

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

杨涛 刘代俊 陈建钧

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

Yang Tao Liu Dai-Jun Chen Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 053101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.053101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2$ 基团修饰的 OPE 分子电子输运性质研究

Electronic transport properties of OPE molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

基于 HfO_2 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO_2 -based resistive random access memory: first-principles study

物理学报.2016, 65(7): 073101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

$^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的光谱常数与分子常数

Spectroscopic parameters and molecular constants of $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ and $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$

物理学报.2015, 64(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243101>

电荷俘获存储器数据保持特性第一性原理研究

Research of data retention for charge trapping memory by first-principles

物理学报.2015, 64(21): 213102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.213102>

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen

物理学报.2015, 64(18): 183101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性*

杨涛 刘代俊† 陈建钧

(四川大学化学工程学院, 成都 610044)

(2015年10月21日收到; 2015年12月10日收到修改稿)

以6-311++g(3d, p)为基组, 采用B3P86方法研究了不同外电场(-0.04—0.04 a.u.)对SO₂分子基态的几何参数、电荷分布、能量、电偶极距、最高占据轨道(HOMO)能级、最低占据轨道(LUMO)能级及能隙的影响, 在优化构型的基础上, 采用含时密度泛函(TD-B3P86)方法研究了SO₂分子在外电场作用下前9个激发态的激发能、跃迁波长和振子强度. 研究表明: SO₂的几何参数与电场强度大小及方向均有明显的依赖关系. 电场由-0.04 a.u. 变化至0.04 a.u.时, 体系的总能量先增加后减小; 偶极矩先减小后增加; HOMO能级一直减小; LUMO能级先增加后减小; 能隙先增加后减小. 激发态的激发能、跃迁波长和振子强度与电场关联均较为复杂, 说明SO₂的激发特性易受外电场影响.

关键词: SO₂, 外电场, 基态, 激发态

PACS: 31.15.A-, 31.15.ee, 31.15.vj, 31.15.ve

DOI: 10.7498/aps.65.053101

1 引言

在外场作用下分子会发生许多物理化学变化, 对它的研究可以为许多领域提供理论基础, 因此对分子外场效应的研究引起了诸多学者的重视^[1]. 分子在外电场作用下可产生大量的高能分子激发态与次级电子, 进而能量较高的激发态与次级电子会发生一系列的化学变化和新现象^[2-4], 而研究分子的激发态对光化学及辐射化学有着重要的意义, 因此对外场作用下的物质特性研究已有大量报道^[5-7].

由于大量含硫能源的使用, SO₂成为大气中普遍存在的污染物, 为了更好地利用与治理SO₂, 前人对其做了大量的资源化利用研究^[8-10]、光化学研究^[11,12]和理论研究^[13-16], 提供了丰富的资源化途径、光解离机理与振动相互作用等信息, 而对SO₂分子在外电场作用下的特性研究, 还未见报道. 为了从理论上更好地了解SO₂在外电场中的

相关特性, 本文将SO₂分子置于不同强度的外电场中, 首先使用B3P86/6-311++g(3d, p)方法, 优化得到SO₂基态分子的稳定构型, 继而使用含时TD-B3P86/6-311++g(3d, p)方法研究了分子的前9个激发态的激发能、跃迁波长和振子强度与外场的关系.

2 理论与计算方法

当分子体系受到外电场作用时, 分子体系的哈密顿量 H 为

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

其中, H_0 表示在无外电场时的哈密顿量, H_{int} 表示分子体系与外电场相互作用时的哈密顿量. 当偶极近似时, 分子体系与外电场 F 相互作用的哈密顿量可以表示为

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

其中 μ 表示分子的电偶极距.

* 国家自然科学基金(批准号: 21076131)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liudj@scu.edu.cn

根据 Grozema 等 [17] 和 Kieellberg 等 [18] 提出的模型, 在外电场作用时, 激发能 E_{ex} 与电场强度 F 、电偶极距和极化率的变量 $\Delta\mu$ 与 $\Delta\alpha$ 满足如下关系:

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

其中, $E_{\text{ex}}(0)$ 表示在无外电场时的激发能, u 表示高能级, l 表示低能级. 由 l 能级跃迁到 u 能级的吸收振子强度 f_{lu} 可以表示为 [19]

$$\begin{aligned} g_l f_{lu} &= \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S \\ &= 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \end{aligned} \quad (4)$$

其中, S 表示线强度, $S = |\langle \alpha A || er || \alpha' A' \rangle|^2$, 单位为原子单位 ($e^2 a_0^2$), 其中 α 包含主量子数与其他量子数; a_0 是玻尔半径; m 为电子质量; c 是光速; g_l 表示能级加权因子; σ 表示波数.

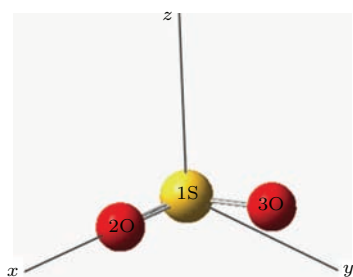


图1 无外电场时 SO_2 分子基态结构

Fig. 1. The molecule structure of SO_2 without external electric field.

SO_2 分子属于 C_{2v} 群, 以标准坐标进行计算, 优化结构时, 按图 1 所示, 其中 $\text{O}(2)\text{—S}(1)$ 键沿 x 轴, 所加的电偶极场方向平行于 x 轴, 采用 B3P86/6-311++g(3d,p) 方法分别考察了在不同电偶极场 $F(-0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04)$ 的作用下的分子结构及其特性, 在优化得到 SO_2 基态结构的基础上, 采用 TD-B3P86/6-

311++g(3d,p) 方法研究由基态到前 9 个激发态的激发能 E_{ex} , 跃迁波长 λ 和振子强度 f .

3 结果与讨论

3.1 SO_2 分子的基态几何优化构型

首先, 为了优化分子基态并确定研究方法, 分别选用 HF, B3LYP, LSDA, B3P86 和 b3pw9 与基组 6-311++g(3d,p) 对 SO_2 进行优化计算, 得到的键长 R 、键角 A2-1-3 和电偶极距 μ 列于表 1. 从表 1 可以看出, 采用 B3P86/6-311++g(3d,p) 方法计算的键长 $R(1,2)$ 与 $R(1,3)$ 均为 0.1435 nm, 键角 A2-1-3 为 119.35° , 电偶极距 μ 为 1.6336 Debye, 与实验值符合得较好 (0.1431 nm [20], 119.2° [20] 和 1.6341 Debye [21]), 并明显优于文献值 (0.1437 nm [22] 与 1.6267 Debye [23]), 因此本文选用 B3P86/6-311++g(3d,p) 方法研究 SO_2 分子.

然后, 采用 B3P86/6-311++g(3d,p), 沿 x 轴加不同的电偶极场 ($-0.04\text{—}0.04$ a.u.) 来考察 SO_2 的分子结构及其特性, 优化得到的几何参数、总能量、偶极矩和电荷布居分别列于表 2 和表 3 中.

由表 2 可以看出, SO_2 的几何参数与电场强度大小及方向有明显的依赖关系. 由图 2 及图 3 可以发现: 当电场从 -0.04 a.u. 变化至 0.04 a.u. 时, $R(1,2)$ 呈减小的趋势, 2O 上的负电荷量呈增加的趋势; $R(1,3)$ 呈增加的趋势, 3O 上的负电荷量呈减小的趋势. SO_2 是共价化合物, 分子体系内原子带电荷量越多, 相邻原子间的作用就越强, 其间距就越短; 而 SO_2 分子几何参数的变化是外电场与分子内部电荷分布产生的内电场共同作用的结果 [5].

表 1 不同方法优化 SO_2 分子的基态结构参数

Table 1. Optimize the molecular structure of SO_2 by the different method.

方法	HF	B3LYP	LSDA	B3P86	b3pw9	文献	实验值
$R(1,2)/\text{nm}$	0.1396	0.1441	0.1442	0.1435	0.1437	0.1437 [22]	0.1431 [20]
$R(1,3)/\text{nm}$	0.1396	0.1441	0.1442	0.1435	0.1437	0.1437 [22]	0.1431 [20]
A2-1-3/($^\circ$)	119.14	119.45	119.48	119.35	119.33	119.2 [22]	119.2 [20]
μ/Debye	1.8744	1.6838	1.5482	1.6336	1.6246	1.6267 [23]	1.6341 [21]

表2 优化的SO₂基态分子键长、键角、能量和偶极矩与电场强度的关系

Table 2. The bond lengths, the angles, the total energy and the dipole moment of SO₂ in different external electric field.

$F/\text{a.u.}$	$R(1, 2)/\text{nm}$	$R(1, 3)/\text{nm}$	$A2-1-3/(\text{°})$	$E/\text{a.u.}$	μ/Debye
-0.04	0.1464	0.1412	123.37	-549.2953	3.2788
-0.03	0.1455	0.1416	122.25	-549.2866	2.4964
-0.02	0.1448	0.1421	121.22	-549.2814	1.8706
-0.01	0.1441	0.1428	120.29	-549.2796	1.5272
0	0.1435	0.1435	119.35	-549.2812	1.6336
0.01	0.1430	0.1445	118.54	-549.2861	2.1183
0.02	0.1426	0.1456	117.77	-549.2944	2.8104
0.03	0.1421	0.1470	117.05	-549.3063	3.6217
0.04	0.1418	0.1486	116.39	-549.3218	4.5326

表3 不同电场下SO₂分子的电荷分布

Table 3. The charge distribution of SO₂ in different external electric field.

	$F/\text{a.u.}$								
	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04
S	0.8796	0.9011	0.9209	0.9409	0.9621	0.9851	1.0095	1.0350	1.0607
2O	-0.3322	-0.3635	-0.3982	-0.4374	-0.4810	-0.5293	-0.5817	-0.6375	-0.6958
3O	-0.5474	-0.5376	-0.5227	-0.5035	-0.4810	-0.4557	-0.4278	-0.3975	-0.3649

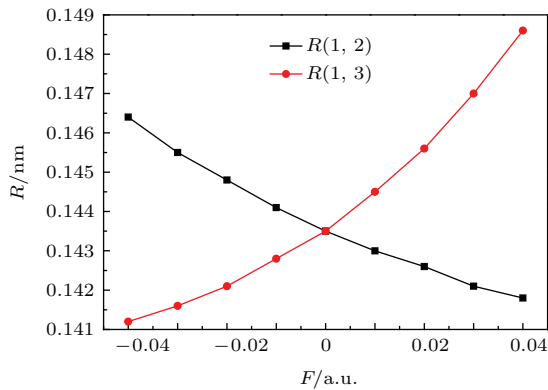


图2 不同外电场作用下键长 R 随外电场的变化

Fig. 2. The bond lengths of SO₂ in different external electric field.

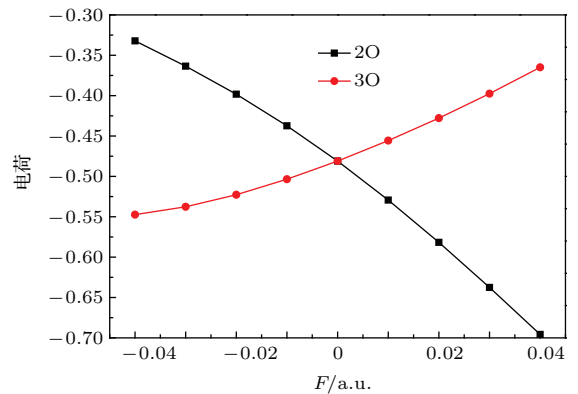


图3 不同外电场作用下电荷量随外电场的变化

Fig. 3. The charge distribution of SO₂ in different external electric field.

体系的总能量 E 随外电场 F 的变化规律如图4所示, 随着正向的增大, 体系能量呈下降的趋势; 随着反向电场的增大体系能量呈先增加后降低的趋势, 在 -0.01 a.u. 时, 体系的能量达到最大值 -549.2796 a.u..

SO₂ 基态分子的偶极矩 μ 随电场的变化规律如图5所示, μ 随正向电场增大而增大, 分子的对

称性逐渐降低; μ 随反向电场增大而呈现先减小后增大的趋势, 在 -0.01 a.u. 时, 分子的偶极矩最小, 对称性最高. 由图4与图5可以看出, 在外电场的作用下, SO₂ 分子的对称性越高, 体系的能量也就越高, 符合外场作用下体系对称性与体系能量关系的规律 [24].

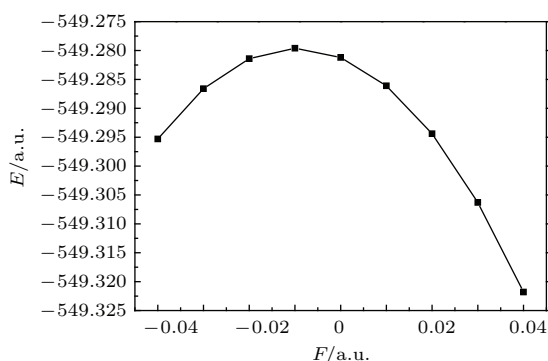


图4 不同外电场作用下分子总能量随外电场的变化
Fig. 4. The total energy of SO₂ in different external electric field.

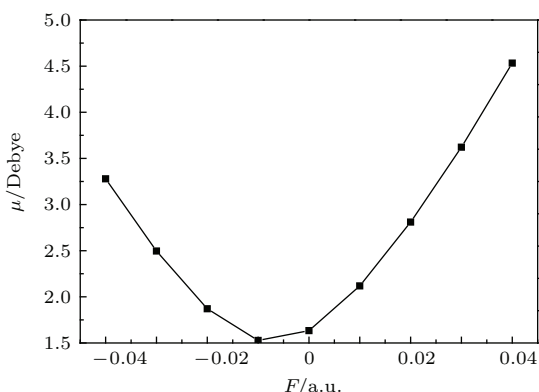


图5 不同外电场作用下分子总能量随外电场的变化
Fig. 5. The dipole moment of SO₂ in different external electric field.

3.2 外电场作用对SO₂分子能级和能隙的影响

在优化得到SO₂分子基态稳定构型的基础上, 本文还分析了分子体系的最高占据轨道(HOMO)能量 E_H , 最低空轨道(LUMO)能量 E_L 和能隙 E_g , 结果列于表4中.

HOMO能级反映分子体系失去电子能力的强弱, HOMO能级越高, 分子体系越容易失去电子. LUMO能级的数值大小与分子的电子亲和势相当, LUMO能级越低, 分子体系越容易得到电子. 能隙 E_g 的大小由HOMO能级和LUMO能级共同决定, 其大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上反映了分子体系参与化学反应的能力^[25]. 从表4和图6可以看出, 电场从-0.04 a.u.到0.04 a.u.时, E_L 呈先增加后降低的趋势, 在0.04 a.u.时, E_L 有最小值 -0.1834 a.u.; E_H 呈降低趋势, 在-0.04 a.u.时, E_H 有最大值 -0.3596 a.u.. 在-0.04 a.u.到0.04 a.u.

时, E_L 与 E_H 的变化趋势导致能隙 E_g 呈先增加后降低的趋势, 即随着正向电场的增加, 占据轨道的电子不易被激发至空轨道, 形成空穴, 使得SO₂分子不易被激发; 而随反向电场的增加, SO₂容易被激发.

表4 不同电场下HOMO能 E_H , LUMO能 E_L 与能隙 E_g
Table 4. The HOMO energy levels, LUMO energy levels and the energy gaps of SO₂ in different external electric field.

$F/a.u.$	$E_H/a.u.$	$E_L/a.u.$	$E_g/a.u.$
-0.04	-0.3596	-0.1577	0.2019
-0.03	-0.3599	-0.1559	0.2040
-0.02	-0.3614	-0.1556	0.2057
-0.01	-0.3640	-0.1567	0.2073
0	-0.3676	-0.1592	0.2085
0.01	-0.3723	-0.1629	0.2094
0.02	-0.3780	-0.1680	0.2099
0.03	-0.3849	-0.1748	0.2102
0.04	-0.3934	-0.1834	0.2100

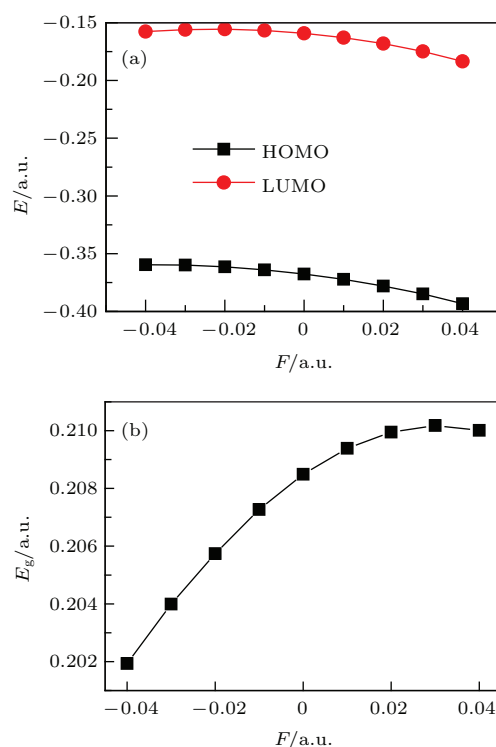


图6 (a) HOMO能级和LUMO能级随电场的变化; (b) 能隙随电场的变化

Fig. 6. (a) The HOMO and LUMO energy levels of SO₂ in different external electric field; (b) the energy gaps of SO₂ in different external electric field.

表5 外电场对SO₂分子激发态的影响
Table 5. The excited states of SO₂ in different external electric field.

<i>F</i> /a.u.		激发态								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.04	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A'
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1473	0.1747	0.2055	0.2374	0.2446	0.2546	0.2817	0.2974	0.3175
	λ/nm	309.4	260.77	221.69	191.89	186.25	178.93	161.74	153.22	143.51
	<i>f</i>	0.0051	0.0004	0.0183	0.0283	0.0809	0.0056	0.0826	0.0003	0.0075
-0.03	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A''	¹ A'
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1500	0.1737	0.2338	0.2486	0.2783	0.2904	0.2946	0.3014	0.3166
	λ/nm	303.77	262.27	194.85	183.27	163.69	156.92	154.68	151.17	143.9
	<i>f</i>	0.0052	0.0003	0.0213	0.0589	0.0476	0.006	0.074	0.0009	0.0054
-0.02	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A''	¹ A'
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1524	0.1726	0.2379	0.2812	0.3033	0.3048	0.3116	0.3150	0.3241
	λ/nm	299	264.04	191.5	162.05	150.21	149.47	146.21	144.67	140.6
	<i>f</i>	0.0053	0.0002	0.0492	0.0305	0.0595	0.001	0.0579	0.0014	0.0095
-0.01	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A'	¹ A''
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1545	0.1715	0.2390	0.3071	0.3077	0.3141	0.3162	0.3362	0.3410
	λ/nm	295	265.64	190.65	148.35	148.07	145.05	144.09	135.51	133.61
	<i>f</i>	0.0054	0.0001	0.0555	0.024	0.0022	0.001	0.0541	0.0363	0.0163
0	State	¹ B ₁	¹ A ₂	¹ B ₂	¹ B ₁	¹ A ₁	¹ A ₂	¹ B ₂	¹ A ₁	¹ A ₂
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1560	0.1704	0.2393	0.3085	0.3113	0.3143	0.3346	0.3428	0.3443
	λ/nm	292.03	267.34	190.4	147.69	146.34	144.99	136.15	132.91	132.34
	<i>f</i>	0.0053	0	0.0582	0.0031	0.0376	0	0	0.0398	0
0.01	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A'	¹ A''
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1569	0.1698	0.2393	0.3071	0.3097	0.3160	0.3311	0.3423	0.3448
	λ/nm	290.39	268.27	190.4	148.36	147.13	144.2	137.62	133.1	132.15
	<i>f</i>	0.0051	0.0001	0.0592	0.0024	0.0396	0.0005	0.005	0.0013	0.0139
0.02	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A'	¹ A''
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1570	0.1697	0.2389	0.2992	0.3047	0.3177	0.3211	0.3328	0.3400
	λ/nm	290.24	268.49	190.75	152.3	149.53	143.4	141.88	136.92	133.99
	<i>f</i>	0.0045	0.0005	0.0581	0.048	0.0017	0.001	0.0263	0.0066	0.0739
0.03	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A'	¹ A''
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1563	0.1700	0.2377	0.2783	0.3000	0.3017	0.3125	0.3195	0.3359
	λ/nm	291.55	267.97	191.65	163.72	151.9	151.02	145.8	142.6	135.66
	<i>f</i>	0.0037	0.0009	0.0521	0.063	0.0632	0.0008	0.0092	0.0049	0.0634
0.04	State	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A''	¹ A''	¹ A'	¹ A'	¹ A'	¹ A''
	<i>E</i> _{ex} /a.u.	0.1549	0.1706	0.2346	0.2508	0.2709	0.2843	0.2983	0.3199	0.3342
	λ/nm	294.11	267.13	194.21	181.67	168.22	160.24	152.77	142.44	136.34
	<i>f</i>	0.003	0.0013	0.0261	0.0878	0.0861	0.0124	0.0017	0.004	0.0597

3.3 外电场对SO₂分子激发特性的影响

为了更好地研究外电场对SO₂分子性质的影响,在前面计算结果的基础上,采用TD-B3P86/6-311++g(3d,p)方法研究了在外电场(-0.04—0.04 a.u.)下前9个激发态的激发能 E_{ex} 、跃迁波长 λ 、振子强度 f 随外电场变化的变化规律,同时对每个激发态的对称性进行了标注,计算结果列于表5中。

从表5可以看出,当电场从-0.04 a.u.变化至0.04 a.u.时,激发态2的激发能呈先减小后增加的趋势,在0.02 a.u.时,激发能最小;激发态9的激发能呈先减小后增加再减小的趋势,在-0.03 a.u.时,激发能最小,在0.01 a.u.时,激发能最大;其余各激发态的激发能呈先增加后减小的趋势,可以认为外电场的存在有利于SO₂的激发。

对表5中的振子强度分析可以看出,在无外电场存在时,SO₂的基态到第2(¹A₂), 6(¹A₂), 7(¹B₂)和9(¹A₂)激发态均属于禁戒的,其振子强度均为零,其原因是 $\Delta S \neq 0$;当电场存在后,SO₂的基态到第2(¹A''), 6(¹A'', ¹A'), 7(¹B₂)和9(¹A₂)激发态均能产生电子跃迁,其振子强度均不为零,符合跃迁选择定则 $\Delta S = 0$ 。第3(¹A', ¹B₂)激发态的振子强度最大,说明由SO₂基态跃迁至第3(¹A', ¹B₂)激发态最为容易。在无外电场作用时,除2(¹A₂), 6(¹A₂), 7(¹B₂)和9(¹A₂)激发态,其余各激发态根据C_{2v}群跃迁选择定则都是可发生跃迁的激发态。而随着电场的变化,各激发态的振子强度的变化比较复杂:如电场从-0.04 a.u.变化到0.04 a.u.时,第1(¹A'', ¹B₁)和第3(¹A', ¹B₂)激发态的振子强度呈先增加后减少的趋势,其余各激发态振子强度的变化趋势均不一致。

4 结 论

1)采用密度泛函B3P86/6-311++g(3d,p)对外场作用下SO₂基态进行研究,结果表明,SO₂的分子构型、电荷布局、总能量、偶极矩与电场的强度和方向均有较强的依赖关系。电场由-0.04 a.u.变化至0.04 a.u.时, $R(1,2)$ 的键长减小, $R(1,3)$ 的键长增大,2O上的电荷量增加,3O上的电荷量减少,总能量先增加后减少,偶极矩先减小后增加。

2)在外电场作用下,SO₂的HOMO能级一直减小,而LUMO能级先增加后减小。能隙先增加后减小,说明电场的存在可以对SO₂参与化学反应的能力产生影响。

3)采用含时密度泛函TD-B3P86/6-311++g(3d,p)研究SO₂分子的前9个激发态的激发能、跃迁波长和振子强度与外场的关系。激发能、跃迁波长和振子强度与电场关联均较为复杂,说明SO₂的激发特性易受外电场影响。

本文计算采用的Gaussian 03软件包是由四川大学李象远教授提供,作者在此表示由衷的感谢。

参考文献

- [1] Hu S D, Zhang B, Li Z J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 315
- [2] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Zhang X Y, Kan R F, Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1340 (in Chinese) [孔祥蕾, 罗晓琳, 牛冬梅, 张先焱, 阚瑞峰, 李海洋 2004 物理学报 **53** 1340]
- [3] Xia L, Ren H Z, Ri M, Chen J X, Hong Y, Gong Q H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1564
- [4] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [5] Cao X W, Ren Y, Liu H, Li S L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043101 (in Chinese) [曹欣伟, 任杨, 刘慧, 李姝丽 2014 物理学报 **63** 043101]
- [6] Hu Z G, Tian Y T, Li X J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 087801
- [7] Hu S L, Shi T Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 093101
- [8] Xiong Y Y, Niu Y Q, Tan H Z, Liu Y Y, Wang X B 2014 *Appl. Therm. Eng.* **63** 272
- [9] Humeres E, Castro K M, Smaniotto A, et al. 2014 *J. Phys. Org. Chem.* **27** 344
- [10] Ma S C, Yao J J, Jin X, Zhang B 2011 *Sci. China: Technol. Sc.* **54** 2321
- [11] Huang C L, Chen I C, Merer A J, Ni C K, Kung A H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1187
- [12] Lu C W, Wu Y J, Lee Y P, Zhu R S, Lin M C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8271
- [13] Zuniga J, Bastida A, Requena A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 139
- [14] Varandas A J C, Rodrigues S P J 2002 *Spectrochim. Acta Part A* **58** 629
- [15] Rodrigues S P J, Sabin J A, Varandas A J C 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 556
- [16] Rodrigues S P J, Varandas A J C 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 5369
- [17] Grozema F C, Telesca R, Jonkman H T, Siebbeles L D A, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [18] Kjellberg P, He Z, Pullerits T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737

- [19] Zeng J Y 1998 *Introduction to Quantum Mechanics* (Beijing: Peking University Press) pp339–341 (in Chinese) [曾谨言 1998 量子力学导论 (北京: 北京大学出版社) 第339—341页]
- [20] Morino Y, Kikuchi Y, Saito S E H 1964 *J. Mol. Spectrosc.* **13** 95
- [21] Brown R D, Burden F R, Mohay G M 1969 *Aust. J. Chem.* **22** 251
- [22] Lu C W, Wu Y J, Lee Y P, Zhu R S, Lin C J 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 11020
- [23] Patel D, Margolese D, Dyke T R 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2740
- [24] Li C Y, Zhang L J, Zhao J M, Jia S T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 163202 (in Chinese) [李昌勇, 张临杰, 赵建明, 贾锁堂 2012 物理学报 **61** 163202]
- [25] Li J, Liu X Y, Zhu Z H, Sheng Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033101

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field*

Yang Tao Liu Dai-Jun[†] Chen Jian-Jun

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610044, China)

(Received 21 October 2015; revised manuscript received 10 December 2015)

Abstract

SO₂ is not only an important resource but also a notorious air pollutant, so it has attracted increasing attention nowadays. This paper focuses on the influence of external electric field on SO₂. In order to obtain more reliable results, the density functional theory B3P86 method is chosen to calculate the values mentioned below. The ground states of SO₂ molecule under different strong electric fields ranging from -0.04 a.u. to 0.04 a.u. are optimized by density functional theory B3P86 method with 6-311++g(3d, p) basis sets. The geometric parameters, charge distributions, total energies, dipole moments, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, energy gaps of SO₂ under different external electric fields are obtained, respectively. On the basis of optimized configuration, the excitation energy, transition wavelength and oscillator strength in the same intense external electric field are calculated by the time dependent density functional theory (TD-B3P86) method.

The calculated values for geometric parameters of SO₂ without external electric field agree well with the available experimental data and other theoretical results. The geometric parameters and charge distribution of SO₂ strongly depend on the intensity and direction of external electric field. The total energy of SO₂ in the considered range of external electric field first increases and then decreases. On the contrary, the dipole moments of SO₂ in different external electric fields ranging from -0.04 a.u. to 0.04 a.u. first decrease and then increase. When the external electric field is -0.04 a.u., the total energy and symmetry of SO₂ both reach the maximum values. With the change of external electric field, the LUMO energy first increases and then decreases. The HOMO energy is found to decrease through the variation of the external field. The energy gaps of SO₂ are proved to first increase, and then decrease with the variation of external electric field. Through studying the energy gaps of SO₂, it is found that the external electric field can affect the chemical reactivity of SO₂. The excitation energies, transition wavelengths and oscillator strengths are very complicated with the change of the external electric field. The excitation properties of SO₂ molecule are seriously affected by the external electric field.

Keywords: SO₂, external electric field, ground state, excited states

PACS: 31.15.A-, 31.15.ee, 31.15.vj, 31.15.ve

DOI: 10.7498/aps.65.053101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21076131).

[†] Corresponding author. E-mail: liudj@scu.edu.cn