

自由基分子 BeH 外电场特性

徐梅 令狐荣锋 支启军 杨向东 吴位巍

Properties of free radical BeH in external electric field

Xu Mei Linghu Rong-Feng Zhi Qi-Jun Yang Xiang-Dong Wu Wei-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 163102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.163102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.163102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

应变对两层半氢化氮化镓薄膜电磁学性质的调控机理研究

Strain field tuning the electronic and magnetic properties of semihydrogenated two-bilayer GaN nanosheets

物理学报.2016, 65(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.023101>

分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogon energetic material

物理学报.2015, 64(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

Ne 原子与 HF 分子碰撞振转激发分波截面的研究

Study on ro-vibrational excitation cross sections of Ne-HF

物理学报.2013, 62(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.063102>

He 原子与 N₂ 分子相互作用势的理论研究

Theoretical study on He-N₂ interaction potential

物理学报.2013, 62(1): 013103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.013103>

LiF 分子在外电场中的物理性质研究

Study on the physical properties of molecule LiF in external electric field

物理学报.2012, 61(9): 093102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093102>

自由基分子BeH外电场特性*

徐梅¹⁾ 令狐荣锋^{1)2)†} 支启军¹⁾ 杨向东³⁾ 吴位巍⁴⁾

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

4) (凯里学院物理与电子工程学院, 凯里 556011)

(2016年4月7日收到; 2016年6月8日收到修改稿)

本文采用量子力学从头算方法, 运用密度泛函B3LYP方法在6-311G基组水平上对不同外加电场(−0.02—0.02 a.u.)下自由基分子BeH基态的稳定电子结构进行了计算, 研究了外电场对BeH分子键长、能量、电荷分布、能级分布、能隙及红外光谱的影响规律. 结果表明, 随着H→Be方向外电场的增加, 分子键长、原子电荷值、偶极矩以及红外强度递减; 而能量、能隙和振动频率递增. 另外, 随着反向电场(Be→H)的增加, 能量较大幅度升高.

关键词: BeH, 电子结构, 外电场, 物理特性

PACS: 31.15.ac, 31.15.es, 33.15.-e

DOI: 10.7498/aps.65.163102

1 引言

分子在外场作用下的特性研究是一个新兴的研究领域, 而研究物质在外场作用下发生的物理化学变化, 对了解材料激发特性、老化机理等十分重要. 在外场作用下物质分子中会产生大量的高能量的分子激发态和次级电子, 能量较高的激发态和次级电子会发生一系列物理化学变化, 如化学键的断裂、阈上电离、阈上解离、键软化、库仑爆炸、分子在强场中的重新取向以及新激发态的生成等. 分子中将电子和原子核束缚在一起的库仑场强约为10 V/cm, 若场强与之相当或更强, 则在这样的外场作用下, 有许多新现象发生. 理论计算主要是研究外场作用下原子分子的基态性质, 如分子几何结构、能量、偶极矩、极化率和超极化率、电子和质子转移及非线性光学性质等^[1,2]. 近年来, 双原子分子外电场特性的研究时有报道^[3-5], 例如, 吴永

刚等^[6]研究了外电场下CdSe的基态性质和光谱特性; 李世雄等^[7]研究了ZnSe在外电场下的基态性质和激发特性; 徐红萍和尹跃洪^[8]研究了外电场下AgCl分子的结构与性质等.

BeH分子是研究作为测试新方法的目标分子BeH₂的基础^[9], 而BeH₂材料具有氢浓度高(相对固态氢化物), 发热量大, 对热中子的吸收截面小等独特的核物理性质, 是一种非常重要的火箭固体燃料; 同时BeH也是研究作为激光X射线靶的壳层材料BeD₂体系的结构与性质的基础^[10,11]. 所以研究BeH分子的势能函数和外电场特性, 进而研究其材料的物理化学特性, 在能源、航天等领域有着非常重要的意义. 伍冬兰等^[12]研究了外电场对BeH分子结构和势能函数的影响, 徐梅等^[13]研究了BeH, BeD, BeT分子基态(X²Σ⁺)的结构与势能函数, 在本文中我们将进一步研究自由基分子BeH的外电场特性.

* 国家自然科学基金(批准号: 11364007)、贵州省科技创新人才团队(批准号: 黔科合人才团队[2015]4015号)、贵州省普通高等学校创新团队项目(批准号: 黔教合人才团队字[2014]35号)、贵州省科学技术基金(批准号: 黔科合J字[2013]2219号, 黔科合J字[2013]2242号)和贵州省教育厅自然科学基金(批准号: 黔教合KY字[2012]051号)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linghu@gznu.edu.cn

本文首先采用量子力学从头算的几种方法, 优化得到了 BeH 分子基态的稳定构型, 通过与实验值的比较, 选取 B3LYP/6-311G 方法, 计算了 BeH 分子基态的几何结构、分子占据轨道和空轨道的能级分布、谐振频率和红外光谱强度在外加电场(沿分子轴(H→Be 连线)方向(-0.02—0.02 a.u.))作用下随外加电场变化的规律, 由此讨论了外加电场对 BeH 基态分子键长、能级、能量、谐振频率、红外光谱强度以及偶极矩和离解能等的影响.

2 理论与方法

本文首先采用不同方法结合不同的基组, 对 BeH 分子进行结构优化计算. 将计算结果与实验值

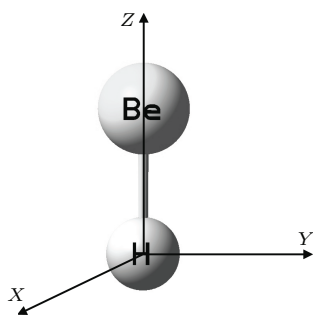


图1 无外加电场时的 BeH 分子基态稳定结构

Fig. 1. Stable structure of Ground state of BeH molecule without external electric field.

进行比较, 筛选出较适合的方法及基组, 按照 BeH 分子坐标(见图 1), 对 BeH 进行优化计算, 在 Z 轴方向即 H→Be 连线方向, 加上不同的外电场(-0.02—0.02 a.u.). 通过计算结果, 分析 BeH 分子的几何构型、电荷分布、偶极矩、振动频率、轨道能级分布以及红外强度等与外加电场强度的方向和大小的关系. 在计算过程中, 分子的哈密顿量中加入了 $\mu \times F$, μ 为分子的偶极矩矢量, F 为外电场矢量.

3 计算结果

3.1 无外加电场时 BeH 分子的几何构型

我们采用了 QCISD(T)、CCSD(T)、B3PW91 和 B3LYP 等方法, 在 aug-cc-pVTZ 和 P6-311G 等基组水平上分别对 BeH 分子的基态($X^2\Sigma^+$)进行结构计算, 优化出的平衡核间距 R_e 和分子体系能量列于表 1 中, 并与实验值进行比较. 由表 1 可以看出其平衡间距 R_e 的计算结果与实验值^[14]符合较好.

从表 1 中数据可以看出, 用 B3LYP/6-311G 方法计算所得到的平衡核间距与实验值最接近, 所以, 我们选用 B3LYP/6-311G 方法对 BeH 分子在外加电场作用下的分子结构进行优化计算.

表 1 不同方法优化 BeH 分子基态的结构

Table 1. Optimizing structures of the ground state of BeH molecule by different methods.

方法	QCISD(T)	CCSD(T)	B3PW91/6-311G	B3LYP/6-311G	实验值 ^[14]
R_e/nm	0.13541	0.13533	0.13524	0.13454	0.13426
$E/\text{Hartree}$	-15.19648	-15.19530	-15.24912	-15.26273	

注: 1 Hartree = 110.5×10^{-21} J.

3.2 不同外加电场作用下 BeH 分子各项物理特性的计算结果

3.2.1 外加电场对 BeH 分子键长和能量的影响

当在 Z 轴(H→Be 连线)方向加以不同电场(-0.020—0.020 a.u.)时, 采用 B3LYP/6-311G 方法对 BeH 分子进行结构优化, 得到稳定分子结构. 计算结果表明, 在不同外电场下(-0.020—

0.020 a.u.), BeH 分子的基态仍然是 $X^2\Sigma^+$, 它的能量和键长见表 2.

从表 2 中数据可以看出, BeH 分子键长随着正向电场 F 的增大而减小; 随着反向电场的增大而增大, 变化规律见图 2. BeH 分子的总能量随反向电场的逐渐增大而逐渐减小; 正向电场较小时总能量随 F 的增加而增加; 但当 F 继续增加, 总能量反而减小, 变化规律见图 3. 偶极矩随电场 F 的增大而几乎呈直线减小, 变化规律见图 4.

表2 不同外加电场下 BeH 分子基态的键长、能量和偶极矩

Table 2. Bond length, energy and dipole moment of the ground state of BeH molecule under different applied electric field.

$F/\text{a.u.}$	-0.020	-0.015	-0.010	-0.005	0.0	0.005	0.10	0.015	0.020
R_e/nm	0.13870	0.13733	0.13620	0.13529	0.13454	0.13405	0.13359	0.13328	0.13314
$E/\text{Hartree}$	-15.2623181	-15.2625418	-15.2626627	-15.2627176	-15.2627316	-15.2627251	-15.262708	-15.2626907	-15.2626809
μ/Debye	1.0099	0.7727	0.5355	0.2974	0.0577	-0.1844	-0.4300	-0.6804	-0.9372

注: 1 Debye = 3.33564×10^{-30} C · m.

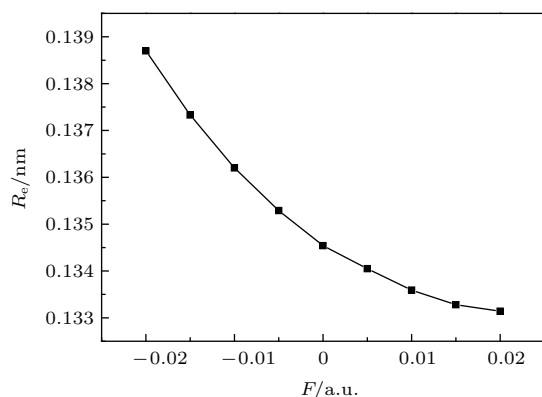


图2 BeH 分子键长随外加电场的变化

Fig. 2. Variation of bond length of BeH molecule within external electric field.

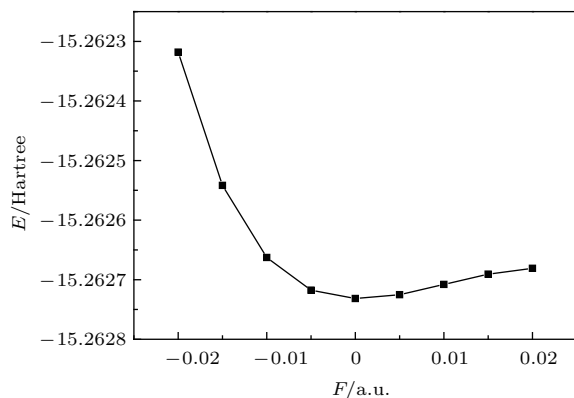


图3 BeH 分子总能量随外加电场的变化

Fig. 3. Variation of total energy of BeH molecule within external electric field.

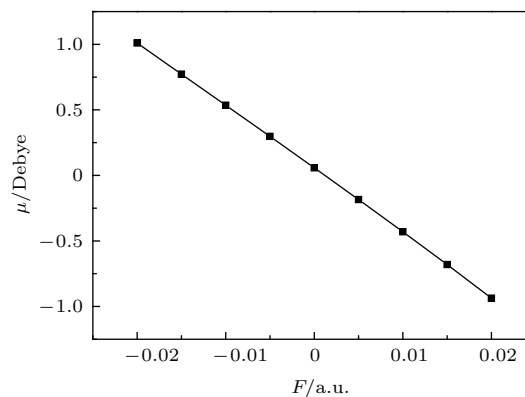


图4 BeH 分子偶极矩随外加电场的变化

Fig. 4. Variation of dipole moment of BeH molecule within external electric field.

3.2.2 外加电场对 BeH 分子电荷分布的影响

采取上述同样的方法, 计算得到的 BeH 分子在不同外电场 (-0.02—0.02 a.u.) 作用下的电荷分布, 结果见表 3.

从表 3 中数据看出, 由于 BeH 分子本身不带电荷, 所以 Be 原子带正电荷, H 原子带负电荷, 且 Be 原子与 H 原子所带电荷是等量异号的. Be 原子周围的正电荷密度随着正向电场的增大而逐渐减小, H 原子的电负性随着正向电场的增大也逐渐减小, 也就是说, BeH 分子中 Be 和 H 原子周围相应的电荷密度都是随电场的增大而逐渐减小的.

表3 外加电场对 BeH 分子电荷分布的影响

Table 3. Influence of external electric field on the charge distribution of BeH molecule.

$F/\text{a.u.}$	-0.020	-0.015	-0.010	-0.005	0	0.005	0.10	0.015	0.020
Be	0.266325	0.237691	0.208457	0.178730	0.148639	0.118328	0.087969	0.057754	0.027902
H	-0.266325	-0.237691	-0.208457	-0.178730	-0.148639	-0.118328	-0.087969	-0.057754	-0.027902

3.2.3 外加电场对 BeH 分子轨道能级分布的影响

运用同样的方法, 还可以得到外加电场作用下 BeH 分子的最低空轨道能量 E_L , 最高占据轨道能量 E_H 和能隙 E_G , 见表 4, 表中能隙 E_G 按下式计算:

$$E_G = (E_L - E_H) \times 27.2 \text{ (eV)}. \quad (1)$$

表 4 不同外加场下 BeH 分子最高占据轨道能量、最低空轨道能量和能隙

Table 4. HUMO, LUMO and energy gap of BeH molecule in different external fields.

$F/\text{a.u.}$	$E_L/\text{a.u.}$	$E_H/\text{a.u.}$	E_G/eV
-0.020	-0.04666	-0.17878	3.593664
-0.015	-0.04774	-0.18355	3.694032
-0.010	-0.04910	-0.18897	3.804464
-0.005	-0.05071	-0.19497	3.923872
0	-0.05257	-0.20149	4.050624
0.005	-0.05468	-0.20849	4.183632
0.010	-0.05699	-0.21588	4.321808
0.015	-0.05953	-0.22364	4.463792
0.020	-0.06230	-0.23171	4.607952

因 E_L 在数值上是与分子的电子亲和势相当的, E_L 能级越低, 分子越容易得到电子. E_H 表征了分子失去电子能力的强弱, E_H 越高, 分子越容易失去电子. 而 E_G 反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 表征了分子参与化学反应的能力. BeH 分子在外电场作用下的 E_L 和 E_H 随电场变化规律见图 5.

表 5 不同外加场下 BeH 分子的振动频率及 IR 强度

Table 5. Vibration frequency and IR intensity of BeH molecule under different external applied field.

$F/\text{a.u.}$	-0.020	-0.015	-0.01	-0.005	0.0	0.005	0.01	0.015	0.020
f/cm^{-1}	1854.1101	1912.5526	1961.2181	2001.6276	2034.7424	2057.3117	2077.7302	2091.3370	2097.7830
IR/arb. units	146.3781	143.5698	141.1775	139.1584	137.4853	136.3371	135.2938	134.5965	134.2656

3.2.4 外加电场对 BeH 分子红外光谱的影响

在不同外加电场作用下, 通过对 BeH 分子的频率分析, 可以得到在外电场作用下其红外光谱的振动频率和强度, 见表 5. 图 7 为以 BeH 分子的谐振频率为横坐标, IR 强度为纵坐标, 所绘出的 BeH

可以看出, BeH 分子的 E_L 和 E_H 均随外加电场强度的增大而逐渐减小, 且外加电场对 E_H 的影响比对 E_L 的影响大, E_H 比 E_L 减小得快, 从而导致 E_G 能隙随外加电场强度的增大而逐渐增大, 且几乎呈线性增大, 见图 6.

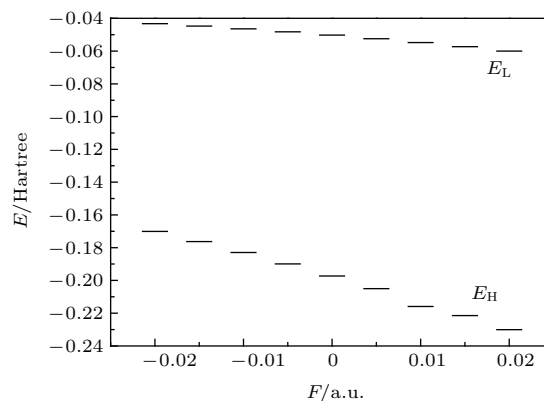


图 5 BeH 分子能级分布随外加电场的变化

Fig. 5. Variation of energy level distribution of BeH molecule within external electric field.

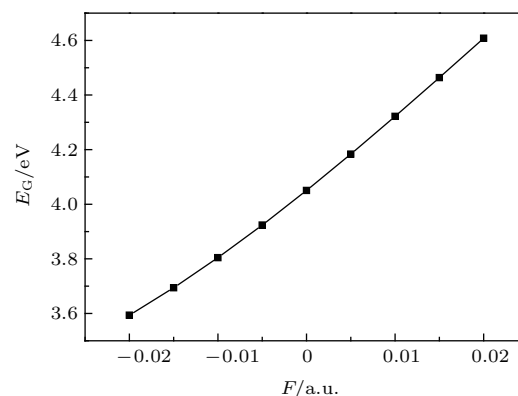


图 6 BeH 分子能隙随外加电场的变化

Fig. 6. Variation of the energy gap of BeH molecule within the applied electric field.

分子红外光谱的振动频率和强度随外加电场的变化规律.

可以看出, BeH 分子的振动频率随着外加电场的增大而增大, 且增大的幅度随外加电场的增大而减小; 红外强度随着外加电场的增大逐渐减小, 且减小的幅度也随外加电场的增大而减小.

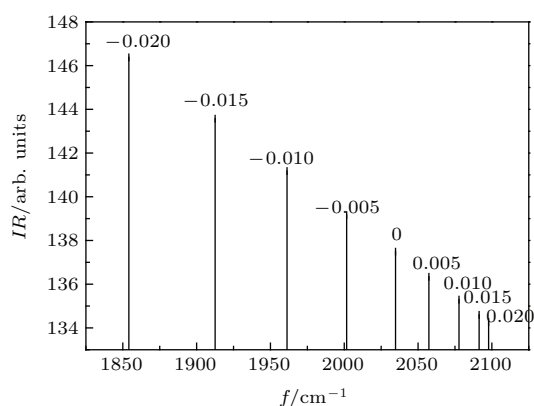


图7 BeH分子振动频率及红外强度随外加电场的变化
Fig. 7. The variation of the vibration frequency and infrared intensity of BeH molecule within different electric field.

4 结 论

本文先计算出Be分子稳定构型,在此基础上选择采用B3LYP/6-311G方法优化计算出在不同外加电场作用下BeH分子的稳定构型.计算结果表明,随着H→Be方向外电场的增加,分子键长、原子电荷值、偶极矩以及红外强度递减;而能隙和振动频率递增.随着正向外电场(H→Be)的增加,能量缓慢升高,而随着反向电场(Be→H)的增加总能量较大幅度升高.

参考文献

[1] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和,俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京:科学出版社)]

[2] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京:科学出版社)]
 [3] Yan Y Z, Hu L B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047203
 [4] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
 [5] Luo Y P, Tien L G, Tsai C H, Li M H, Li F Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017302
 [6] Wu Y G, Li S X, Hao J X, Xu M, Sun G Y, Linghu R F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 153102 (in Chinese) [吴永刚,李世雄,郝进欣,徐梅,孙光宇,令狐荣锋 2015 物理学报 **64** 153102]
 [7] Li S X, Wu Y G, Linghu R F, Sun G Y, Zhang Z P, Qin S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 043101 (in Chinese) [李世雄,吴永刚,令狐荣锋,孙光宇,张正平,秦水介 2015 物理学报 **64** 043101]
 [8] Xu H P, Yin Y H 2016 *Journal of Atomic And Molecular Physics* **33** 2 (in Chinese) [徐红萍,尹跃洪 2016 原子与分子物理学报 **33** 2]
 [9] Shayesteh A, Tereszchuk K, Bernath P F 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3622
 [10] Bai G 2002 *Laser and Development of Photoelectronis* **39** 26 (in Chinese) [白光 2002 激光与光电子学进展 **39** 26]
 [11] Jiang W S, Wu K Y 2005 *Sichuan Nom. Univ. (Natural Science)* **28** 469 (in Chinese) [江文世,吴开映 2005 四川师范大学学报 **28** 469]
 [12] Wu D L, Wu A J, Tan B, Wen Y F, Wan H J, Ruan W, Xie A D 2016 *Journal of Atomic And Molecular Physics* **33** 27 (in Chinese) [伍冬兰,吴爱金,谭彬,温玉峰,万慧军,阮文,谢安东 2016 原子与分子物理学报 **33** 27]
 [13] Xu M, Wang Y K, Linghu R F, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0769 (in Chinese) [徐梅,汪荣凯,令狐荣锋,杨向东 2007 物理学报 **56** 0769]
 [14] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure (IV) Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)

Properties of free radical BeH in external electric field*

Xu Mei¹⁾ Linghu Rong-Feng^{1)2)†} Zhi Qi-Jun¹⁾ Yang Xiang-Dong³⁾ Wu Wei-Wei⁴⁾

1) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

3) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

4) (School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili 556011, China)

(Received 7 April 2016; revised manuscript received 8 June 2016)

Abstract

In this paper, the QCISD(T), CCSD(T), B3PW91 and B3LYP methods and the basis sets of aug-cc-pVTZ, 6-311G are used to calculate the structure of the ground state of free radical BeH molecule. The equilibrium distance and the energy of the molecule are optimized. The calculated results are compared with the experimental data, and the B3LYP method with the basis sets 6-311G is found to be able to provide the results that are the closest to the experimental values. So, in this paper the density function B3LYP method and the basis sets 6-311G are chosen and used to optimize the geometric structures of the ground state of free radical molecule of BeH in electric fields ranging from -0.02 to 0.02 a.u. The effects of external electric field on bond distance, system energy, charge distribution, energy levels, dipole moment, HOMO-LUMO gap, and infrared spectrum are studied. The results show that the molecular bond distance, the total atomic charge, the dipole moment, and the IR intensity decrease gradually with the increase of the external electric field along the molecular axis H \rightarrow Be. At the same time, the total energy, the HOMO-LUMO gap, and the frequencies increase. The total energy increases sharply while the reverse electric field Be \rightarrow H increases.

Keywords: BeH free radical, external electric field, electronic structure, physical properties

PACS: 31.15.ac, 31.15.es, 33.15.-e

DOI: 10.7498/aps.65.163102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364007), the Guizhou Provincial Science and Technology Innovation Talent Team, China (Grant No. [2015]4015), the Innovation Team Foundation of the Education Department of Guizhou Province, China (Grant No. [2014]35), the Science-Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. J[2013]2219, J[2013]2242), and the Natural Science Foundation of Education Department of Guizhou Province, China (Grant No. KY [2012]051).

† Corresponding author. E-mail: linghu@gznu.edu.cn