

# 外电场作用下二氧化硅分子的光激发特性研究<sup>\*</sup>

徐国亮 吕文静<sup>†</sup> 刘玉芳 朱遵略 张现周 孙金锋

(河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2008 年 5 月 18 日收到, 2008 年 6 月 22 日收到修改稿)

采用密度泛函 B3P86 和组态相互作用方法在 6-311G<sup>\*\*</sup> 基组水平上计算了二氧化硅分子从基态到前 5 个激发态的跃迁波长、振子强度、自发辐射系数  $A_{n0}$  和吸收系数  $B_{0n}$  ( $n = 1-5$ )。研究了外电场对二氧化硅分子激发态的影响规律。结果表明, 随外电场强度增大, 最高占据轨道与最低空轨道能隙变小, 占据轨道的电子易于激发至空轨道, 因而在外场作用下分子易于激发。

关键词: SiO<sub>2</sub>, 激发态, 外电场

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

## 1. 引 言

研究分子与外场间的作用, 特别是研究外场作用下分子发生的物理化学变化, 对了解分子光激发特性等十分重要。分子在外场作用下产生很多高能量的分子激发态和次级电子, 进而能量较高的激发态和次级电子发生一系列物理化学变化和新现象, 如化学键的断裂、阈上电离<sup>[1]</sup>、阈上解离<sup>[2]</sup>、键软化<sup>[3]</sup>、库仑爆炸<sup>[4,5]</sup>、分子在强场中重新取向<sup>[6]</sup>以及新激发态形成等。分子激发态的研究对光化学和辐射化学有十分重要的意义, 已成为一个新兴的研究领域。外场对分子的作用为电场和磁场的综合作用, 主要表现为电场对分子的作用。

二氧化硅作为世界上真正实现产业化的无机纳米粉材料, 因其光学性能优良而被广泛应用于光导纤维等诸多行业的产品中<sup>[7]</sup>。传统的二氧化硅由于其 8.8 eV 的禁带宽度而被认为是光惰性材料, 不能产生光发射。但对二氧化硅玻璃以及薄膜的光学性能研究显示, 在纳米二氧化硅中存在多种具有强紫外吸收的光活性缺陷中心, 并且在从紫外到可见光区域具有发光效应, 使其在光学领域具有良好的使用性能<sup>[8]</sup>。二氧化硅薄膜由于在电致或光致的情况下能够发可见光, 从而备受人们的青睐<sup>[9,10]</sup>。要研究二氧化硅分子的光激发特性, 就必须研究外电场

作用下二氧化硅分子的性质。但对外电场作用下二氧化硅分子性质的研究文献报道很少, 特别是对二氧化硅在外电场作用下的激发态规律的研究我们还未见文献报道, 已知的文献 [11] 仅研究了二氧化硅分子的基态结构与分析势能函数。

本文首先在得到二氧化硅分子基态稳定结构的基础上, 采用密度泛函 B3P86<sup>[12]</sup>和组态相互作用 CIS 方法在 6-311G<sup>\*\*</sup> 基组水平上计算了二氧化硅分子从基态到前 5 个激发态的跃迁波长、振子强度、自发辐射系数  $A_{n0}$  和吸收系数  $B_{0n}$  ( $n = 1-5$ ), 然后用 B3P86/6-311G<sup>\*\*</sup> 方法对处于外电场作用下的二氧化硅分子的基态几何结构进行优化, 得到其稳定构型, 在同样的基组水平上采用杂化 CIS-DFT 方法 (CIS-B3P86) 研究外电场对其分子激发态的影响。

## 2. 理论方法

物质辐射吸收过程的 Hamiltonian 可写为<sup>[13]</sup>

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

式中  $H_0$  代表分子体系哈密顿量,  $H_{int}$  代表场与物质的相互作用项。处理该问题严格的方法是采用基于玻色-爱因斯坦量子统计理论 (Bose-Einstein quantum statistics) 的二次量子化。为了简化, 采用了半经验的电磁场理论, 即<sup>[14]</sup>

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

<sup>\*</sup> 河南省教育厅基础科研项目 (批准号: 2008A140006), 国家自然科学基金 (批准号: 10774039) 和河南省自然科学基金 (批准号: 072300410130) 资助的课题。

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: lvwj2002@yahoo.com.cn

式中  $\mu$  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<sup>[15]</sup>. 在含时辐射中, 分子可以从低激发态跃迁到高激发态.

在本文中采用能提供较精确结果的 CIS-DFT 方法<sup>[16-18]</sup>. 基本思路是: 所有 HF 轨道以 Kohn-Sham 等值表示, 库仑积分与对角矩阵元赋予经验值. 在单激发相互作用中, 有一个占据轨道  $MO\psi_a$  和一个空轨道  $MO\psi_r$  组合成表示单激发组态的 CI-Hamiltonian 矩阵元为<sup>[18]</sup>

$$\psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r = \epsilon_r^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - J_{ar} + 2K_{ar}, \quad (3)$$

$$\psi_0 | H | \psi_a^r = \sqrt{2} (\psi_0 | f | \psi_r), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \psi_a^r | H | \psi_b^s \\ &= (\psi_r | f | \psi_s) \delta_{ab} - (\psi_a | f | \psi_b) \delta_{rs} \\ & - (\psi_a \psi_b \psi_r \psi_s) + (\psi_a \psi_r \psi_b \psi_s), \end{aligned} \quad (5)$$

式中,  $\psi_0$  是具有 HF 期望值  $E_0$  的闭壳层参考行列式,  $H$  为单-双电子 Hamiltonian,  $\psi_a^r$  是单激发波函数. 根据密度泛函理论 (3) 式的  $\epsilon_r^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}}$  可以以  $\epsilon_r^{\text{ks}} - \epsilon_a^{\text{ks}}$  来代替, 即

$$\psi_a^r | H - E_0 | \psi_a^r = \epsilon_r^{\text{ks}} - \epsilon_a^{\text{ks}} - J_{ar} + 2K_{ar}, \quad (6)$$

式中  $\epsilon_r^{\text{ks}}, \epsilon_a^{\text{ks}}$  是 Kohn-Sham 轨道,  $J_{ar}, K_{ar}$  分别是库仑和交换积分.

如果计算出上态 (upper state) 到下态 (lower state) 的跃迁矩阵元  $\mu_{ul}$ , 则可以用下式计算自发辐射系数  $A_{ul}$  和吸收系数  $B_{lu}$ <sup>[19]</sup>

$$\begin{aligned} A_{ul} &= \frac{\hbar\nu_{ul}^3}{\pi^2 c^3} B_{lu} \approx 5.60613 \times 10^{-24} (E_{ul})^3 B_{lu} \\ &= 4.29148 \times 10^3 (\mu_{ul})^2 (E_{lu})^3, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} B_{lu} &= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} (\mu_{lu})^2 \\ &\approx 7.65498 \times 10^{26} (\mu_{lu})^2, \end{aligned} \quad (8)$$

式中激发能  $E_{lu}$  单位是 eV, 自发辐射系数  $A_{ul}$  单位是  $s^{-1}$ , 吸收系数  $B_{lu}$  单位是  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ .

吸收振子强度  $f_{lu}$  可表示为<sup>[20]</sup>

$$g_1 f_{lu} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3\hbar} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (9)$$

且

$$g_1 A_{ul} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{m c} g_1 f_{lu} = 0.667486 \sigma^2 g_1 f_{lu}. \quad (10)$$

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

$$S = | a \Delta | | e r | | a' \Lambda' |^2, \quad (11)$$

其中  $a$  包含了主量子数及其他量子数.

二氧化硅分子按其标准坐标计算, 1Si, 2O, 3O 原子均位于  $xz$  平面, 沿  $x$  轴方向 (垂直于 1Si-2O 连线) 加上一系列有限的外电场 (0.00—0.06 a. u., 约 0—31 GV/m), 采用 B3P86 方法在 6-311G\*\* 基组水平上优化二氧化硅分子结构 (如图 1 所示), 在得到稳定结构的基础上, 使用杂化 CIS-DFT/6-311G\*\* 方法研究其激发态特性.

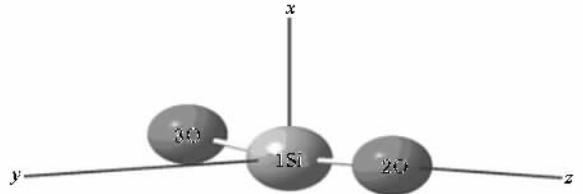


图 1 无外场时二氧化硅分子基态  $C_{2v}(X^1A_1)$  结构

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 无外场时二氧化硅分子的吸收与辐射特性

首先, 对无外场时二氧化硅分子基态进行结构优化, 基态为  $C_{2v}(X^1A_1)$ , 然后在得到精确结构参数的基础上, 使用 CIS 和密度泛函 B3P86 方法在 6-311G\*\* 基组水平上计算了二氧化硅分子前 5 个激发态的激发能  $E$ , 波长  $\lambda$ , 跃迁矩阵元  $\mu_{0n}$  (0-基态,  $n$  为 1—5, 代表激发态), 振子强度  $f$ , 自发辐射系数  $A_{n0}$  和吸收系数  $B_{0n}$ , 结果列于表 1 中.

由表 1 可以看出: 由二氧化硅分子基态到 1, 2

表 1 二氧化硅分子激发能  $E$ , 波长  $\lambda$ ,  $\mu_{0n}$ , 振子强度  $f$ , 自发辐射系数  $A_{n0}$  和吸收系数  $B_{0n}$

$n$	$E/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$	$\mu_{0n}/\text{a. u.}$	$f/\text{a. u.}$	$A_{n0}/\text{s}^{-1}$	$B_{0n}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$
1	4.3050	288.00	0	0	0	0
2	4.3050	288.00	0	0	0	0
3	5.7786	214.56	0.777521	0.0856	86631.65571	$4.63 \times 10^{26}$
4	5.7786	214.56	0.777521	0.0856	86631.65571	$4.63 \times 10^{26}$
5	6.2236	199.22	0.489600	0.0366	39844.94718	$1.83 \times 10^{26}$

激发态都是偶极跃迁禁戒的,其中  $\mu_{0n}$  ( $n = 1, 2$ ) 均为零,无外场作用,均不能激发,其原因为  $\Delta S \neq 0$ . 由二氧化硅分子基态到 3, 4, 5 激发态都是可跃迁的,但其中存在很大的差异. 基态跃迁到第 3, 4 激发态的爱因斯坦系数亦即自发辐射系数  $A_{n0}$  和吸收系数  $B_{0n}$  相同,并且要大于基态跃迁到第 5 激发态的爱因斯坦系数,振子强度方面亦然. 表明其跃迁难易程度是不同的. 比较第 3 (或 4), 5 这两个激发态数据,可以看出,基态跃迁到第 3 (或 4) 激发态的振子强度、爱因斯坦系数要大于基态跃迁到第 5 激发态的相应数据,因而说明在无外场作用下,二氧化硅分子易于向较低的激发态跃迁.

### 3.2. 电场对二氧化硅分子轨道能级分布的影响

在 Gaussian03 程序中,分子的哈密顿量中加入

表 2 二氧化硅分子体系  $E$ ,  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_g$  和  $E_F$  与电场  $F$  的关系

$F/a.u.$	$E/a.u.$	$E_H/a.u.$	$E_L/a.u.$	$E_g/eV$	$E_F/eV$
0.00	-440.5263636	-0.36961	-0.15051	5.962062	-7.07655
0.01	-440.5284569	-0.36989	-0.15355	5.886958	-7.12182
0.02	-440.5347437	-0.37056	-0.16162	5.685592	-7.24073
0.03	-440.5451772	-0.37137	-0.17262	5.408306	-7.40142
0.04	-440.5596162	-0.37213	-0.18430	5.111155	-7.57068
0.05	-440.5778520	-0.37284	-0.19551	4.825433	-7.73286
0.06	-440.5996569	-0.37349	-0.20639	4.547058	-7.88973

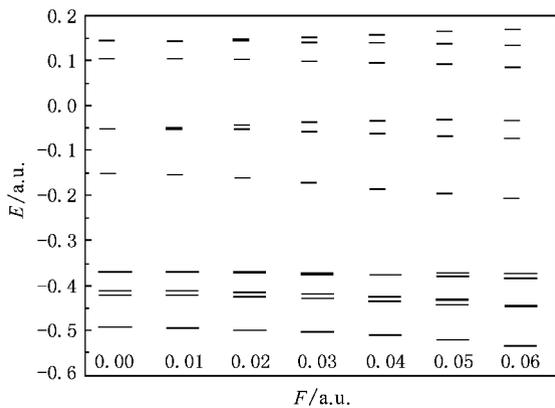


图 2 二氧化硅分子的轨道能级

子亲和势相当,LUMO 能级越低,该分子越易得到电子. HOMO 与 LUMO 能隙差的大小反映了电子从占

了  $\mu \cdot F$ ,  $\mu$  代表分子的偶极矩,  $F$  代表电场. 设电场方向垂直于 1Si—2O 键的分子轴,即沿  $x$  轴方向,分别有 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 (a.u.) 的有限场.  $1 a.u. = 5.14225 \times 10^{11} V/m$ .

由 B3P86/6-311G \*\* 方法优化得到了不同外电场下的二氧化硅分子的基态稳定构型,得到分子体系总能量  $E$ , 最高占据轨道能量  $E_H$ , 最低空轨道能量  $E_L$ , 能隙  $E_g$  和费米能级  $E_F$  (见表 2), 其中费米能级一种合理的近似是处于禁带的中部,即  $E_F = E_L + (E_H - E_L) \cdot 2^{-21}$ . 二氧化硅分子在不同电场下的轨道能级分布绘成能级图,如图 2 所示,其中,短实线代表空轨道,长实线代表占据轨道.

最高占据轨道 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. 而最低空轨道 LUMO 能级在数值上与分子的电

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 2 可以看出,随外电场强度增大,系统总能量一直有所下降,费米能级亦然. 外场对系统最低空轨道影响较大,同时最高占据轨道与最低空轨道能隙变小(见图 2). 因而占据轨道的电子易于激发至空轨道,形成空穴.

### 3.3. 电场对二氧化硅分子激发态的影响

在得到不同外电场下二氧化硅分子基态稳定构型的基础上,利用 CIS 和 B3P86/6-311G \*\* 方法计算了二氧化硅分子在不同电场下由基态跃迁至前 5 个激发态的跃迁矩阵元  $\mu_{0n}$  ( $0$ -基态,  $n$  为 1—5, 代表激发态)(见表 3), 波长  $\lambda$  如图 3 所示, 振子强度  $f$  如图 4 所示.

表3 电场对二氧化硅分子激发态跃迁矩阵元  $\mu_{0n}$  的影响

$F/\text{a.u.}$	$\mu_{0n}/\text{a.u.}$				
	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
0.00	0.0000	0.0000	0.7775	0.7775	0.4896
0.01	0.0000	0.0398	0.7428	0.7477	0.5045
0.02	0.0000	0.0680	0.6815	0.6887	0.5317
0.03	0.0000	0.0845	0.6282	0.6331	0.5564
0.04	0.0000	0.0936	0.5879	0.5909	0.5728
0.05	0.0000	0.0993	0.5572	0.5601	0.5815
0.06	0.0000	0.1038	0.5323	0.5370	0.5850

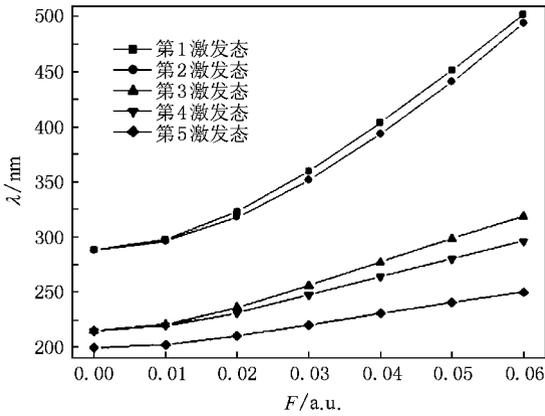


图3 二氧化硅分子由基态跃迁至前5个激发态的波长随电场的变化

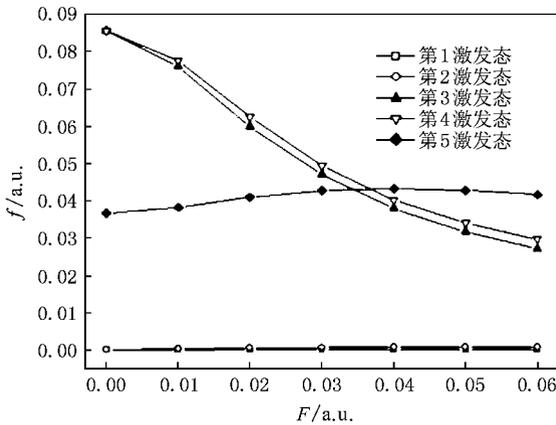


图4 二氧化硅分子由基态跃迁至前5个激发态的振子强度随电场的变化

由表3可以看出,二氧化硅分子基态到第1激发态不论是否有外电场存在,都是偶极跃迁禁戒的,其跃迁矩阵元为零,其原因为 $\Delta S \neq 0$ 。分析波长随外电场变化(如图3所示)可以看出,二氧化硅分子由基态跃迁到第1至第5激发态的波长均随外电场增

大而变长,主要原因是在外电场作用下,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,使激发能降低,波长变长。

分析振子强度随外电场变化(如图4所示)可以看出,外电场对二氧化硅分子由基态跃迁至第1激发态的振子强度没有影响, $f$ 为零, $f$ 为零的跃迁是理论禁戒的,外电场对二氧化硅分子由基态跃迁至第2激发态的振子强度影响不大, $f$ 随电场强度增大略微有些上升;二氧化硅分子由基态跃迁至第3,4激发态的振子强度均随电场强度增大而降低;二氧化硅分子由基态跃迁至第5激发态的振子强度随电场强度增大而增强。说明电场强度的大小对振子强度的影响比较复杂,有的增强有的降低,表明电子跃迁光谱强度受外场影响。主要原因是:分子或原子的电子系统由于光或电的作用由能量较低的 $E_j$ 状态向较高的 $E_k$ 状态跃迁时,随着跃迁,光吸收带在振动频率 $\nu_{kj} = (E_k - E_j)/h$ ( $h$ 为普朗克常数)处成为极大。振子强度就是这个吸收带对光的吸收强度,它是用相当于多少个具有与电子相同质量 $m$ 及电荷 $e$ ,且振动频率为 $\nu_{kj}$ 的经典谐振子来表示的。假设电子系统的电偶极矩为 $\mu$ ,状态 $j$ 与 $k$ 之间的跃迁矩阵元为 $\mu_{kj}$ ,振子强度 $f_{kj} = [8\pi^2 m / (3h^2 e^2)] \times (E_k - E_j) \times |\mu_{kj}|^2$ 。不难发现, $f_{kj}$ 的大小主要取决于电子态能级间隔 $E_k - E_j$ 与跃迁矩阵元 $\mu_{kj}$ 绝对值平方的乘积。虽然电子态能级间隔随电场强度增大而减小,但是由表3可以看出电场强度的大小对跃迁矩阵元 $\mu_{0n}$ 的影响比较复杂,因而电场强度的大小对振子强度影响比较复杂,有的增强有的降低。

## 4. 结 论

本文采用密度泛函 B3P86 方法和组态相互作用

原理研究了外场作用下二氧化硅分子激发态的性质,结果表明外电场的大小对分子能级分布、激发态等均有一定的影响.经过系统分析可得如下结论:

1. 无外场作用时由二氧化硅分子基态至第 1, 2 激发态都是偶极跃迁禁戒的,至第 3, 4, 5 激发态都是可跃迁的,但其中存在很大的差异,二氧化硅分子易于向较低的激发态跃迁.

2. 外场对系统最低空轨道影响较大,随外电场强度增大,系统总能量一直有所下降,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,占据轨道的电子易于激发

至空轨道,形成空穴.

3. 二氧化硅分子基态到第 1 激发态不论是否有外电场存在,都是偶极跃迁禁戒的,其跃迁矩阵元为零,其原因为  $\Delta S \neq 0$ .

4. 外电场作用下,二氧化硅分子由基态跃迁至前 5 个激发态的波长均随外电场增大而变长,最高占据轨道与最低空轨道能隙变小,激发能降低,波长变长,分子易于激发;电场强度的大小对振子强度影响比较复杂,有的增强有的降低,表明电子跃迁光谱强度受外场影响.

- [ 1 ] Mevel E, Breger P, Trainham R, Petite G, Agostini P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 406
- [ 2 ] Zavriyev A, Bucksbaum P H, Squier J, Salane F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1077
- [ 3 ] Bucksbaum P H, Zavriyev A, Muller H G, Schumacher D W 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1883
- [ 4 ] Brewczyk M, Clark C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 191
- [ 5 ] Li X, Ren H Z, Ma R, Chen J X, Yang H, Gong Q H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1564
- [ 6 ] Ellert C H, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R 3170
- [ 7 ] Hong Y L, Shang T C, Jin Y W, Yang F, Wang C 2005 *Chemical Journal of Chinese Universities* **26** 985 ( in Chinese ) [ 洪友良、商铁存、靳玉伟等 2005 高等学校化学学报 **26** 985 ]
- [ 8 ] Morita M, Kajiyama S, Rau D, Sakurai T, Iwamura M 2003 *J. Luminesc.* **102** 608
- [ 9 ] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2033
- [ 10 ] Hayashi S, Yamamoto K 1996 *J. Luminesc.* **70** 352
- [ 11 ] Wu D L, Cheng X L, Yang X D, Xie A D, Yu X G, Deng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 147 ( in Chinese ) [ 伍冬兰、程新路、杨向东、谢安东、余晓光、邓小辉 2007 物理学报 **56** 147 ]
- [ 12 ] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 ( in Chinese ) [ 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408 ]
- [ 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 ] Cooper G, Olney T N, Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [ 15 ] Hennico G, Delhallee J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **152** 207
- [ 16 ] Grimme S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [ 17 ] Cramer C J 2002 *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* ( New York: Wiley ) p441
- [ 18 ] 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
- [ 19 ] Chaudhuri R K, Mudholkar A, Freedet K F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9252
- [ 20 ] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Chin. J. 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 ]
- [ 21 ] Li Y D, Li H H, Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2349 ( in Chinese ) [ 李英德、李红海、王传奎 2002 物理学报 **51** 2349 ]

# Effect of external electric field on the optical excitation of silicon dioxide \*

Xu Guo-Liang   Lü Wen-Jing<sup>†</sup>   Liu Yu-Fang   Zhu Zun-Lie   Zhang Xian-Zhou   Sun Jin-Feng

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

( Received 18 May 2008 ; revised manuscript received 22 June 2008 )

## Abstract

The transition wavelengths , oscillator strength , Einstein  $A_{n0}$  and  $B_{0n}$  coefficients of excitation of silicon dioxide molecule from ground state to the first five different excited states are calculated by employing density function theory B3P86 and single substitute configuration interaction approach with basis set 6-311G \* \* . The excited states of silicon dioxide molecule under different external electric fields are investigated . It is shown that the HOMO-LUMO gaps become smaller and the electrons of the occupied orbital are more apt be excited to the virtual orbital as the external electric field intensity becomes stronger . Thus the application of the external electric field facilitates the excitation of the SiO<sub>2</sub> molecules .

**Keywords :** SiO<sub>2</sub> , excited states , external electric field

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

\* Project supported by the Basic Research Program of the Education Department of Henan Province , China( Grant No. 2008A140006 ) , the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774039 ) and the Natural Science Foundation of Henan Province , China( Grant No. 072300410130 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : lvwj2002@yahoo.com.cn