

外场下丙烯酸甲酯的激发特性研究*

蔡绍洪^{1)2)†} 周业宏²⁾ 何建勇²⁾

1) (贵州财经学院贵州省经济系统仿真重点实验室, 贵阳 550004)

2) (贵州大学理学院, 贵阳 550025)

(2010年9月2日收到; 2010年10月26日收到修改稿)

采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311++G** 基组上优化了不同外电场作用下丙烯酸甲酯分子的基态几何结构、电偶极矩和分子的总能量, 并且分析了分子的 HOMO-3 到 LUMO+3 轨道的能量变化, 然后利用杂化 CIS-DFT 方法 (CIS-B3LYP) 在相同基组下探讨了无电场时丙烯酸甲酯分子前 9 个激发态的激发能、波长和振子强度和外电场对丙烯酸甲酯分子激发态的影响规律. 结果表明, 分子的几何构型与外电场大小有着较强的依赖关系. 随着外电场的增大, 分子总能量先增大后减小, 电偶极矩 μ 先减小后增大, 激发能随电场增加快速减小, 表明在外电场作用下, 丙烯酸甲酯分子易于激发和离解, 激发态波长随电场的增大而不断增大, 且其电子跃迁光谱涵盖紫外区到红外区.

关键词: 丙烯酸甲酯, 外电场, 振子强度, 激发能

PACS: 31.15.-P, 31.15.es, 71.10.Li, 71.15.Qe

1. 引言

丙烯酸甲酯 (methyl acrylate) 在橡胶工业中用于制造耐高温、耐油性橡胶, 在有机工业中用作有机合成中间体和制造活化剂、黏合剂, 在塑料工业中用作合成树脂单体, 在化纤工业中与丙烯腈共聚可改善丙烯腈的可纺性、热塑性及染色性能. 由于其广泛的用途受到很多学者的关注和研究, 比如 Lalevée 等人^[1]研究了在氨基硅油中添加丙烯酸甲酯、氧和 2,2,6,6-四甲基哌啶的反应, Elena 等^[2]用 CASSCF 和 DFT-B3LYP 方法对其基态和三重激发态的表面势能进行了计算等等. 丙烯酸甲酯的分子结构如图 1 所示, 一般而言, 外电场会对有机材料分子的激发态特性和结构变化产生影响, 但从目前的文献来看, 对丙烯酸甲酯外场效应的研究却很少, 尤其是对外电场作用下丙烯酸甲酯分子的激发态规律和光激发特性研究还未见报道. 而分子在外电场中的结构研究是当前很活跃的领域之一, 在外电场作用下, 分子产生许多激发态和次级电子, 而能

量较高的激发态和次级电子发生一系列的化学物理变化, 如新自由基的产生、化学键的碎裂和新激发态的出现等^[3-6]. 掌握丙烯酸甲酯在一定外场作用下的激发特性和激发规律, 对改善由丙烯酸甲酯聚合的各类树脂材料的老化性质具有一定的理论帮助, 因此, 研究外电场作用下丙烯酸甲酯分子的激发态有着非常重要的意义. 本工作首先采用密度泛函 (DFT) 方法 B3LYP 在 6-311++G** 基组水平上对丙烯酸甲酯分子在 Z 轴和 X 轴方向强外场 (0—0.05 a. u.) 作用下的基态结构进行了几何优化, 然后在同样的基组水平上 Z 轴方向采用杂化 CIS-DFT^[7] 方法 (CIS-B3LYP) 研究了同样强度的外电场作用对丙烯酸甲酯分子垂直激发态, 波长和振子强度的影响.

2. 理论和计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H 为^[8]

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

* 国家自然科学基金 (批准号: 10647005), 贵州省教育厅自然科学研究项目 (批准号: 2008038, 20090133) 和贵州大学研究主创新基金 (批准号: 2010042) 资助的课题.

† E-mail: caish@mail.gzufe.edu.cn

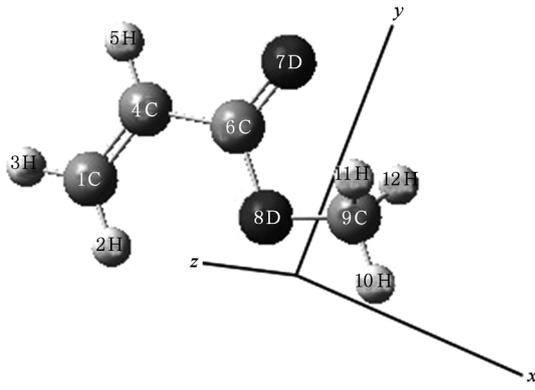


图1 无外电场作用下丙烯酸甲酯分子的结构

其中, H_0 为无外电场时的哈密顿量, H_{int} 为外电场与分子体系的相互作用哈密顿量. 当在偶极近似下, 外电场 F 与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为

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

其中 μ 为分子电偶极矩.

根据 Grozema 等提出的模型^[9,10], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系

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

其中 $E_{exc}(0)$ 为无电场下的激发能振子强度 f_{lu} 为^[11]

$$gf_{lu} = \frac{8\pi^2 mca_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (4)$$

其中线强度 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$), g_l 为加权因子, 这里等于 1, σ 表示波数. 本文按丙烯酸甲酯的标准坐标将单激发组态相互作用 CIS 和密度泛函 DFT 进行结合来精确计算垂直激发能, 分子位于 xy 平面, 分别沿 Z 轴和 X 轴方向加上一系列强度为 0—0.05 a. u. 的外电场, 首先对其分子结构进行优化, 分析了其分子轨道能量^[12] 的变化情况, 并在优化后的基础上对其激发能等进行了计算, 采用 CIS-B3LYP/6-311++G** 计算了外电场作用对丙烯酸甲酯分子激发态的影响情况. 以上电场是在 Gaussian 程序中加入了 $H_{int} = -\mu \cdot F$, μ 为分子电偶极矩, 全部计算在 Gaussian03 软件包^[13] 中进行.

3. 计算结果与讨论

3.1. 丙烯酸甲酯分子的基态构型

利用 Gaussian03 程序, 分别运用 B3LYP/6-311++G**, B3P86/6-311++G**, BLYP/6-311++G** 和 LSDA/6-311++G** 方法来优化丙烯酸甲酯分子的基态构型, 得出该分子的基态为 C_s (\tilde{X}^1A'), 基态键长如表 1 所示, 并与数据库数据进行比较.

表1 不同方法优化丙烯酸甲酯分子的基态结构参数和计算值^[14]对比

$F/a.u.$	$R(1,2)/nm$	$R(1,3)/nm$	$R(1,4)/nm$	$R(4,5)/nm$	$R(4,6)/nm$	$R(6,7)/nm$	$R(6,8)/nm$	$R(8,9)/nm$	$R(9,10)/nm$	$R(9,11)/nm$	$R(9,12)/nm$
B3LYP	0.1083	0.1084	0.1332	0.1084	0.1483	0.1211	0.1351	0.1439	0.1088	0.1091	0.1091
B3P86	0.1084	0.1084	0.1330	0.1084	0.1477	0.1208	0.1344	0.1429	0.1088	0.1091	0.1091
BLYP	0.1089	0.1091	0.1343	0.1091	0.1491	0.1224	0.1372	0.1459	0.1094	0.1097	0.1097
LSDA	0.1094	0.1093	0.1329	0.1094	0.1463	0.1211	0.1342	0.1416	0.1097	0.1101	0.1101
计算值 ^[14]	0.1081	0.1082	0.1327	0.1082	0.1483	0.1206	0.1349	0.1434	0.1085	0.1088	0.1088

从表 1 可以看出, B3LYP/6-311++G** 方法优化得到的丙烯酸甲酯分子基态键长与计算值最接近, 因此, 在后面的计算中, 将选用 B3LYP/6-311++G** 方法来进行, 在采用上述方法的基础上, 沿 Z 轴方向上加一系列的有限外电场 (0—0.05 a. u.), 对丙烯酸甲酯分子的基态几何结构进行了全构型能量梯度优化, 优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量列在表 2, 4, 5 中. 从表 2 中可以看出丙烯酸甲酯分子的部分键长与外电场有着较强的依赖关系, 而有些则影响不是很明显, 如不同的 R_{C-H} 键长受外电场影响也不同, 在甲基上的 $R(9,10)$ 键

长随着电场从 0 a. u. 增加到 0.04 a. u., 由 0.1088 nm 增加到 0.1103 nm, 而随后当电场再增加到 0.05 a. u. 时, 键长变为 0.1097 nm 可见键长开始变小, 受电场影响比较明显, 而另外两个 R_{C-H} 键长则逐渐增大, 具体体现在 $R(9,11)$ 从 0.1091 nm 增加到 0.1095 nm, $R(9,12)$ 从 0.1091 nm 增加到 0.1094 nm, 而 $C=C$ 双键上的不同 R_{C-H} 键长受电场影响也不同, 具体体现在随电场的增加, $R(4,5)$ 的键长从 0.1084 nm 增加到 0.1099 nm, $R(1,3)$ 则在电场增加到 0.03 a. u. 时基本不受影响, 当电场继续增大到 0.05 a. u. 时才从 0.1084 nm 增加到 0.1086 nm. C

=C 双键 $R(1,4)$ 受影响和 $R(1,3)$ 类似,最终也从 0.1332 nm 增加到 0.1356 nm, C—C 键键长 $R(4,6)$, C=O 键键长 $R(6,7)$ 和 O—C 键键长 $R(8,9)$ 受电场影响的规律则是先减小后增大,具体分别体现在 $R(4,6)$ 键长从 0.1483 nm 减小到 0.1480 nm 再增加到 0.1503 nm, $R(6,7)$ 键长从 0.1211 nm 减

小到 0.1188 nm 再增加到 0.1197 nm, $R(8,9)$ 键长则从 0.1439 nm 减小到 0.1435 nm 再增加到 0.1457 nm,最后 $R(6,8)$ 键长受电场影响与前面相反,表现为先增大后减小,体现在从 0.1351 nm 增加到 0.1419 nm 再减小到 0.1383 nm 各键长的变化情况如图 2 和图 3 所示.

表 2 优化的丙烯酸甲酯分子基态键长 R 与电场强度 F 的关系

$F/a.u.$	$R(1,2)/nm$	$R(1,3)/nm$	$R(1,4)/nm$	$R(4,5)/nm$	$R(4,6)/nm$	$R(6,7)/nm$	$R(6,8)/nm$	$R(8,9)/nm$	$R(9,10)/nm$	$R(9,11)/nm$	$R(9,12)/nm$
0.00	0.1083	0.1084	0.1332	0.1084	0.1483	0.1211	0.1351	0.1439	0.1088	0.1091	0.1091
0.01	0.1084	0.1084	0.1332	0.1084	0.1482	0.1203	0.1369	0.1437	0.1090	0.1091	0.1091
0.02	0.1086	0.1084	0.1332	0.1085	0.1481	0.1195	0.1392	0.1435	0.1094	0.1092	0.1092
0.03	0.1089	0.1084	0.1333	0.1088	0.1481	0.1188	0.1419	0.1435	0.1101	0.1093	0.1092
0.04	0.1092	0.1085	0.1336	0.1092	0.1480	0.1192	0.1418	0.1446	0.1103	0.1093	0.1093
0.05	0.1089	0.1086	0.1356	0.1099	0.1503	0.1197	0.1383	0.1457	0.1097	0.1095	0.1094

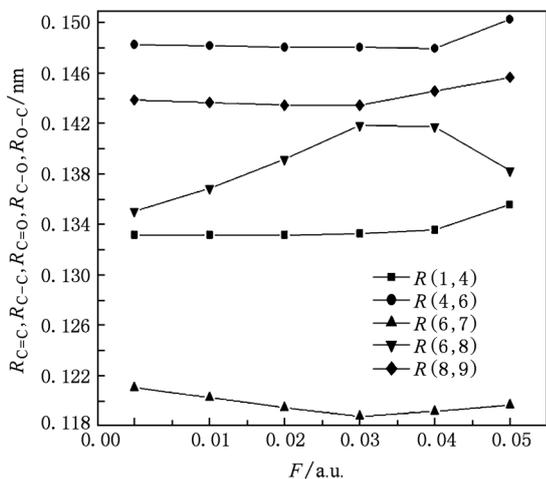


图 2 键长 $R_{C=C}, R_{C-C}, R_{C=O}, R_{C-O}$ 和 R_{O-C} 随外电场强度变化的关系

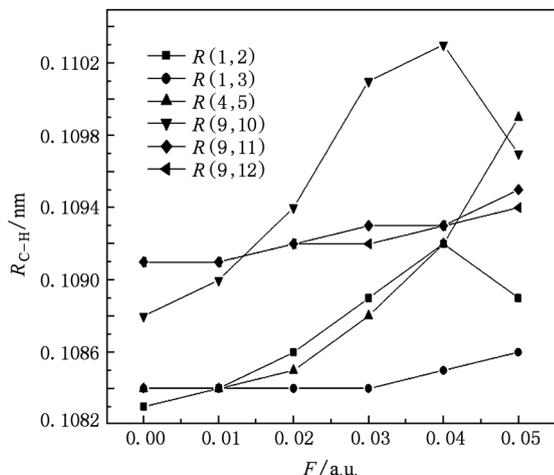


图 3 键长 R_{C-H} 随外电场强度变化的关系

分子内应力和外电场力的合力决定着外电场下分子的稳定构型,有强外电场存在时,因外电场力大于内应力,致使电子将逆着电场方向发生大范围全局移动^[15].因此分子的这些几何参数变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性解释,比如在一定的电场范围内(0.00—0.05 a. u.),随着电场的不断增加,分子内的电子发生局域转移,从而引起丙烯酸甲酯分子的电荷分布^[16]发生变化,从表 3 可以看出,在没有外电场的情况下,碳原子除了 C4 和所有氧原子都带负电,全部氢原子都带正电,当加入外电场后,从 0.01→0.05 a. u. 时, C1 原子的电荷分布系数绝对值变小,说明其负电性随外电场增加而降低, C4 原子的电荷分布系数则一直是正值,但随外电场变化有很大的波动,而 C6 和 O6 原子的电荷分布系数在电场为 0.04 a. u. 时出现了正值,分别为 0.089 和 0.076,而 H3, H5, H11 和 H12 原子的电荷分布系数随外电场的增大都体现出增大的趋势,具体体现在 H3 原子的电荷分布系数从 0.143 上升到了 0.288, H5 原子的从 0.209 上升到了 0.456, H11 原子的从 0.177 上升到了 0.399, H12 原子的从 0.177 上升到了 0.330, H2 和 H10 原子则随外电场的不断增大带电性由正电转变成了负电,突变电场都在 0.02—0.03 a. u. 之间, O7 原子随外电场的不断增大带电性由负电转变成了正电,突变电场在 0.03—0.04 之间,由于各电荷分布发生了急剧转变,从而导致了键长和电偶极矩的明显变化.从表 4 可以看出,丙烯酸甲酯分子中的各键长随着电场的增加发生了变化,导致各键之间的键角也随之发生了变化.虽然 Z 方向外电场使各键长和键角发生了变化,但是分子中的各骨架上的原子还是处

在同一平面之内,没有发生侧移.在同等情况下我们在 X 轴方向加入外电场的时候,其键长和键角发生类似变化(没有展示),但是个别键体现的更加突

出,当我们所加入的外电场达到 $0.05a.u.$ 时,优化结果表明 C6 与 O8 之间的键长达到 0.58425 nm ,说明碳氧单键早已断裂,分子发生了离解.

表3 不同电场下丙烯酸甲酯分子的电荷分布

$F/a.u.$	C1	H2	H3	C4	H5	C6	O7	O8	C9	H10	H11	H12
0.00	-0.528	0.163	0.141	0.243	0.209	-0.062	-0.271	-0.154	-0.245	0.149	0.177	0.177
0.01	-0.540	0.110	0.149	0.254	0.256	-0.082	-0.204	-0.180	-0.240	0.094	0.194	0.189
0.02	-0.538	0.046	0.161	0.257	0.300	-0.094	-0.137	-0.208	-0.229	0.029	0.211	0.204
0.03	-0.506	-0.039	0.177	0.240	0.340	-0.088	-0.070	-0.241	-0.205	-0.062	0.231	0.221
0.04	-0.280	-0.190	0.229	0.118	0.391	0.089	0.076	-0.331	0.315	-1.027	0.309	0.300
0.05	-0.059	-0.236	0.288	0.211	0.456	-0.038	0.259	-0.369	1.835	-3.076	0.399	0.330

表4 优化的丙烯酸甲酯分子基态键角 A 与电场强度 F 的关系

$F/a.u.$	$A(2,1,3)$	$A(3,1,4)$	$A(1,4,5)$	$A(1,4,6)$	$A(4,6,7)$	$A(4,6,8)$	$A(6,8,9)$	$A(8,9,10)$	$A(8,9,11)$	$A(8,9,12)$
0.00	117.596	120.953	121.792	124.857	123.430	113.246	115.884	105.451	110.482	110.475
0.01	118.017	120.719	121.851	124.967	123.929	113.732	113.913	105.581	110.715	110.770
0.02	118.372	120.490	121.936	124.999	124.565	114.064	112.207	105.686	110.998	111.074
0.03	118.698	120.274	122.076	124.920	125.394	114.230	110.624	105.772	111.304	111.403
0.04	119.078	120.052	122.822	122.881	125.830	114.937	110.384	105.362	111.161	111.228
0.05	119.369	119.867	124.864	117.245	123.819	112.472	118.557	106.349	109.872	110.134

表5 丙烯酸甲酯分子的基态总能量 E , 偶极矩 μ 随电场 F 变化的关系

$F/a.u.$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$\mu/10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$	2.2748	0.8422	1.5715	3.3208	8.5053	22.8467
$E/a.u.$	-306.5626069	-306.557688754	-306.559681315	-306.5687285	-306.587295651	-306.644137405

丙烯酸甲酯分子体系总能量 E 随外电场 F 的变化情况如图4所示,从图中可以看出,当电场逐渐增加的过程中,体系的总能量先有增大的态势,且增幅逐渐减小说明在外电场达到一定程度后,其总能量将会达到某一个最大值,在图中可见当 $F = 0.01a.u.$ 时,分子体系的总能量达到最大值 $-306.557688754a.u.$; 随后当电场再增大时,体系总能量开始急剧减少,当 $F = 0.05a.u.$ 时,体系总能量变为 $-306.644137405a.u.$

图5所示是分子偶极矩 μ 随电场的变化,从图中可以看出,分子偶极矩 μ 的大小随外电场的增大先减小后增大,例如在 $F = 0.00a.u.$ 时,偶极矩为 $2.2748 \times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$,当 $F = 0.01a.u.$ 时,其值达到最小为 $0.8422 \times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$,而当 $F = 0.05a.u.$ 时是前者的27.13倍,变化相当明显.

3.2. 外电场对丙烯酸甲酯分子轨道的影响

在优化得到丙烯酸甲酯分子基态稳定构型的基础上,本文还分析了分子体系在不同外电场下分子轨道能量^[17,18]的变化以及分子轨道的重新分布.

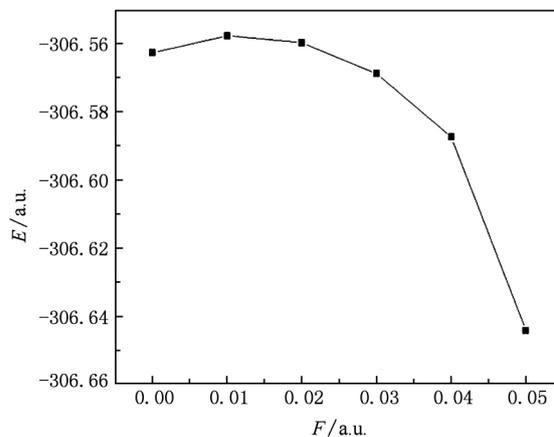


图4 分子总能量 E 随电场强度变化的关系

如图6和7所示,从图6中可以看出 HOMO, HOMO - 1, HOMO - 2 轨道能随 Z 轴方向向外电场的增加体现出先有微小增加再急剧减少,而 HOMO - 3 轨道能量则体现为一直降低. LUMO, LUMO + 1, LUMO + 2 和 LUMO + 3 轨道的能量都随外电场的增加而降低. 轨道随着电场的变化如图7所示.

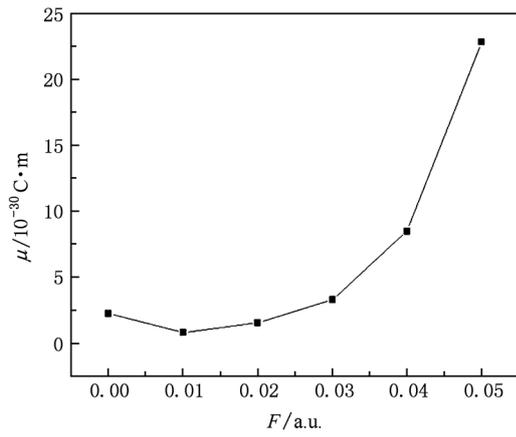


图5 分子电偶极矩 μ 随电场强度变化的关系

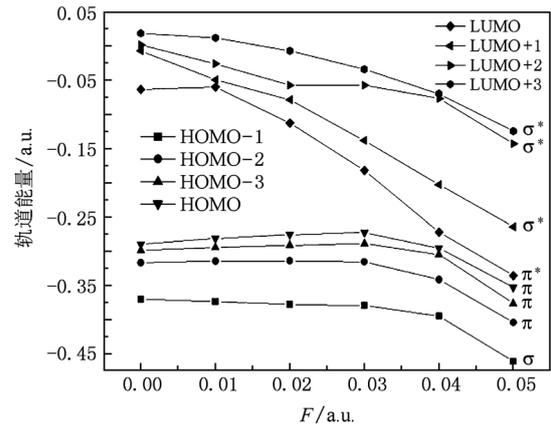


图6 不同轨道的能量随垂直外电场强度的关系

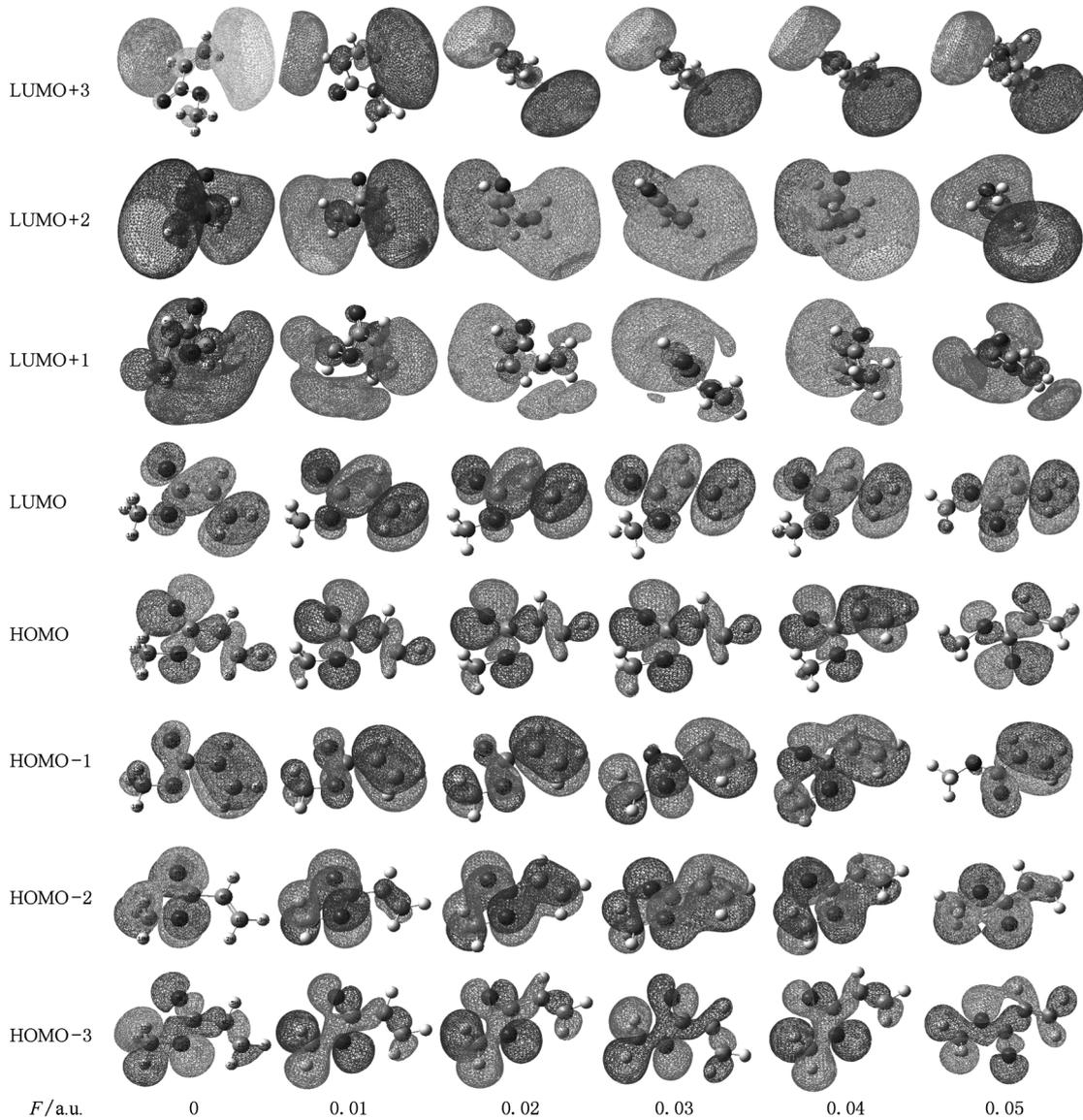


图7 丙烯酸甲酯的 MOs 在 Z 轴方向不同电场下的变化效果

3.3. 外电场对丙烯酸甲酯的激发能、波长和振子强度^[19]的影响

在不同外电场下对丙烯酸甲酯分子的基态几何结构优化的基础上,采用杂化 CIS - B3LYP/6 - 311 ++ G ** 方法研究了外电场(0.00—0.05a. u.)对丙烯酸甲酯分子的前9个激发态的激发能 E 、波长 λ 和振子强度 f 的影响,计算结果如表 6、图 8 和图 9 所示.从图 8 可以看出,在引入外电场的情况下,丙烯酸甲酯分子的激发能随电场的增加而减少,表明在外电场下,丙烯酸甲酯分子中的电子变得越来越容易激发,这个和我们前面分析了分子轨道能的规律是符合的很好的,正是由于分子轨道能量随外场的增大而减少,因此其激发也变得容易些.而在没有外电场情况下这 9 个激发分别属于 (π, π^*) 态(23→24), (π, π^*) 态(21→24), (π, σ^*) 态(23→25), (π, σ^*) 态(23→27), (σ, π^*) 态(20→24), (π, σ^*) 态(22→25), (π, σ^*) 态(23→26), (σ, π^*) 态(19→24), (π, π^*) 态(23→31).

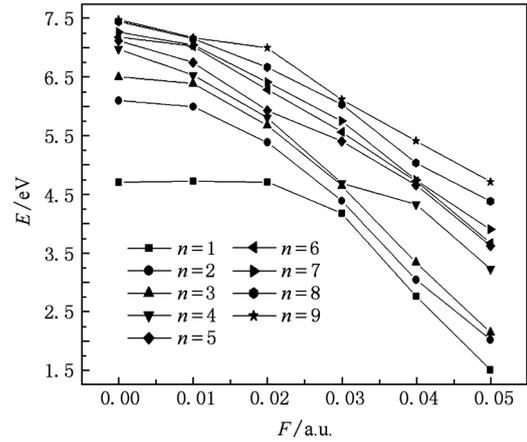


图 8 丙烯酸甲酯分子的激发能与电场的关系

从图 9 可以看出丙烯酸甲酯分子的激发态波长随电场的增大而不断增大,第一激发态电子跃迁光谱范围较广,从紫外区到红外区.第二,三激发态的跃迁光谱则跨越紫外区到可见光区,其他激发态的跃迁光谱则都集中在紫外区.

表 6 丙烯酸甲酯从基态激发的前 9 个激发态的振子强度 f 与电场强度 F 的关系

$F/a.u.$	E/eV								
	$n=1$	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	0.0000	0.1108	0.3136	0.0279	0.0393	0.0002	0.0177	0.0000	0.0002
0.01	0.0000	0.0975	0.1104	0.1970	0.0639	0.0064	0.0232	0.0247	0.0028
0.02	0.0001	0.0030	0.0264	0.1028	0.0085	0.1428	0.0489	0.1649	0.0217
0.03	0.0027	0.0296	0.0001	0.0056	0.0954	0.0030	0.0578	0.0545	0.0012
0.04	0.0033	0.0348	0.0027	0.0016	0.0889	0.0036	0.0029	0.0516	0.0327
0.05	0.0151	0.0352	0.0138	0.0435	0.0102	0.0783	0.0232	0.0073	0.0009

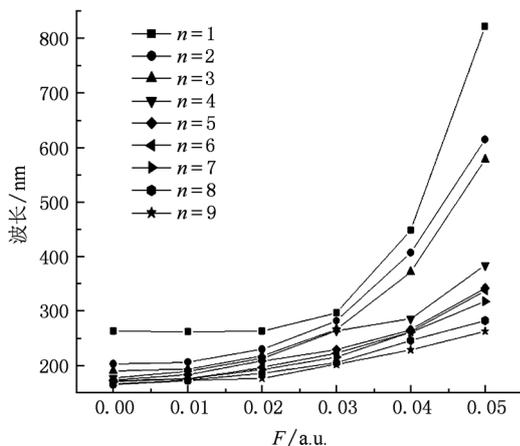


图 9 丙烯酸甲酯分子激发态波长与电场的关系

上禁阻的,由表 6 可以看出,无外电场时,由基态到激发态 1 和激发态 8 的振子强度为零,属于禁阻跃迁,而有外电场时,此激发态的振子强度都不为零,比如在 $F=0.02a.u.$ 下,第 1 激发态的振子强度变为了 0.0001,说明从基态到第 1 激发态可以发生电子跃迁,在 $F=0.01a.u.$ 下,第 8 激发态的振子强度变为了 0.0247,说明外电场对激发的产生有很大影响,而其他激发态的振子强度随外电场的增加,时而增大时而减小,因此说明外电场的大小对振子强度的影响是比较复杂的,同时也说明电子跃迁光谱的强度受外电场影响.

4. 结 论

由振子强度的计算可知, f 为 0 的跃迁是理论

由于外电场的引入使得分子结构特性与无外

电场时有很大的不同,因此本文采用 B3LYP/6-311++G** 方法优化得到不同外电场下丙烯酸甲酯分子的基态稳定构型,讨论了分子总能量、电偶极矩和电荷分布等随外电场的变化情况. 计算结果表明,丙烯酸甲酯分子的几何构型与外电场大小有着较强的依赖关系,随着外电场的增大,分子总能量先增大后减小,电偶极矩 μ 先减小后增大,分子轨道能量也体现为降低趋势.

随后采用杂化 CIS-DFT 方法研究了外电场沿分子 Z 轴方向对丙烯酸甲酯分子的激发态的影响,结果表明分子激发能与外电场的关系近似满足

Grozema 等提出的关系,激发能随电场增大而急剧减小,说明在外电场下分子内电子容易激发,另外,外电场对振子强度的影响是复杂的,有的增大有的减小,说明电子跃迁光谱强度受外电场的影响. 丙烯酸甲酯分子的激发态波长随电场的增大而不断增大,且其第一激发态电子跃迁光谱分布范围较广,从紫外区到红外区(263.52—821.20 nm). 第二,三激发态的跃迁光谱则跨越紫外区到可见光区(190.65—614.31 nm),其他激发态的跃迁光谱则都集中在紫外区(165.83—384.29 nm).

- [1] Laleve'e J, Graff B, Allonas X, Fouassier J P 2007 *J. Phys. Chem A* **111** 6991
- [2] García-Exposito E, Bearpark M J, Ortuno R M, Robb M A, Branchadell V 2002 *J. Org. Chem.* **67** 6070
- [3] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [4] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R 3170
- [5] Walsh T D G., Strach L, Chin S L 1998 *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [6] Huang D H, Wang F H, Zhu Z H 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 1599 (in Chinese) [黄多辉、王藩侯、朱正和 2008 化学学报 **66** 1599]
- [7] Grimme S, *Chem. 1996 Phys. Lett.* **12** 259
- [8] Xu G L, Lv 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]
- [9] Grozema F C, Telesca R., Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [10] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [11] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *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)]
- [12] 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]
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Bernhard S H *Gaussian03, Revision B 03*, 2003, (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)
- [14] Computational Chemistry Comparison, Benchmark DataBase. 2002 <http://cccbdb.nist.gov/>
- [15] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [16] Xu G L, Liu Y F, Sun J F, Zhang X Z, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5704 (in Chinese) [徐国亮、刘玉芳、孙金锋、张现周、朱正和 2007 物理学报 **56** 5704]
- [17] Dhurba R, Harshad J, Anant D K, Shridhar P G, Rajeev K P 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9111
- [18] Teresa B F, Xuling G, Mei-Ling S, Laurence A N 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 3352
- [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]

Excited states structure for methyl acrylate under external electric field *

Cai Shao-Hong^{1)2)†} Zhou Ye-Hong²⁾ He Jian-Yong²⁾

1) (*The Key Laboratory of Economic System Simulation, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550004, China*)

2) (*School of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(Received 2 September 2010; revised manuscript received 26 October 2010)

Abstract

The ground state parameters, the dipole moment, the charge distribution and the energies of MOs of methyl acrylate under different intense electric fields are optimized using the density functional theory (DFT) B3LYP based on the 6-311++G** basis set level. The excitation energies, the wavelengths, the oscillator strengths from ground state to the first nine different excited states are calculated employing the revised hybrid CIS-DFT method (CIS-B3LYP) without external electric field, and the excited states under different electric fields are also investigated. The results show that the molecular geometry is strongly dependent on electric field strength, and the energy proves to increase before decreasing but the dipole moment behaves in a contrary manner. The excitation energies of the first nine excited states of methyl acrylate decrease with the increase of the applied electric field, indicating that the molecule is easy to excite and dissociate in the electric field. The wavelength is also increase with the increase of electric field, and its electronic transition spectrum covers from the ultraviolet to infrared.

Keywords: methyl acrylate, external electric field, oscillator strength, excitation energy

PACS: 31.15.-P, 31.15.es, 71.10.Li, 71.15.Qe

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10647005), the Natural Science Foundation of Guizhou (Grant Nos. 2008038, 20090133), and the Graduate Student Innovation Fund of Guizhou University (Grant No. 2010042).

† E-mail: caish@mail.gzufe.edu.cn