

外电场作用下 Si₂O 分子的激发特性*

徐国亮 刘雪峰[†] 夏要争 张现周 刘玉芳

(河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2009 年 12 月 4 日收到; 2010 年 2 月 5 日收到修改稿)

主要对 2 种 Si₂O 分子异构体的激发特性进行研究, 由计算结果可知, 外电场对 Si₂O 分子的激发能, 振子强度, 跃迁偶极矩及吸收光谱有着显著的影响. 无外电场时三角形 Si₂O(C_{2v}, ¹A₁) 分子在可见光区无吸收谱, 外电场作用下其在可见光区(407.18—526.93 nm)有比较弱的吸收谱. 直线型 Si-Si-O(C_{∞v}, ³Σ⁻) 分子在有无外电场作用时在蓝光和紫光区均有一定的吸收谱, 其中比较难得的是在蓝色光区(478.88—488.59 nm)呈现较强的吸收谱.

关键词: Si₂O, 外电场, 激发特性, 吸收谱

PACC: 3120A, 3620K, 7970, 3150

1. 引 言

外电场在研究分子激发态等方面起着重要的作用, 而激发态又是研究物质发光的关键状态. 实验上已经观测到许多硅基材料的发光现象^[1-6], 但对发光原理解释还没有统一的定论, 目前主要有量子限制模型^[1,7]、缺陷发光模型^[8,9]和发光中心模型^[10]说. 在 SiO₂ 的空位缺陷方面, 发现在注 Si 的 SiO₂ 中由于缺陷及其组合体可引起黄光和绿光发射^[9], 最值得引起注意的是, 由于氧空位缺陷还可以形成波峰为 470 nm 的蓝光发射^[4,11], 而稳定的蓝光对于光电子集成和全色显示是必要的. 在实验过程中, 由于氧气的相对缺少而形成 SiO₂ 中的氧空位缺陷并生成多种重要的富硅硅氧化合物^[12], Si₂O 做为其中的一种, 也必然起着重要的作用.

Boldyrev 等已从理论和实验上系统地研究了 Si₂O 分子的基态结构特性^[13,14], 另外, Brown 等研究了无外电场时直线型 Si-Si-O 分子的第一个三重激发态³Π 的部分特性^[15,16], 但关于外场作用下 Si₂O 分子激发特性还未见报道. 外场作用下分子激发态的激发特性已成为目前研究的重要课题之一^[17-19], 其亦是研究分子发光现象的关键^[20], 为了

从理论上分析 Si₂O 分子的发光现象, 本文系统地研究了该分子在外电场作用下的激发能, 振子强度, 跃迁偶极矩及吸收光谱等激发特性.

2. 研究原理及计算方法

根据分子光谱学^[21], 微扰作用时间内含时薛定谔方程可以写作

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H^0 + H'(t)]\psi, \quad (1)$$

式中 $H'(t)$ 是体系与辐射相互作用对哈密顿 H^0 的附加项, 即微扰项. 引进分子电偶极矩可以导出辐射场与体系电偶极矩相互作用微扰项为

$$H'(t) = -\mu \cdot F, \quad (2)$$

F 代表辐射电场, 利用能提供较精确结果的 CIS-DFT 方法^[22,23], 振子强度 f 可表示为

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

且

$$g_1 A_{lu} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{m c} g_1 f_{lu} = 0.667486 \sigma^2 g_1 f_{lu}, \quad (4)$$

式中 S 为原子单位($e^2 a_0^2$),

$$S = \left| \langle aA \parallel er \parallel a'A' \rangle \right|^2, \quad (5)$$

* 河南省高校青年骨干教师资助计划(批准号: 2009GGJS-044), 河南省基础与前沿技术研究计划(批准号: 092300410249), 河南省教育厅自然科学研究计划(批准号: 2010A140008), 国家自然科学基金(批准号: 10774039)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lxfeng23@sohu.com

根据电子跃迁选择定则,基态与激发态多重度不相同同时偶极跃迁是禁戒的,所以本文只考虑 Si₂O 分子由基态到同等多重度的激发态的激发特性. 首先对 2 种 Si₂O 分子基态结构进行优化,得到其稳定构型,然后利用 CIS-DFT 方法分析了无外场时分子的激发特性,并计算了 Si₂O 分子在外电场作用下的振子强度及吸收光谱等.

3. 计算结果与分析

3.1. 无外场时 Si₂O 分子的激发特性

Si₂O 分子基态存在三角型 Si₂O($C_{2v}, ^1A_1$) 及直线型 Si-Si-O($C_{\infty v}, ^3\Sigma^-$)^[13,14] 这两种结构. 首先对 2 种构型 Si₂O 分子基态进行优化得到其稳定构型(见图 1,图 2),在此基础上用 CIS-B3LYP/6-311++g** 方法,分别计算了这 2 种 Si₂O 分子由基态跃迁到前 6 个激发态的激发能 E 、波长 λ 、振子强度 f 及跃迁偶极矩 μ ,计算结果列于表 1,表 2.

从计算结果可以看出无外电场时:

1) 直线型 Si-Si-O 分子的第 1 和第 2 激发态,第

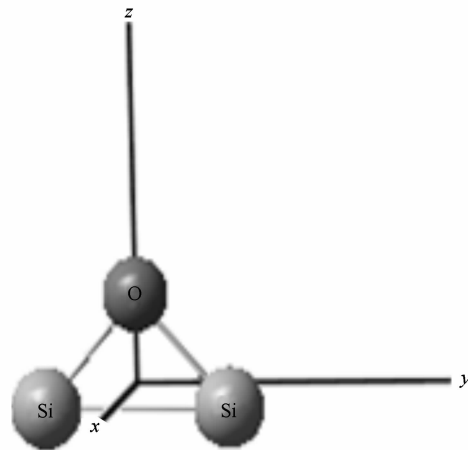


图 1 基态 Si₂O($C_{2v}, ^1A_1$) 优化后的稳定结构

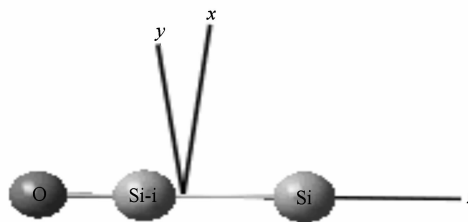


图 2 基态 Si-Si-O($C_{\infty v}, ^3\Sigma^-$) 优化后的稳定结构

表 1 三角型 Si₂O 前 6 个激发态的激发能 E , 波长 λ , 振子强度 f , 跃迁偶极矩 μ

	第 1 激发态	第 2 激发态	第 3 激发态	第 4 激发态	第 5 激发态	第 6 激发态
S	1B_1	1A_2	1A_1	1A_2	1B_2	1A_1
E/eV	1.0635	1.9606	3.6850	4.1971	4.3729	4.9797
λ/nm	1165.8	632.39	336.45	295.40	283.53	248.98
f	0.0007	0.0000	0.0025	0.0000	0.3736	0.0413
μ	0.1581	0.0000	0.1650	0.0000	1.8675	0.5818

表 2 直线型 Si-Si-O 前 6 个激发态的激发能 E , 波长 λ , 振子强度 f , 跃迁偶极矩 μ

	第 1 激发态	第 2 激发态	第 3 激发态	第 4 激发态	第 5 激发态	第 6 激发态
S	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Delta$	$^3\Delta$
E/eV	2.5696	2.5696	2.9469	2.9469	3.1702	3.1702
λ/nm	482.51	482.51	420.73	420.73	391.09	391.09
f	0.0089	0.0089	0.0025	0.0025	0.0000	0.0000
μ	0.6126	0.6126	0.1865	0.1865	0.0000	0.0000

注: S 表示对称性.

3 和第 4 激发态,第 5 和第 6 激发态能级均是 2 重简并的.

2) 直线型 Si-Si-O 分子的第 1 和第 2 激发态 $^3\Pi$ 是二重简并的,这与文献[16]所得到的结论相同,其激发能为 2.5696 eV 与文献[15]的计算结果

2.414—2.622 eV 也非常接近.

3) 三角型 Si₂O 分子由基态到第 2,4 激发态,直线型 Si-Si-O 分子由基态到第 5,6 激发态的跃迁偶极矩 μ 及振子强度 f 均为零,所以均不能发生跃迁.

4) 三角型 Si₂O 分子可由基态向第 1,3,5,6 激

发态跃迁,其吸收谱主要位于红外和紫外光区. 直线型 Si-Si-O 分子可由基态向第 1,2 激发态跃迁,其吸收波长为 482.51 nm,光谱位于蓝光区,向第 3,4 激发态跃迁,其吸收波长为 420.73 nm,光谱位于紫光区. 比较两者数据可知,第 1,2 激发态的振子强度 f 及跃迁偶极矩 μ 均为第 3,4 激发态的近 4 倍,所以分子更容易吸收蓝光而跃迁到第 1,2 激发态.

3.2. 外电场下 Si₂O 分子的激发特性

用密度泛函 B3LYP/6-311++g**优化出 Si₂O 分子在不同外电场作用下的基态稳定结构之后,用

CIS-B3LYP/6-311++g**方法,分别计算了这 2 种 Si₂O 分子由基态跃迁到前 6 个激发态的激发能 E 、波长 λ 、振子强度 f 及跃迁偶极矩 μ . 理论上为了使分子能够更好地共振吸收可见光,这里给三角型 Si₂O 分子加上大小分别为 $F=0.027, 0.030, 0.033, 0.036, 0.039, 0.042$ a. u. 的有限外电场,方向为沿 Si-O 连线的 X 轴方向,对于直线型 Si-Si-O 分子加上大小分别为 $F=-0.001, -0.002, -0.003, -0.004, -0.005, -0.006$ a. u. 的有限外电场,方向为沿 Si-O 连线的 Z 轴方向,计算结果分别列于表 3,表 4.

表 3 三角型 Si₂O 加场后的激发态激发能 E , 波长 λ , 振子强度 f , 跃迁偶极矩 μ

$F/\text{a. u.}$		第 1 激发态	第 2 激发态	第 3 激发态	第 4 激发态	第 5 激发态	第 6 激发态
0.027	S	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$
	λ/nm	1347.54	798.85	526.93	379.77	316.08	299.30
	f	0.0013	0.2129	0.0000	0.1366	0.0006	0.0434
0.030	μ	0.2415	2.3643	0.0258	1.2387	0.0814	0.6543
	λ/nm	1309.83	822.61	499.61	374.45	319.43	318.10
	f	0.0018	0.2430	0.0000	0.1590	0.0004	0.0288
0.033	μ	0.2760	2.5653	0.0208	1.3998	0.0612	0.5495
	S	$^1A''$	$^1A'$	$^1A''$	$^1A'$	$^1A'$	$^1A''$
	λ/nm	1267.81	818.22	473.90	366.73	333.69	322.70
0.036	f	0.0022	0.2698	0.0000	0.1816	0.0167	0.0002
	μ	0.3027	2.6960	0.0187	1.4806	0.4286	0.0483
	λ/nm	1228.51	805.89	449.98	359.24	346.61	326.34
0.039	f	0.0026	0.2907	0.0000	0.2025	0.0058	0.0001
	μ	0.3217	2.7770	0.0191	1.5474	0.2583	0.0394
	λ/nm	1193.28	792.74	427.81	359.90	349.57	330.61
0.042	f	0.0028	0.3066	0.0000	0.0445	0.1696	0.0001
	μ	0.3336	2.8287	0.0211	0.7260	1.0815	0.0339
	λ/nm	1161.94	783.01	407.18	370.25	342.67	335.64
	f	0.0030	0.3166	0.0000	0.0123	0.2042	0.0001
	μ	0.3398	2.8570	0.0240	0.3864	1.5180	0.0299

由以上计算结果可知在有限外电场下时:

1) 加上外电场之后直线型 Si-Si-O 分子激发态的能级简并情况并没有发生变化,仍有三个二重简并的能级.

2) 三角型 Si₂O 分子由基态到前 6 个激发态均可发生跃迁. 直线型 Si-Si-O 分子由基态到第 5,6 激发态,跃迁都是禁戒的,因为其跃迁偶极矩 μ 及振子强度 f 均为零.

3) 三角型 Si₂O 分子第 1,2,3 激发态的激发能随外电场的增大而增大,但前 2 个激发态的增幅较

小而第 3 激发态的增幅较大. 第 4,5,6 激发态的激发能随外电场的增大而有增有减(图 3). 直线型 Si-Si-O 分子的每个激发态的激发能均随外电场的负向增大而降低(图 4).

4) 三角型 Si₂O 分子的第 1,2 激发态跃迁偶极矩均随外电场的增大而增大,第 3,4,5,6 激发态跃迁偶极矩受外电场的影响比较复杂,呈现有增有减的趋势. 直线型 Si-Si-O 分子的第 1,2 激发态跃迁偶极矩均随外电场的增大而增大,第 3,4 激发态跃迁偶极矩随外电场的增大而减小.

表4 直线型 Si-Si-O 加场后的激发态激发能 E 、波长 λ 、振子强度 f 、跃迁偶极矩 μ

$F/a.u.$		第1激发态	第2激发态	第3激发态	第4激发态	第5激发态	第6激发态
	S	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Delta$	$^3\Delta$
-0.001	λ/nm	478.88	478.88	422.06	422.06	389.91	389.90
	f	0.0093	0.0093	0.0023	0.0023	0.0000	0.0000
	μ	0.3832	0.3832	0.1800	0.1800	0.0000	0.0000
-0.002	λ/nm	480.61	480.61	422.18	422.18	392.31	392.31
	f	0.0094	0.0094	0.0022	0.0022	0.0000	0.0000
	μ	0.3856	0.3856	0.1743	0.1743	0.0000	0.0000
-0.003	λ/nm	482.44	482.44	422.32	422.32	394.68	394.68
	f	0.0095	0.0095	0.0020	0.0020	0.0000	0.0000
	μ	0.3882	0.3882	0.1688	0.1688	0.0000	0.0000
-0.004	λ/nm	484.38	484.38	422.47	422.47	397.02	397.02
	f	0.0096	0.0096	0.0019	0.0019	0.0000	0.0000
	μ	0.3907	0.3907	0.1632	0.1632	0.0000	0.0000
-0.005	λ/nm	486.43	486.43	422.65	422.65	399.32	399.32
	f	0.0097	0.0097	0.0018	0.0018	0.0000	0.0000
	μ	0.3942	0.3942	0.1576	0.1576	0.0000	0.0000
-0.006	λ/nm	488.59	488.59	422.84	422.84	401.58	401.58
	f	0.0097	0.0097	0.0017	0.0017	0.0000	0.0000
	μ	0.3960	0.3960	0.1521	0.1521	0.0000	0.0000

注： S 表示对称性（限于篇幅表中几个激发态的对称性相同时，只在首个激发态注明对称性）。

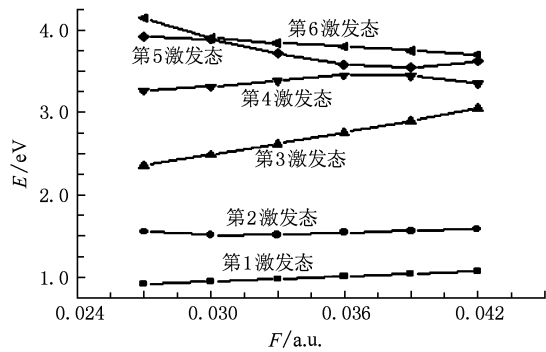


图3 三角型 Si₂O 分子激发能

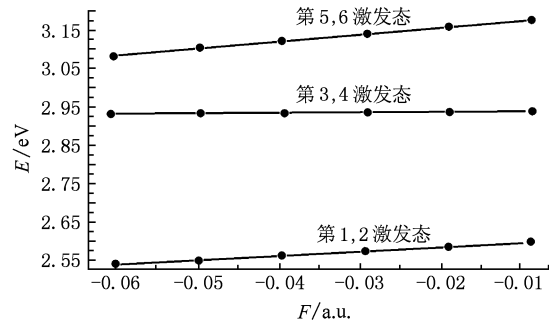


图4 直线型 Si-Si-O 分子的激发能

5) 三角型 Si₂O 分子的第 1,2 激发态的振子强度均随外电场的增大而变大,后 3 个激发态的振子强度随外电场的增大而有增有减. 直线型 Si-Si-O 分子的第 1,2 激发态的振子强度均随外电场的增大而变大,第 3,4 激发态的振子的强度均随外电场的增大而减小. 振子强度反映电子跃迁能力的大小,由式子 $f_{ij} = [8\pi^2 m / (3h^2 e^2)] \times (E_k - E_j) \times |\mu_{ij}|^2$ 可以看出,振子强度 f_{ij} 的大小取决于电子能级间隔 E_k

和跃迁偶极矩的平方 $|\mu_{ij}|^2$ 的大小^[24],因而电场的大小对振子强度的影响也比较复杂.

6) 三角型 Si₂O 分子第 3 激发态的振子强度为零,但其跃迁偶极矩不为零,对应的电子跃迁轨道为 $19A' \rightarrow 21A''$,对于 C_s 群 $A' \times A'' = A''$ 属于 z 对称,跃迁偶极矩的贡献主要来自 z 分量,它符合 C_s 群的选择定则,所以是可以跃迁的. 第 6 激发态当中的一些振子强度很小,说明其跃迁概率非常小,则相应的吸收谱易被相邻吸收光谱所覆盖.

3.3. 外电场下 Si₂O 分子的吸收谱

1) 三角型 Si₂O 分子的前 3 个激发态的激发波长均随着外电场的增大而减小, 第 6 激发态的激发波长反随着外电场的增大而增大, 第 4, 5 激发态的波长受外电场的影响较复杂, 呈现出有增有减的趋势. 直线型 Si-Si-O 分子的前 6 个激发态的激发波长均随着外电场的负向增大而增大, 但其增幅很小.

2) 三角型 Si₂O 分子由基态向第 1, 2 和第 4, 5, 6 个激发态跃迁的吸收谱主要位于红外和紫外光区, 向第 3 激发态跃迁的吸收谱位于紫光, 蓝光和绿光区, 但其光谱相对较弱, 对应的激发波长为 387.95—526.93 nm. 直线型 Si-Si-O 由基态向第 1, 2 激发态跃迁的吸收谱位于蓝光区, 对应波长为 478.88—488.59 nm, 向第 3, 4 激发态跃迁的吸收谱位于紫光区, 对应波长为 422.06—422.847 nm. 对两者振子强度 f 和跃迁偶极矩 μ 进行对比可知, 基态更容易向吸收谱位于蓝光区的第 1, 2 激发态跃迁.

3) 从理论上讲 Si₂O 分子在外场作用下吸收能量, 占据轨道的电子可以被激发至空轨道而形成激发态, 经过复杂的能量传递分子再由激发态发生辐射跃迁回到基态, 是可以释放出蓝光等可见光的.

4. 结 论

本文利用 Gaussian03 程序包^[25] 中的 CIS-B3LYP 方法计算了无外电场时 Si₂O 分子前 6 激发态的激发特性, 然后采用同样的方法对 Si₂O 分子在外场作用下的发光特性进行研究, 对比两者的特征可以得出: 外电场可以对 Si₂O 分子内部的电子分布产生微扰作用, 在外电场作用下不同轨道之间电子发生跃迁, 从而改变了分子原有的激发特性. 三角型 Si₂O 分子由基态向激发态跃迁的激发能, 激发波长, 跃迁偶极矩 μ 及振子强度 f 受外场影响比较复杂, 吸收谱受外电场的影响较强, 无外电场时其吸收谱位于非可见光区, 在一定的电场作用下其吸收谱可以位于紫光, 蓝光和绿光区. 直线型 Si-Si-O 分子的吸收光谱不随外电场的变化而变化, 在有外电场作用时均在蓝光区呈现较强的吸收谱. 本文从理论上验证了直线型 Si-Si-O 在蓝光区有较强的吸收谱, 外电场下三角型 Si₂O 分子在绿光等可见光区也有一定的吸收谱, 这与已经观测到的实验现象相吻合, 也在一定程度上支持了空位缺陷发光模型说.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Canham L T, Barraclough K G, Robbins D J 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1509
- [3] Kanemitsu Y, Suzuki K, Kyushin S, Masumoto H 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13103
- [4] Bao X M, Song H Z 1997 *J. Materials Research* **11** 601 (in Chinese) [鲍希茂、宋海智 1997 材料研究学报 **11** 601]
- [5] Ma Z Y, Guo S H, Chen D Y, Wei D Y, Yao Y, Zhou J, Huang R, Li W, Xu J, Xu L, Huang X F, Chen K J, Feng D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 303
- [6] Zheng L R, Huang B B, Wei J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8612 (in Chinese) [郑立仁、黄柏标、尉吉勇 2009 物理学报 **58** 8612]
- [7] Koch K, Petrova K V, Muschik T, Nikolov A, Gavrilenko V 1992 *MRS Proc.* **283** 197
- [8] Tong S, Liu X N, Bao X M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 469
- [9] Song H Z, Bao X M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6988
- [10] Augustine B H, Hu Y Z, Irene E A, McNeil L E 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3694
- [11] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, Li N S, Min N B 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 850
- [12] Zheng X Q, Guo X L, Liao L S, Liu Z G 1998 *J. Semiconductors* **19** 21 (in Chinese) [郑祥钦、郭新立、廖良生、刘治国 1998 半导体学报 **19** 21]
- [13] Boldyrev A I, Simons J, Zakrzewski V G, Niessen W. V 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 1427
- [14] Lu W C, Wang C Z, Nguyen V, Schmidt M W, Gordon M S, Ho K M 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 693 6
- [15] Brown S T, Petraco N D K, Yamaguchi Y, Schaefer H F 2002 *Polyhedron* **21** 599
- [16] Boldyrev A I, Simons J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 5875
- [17] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *J. Atom. Mole. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和、付依备、高涛、陈银亮、陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [18] Chen X J, Ma M Z, Luo S Z, Zhu Z H 2004 *J. Atom. Mole. Phys.* **21** 19 (in Chinese) [陈晓军、马美仲、罗顺忠、朱正和 2004 原子与分子物理学报 **21** 19]
- [19] Ruan W, Luo W L, Zhang L, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6207 (in Chinese) [阮文、罗文浪、张莉、朱正和 2008 物理学报 **57** 6207]
- [20] Xu G L, Lü W J, Liu Y F, Zhu Z L, Zhang X Z, Sun J F 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4481

- [21] Zhang Y W, Lu Q Z, Liu Y S 1987 *Molecular Spectrum* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) p11 (in Chinese) [张允武、陆庆正、刘玉申 1988 分子光谱学(合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 11 页]
- [22] Iraqi M, Goldberg N, Schwarz H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 11371
- [23] Grimme S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [24] 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、孙金锋 2009 物理学报 **58** 3058]
- [25] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 Gaussian03, Revision B03 (Pittsburgh PA: Gaussian Inc)

Excitation of Si₂O molecule under external electric field*

Xu Guo-Liang Liu Xue-Feng[†] Xia Yao-Zheng Zhang Xian-Zhou Liu Yu-Fang
(College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 4 December 2009; revised manuscript received 5 February 2010)

Abstract

The present work is devoted to the study of the excitation of two kinds of Si₂O isomers. The results show that the excitation energies, oscillator strengths, transition electric dipole moments and absorption spectra are affected evidently by external electric field. The triangular Si₂O(C_{2v}, ¹A₁) has no visible light absorption spectrum under no external electric field, however, it has faint absorption spectrum(407. 18—526. 93 nm) in the visible region under external electric field. The linear Si-Si-O(C_{∞v}, ³Σ⁻) has absorption spectra in blue light region and in purple light both in the presence and in the absence of external electric field. One of the important results is that the linear Si-Si-O has strong blue light absorption spectrum(478. 88—488. 59 nm).

Keywords: Si₂O, external electric field, excited states, absorption spectrum

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

* Project supported by the Foundation for University Young Core Instructors of Henan Province, China (Grant No. 2009GGJS-044), the Natural Science Foundation of Henan Province, China (Grant No. 092300410249), the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2010A140008), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774039).

[†] Corresponding author. E-mail: lxfeng23@sohu.com