

外电场作用下 TiO 光激发特性研究*

徐国亮 夏要争[†] 刘雪峰 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 10 月 22 日收到; 2010 年 1 月 28 日收到修改稿)

利用密度泛函 BLYP 方法优化得到了 TiO 分子的稳定构型, 并计算了 TiO 分子基态在外场作用下前线轨道变化情况, 然后利用杂化组态相互作用 CIS-DFT 方法, 比较了 TiO 分子在外电场下的激发特性. 结果表明, 在一定的电场范围内, 随着电场的增大, α 轨道的最高占据轨道与最低空轨道能隙逐渐变小, β 轨道能隙逐渐变大, 同时可跃迁的低激发态跃迁波长随电场的增大而变长, 高激发态波长变化相对复杂, 且基态跃迁至激发态的耦合强度随外电场的增大而加强.

关键词: TiO, 激发态, 外电场

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

1. 引 言

外场作用下的分子研究在许多领域具有一定的理论和应用价值, 是一项重要的基础性工作, 尤其外场作用下分子激发态的研究是光化学的一个重要方面, 已经成为一个新兴的研究领域. 另外分子在外场作用下, 可以产生阈上电离、阈上解离、新自由基、新激发态的生成等一系列的变化^[1-5], 对研究分子的激发特性, 材料发光^[6]等, 具有十分重要的意义.

TiO 是目前观测到的存在于 M, S 型恒星中最丰富的 3 d 氧化物, 它的电子跃迁对于冷恒星的结构和光谱特性的研究起着十分重要的作用, 可用于 M, S 型恒星的分类, 星云大气模型的研究等方面. 另外一氧化钛分子存在着大量的激发态, 且其光谱特性以及光子、电子截面碰撞激发共振比较复杂, 目前对于它的分子结构的认识还不完善^[7-10]. 分子的外场效应是研究分子结构和特性的重要方面, 也是许多领域的基础性的工作, 因此为了能够进一步认识 TiO 分子的结构和特性, 需对它的外场效应进行研究, 而关于 TiO 分子这方面的研究还未见报道.

首先利用密度泛函 BLYP 方法, 优化得到了 TiO 分子基态在无场下的稳定构型, 再利用杂化 CIS-

DFT 方法, 研究了 TiO 分子从基态到前 6 个激发态的激发特性; 然后利用密度泛函 BLYP 方法, 优化不同外场下 TiO 分子基态构型, 研究其前线轨道变化情况, 杂化 CIS-DFT 方法, 分析电场对激发态跃迁规律的影响.

2. 理论方法

物质辐射吸收过程的 Hamiltonian 可写为^[11]

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

H_0 代表分子体系哈密顿量, H_{int} 代表场与物质相互作用项. 采用半经验的电磁场理论^[12], 即

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

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^[13].

利用能提供较精确结果的 CIS-DFT 方法^[14-16], 计算出上态 (upper state) 到下态 (lower state) 的跃迁矩阵元 μ_{ul} , 则可以用下式计算自发辐射系数 A_{ul} 和吸收系数 B_{lu}

$$\begin{aligned} A_{ul} &= \frac{\hbar\nu_{ul}^3}{\pi^2 c^3} B_{lu} \approx 5.60613 \times 10^{-24} (E_{ul})^2 B_{lu} \\ &= 4.29148 \times 10^3 (\mu_{ul})^2 (E_{lu})^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$B_{lu} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} (\mu_{lu})^2 \approx 7.65498 \times 10^{26} (\mu_{lu})^2, \quad (4)$$

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

[†] 通讯联系人. E-mail: xiayaozheng@yahoo.com.cn

激发能 E_{lu} 单位是 eV, 自发辐射系数 A_{ul} 单位是 s^{-1} , 吸收系数 B_{ul} 单位是 $cm^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1}$. 吸收振子强度 f_{lu} 可表示为

$$g_l f_{lu} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3\hbar} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (5)$$

且

$$g_l A_{ul} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{m c} g_l f_{lu} = 0.667486 \sigma^2 g_l f_{lu}, \quad (6)$$

式中 σ 为波数, 单位 cm^{-1} , 线强 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$),

$$S = |\langle \alpha \Lambda || er || \alpha' \Lambda' \rangle|^2, \quad (7)$$

α 包含了主量子数及其他量子数.

采用密度泛函 BLYP 方法在 6-311 + + G** 基组水平上优化得到一氧化钛的分子稳定构型, 其各原子对应的坐标如图 1 所示, 沿分子轴 z 轴 (平行于 Ti-O 连线) 方向, 加上一系列有限电场, 研究其前线轨道变化情况, 再利用杂化 CIS-DFT/6-311 + + G** 方法分析该分子激发态特性.

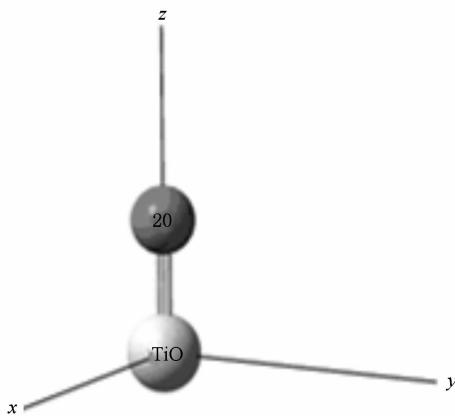


图 1 无外场下的 TiO 分子基态 $C_{\infty v}(X^3\Delta)$ 稳定构型

表 1 TiO 分子的激发能 E , 波长 λ , 振子强度 f , 跃迁矩阵元 μ_{0n} , 爱因斯坦常数 A_{n0} 和 B_{0n}

n	对称性	E/eV	λ/nm	f	μ_{0n}	A_{n0}/s^{-1}	$B_{0n}/cm^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1}$
1	$a^1\Delta$	0.1168	10611.93	0.0000	0.0000	0	0
2	$d^1\Sigma^+$	0.9144	1355.97	0.0000	0.0000	0	0
3	$E^3\Pi$	1.5187	816.38	0.0000	0.0077	2306.4496	0.0589×10^{26}
4	$E^3\Pi$	1.5187	816.38	0.0000	0.0077	2306.4496	0.0589×10^{26}
5	$A^3\Phi$	1.7836	695.14	0.0480	1.0481	14997.1060	8.4090×10^{26}
6	$A^3\Phi$	1.7836	695.14	0.0480	1.0481	14997.1060	8.4090×10^{26}

3.2. 电场对 TiO 分子能级分布及前线轨道的影响

沿平行于 Ti-O 键的分子轴方向 (即 z 方向), 分

3. 结果与讨论

3.1. 无外场时的激发特性

首先, 利用密度泛函 BLYP/6-311 + + G** 方法, 优化得到 TiO 分子基态为 ($X^3\Delta$), 其分子点群为 $C_{\infty v}$, 再利用杂化 CIS-DFT/6-311 + + G** 方法, 对 TiO 分子由基态跃迁至前 6 个激发态的激发能 E 、波长 λ 、跃迁矩阵元 μ_{0n} 等激发参数进行计算, 结果列于表 1.

由表 1 可以看出

1) TiO 分子第 1, 2 激发态与基态多重度不同, 不符合跃迁定则, 不能跃迁; 第 3, 4 激发态是可以跃迁的, 这是由于 $\Delta \otimes \Pi = \Pi + \Phi$, 满足 $C_{\infty v}$ 群激发态的跃迁定则.

2) TiO 分子由基态跃迁到第 3, 4, 5, 6 激发态是允许的, 且第 3, 4 激发态和第 5, 6 激发态分别简并, 其中, 第 5, 6 激发态振子强度, 跃迁矩阵元和爱因斯坦常数要远远大于第 3, 4 激发态, 由此可以说明 TiO 分子较易由基态跃迁到第 5, 6 激发态.

3) 分析激发能发现, 第 3, 4 激发态的激发能和第 5, 6 激发态的激发能与实验值^[17] 接近, 分别为 1.4113 和 1.6538 eV.

4) 分析波长可以看出, 可发生跃迁的能级的激发波长与文献[10]实验值一致, 文献[10]通过不同的方法测量了 TiO 的激发波长在 670.7—1100 nm 之间; 另外, 本文计算结果表明, 第 5, 6 激发态对 695.14 nm 波长的光有较强的吸收, 与文献^[18] 接近, 文献[18]指出, TiO 分子在 685—768 nm 范围内有较强的吸收带.

别有 0.000, 0.004, 0.008, 0.012, 0.016, 0.020 a. u. 的电场, 其中 1 a. u. = 5.14225×10^{11} V/m.

利用密度泛函 BLYP/6-311 + + G** 方法对不同

电场下 TiO 分子基态稳定构型进行优化, 得到其最高占据轨道能量 E_H 、最低空轨道能量 E_L 及能隙 HLG_S, 结果列于表 2 中, 图 2, 图 3 表示不同电场下分子轨道能级分布, 其中短实线为空轨道, 长实线为占据轨道.

表 2 不同电场 F 下 TiO 分子的最高占据轨道 E_H 、最低空轨道 E_L 及能隙 EHLG_S (α 轨道, β 轨道)

$F/a.u.$	轨道	$E_H/a.u.$	$E_L/a.u.$	HLG _S /eV
0.000	α	-0.15272	-0.11777	0.95064
	β	-0.27316	-0.11504	4.300864
0.004	α	-0.15334	-0.11938	0.923712
	β	-0.27430	-0.11315	4.38328
0.008	α	-0.15270	-0.12163	0.845104
	β	-0.27599	-0.11224	4.454
0.012	α	-0.15292	-0.12449	0.773296
	β	-0.27823	-0.11224	4.514928
0.016	α	-0.15396	-0.12795	0.707472
	β	-0.28101	-0.11323	4.563616
0.02	α	-0.15579	-0.13198	0.647632
	β	-0.28443	-0.11520	4.603056

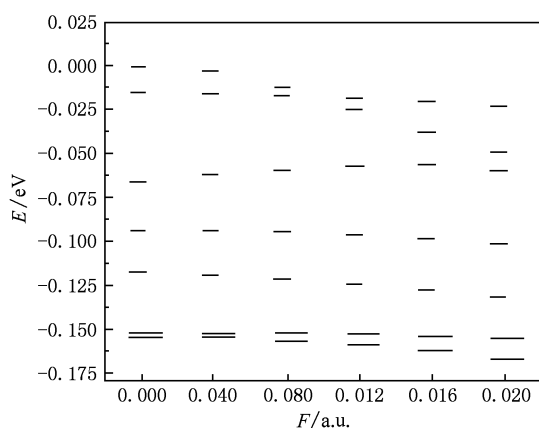


图 2 TiO 分子在外电场下的 (α 轨道) 轨道能级图

量子化学的前线轨道理论认为, 分子参与反应, 分子轨道要发生变化, 优先起作用的是前线分子轨道, 即最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO). E_H 为 HOMO 的能量, 它是分子给出电子能力的量度, E_H 越低, 则该轨道中的电子越稳定, 分子给电子能力越小, 反之, 若分子的 E_H 越高, 则该分子越易提供电子参与反应. E_L 是 LUMO 的能量, E_L 越低, 该分子接受电子能力越强. 本文通过计算得到 TiO 分子的 HOMO 与 LUMO, 如图 4 所示.

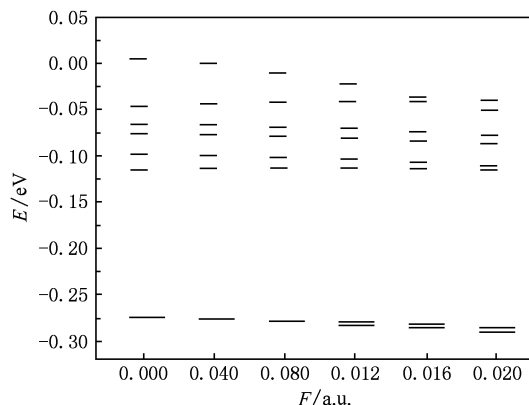


图 3 TiO 分子在外电场下的 (β 轨道) 轨道能级图

分析 TiO 分子 α 轨道 (图 4) 可以看出, 最高占据轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO 的电子密度主要集中在 Ti 原子上, 说明了前线轨道主要来自 Ti 原子, 且 HOMO 和 LUMO 均为反键 π 轨道, 同时, 计算结果表明, HOMO 和 LUMO 主要来源于 Ti 原子的 d 电子. 分析 β 轨道 (图 4) 可以看出, 在电场在 0.000—0.008 a. u. 时, 最高占据轨道 HOMO 为三重简并轨道, 其中前两个简并轨道为反键 π 轨道, 第三个简并轨道为反键 σ 轨道, 该 HOMO 主要来源于 O 原子的 p_x 电子与 Ti 原子的 d 电子的组合, 但随着电场的增大, HOMO 逐渐变为单重简并, 简并被破坏; β 轨道的最低空轨道 LUMO 为成键 σ 轨道, 主要来自 Ti 原子的 s 电子.

由表 2 和图 2, 图 3 可以看出, 电场对 α 轨道 LUMO 的影响较大, 随着电场的增大, LUMO 能量下降较快, 而对 HOMO 的影响不大, 分析发现, 最高占据轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO 之间的能隙逐渐变小, 同时电场对占据轨道的内层电子的影响比较大, 例如 $F = 0.000$ a. u. 时, 占据轨道的间隔较小, 而 $F = 0.02$ a. u. 时, 占据轨道间隔较大, 这是由于电场强度大导致 TiO 分子形变程度较大, 从而影响到内层电子; 电场对 β 轨道的 HOMO 和 LUMO 有一定的影响, 能量均随电场的增大而下降, 能隙不断增加, 且占据轨道内层电子能级间隔也随电场增大而增大.

3.3. 电场对 TiO 分子激发态的影响

在得到不同电场下 TiO 分子基态构型基础上, 利用 CIS-DFT/6-311 + +G** 方法研究了 TiO 分子前 6 个激发态的激发特性, 包括激发能 E (图 5)、振子强度 f 和激发波长 λ (表 3).

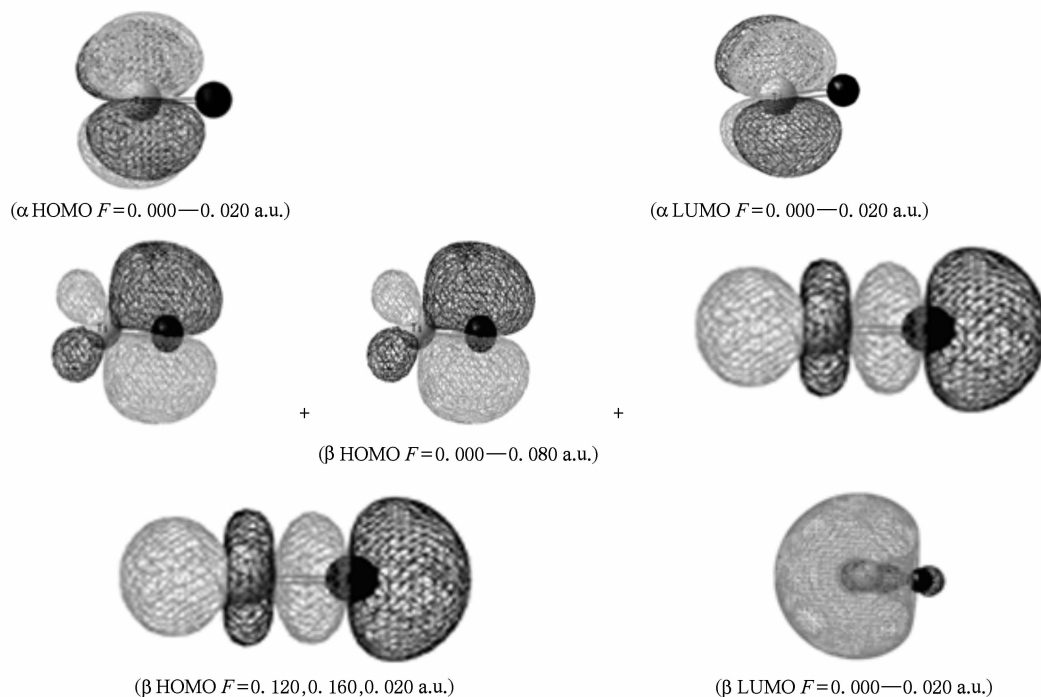
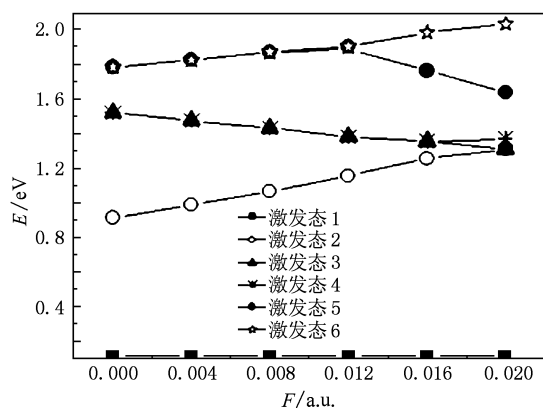


图4 不同外场下 TiO 分子最高占据轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO

图5 激发能 E 随电场 F 的变化

分析激发能(图5)可以看出: 激发能随电场的变化较复杂, 其中第2,6 激发态激发能随电场的增大而增加, 第3 激发态随电场的增大而减小, 第4 激发态随电场的增大先减小后增大, 第5 激发态先增大后减小, 从跃迁轨道分析可知, 在电场 0.000—0.016 a. u. 范围内, 第4 激发态的跃迁轨道为 16—19 α , 随着电场增大, 跃迁轨道变为 15—17 α , 激发能升高; 而在 0.000—0.08 a. u. 范围内, 第5 激发态跃迁轨道为 15—18 α , 随着电场的增大, 跃迁轨道变为 16—20 α , 激发能下降。

分析波长(表3)可以看出, 随着电场的增大, 可

发生跃迁的第3,4 激发态波长随之变长; 而第5,6 激发态变化较复杂, 这是由于电场的增大, 导致激发能改变, 从而引起波长的复杂变化。

分析振子强度(表3)可以看出, 电场对激发态的振子强度的影响也较大, 第2 激发态在电场 0.000—0.016 a. u. 范围时, 跃迁轨道为 15—17 α , 振子强度为 0, 当电场增至 0.020 a. u. 时, 跃迁轨道变为 16—18 α , 振子强度为 0.0006, 因此跃迁概率变大; 第4,5 激发态随着电场的增大, 跃迁轨道发生改变, 振子强度变化相对复杂, 第4 激发态在电场为 0.004—0.016 a. u., 第5 激发态在 0.000—0.008 a. u. 时, 振子强度不为 0, 其他均为 0. 说明了随电场的增加, 激发态的跃迁轨道发生变化, 对电子的跃迁概率产生了一定的影响。

随着电场的增大, 也会引起 TiO 分子激发态简并度的变化. 由表3,4 可以看出, 随着电场的增加, 第3,4 激发态和第5,6 激发态简并分别被破坏, 这是由于电场增大, 使得他们的跃迁轨道发生了改变, 如第3,4 激发态轨道由 16—18 α 和 16—19 α 变为 16—19 α 和 15—17 α , 第5,6 激发态则由 15—18 α 和 15—19 α 变为 16—20 α 和 15—18 α , 使得激发能、振子强度产生了不同的变化, 因而, 破坏了它们的简并度。

表3 电场对 TiO 分子激发态的振子强度 f 和激发波长 λ 的影响

$F/a. u.$		1	2	3	4	5	6
0.000	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0480	0.0480
	λ/nm	10611.93	1355.97	816.38	816.38	695.14	695.14
0.004	f	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0538	0.0538
	λ/nm	10572.93	1254.71	841.41	841.41	679.98	679.98
0.008	f	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0601	0.0601
	λ/nm	10524.38	1161.96	866.69	866.69	663.27	663.27
0.012	f	0.0000	0.0000	0.0003	0.0003	0.0000	0.0655
	λ/nm	10468.56	1071.94	898.33	898.33	657.40	652.26
0.016	f	0.0000	0.0000	0.0003	0.0003	0.0000	0.0746
	λ/nm	10409.47	986.28	915.18	915.58	703.85	625.37
0.020	f	0.0000	0.0006	0.0006	0.0000	0.0000	0.0810
	λ/nm	10351.60	947.71	947.68	904.58	756.78	610.39

3.4. 电场对 TiO 分子激发态耦合强度的影响

场与物质之间的相互作用是许多动力学研究的重要课题,外电场作用下电子态的耦合强

度,其计算公式为: $W_{ij} = \mu_{ij}F(t)$, 其中, μ_{ij} 表示偶极矩阵元, $F(t)$ 表示外电场^[19]. 本文计算了外电场对 TiO 分子激发态耦合强度的影响,结果如表 4 所示.

表4 电场对 TiO 分子激发态耦合强度的影响 (单位: a. u)

$F/a. u.$	1	2	3	4	5	6
0.000	0	0	0	0	0	0
0.004	0	0	0.000118	0.000118	0.0043892	0.0043892
0.008	0	0	0.00023	0.00023	0.0091664	0.0091664
0.012	0	0	0.0010836	0.0010836	0.0000096	0.0142272
0.016	0	0	0.001632	0.001632	0.0000016	0.0198304
0.020	0	0.002642	0.002714	0.000004	0	0.02551

分析外电场对 TiO 分子耦合强度的影响可以看出,当基态跃迁至激发态的跃迁轨道未发生变化时,其耦合强度均随外电场的增大而增加,而当他们的跃迁轨道发生变化时,有的激发状态也发生了变化,耦合强度则发生了较大的改变,如第 3, 第 4 激发态,在 0.000—0.016 a. u. 时,其耦合强度均随电场的增大而上升,在 0.016—0.020 a. u. 时,第 4 激发态的耦合强度下降,原因时第 4 激发态的跃迁轨道由原来的 16—19 α 变为 15—17 α ,其激发状态也发生变化,而第 3 激发态由 16—18 α 变为 16—19 α ,这是两个简并的状态,即激发状态未发生变化,因此其耦合强度变化随电场的增加而增加,与文献[19]研究外场对 NO 分子作用结果一致,文献[19]发现随着外场的增加,电子态之间的耦合强度加强.

4. 结 论

本文采用密度泛函 BLYP 和组态相互作用方法对不同外电场下一氧化钛分子激发态特性进行了研究,结果表明外电场的大小对分子能级分布、激发特性等均有一定的影响,结论如下:

1. 在无外场作用时,基态到第 1,2 激发态不能发生跃迁;第 3,4,5,6 激发态可以跃迁,但又存在着差异,即基态相对较易跃迁至第 5,6 激发态.
2. 在外场作用下,随着电场的增加,第 2 激发态禁戒被破坏;第 3,4 和第 5,6 激发态的简并随着电场的增大而消失;同时可发生跃迁的激发态的振子强度、激发能变化较为复杂.

3. 外场作用下, 电场对 α 轨道与 β 轨道最高占据轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO 能量、能隙, 以及占据轨道的内层电子有一定的影响, 且电场的增大破坏了 TiO 分子 β 轨道的最高占据轨道 HOMO

的简并度; 另外, 电场对 TiO 分子激发态的激发波长也产生了一定的影响.

4. 外场作用下, TiO 分子由基态跃迁至激发态的耦合强度随电场的增大而加强.

-
- [1] Zavriev A, Bucksbaum P H, Squier J, Salane F 1993 *J. Phys. Rev. Lett.* **70** 1077
- [2] Mevel E, Breger P, Trainham R, Petite G, Agostini P, Migus A, Chambaret J P, Antonetti A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 406
- [3] Ellert Ch, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** 3170
- [4] Mevel E, Breger P, Trainham R 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 406
- [5] Ziekiewicz C J, Gu Y Y and Farkas A M 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 86
- [6] Huang R, Dong H P, Wang D Q, Chen K J, Ding H L, Xun J, Li W, Ma Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2072 (in Chinese) [黄锐、董恒平、王旦清、陈坤基、丁宏林、徐骏、李伟、马忠元 2009 物理学报 **58** 2072]
- [7] Lu Z H, Cao J X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3336
- [8] Charkes W B, Phillippe M 1995 *Theor. Chim. Acta* **90** 189
- [9] Brendan M M, Connor P B, Keith A B 2001 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 179
- [10] Plez B 1998 *Astron. Astrophys.* **337** 495
- [11] 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]
- [12] Cooper G, Olney T N, Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [13] Hennico G, Delhalleet J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **152** 207
- [14] Grimme S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [15] Cramer C J 2002 *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (New York: Wiley) p441
- [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.* **14** 1101
- [17] Huber K P, Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York
- [18] Liu Z T, Li X R, Wu F C, Zhao Y H 2007 *Acta Electro. Sin.* **35** 157 (in Chinese) [刘中田、李乡儒、吴福超、赵永恒 2007 电子学报 **35** 157]
- [19] Meng Q T, Yang G H, Sun H L, Han K L, Lou N Q 2003 *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **67** 0632021

Effect of external electric field excitation on titanium monoxide*

Xu Guo-Liang Xia Yao-Zheng[†] Liu Xue-Feng Zhang Xian-Zhou Liu Yu-Fang

(College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

(Received 22 October 2009; revised manuscript received 28 January 2010)

Abstract

The present paper is devoted to the calculating of transition wavelengths, oscillator strength, Einstein A_{n0} and B_{0n} coefficients of titanium monoxide molecule from ground state to the first six different excited states by employing the density function theory BLYP and the single substitute configuration interaction approach with basis set 6-311++G**. The excited states of titanium monoxide molecule under different external electric fields are also investigated. It is shown that the α HOMO-LUMO gaps become smaller and the electrons of the occupied orbital tend to the virtual orbital as the external electric field intensity increases, and the β HOMO-LUMO gaps become bigger, while the variation in excitation wavelength of high-excited states turns more complicated than that of low-excited states, and the coupling strengths of excited states increase with external electric field increasing.

Keywords: TiO, excited states, external electric field

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

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

[†] Corresponding author. E-mail: xiayaozheng@yahoo.com.cn