

外电场对氧化镁分子($X^1\Sigma^+$)结构及性质的影响

The structures and properties of the $MgO(X^1\Sigma^+)$ in the external electric field

曾凡金¹ 郭笑天^{1,2}

ZENG Fan-jin¹ GUO Xiao-tian^{1,2}

(1. 安顺学院数理学院, 贵州 安顺 561000; 2. 贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025)

(1. School of Physics and Mathematics, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China;

2. School of Electronics and Information, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

摘要:对氧化镁分子基态进行几何优化,使用 B3P86 法结合 6-311++g 基组进行理论计算,得到氧化镁分子在外电场(-0.015~0.015 AU)作用下的基态电子结构,并讨论外电场对氧化镁分子键长、能量、能级分布、频率及偶极矩的影响。结果表明,外电场对 MgO 分子结构及其性质影响较为明显,可为氧化镁在医药、饲料和食品等领域的进一步应用提供参考。

关键词:氧化镁;电场;结构;能级

Abstract: Through the geometry optimization of the ground state of the magnesium oxide molecular, and the theoretical calculation by using b3p86 method combined with 6-311++G basis set, the ground state electronic structure of the Magnesium Oxide molecule under the external electric field (-0.015 ~ 0.015 AUA.U.) was obtained. The effect of external electric field on the bond length, energy, energy level distribution, frequency and dipole moment of Magnesium Oxide molecule was discussed. The results show that the electric field effect has obvious effect on the molecular structure of the MgO, and the study can provide some reference for the further study of the MgO in the fields of industry, medicine, feed and food etc.

Keywords: MgO; electric field; structure; energy

氧化镁(MgO)又名苦土,是一种离子化合物,常温常压下为白色粉末,无味、无臭,不溶于水和乙醇,熔点为 2 852 °C,沸点为 3 600 °C,具有极高的耐火绝缘特性^[1]。由于 MgO 具有特殊的理化性质,被广泛应用于医药、饲料和食品等领域。在医药领域,MgO 可用作抗酸剂和轻泻剂,用于胃酸过多和十二指肠溃疡病等^[2-3]。在饲料领域里 MgO 可

用作缓冲剂,例如对乳牛饲喂大量淀粉类谷物精料时,MgO 可以缓解牛胃酸度的迅速升高,从而提高奶牛的产奶量和乳脂率^[4-5]。在食品领域,MgO 可用作 pH 值调节剂、营养补充剂、脱色剂和抗结剂等^[6]。MgO 也受到相关领域科研人员的广泛关注,取得了一些成果^[7-8]。但大多研究只是对 MgO 的作用进行讨论,而对其分子结构及在外部特殊环境下的特性研究较少。然而,对 MgO 分子电子状态构型的研究是深入了解其微观过程可逆性原理、传递性原理和最优能量过程规则等的基础;同时 MgO 分子在强外场作用下,其结构和形状都会发生很大的变化,成为一种全新的物理、化学客体,呈现出一系列出乎意料的奇异特性。所以,针对氧化镁分子结构及其外部特殊环境下的特性进行研究,加大对氧化镁理化机理及其运用的研究极具价值。

作为一门研究物质微观领域的物理学分支学科——原子分子物理学,其主要研究原子和分子内部基本结构、基本性质、相互之间的基本作用及其基本运动规律^[9],其涉及到的研究领域极其广泛,例如研究涉及到原子光谱、分子光谱、原子与分子基本理论、原子与分子环境效应、原子与分子碰撞过程、原子分子物理与其他学科交叉等。其中,原子分子内部的基本结构和性质是研究原子分子物理的基础和起点,也是原子分子物理研究的一个重要方向。比如说在物理学与化学交叉领域量子化学中,原子分子物理学的原子与分子环境效应相关理论,就是研究反应动力学的关键理论之一。近年来,研究分子结构的主要方法之一是对所要研究的对象施加外电场,分别对分子基态键长、能量、能级分布、频率及偶极矩等的变化规律进行分析^[10-11]。截至目前,针对 MgO 在外电场作用下特性的研究也有一些文献^[7-8]报道,但侧重于对 MgO 的某些物理特性进行研究(如分子键长与试验值的接近度),缺少对其在医药、饲料以及食品等领域的深入研究。

作为一种专门用于量子化学理论计算的软件包 Gaussian,具有非常强大的计算功能,被广泛应用于量子化学、原子分子物理、凝聚态物理等研究领域。目前常用的版

基金项目:贵州省科学技术基金项目(编号:黔科合 J 字 LKA[2013]14 号);贵州省科学技术基金项目(编号:黔科合 J 字 LKA[2012]14 号)

作者简介:曾凡金(1979—),男,安顺学院讲师,硕士。

E-mail:654120864@qq.com

收稿日期:2016-03-15

本有 Gaussian03 和 Gaussian09 等。由于 Gaussian03 软件包具有功能强大、输出文件可读性好、可在个人计算机上运行等优点,本研究拟采用 Gaussian03 对 MgO 的基态结构及其性能进行研究,重点讨论 MgO 分子在外电场作用下的基态分子间距和体系能量等方面的特性及变化,旨在为 MgO 在医药、饲料和食品等领域的应用提供参考。

1 理论与方法

1.1 理论基础

当考虑环境效应情况时,分子体系在外电场作用下的哈密顿量 H 可由式(1)^[12] 求出:

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

式中:

H ——分子体系在外电场作用下的哈密顿量;

H_0 ——不考虑体系受到环境影响即没有外电场作用时的哈密顿量;

H_{int} ——考虑体系受到环境影响即在外电场作用时的哈密顿量。

根据量子场论等相关基础理论,在偶极近似前提下外电场 F 与分子体系相互之间的作用能的表达式:

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

式中:

μ ——体系的电偶极矩;

F ——在偶极近似前提下外电场。

1.2 计算方法

本研究采用 Gaussian03 软件包中 B3P86 方法,在 6-311++g 基组的水平上全构型能量梯度优化 MgO 分子的结构,按其标准坐标对 MgO 分子沿 O—Mg 原子的连线方向施加外电场(−0.015~0.015 AU)进行理论计算,Gaussian03 软件程序中研究体系的哈密顿量中加入的 H_{int} 是体系 MgO 分子的偶极矩矢量,外电场矢量为 F ,拟研究的全部物理量都在 Gaussian03 软件包进行理论计算而得出。

2 理论计算结果及讨论

2.1 MgO 分子基态稳定构型

使用 Gaussian03 的 B3LYP/6-311g、B3LYP/6-311++g、HF/6-311g、B3P86/6-311++g 来优化 MgO 分子基态结构,得到 MgO 分子的基态结构为 $X^1\Sigma^+$ 。通过量子化学理论计算综合软件包 Gaussian03 分别计算得到 MgO 分子基态的核间距 R 和体系的能量 E 的结构参数见表 1。

由表 1 可知,使用 B3P86/6-311++g 法计算的 MgO 分子核间距与试验值最为接近,说明 MgO 分子的基态一系列参数适合用 B3P86/6-311++g 法来进行计算。

2.2 外电场对 MgO 分子核间距与能量的影响

根据 2.1 的计算结果,使用 B3P86/6-311++g 法对 MgO 分子沿 O—Mg 连线方向分别加上 −0.015, −0.010, −0.005, 0.005, 0.010, 0.015 AU 外电场。程序运行结果说明,在上述外电场的作用下,MgO 分子的基态仍为 $X^1\Sigma^+$,理论计算得出的 MgO 分子核间距 R 与能量 E 见表 2。

表 1 MgO 分子在不同方法优化的核间距与体系能量值

Table 1 The bond distance and system energy of MgO in different optimizing method

方法	R/nm	E/AU
HF/6-311g	1.799 7	−274.339 33
B3LYP/6-311g	1.776 0	−275.241 08
B3LYP/6-311g++g	1.788 5	−275.250 09
B3P86/6-311++g	1.759 4	−275.598 22
试验值	1.749 0	

表 2 外电场对 MgO 分子核间距与能量的影响

Table 2 Effects of external electric field on bond distance and system energy of MgO

F/AU	R/nm	E/AU
−0.015	0.177 53	−275.651 00
−0.010	0.176 87	−275.631 77
−0.005	0.176 35	−275.614 15
0.005	0.175 64	−275.584 02
0.010	0.175 46	−275.571 65
0.015	0.175 38	−275.561 22

由表 2 可知,随着沿 O—Mg 连线方向施加的电场从 −0.015~0.015 AU 时,MgO 分子的核间距也进一步减小,同时减小的幅度逐渐下降。说明如果进一步对 MgO 分子沿 O—Mg 连线方向增大施加的外电场,当施加的外电场增大到某值时,MgO 分子的核间距将趋于某一极值。另一方面,随着沿 O—Mg 连线方向施加的电场从 −0.015~0.015 AU 时,MgO 分子的体系能量进一步增大,但增大的幅度逐渐下降。说明如果进一步对 MgO 分子沿 O—Mg 连线方向增大施加的外电场,当施加的外电场增大到某值时,MgO 分子的体系能量将趋于某一极值。

2.3 外电场对 MgO 分子体系能级的影响

对 MgO 分子体系施加外电场(−0.015~0.015 AU),经过优化而得到 MgO 分子基态稳定构型的前提下,MgO 分子体系的 E_h (最高占据轨道能量)、 E_l (最低空轨道能量)、 E_c (能隙)和 E_f (费米能级),计算费米能级 E_f 的表达式:

$$E_f = \left(\frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} - E_{HOMO} \right) \times 27.2 \text{ eV}. \quad (3)$$

反映 MgO 分子体系失去核外电子能力强弱的是最高占据轨道能级,MgO 分子体系最高占据轨道能级越高,说明 MgO 分子越容易失去核外电子。另外,MgO 分子体系的电子亲和势能在数值上与 MgO 分子最低空轨道能级相当,当 MgO 分子体系最低空轨道的能级越低,说明 MgO 分子越容易得到核外电子。MgO 分子体系核外电子从占据轨道向空轨道跃迁能力的大小由 E_c 决定,从某种意义上可以说 MgO 分子的 E_c 反映 MgO 分子参与化学反应能力的大小。

经过理论计算得出 MgO 分子体系的 E_h 、 E_l 、 E_c 和 E_f 见表 3,结合图 1、2 的结果可知,随着沿 Mg—O 连线方向施加的电场从 −0.015~0.015 AU 时,MgO 分子的能级稍有提

升;MgO 分子的能级稍有下降;MgO 分子的 E_c 一直处于减少趋势。说明 MgO 分子占据轨道的核外电子很容易激发到空轨道上,最终形成空穴。由图 3 可知,当沿 O—Mg 连线方向施加的电场从 $-0.015\sim 0.015$ AU 时,MgO 分子的 E_f 进

一步减小,说明 MgO 分子更容易被激发且有可能吸附更多的分子^[3]。

2.4 外电场对 MgO 分子电荷的影响

分子的稳定构型由外场力和内应力的合力决定,如果对 MgO 分子施加的外电场一直持续增大,当外电场产生的力大于 MgO 分子的内应力时,MgO 分子的核外电子将会逆着电场发生转移。为了证明这一相关基础理论的正确性,本试验在得到 MgO 分子不同外电场下基态结构后,经过理论计算并统计得到的结果见表 4。

MgO 分子在没有受到强外场的作用时,Mg 原子呈正电性,O 原子呈负电性。由于 Mg 原子所带的正电量与 O 原子所带的负电量相等,所以 MgO 分子此时呈中性,对外不显电性。当 MgO 分子受到强外场的作用时,由表 4 可知,对 MgO 分子沿 O—Mg 连线方向施加的电场从 $-0.015\sim 0.015$ AU 时,Mg 原子外围的正电荷密度逐渐减小,O 原子的电负性也越来越弱;从另一个角度来看,对 MgO 分子沿 Mg—O 连线方向施加的电场从 $-0.015\sim 0.015$ AU 时,O 原子外围的负电荷密度逐渐增大,Mg 原子的正负性也越来越强。

2.5 外电场对 MgO 分子频率和偶极矩的影响

本试验在得到 MgO 分子不同外电场下基态结构后,对外电场对 MgO 分子频率 f 和偶极矩 u 的影响进行理论计算,结果见表 5。

由表 5 和图 4 可知,无外场基态时,MgO 分子振动光谱位于 $804.623\ 4\ \text{cm}^{-1}$ 处,同时得出外电场对 MgO 光谱位置

表 3 外电场对 MgO 分子 E_h 、 E_l 、 E_c 和 E_f 的影响
Table 3 Effects of external electric field on E_h , E_l , E_c and E_f of MgO

F/AU	E_h/AU	E_l/AU	E_c/eV	E_f/eV
-0.015	-0.227 57	-0.133 40	2.561 424	-3.628 480
-0.010	-0.229 70	-0.142 19	2.380 272	-3.867 568
-0.005	-0.232 89	-0.151 47	2.214 624	-4.119 984
0.000	-0.237 11	-0.161 24	2.063 664	-4.385 728
0.005	-0.242 35	-0.171 58	1.924 944	-4.666 976
0.010	-0.248 65	-0.182 59	1.796 832	-4.966 448
0.015	-0.256 08	-0.194 50	1.674 976	-5.290 400

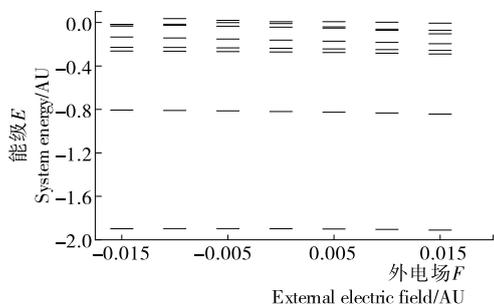


图 1 外电场对 MgO 分子能级的影响

Figure 1 Effects of external electric field on system energy level of MgO

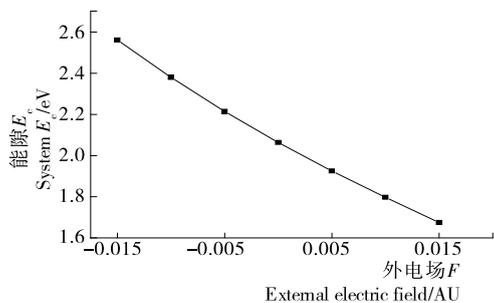


图 2 外电场对 MgO 分子能隙 E_c 的影响

Figure 2 Effects of external electric field on system E_c of MgO

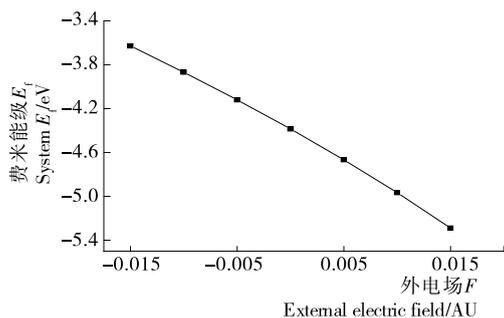


图 3 外电场对 MgO 分子费米能级 E_f 的影响

Figure 3 Effects of external electric field on system E_f of MgO

表 4 外电场对 MgO 分子电荷的影响

Table 4 Effects of external electric field on electric charge of MgO

F/AU	Mg	O
-0.015	0.737 89	-0.737 89
-0.010	0.662 60	-0.662 60
-0.005	0.591 04	-0.591 04
0.000	0.523 58	-0.523 58
0.005	0.460 35	-0.460 35
0.010	0.401 27	-0.401 27
0.015	0.346 18	-0.346 18

表 5 外电场对 MgO 分子频率和偶极矩的影响

Table 5 Effects of external electric field on harmonic frequency and dipole moment of MgO

F/AU	f/cm^{-1}	u/Debye
-0.015	771.191 8	10.176 2
-0.010	784.867 6	9.370 5
-0.005	795.959 6	8.534 9
0.000	804.623 4	7.665 7
0.005	810.943 2	6.758 4
0.010	814.928 8	5.806 2
0.015	816.504 5	4.798 4

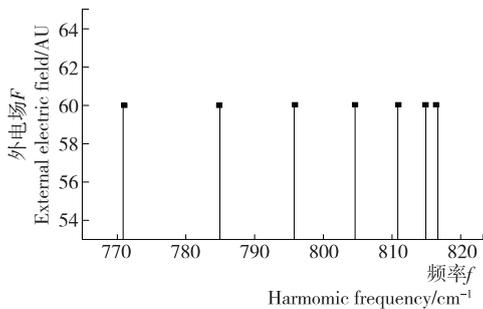


图4 外电场对MgO分子频率的影响

Figure 4 Effects of external electric field on harmonic frequency of MgO

的影响比较大,对MgO振动光谱强度的影响相对较小。由表5还可知,当沿O—Mg连线方向施加的电场为0.015 AU时,MgO分子的光谱位于 $816.504\ 5\ \text{cm}^{-1}$;当沿O—Mg连线方向施加的反向电场为 $-0.015\ \text{AU}$ 时,MgO分子光谱则位于 $771.191\ 8\ \text{cm}^{-1}$ 。从光谱位置间隔来看,随着沿O—Mg连线方向施加的正向电场的增大,光谱位置间隔逐渐减少。表5中随着沿O—Mg连线方向施加的电场进一步的增大,MgO分子的偶极矩逐渐减弱,说明MgO分子极性越来越弱;反之,随着沿Mg—O连线方向施加的电场进一步的增大,MgO分子的偶极矩逐渐增强,说明MgO分子极性越来越强。

3 结论

本研究使用Gaussian03程序的B3P86/6-311++g法来优化MgO分子基态结构,得到MgO分子的基态结构为 $X^1\Sigma^+$,其分子结构参数与外电场有很强的依赖关系,具体表现为:随着沿O—Mg连线方向上电场的逐步增大,MgO分子的核间距、最高占据轨道能量、最低空轨道能量、能隙及费米能级均呈逐渐减小趋势,而总能量呈逐步提升趋势;MgO分子中的偶极矩及Mg原子和O原子外围的电荷密度均呈逐渐减小趋势。说明施加外电场时,MgO分子更容易被激

发且可能吸附更多的分子,其分子极性会发生变化等。因此,MgO在医药、饲料和食品等领域使用时,不能只考虑其常温常压下的理化性质,还要考虑在强外电场等特殊环境下其键长、能量、能级分布、频率及偶极矩的变化及趋势。

参考文献

- [1] 百度百科. 氧化镁 [EB/OL]. (2016-07-20) [2015-10-12]. <http://wapbaike.baidu.com/>.
- [2] 王天成, 贾光, 王翔, 等. 纳米铁、纳米氧化锌和纳米氧化镁对小鼠血清乳酸脱氢酶和 α -羟丁酸脱氢酶活性的影响[J]. 实用预防医学, 2006, 13(5): 1 101-1 102.
- [3] 李琳, 张露明, 张煜华. 镍负载量对Ni/MgO(111)催化甲烷二氧化碳重整反应性能影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(3): 315-322
- [4] 满虹. 颗粒饲料氧化镁对奶牛泌乳性能的影响[J]. 饲料研究, 1994(4): 35-35.
- [5] 蔡景瑞, 谷丰. 氧化镁添加剂对微弧氧化试样耐蚀性的影响[J]. 四川化工, 2016(2): 45-47.
- [6] 姚军, 张明月, 许宁. 保健食品中镁的火焰原子吸收光谱测定法[J]. 职业与健康, 2011, 27(18): 2 093-2 094.
- [7] 宇燕, 宋晓书, 龙峰. MgO在外电场作用下的分子特性研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2009, 46(3): 749-755.
- [8] 黄多辉, 王藩侯, 闵军. 外电场作用下MgO分子的特性研究[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3 052-3 057.
- [9] 谢国秋. 原子分子物理研究[J]. 黄山学院学报, 2007, 9(3): 20-27.
- [10] 肖夏杰, 韩晓琴, 刘玉芳. BFX($X=-1, 0, +1$)分子离子基态的结构与势能函数研究[J]. 原子分子物理学报, 2010, 27(6): 1 075-1 080.
- [11] 朱正和, 傅依备, 高涛. H的外场效应[J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(2): 169-172.
- [12] 徐国亮, 刘玉兰, 孙金峰. 外电场作用下SiO电子结构特性研究[J]. 物理学报, 2007, 56(10): 5 704-5 708.

信息窗

气候和土地使用变化可能利于耐旱物种生存

新华社电 美国研究人员7月11日在英国《生态学通讯》月刊上发表报告说,砍伐森林和气候变化导致脆弱的雨林物种濒临灭绝,但同时也使那些适应干旱气候的物种留存。这一发现有助决策者在将土地转化为耕地时,最大限度减少物种损失。

由于人类活动,特别是农业生产,地球上大约一半的动植物物种可能在下个世纪消失。报告主要作者、美国斯坦福大学的卢克·弗里希考夫指出,在评估把动物栖息地

转换为农田所带来的影响时,必须考虑一个地区现在和未来的气候情况。这样可以因最大限度地减少扩大农业生产对野生动物造成的损害,甚至还可能有利于野生动物的生存。研究人员把研究重点放在蕴藏丰富野生动植物资源的热带地区,因为预计下个世纪那里将发生剧烈的气候变化,比如气温大幅上升,降水大幅减少。在过去12年里,研究人员对哥斯达黎加的300多种鸟类展开了研究。

(来源:www.foodmate.net)