轨道能级的升降以及电场改变了分子轨道的电子跃迁状态进行解释^[33]. 例如, $F=0$ 时, 基态至第 6 激发态的跃迁为 HOMO-4→LUMO 的跃迁; 如表 7 所示, 当 $F=0.03$ 时, 这种跃迁变为 HOMO-3→LUMO 和 HOMO-1→LUMO+1 的跃迁; 而当 $F=-0.03$ 时, 这种跃迁变为 HOMO-1→LUMO+1 和 HOMO-1→LUMO+2 的跃迁. 其他激发态随外电场的变化电子跃迁的变化不再一一列举. 由此可知, 外电场作用显著影响了电子跃迁的轨道状态变化. 当 y 方向加外电场时, 其激发特性发生了明显变化, 部分激发态的禁阻跃迁出现较强的振子强度, 而部分激发波长发生较大的红移或蓝移, 其中最大激发波长(第一激发态)发生了蓝移现象.

表 7 分子在沿 x 方向外电场下的激发能、激发波长和振子强度

F		1	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.03	E/eV	3.685 5	5.532 8	7.660 3	7.723 9	8.213 0	8.921 0	9.516 7	9.742 0	10.474 4
	λ/nm	336.41	224.09	161.85	160.52	150.96	138.98	130.28	127.27	118.37
	f	0.0021	0.005 2	0.005 5	0.000 1	0.043 6	0.017 8	0.000 6	0.458 2	0.007 9
-0.02	E/eV	3.710 8	6.214 3	7.522 2	8.092 0	8.990 2	9.263 1	9.627 2	10.249 8	10.962 4
	λ/nm	334.12	199.51	164.82	153.22	137.91	133.85	128.78	120.96	113.10
	f	0.002 5	0.013 8	0.005 8	0.065 3	0.009 3	0.004 6	0.000 4	0.399 8	0.009 3
-0.01	E/eV	3.711 0	6.701 2	7.310 1	8.128 7	9.172 7	9.691 5	10.407 2	10.740 1	11.141 0
	λ/nm	334.10	185.02	169.61	152.53	135.17	127.93	119.13	115.44	111.29
	f	0.002 7	0.026 7	0.006 1	0.092 6	0.010 0	0.000 9	0.000 1	0.373 4	0.018 1
0	E/eV	3.632 6	6.779 0	7.017 4	8.169 4	9.263 6	9.697 5	10.750 9	11.021 5	11.239 6
	λ/nm	341.31	182.90	176.68	151.77	133.84	127.85	115.32	112.49	110.31
	f	0.001 7	0.039 6	0.004 0	0.113 2	0.007 8	0.000 8	0.235 2	0.047 5	0.006 5
0.01	E/eV	3.749 8	6.895 0	7.203 2	8.510 9	9.380 8	9.706 1	10.854 5	11.437 1	11.723 7
	λ/nm	330.64	179.82	172.12	145.68	132.17	127.74	114.22	108.40	105.76
	f	0.002 9	0.006 7	0.051 4	0.157 6	0.005 8	0.001 5	0.115 0	0.018 7	0.171 8
0.02	E/eV	3.792 2	6.704 6	7.377 5	8.754 3	9.505 1	9.690 5	10.834 4	11.531 9	11.945 9
	λ/nm	326.95	184.92	168.06	141.63	130.44	127.94	114.44	107.51	103.79
	f	0.003 0	0.006 9	0.064 8	0.189 9	0.003 5	0.002 8	0.094 2	0.019 1	0.108 4
0.03	E/eV	3.840 8	6.516 8	7.520 2	8.996 6	9.560 5	9.738 0	10.841 4	11.612 7	11.892 7
	λ/nm	322.81	190.25	164.87	137.81	129.68	127.32	114.36	106.77	104.25
	f	0.003 1	0.007 1	0.080 4	0.214 5	0.000 1	0.005 3	0.083 4	0.018 6	0.111 4

表 8 分子在沿 y 方向外电场下的激发能、激发波长和振子强度

F		1	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.03	E/eV	3.832 2	6.299 2	6.884 9	7.360 3	7.631 2	9.639 2	9.695 3	9.917 0	10.521 1
	λ/nm	323.54	196.83	180.08	168.45	162.47	128.63	127.88	125.02	117.84
	f	0.003 2	0.029 0	0.089 7	0.005 7	0.013 1	0.000 1	0.151 8	0.000 0	0.341 2
-0.02	E/eV	3.794 6	6.609 5	7.259 0	7.355 1	8.213 1	9.700 3	10.077 4	10.544 4	10.878 8
	λ/nm	326.74	187.58	170.80	168.57	150.96	127.82	123.03	117.58	113.97
	f	0.003 1	0.023 7	0.006 9	0.113 8	0.010 1	0.000 3	0.142 5	0.000 0	0.302 0
-0.01	E/eV	3.759 5	6.844 0	7.176 3	7.811 6	8.754 5	9.720 4	10.485 1	10.986 1	11.152 9
	λ/nm	329.79	181.16	172.77	158.72	141.62	127.55	118.25	112.86	111.17
	f	0.003 0	0.027 7	0.006 7	0.124 9	0.008 9	0.000 5	0.149 2	0.000 0	0.248 6
0	E/eV	3.632 6	6.779 0	7.017 4	8.169 4	9.263 6	9.697 5	10.750 9	11.021 5	11.239 6
	λ/nm	341.31	182.90	176.68	151.77	133.84	127.85	115.32	112.49	110.31
	f	0.001 7	0.039 6	0.004 0	0.113 2	0.007 8	0.000 8	0.235 2	0.047 5	0.006 5
0.01	E/eV	3.691 7	7.021 0	7.124 9	8.796 2	9.675 9	9.839 0	11.261 7	11.320 2	11.529 5
	λ/nm	335.85	176.59	174.02	140.95	128.14	126.01	110.09	109.53	107.54
	f	0.002 7	0.006 0	0.053 5	0.122 4	0.000 6	0.007 7	0.247 2	0.019 3	0.000 1
0.02	E/eV	3.662 1	6.938 5	7.219 2	9.318 1	9.711 4	10.307 5	11.297 8	11.513 9	11.737 4
	λ/nm	338.56	178.69	171.74	133.06	127.67	120.29	109.74	107.68	105.63
	f	0.002 5	0.005 6	0.067 9	0.121 7	0.000 2	0.007 2	0.021 0	0.284 2	0.003 7
0.03	E/eV	3.631 8	6.849 8	7.276 2	9.715 8	9.845 8	10.766 0	11.260 1	11.629 7	11.905 1
	λ/nm	341.38	181.01	170.40	127.61	125.93	115.16	110.11	106.61	104.14
	f	0.002 4	0.005 3	0.080 8	0.000 4	0.122 6	0.005 1	0.023 0	0.211 1	0.000 5

3 结论

采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311G(d, p)基组水平上对 *cis*-HONO 分子在 *x* 和 *y* 方向施加不同强度的外电场下的基态特性进行了研究,讨论了基态结构参数、能隙和红外光谱等随外电场的变化情况;在此基础上,采用 CIS-B3LYP/ 6-311G(d, p)方法对分子的激发态特性进行了研究,包括紫外-可见吸收光谱、激发态能量、激发波长和振子强度等在不同方向和不同强度外电场作用下的变化情况.

1) 当 *x* 和 *y* 方向施加外电场时,分子键长、键角、偶极矩、总能量、电荷布局 and 能隙受外电场影响显著. 随着 *x* 方向的外电场强度从-0.03 变化到 0.03,偶极矩关于原点几乎呈对称性的变化,而 *y* 方向的外电场影响了分子的对称性,使偶极矩呈先减小后增大的变化趋势;随着 *x* 方向电场从-0.03 变化到 0.03,能隙 E_g 不断增大,而 *y* 方向电场使能隙 E_g 呈不断减小的变化,这说明电场方向的改变可以调控能隙的变化趋势,从而改变分子被激发的难易程度;

2) *x* 和 *y* 方向外电场的施加使分子电荷布局发生了显著的变化. 4O 原子在 *x* 方向电场 $F=-0.03$ 时由负电性变为正电性,其他原子的电性并没改变;

3) 不同方向的外电场导致频率发生了移动,并使红外光谱发生了明显的红移或蓝移,同时,红外活性的振动模式受到一定的影响;

4) 紫外-可见吸收光谱在不同外电场下变化显著. 无外电场时,光谱最强吸收峰 S_0 出现在波长为

115.2 nm 处,吸收强度达到了 $10\ 845.638\ 8\ \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,随着外电场强度的增强,吸收强度受到严重的影响,吸收峰 S_0 发生了明显的红移或蓝移,并有分裂现象发生;

5) 不同方向外电场的施加对 *cis*-HONO 分子的激发特性影响较大. 如随着 x 方向正向和负向电场的增加,激发波长发生了明显的红移或蓝移;外电场对分子跃迁也有很大影响,跃迁几率为 0(振子强度为 0)的激发态可变为强度较强的激发态,而一些振子强度较强的激发态在电场的作用下变为较弱或禁阻(跃迁几率为 0)的激发态;

6) 可以通过改变外电场的方向和强度来改变 *cis*-HONO 分子的基态结构参数和调控分子的激发态特性,这项研究对于控制 HONO 分子在大气中的浓度,提高实验检测技术水平等具有一定的理论参考意义.

参考文献:

- [1] LI X, BRAUERS T, HÄSELER R, et al. Exploring the Atmospheric Chemistry of Nitrous Acid (HONO) at a Rural Site in Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(3): 1497-1513.
- [2] GALL E T, GRIFFIN R J, STEINER A L, et al. Evaluation of Nitrous Acid Sources and Sinks in Urban Outflow [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 272-282.
- [3] CAZOIR D, BRIGANTE M, AMMAR R, et al. Heterogeneous Photochemistry of Gaseous NO_2 on Solid Fluoranthene Films: a Source of Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Urban Environment [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 273: 23-28.
- [4] JONES E J. Equilibrium Measurements by Infrared Absorption for the Formation of Nitric Acid from Oxygen, Water Vapor and Nitrogen Dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1943, 65(12): 2274-2276.
- [5] JONES L H, BADGER R M, MOORE G E. The Infrared Spectrum and the Structure of Gaseous Nitrous Acid [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1951, 19(12): 1599-1604.
- [6] COX A P, KUCZKOWSKI R L. The Microwave Spectrum, Structure, Dipole Moment, and Quadrupole Coupling Constants of Trans-Nitrous Acid1a [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88(22): 5071-5074.
- [7] COX R A, DERWENT R G. The Ultra-Violet Absorption Spectrum of Gaseous Nitrous Acid [J]. *Journal of Photochemistry*, 1976, 6(1): 23-34.
- [8] KING G W, MOULE D. The Ultraviolet Absorption Spectrum of Nitrous Acid in the Vapor State [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, 40(11): 2057-2065.
- [9] LU X, PARK J, LIN M C. Gas Phase Reactions of HONO with NO_2 , O_3 , and HCl: Ab Initio and TST Study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(38): 8730-8738.
- [10] MA J Z, LIU Y C, HAN C, et al. Review of Heterogeneous Photochemical Reactions of NOy on Aerosol—A Possible Daytime Source of Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(2): 326-334.
- [11] LATAJKA Z, MIELKE Z, OLBERT-MAJKUT A, et al. Ab Initio Calculations and Matrix Infrared Spectra of the Nitrous Acid Complexes with HF and HCl [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 1999, 1(10): 2441-2448.
- [12] LU X, MUSIN R N, LIN M C. Gas-Phase Reactions of HONO with HNO and NH_3 : an Ab Initio MO/TST Study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(21): 5141-5148.
- [13] WALLINGTON T J, JAPAR S M. Fourier Transform Infrared Kinetic Studies of the Reaction of HONO with HNO_3 , NO_3 and N_2O_5 at 295 K [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1989, 9(4): 399-409.
- [14] DAMSCHEN D E, MARTIN L R. Aqueous Aerosol Oxidation of Nitrous Acid by O_2 , O_3 AND H_2O_2 [J]. *Atmospheric Environment (1967)*, 1983, 17(10): 2005-2011.
- [15] SHAIK S, MANDAL D, RAMANAN R. Oriented Electric Fields as Future Smart Reagents in Chemistry [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(12): 1091-1098.
- [16] 郭雅晶,周瑶瑶,李秀燕. 密度泛函理论研究吡啶并咪唑同分异构体结构,芳香性和光谱性质 [J]. *原子与分子物理学*

- 报, 2019, 36(5): 731-738.
- [17] 安俊岭, 李颖, 汤宇佳, 等. HONO 来源及其对空气质量影响研究进展 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 273-281.
- [18] 刘晓静, 黄菊, 何伟平, 等. Cl 对气态亚硝酸(HONO)直接提氢反应机理的研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(6): 973-977.
- [19] 孙婷婷, 黄菊, 徐彦红, 等. HONO 与 $\text{CH}_3 \cdot$ 反应机理的理论研究 [J]. 分子科学学报, 2019, 35(2): 134-140.
- [20] 何伟平, 黄菊, 刘晓静, 等. HS 和 HONO 反应机理的研究 [J]. 分子科学学报, 2017, 33(3): 196-202.
- [21] 谢兵, 申伟, 胡武洪. HONO 与 HCl 反应的量子化学研究 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2005, 22(3): 101-104.
- [22] DUNNING T H, HAY P J. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations [C] //Methods of Electronic Structure Theory. Boston: Springer, 1977: 1-27.
- [23] 杨涛, 刘代俊, 陈建钧. 外电场下二氧化硫的分子结构及其特性 [J]. 物理学报, 2016, 65(5): 62-68.
- [24] 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(2): 333-340.
- [25] 吴位巍, 岳莉, 梁冬梅, 等. 密度泛函方法对外电场作用下 NaH 分子结构和激发特性的研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(3): 77-81.
- [26] 刘高福, 吴旭普, 刘家兴, 等. 外电场下 GeO 分子结构特性及激发性质的研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 101-107.
- [27] 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(5): 117-123.
- [28] 李世雄, 陈德良, 张正平, 等. 环形 C_{18} 在外电场下的基态性质和激发特性 [J]. 物理学报, 2020, 69(10): 165-178.
- [29] 钱帅, 郭新立, 王家佳, 等. $\text{Cu}_{n-1}\text{Au}(n=2-10)$ 团簇结构、静态极化率及吸收光谱的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2013, 62(5): 451-458.
- [30] 何伟平, 黄菊, 刘郁, 等. HBr 与 HONO 反应机理的量子化学研究 [J]. 分子科学学报, 2016, 32(6): 467-474.
- [31] 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(1): 140-146.
- [32] 凌智钢, 唐延林, 李涛, 等. 外电场下二氧化锆的分子结构及其特性 [J]. 物理学报, 2014, 63(2): 99-104.
- [33] 凌智钢, 唐延林, 李涛, 等. 外电场下 2,2',5,5'-四氯联苯的分子结构与电子光谱 [J]. 物理学报, 2013, 62(22): 133-140.

责任编辑 潘春燕