

## 应用量化计算理解水分子的振动斯塔克效应

赵素品, 谢静\*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488

**摘要:** 振动斯塔克效应(vibrational Stark effect)是指振动光谱在外加电场作用下发生移动的现象, 该效应在现代化学中有广泛的应用。为了增进对振动斯塔克效应的理解, 本文选择了水的单分子 $\text{H}_2\text{O}$ 和二聚体分子 $(\text{H}_2\text{O})_2$ , 通过密度泛函理论计算展示了外加定向电场对这两个分子的振动频率的影响。计算显示, 外加定向电场直接影响分子的几何结构、电荷密度、偶极矩、能量, 以及振动频率。随着电场强度的增大,  $\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子的红外振动光谱都出现了收缩现象, 即高频的O—H伸缩振动红移, 而低频的H—O—H弯曲振动蓝移, 这与文献中模拟结果一致。本文为理解振动斯塔克效应提供了一个简单清晰的理论计算案例。

**关键词:** 斯塔克效应; 定向外电场; 量子化学计算; 红外光谱

**中图分类号:** G64; O6

## Understanding the Vibrational Stark Effect of Water Molecules Using Quantum Chemistry Calculations

Supin Zhao, Jing Xie \*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China.

**Abstract:** The vibrational Stark effect refers to the infrared spectral lines shifting when exposed to an external electric field. This effect has broad applications in modern chemistry. To facilitate the understanding of the vibrational Stark effect, we selected two water molecules for study, *i.e.*, the monomer  $\text{H}_2\text{O}$  and the dimer  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Using density functional theory calculations, we investigated the influence of an applied electric field directly affects the targeted molecules' geometry, electron density, dipole moment, energy, and vibrational frequencies. As the field strength increases, both  $\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{H}_2\text{O})_2$  exhibits spectral shrink, with a redshift of the high-frequency O—H stretching vibrations and a blueshift of the lower-frequency H—O—H bending vibrations. These findings are consistent with previous simulation results reported in the literature. This work provides a straightforward and clear computational case for understanding the vibrational Stark effect.

**Key Words:** Stark effect; Oriented external electric fields; Quantum chemical calculation; Infrared vibration spectrum

### 1 前言

斯塔克效应(Stark effect)是指原子或分子的光谱线在外加电场作用下发生移动或分裂现象。1913年约翰内斯·斯塔克观察到氢原子光谱的巴尔默线系在电场作用下发生分裂, 因此命名为斯塔克效应<sup>[1]</sup>。当外加电场引起分子振动频率变化, 表现为红外光谱的移动时, 被称为振动斯塔克效应<sup>[2]</sup>。分

收稿: 2024-06-11; 录用: 2024-08-15; 网络发表: 2025-02-21

\*通讯作者, Email: jingxie@bit.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21903004, 22273004)

子振动光谱学因其操作简单、对环境及分子结构变化的响应灵敏等特征，在现代化学与生物研究中发挥着重要作用<sup>[3]</sup>。例如，将官能团以振动探针形式引入蛋白质、核酸等生物化学反应体系中，利用振动斯塔克效应，可以获得复杂分子环境中局部电场、构象变化、蛋白质功能等重要信息<sup>[4]</sup>。近期理论模拟发现，对水溶液施加电场也会出现振动斯塔克效应，表现为红外光收缩，即低频振动蓝移而高频振动红移，并且出现新的振动模式<sup>[5]</sup>。

为了清晰地理解振动斯塔克效应，本文选择了水的单分子 $\text{H}_2\text{O}$ 和水的二聚分子 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 作为模型分子，运用密度泛函理论计算方法，展现其红外光谱在电场下的变化。主要的研究内容包括施加定向外加电场对两个分子的几何结构、偶极矩、能量，以及多个振动模式的频率的影响。本研究内容可以作为“计算化学”或“物理化学实验”课程的一个教学案例或实验参考，实验者可以根据课程容量，选择只讨论 $\text{H}_2\text{O}$ 单分子受电场的影响，或同时讨论水的单分子和二聚分子 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 受电场的影响。

## 2 计算方法

本文使用Gaussian 16<sup>[6]</sup>软件进行计算，采用M06-2X泛函<sup>[7]</sup>与aug-cc-PVQZ基组相结合的计算方法，在气相条件下开展计算。 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子的结构在无电场和有电场条件下均进行优化，并作频率计算以确定优化得到的结构为稳定结构。其中频率计算是基于简谐振动近似得到的简正振动模式的频率。

电场和分子偶极矩均为向量，我们对其方向定义如图1a所示。偶极矩是描述结构极性的物理量，用符号 $\mu$ 表示，单位为debye，本文使用物理学中对偶极方向的定义，由负电荷指向正电荷为偶极正方向。电场用符号 $F$ 表示，电场强度单位为 $\text{V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。本文使用物理学中对电场方向的定义，如图1a所示，由正电荷指向负电荷的方向为电场正方向， $F > 0$ ；反之为电场负方向， $F < 0$ 。值得注意的是，这个电场方向的定义与本文使用的Gaussian软件的电场方向定义是相反的。按照本文对偶极和电场方向的定义，对偶极为正值的分子施加正方向的电场使得分子更稳定。

按照图1b所示摆放水分子 $\text{H}_2\text{O}$ ，其偶极方向为 $z$ 轴方向，因此我们将沿偶极方向(即 $z$ 轴正方向)施加电场，电场大小为0到 $4 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ，间隔为 $0.5 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。由于水的二聚分子 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 具有多种构型，我们选择了其全局能量最低构型<sup>[8]</sup>，并沿氢键方向施加电场，如图1c所示。由于二聚体的偶极与电场相互作用使得结构优化较为困难，因此施加电场的最大值为 $2 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ，间隔为 $0.5 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。

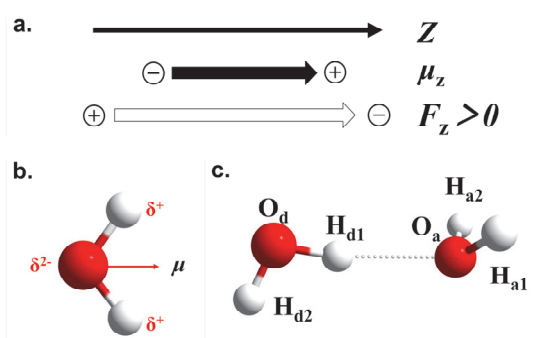


图1 a) 偶极矩与电场方向的定义；b) 水的单体分子 $\text{H}_2\text{O}$ 偶极矩与几何构型；  
c) 二聚分子 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 几何构型

## 3 结果与讨论

### 3.1 电场对 $\text{H}_2\text{O}$ 分子的影响

本部分，我们将依次讨论电场对 $\text{H}_2\text{O}$ 分子的几何结构、偶极、能量，以及振动频率的影响。如图2所示，对 $\text{H}_2\text{O}$ 分子施加与偶极方向一致的电场时，水分子的几何构型发生明显变化(图2a, b)。表现

为O—H键长单调增长, 从无电场下的0.958 Å增长到4 V·Å<sup>-1</sup>电场强度下的0.978 Å。同时, ∠H—O—H角度逐渐变小, 从无电场下的105.24°减小到4 V·Å<sup>-1</sup>电场强度下的96.42°。水分子几何构型的改变是由与外电场驱使水分子正负电荷重新分布的结果。

施加正方向电场 $F_z$ 使得O原子上负电荷增加, H原子上正电荷增加, 因此电荷分离更明显, 表现为偶极矩从-1.88 debye增加到-4.32 debye (见图2c)。此外, 正方向的电场对体系起到了稳定作用, 如图2d所示, 随着电场强度的增大, H<sub>2</sub>O分子的电子能逐渐降低, 体系在4 V·Å<sup>-1</sup>的电场强度下电子能比在无电场条件下低了-59.1 kcal·mol<sup>-1</sup>, 焓和吉布斯自由能也有同样的下降趋势。这个结果与电场和偶极子产生强相互作用以稳定偶极子的理论是一致的<sup>[9]</sup>。

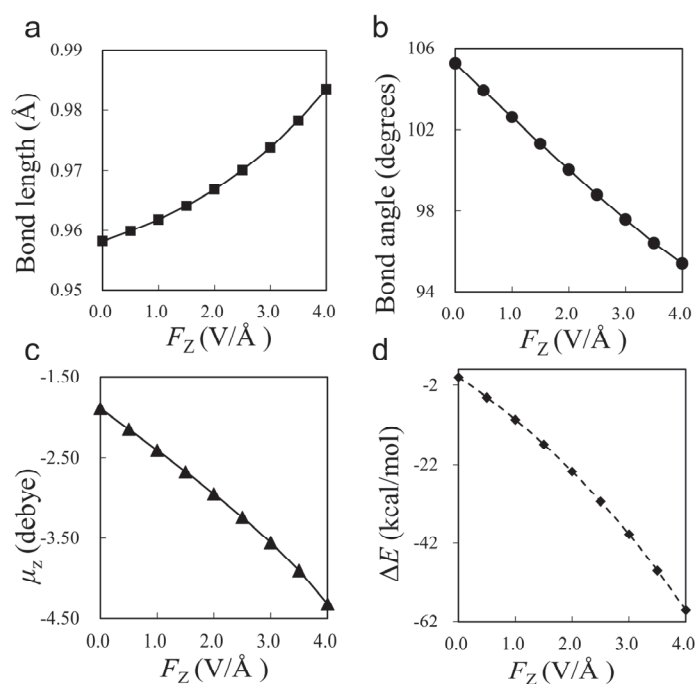


图2 H<sub>2</sub>O分子的O—H键长 (a), ∠H—O—H键角 (b),  $\mu_z$ 偶极矩 (c), 相对电子能 (d)随外加电场的变化

H<sub>2</sub>O分子的振动模式有O—H键伸缩振动(包括对称伸缩和反对称伸缩)以及∠H—O—H的弯曲振动, 振动频率以波数cm<sup>-1</sup>为单位。随着电场增大, O—H键对称伸缩振动与反对称伸缩振动频率单调递减, 发生红移(表1); 从图3a可以看出对称伸缩振动下降的趋势要比反对称振动下降趋势更快, 因此在图3b中表现为两个振动峰越来越靠近。随着电场增大, ∠H—O—H的弯曲振动频率逐渐变大, 发生蓝移, 并在电场强度大于3 V·Å<sup>-1</sup>时, 出现一个拐点, 频率变化趋势由增大变为减小(见图3c, d)。简言之, 电场增大使H<sub>2</sub>O分子的低频伸缩振动频率增大, 而高频弯曲振动频率减小, 整体的红外光谱表现出收缩的现象, 这与对水溶液施加外电场的理论模拟工作结果相符<sup>[5]</sup>。

### 3.2 电场对水的二聚分子(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>的影响

我们选择水的二聚分子最稳定的构型开展研究, 如图1c所示, 该结构不是平面构型, 两个水分子之间存在氢键。我们将给出氢键的氧原子命名为给体氧原子(记作O<sub>d</sub>), 与O<sub>d</sub>原子相连的H原子记作H<sub>d</sub>, 两个H原子分别为H<sub>d1</sub>和H<sub>d2</sub>; 将接受氢键的氧原子命名为受体氧原子(记作O<sub>a</sub>), 与O<sub>a</sub>原子相连的H原子记作H<sub>a</sub>, 两个H原子分别为H<sub>a1</sub>和H<sub>a2</sub>。计算中, 沿着氢键的正方向(即H<sub>d1</sub> → O<sub>a</sub>方向)施加电场。如图4所示, 随着电场强度增大, O<sub>d</sub>—H<sub>d1</sub>键长单调递增, 键强变弱; 而H<sub>d1</sub>...O<sub>a</sub>键长单调递减, 键强增强, 说明电场促进了质子的转移。相应的键长数值参见表2。

表1 不同电场强度下H<sub>2</sub>O分子的结构、能量、电荷、振动频率等参数

$F_z$	$V \cdot \text{\AA}^{-1}$	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$R_{O-H}$	$\text{\AA}$	0.958	0.96	0.962	0.964	0.967	0.97	0.974	0.978	0.983
$\angle H-O-H$	$^\circ$	105.2	103.9	102.6	101.3	100	98.8	97.6	96.4	95.4
$q_H$	$e$	0.214	0.235	0.257	0.282	0.31	0.341	0.377	0.419	0.473
$q_O$	$e$	-0.429	-0.47	-0.514	-0.564	-0.619	-0.682	-0.754	-0.839	-0.945
$\mu_z$	debye	-1.88	-2.14	-2.40	-2.67	-2.95	-3.24	-3.56	-3.91	-4.32
$\Delta E$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-5.0	-10.6	-16.8	-23.8	-31.4	-39.8	-49.0	-59.1
$\Delta H$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-5.0	-10.6	-17.0	-24.0	-31.7	-40.3	-49.7	-60.0
$\Delta G$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-5.0	-10.7	-17.0	-24.0	-31.8	-40.3	-49.7	-60.1
$\nu(O-H)_S$	$\text{cm}^{-1}$	3876.9	3862.3	3844.3	3820.5	3790.8	3754.4	3709.6	3651.5	3569.7
$\nu(O-H)_A$	$\text{cm}^{-1}$	3979.9	3950.2	3917.2	3878.4	3833.5	3781.8	3721.7	3654.2	3585.2
$\nu(H-O-H)$	$\text{cm}^{-1}$	1622.8	1648.4	1669.2	1686.4	1700.3	1710.6	1716.3	1715.6	1703.7

$R_{O-H}$ 和 $\angle H-O-H$ 分别为H<sub>2</sub>O分子中O-H键长与 $\angle H-O-H$ 键角,  $q_H$ 与 $q_O$ 为H<sub>2</sub>O分子中Mulliken电荷,  $\mu_z$ 为偶极矩Z轴的分量,

$\Delta E = \Delta E_F - \Delta E_0$ ,  $\Delta H = \Delta H_F - \Delta H_0$ ,  $\Delta G = \Delta G_F - \Delta G_0$ ,  $\nu(O-H)_S$ 为O-H对称伸缩振动频率,

$\nu(O-H)_A$ 为O-H反对称伸缩振动频率,  $\nu(H-O-H)$ 为弯曲振动频率

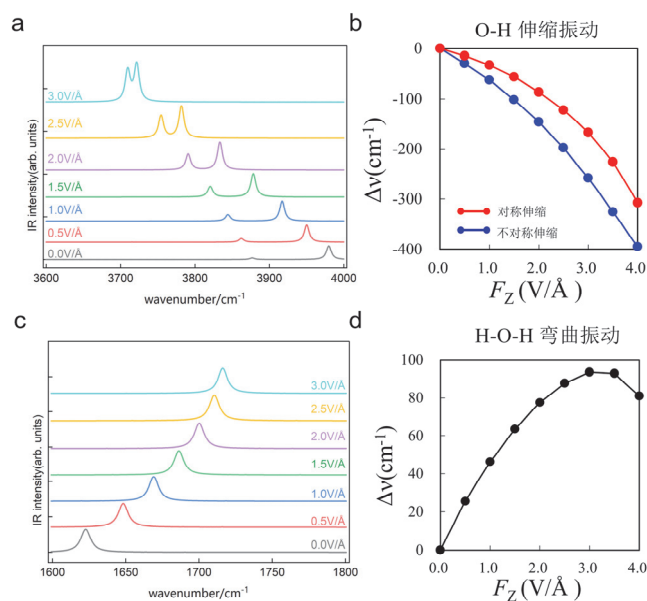


图3 计算得到的不同电场强度下H<sub>2</sub>O分子的O-H伸缩振动红外吸收光谱 (a), O-H伸缩振动频率相对无电场下的变化值 (b), H-O-H弯曲振动红外吸收光谱 (c), H-O-H弯曲振动频率相对无电场下的变化值 (d)

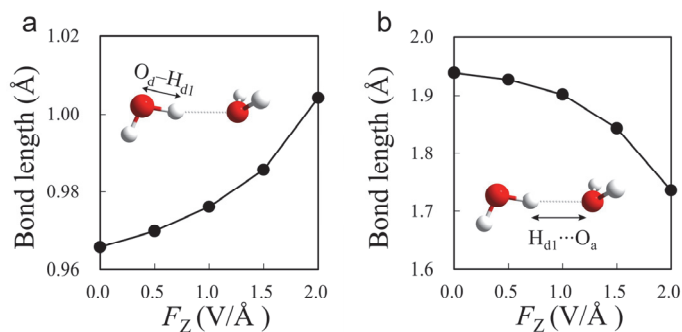


图4 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子的O<sub>a</sub>-H<sub>d1</sub>键长 (a), H<sub>d1</sub>...O<sub>a</sub>键长随电场的变化 (b)

表2 不同电场强度下(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子的结构、能量、电荷、振动频率等参数

$F_z$	$V \cdot \text{\AA}^{-1}$	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
$R_{O_d \cdots H_{d1}}$	$\text{\AA}$	0.966	0.970	0.976	0.986	1.004
$R_{H_{d1} \cdots O_a}$	$\text{\AA}$	1.940	1.928	1.902	1.843	1.736
$q_{H_{d2}}$	$e$	0.210	0.211	0.219	0.228	0.236
$q_{H_{d1}}$	$e$	0.173	0.122	0.125	0.097	-0.006
$q_{H_a}$	$e$	0.232	0.178	0.179	0.178	0.180
$q_{O_d}$	$e$	-0.402	-0.397	-0.434	-0.456	-0.439
$q_{O_a}$	$e$	-0.446	-0.292	-0.269	-0.225	-0.151
$\mu_z$	debye	-2.54	-4.71	-5.43	-6.16	-7.00
$\Delta E$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-10.2	-22.7	-37.0	-53.2
$\Delta H$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-10.1	-22.6	-36.9	-53.4
$\Delta G$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-9.5	-21.5	-35.4	-51.7
$\nu(h_d)$	$\text{cm}^{-1}$	3775.4	3731.6	3633.1	3472.2	3139.5
$\nu(r_d)$	$\text{cm}^{-1}$	3864.6	3858.3	3833.4	3800.7	3759.3
$\nu(R_S)$	$\text{cm}^{-1}$	3950.8	3933.3	3905.2	3892.2	3873.7
$\nu(R_A)$	$\text{cm}^{-1}$	3964.1	3945.9	3912.3	3857.1	3801.3
$\nu(\alpha_d)$	$\text{cm}^{-1}$	1639.0	1671.5	1691.6	1705.1	1712.6
$\nu(\alpha_a)$	$\text{cm}^{-1}$	1622.5	1641.6	1658.4	1667.0	1658.0

$R_{O_d \cdots H_{d1}}$ 和 $R_{H_{d1} \cdots O_a}$ 分别为(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子中供体O<sub>d</sub>-H<sub>d1</sub>键长与氢键键长;  $q$ 是Mulliken电荷, 下标与图1c的原子相对应,

受体水分子中两个氢原子电荷相同, 因此表示为 $q_{H_a}$ ;  $\mu_z$ 为偶极矩Z轴的分量;  $\Delta E = \Delta E_F - \Delta E_0$ ,  $\Delta H = \Delta H_F - \Delta H_0$ ,

$\Delta G = \Delta G_F - \Delta G$ ;  $\nu(h_d)$ 为O<sub>d</sub>-H对称伸缩振动频率,  $\nu(r_d)$ 为O<sub>d</sub>-H<sub>d1</sub>反对称伸缩振动频率,  $\nu(R_S)$ 为O<sub>a</sub>-H''对称伸缩振动频率,

$\nu(R_A)$ 为O<sub>a</sub>-H<sub>a</sub>反对称伸缩振动频率,  $\nu(\alpha_d)$ 为供体水分子H-O-H弯曲振动频率,  $\nu(\alpha_a)$ 为受体水分子H<sub>a1</sub>-O-H<sub>a2</sub>弯曲振动频率

(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子有12种振动模式, 我们重点关注提供氢键的羟基的伸缩振动, 给体水分子的 $\angle H_{d1}-O_d-H_{d2}$ 弯曲振动(记为 $\alpha_d$ ), 以及受体水分子的 $\angle H_{a1}-O_a-H_{a2}$ 弯曲振动(记为 $\alpha_a$ )。

如图5b所示, 随着电场强度从0增大到2.0  $V \cdot \text{\AA}^{-1}$ , 给体O<sub>d</sub>-H<sub>d</sub>键对称伸缩振动(由于主要表现为氢键的伸缩, 记为 $h_d$ )频率减小, 发生显著红移; 而其余的O-H伸缩振动只发生了略微的红移。这些振动包括给体O<sub>d</sub>-H<sub>d</sub>键反对称伸缩振动(由于主要表现为O<sub>d</sub>-H<sub>d2</sub>伸缩, 记为 $r_d$ ), 受体O原子上的O<sub>a</sub>-H<sub>a</sub>的对称伸缩振动(记为 $R_S$ )以及反对称伸缩振动(记为 $R_A$ )。并且, 随着电场强度增大, O<sub>a</sub>-H<sub>a</sub>反对称伸缩振动 $R_A$ 逐渐接近对称振动 $R_S$ 的振动频率。具体而言, 无电场条件下,  $h_d$ 频率为3775  $\text{cm}^{-1}$ ,  $r_d$ 频率为3864  $\text{cm}^{-1}$ ; 电场强度为2.0  $V \cdot \text{\AA}^{-1}$ 时,  $h_d$ 频率降低为3139  $\text{cm}^{-1}$ , 红移近660  $\text{cm}^{-1}$ , 而 $r_d$ 频率为3759  $\text{cm}^{-1}$ , 只红移了105  $\text{cm}^{-1}$ 。 $h_d$ 频率的降低比其余几个伸缩振动更显著的原因是施加电场的方向是沿着O<sub>d</sub>-H<sub>d1</sub>键的方向。 $h_d$ 频率的降低表明O<sub>d</sub>-H<sub>d1</sub>键减弱, 这与O<sub>d</sub>-H<sub>d1</sub>键长增加的变化是一致的。

对于(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子中各个水分子的H-O-H弯曲振动, 无电场条件下, 该弯曲振动模式出现在1620-1650  $\text{cm}^{-1}$ 之间。当弯曲振动主要发生在受体水分子时,  $\alpha_a$ 振动频率为1624  $\text{cm}^{-1}$ , 当弯曲振动主要发生在给体水分子时,  $\alpha_d$ 振动频率为1640  $\text{cm}^{-1}$ 。如图5d所示, 随着电场强度的增加, 整体峰值发生蓝移, 受体水分子 $\alpha_a$ 弯曲振动强度显著降低, 在1.0  $V \cdot \text{\AA}^{-1}$ 达到最小值; 此时, 给体水分子与受体水分子的弯曲振动频率出现异相(out-of-phase)耦合( $\alpha_d - \alpha_a$ , 1688  $\text{cm}^{-1}$ )和同相(in-phase)耦合( $\alpha_d + \alpha_a$ , 1696  $\text{cm}^{-1}$ )。两个水分子弯曲振动的异相耦合模式如图6a所示, 给体水分子的 $\angle H_{d1}-O_d-H_{d2}$ 角度张开的同时, 受体水分子的 $\angle H_{a1}-O_a-H_{a2}$ 角度发生闭合。与此相反, 两个水分子弯曲振动的同相耦合模式如图6b所示, 给体水分子的 $\angle H_{d1}-O_d-H_{d2}$ 角度和受体水分子的 $\angle H_{a1}-O_a-H_{a2}$ 角度同时张开或同时闭合。随着电场强度的增大, 异相耦合强度增大, 且振动发生红移; 而同相耦合振动频率发生蓝移。

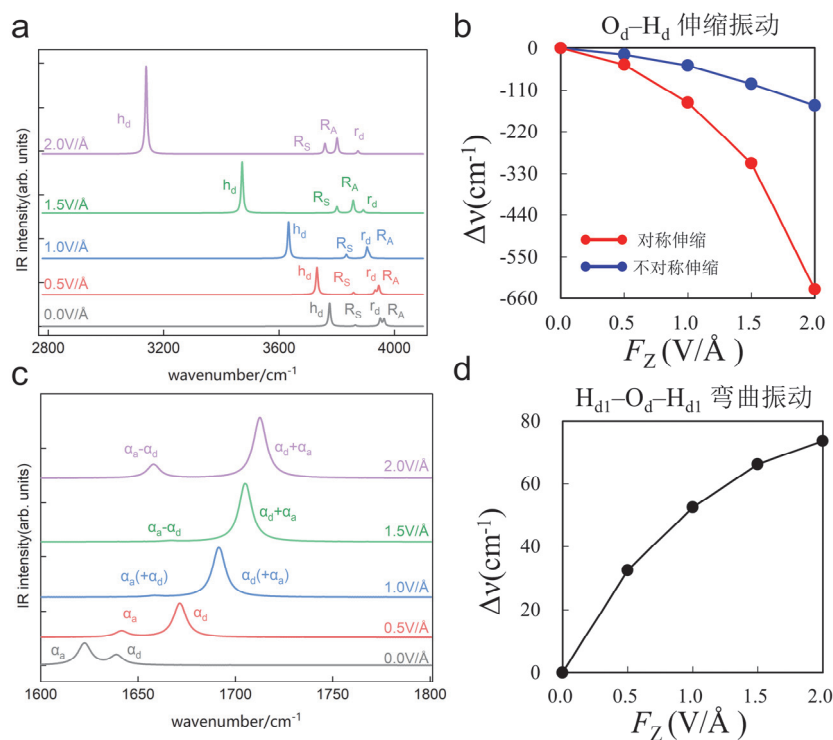


图5 计算所得 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子的 $\text{O}_d\text{-H}_d$ 伸缩振动红外吸收光谱 (a),  
 $\text{O}_d\text{-H}_d$ 伸缩振动频率相对于无电场下的变化 (b),  
 $\text{H}_{d1}\text{-O}_d\text{-H}_{d1}$ 弯曲振动红外吸收光谱随外加电场的变化 (c),  
 $\text{H}_{d1}\text{-O}_d\text{-H}_{d2}$ 弯曲振动频率相对于无电场下的变化 (d)

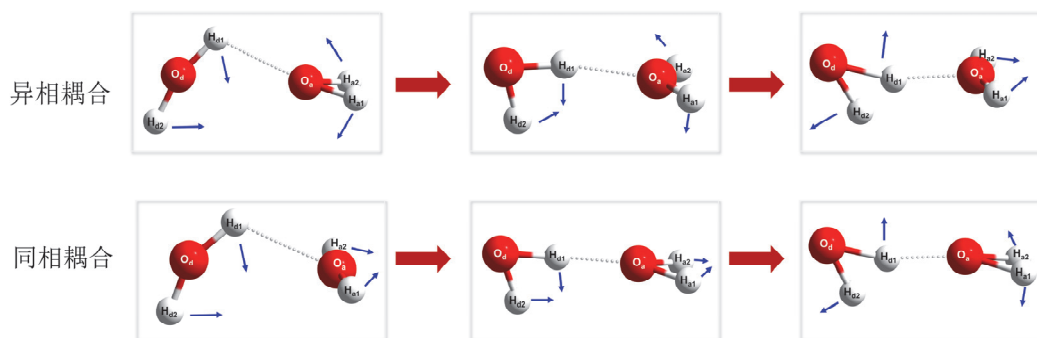


图6 电场强度为 $2.0 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时优化得到的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子的 $\text{H-O-H}$ 弯曲振动的  
 异相耦合模式(上图)和同相耦合模式(下图)的振动示意图

电场对 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结构和振动频率的影响, 本质在于影响了分子的电子密度。为了表征电场强度对电子密度分布的影响, 我们选择对无电场条件下优化得到的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 结构施加不同强度的电场, 获得各电场条件下的电子密度分布, 再进一步获得相比于无电场下的电子密度差值图。图7所示的电子密度差值图很好地描述了电荷转移, 随着电场强度的增大, 电子密度与无电场条件下相比差异越大, 电子分布趋于给体水分子一侧。具体而言, 施加电场使得氢键给体氧原子 $\text{O}_d$ 的Mulliken电荷变得更负(图7b), 而受体氧原子 $\text{O}_a$ 的Mulliken电荷变得更正, 同时, 形成氢键的 $\text{H}_{d1}$ 原子的电荷由正值逐渐变小并趋近于零, 展现出逐渐变为质子的趋势。这与上述键长分析得到的结论是一致的。

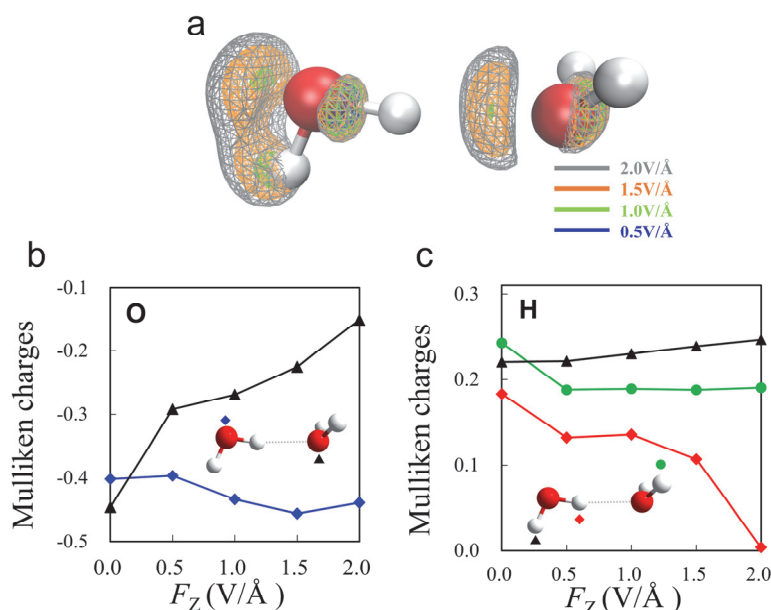


图7 不同电场强度下的电子密度差值图 (a),  
O原子Mulliken电荷 (b), H原子Mulliken电荷 (c)

#### 4 结语

本文通过密度泛函理论计算,清晰地展示了水的单分子H<sub>2</sub>O和二聚分子(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>的振动斯塔克效应。在电场作用下,分子的几何结构、电荷密度、偶极矩、能量,以及振动频率都会发生显著变化。随着电场强度的增大,H<sub>2</sub>O和(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子的红外振动光谱都出现了收缩现象,即高频的O—H伸缩振动红移,而低频的H—O—H弯曲振动蓝移。沿着H<sub>2</sub>O分子偶极方向施加电场,O原子上负电荷增加而H原子上的正电荷增加,电荷分离逐渐增大,偶极矩增大;O—H键长增加,∠H—O—H键角减小,总能量降低。电场使得O—H键对称伸缩振动与反对称伸缩振动频率单调递减,发生红移;∠H—O—H的弯曲振动频率增大,发生蓝移。对于(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>分子,沿着氢键方向施加定向电场,电子向给体氧原子转移,而形成氢键的H<sub>d1</sub>原子逐渐向受体氧原子移动,趋于形成质子。红外光谱结果表明,电场作用下使得给体O<sub>d</sub>—H<sub>d</sub>键对称伸缩振动( $h_d$ )发生显著红移,其余伸缩振动频率略微红移;H—O—H弯曲振动整体峰值发生蓝移,受体水分子 $\alpha_a$ 弯曲振动强度逐渐变弱,在1.0 V·Å<sup>-1</sup>时消失。电场强度为1.0 V·Å<sup>-1</sup>时,给体与受体水分子弯曲振动出现异相耦合与同相耦合,且随着电场强度增大,同相耦合发生蓝移,异相耦合发生红移。本文为通过理论与计算化学深入理解振动斯塔克效应提供了一个简明的案例,可作为“计算化学”或“物理化学实验”的一个案例或实验。

#### 参 考 文 献

- [1] Stark, J. *Nature* **1913**, 92, 401.
- [2] a) Bishop, D. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3179.  
b) Chattopadhyay, A.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1449.  
c) Mollica Nardo, V.; Cassone, G.; Ponterio, R. C.; Saija, F.; Sponer, J.; Tommasini, M.; Trusso, S. *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124, 10856.
- [3] Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 213.
- [4] a) Hush, N. S.; Williams, M. L. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 50, 349.  
b) Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 99, 15798.

- c) Liptay, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 177.
- d) Blasiak, B.; Londergan, C. H.; Webb, L. J.; Cho, M. *Accounts Chem. Res.* **2017**, *50*, 968.
- [5] Cassone, G.; Sponer, J.; Trusso, S.; Saija, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21205.
- [6] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; *et al.* *Gaussian 16*, Revision A. 03; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [7] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [8] Klopffer, W.; M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G.; Cvan Duijneveldt, F. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2227.
- [9] Fried, S. D.; Boxer, S. G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 998.