

外电场作用下 SiO 电子结构特性研究^{*}

徐国亮^{1)†} 刘玉芳¹⁾ 孙金锋¹⁾ 张现周¹⁾ 朱正和²⁾

1) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 12 月 20 日收到, 2007 年 2 月 1 日收到修改稿)

在得到 SiO 分子基态稳定构型的基础上, 选用 B3P86/6-311++g(d,p)方法优化得到了不同外电场(-0.03—0.03 a.u.)下 SiO 分子基态的稳定电子结构, 研究了外电场对 SiO 分子基态键长、能量、电荷分布、能级分布、能隙及红外光谱的影响规律. 结果表明, 分子结构与电场呈现强烈的依赖关系, 且对电场的方向依赖呈现出不对称性. 同时在正向外电场逐渐增大的过程中, SiO 分子能隙始终处于减小趋势, 占据轨道的电子易于激发至空轨道, 因而为研究材料的电致发光机理奠定了一定的理论基础.

关键词: SiO, 外电场, 激发

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

1. 引 言

随着一氧化硅材料在光学镀膜材料、高硅氧玻璃材料等方面的广泛应用, 对氧化硅体系各方面性质的研究也就成为该材料的基础性热点问题, 特别是富硅的硅氧化物薄膜由于在电致和光致的情况下能够发可见光, 从而备受人们的青睐^[1-6]. SiO 是一种极好的硅基发光材料, 但是它的发光机理却没有统一的定论. 由于材料的特性主要是由分子本身的电子结构所决定的, 因此准确描述分子的电子结构十分重要. 因而要研究材料电致和光致情况下的发光特性, 就必须研究 SiO 分子在外场(电场或光场)下的电子结构特性. 关于这方面的文献报道很少, 已有的文献仅仅研究了 SiO 分子的基态势能函数^[7].

研究原子分子在外场中的结构也是当前最活跃的领域之一. 分子在外场作用下产生很多高能量的分子激发态, 进而能量较高的激发态发生一系列化学变化和新现象, 如化学键的断裂、分子在外场中重新取向以及新激发态生成等^[8-12]. 因而分子在外场作用下的特性研究是许多领域的重要的基础性工作, 具有一定的理论和应用价值. 本文作者曾采用密度泛函理论(DFT)计算研究了甲烷在外场作用下的

光激发特性^[13], 也研究了强外电场作用下二甲基硅酮和乙烯分子的结构和激发态^[14, 15], 得到的理论结果与实验规律相符合.

本文首先优化得到 SiO 分子基态稳定构型, 然后采用 DFT B3P86 方法^[16]在 6-311++g(d,p)基组水平上对沿分子轴(O-Si 连线)方向外电场(-0.03—0.03 a.u.)作用下 SiO 分子的基态几何结构进行了优化, 得到其稳定构型. 在此基础上分别讨论外电场作用下对 SiO 分子键长、能量、电荷分布、能级以及红外光谱的影响, 为更好地研究材料的电致发光机理奠定一定的理论基础.

2. 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量 H 为

$$H = H_0 + H_{int},$$

其中 H_0 为无外场时的哈密顿, H_{int} 为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 分子体系与外电场 F 的相互作用能为

$$H_{int} = -\mu \cdot F,$$

其中 μ 为分子电偶极矩.

SiO 分子按其标准坐标计算, 沿 Z 轴方向(O-Si 连线)加上一系列有限的外电场(-0.03—0.03 a.u.)采

^{*} 河南师范大学博士科研启动项目(批准号 051003)和河南师范大学青年基金(批准号 2006005)资助的课题.

[†] E-mail: xugliang@hotmail.com

用 B3P86 方法在 6-311 + + g(d,p) 基组水平上全构型能量梯度优化 SiO 分子结构. Gaussian03 程序中分子的哈密顿量中加入了 $H_{int} = -\mu \cdot F$, μ 为分子的偶极矩矢量, F 为外场矢量. 全部计算在 Gaussian03 软件包进行^[17].

3. 结果与讨论

3.1. SiO 分子基态稳定构型

SiO 分子为线性双原子分子, 属 $C_{\infty v}$ 群, 利用 Gaussian03 程序, 分别选用 HF/6-311g, B3LYP/6-311g, B3LYP/6-311 + + g(d,p), B3P86/6-311 + + g(d,p) 等方法来优化 SiO 分子的基态稳定构型, 优化得

出分子的基态为 $X^1\Sigma^+$, 计算得到的基态键长 R_e 和分子体系能量 E 如表 1 所示.

从表 1 中可以看出, 选用的 B3P86/6-311 + + g(d,p) 方法优化得到 SiO 分子基态结构结果在键长方面与实验值最为接近, 也比文献 [7] 得到的键长 0.149 nm 更接近.

3.2. 不同外电场下 SiO 分子基态结构

选用 B3P86/6-311 + + g(d,p) 方法, 在分子轴 (O-Si 连线) 方向分别施加不同电场 ($F = -0.03, -0.02, -0.01, 0, 0.01, 0.02, 0.03$ a.u.) 对 SiO 分子进行结构优化, 得到分子稳定电子结构. 计算结果表明, 在不同电场下, SiO 分子基态仍为 $X^1\Sigma^+$, 得到的键长 R_e 和体系能量 E 如表 2 所示.

表 1 不同方法优化 SiO 分子基态结构参数

	HF/6-311g	B3LYP/6-311g	B3LYP/6-311 + + g(d,p)	B3P86/6-311 + + g(d,p)	实验值 ^[18]
R_e/nm	0.15325	0.15732	0.15228	0.1519	0.1510
$E/\text{a.u.}$	-363.752025	-364.7214087	-364.7715984	-365.1555611	

表 2 不同外电场下 SiO 分子基态结构参数

$F/\text{a.u.}$	-0.03	-0.02	-0.01	0.01	0.02	0.03
R_e/nm	0.1549	0.1537	0.1527	0.1513	0.1508	0.1506
$E/\text{a.u.}$	-365.2094363	-365.1879193	-365.1699823	-365.1446694	-365.1373958	-365.1339148

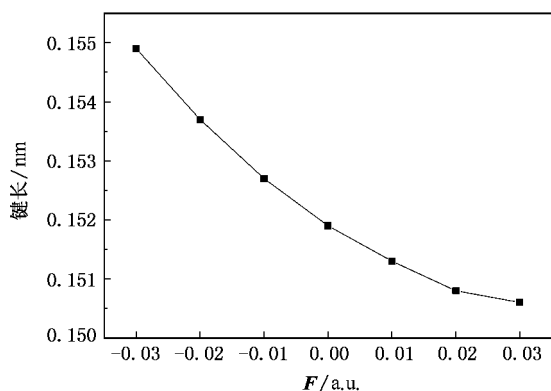


图 1 SiO 键长随外电场的变化规律

从表 2 中结果可以看出, 随正向电场的逐渐增大, SiO 分子键长逐渐减小, 并且减小的幅度呈现下降趋势, 表明电场 F 达到一定的程度后, 键长 R_e 将达到某一不变值, 其规律性如图 1 所示. 在能量方面, 随正向电场 F 的逐渐增大, 体系能量 E 逐渐升高, 并且增加的幅度呈现下降趋势, 表明电场 F 达

到一定的程度后, 体系能量 E 将达到某一定值, 如图 2 所示.

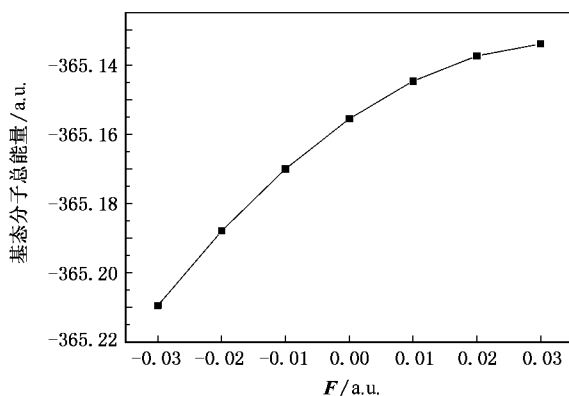


图 2 SiO 基态分子总能量随外电场的变化规律

3.3. 不同外电场下 SiO 分子电荷分布

外电场下的分子稳定构型取决于分子内应力和外场力产生的合力. 在强电场下, 由于外场力大于内

应力,电子将逆电场发生分范围全局的转移.在得到不同外电场下 SiO 分子基态结构的基础上,分析了

电场 F 对 SiO 分子电荷分布的影响,结果如表 3 所示.

表 3 不同外电场下 SiO 分子电荷分布

$F/a.u.$	-0.03	-0.02	-0.01	0.0	0.01	0.02	0.03
O	-0.580291	-0.527966	-0.478229	-0.432164	-0.389911	-0.350565	-0.311843
Si	0.580291	0.527966	0.478229	0.432164	0.389911	0.350565	0.311843

计算结果表明,在 SiO 分子中,O 原子带负电荷,而 Si 原子带正电荷.也就是 O 原子显电负性.由于 SiO 分子本身不带电荷,所以 O 原子和 Si 原子所带的电荷大小相等,正负相反.随着反向电场的增大,O 原子的电负性越强,同时 Si 原子周围正电荷密度也越大.另一方面,随正向电场的增大,O 原子的电负性越弱,相应的 Si 原子周围的正电荷密度也越小.也就是说随着正向电场的增大, SiO 分子中 O, Si 原子周围相应的电荷密度都变小.以 O 原子为例,在 $F = -0.03 a.u.$ 时,其周围的电荷分布系数为 0.580291,在 $F = 0.03 a.u.$ 时,其电荷分布系数降为 0.311843.

3.4. 不同外电场下 SiO 分子能级分布规律

在优化得到不同外电场下 SiO 分子基态稳定构型的基础上,本文得到了分子体系最高占据轨道(HOMO)能量 E_H ,最低空轨道(LUMO)能量 E_L ,能隙 E_G 和费米能级 E_F ,总结于表 4 中,其中 E_F 是在 E_H 和 E_L 的中部,以 $E_H + (E_L - E_H)/2$ 来确定. SiO 分子在不同电场下的能级分布如图 3 所示,其中短横线代表空轨道,长横线代表占据轨道.

表 4 不同外电场下 SiO 分子最高占据轨道能量、最低空轨道能量、能隙和费米能级

$F/a.u.$	$E_H/a.u.$	$E_L/a.u.$	E_G/eV	E_F/eV
-0.03	-0.32457	-0.08204	6.599629	-5.53225
-0.02	-0.32825	-0.08718	6.5599	-5.65226
-0.01	-0.33306	-0.09385	6.509287	-5.80845
0.0	-0.33885	-0.10195	6.446428	-5.99744
0.01	-0.34559	-0.11146	6.371052	-6.21853
0.02	-0.35340	-0.12244	6.284791	-6.47418
0.03	-0.36257	-0.13507	6.190639	-6.77079

HOMO 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

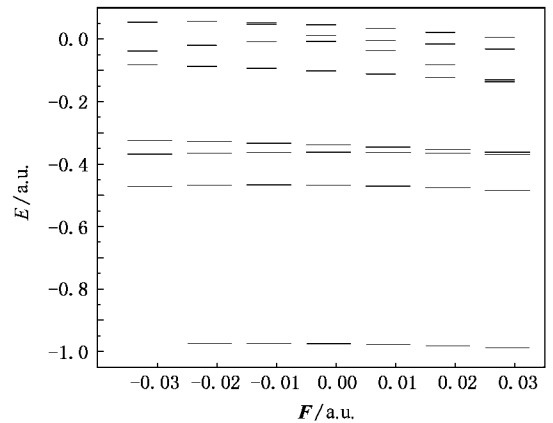


图 3 SiO 能级随外电场的变化规律

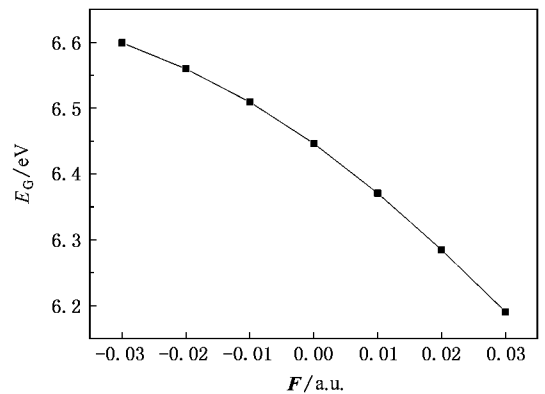


图 4 SiO 能隙随外电场的变化规律

越低,该分子越易得到电子. HOMO 与 LUMO 能隙差 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 4,图 3,4 结果可以看出,随反向电场增大, SiO 分子能级略有上升,随正向电场增大,能级略有下移.在外电场正向逐渐增大的过程中, SiO 分子能隙始终处于减小趋势,因此占据轨道的电子易于激发至空轨道,形成空穴.对硅氧化物薄膜包括 SiO 的光学性质有已一定的研究报道,人们曾提出量子限制模型、界面态模型和缺陷发光等这样几种发光模型^[1,2,5],但到目前为止,它的发光机理仍没有

统一的定论.在原子分子层面上,本文认为,正是由于外电场影响了 SiO 分子的能隙,在 SiO 分子能隙减小的情况下使得电子容易激发,从而在电致情况下 SiO 分子能够发光.这也可看作是对现有发光模型的一种理论补充.

3.5. 外电场对 SiO 分子红外光谱的影响

本文在得到不同外电场下 SiO 分子稳定构型的基础上,研究了外电场对 SiO 分子振动频率的影响,

结果如图 5 所示.

从图 5 中可以看出,无外场基态时, SiO 分子振动光谱位于 1253 cm^{-1} , 远比文献值 1426.1 cm^{-1} [7] 接近实验值 1241.6 cm^{-1} [18]. 外电场对 SiO 分子红外振动光谱的强度影响较小,而对光谱的位置影响较大.当施加反向电场为 -0.03 a.u. 时,分子红外光谱位于 1146 cm^{-1} , 而施加正向电场达到 0.03 a.u. 时,光谱则位于 1300 cm^{-1} , 位置间隔随正向电场的增大而逐渐减小.

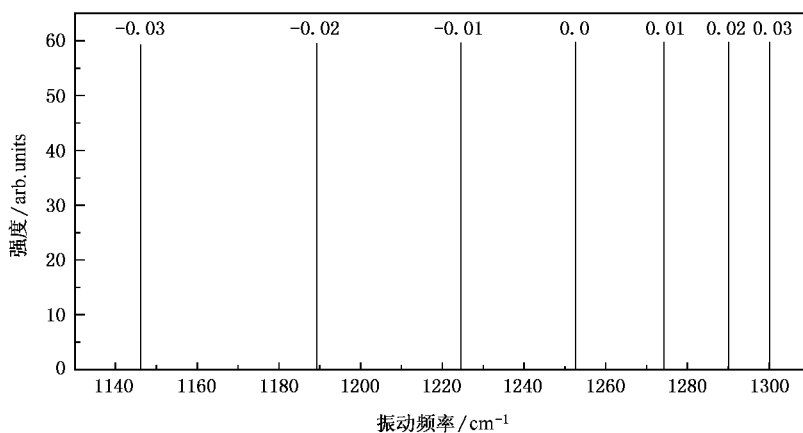


图 5 SiO 振动频率随外电场的变化规律

4. 结 论

(1) 外电场作用下电子状态的确定是一个难点,由于外电场的引入使分子结构特性与无外场时有很大不同.本文在得到 SiO 分子基态稳定构型的基础上,选用 B3P86/6-311 + + g(d,p) 方法优化得到了不同外电场下 (-0.03 — 0.03 a.u.) SiO 分子的稳定电子结构,同时研究了外电场对分子键长、体系能量、电荷分布、能级分布、能隙及红外光谱等的影响规律.在电场沿分子轴(O-Si 连线)正向逐渐增大的过程中,键长逐渐变小,体系能量逐渐增大, SiO 分子中 O, Si 原子周围相应的电荷密度都变小, O 原子

的电负性减弱.

(2) 随反向电场增大, SiO 分子能级略有上升,随正向电场增大,能级略有下移,在外电场正向逐渐增大的过程中, SiO 分子能隙始终处于减小趋势,占据轨道的电子易于激发至空轨道,形成空穴.正是由于外电场影响了 SiO 分子的能隙,在 SiO 分子能隙减小的情况下使得电子容易激发,从而在电致情况下 SiO 分子能够发光.这也可看作是对现有发光模型的一种理论补充.

(3) 外电场对 SiO 分子红外振动光谱的强度影响较小,而对光谱的位置影响较大.外电场正向逐渐增大的过程中, SiO 分子振动光谱的位置向高端移动,位置间隔随正向电场的增大而逐渐减小.

[1] Min K S, Shecheglov K V, Yang C M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2033

[2] Mutti P, Ghisolotti G, Bertoni S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 851

[3] Baru V G, Chernushich A P, Luzanov V A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4148

[4] Zhang Q, Bayliss S C, Hutt D A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1977

[5] Shimizu L T, Teao Y, Kamiya A 1996 *Thin Solid Films* **276** 104

[6] Hayashi S, Yamamoto K 1996 *J. of Luminescence* **70** 352

[7] Wu D L, Zeng X F, Ruan W 2006 *J. of Sichuan Normal University (Natural Science)* **29** 485 (in Chinese) [伍冬兰、曾学锋、阮文 2006 四川师范大学学报(自然科学版) **29** 485]

[8] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B* **33** 223

- [9] Ellert C , Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170 (in Chinese)[马美仲、徐国亮、谢安东 2005 化学物理学报 **18** 64]
- [10] Ellert C , Stapelfeldt H , Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond A* **356** 329
- [11] Ledingham K W D , Singhal R P , Smith D J 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 3002
- [12] Walsh T D G , Strach L , Chin S L 1998 *J. Phys. B* **31** 4853
- [13] Xu G L , Zhu Z H , Ma M Z , Xie A D 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3087 (in Chinese)[徐国亮、朱正和、马美仲、谢安东 2005 物理学报 **54** 3087]
- [14] Ma M Z , Xu G L , Xie A D 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 64
- [15] 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
- [16] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese)[阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [17] Frisch M J , Trucks G W , Schegel H B 2003 *Gaussian 03 , Revision B03* (Pittsburgh PA : Gaussian Inc.)
- [18] Huber K P , Herzberg G 1978 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company) p604

Study on the structural properties of SiO molecule under the external electric field^{*}

Xu Guo-Liang^{1)†} Liu Yu-Fang¹⁾ Sun Jin-Feng¹⁾ Zhang Xian-Zhou¹⁾ Zhu Zheng-He²⁾

¹⁾ College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

²⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 20 December 2006 ; revised manuscript received 1 February 2007)

Abstract

Based on the obtained equilibrium structure for the ground state of SiO molecular , the ground states of SiO molecule under electric fields ranging from -0.03 to 0.03 a. u. are optimized using the density functional theory DFT/B3P86 at 6-311 + + g (d , p) level. The effects of electric fields on the bond length , system energy , charge distribution , energy levels , HOMO-LUMO gaps and the infrared spectrum for the ground states of SiO molecule have been studied. The results show that the molecular geometry is strongly dependent on the field strength and behaves asymmetrically to the directions of the applied electric field. At the same time , the energy gaps between the HOMO and LUMO become closer as the applied electric field along the molecular axis O-Si increases , which shows that the molecule is apt to be excited under specific electric field.

Keywords : SiO , external electric field , excitation

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

^{*} Project supported by the Scientific Research Starting Foundation for Doctoral Scientists of Henan Normal University ,China (Grant No. 051003) and the Young Foundation of Henan Normal University ,China (Grant No.2006005).

[†] E-mail : xugliang@hotmail.com