

氯乙烯在外电场下的激发态结构研究*

周业宏¹⁾ 蔡绍洪^{2)†}

1) (贵州大学理学院, 贵阳 550025)

2) (贵州财经学院, 贵州省经济系统仿真重点实验室, 贵阳 550004)

(2009 年 11 月 18 日收到; 2010 年 1 月 11 日收到修改稿)

采用密度泛函 B3P86 方法在 6-311G 基组上优化了不同外电场作用下氯乙烯分子的基态几何结构、电偶极矩和分子的总能量, 然后利用杂化 CIS-DFT 方法 (CIS-B3P86) 在相同基组下探讨了无电场时氯乙烯分子前 9 个激发态的激发能、波长和振子强度和外电场对氯乙烯分子激发态的影响规律. 结果表明, 分子的几何构型与外电场大小有着强烈的依赖关系. 随着外电场的增大, 分子总能量先增大后减小, 电偶极矩 μ 先减小后增大. 激发能随电场增加快速减小, 表明在外电场作用下, 氯乙烯分子易于激发和离解. 激发态波长随电场的增大而不断增大, 且其电子跃迁光谱都集中在紫外区.

关键词: 激发态, 外电场, 激发能, 振子强度

PACC: 3120A, 3620K, 7970, 3150

1. 引 言

尽管氯乙烯 (chloroethylene) 严重污染空气, 它的排放是受到严格管制的^[1], 然而它被用来大量生产聚氯乙烯化合物, 因此得到了广泛的应用. 国内外很多学者都对它进行了研究, 比如对它的光离解^[2-4]和光谱学^[5,6]等方面进行了较多的研究. 氯乙烯的分子结构如图 1 所示. 一般而言, 外场效应会对有机材料分子的激发态特性和结构变化产生影响, 但从目前的文献来看, 对氯乙烯外场效应的研究却很少, 尤其是对外电场作用下氯乙烯分子的激发态规律和光激发特性研究还未见报道. 分子在外电场中的结构研究是当前很活跃的领域之一, 在外电场作用下, 分子产生许多激发态和次级电子, 而能量较高的激发态和次级电子发生一系列的化学物理变化, 如新自由基的产生、化学键的碎裂和新激发态的出现等^[7-10]. 同时, 材料的辐解^[11]首先是产生分子激发态和离子对, 进而发生化学反应致使材料的物理性能发生改变, 另外, 高能辐射场本质上是一个电磁场, 磁场对电子的洛伦兹力约是电场对电子作用力的 1/100, 作为一种近似, 只考虑电场

作用, 因此, 研究外场作用下分子的激发态有着非常重要的意义. 本工作首先采用密度泛函 (DFT) 方法 B3P86 在 6-311G 基组水平上对氯乙烯分子在 x 轴方向强外场 (0—0.05 a. u.) 作用下的基态结构进行了几何优化, 然后在同样的基组水平上采用杂化 CIS-DFT^[12]方法 (CIS-B3P86) 研究了同样强度的外电场作用于分子激发态, 波长和振子强度的影响.

2. 理论和计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H 为^[13]

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

其中, H_0 为无外电场时的哈密顿量, H_{int} 为外电场与分子体系的相互作用哈密顿量. 当在偶极近似下, 外电场 F 与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为

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

其中 μ 为分子电偶极矩.

根据 Grozema 等提出的模型^[14,15], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F , 电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系

$$E_{exc}(F) = E_{exc}(0) - \Delta\mu \cdot F - \frac{1}{2}\Delta\alpha F^2, \quad (3)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 10647005), 贵州省教育厅自然科学研究项目 (批准号: 2008038, 20090133), 贵州大学研究生创新基金 (批准号: 2010042) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: caish@mail.gzufe.edu.cn

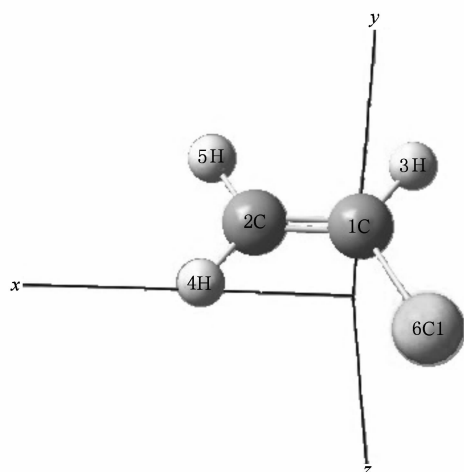


图1 无外电场作用下氯乙烯分子的结构

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 为无电场下的激发能, 振子强度 f_{lu} 为^[16]

$$g_l f_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S. \quad (4)$$

其中线强度 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$), g_l 为加权因子, 这里等于 1, σ 表示波数. 本文按氯乙烯的标准坐标将单激发组态相互作用 CIS 和密度泛函 DFT 进行结合来精确计算激发能, 分子位于 xy 平面, 沿 x 轴方向加上一系列强度为 0—0.05 a. u. 的外电场, 首先对其分子结构进行优化, 在优化后的基础上对其进行激发能等的计算, 采用 CIS-B3P86/6-311G^[17] 计算了外电场作用对氯乙烯分子激发态的影响情况. 在 Gaussian 程序中加入了 $H_{\text{int}} = -\mu \cdot F$, μ 为分子电偶极矩, 全部计算在 Gaussian03 软件包^[18] 中进行.

3. 氯乙烯分子的基态几何结构

采用密度泛函 (DFT) B3P86 方法在 6-311G 基组水平上, 沿 x 轴方向上 (C=C 连线) 加一系列的有限外电场 (0—0.05 a. u.), 对氯乙烯分子的基态几何结构进行了全构型能量梯度优化, 得到其基态 $C_s(\tilde{X}^1A')$, 优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量列在表 1, 2, 3 中. 由表 1 可以看出我们计算的数值与实验值符合的比较, 误差在可允许的精度范围内. 同时还可以看出氯乙烯分子的键长与外电场有着较强的依赖关系, 因为氯乙烯是极性分子, 随

着电场的逐渐增加, 分子 $R_{\text{C-Cl}}$ 键键长逐渐减小, 从 0.18098 nm 减少到 0.17523 nm, 而 $R_{\text{C=C}}$ 键 $R_{\text{C-H}}$ 键长则逐渐增大, 具体体现在 $R_{\text{C=C}}$ 从 0.13195 nm 增加到 0.13465 nm, $R_{\text{C-H}}$ 则体现在 $R(1,3)$ 从 0.10825 nm 增加到 0.10872 nm, $R(2,4)$ 从 0.10805 nm 增加到 0.10984 nm, $R(2,5)$ 从 0.10772 nm 增加到 0.10871 nm. 当有外电场存在时, 分子内应力和外电场力的合力决定着外电场下分子的稳定构型. 有强外电场存在时, 因外电场力大于内应力, 致使电子将逆着电场方向发生大范围全局移动^[19]. 因此分子这些几何参数的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性解释, 比如在一定的电场范围内 (0.00—0.05 a. u.), 随着电场的不断增加, 分子内的电子发生局域转移, 致使 C1 与 C2, C1 与 H3, C2 与 H4, C2 与 H5 之间的电场减小, 所以 $R(1,2)$, $R(1,3)$, $R(2,4)$, $R(2,5)$ 键长都有所增大, 而 C1 与 Cl6 之间的电场则变大, 所以 $R(1,6)$ 键长就不断减小. 从表 2 可以看出, 氯乙烯分子中的各键长随着电场的增加发生了变化, 导致各键之间的键角也随之发生了变化. 各键长的变化情况如图 2, 3 所示.

而以上所提到的电荷分布的变化是可以通过不同外电场下电荷分布的情况来理解的. 所以本工作也得出了氯乙烯在电场下的电荷分布情况, 如表 4 所示, 在氯乙烯分子中, 没有加电场时, 两碳原子都带负电, 三个氢原子都带正电, 氯原子带负电, 但电荷分布系数相对较小, 但当加入电场后, 从 0.01—0.05 a. u. 时, C1 原子周围的电荷分布系数由 -0.271286 降低到了 -0.379163, 说明其电负性随电场的增加逐渐升高, C2 原子的则由 -0.343685 上升到了 -0.251873, H3 原子的由 0.202427 降低到了 0.099385, H5 原子的由 0.244308 上升到了 0.389412, 而 H4 原子随着电场的不断增大带电性由正电转变成了负电, 在电场为 0.05 a. u. 下其电荷分布系数变成了 -0.059110, 且在电场由 0.02 a. u. 变化到 0.03 a. u. 时, 电荷分布系数与前面的相比发生大幅度的减小, 如由 0.122169 减小到 0.071023; Cl6 原子随电场的不断增大也发生了很大变化, 电荷分布系数由开始的 -0.043312 最后变为 0.201349, 且在电场为 0.02 a. u. 时, 电荷分布系数由 -0.000456 变为 0.045536, 发生了急剧转变, 从而导致了键长和电偶极矩的明显变化.

氯乙烯分子体系总能量 E 随外电场 F 的变化情况如图 4 所示, 从图中可以看出, 当电场逐渐增加

表1 优化的氯乙烯分子基态键长 R 与电场强度 F 的关系及与实验值的对比^[20]

$F/a. u.$	$R(1,2)/nm$	$R(1,3)/nm$	$R(2,4)/nm$	$R(2,5)/nm$	$R(1,6)/nm$
实验值 ^[20]	0.1332	0.1090	0.1079	0.1079	0.1726
0.00	0.1320	0.1083	0.1081	0.1077	0.1810
误差/%	0.9009	0.6422	0.1854	0.1854	4.8667
0.01	0.1322	0.1082	0.1082	0.1078	0.1798
0.02	0.1327	0.1083	0.1084	0.1079	0.1785
0.03	0.1332	0.1084	0.1087	0.1081	0.1774
0.04	0.1338	0.1085	0.1092	0.1084	0.1763
0.05	0.1347	0.1087	0.1098	0.1087	0.1752

表2 优化的氯乙烯分子基态键角 A 与电场强度 F 的关系

$F/a. u.$	$A(1,2,4)$	$A(1,2,5)$	$A(4,2,5)$	$A(2,1,3)$
0.00	119.3640	122.8769	126.4080	122.7551
0.01	119.6519	122.1130	126.1913	122.5497
0.02	119.8777	121.6428	125.7455	122.7008
0.03	119.9189	121.2930	125.5051	123.0317
0.04	119.9505	121.2315	125.1429	123.6970
0.05	119.8810	121.5615	124.7025	124.7710

表3 基态总能量 E , 偶极矩 μ 随电场 F 变化的关系

$F/a. u.$	0.000	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$\mu/10^{-30} C \cdot m$	2.1370	1.5640	1.6044	2.2829	3.2739	4.4483
$E/a. u.$	-538.7875360	-538.7857005	-538.7877987	-538.794016	-538.8045631	-538.819688

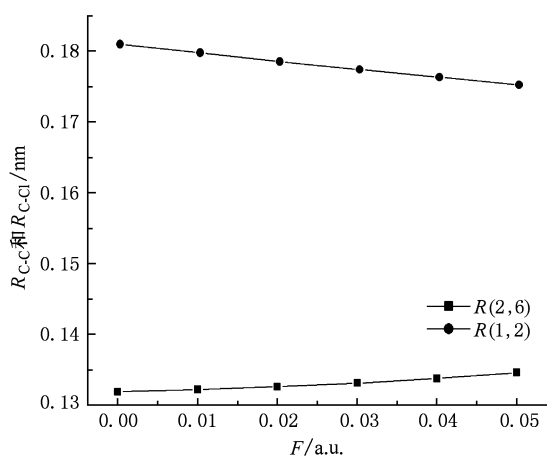
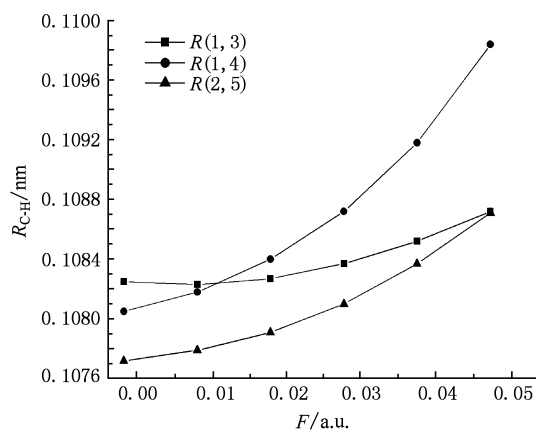
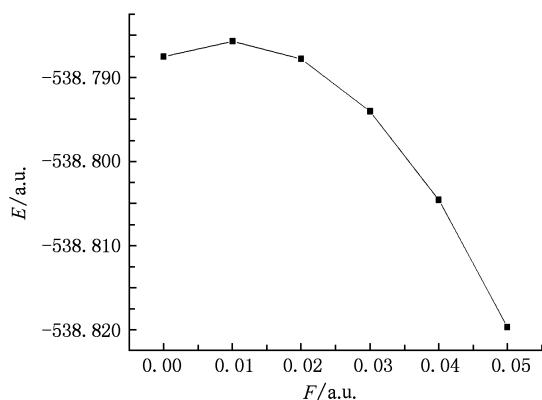
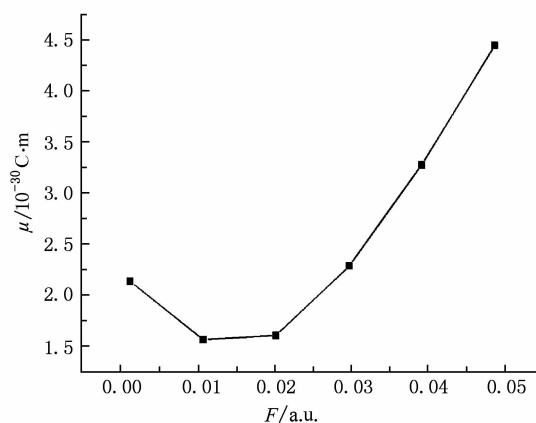
图2 键长 $R_{C=C}$ 和 R_{C-Cl} 随外电场强度变化的关系图3 键长 R_{C-H} 随外电场强度变化的关系

表4 不同电场下氯乙烯分子的电荷分布

$F/a. u.$	C1	C2	H3	H4	H5	C16
0.00	-0.271286	-0.343685	0.202427	0.211548	0.244308	-0.043312
0.01	-0.298132	-0.327227	0.181887	0.168720	0.275208	-0.000456
0.02	-0.323581	-0.308571	0.160140	0.122169	0.304307	0.045536
0.03	-0.346642	-0.289220	0.138321	0.071023	0.332883	0.093635
0.04	-0.365889	-0.269815	0.117373	0.012138	0.360945	0.145247
0.05	-0.379163	-0.251873	0.099385	-0.059110	0.389412	0.201349

图4 分子总能量 E 随电场强度变化的关系图5 分子电偶极矩 μ 随电场强度变化的关系

的过程中,体系的总能量先有增大的态势,且增幅逐渐减小说明在外电场达到一定程度后,其总能量将会达到某一个最大值,在图中可见当 $F=0.01$ a. u. 时,分子体系的总能量达到最大值 -538.7857005 a. u.; 随后当电场再增大时,体系总能量开始不断减少,当 $F=0.05$ a. u. 时,体系总能量变为 -538.819688 a. u.

图5所示是分子偶极矩 μ 随电场的变化,从图中可以看出,分子偶极矩 μ 的大小随外电场的增大而先减小后增大,例如在 $F=0.00$ a. u. 时,偶极矩为 $2.1370 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,当 $F=0.01$ a. u. 时,其值达到最小为 $1.5640 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,而当 $F=0.05$ a. u. 时是前者的2.84倍.

4. 外电场对氯乙烯的激发能、波长和振子强度的影响

在氯乙烯分子的基态几何结构优化的基础上,采用 CIS-B3P86/6-311G 方法研究了外电场(0.01—0.05 a. u.)对氯乙烯分子的前9个激发态的激发能 E 、波长 λ 和振子强度 f 的影响,计算结果如表5,6和7所示.从表5和图6可以看出,当没有引入电场时,氯乙烯的前五个激发能与文献值对比,符合的比较,说明我们的计算结果是可靠的,选用的方法是可行的.在引入外电场的情况下,氯乙烯分子

表5 氯乙烯分子从基态激发的前9个激发能 E 与电场强度 F 的关系

F/a. u.	E/eV								
	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	6.6521	7.0013	7.0460	7.8053	8.2356	8.7310	8.8900	9.0949	9.2115
文献[21]	7.13	7.39	7.62	7.82	8.12	—	—	—	—
0.01	6.6919	6.7061	6.7847	7.6621	7.9087	8.5665	8.6902	9.0059	9.0710
0.02	6.3501	6.5687	6.7092	7.2130	7.5622	8.2091	8.3318	8.5856	9.0435
0.03	6.0116	6.1818	6.3387	6.8006	7.0515	7.5574	8.0821	8.4789	8.6578
0.04	5.3188	5.6993	5.8676	6.3613	6.4653	7.1270	7.8083	7.9843	8.3726
0.05	4.3891	4.8922	5.4077	6.0542	6.1302	6.6175	6.8863	7.8210	8.0093

表6 氯乙烯分子从基态激发到前9个激发态的波长 λ 与电场强度 F 的关系

F/a. u.	λ/nm								
	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	186.38	177.09	175.96	158.85	150.55	142.00	139.46	136.32	134.60
0.01	185.28	184.88	182.74	161.82	156.77	144.73	142.67	137.67	136.68
0.02	195.25	188.75	184.80	171.89	163.95	151.03	148.81	144.41	137.10
0.03	206.24	200.56	195.60	182.31	175.83	164.06	153.41	146.23	143.20
0.04	233.11	217.54	211.30	194.90	191.77	173.96	158.78	155.28	148.08
0.05	282.48	253.43	229.27	204.79	202.25	187.36	180.04	158.53	154.80

表 7 氯乙烯分子从基态激发到前 9 个激发态的振子强度 f 与电场的关系

$F/a.u.$	f								
	$n=1$	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	0.0002	0.2253	0.0000	0.0005	0.0055	0.0011	0.0023	0.0012	0.2073
0.01	0.0000	0.0001	0.2110	0.0000	0.0084	0.0000	0.0005	0.0608	0.0003
0.02	0.0000	0.2037	0.0001	0.0070	0.0026	0.0303	0.0007	0.0007	0.3026
0.03	0.0002	0.0024	0.1706	0.0038	0.0647	0.0322	0.0009	0.0013	0.0052
0.04	0.0027	0.0000	0.0245	0.2339	0.0033	0.0387	0.0073	0.0008	0.0004
0.05	0.0022	0.0306	0.0001	0.0034	0.2232	0.0715	0.0065	0.0564	0.0008

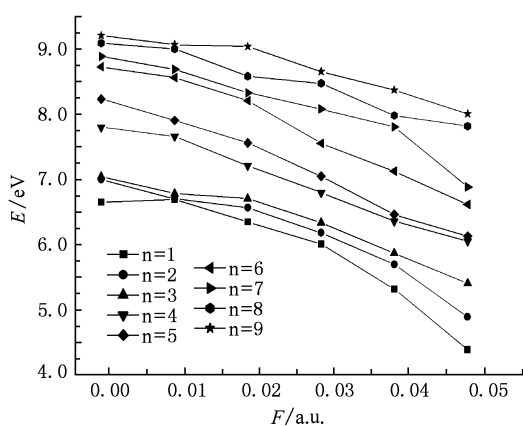


图 6 氯乙烯分子的激发能与电场的关系

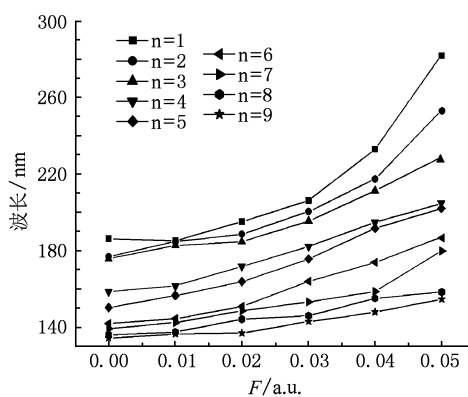


图 7 氯乙烯分子激发态波长与电场的关系

的激发能随电场的增加而减少,表明在外电场下,氯乙烯分子中的电子变得越来越容易激发。

从表 6 和图 7 可以看出氯乙烯分子的激发态波长随电场的增大而不断增大,且其电子跃迁光谱都集中在紫外区。

由振子强度的计算可知, f 为 0 的跃迁是理论上禁阻的,由表 7 可以看出,无外电场时,由基态到激发态 3 的振子强度为零,属于禁阻跃迁,而有外电场时,此激发态的振子强度都不为零,比如在 $F = 0.01$ a. u. 下,第 3 激发态的振子强度变为了 0.2110,说明从基态到第 3 激发态可以发生电子跃迁。而原来可以发生电子跃迁的激发态则变为禁阻

跃迁,如第 1,4 和 6 激发态的振子强度都变为零。

当引入外电场时改变了氯乙烯基态激发的顺序,不同电场下激发态顺序如表 8 所示。例如,当 $F = 0.00$ a. u. 时其激发态顺序如表中第一行所示, $^1A'$ 态出现在第 2,4 和 9 激发态,当 $F = 0.01$ a. u. 时第 2,9 激发态发生变化为 $^1A' \leftrightarrow ^1A''$,而第 3,8 则发生的变化为 $^1A'' \leftrightarrow ^1A'$ 。在其他外电场下也发生了类似的变化,只是发生在不同的激发态上。在没有电场的情况下,对其中部分激发态进行了归属,当 $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 时依次为 ($\pi, 3s/\sigma_{C-Cl}^*$) 态、(π, π^*) 态、($\pi, \sigma_{C-Cl}^*/3s$) 态、($\pi, 3p\sigma$) 态、($\pi, 3p\sigma'$) 态。

表 8 不同外电场下氯乙烯基态激发的顺序

$F/a.u.$	$n=1$	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$
0.01	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$
0.02	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$
0.03	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A''$
0.04	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A''$
0.05	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$

5. 结 论

外电场的引入使得分子结构特性与无外电场时有很大的不同. 本文采用 B3P86/6-311G 方法优化得到不同外电场下氯乙烯分子的基态稳定构型, 讨论了分子总能量、电偶极矩和电荷分布等随外电场的变化情况. 计算结果表明, 分子的几何构型与外电场大小有着强烈的依赖关系. 随着外电场的增大, 分子总能量先增大后减小, 电偶极矩 μ 先减小后

增大.

采用杂化 CIS-DFT 方法研究了外电场在分子轴方向对氯乙烯分子的激发态的影响, 表明激发能与外电场的关系近似满足 Grozema 等提出的关系, 能随电场增大而急剧减小, 表明在外电场下电子容易激发, 另外, 外电场对振子强度的影响是复杂的, 有的增大有的减小, 说明电子跃迁光谱强度受外电场的影响. 氯乙烯分子的激发态波长随电场的增大而不断增大, 且其电子跃迁光谱都集中在紫外区 (134.6—282.48 nm).

- [1] Kielhorn J, Melber C, Wahnschaffe U, Aitio A, Mangelsdorf I 2000 *Health Perspect* **180** 579
- [2] Reilly P T A, Xie Y, Gordon R J 1991 *Chem. Phys. Lett.* **179** 511
- [3] Mo Y, Tonokura K, Matsumi Y, Kawasaki M, Sato T, Arikawa T, Teilly P T A, Xie Y, Yang Y A, Gordon R J 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 4815
- [4] Huang Y, Yang Y A, He G, Gordon R J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 2752
- [5] Chang J L, Li R, Wu J C, Shieh J C, Chen Y T 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5925
- [6] Chang J L, Shieh J C, Wu J C, Li R, Chen Y T 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 369
- [7] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [8] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [9] Walsh T D G, Strach L, Chin S L 1998 *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [10] Huang D H, Wang F H, Zhu Z H 2008 *Acta Chem. Sin.* **66** 1599 (in Chinese) [黄多辉、王藩侯、朱正和 2008 化学学报 **66** 1599]
- [11] Sun Z G, Cong S L, Lou N Q, Chin J 2002 *Chem. Phys.* **15** 161
- [12] Grimme S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **12** 259
- [13] Xu G L, Lv W J, Liu Y F, Zhu Z L, Zhang X Z, Sun J F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3058 (in Chinese) [徐国亮、吕文静、刘玉芳、朱遵略、张现周、孙金锋 2009 物理学报 **58** 3058]
- [14] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [15] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu, P J 2003 *Phys. Chem. B* **107** 13737
- [16] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Atom. Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和、傅依备、高涛、陈银亮、陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [17] Yuan W, Luo W L, Zhang L, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6207 [阮文、罗文浪、张莉、朱正和 2008 物理学报 **57** 6207]
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Bernhard S H 2003 Gaussian03, Revision B03 (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)
- [19] Huang D H, Wang F H, Min J, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3052 (in Chinese) [黄多辉、王藩侯、闵军、朱正和 2009 物理学报 **58** 3052]
- [20] Herzberg G 1966 *Van Nostrand Reinhold* 745
- [21] Chang J L, Chen Y T 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7518

The excited states structure for chloroethylene under the external electric field*

Zhou Ye-Hong¹⁾ Cai Shao-Hong^{2)†}

1) (School of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (The Key Laboratory of Economic System Simulation, Guizhou College of Finance and Economics, Guiyang 550004 China)

(Received 18 November 2009; revised manuscript received 11 January 2010)

Abstract

The ground states parameters, dipole moment, charge distribution of chloroethylene under different intense electric fields ranging from 0 to 0.05 a. u. are optimized using density functional theory (DFT) B3P86 at 6-311G basis set level. Without external electric fields, the excitation energy, wavelength, oscillator strengths from ground state to the first nine different excited states are calculated by employing the revised hybrid CIS-DFT method (CIS-B3P86) and the excited states under different electric fields are also investigated. The results show that with increasing the electric field the molecular geometry is strongly dependent on the field strength. The whole energy are proved firstly increasing, then decreasing and the dipole moment firstly decreasing then increasing. The excitation energies of the first nine excited states of chloroethylene decrease with the increase of the applied electric field, indicating that the molecule is easy to be excited and dissociated under the electric field.

Keywords: excited state, external electric field, excitation energy, oscillator strength

PACC: 3120A, 3620K, 7970, 3150

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10647005), the Scientific Research Fund of Education Department of Guizhou Province, China (Grant Nos. 2008038, 20090133), Graduate Student Innovation Fund of Guizhou University, China (Grant No. 2010042).

† Corresponding author. E-mail: caish@mail.gzufe.edu.cn