

外电场下二氧化锆的分子结构及其特性*

凌智钢 唐延林[†] 李涛 李玉鹏 魏晓楠

(贵州大学物理系, 贵阳 550025)

(2013年9月24日收到; 2013年10月20日收到修改稿)

对O原子采用6-311++G*基组, Zr原子采用aug-cc-pVTZ-PP基组, 利用密度泛函(B3P86)方法优化得到了ZrO₂分子的稳定构型, 并研究了不同外电场(0—0.025 a.u.)作用下ZrO₂基态分子键长、能量、电荷分布、偶极矩和能级的变化规律. 在优化构型的基础上, 利用含时密度泛函(TD-B3P86)方法研究了ZrO₂分子在外电场作用下前6个激发态的激发能、跃迁波长和振子强度的激发特性. 研究表明: 随着电场强度的增大, Zr—2O的键长增大, 而Zr—3O的键长均匀减少, 总能量降低, 偶极矩增大; 最高占据轨道能量基本保持不变, 最低未占据轨道和能隙均减小. 电场的增大使得激发能减小, 各个激发态跃迁波长均发生不同程度的红移现象, 因而, 利用外电场可以控制ZrO₂的发光光谱范围在可见-红外区域扩展.

关键词: ZrO₂, 电场, 基态, 激发特性

PACS: 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.63.023102

1 引言

近年来, 由于过渡金属氧化物在电子、催化剂、陶瓷和磁性材料等^[1-4]方面的广泛应用, 备受国内外学者的青睐, 二氧化锆(ZrO₂)就是一个典型的例子. ZrO₂具有高的折射率^[5], 作为发光材料, 它具有良好的光学特性, 因而是一种很有潜力的发光介质材料. 人们对ZrO₂的研究多集中于ZrO₂掺杂稀土的纳米材料的发光性质, 如对掺杂Sm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺等的二氧化锆的发光性质的研究^[6-8]. 对于ZrO₂的性质研究也有集中于ZrO₂晶体^[9-12]及其团簇^[13-15]. 物质发光是由于其电子在基态与激发态之间或者激发态与激发态之间跃迁造成的, 在外电场作用下, 电子基态向激发态跃迁将使得材料的性质发生改变, 分子在外电场下的特性研究已被成功应用于多个领域^[16-19]. 而对于ZrO₂分子在外电场作用下的研究, 还未见相关的研究报道. 为了从理论上更好地了解ZrO₂的发光原理, 本文将ZrO₂分子置于不同强度的外电场下, 分别采用Gaussian 09软件包中的密度泛函

(B3P86^[20])方法和含时密度泛函(TD-B3P86)方法对外电场作用下ZrO₂基态性质和激发态性质进行研究, 对ZrO₂材料的发光机理及利用外电场来控制材料发光提供参考依据.

2 理论与计算

外电场作用下分子体系Hamiltonian可写为

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

其中, H_0 为无外场时的哈密顿量, H_{int} 为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 采用半经验的电磁场理论^[21], 即

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

μ 代表分子的偶极矩, F 代表点电荷模型或有限场模型下的电场^[22]. 根据Grozema等^[23]和Kieellberg等^[24]提出的模型, 在电场作用下的激发能 E_{ex} 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系式

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

* 国家自然科学基金(批准号: 41061039, 11164004)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: tlygz@163.com

其中, $E_{\text{ex}}(0)$ 为无外场下的激发能. u 为高能级, l 为低能级, 从 l 能级跃迁到 u 能级的吸收振子强度 f_{lu} 可表示为^[25-27]:

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

其中, g_l 为能级统计权重, a_0 为玻尔半径, σ 为波数, 单位是 cm^{-1} , 射线强 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$).

3 结果与讨论

3.1 对 ZrO_2 分子的基态几何优化构型

ZrO_2 分子属于 C_{2v} 群, 利用 Gaussian09 程序, 分别选用 HF, B3LYP, B3P86 方法和不同基组对 ZrO_2 分子进行结构优化, 得到基态的稳定构型 C_{2v} . 采用 B3P86/GEN (O 原子使用 6-311++G* 基组, Zr 原子使用 aug-cc-pVTZ-PP 基组^[28]) 方法计算的键长 Zr—O 为 0.176 nm, 键角为 108.16° , 电偶极矩为 7.848 Debye, 与实验值 (0.177 nm,

$108.11^\circ \pm 0.08^\circ$ 和 $7.80 \text{ Debye} \pm 0.02 \text{ Debye}$)^[29] 符合较好. 表明 ZrO_2 基态分子进行优化计算时采用 B3P86 方法和 GEN 更优于其他方法和基组, 优化结构如图 1 所示.

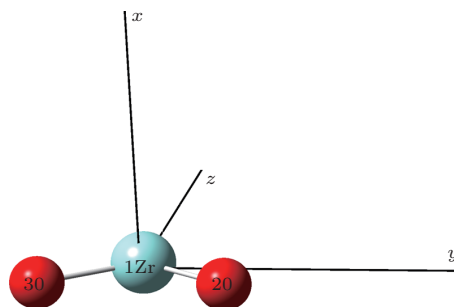


图 1 无外场下优化的 ZrO_2 基态分子

然后, 采用同样的方法和基组, 沿 y 轴加不同的电偶极场 ($0-0.025 \text{ a.u.}$) 作用下对 ZrO_2 基态几何结构进行了优化. 优化的几何参数、总能量、电偶极矩和电荷布居分布分别列在表 1 和表 2 中.

表 1 优化的 ZrO_2 基态分子键长 R , 键角 A , 能量 E 和偶极矩与电场强度 F 的关系

$F/\text{a.u.}$	$R(1,2)/\text{nm}$	$R(1,3)/\text{nm}$	$A2-1-3/(\circ)$	$E/\text{a.u.}$	偶极矩/Debye
0	0.176	0.176	108.16	-198.017	7.848
0.005	0.178	0.175	108.18	-198.018	7.897
0.01	0.179	0.174	108.28	-198.021	8.045
0.015	0.180	0.173	108.44	-198.025	8.291
0.02	0.182	0.172	108.72	-198.031	8.634
0.025	0.184	0.171	109.00	-198.04	9.096

表 2 不同外电场下 ZrO_2 分子基态电荷布居分布

$F/\text{a.u.}$	0.000	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025
Zr	0.340	0.340	0.343	0.345	0.349	0.352
2O	-0.170	-0.225	-0.281	-0.336	-0.393	-0.449
3O	-0.170	-0.115	-0.062	-0.009	0.044	0.097

由表 1 可以看出, 几何参数与电场强度的大小有明显的依赖关系. 对于 ZrO_2 基态分子, 随电场增加, 其 $R(1,2)$ (Zr—2O) 键的键长增大, 而 $R(1,3)$ (Zr—3O) 键的键长均匀减少, 如 $F = 0 \text{ a.u.}$ 时, $R(1,2) = R(1,3) = 0.176 \text{ nm}$, $F = 0.025 \text{ a.u.}$ 时, $R(1,2) = 0.184 \text{ nm}$, $R(1,3) = 0.171 \text{ nm}$. 其规律如图 2 所示, 分子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^[30]. 由表 2 的电荷布居分布可以看出, 随着电场强度增加, 3O 上的大量电子转移到 2O 上面, 直至 $F = 0.025 \text{ a.u.}$ 时, 3O 的电荷为 $0.097|e|$ ($F = 0 \text{ a.u.}$ 时, 3O 电

荷为 $-0.170|e|$), Zr 也有少量电子转移到 2O 上, 电子的转移使得 Zr—2O 间的电场减小, $R(1,2)$ 增大, Zr—3O 间的电场增加, 使得 $R(1,3)$ 减小.

图 3 所示为 ZrO_2 基态分子的总能量 E 随电场的变化, 从图中可以看出, 随着电场的增大, E 减小, 并且减小的幅度越来越大. 这主要是由于随着正向电场增大, Zr 和 3O 上的电子朝 2O 方向偏移, 使得 2O 的电荷布居数绝对值增大, Zr 的电荷布居增大, 从而使得体系的哈密顿量 H 的势能增大 (数值上), 进而使得体系的总能量降低^[31], 所以分子总能量 E 减小. 图 4 给出了 ZrO_2 基态分子的偶极

矩 μ 随电场增加, μ 增大, 表明随着电场的增大分子极性变大, 分子的对称性逐渐降低.

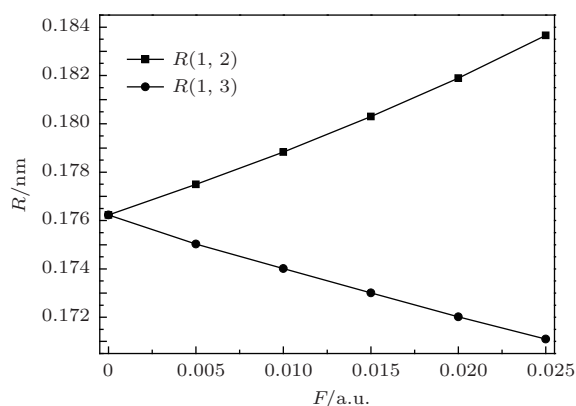


图2 ZrO₂ 基态分子的键长 R 随外电场的变化

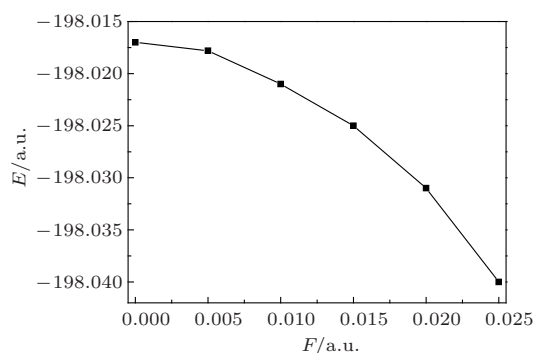


图3 ZrO₂ 基态分子的总能量 E 随外电场的变化

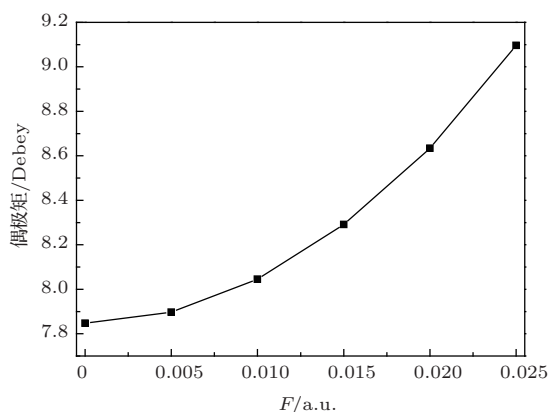


图4 ZrO₂ 基态分子的偶极矩随外电场的变化

3.2 外电场作用下 ZrO₂ 分子能级和能隙的影响

前线轨道理论认为分子的很多性质主要由分子的前线轨道, 即最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LUMO) 决定. 在得到 ZrO₂ 分子基态稳定结构基础上, 还计算了分子最高占据轨道能量 E_H 、最低空轨道能量 E_L 和能隙 E_g , 结果列于

表 3 中.

HOMO 上的电子能量最高, 所受束缚最小, 容易失去电子, 所以最活泼, 容易变动; 而 LUMO 能级在所有未占据轨道中能量最低, 最容易得到电子, 因此这两个轨道决定着分子的电子得失和转移能力. 能隙 E_g 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 和图 5 可以看出, ZrO₂ 基态分子在不同电场 (0—0.025 a.u.) 下 E_H 基本保持不变, 而 E_L 在电场 (0—0.010 a.u.) 下也基本保持不变, 但在电场 (0.010—0.025 a.u.) 下, E_L 在迅速减小. 说明强电场对 E_L 的影响比较大. 如图 6 所示, E_g 随电场强度的增加而减小, 电场越大下降趋势越大, 意味着随电场强度的增加电子易从最高占据轨道激发至空轨道, 形成空穴.

表 3 不同外电场下 ZrO₂ 分子的 HOMO, LUMO 能量和能隙

F/a.u.	HOMO 能量/eV	LUMO 能量/eV	能隙/eV
0	-7.184	-3.401	3.782
0.005	-7.184	-3.429	3.755
0.01	-7.211	-3.483	3.728
0.015	-7.211	-3.674	3.537
0.02	-7.238	-4.952	2.286
0.025	-7.293	-6.531	0.762

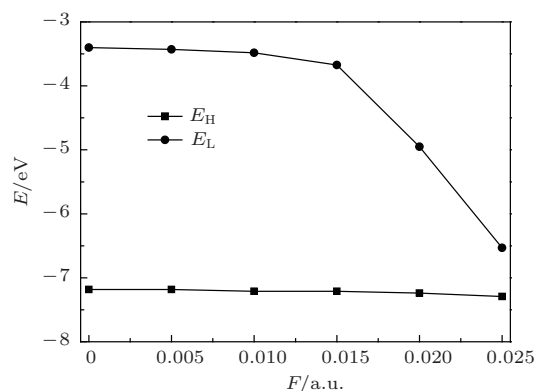


图5 HOMO 能量 E_H 和 LUMO E_L 与外电场变化的关系

3.3 外电场对 ZrO₂ 分子的激发特性

为了更好地研究外电场对 ZrO₂ 分子性质的影响, 在得到的结构参数的基础上, 使用 TD-B3P86/GEN 方法沿 y 轴计算了 ZrO₂ 分子第 1 至第 6 激发态的激发能量 E_{ex} 、激发波长 λ 、振子强度 f 随外电场增加的变化规律, 结果列于表 4 中.

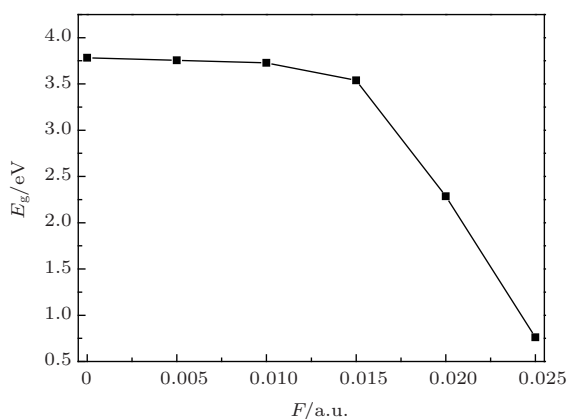


图6 ZrO₂ 基态分子能隙 E_g 与外电场变化的关系

从表4中可以看出, 电场对 ZrO₂ 分子激发能具有一定的影响, 第6激发态先增大再减小, 而增大的趋势明显比减小的趋势慢. 第1—5激发态激发能随电场的增大而快速减小, 例如无电

场时第1 激发态的激发能为 2.6691 eV, 当电场强度变为 0.025 a.u. 时, 第1 激发态的激发能变成了 0.2457 eV, 前者是后者的 10 倍多. 说明随电场强度的增加, 激发越容易发生. 这些都可以用电场作用下分子轨道能级的升降以及电场改变了分子轨道的电子跃迁状态共同来解释: 例如, $F = 0$ 时基态至第二激发态的跃迁, HOMO-1 \rightarrow LUMO; 当 $F = 0.02$ a.u. 时, 变为 HOMO \rightarrow LUMO+1; 而 $F = 0.025$ a.u. 时, 电子跃迁状态又变为 HOMO-1 \rightarrow LUMO; 基态至第四激发态在 $F = 0$ a.u. 时的跃迁为 HOMO-2 \rightarrow LUMO; 当 $F = 0.005$ a.u. 时, 变为 HOMO-2 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1; $F = 0.01$ a.u. 时, 变为 HOMO \rightarrow LUMO+2; 限于篇幅, 其他激发态的电子跃迁随电场的变化不再一一列出.

表4 外电场对 ZrO₂ 分子前 6 个激发态的能量 E_{ex} 、波长 λ 和振子强度 f 的影响

$F/a.u.$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
0	E_{ex}/eV	2.6691	3.3571	3.7673	3.7986	3.8591	4.2075
	λ/nm	464.52	369.32	329.11	326.39	321.28	294.67
	f	0.0043	0.0082	0.0000	0.0098	0.0015	0.0000
0.005	E_{ex}/eV	2.6594	3.3426	3.7603	3.7701	3.8489	4.2251
	λ/nm	466.21	370.92	329.72	328.86	322.13	293.45
	f	0.0043	0.0086	0.0009	0.0077	0.0016	0.0013
0.01	E_{ex}/eV	2.6288	3.2994	3.6916	3.7421	3.8132	4.2641
	λ/nm	471.64	375.78	335.86	331.32	325.15	290.76
	f	0.0046	0.0099	0.0065	0.0000	0.0021	0.0041
0.015	E_{ex}/eV	2.5644	3.2173	3.2259	3.5747	3.7071	3.793
	λ/nm	483.48	385.37	384.34	346.84	334.45	326.87
	f	0.0053	0.0035	0.009	0.0043	0.0003	0.0019
0.02	E_{ex}/eV	1.8789	2.5282	2.6042	2.968	3.1684	3.4778
	λ/nm	659.88	490.41	476.1	417.73	391.32	356.5
	f	0.0021	0.0043	0.0011	0.0001	0.0143	0.0025
0.025	E_{ex}/eV	0.2457	1.0641	1.4099	2.3836	2.4366	2.5167
	λ/nm	5045.78	1165.2	879.36	520.16	508.84	492.65
	f	0.0043	0.0007	0.0000	0.0059	0.0002	0.0049

由波长可以看出, 随着电场强度的增加, 对应激发态跃迁波长均有红移现象, 尤其是第1 激发态, 由无电场时的 $\lambda = 464.52$ nm, 至 $F = 0.020$ a.u. 时, $\lambda = 659.88$ nm, 都在可见光区域扩展, 然而

到 $F = 0.025$ a.u. 时, $\lambda = 5045.78$ nm, 达到了红外区域. 在 $F = 0.025$ a.u. 时, 第2 激发态的 $\lambda = 1165.20$ nm, 也达到了红外区域. 其他激发态随着电场增加, 波长也在增大, 因而利用外电场

可以控制材料的发光光谱范围,进而扩展可见-红外光谱区域.

分析振子强度变化可以看出,在无外电场时,第3和第6激发态振子强度为0,由振子强度理论可知,第3和第6激发态为禁阻跃迁,而第4激发态振子强度最大,表明基态跃迁到第4激发态更容易.而随着电场强度的增加,各个激发态的振子强度的变化比较复杂:如第3激发态,由无外电场的 $f = 0$,至 $F = 0.015$ a.u.时, $f = 0.0090$ 之间都在变大,而 $F = 0.020$ a.u.时, $f = 0.0011$,且 $F = 0.025$ a.u.时, $f = 0$;第4激发态,在无外电场时 $f = 0.0098$,到 $F = 0.010$ a.u.时, $f = 0$.在电场存在时,各激发态跃迁的难易程度是不同的,从而可以利用外电场来控制材料的发光强度.

为了全面研究外电场对 ZrO_2 分子激发态的影响,对 x, z 轴方向也施加了相同的电场做了相应的研究,发现沿 x, z 轴方向加电场时,跃迁波长都随电场的增大而急剧变长,但是振子强度很小.例如,外电场加到 0.025 a.u.时,第一激发态波长和振子强度沿 x, z 轴分别为 $\lambda = 2570.93$ nm, $f = 0$ 和 $\lambda = 36913$ nm, $f = 0.0003$;第六激发态的波长和振子强度沿 x, z 轴分别为 $\lambda = 521.69$ nm, $f = 0.0003$ 和 $\lambda = 662.16$ nm, $f = 0.0003$.因此结合跃迁波长和振子强度两方面的因素考虑,我们认为选择在 y 轴方向加电场更适合材料的发光.

4 结 论

1) 采用密度泛函(B3P86)方法对外电场作用下 ZrO_2 基态进行研究,结果表明,分子的几何结构、分子总能量和偶极矩与电场强度有很强的依赖关系.随着电场强度增加, $R(1, 2)$ 的键长增大,而 $R(1, 3)$ 的键长均匀减少,总能量降低,偶极矩增大.

2) 在外电场作用下, ZrO_2 分子最高占据轨道能量基本保持不变,最低空轨道能量在(0—0.010 a.u.)时减小很慢,而在0.010—0.025 a.u.时,减小较快.能隙减小,说明外电场强度增加,电子易从最高占据轨道跃迁至低空轨道.

3) 采用含时密度泛函(TD-B3P86)方法研究分子沿 y 轴方向电偶极场对 ZrO_2 激发态的影响,结果表明激发能与外电场的关系近似满足Groze-ma等提出的关系.由于激发能随外电场急剧减小,表明在外电场作用下电子容易激发.随电场的增加,振子强度的复杂变化和所有激发态波长的红

移,表明可以利用外电场控制 ZrO_2 的发光光谱强度和范围.

参考文献

- [1] Rao C N, Raveau B 1998 *Transition Metal Oxides* (New York: Wiley)
- [2] Gates B C 1995 *Chem. Rev.* **95** 511
- [3] Clair T P S, Goodman D W 2000 *Top. Catal.* **13** 5
- [4] Wallace W T, Min B K, Goodman D W 2005 *Top. Catal.* **34** 17
- [5] Harrison H D, McLamednt E, Subbarao E C 1962 *Electrochem. Soc.* **110** 23
- [6] Liu H Q, Wang L L, Qin W P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 282 (in Chinese) [刘晔清, 王玲玲, 秦伟平 2004 物理学报 **53** 282]
- [7] Liu J X, Lü S C, Li X M 2004 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **22** 867 (in Chinese) [刘金霞, 吕树臣, 李秀明 2004 中国稀土学报 **22** 867]
- [8] Hyppänen I, Hölsä J, Kankare J, Lastusaari M, Pihlgren L 2007 *J. Nano. Mater.* **2007** 16391
- [9] French R H, Glass S J, Ohuchi F S 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5133
- [10] Ghosh P, Priolkar K R, Patra A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 571
- [11] Jeon S, Braun P V 2003 *Chem. Mater.* **15** 1256
- [12] Savoini B, Muñoz Santiuste J E, Gonzalez R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5856
- [13] Chen S G, Yu M Y, Hu B G, Wang X, Liu Y C, Yu S Q, Zhang W W, Yin Y S 2007 *J. Chin. Ceram. Soc.* **35** 46 (in Chinese) [陈守刚, 于美燕, 胡保革, 王昕, 刘英才, 于帅琴, 张伟伟, 尹衍升 2007 硅酸盐学报 **35** 46]
- [14] Zhao G F, Xiang B, Shen X F, Sun J M, Bai Y Z, Wang Y X 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 1095
- [15] Foltin M, Stueber G J, Bernstein E R 2011 *J. Chem. Phys.* **114** 8971
- [16] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Shen X H 2005 *Chin. Phys. B* **14** 1101
- [17] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
- [18] Hu Z G, Tian Y T, Li X J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 087801
- [19] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043104 (in Chinese) [徐国亮, 谢会香, 袁伟, 张现周, 刘玉芳 2012 物理学报 **61** 043104]
- [20] Perdew P 1986 *J. Phys. Rev. B* **33** 8822
- [21] Cooper G, Olney T N, Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [22] Hennico G, Delhalleet 1988 *J. Chem. Phys. Lett.* **152** 207
- [23] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Siebbeles L D A, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [24] Kjeellberg P, He Z, Pullerriis T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737

- [25] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Chin. 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]
- [26] Chaudhuri R K, Mudholkar A, Freedet K F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9252
- [27] Zeng J Y 1998 *Introduction to Quantum Mechanics* (Beijing: Peking University Press) pp339–341 (in Chinese) [曾谨言 1998 量子力学导论 (北京: 北京大学出版社) 第339—341页]
- [28] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [29] Brugh D J, Suenram R D 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3526
- [30] Xu G L, Xiao X H, Liu Y F, Sun J F, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Chem. Sin.* **23** 746 (in Chinese) [徐国良, 肖晓红, 刘玉芳, 孙金峰, 朱正和 2007 物理化学学报 **23** 746]
- [31] Huang D H, Wang F H, Wang M J, Jiang G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 013104 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 王明杰, 蒋刚 2013 物理学报 **62** 013104]

Molecular structure and properties of zirconiumdioxide under the external electric field*

Ling Zhi-Gang Tang Yan-Lin[†] Li Tao Li Yu-Peng Wei Xiao-Nan

(Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 24 September 2013; revised manuscript received 20 October 2013)

Abstract

In order to study the influence of external electric field on ZrO_2 , molecular structure of ZrO_2 ground state is optimized by density functional theory (B3P86) method with 6-311++G* basis sets for O atom and aug-cc-pVTZ-PP for Zr atom. The effects of electric field ranging from 0 to 0.025 a.u. are investigated on bond length, total energy, charge distribution, dipole moment, HOMO (the highest occupied molecular orbital) energy level, LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) energy level and energy gap. The excitation energies, transition wavelengths and oscillator strengths under the same intense external electric fields are calculated by the time dependent density functional theory (TD-B3P86) method. The result shows that the bond length of Zr-2O and total energy increase with external field increasing, but the bond lengths of Zr-3O, LUMOs and energy gaps decrease, and HOMOs almost keep the same. The excitation energies decrease and the transition wavelengths of the six excited states are red shifted toward longer wavelength as the applied electric field increases. Therefore the spectral region of zirconiumdioxide molecule can be expanded in visible-infrared region by the use of external electric fields.

Keywords: ZrO_2 , electric field, ground states, excited properties

PACS: 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.63.023102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41061039, 11164004).

[†] Corresponding author. E-mail: tlygz@163.com