

甲烷在外场作用下的光激发特性研究^{*}

徐国亮 朱正和[†] 马美仲 谢安东

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)
(2004 年 9 月 7 日收到 2004 年 10 月 25 日收到修改稿)

采用密度泛函 B3LYP 和组态相互作用方法在 6-311++G** 水平上计算了甲烷从基态到前六个激发态的跃迁波长, 振子强度, 自发辐射系数 A_{n0} 和吸收系数 B_{0n} ($n = 1-6$). 同时研究了外电场对甲烷分子的激发态的影响规律. 结果表明, 随外电场强度增大, 系统总能量变化较小, 同时最高占据轨道 HOMO 与最低空轨道 LUMO 的能隙 gaps 变小, 费米能级 Fermi levels 略有下降. 甲烷基态 (\tilde{X}^1A_1) 在外场作用下, 易于向高激发态产生跃迁.

关键词: CH₄, 激发态, 外电场

PACC: 3120A, 3620K, 7970, 3150A

1. 引言

分子在外场作用下的激发态研究, 成为一个新兴的研究领域. 研究有机物与外场作用, 同时在高能辐射场作用下发生的物理化学变化, 对了解材料老化机理十分重要. 材料首先在外场作用下产生很多高能量的分子激发态和次级电子, 进而能量较高的激发态和次电子发生一系列化学变化和新现象, 如化学键的断裂、阈上电离^[1-3]、阈上解离^[4,5]、键软化^[6]、库仑爆炸^[7-11], 分子在强场中重新取向^[12]以及新激发态生成等. 因而分子激发态的研究对光化学和辐射化学有十分重要的意义. 高能辐射场对材料的作用为电场和磁场的综合作用, 主要为电场对材料的作用. 分子中将电子和原子核束缚在一起的库仑场强为 10^8 V/cm, 若外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.

甲烷 CH₄ 分子的几何构型是正四面体, 碳原子以 4 个 sp³ 杂化轨道与 4 个氢原子形成 4 个 C—H 共价键, 其方向指向四面体的四角, 键长相同, 都是 0.109 nm, 键角相同, 等于 109°28'. 甲烷化学性质特别稳定, 在多数化学反应中均呈现惰性. 它也是天体物理中感兴趣的研究对象之一^[13]. David 等^[14]曾研究了甲烷分子的振动光谱. 已有的研究表明人们对

甲烷的了解更加深入, 但是对于甲烷在外场作用下的激发态规律研究很少. 因而本文主要研究了外电场对甲烷激发态作用的规律, 同时分析了轨道能级, 电荷分布等随电场的变化规律.

2. 理论部分

物质辐射吸收过程的 Hamiltonian 可写为

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

H_0 代表分子体系哈密顿量, H_{int} 代表辐射场与物质相互作用项. 基于量子场论, 在通常的电荷、运动速度和磁场强度下, 洛伦兹力仅为库仑力的百分之一, 所以可得^[15]

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

μ 代表分子的偶极矩, E 代表点电荷模型或有限场模型下的电场^[16]. 在含时辐射场中, 分子可以从低激发态跃迁到高激发态.

在本文中采用能提供较精确结果的 CIS-DFT 方法^[17,18], 基本思路是, 所有的 HF 轨道以 Kohn-Sham 等值表示, 库仑积分与对角矩阵元赋以经验值. 在单激发组态相互作用中, 由一个占据轨道 $MO\psi_a$ 和一个空轨道 $MO\psi_r$ 组合成表示单激发组态的 CI-Hamiltonian 矩阵元为

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10376022)资助的课题.

[†] E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

$$\begin{aligned} & \psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r \\ & = \epsilon_r^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - J_{\text{ar}} + 2K_{\text{ar}}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \psi_0 | H | \psi_a^r \\ & = \sqrt{2} (\psi_a | f | \psi_r), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \psi_a^r | H | \psi_b^s \\ & = (\psi_r | f | \psi_s) \delta_{\text{ab}} - (\psi_a | f | \psi_b) \delta_{\text{rs}} \\ & \quad - (\psi_a \psi_b \psi_r \psi_s) + (\psi_a \psi_r \psi_b \psi_s), \end{aligned} \quad (5)$$

ψ_0 是具有 HF 期望值 E_0 的闭壳层参考行列式, H 为单—双电子 Hamiltonian, ψ_a^r 是单激发波函数. 根据密度泛函理论 (3) 式的 $\epsilon_r^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}}$ 可以以 $\epsilon_r^{\text{ks}} - \epsilon_a^{\text{ks}}$ 来代替, 即

$$\psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r = \epsilon_r^{\text{ks}} - \epsilon_a^{\text{ks}} - J_{\text{ar}} + 2K_{\text{ar}}, \quad (6)$$

$\epsilon_r^{\text{ks}}, \epsilon_a^{\text{ks}}$ 是 Kohn-Sham 轨道, $J_{\text{ar}}, K_{\text{ar}}$ 分别是库仑和交换积分.

如果计算出上态 (upper state) 到下态 (lower state) 的跃迁矩阵元 μ_{ul} , 则可用以下式计算自发辐射系数 A_{ul} 和吸收系数 B_{lu} :

$$A_{\text{ul}} = \frac{\hbar v_{\text{ul}}^3}{\pi^2 c^3} B_{\text{ul}}, \quad (7)$$

$$B_{\text{lu}} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} (\mu_{\text{lu}})^2 = B_{\text{ul}}, \quad (8)$$

吸收振子强度 f_{lu} 可表示为

$$g f_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3\hbar} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (9)$$

且

$$g l A_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{m c} g f_{\text{lu}} = 0.667486 \sigma^2 g f_{\text{lu}}, \quad (10)$$

式中线强 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$),

$$S = | \alpha \Lambda \| e r \| \alpha' \Lambda' |^2, \quad (11)$$

α 包括了主量子数及其他量子数.

甲烷 CH_4 基态 $T_d(\tilde{X}^1A_1)$ 分子中各原子所对应的坐标如图 1 所示, 其中 $\alpha(1)-\text{H}(2)$ 键沿 Z 轴方向, 所加电场方向平行于 Z 轴. 为了研究 CH_4 在外

场中的电子结构特性变化情况, 首先使用密度泛函 B3LYP 方法, 采用 6-311++G** 基组, 对其进行了结构优化, 然后在得到稳定结构的基础上, 使用杂化的 CIS-B3LYP/6-311++G** 研究其激发态特性.

3. 结果与讨论

3.1. 无外场时 CH_4 的吸收与辐射特性

首先, 对 CH_4 基态进行结构优化, 得到的键长 0.10906nm、键角等与实验值完全一致, 比文献值 0.10858 ± 0.00010nm^[19] 更精确. 然后在得到精确结构参数的基础上, 使用 CI-Singles (CIS) 和密度泛函 B3LYP/6-311++G** 方法计算了 CH_4 基态到第 1 至第 6 个激发态的能量 E , 波长 λ 、跃迁矩阵元 μ_{0n} (0 -基态, n 为 1—6 代表激发态), 振子强度 f 、自发辐射系数 A 和吸收系数 B_{0n} . 结果列于表 1 中.

从计算结果可以看出:

1) 由 CH_4 的基态 (\tilde{X}^1A_1) 到第 1, 2, 3 激发态都是偶极禁戒的, 其 μ_{0n} ($n = 1, 2, 3$) 和振子强度 f 均为零, 无外场作用, 均不能激发, 其原因为 $\Delta S \neq 0$.

2) 使 CH_4 从基态 \tilde{X}^1A_1 跃迁到简并的第 4, 5, 6 激发态 1T_2 , 波长 128.43nm 的光可被共振吸收. 该值与文献 [20] 所得到的范围一致. 计算得到的垂直电离能 9.6539eV 与实验值 9.6eV^[21] 十分符合, 远远优于文献值 11.18eV^[22]. 由 $\Delta S = 0$, 且 A_1 只有到 T_2 的电偶极跃迁才是对称性允许的.

3) 为了便于比较, 表 1 列出了可发生跃迁的第 10 个激发态的特征值. 通过比较发现, 第 4, 5, 6 激发态的振子强度是第 10 个激发态的三倍多, 其爱因斯坦吸收系数 A, B 也高于第 10 个激发态许多, 说明无外场作用时, CH_4 的基态 (\tilde{X}^1A_1) 易于向低激发态跃迁.

表 1 CH_4 激发态的能量 E , 波长 λ , μ_{0n} , 振子强度 f , 爱因斯坦系数 A 和 B_{0n}

n	态	E/eV	λ/nm	μ_{0n}	f	A/s^{-1}	$B_{0n}/\text{cm}^3 \text{s}^{-2} \text{J}^{-1}$
1	3T_2	9.3634	132.41	0.00	0.00		
2	3T_2	9.3634	132.41	0.00	0.00		
3	3T_2	9.3634	132.41	0.00	0.00		
4	1T_2	9.6539	128.43	0.6463	0.0988	1.6128×10^6	3.19752×10^{26}
5	1T_2	9.6539	128.43	0.6464	0.0988	1.6133×10^6	3.19851×10^{26}
6	1T_2	9.6539	128.43	0.6461	0.0987	1.6118×10^6	3.19554×10^{26}
10	1T_2	10.7450	115.39	0.3484	0.0320	6.4622×10^5	9.29182×10^{25}

通过对各激发态所对应的电子跃迁轨道分析发现,第 1 激发态和第 6 激发态所对应的电子跃迁轨道为 $1t_2 \rightarrow 3a_1$, $3t_2 \rightarrow 3a_1$, 而第 2—5 个激发态多了 $2t_2 \rightarrow 3a_1$. 虽然各激发态对应的电子跃迁轨道相同,但其对各激发态的贡献是不相同的. 如第 1 激发态中 $1t_2 \rightarrow 3a_1$ 系数为 0.54861, $3t_2 \rightarrow 3a_1$ 系数为 0.42810, 而第 6 激发态中 $1t_2 \rightarrow 3a_1$ 系数为 0.55316, $3t_2 \rightarrow 3a_1$ 系数为 0.43108. 正是因为这种差异,使得各激发态表现出不同特性.

3.2. CH₄ 的外场特性

3.2.1. 电场对 CH₄ 结构影响

表 2 CH₄ 在不同外场下的平衡结构

<i>E/a.u.</i>	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035	0.04
<i>R</i> (1,2)nm	0.109	0.10894	0.10897	0.10899	0.10906	0.10917	0.10931	0.10951
<i>R</i> (1,3)nm	0.10913	0.10918	0.10922	0.10927	0.10933	0.10939	0.10946	0.10954
<i>R</i> (1,4)nm	0.10913	0.10918	0.10922	0.10927	0.10933	0.10939	0.10946	0.10954
<i>R</i> (1,5)nm	0.10913	0.10918	0.10922	0.10927	0.10933	0.10939	0.10946	0.10954
<i>A</i> (2,1,3)(°)	109.33	109.20	108.96	108.79	108.61	108.42	108.22	108.01
<i>A</i> (2,1,4)(°)	109.33	109.20	108.96	108.79	108.61	108.42	108.22	108.01
<i>A</i> (2,1,5)(°)	109.33	109.20	108.96	108.79	108.61	108.42	108.22	108.01
<i>A</i> (3,1,4)(°)	109.61	109.74	109.98	110.15	110.32	110.50	110.69	110.90
<i>A</i> (3,1,5)(°)	109.61	109.74	109.98	110.15	110.32	110.50	110.69	110.90
<i>A</i> (4,1,5)(°)	109.61	109.74	109.98	110.15	110.32	110.50	110.69	110.90

$$\psi_1 = 0.8751\varphi_{2s} + 0.1594(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4),$$

$$\psi_2 = 0.5930\varphi_{2pz} + 0.2807(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4),$$

$$\psi_3 = 0.5930\varphi_{2px} + 0.2807(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4),$$

$$\psi_4 = 0.5930\varphi_{2py} + 0.2807(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4),$$

其中 φ_{2s} , φ_{2pz} , φ_{2px} , φ_{2py} 为碳原子的原子轨道, φ_1 , φ_2 , φ_3 , φ_4 为 4 个氢原子的原子轨道. 分子轨道 ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 是三个能级相同的简并轨道. 在分子轨道 ψ_1 里, s-p 杂化的 s 成分高于 ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 , 使其成键能力增强, 使 4 个 C—H 键表现出不等价性. 而在外场作用下, 这种不等价性表现的更加明显, 使 CH₄ 分子构型发生了转变, 且 C(1)—H(2) 键长略短于其他三个 C—H 键. 随着电场强度的增加, 四个 C—H 键均被拉长, 键角也随之改变.

3.2.2. 电场对轨道能级分布的影响

利用 CH₄ 在不同电场下的平衡结构, 由密度泛函 B3LYP/6-311 + + G** 计算了不同外电场下的

设电场方向平行 C(1)—H(2) 键的分子轴, 即沿 Z 轴方向分别有 0.0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05(a.u.) 的有限外电场. 1 a.u. = 5.14225 × 10¹¹ V/m.

由密度泛函 B3LYP/6-311 + + G** 优化得到不同外电场下的 CH₄ 稳定结构, 结果如表 2 所示. (限于篇幅, CH₄ 在电场为 0.045, 0.05 a.u. 下的平衡键长、键角未列出).

从优化结果可以看出, 在外场作用下, 由于 Jahn-Teller 效应, CH₄ 由 T_d 构型变成了 C_{3v} 构型, 在所研究的电场下, CH₄ 分子的基态均为 \tilde{X}^1A_1 . 甲烷分子的 4 个成键分子轨道可表示为^[23, 24]

CH₄ 能量和分子轨道能量, 总结于表 3 中. CH₄ 在不同电场下的轨道能级分布绘制成能级图, 如图 2 所示. 其中虚线代表空轨道, 实线代表占据轨道.

最高占据轨道能级反映了分子失去电子能力的强弱, HOMO 能级越高, 该分子越易失去电子. 而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该分子越易得到电子. HOMO 与 LUMO 能隙差的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力. 由表 3, 图 2 结果可以看出: 随外电场强度增大, 系统总能量变化较小, 外场对系统最低空轨道影响较大, 能级简并部分消除, 同时最高占据轨道与最低空轨道能隙变小, 费米能级略有下降, 占据轨道的电子易于激发至空轨道, 形成空穴.

3.2.3. 电场对原子电荷分布的影响

利用 CH₄ 在不同电场下的优化结果, 由密度泛函 B3LYP/6-311 + + G** 计算了不同外电场下的 CH₄

分子的电荷分布 极化率 χ . 同时计算出分子的最大谐振频率 ω_e , 离解 H 原子的能量 D_e , 列于表 4 中.

表 3 CH_4 的能量 E , 最高占据轨道(HOMO), 最低空轨道(LUMO), HOMO-LUMO 能隙(gaps) 和费米能级(Fermi levels) 与电场的关系

$E/\text{a.u.}$	$E/\text{a.u.}$	HOMO/a.u.	LUMO/a.u.	HLGs/eV	Fermi level/eV
0	-40.5339575	-0.39539	-0.00552	10.60899	-5.4547
0.005	-40.5341435	-0.39339	-0.01030	10.42449	-5.49253
0.01	-40.5346994	-0.39156	-0.02092	10.08571	-5.61212
0.015	-40.5356257	-0.38946	-0.03452	9.658485	-5.76859
0.02	-40.5369219	-0.38776	-0.05005	9.189629	-5.95676
0.025	-40.5385928	-0.38621	-0.06688	8.68948	-6.16465
0.03	-40.5406457	-0.38482	-0.08468	8.16729	-6.38792
0.035	-40.5430926	-0.38360	-0.10322	7.629588	-6.62358
0.04	-40.5459511	-0.38258	-0.12237	7.08073	-6.87025
0.045	-40.5492475	-0.38181	-0.14201	6.525342	-7.12699
0.05	-40.5530226	-0.38109	-0.16202	5.961245	-7.38945

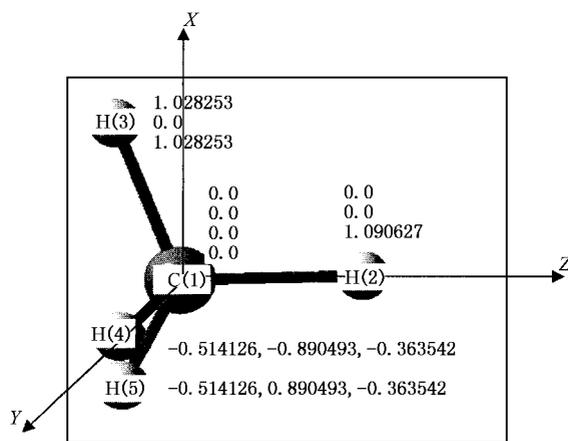


图 1 CH_4 的结构示意图

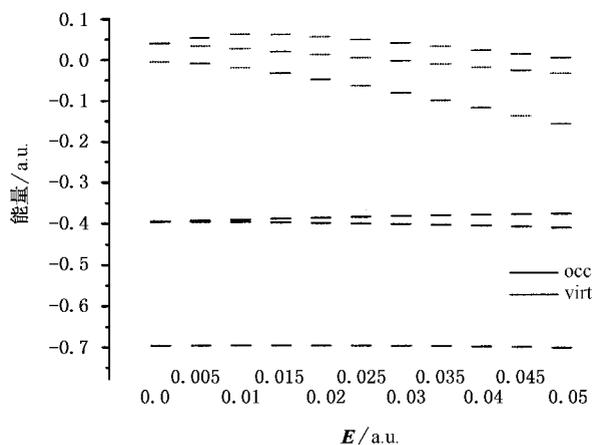


图 2 CH_4 能级分布随外电场的变化

表 4 CH_4 的最大谐振频率 ω_e , 离解 H 原子的能量 D_e , 极化率 χ , 电荷分布与电场的关系

$E/\text{a.u.}$	ω_e/cm^{-1}	D_e/eV	χ/zz	原子电荷		
				C1	H2	H3, H4, H5
0.005	3134.2725	25.7460	14.489	-0.532193	0.161257	0.123645
0.01	3136.8733	25.1642	14.459	-0.532808	0.188468	0.114780
0.015	3132.9201	24.4695	14.510	-0.534625	0.214863	0.106587
0.02	3128.8692	23.6964	14.653	-0.537409	0.240607	0.098934
0.025	3121.9276	22.8776	14.907	-0.541704	0.265858	0.091949
0.03	3111.8816	21.9995	15.308	-0.547931	0.290777	0.085718
0.035	3100.3608	21.0626	15.905	-0.556623	0.315522	0.080367
0.04	3094.2008	20.0751	16.778	-0.568514	0.340297	0.076072
0.045	3087.5684	19.0530	18.055	-0.584595	0.365317	0.073093
0.05	3086.7123	18.0086	19.962	-0.607545	0.390890	0.072218

由表 4 可以看出,随着外电场强度增大,最大谐振频率 ω_e 先增大后降低,离解 H 原子所需能量减少.对系统电荷分布分析可以发现,C 原子的电负性大于氢原子,使氢原子失去电子的程度增加.在所有化合物中,碳原子总是显负电性,这是因为碳原子的外层电子要达到 8 个电子的饱和结构才能稳定,其他原子必须向其提供电子.随外场增大,C 原子所带负电荷增加,电场方向上的 H(2) 原子所带正电荷增多,而其余三个 H 原子所带正电荷明显减少,使 C(1)—H(2) 键长略短于其他三个 C—H 键,与优化结

果一致,致使极化率 χ 增加.因而在发生取代反应时,C(1)—H(2) 键不易断裂,而其他三个 H 原子易被别的原子所取代.

3.3. 电场对激发态的影响

在得到稳定的优化结构的基础上,由 CIS 和密度泛函 B3LYP/6-311G** 方法计算了 CH₄ 在不同电场下由基态到第 1 至第 10 激发态的波长 λ 、振子强度 f . 结果列于表 5 中.

表 5 电场对激发态的影响

$E/\text{a.u.}$		激发态									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.005	S	³ A ₁	³ E	³ E	¹ A ₁	¹ E	¹ E	³ A ₁	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	133.94	133.74	133.74	130.36	129.87	129.87	119.28	117.10	116.86	116.11
	f	0.00	0.00	0.00	0.0794	0.0949	0.0949	0.00	0.00	0.0201	0.0204
0.01	S	³ A ₁	³ E	³ E	¹ A ₁	¹ E	¹ E	³ A ₁	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	138.06	136.89	136.89	134.62	133.43	133.43	120.92	119.40	119.39	118.47
	f	0.00	0.00	0.00	0.0706	0.0783	0.0783	0.00	0.00	0.0154	0.0157
0.015	S	³ A ₁	³ E	³ E	¹ A ₁	¹ E	¹ E	³ A ₁	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	144.27	141.36	141.36	140.74	138.31	138.31	122.69	122.27	122.27	121.46
	f	0.00	0.00	0.00	0.0686	0.0620	0.0620	0.00	0.00	0.0148	0.0150
0.025	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	152.09	148.29	147.18	147.18	144.44	144.44	125.35	125.35	124.58	124.58
	f	0.00	0.0695	0.00	0.00	0.0488	0.0488	0.00	0.00	0.0156	0.0156
0.03	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	161.69	157.41	154.27	154.27	151.72	151.72	128.62	128.62	127.89	127.89
	f	0.00	0.0720	0.00	0.00	0.0385	0.0385	0.00	0.00	0.0166	0.0166
0.035	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	173.28	168.26	162.70	162.70	160.21	160.21	132.05	132.05	131.36	131.36
	f	0.00	0.0755	0.00	0.00	0.0305	0.0305	0.00	0.00	0.0179	0.0179
0.04	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	187.25	181.11	172.59	172.59	170.07	170.07	135.62	135.62	134.99	134.99
	f	0.00	0.0798	0.00	0.00	0.0243	0.0243	0.00	0.00	0.0194	0.0194
0.045	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	204.21	196.34	184.16	184.16	181.48	181.48	139.31	139.31	138.74	138.74
	f	0.00	0.0852	0.00	0.00	0.0194	0.0194	0.00	0.00	0.0214	0.0214
0.045	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	225.06	214.43	197.68	197.68	194.70	194.70	143.08	143.08	142.60	142.59
	f	0.00	0.0920	0.00	0.00	0.0155	0.0155	0.00	0.00	0.0241	0.0241
0.05	S	³ A ₁	¹ A ₁	³ E	³ E	¹ E	¹ E	³ E	³ E	¹ E	¹ E
	λ/nm	251.49	236.17	213.26	213.26	209.78	209.78	146.83	146.83	146.46	146.45
	f	0.00	0.1006	0.00	0.00	0.0123	0.0123	0.00	0.00	0.0277	0.0277

注: S 代表分子态及对称性.

由表 5 可知, CH_4 的基态到第 $1(^3A_1)$, $3(^3E)$ 激发态不论是否有外场存在, 都是禁戒的, 其振子强度为零, 其原因为 $\Delta S \neq 0$; 对于所研究的电场来说, 当电场为 $0.02a.u.$ 时, 第 2 个激发态 3E 从禁戒变成可跃迁的 1A_1 , 振子强度随电场增大而增大, 最后达到 0.1 . 相反的第 4 个激发态 1A_1 从可跃迁变为禁戒的 3E , 振子强度随电场增大而减小. 符合跃迁选择定则 $\Delta S = 0$. 第 $7(^3A_1, ^3E)$, $8(^3E)$ 激发态无论外场如何变化, 都是禁戒的三重态, $\Delta S \neq 0$. 第 $5(^1E)$, $6(^1E)$, $9(^1E)$ 和 $10(^1E)$ 激发态根据 C_{3v} 群跃迁选择定则都是可发生跃迁的激发态.

通过对各激发态所对应的电子跃迁轨道分析发现, 在电场达到 $0.02a.u.$ 之前, 第 2 激发态所对应的电子跃迁轨道为 $1e \rightarrow 4a_1$, $A_1 \times E = E$, 不符合 C_{3v} 群的跃迁选择定则, 因而是禁戒的, 当电场达到 $0.02a.u.$ 以后, 所对应的电子跃迁轨道变为 $3a_1 \rightarrow 4a_1$, $A_1 \times A_1 = A_1$, 符合 C_{3v} 群的跃迁选择定则, 且 $\Delta S = 0$, 因而成为可发生跃迁的激发态. 第 4 激发态刚好与之相反, 在电场达到 $0.02a.u.$ 之前, 所对应的电子跃迁轨道为 $3a_1 \rightarrow 4a_1$, $A_1 \times A_1 = A_1$, 符合 C_{3v} 群的跃迁选择定则, 且 $\Delta S = 0$, 因而为可发生跃迁的激发态. 当电场达到 $0.02a.u.$ 以后, 所对应的电子跃迁轨道为 $1e \rightarrow 4a_1$, $A_1 \times E = E$, 不符合 C_{3v} 群的跃迁选择定则, 因而是禁戒的. 第 7 个激发态在电场达到 $0.02a.u.$ 之前, 所对应的电子跃迁轨道为 $1e \rightarrow 3e$, $1e \rightarrow 8e$, $2e \rightarrow 3e$, $2e \rightarrow 7e$ 多种成分, 当电场达到 $0.02a.u.$ 之后, 所对应的电子跃迁轨道为 $3a_1 \rightarrow 4e$, 只有一种成分, 但也不符合 C_{3v} 群的跃迁选择定则, 因而是禁戒的.

分析波长随外电场变化可以看出, 波长随外场增大而变长. 主要原因是在外场作用下, 系统总能量降低, 同时最低空轨道也随之下移, 使跃迁能降低, 波长变长. 第 5, 6 激发态的振子强度 f 随外场增加而减小, 而第 9, 10 激发态的 f 先减小后增大, 成为简并的两个激发态, 振子强度增大说明了随外场增加 CH_4 的基态 (\tilde{X}^1A_1) 易于跃迁到高激发态, 这同样是因为在电场作用下, 能隙变小, 使跃迁到高激发

态变得容易.

4. 结 论

本文用密度泛函 B3LYP 方法和组态相互作用原理研究了甲烷分子激发态的外场效应, 结果表明外场的大小对甲烷分子激发态、能级分布和电荷分布都有一定的影响.

1. 无外场作用时, 甲烷基态 (\tilde{X}^1A_1) 能跃迁到第 4, 5, 6 激发态, 其中第 4, 5, 6 为简并态, CH_4 的基态 (\tilde{X}^1A_1) 易于向低激发态跃迁.

2. 在外场作用下, 甲烷分子中 4 个 C—H 键的不等价性表现的更加明显, 使 CH_4 分子构型发生了转变, 由 T_d 构型变成了 C_{3v} 构型. 随外电场强度增大, 系统总能量变化较小, 外场对系统最低空轨道影响较大, 同时最高占据轨道与最低空轨道能隙变小, 费米能级略有下降, 能级简并部分消除.

3. 随外场增大, C 原子所带负电荷增加, 电场方向上的 H(2) 原子所带正电荷增多, 而其余三个 H 原子所带电荷减少, 分子体系的极化率增大. 因而在发生取代反应时, C—H(2) 键不易断裂, 而其他三个 H 原子易被别的原子所取代.

4. CH_4 的基态到第 $1(^3A_1)$, $3(^3E)$ 激发态不论是否有外场存在, 都是禁戒的, 其振子强度为零; 对于所研究的电场来说, 当电场为 $0.02a.u.$ 时, 第 2 个激发态 3E 从禁戒变成可跃迁的 1A_1 , 振子强度随电场增大而增大, 最后达到 0.1 . 相反的第 4 个激发态 1A_1 从可跃迁变为禁戒的 3E , 振子强度随电场增大而减小. 第 $7(^3A_1, ^3E)$, $8(^3E)$ 无论外场如何变化, 都是禁戒的三重态, $\Delta S \neq 0$. 第 $5(^1E)$, $6(^1E)$, $9(^1E)$ 和 $10(^1E)$ 根据跃迁选择定则都是可发生跃迁的激发态. 所有的跃迁波长随外场增大而变长.

5. 第 5, 6 激发态的振子强度 f 随外场增加而减小, 而第 9, 10 激发态的 f 先减小后增大, 成为简并的两个激发态. 随外场增加, CH_4 的基态 (\tilde{X}^1A_1) 易于跃迁到高激发态.

[1] Mevel E, Breger P and Trainham R 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 406

[2] Zietkiewicz C J, Gu Y Y and Farkas A M 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 86

[3] Kong X L, et al 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1340 (in Chinese) 孔祥雷等 2004 物理学报 **53** 1340]

[4] Zavriyev A et al 1993 *J. Phys. Rev. Lett.* **70** 1077

- [5] Walsh T D G , Strach L and Chin S L 1998 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [6] Bucksbaum P H , Zavriyev A and Muller H G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1883
- [7] Brewczyk M and Clark C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 191
- [8] Ledingham K W D , Singhal R P and Smith D J 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 3002
- [9] Ellert C , Stapelfeldt H and Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356** 329
- [10] Iwamae A , Hishikawa A and Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [11] Li X , et al 2004 *Chin. Phys.* **13** 1564
- [12] Ellert C and Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [13] Allard F , Hauschildt P H D , Alexander R and Starrfield S 1997 *Ann. Rev. Astro-phys.* **35** 137
- [14] David W and Schwenke 2002 *Spectrochimica. Acta. A* **58** 849
- [15] Cooper et al 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [16] Thomas M et al 2001 *Theor. Chem. Acc.* **105** 227
- [17] Stefan G 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [18] Cramer C J 2002 *Essential of computational chemistry*(England : Wiley) p441
- [19] Gray D L and Robiette A G 1979 *Mol. Phys.* **37** 1901
- [20] Chen F Z et al 2004 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **85** 195
- [21] Koch E E and Skibowski M 1971 *Chem. Phys. Lett.* **9** 429
- [22] Montagnani R , Riani P and Salvetti O 1973 *Theor. Chim. Acta* **32** 161
- [23] Li W H and Duan Y R 1998 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **18** 429 (in Chinese) 李维华、段玉然 1998 光谱学与光谱分析 **18** 429]
- [24] Mahen B H and Mandal R 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 207

Study on the effect of external electric field excitation on methane^{*}

Xu Guo-Liang Zhu Zheng-He[†] Ma Mei-Zhong Xie An-Dong

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

(Received 7 September 2004 ; revised manuscript received 25 October 2004)

Abstract

The present paper is devoted to the calculation of transition wavelengths , oscillator strengths f , Einstein A_{n0} and B_{0n} coefficients of methane from ground state \tilde{X}^1A_1 to the first six different excited states by employing density functional theory and single substitute configuration interaction (CIS) approach with basis sets 6-311 + + G^{**} . At the same time , the excited states of methane under an external electric field are investigated. It is shown that the total energy of the system has little changed , and simultaneously the HOMO-LUMO gaps become small and the Fermi levels declines slightly as the external electric field intensity become strong. The transition between ground state \tilde{X}^1A_1 and the high-excited state of methane is easy bring about.

Keywords : CH₄ , excited states , external electric field

PACC : 3120A , 3620K , 7970 , 3150A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022).

[†]E-mail : zhuxm@scu.edu.cn