

强外电场作用下BN分子的结构与激发特性*

曹欣伟[†] 任杨 刘慧 李姝丽

(西安文理学院物理与机械电子工程学院, 西安 710065)

(2013年10月10日收到; 2013年11月1日收到修改稿)

采用密度泛函理论的B3LYP方法在6-311++g(d,p)水平上优化得到了BN分子轴向加不同外电场时的基态结构参数, 包括键长、电偶极矩、电荷分布、前线轨道、红外光谱. 计算结果表明, 随着正向电场增加, 分子结构参数与外电场强度有明显关联, 并呈现不对称性. 另外, 在同样的基组下利用合时密度泛函理论方法研究了外电场对BN分子激发能和振子强度的影响. 结果表明, 电子跃迁光谱随正向电压的增加而呈现蓝移现象, 但振子的强度与电场关联较为复杂, 说明光谱强度易受外电场影响.

关键词: 密度泛函理论, 外电场, 结构参数, 激发态

PACS: 31.15.E-, 33.20.-t

DOI: 10.7498/aps.63.043101

1 引言

分子在外电场的作用下会发生很多物理化学变化, 产生很多有趣的现象^[1-5], 对它的研究引起了很多学者的重视^[6-9].

作为最简单的III-V族化合物, 氮化硼具有许多独特的物理化学性质. 近年来, 对BN分子的实验和理论研究在不断进行. 实验上, 早在1940年, 文献^[10]就报道了实验得到的BN分子的28000 cm⁻¹范围内的跃迁光谱, 确定了 $X^3\Pi$ 为BN分子基态; 1989年, 文献^[11]对观测到的两个激发态跃迁光谱进行研究, 得到它们的有关光谱数值; 文献^[12]通过对BN分子的傅里叶变换激光诱导荧光光谱的观测, 得到了BN分子的基态和几个低电子激发态, 并证实了基态为 $^3\Pi$. 理论上, 1992年, 文献^[13]利用多种方法研究了BN分子两个低电子激发态, 预测了BN的基态为 $^3\Pi$, 第一激发态为 $^1\Sigma^+$, 同时得到这两个态的一些光谱常数; 2005年, 文献^[14]用蒙特卡罗方法研究BN分子的基态和最低的单电子态 $^1\Sigma^+$, 给出了两个态的部分光谱常数; 2006年, 文献^[15]比较了在相同的基组aug-cc-pvT2下, 全组态相互作用方法和耦合簇

理论CCSD(T)方法计算结果的差异, 同时报道了BN分子基态 $X^3\Pi$ 和两个激发态 $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$ 的平衡键长和离解能等.

从现有文献看, 对BN在外电场作用下结构特征的研究未见报道, 而外电场对物质的结构必然会产生重大影响, 同时在外场作用下电子从基态向激发态跃迁将使得材料的性质发生极大的改变, 分子在外场作用下产生许多能量较高的次级电子和分子激发态, 进而能量较高的次级电子和激发态电子发生一系列的化学变化, 如新自由基产生、新激发态生成和化学键的断裂等. 研究分子的外场效应对研究材料分子尤其是光电材料分子的性质、有目的地指导具有某种特性的新材料的合成都具有重大的理论和实践指导意义, 考虑到III-V化合物常常作为电光材料, 其在电场的作用下发生的结构及性质变化必然对了解其发光原理等性质有重要意义. 本文采用B3LYP方法, 在6-311++G(d, p)基组水平上优化得到在不同外场(-0.06—0.06 a.u.)下的稳定基态构型; 然后讨论了分子几何构型、能量、电偶极矩、分子轨道、能隙、红外振动及拉曼光谱的变化情况, 得到了各个量随外场的变化规律; 最后, 由于在实验上受到条件与技术上的限制, 对

* 西安市科技计划(批准号: CX12189WL05)和西安文理学院大学生创新项目(批准号: 201307)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: cxv9898@163.com

分子的光谱信息获知有限, 所以利用含时密度泛函理论(TDDFT)研究了相同外场情况下的前十个激发态的波长、振动强度等随外场的变化规律, 为进一步研究其电致发光机理提供理论基础.

2 理论与计算方法

在有外电场作用下分子体系哈密顿量 H 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} 为外场与分子体系的相互作用的哈密顿量. 对于异核双原子分子, 准确得到偶极情况下分子与外电场的相互作用可以描述为

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

其中 μ 为分子电偶极矩, F 为外场强度.

根据文献[16, 17]提出的模型, 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 以及电偶极矩和极化率的改变量 $\Delta\mu$, $\Delta\alpha$ 满足关系

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

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 是无外电场作用下的激发能. 同时, 振子强度 f_{lu} 为[18]

$$g_1 f_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (4)$$

上式中, g_1 为加权因子, 可设为 1, σ 表示波数, 线强 S 可以表示为

$$S = |\langle aA || er || a'A' \rangle|^2. \quad (5)$$

振子强度 f_{lu} 由激发能 $E_u - E_l$ 和跃迁电偶极矩 μ_{lu} 决定, 所以 f_{lu} 又可以表示为

$$f_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \times (E_u - E_l) \times |\mu_{\text{lu}}|^2. \quad (6)$$

BN 分子体系的结构为 $C_{\infty v}$ 构型的线性分子, 在计算时, 我们将 BN 分子置于 z 轴, 在 z 轴方向上(B-N 连线)加上平均电场强度分别为 $-3.072, -2.560, -2.048, -1.536, -1.024, -0.512, 0.512, 1.024, 1.536, 2.048, 2.560, 3.072 \text{ GV}\cdot\text{m}^{-1}$, 即相当于 $-0.06-0.06 \text{ a.u.}$ 的电偶极化电场, 在 B3LYP/6-311++G** 水平上对基态结构参数, 包括键长、电偶极矩、电荷分布、前线轨道、红外光谱等进行计算研究. 考虑跃迁规则, 电子主要在具有相同自旋多重度的不同态间跃迁, 因此本文在研究激发态时仅考虑具有相同自旋多重度的不同态间的电子跃迁.

3 结果与讨论

3.1 BN 分子基态构型的确定

首先, 为了确定分子基态并确定研究方法, 分别选用 HF/6-31g, B3P86/6-311++g(d,p), LSDA/6-311++g, B3LYP/6-31g, B3LYP/6-311++g(d,p) 等方法优化 BN 分子, 得到基态稳定构型, 用不同方法优化得到的分子基态键长和能量列于表 1 中. 表 1 结果表明, 用 B3LYP/6-311++g(d,p) 方法优化得到的分子基态 3I 的键长 0.1319 nm , 振动频率 1570 cm^{-1} , 与文献[11]的结果最为接近, 特别是红外振动光谱的振动频率的数值在方法误差范围内与实验值符合得最好. 因此本文选用 B3LYP/6-311++g(d,p) 方法研究 BN 分子. 并且所有方法得到分子的基态的电子结构均为 X^3I , 这与其他学者[12-15]所得到的结果是一致的.

表 1 不同方法优化得到的分子基态键长、能量和振动频率

多重度	方法	键长/nm	能量/eV	振动频率/ cm^{-1}
多重度 1	HF/6-31g	0.1253	-78.8524	1793.96
	HF/6-311G**	0.1232	-78.9018	1903.60
	B3LYP/6-31G	0.1283	-79.3653	1716.08
	B3LYP/6-311++G**	0.1264	-79.4060	1769.09
	LSDA/6-311++g	0.1274	-78.9076	1738.84
	B3P86/6-311++G**	0.1263	-79.6040	1782.03
多重度 3	HF/6-31g	0.1312	-78.9547	1659.15
	HF/6-311G**	0.1288	-79.0079	1767.87
	B3LYP/6-31G	0.1345	-79.3908	1483.34
	B3LYP/6-311++G**	0.1319	-79.6342	1570.61
	LSDA/6-311++g	0.1339	-78.9081	1484.47
B3P86/6-311++G**	0.1316	-79.6342	1591.52	

3.2 外电场对基态BN分子键长、总能量和电偶极矩的影响

我们在分子轴(B-N连线)方向分别施加场强从 -0.06 到 0.06 a.u. 间隔为 0.01 a.u. 的电偶极化电场, 对BN分子结构进行优化计算. 计算结果表明, 加电场后, 分子基态依然为 X^3II .

当沿着分子轴加入强电场后, 导致分子内电荷的分布发生局部变化, 从而影响分子参数. 不同场强下的分子结构参数如键长、总能、电偶极矩见表2.

表2 不同电场下BN分子的基态结构参数及电偶极矩

外电场/a.u.	键长/ 10^{-1} nm	能量/Hartree	偶极矩/Debye
-0.06	1.3196	-79.4332	1.7048
-0.05	1.3195	-79.4339	1.7827
-0.04	1.3195	-79.4346	1.8599
-0.03	1.3195	-79.4354	1.9363
-0.02	1.3195	-79.4361	2.0120
-0.01	1.3196	-79.4369	2.0845
0.00	1.3196	-79.4378	2.1615
0.01	1.3197	-79.4386	2.2353
0.02	1.3198	-79.4395	2.3087
0.03	1.3199	-79.4405	2.3815
0.04	1.3200	-79.4414	2.4539
0.05	1.3202	-79.4424	2.5259
0.06	1.3204	-79.4434	2.5975

从表2和图1可以看出, 随着沿B—N键方向外电场的增加, 键长单调增加, 而在反向增加电场时键长先减小, 在反向电场达到 0.03 a.u. 时键长取得最小值, 这可以认为是外电场和内部分子电荷分布所产生的内电场共同作用所产生的结果. 外电场正向增加时, 引起电子分布由B到N的转移, 分子构型在内外电场的共同作用下产生变化, 在 0.03 a.u. 使得核间距最小.

随着外场的变化, 能量也相应发生变化. 从表2可以看出, 随着正向电场增加, 体系总能量降低, 这主要是因为电荷分布转移引起体系B上正电荷富积, 从而电偶极矩增大, 内部B—N间库仑力增大, 从而导致体系的能量进一步降低. 但这种变化并不是线性的, 我们计算了能量随外电场的差分, 发现在低场时能量变化较快, 高场时变化减缓. 这主要是由于B—N结合具有较强的共价键成分所致.

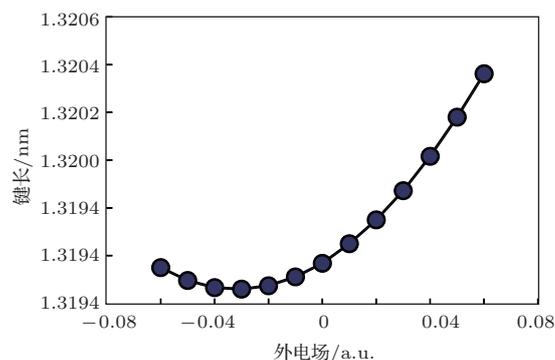


图1 基态分子键长随外场的变化

3.3 外电场对分子能级及能隙的影响

分子的前线轨道在物理和化学中有重要意义, 最高占据分子轨道(HOMO)的能级反映了分子失去电子能力的强弱, HOMO能级越高, 该分子就越容易失去电子. 而最低未占据的轨道(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. 而能隙 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, 在物理上与分子的光谱有直接联系. 为此在优化得到不同电场下分子基态的基础上, 计算了分子轨道能量. 最高占据分子轨道、次高占据轨道、最低未占据轨道及次低轨道能量值见表3. 图3给出了主要分子轨道能级随外电场的变化. 由表3和图2可以发现: 随着正向电场的增大, BN基态分子的HOMO及LUMO轨道能量随着正向电场的增大而减小, 但前者减小的幅度较小, 后者较大; 能隙 E_g 随着外电场的单调增加, 因此占据轨道上的电子在外电场增加时, 反而更难以激发到空轨道而形成空穴. 这表明BN分子在强电场中仍然比较稳定, 所以BN分子可以作为较好的第一壁后选材料. 同时, 由于外电场的增加, 导致在反向电场的时候, 吸收光谱将发生红移, 在正向电场的时候, 将发生蓝移, 宏观上, 表现出谱线的展宽.

3.4 外电场对BN分子红外光谱的影响

BN基态分子的谐振频率和红外谱强度随外电场的变化如图4所示. 随着正向电场逐渐增大, 谐振频率先增大, 在 $F = 0.02$ a.u. 时, 取得最大值 1567.437 cm^{-1} , 其后随着正向电场继续增大谐振频率开始减小. 红外谱强度随着正向电场增大先减小, 在 $F = -0.03$ a.u. 时, 达到最小值, 其后随着正向电场继续增大, 红外谱强度开始增大, 且增大

的幅度呈增大的趋势. 但总体来看, 频率的变化较小, 在 ± 0.06 a.u. 的电场下变化不超过 4 cm^{-1} , 说明电场对 BN 红外振动频率的影响较小, 反而对振动幅度的限制较多.

表3 不同电场下 BN 分子的前线轨道能量 (单位: eV)

外场/a.u.	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
-0.06	-0.32391	-0.30468	-0.20304	-0.17603
-0.05	-0.32488	-0.30570	-0.20400	-0.17566
-0.04	-0.32588	-0.30673	-0.20498	-0.17532
-0.03	-0.32690	-0.30778	-0.20597	-0.17499
-0.02	-0.32793	-0.30884	-0.20699	-0.17467
-0.01	-0.32899	-0.30992	-0.20802	-0.17438
0.00	-0.33006	-0.31102	-0.20907	-0.17409
0.01	-0.33103	-0.31213	-0.21013	-0.17383
0.02	-0.33151	-0.31326	-0.21121	-0.17359
0.03	-0.33200	-0.31441	-0.21231	-0.17336
0.04	-0.33250	-0.31556	-0.21343	-0.17314
0.05	-0.33300	-0.31674	-0.21455	-0.17295

3.5 外电场对分子激发态的影响

在分子基态结构优化好的基础上, 利用 T-DDFT 方法, 在 B3LYP/6-311g(d, p) 基组上研究了不同外电场对分子激发态的影响. 我们将基态到第 1 至 10 三重激发态的的波长、振子强度的随外场的变化分别列于表 4 和 5 中.

从表 4 和 5 的数据可以看出, 随着沿正向方向电场的增强, 基态到各个激发态的波长随外电场的增大而减小, 吸收峰出现蓝移, 这可以认为在电场中, 电子云逆着电场运动, 造成能隙改变. 这说明, 如果加上一定的交变电场, 光谱将出现展宽.

表4 不同电场下 BN 分子前 10 个激发态的振子波长 (单位: nm)

外场/a.u.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.06	78917.34	824.65	803.87	395.57	241.29	230.60	213.42	194.68	193.23	184.74
-0.05	78690.11	819.72	783.78	389.76	240.26	229.89	213.34	194.56	192.68	184.04
-0.04	78468.97	814.66	764.72	384.09	239.23	229.19	213.27	194.45	192.13	183.35
-0.03	78253.68	809.50	746.60	378.54	238.22	228.48	213.21	194.35	191.58	182.68
-0.02	78044.11	804.25	729.35	373.13	237.22	227.77	213.16	194.26	191.04	182.01
-0.01	77839.93	798.91	712.92	367.84	236.22	227.07	213.12	194.18	190.49	181.35
0.00	77641.05	793.51	697.24	362.67	235.24	226.36	213.08	194.11	189.95	180.71
0.01	77446.97	788.03	682.29	357.63	234.26	225.67	213.06	194.06	189.41	180.08
0.02	77257.64	782.5	667.99	352.71	233.29	224.97	213.05	194.01	188.87	179.45
0.03	77072.65	776.92	654.31	347.9	232.33	224.27	213.04	193.97	188.34	178.84
0.04	76891.67	771.30	641.22	343.21	231.38	223.58	213.05	193.95	187.81	178.24
0.05	76714.47	765.65	628.68	338.63	230.44	222.89	213.07	193.94	187.28	177.65
0.06	76540.80	759.98	616.64	334.17	229.51	222.20	213.11	193.94	186.76	177.07

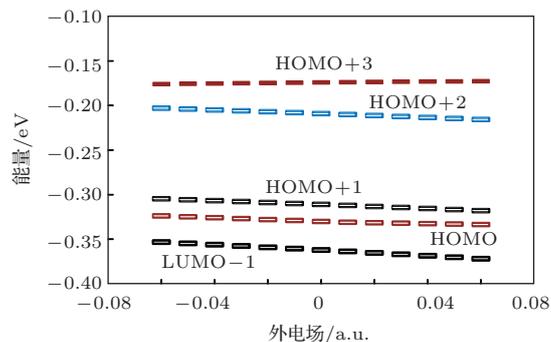


图2 不同外电场下基态分子能级随外场的变化

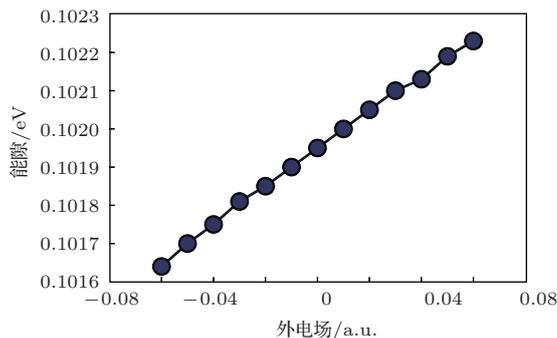


图3 能隙 E_g 随外场的变化

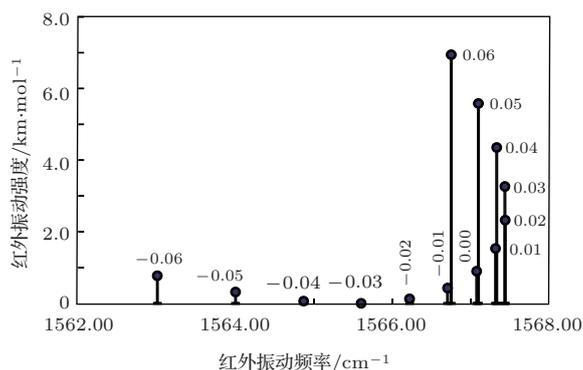


图4 红外振动频率及强度随外场的变化

表5 不同电场下BN分子前10个激发态的振子强度(单位: nm)

外场/a.u	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.06	0	0.0002	0.0055	0.0264	0.0013	0	0.0238	0.0237	0.0003	0
-0.05	0	0.0002	0.0056	0.0260	0.0014	0	0.0239	0.0237	0.0003	0
-0.04	0	0.0002	0.0057	0.0256	0.0015	0	0.0240	0.0238	0.0002	0
-0.03	0	0.0003	0.0058	0.0253	0.0015	0	0.0241	0.0239	0.0002	0
-0.02	0	0.0003	0.0059	0.0249	0.0016	0	0.0242	0.0240	0.0002	0
-0.01	0	0.0003	0.0060	0.0246	0.0016	0	0.0244	0.0241	0.0002	0
0	0	0.0003	0.0060	0.0243	0.0017	0	0.0245	0.0243	0.0002	0
0.01	0	0.0003	0.0061	0.0240	0.0017	0	0.0247	0.0244	0.0002	0
0.02	0	0.0004	0.0062	0.0237	0.0018	0	0.0248	0.0246	0.0001	0
0.03	0	0.0004	0.0063	0.0234	0.0019	0	0.0250	0.0248	0.0001	0
0.04	0	0.0004	0.0063	0.0232	0.0019	0	0.0252	0.0250	0.0001	0
0.05	0	0.0004	0.0064	0.0229	0.0020	0	0.0254	0.0252	0.0001	0
0.06	0	0.0005	0.0065	0.0227	0.0021	0	0.0256	0.0254	0.0001	0

从表5可以看出, 不论有无外场, 基态到第1, 第7和第10个激发态的振子强度为0, 属于禁阻跃迁. 而其他激发态在不同的外场作用下, 振子强度都发生了不同程度的变化. 例如其中振子强度最大的三个激发态中, 第4激发态随正向电场的增加, 强度逐渐减弱, 而7, 8激发态呈现增强趋势, 变化关系并不一致.

4 结 论

利用密度泛函理论的B3LYP方法得到了BN分子的基态, 考查了其在分子轴向加上-0.06—0.06电场时的几何结构和电子结构的变化, 利用含时密度泛函方法研究了不同电场下分子的激发特性. 发现加入电场后, 分子的特性有很大不同:

1) 加入电场优化了分子结构, 随外加电场的增加分子键长呈现先减小后增加的现象, $F = -0.03$ a.u. 时减到最小, 电偶极矩随外电场近似线性增大;

2) 分子的红外振动光谱的频率及振动强度均随外电场呈现比较复杂的变化, 频率先增加后减小, 强度先减小后增加, 二者并不同步, 频率在 $F = 0.02$ a.u. 时取得最大值 1567.473 cm^{-1} , 而强度在 $F = -0.03$ a.u. 时取得最小值;

3) 电子跃迁光谱随正向电压的增加呈现蓝移现象, 但振子的强度的变化较为复杂, 说明光谱强度易受外电场影响. 这些计算结果可以为实验上进一步研究BN的发光性质提供一定的理论依据和参考.

参考文献

- [1] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [2] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** 3170
- [3] Ellert C, Stapeleldt H, Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356** 329
- [4] Ledingham K W D, Singhal R P, Smith D J 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 3002
- [5] Walsh T D G, Strach L 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [6] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Chen X H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1101
- [7] Hu S D, Zhang B, Li Z J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 315
- [8] 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]
- [9] Xu G L, Lü 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, 孙金峰 2009 物理学报 **58** 3058]
- [10] Douglas A E, Can G H 1940 *J. Res. A* **18** 179
- [11] Verma R D 1989 *J. Phys. B* **22** 3689
- [12] Lorenz M, Agreiter J, Smith A M 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 3143
- [13] Martin J M L, Lee T J, Scuseria G E 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 6549
- [14] Lu S I 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 74313
- [15] Gan Z, Grant D J, Harrison R J 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 124311
- [16] Grozema G C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [17] Hjeellberg P, Zhi H, Tonu P 2003 *J. Phys. Chem.* **107** 13737
- [18] 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]

Molecular structure and excited states for BN under strong electric field*

Cao Xin-Wei[†] Ren Yang Liu Hui Li Shu-Li

(School of Physics and Mechatronics Engineering, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China)

(Received 10 October 2013; revised manuscript received 1 November 2013)

Abstract

The ground states of BN molecule under different strong electric fields ranging from -0.06 a.u. to 0.06 a.u. are optimized using density functional method B3LYP at 6-311++g(d,p) level. Optimized parameters, dipole moment, charge distribution, HOMO energy, LUMO energy, energy gaps, infrared spectrum are obtained. The result shows that with the increasing of the external electric field, the correlation between molecular structure parameters and the electric field intensity becomes obvious and presents the asymmetry. In addition, TDDFT method at the same level is used to study the influence of external electric field on BN molecular excitation energy and oscillator strength, and the result shows that the electron transition spectrum is blue-shifted with the increase of the external electric field, but the intensity of the vibrator has a more complicated change, showing that the spectral intensity is affected by the electric field.

Keywords: density functional theory, electric field, structure parameters, excited state

PACS: 31.15.E-, 33.20.-t

DOI: 10.7498/aps.63.043101

* Project supported by the Science and Technology Plan of Xi'an, China (Grant No. CX12189WL05) and the Students' Innovation Project of Xi'an University of Arts and Science, China (Grant No. 201307).

[†] Corresponding author. E-mail: cxv9898@163.com