

AIO 自由基在辐射场中的物理和光谱特性

吴其俊¹, 杜青¹, 韩利民¹, 汪凌萱²

1. 贵州理工学院化学工程学院, 贵州 贵阳 550003

2. 清华大学物理系, 北京 100084

摘要 AIO 自由基在金属有机化学、催化材料、燃烧化学及天体物理学等领域受到人们的广泛关注, 研究外辐射场下对 AIO 自由基的物理特性和光谱特征的影响将有助于更深入理解和增强在相关领域的应用。采用密度泛函理论 B3PW91 方法, 在 6-311+G(3df, 2p) 基组水平上优化了不同辐射场(-0.04~0.04 a. u.) 下 AIO 自由基的基态稳定构型, 用同样方法计算了该构型的分子结构、总能量、能隙以及红外光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱受外辐射场的影响。结果表明, 分子结构与辐射场有关。在外辐射场变化范围(-0.04~0.04 a. u.), 自由基总能先小幅度增大(-0.03 a. u. 达到最大值)后大幅度单调减小; 分子键长在负辐射场(-0.04~0 a. u.) 没有明显变化, 但在(0~0.04 a. u.) 正辐射场下单调变长; 偶极矩先减小(-0.03 a. u. 达到最小值)后增大; 而能隙先不断增大(-0.04~-0.02 a. u.), 在(-0.02~0.03 a. u.) 辐射场能隙基本稳定, 随后单调下降。正辐射场(0~0.04 a. u.) 对 AIO 自由基的振动频率和红外强度的影响较大, AIO 自由基在 0.04 a. u. 辐射场下的红外光谱红移 74 cm^{-1} , 其对应光谱强度是未加辐射场的 80 倍; 正辐射场(0~0.04 a. u.) 的拉曼光谱红移较明显, 在 0.04 a. u. 红移 78 cm^{-1} ; 负辐射场(0~-0.04 a. u.) 对拉曼光谱影响也较大, 在 -0.03 a. u. 辐射场下具有很强的拉曼活性是未加辐射场的 688 倍; 正辐射场(0~0.04 a. u.) 下 AIO 自由基的紫外可见吸收光谱中原来无辐射场下的最大吸收峰(170 nm)蓝移了 22 nm 且吸收幅度减至一半, 在负辐射场范围内(0~-0.04 a. u.) 该吸收峰也略有蓝移其强度也有减弱趋势; AIO 自由基的无辐射场下第二个最大紫外可见峰在正辐射场作用下, 其波长从 282 nm 一直递减蓝移 13 nm 和吸收强度递增至 2.2 倍, 负辐射场范围内(0~-0.04 a. u.) 该吸收峰红移 10 nm 和吸收强度递增了 6.2 倍, 超过了无辐射场下最大吸收波长强度。

关键词 AIO; 辐射场; 物理特性; 光谱特性

中图分类号: O644 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1023-05

引言

分子外辐射场效应的研究具有潜在的应用价值和指导意义^[1-4]。分子在外辐射场作用下受激发到分子激发态, 该激发态回到基态过程中会发生一系列物理和化学变化, 如分子键长改变、新旧化学键的断裂和形成等^[5-6], 从而引发新的物质生成。目前对外辐射场作用下的物质特性研究已普遍开展, 如 ZnO, BH 和 NH 等都均有相关报道^[7-9]。

氧化铝是高硬度化合物, 主要用于陶瓷、耐火材料及催化剂等领域, AIO 自由基是一种简单的金属双原子自由基, 受到人们的关注^[10]。郭连波等^[11]基于激光诱导击穿光谱获得了氧化铝陶瓷片的 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的 33 条

发射谱线, 研究了激光能量对谱线的影响规律; Sharipov 等^[12]用量子计算 B2PLYP 方法研究了 $\text{AlO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 反应机理, 通过计算多条反应势能路径, 给出了最终产物路径为 $\text{AlOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 并研究了该反应路径在温度为 400~4 000 K 范围的反应速率常数。AIO 自由基在辐射场中的光谱特性研究未见报道, 而该研究有助于其在金属有机化学、催化材料、燃烧化学和宇宙化学等领域更深刻的理解和广泛应用, 具有十分重要的意义。

利用密度泛函理论在 B3PW91/6-311+G(3df, 2p) 水平上研究了外辐射场(-0.04~0.04 a. u.) 作用下 AIO 自由基的键长、键角、偶极矩、能量等物理特性的变化以及其红外光谱、拉曼光谱和紫外可见光谱的振动频率及其强度的变化, 为在外辐射场作用下的实验研究提供重要的理论依据。

收稿日期: 2019-03-09, 修订日期: 2019-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21667010)资助

作者简介: 吴其俊, 1981 年生, 贵州理工学院化学工程学院教授

e-mail: 20140560@git.edu.cn

表 1 不同方法和基组条件下 AIO 自由基
稳定结构光谱参数比较

Table 1 Spectral parameters of AIO free radicals
by different methods and basis set

不同方法和基组	ω_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	B_e/cm^{-1}	ZPE/ cm^{-1}
B3LYP/6-311+G(3df, 2p)	945.258	1.627 64	0.633 67	472.647 6
B3PW91/6-311+G(3df, 2p)	963.844	1.621 22	0.638 70	481.923 2
HF/6-311+G(3df, 2p)	786.313 2	1.685 72	0.590 75	393.158 3
MP2/6-31G(d)	765.153	1.647 03	0.618 84	384.079 0
实验值	979.485 2	1.617 9	0.641 39	487.975 6

1 理论和计算方法

所有的理论计算均是在 Gaussian 09 量子化学软件中进行, 优化计算得到稳定构型 Al \rightarrow O 键沿连线箭头方向施加一系列外电场下的变化。

外辐射场作用下分子体系哈密顿量 H 为: $H = H_0 + H_{int}$, H_0 为未加辐射场时的数值, H_{int} 为外辐射场作用下与分子体系相互影响的数值。在偶极近似下, 分子体系与外辐射场 F 的相互作用为: $H_{int} = -\mu F$, 其中 μ 为电偶极矩参数。根据 Grozema 等提出的模型^[13-14], 对 AIO 自由基施加 (-0.04~0.04 a. u.) 辐射场, 先对该自由基结构采用 B3PW91 方法, 在 6-311+G(3df, 2p) 基组上进行优化, 并对优化后的结构进行激发能的计算, 采用 TD-B3PW91/6-311+G(3df, 2p) 计算了辐射场作用下对 AIO 自由基激发态的影响。

2 结果与讨论

2.1 AIO 自由基的稳定构型

尝试四种方法 (B3LYP, B3PW91, HF 和 MP2) 和五种基组 (6-31G(d), 6-31+G(d, p), 6-311+G(d, p), 6-311+G(2df, p) 及 6-311+G(3df, 2p)) 对 AIO 自由基体系的构型进行优化计算, 每种方法和基组获得的最接近光谱参数实验值如表 1 所示, 结果表明 B3PW91/6-311+G(3df, 2p) 水平计算所得的光谱参数 (谐振频率 ω_e , 键长 R_e , 转动常数 B_e 及零点振动能 ZPE) 与实验值^[15] 最为接近, 相对误差均在 1.6% 以内, 说明采用的方法和基组是正确的。

2.2 辐射场对 AIO 自由基物理特性的影响

对 AIO 自由基加以不同辐射场 (-0.04~0.04 a. u.) 时, 在 B3PW91/6-311+G(3df, 2p) 水平进行结构优化, 获得不同场强下的稳定分子结构。结果表明, 在不同辐射场下 (-0.04~0.04 a. u.), 它的 Al—O 键长, 总能 E , 跃迁偶极矩 μ , 最低空轨道 (LUMO) 能量 E_L , 最高占据轨道 (HOMO) 能量 E_H , 以及能隙 E_G 等物理特性参数发生不同变化, 相应的变化趋势图为图 1、图 2、图 3 及图 4, 其中 E_G 由 $E_G = (E_L - E_H) \times 27.2 \text{ eV}$ 公式计算。

2.3 辐射场对红外光谱的影响

加以不同辐射场 (-0.04~0.04 a. u.) 时, 采用 B3PW91/6-311+G(3df, 2p) 基组计算 AIO 自由基的红外光

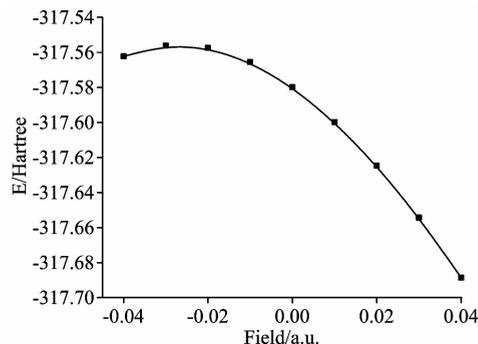


图 1 不同辐射场下总能变化

Fig. 1 The total energy of AIO in radiation field

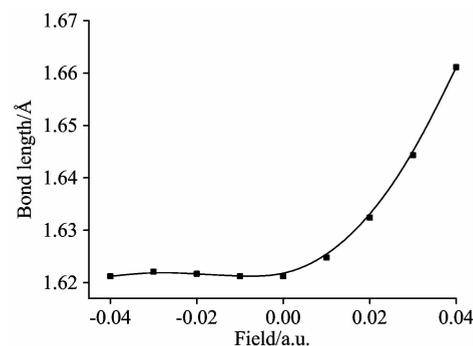


图 2 不同辐射场下键长变化

Fig. 2 The bond length of AIO in radiation field

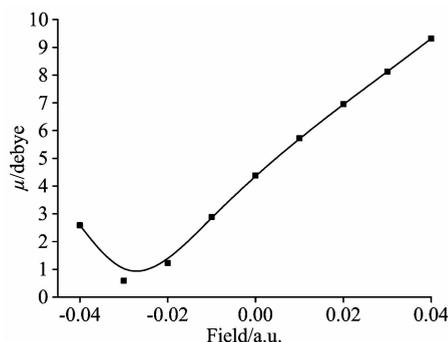


图 3 不同辐射场下偶极矩变化

Fig. 3 The dipole moment of CoS in radiation field

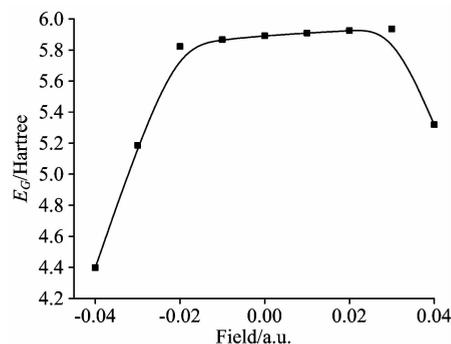


图 4 不同辐射场下能隙变化

Fig. 4 The energy gap of CoS in radiation field

谱, 得到不同辐射场作用下 AIO 自由基的红外光谱如图 5(a)和(b)所示, 图 5(a)和(b)的横坐标对应相同的频率范围(860~980 cm^{-1}), 但纵坐标对应不同的强度范围。图 5(b)为在(0~-0.04 a. u.)辐射场作用下 AIO 自由基的振动频率对强度红外谱图, 可以看出, 正方向辐射场对 AIO 自由基的振动频率和红外强度的影响很大, 而负方向辐射场对 AIO 自由基的振动频率和红外强度的影响较微弱。图 5(a)为在(0~0.04 a. u.)辐射场作用下 AIO 自由基的频率对强度红外谱图。随着正方向辐射场(0~0.04 a. u.)变化, 如图中小箭头方向所示, 红外光谱峰出现连续递增红移现象, 在 0.04 a. u. 辐射场下红移为 74 cm^{-1} , 强度也一直增大为未加辐射场的 80 倍。红移表明在外辐射场作用下该自由基键的强度越来越弱, 该自由基在 0.04 a. u. 辐射场下容易发生化学反应; 红外谱图的吸收强度受偶极矩所影响, 外辐射场作用下吸收强度的变化是和偶极矩变化相一致; 随着辐射场负方向增大, 频率移动和辐射强度均变化较小, 辐射场范围(0~-0.03 a. u.)红外光谱发生小幅红移, 其强度也逐渐变小, 在-0.03 a. u. 红外强度几乎为 0, 表明在该点发生对称性振动, 红外具有非活性; 继续向负辐射场(-0.03~-0.04 a. u.)方向增大, 辐射强度也增大, 发生小幅蓝移, 该辐射场范围内红外强度变化和图 3 中该偶极矩的变化是同一趋势。

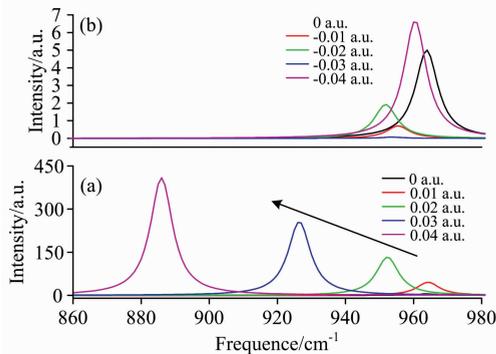


图 5 AIO 自由基在不同辐射场的红外谱图

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

Fig. 5 The infrared spectra of AIO in radiation fields

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

2.4 辐射场对拉曼光谱的影响

加以不同辐射场(-0.04~0.04 a. u.)时, 采用 B3PW91/6-311+G(3df, 2p)基组水平对 AIO 自由基进行拉曼光谱计算, 得到不同辐射场作用下 AIO 自由基的拉曼光谱如图 6(a)和(b)。图 6(a)和(b)有相同频率范围(860~980 cm^{-1})但它们的纵坐标对应不同强度范围(0~12 和 0~8 000)。可以看出在不同辐射场(-0.04~0.04 a. u.)时, 拉曼光谱的振动频率位移变化同红外光谱频率一致, 而拉曼光谱振动强度与红外光谱强度变化完全相反; 随着正方向辐射场(0~0.04 a. u.)变化, 如图 6(a)小箭头方向所示, 拉曼光谱出现连续递增红移现象, 在 0.04 a. u. 辐射场比未加辐射场情况下红移为 78 cm^{-1} , 强度呈递减趋势但幅度变化较小; 随着(0~-0.04 a. u.)辐射场负方向增大, 如图 6(b)拉曼谱图所示, 图中内插 0, -0.01 及 -0.04 a. u. 辐射场作用下拉

曼光谱变化曲线放大图, (0~-0.03 a. u.)辐射场范围拉曼光谱发生小幅红移, 其强度变化呈递增趋势, 在-0.03 a. u. 拉曼强度突然陡增至未加辐射场的 688 倍, 表明在该辐射场下自由基发生变形, 极化率变化很大, 具有很强的拉曼活性。

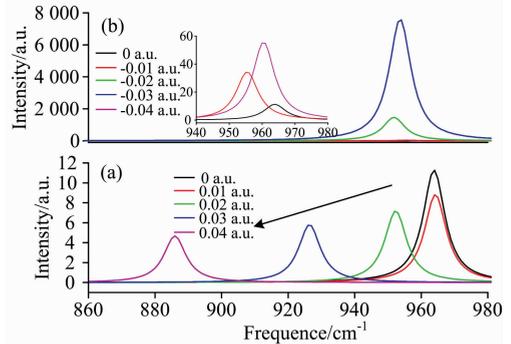


图 6 AIO 自由基在不同辐射场下的拉曼谱图

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

Fig. 6 Raman spectra of AIO in radiation fields

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

2.5 辐射场对紫外可见吸收光谱的影响

紫外可见吸收光谱中最大吸收峰(λ_{max})对应的吸收波长是进行物质光谱分析的重要数据^[16-17]。加以不同辐射场(-0.04~0.04 a. u.)时, 采用 B3PW91/6-311+G(3df, 2p)基组水平对 AIO 自由基进行紫外可见吸收光谱计算, λ_{max} 在辐射场中的变化如图 7 所示。

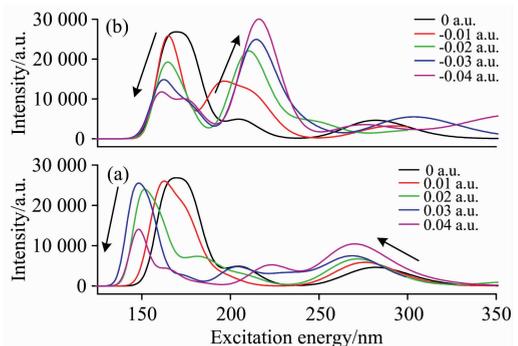


图 7 AIO 自由基在不同辐射场下的紫外可见吸收谱图

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

Fig. 7 The λ_{max} variations of UV-VIS spectra of AIO in radiation fields

(a): 0~0.04 a. u.; (b): 0~-0.04 a. u.

可以看出, 正负方向辐射场对 AIO 自由基的吸收波长和其强度均有较大影响。随着正方向辐射场(0~0.04 a. u.)变化, 图 7(a)中最大吸收波长 170 nm 对应吸收强度 26 830 逐渐变化到吸收波长为 148 nm 和对应吸收强度 14 113, 即在该辐射场变化下, 吸收波长依次发生蓝移和强度逐渐减弱至未加辐射场的一半; 而在该辐射场范围内, 第二个最大吸收波长也受到影, 从未加辐射场的吸收波长 282 nm 对应吸收强度 4 634 逐渐变化到吸收波长为 269 nm 和对应吸收强度 10 422, 即在该辐射场变化下, 吸收波长依次发生蓝移,

其对应吸收强度依次增强,是该未加辐射场强度的 2.2 倍,其变化趋势如图 7(a)中箭头所示。

随着负方向辐射场($0 \sim -0.04$ a. u.)变化,图 7(b)中最大吸收波长 170 nm 对应吸收强度 26 830 逐渐变化到吸收波长为 161 nm 和对应吸收强度 11 787,即在该辐射场变化下,吸收波长依次发生小幅度蓝移和强度逐渐减弱至未加辐射场的 0.44 倍;而第二个最大吸收波长受到很大的影响,从未加辐射场的吸收波长 206 nm 对应吸收强度 4 870 逐渐变化到吸收波长为 216 nm 和对应吸收强度 30 087,即在该辐射场变化下,激发波长依次发生小幅度红移,其对应吸收强度依次增强,是未加辐射场强度的 6.2 倍,是未加辐射场最大吸收波长 170 nm 对应强度的 1.1 倍,其变化趋势如图 7(b)中箭头所示。

3 结 论

采用密度泛函理论计算了 AlO 自由基在不同外辐射场($-0.04 \sim 0.04$ a. u.)作用下的几何构型、键长、能隙、红外

光谱、拉曼光谱及紫外可见吸收光谱。在一定范围内,分子总能先小幅度增大后随辐射场大幅度单调减小;在($-0.04 \sim 0$ a. u.)辐射场下分子键长几乎没有明显变化,但在($0 \sim 0.04$ a. u.)辐射场作用下键长单调变长;偶极矩是先减小(在 -0.03 a. u. 时,最小值为 0.589 1 Debye)后增大;而能隙先不断增大,在($-0.02 \sim 0.03$ a. u.)辐射场能隙基本稳定,随后单调下降。同样,外辐射场对 AlO 自由基的红外振动光谱、拉曼振动光谱、紫外可见光谱的振动频率及其强度也均有较大影响。红外光谱吸收峰受正辐射场($0 \sim 0.04$ a. u.)影响较大,谱峰出现连续红移现象,强度也一直增大到未加辐射场的 80 倍;拉曼光谱振动频率位移变化同红外光谱频率一致,而拉曼光谱振动强度与红外光谱强度变化完全相反,在 -0.03 a. u. 辐射场下拉曼活性是未加辐射场的 688 倍;紫外可见吸收光谱随着负方向辐射场($0 \sim -0.04$ a. u.)变化影响大,尤其第二个最大吸收波长受到很大的影响,激发波长从 206 nm 红移到 216 nm 和吸收强度变化到未加辐射场强度的 6.2 倍,是未加辐射场下最大吸收波长对应强度的 1.1 倍。

References

- [1] DU Jian-bin, ZHANG Qian, LI Qi-feng, et al(杜建宾, 张 倩, 李奇峰, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2018, 67: 063102.
- [2] Zhang X Y, Liu Y Z, Ma X Y, et al. J. Clust. Sci., 2019, 30: 319.
- [3] LI Shi-xiong, ZHANG Zheng-ping, LONG Zheng-wen, et al(李世雄, 张正平, 隆正文, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2017, 66: 103102.
- [4] DU Jian-bin, WU De-qi, TANG Yan-lin, et al(杜建宾, 武德起, 唐延林, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2015, 64: 073101.
- [5] Zhang Q H, Liu Y Z, Yin W Y, et al. Chem. Phys. Lett., 2019, 724: 18.
- [6] YANG Tao, LIU Dai-jun, CHEN Jian-jun(杨 涛, 刘代俊, 陈建钧). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2016, 65: 053101.
- [7] YIN Wen-yi, LIU Yu-zhu, ZHANG Qi-hang, et al(尹文怡, 刘玉柱, 张启航, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1348.
- [8] Wu D L, Tan B, Wan H J, et al. Chin. Phys. B, 2013, 22: 123101.
- [9] Wu D L, Tan B, Wan H J, et al. Chin. Phys. Lett., 2015, 32: 073101.
- [10] Starik A M, Kuleshov P S, Sharipov A S, et al. Energy Fuels, 2014, 28: 6579.
- [11] GUO Lian-bo, HAO Rong-fei, HAO Zhong-qi, et al(郭连波, 郝荣飞, 郝中骐, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2013, 62: 224211.
- [12] Sharipov A S, Starik A M. J. Phys. Chem. A, 2015, 119: 3897.
- [13] Duan Y Q, Liu Y Z, Li J, et al. Chem. Phys. Lett., 2018, 706: 348.
- [14] Dominikowska J, Palusiak M. Chem. Phys. Chem., 2018, 19: 590.
- [15] Irikura K K. J. Phys. Chem. Ref. Data, 2007, 36: 389.
- [16] Lin H, Liu Y Z, Yin W Y, et al. J. Theor. Comput. Chem., 2018, 17: 1850029.
- [17] Li J, Liu Y Z, Yin W Y, et al. Spectrosc. Lett., 2017, 50: 572.

Study on Physical Properties and Spectra of AlO in External Radiation Field

WU Qi-jun¹, DU Qing¹, HAN Li-min¹, WANG Ling-xuan²

1. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China

2. Department of Physics and State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract AlO radicals have attracted widespread attention in the fields of organometallic chemistry, catalytic materials, combustion chemistry and astrophysics. The study of the effects of external radiation on the physical and spectral properties of AlO radicals will help to further understand and enhance their applications in related fields. The density functional theory B3PW91 method is used to optimize the ground state configuration of AlO radicals under different radiation fields ($-0.04 \sim 0.04$ a. u.) at the 6-311+G (3df, 2p) basis level. On this basis, the molecular structure, total energy, energy gap, infrared spectrum, Raman spectrum and ultraviolet-visible absorption spectrum of AlO radicals were calculated by the same method and level. The results show that under the action of external radiation field, the molecular structure changes obviously, and it has a strong dependence on the radiation field. The total energy of the molecule increases slightly and then monotonically decreases with the radiation field (the maximum is -0.03 a. u.). The bond length of molecule hardly changes significantly under the radiation field ($-0.04 \sim 0$ a. u.), but increases monotonously under the radiation field ($0 \sim 0.04$ a. u.). The dipole moment decreases first and then increases (the minimum is -0.03 a. u.). The energy gap increases first, and then stabilizes in the radiation field ($-0.02 \sim 0.03$ a. u.), and then decreases monotonously. The infrared spectra of AlO radicals under 0.04 a. u. radiation field are red-shifted by 74 cm^{-1} , and the corresponding spectral intensity is 80 times that of the non-radiation field. The strong Raman activity of AlO radicals under -0.03 a. u. radiation field is 688 times that of the non-radiation field. The UV-Vis absorption spectra of AlO radicals in the positive radiation field ($0 \sim 0.04$ a. u.) show that the maximum absorption wavelength of 170 nm in the non-radiation field is blue-shifted by 22 nm and the absorption intensity decreases to half, which is consistent with the trend of the absorption wavelength in the negative radiation field ($0 \sim -0.04$ a. u.). The UV-Vis absorption spectra of AlO radicals in the directional radiation field ($0 \sim 0.04$ a. u.) show that the second maximum absorption wavelength (282 nm) is blue-shifted by 13 nm and the absorption intensity increases by 2.2 times compared with that in the non-radiation field, but in the negative radiation field ($0 \sim -0.04$ a. u.), the absorption wavelength is red-shifted by 10 nm and the absorption intensity increases by 6.2 times, which exceeds the maximum absorption wavelength intensity in the non-radiation field.

Keywords AlO; Radiation field; Physical properties; Spectra

(Received Mar. 9, 2019; accepted Jul. 11, 2019)