

# 外加电场对一维链式分子 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 电子结构和光谱的调制特性

徐国亮\*, 刘富霞, 路战胜, 王冉

河南师范大学物理与材料科学学院, 河南 新乡 453007

**摘要** 一维二氧化硅纳米材料是当前发光材料的研究热点之一, 作为高效发光材料的候选材料, 需要了解其电子结构参数和光谱数据。选取一维链式结构的 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子为研究对象, 在利用密度泛函 B3LYP 方法得到分子基态构型的基础上, 研究外加电场强度对该分子电子结构特性的影响; 采用 TD-B3LYP 方法系统分析了外加电场强度对分子激发特性的影响规律。结果表明: 无外加电场时, 得到的分子电子结构参数与已有文献值完全吻合; 各单元环中 Si—O 键键长增加或减小与施加电场的方向密切相关; 在激发特性方面, 分子在 240 nm 附近出现的吸收峰与已有实验结果相吻合, 而得到的强度更强的 180 nm 吸收峰是少有文献提及的; 随外加电场强度增强, 各激发态激发能减小, 吸收谱线波长出现一定的红移; 特定的外加电场会使一些禁戒的激发态变为可跃迁的激发态, 这意味着可以利用特定的外加电场调控来实现分子吸收某些特殊波长的谱线。

**关键词** 原子与分子物理学;  $(\text{SiO}_2)_{10}$ ; 吸收光谱; 电子结构; 外加电场

中图分类号 O561

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0902002

## Modulation Characteristic of External Electric Field on Electronic Structure and Spectrum of One-Dimensional $(\text{SiO}_2)_{10}$ Molecular with Single Chain

Xu Guoliang\*, Liu Fuxia, Lu Zhansheng, Wang Ran

College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China

**Abstract** One-dimensional silicon dioxide nanomaterials are one of the hot topics in the research of luminescent materials. As a candidate material for high-efficiency luminescent materials, it is necessary to understand its electronic structure parameters and spectral data. One-dimensional  $(\text{SiO}_2)_{10}$  molecule with chain structure is selected as the research object, and the molecular ground state is obtained by the density functional B3LYP method. The effect of external electric field intensity on the electronic structure characteristics of the molecule is investigated systematically. Meanwhile, the excitation characteristics of the molecule at different electric field intensities are explored using the time-dependent density functional theory TD-B3LYP. The results show that the obtained molecular electronic structure parameters agree well with the existing literature values. The increase or decrease of the Si—O bond length in each unit ring is entirely determined by the direction of applied electric field. For the excitation characteristics, the absorption peak appearing around 240 nm, which is consistent with the existing experimental results, and the obtained 180 nm absorption peak with relatively high intensity is rarely mentioned in the literature. With the increase of the external electric field intensity, the excitation energy of the excited states decreases, and the wavelength of the absorption spectra has a red shift. At the same time, it has been found that certain external electric fields can make some forbidden excited states into transitional excited states, which means that a specific external electric field regulation can be used for the molecule to absorb the spectrum at some certain wavelengths.

**Key words** atomic and molecular physics;  $(\text{SiO}_2)_{10}$ ; absorption spectrum; electronic structure; external electric field

**OCIS codes** 020.4900; 300.6390; 300.1030

收稿日期: 2017-12-11; 修回日期: 2018-04-13; 录用日期: 2018-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(51401078)、河南省基础与前沿研究计划(152300410085)、河南省高等学校重点科研项目(140031A14)

\* E-mail: xugliang@hotmail.com

## 1 引 言

硅基纳米发光材料以其独特的电子结构,为量子器件和光电子器件结合提供了可能,具有广阔的应用前景,已成为极具吸引力的研究方向之一<sup>[1-3]</sup>。其中,二氧化硅纳米材料凭借其特殊的量子尺寸效应、光电特性而逐渐成为制备多功能发光材料的首选基质,而一维二氧化硅纳米线(管)材料更是因具有发光频率宽、发光信号可直接馈入光波导以及方便光电子集成的特性而成为纳米级装置功能实现和集成的关键,有可能成为最有应用前景的理想发光材料之一<sup>[4-6]</sup>。近年来,在一维二氧化硅纳米体系材料的制备方面,发展了多种方法:超声波合成法、溶胶凝胶模板法、热氧化法及化学气相沉积法等<sup>[7]</sup>。Yu等<sup>[8]</sup>采用激光烧蚀的方法合成了直径约为15 nm、长度可达0.1 mm的二氧化硅纳米线,它可发射出稳定的高亮度蓝光。实验研究表明,二元环、三元环等小的硅氧环状结构是二氧化硅纳米材料的基本结构单元<sup>[9]</sup>。

对二氧化硅纳米材料的微观结构也有大量的理论研究,如:Bromley等<sup>[10]</sup>研究了链式和环式 $(\text{SiO}_2)_n$ 分子的团簇结构;Reber等<sup>[11]</sup>研究了具有不同 $n$ 值的 $(\text{SiO}_2)_n$ 分子团簇的电子结构、生长模式及红外光谱;2014年,Özçelik等<sup>[12]</sup>报道了 $\text{SiO}_2$ 的一种单层蜂巢状的稳定电子结构;Song等<sup>[13]</sup>认为,对于 $(\text{SiO}_2)_n$ 纳米团簇, $n$ 值较小时倾向于形成拉伸型(即链式)构型。

从已有的实验研究来看,制备的材料发光效率还无法满足实际应用要求<sup>[14]</sup>,而且理论研究仅仅涉及了 $(\text{SiO}_2)_n$ 分子的几何结构、振动光谱等基态方面的特性。由于发光来源的多样性和复杂性,研究人员对二氧化硅发光机制的认识还存在分歧<sup>[15]</sup>。对材料的激发过程进行深入分析研究才能深入了解载流子的复合过程,因而在分子水平上研究激发态特性应是发光材料的重要研究内容。同时,材料的发光特性是与材料微观结构密不可分的,而外加电场的存在又会使分子结构发生改变,进而改变材料的发光特性<sup>[16-20]</sup>。本文选取二元环为基本组成单元的一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子作为研究对象,采用密度泛函理论研究了施加电场之后分子的几何结构特性、能级变化规律,同时采用含时密度泛函理论研究了施加电场之后分子的激发特性。研究结果从分子水平上揭示了材料吸收谱产生的微观过程,同时也

预言了实验中没有报道的新的吸收峰位置。施加特定的外加电场使吸收谱红移的同时也扩展了吸收谱的范围,为进一步深入研究一维二氧化硅纳米线的发射光谱特性、探寻提高发光效率的途径提供了良好的理论基础。

## 2 理论方法

在外加电场作用下,分子体系的哈密顿量可以描述为

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

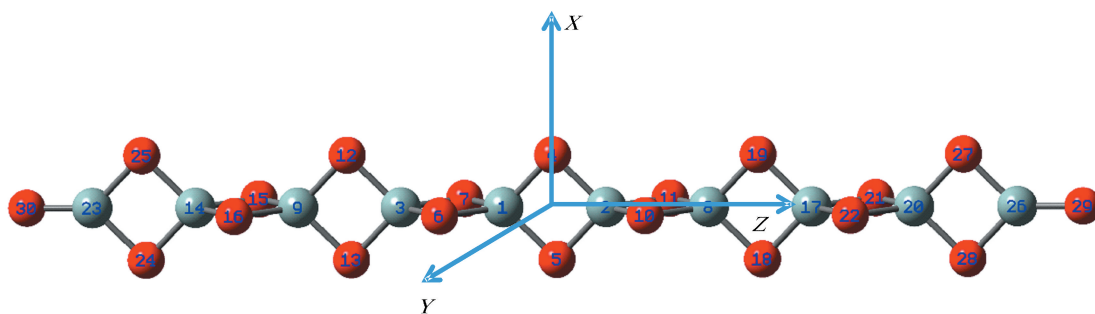
式中: $H_0$ 为无外场下分子体系的哈密顿量; $H_{\text{int}}$ 为外场与分子体系相互作用项,即微扰项。在偶极近似下,外场与分子体系的相互作用能为<sup>[21]</sup>

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

式中: $\mu$ 为分子的电偶极矩; $F$ 为点电荷模型或有限场模型下的电场强度。

密度泛函理论和含时密度泛函理论是研究中等大小分子电子结构和光谱性能的有效方法之一,它已被广泛应用于各种光电功能材料和半导体材料的量化计算中<sup>[22]</sup>。其中B3LYP方法是最常用的一种,该方法是将包含梯度修正的Becke交换泛函和包含梯度修正的Lee、Yang和Parr相关泛函联系在一起,局域相关泛函按常规采用Vosko、Wilk和Nusair(VWN)局域自旋密度处理,得到Becke三参数泛函<sup>[23-24]</sup>。近年来发展的M06系列泛函也有较广的使用范围<sup>[25]</sup>。本课题组分别选用B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/6-311+G(d,p)、M062X/6-31G(d)、M062X/6-311+G(d,p)方法优化一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子基态构型,结果发现选用的B3LYP/6-311+G(d,p)方法优化结构不收敛。此外,从振动频率计算结果发现,以M062X/6-31G(d)、M062X/6-311+G(d,p)两种方法优化的链式结构得到的分子振动频率存在虚频,而以B3LYP/6-31G(d)方法可以得到一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子的稳定基态构型,且优化得到的分子几何结构参数与已有文献结果吻合得较好<sup>[10]</sup>。因而,本课题组以该方法得到的分子的基态构型为基础,采用密度泛函理论和含时密度泛函理论研究外加电场对一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子几何结构、分子能级、电荷分布和吸收光谱的影响。

施加的电场沿分子轴方向( $Z$ 轴,如图1所示),电场强度 $F$ 的范围为 $-0.0050 \sim 0.0050$  a. u. (1 a. u. =  $5.142 \times 10^{11}$  V/m)。本研究的理论计算在Gaussian 09<sup>[26]</sup>量子化学软件中进行。

图 1 一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子基态构型Fig. 1 Structure of ground state for one-dimensional  $(\text{SiO}_2)_{10}$  molecule with single chain

### 3 结果与讨论

#### 3.1 外加电场对分子结构的影响

采用 B3LYP/6-31G(d) 方法优化得到一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子的基态构型, 如图 1 所示, 所得键长、键角等结构参数与已有文献值吻合得较好。

以所得一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子基态构型为基础, 沿分子轴 ( $Z$  轴) 施加强度在  $-0.0050 \sim 0.0050$  a.u. 的电场, 然后对一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子结构进行优化, 得到其在不同外加电场下的稳定结构。限于篇幅, 表 1~2 中只列出了部分优化后的一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子基态构型的键长、键角。

表 1 优化得到的不同外加电场下一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子基态构型的部分键长Table 1 Some optimized bond length of ground state for one-dimensional  $(\text{SiO}_2)_{10}$  molecule with single chain at different applied external electric fields

$F/\text{a.u.}$	Bond length/ $(10^{-10} \text{ m})$					
	1Si—4O	2Si—4O	1Si—6O	2Si—10O	26Si—29O	23Si—30O
-0.0050	1.6586	1.6935	1.6941	1.6592	1.5111	1.5185
-0.0040	1.6618	1.6891	1.6896	1.6624	1.5114	1.5178
-0.0030	1.6651	1.6855	1.6861	1.6656	1.5121	1.5169
-0.0020	1.6684	1.6820	1.6826	1.6690	1.5129	1.5161
-0.0010	1.6717	1.6785	1.6791	1.6723	1.5136	1.5152
0	1.6751	1.6751	1.6757	1.6757	1.5143	1.5143
Ref.[10]	1.6800	1.6800	1.6800	1.6800	1.5100	1.5100
0.0010	1.6785	1.6717	1.6723	1.6791	1.5152	1.5136
0.0020	1.6820	1.6684	1.6690	1.6826	1.5161	1.5129
0.0030	1.6855	1.6651	1.6656	1.6861	1.5169	1.5121
0.0040	1.6891	1.6618	1.6624	1.6896	1.5178	1.5114
0.0050	1.6935	1.6586	1.6592	1.6941	1.5185	1.5111

无外加电场时, 一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子的键长、键角关于分子轴对称。由 1Si—4O—2Si—5O 构成的中心单元环(图 1) Si—O 键的键长相等, 且与文献值  $1.68 \times 10^{-10} \text{ m}$  符合得很好, 两键角也相等(见表 1 和表 2), 且与文献值完全吻合。其他单元环相对于中心环左右对称, 如 1Si—6O 键长和 2Si—10O 键长完全相等, 都为  $1.6757 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 键角  $\angle 6\text{O}—1\text{Si}—7\text{O}$  为  $89.797^\circ$ , 与之对应的键角  $\angle 10\text{O}—2\text{Si}—11\text{O}$  也为  $89.797^\circ$ 。其他依次类推, 具有这样的对称性为研究整个分子结构参数带来了方便。不对称的各单元环 Si—O 键键长存在微小差

别, 如最长的 23Si—25O 和与之对称的 26Si—27O 键, 键长为  $1.6789 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 最短的 14Si—15O 和与之对称的 20Si—22O 键, 键长为  $1.6723 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 仅相差  $0.0066 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

施加电场后, 一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子的键长、键角等结构参数发生了变化, 具体变化规律如下。1) 随正向电场强度增加, 各单元环中左侧 Si—O 键键长随之增加, 而右侧 Si—O 键长减小, 如: 1Si—4O 键, 无电场时为  $1.6751 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 当正向电场为  $0.0050 \text{ a.u.}$  时键长增加到  $1.6935 \times 10^{-10} \text{ m}$ ; 2Si—4O 键, 无电场时键长为  $1.6751 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 当正向电

表 2 优化得到的不同外加电场下一维链式(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>分子基态构型的部分键角

Table 2 Some optimized bond angle of ground state for one-dimensional (SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> molecule with single chain at different applied external electric fields

<i>F</i> /a.u.	Angle/(°)		
	4O—1Si—5O	1Si—4O—2Si	4O—2Si—5O
-0.0050	91.027	90.162	88.649
-0.0040	90.759	90.171	88.900
-0.0030	90.527	90.167	89.133
-0.0020	90.295	90.169	89.367
-0.0010	90.064	90.169	89.599
0	89.835	90.162	89.835
Ref.[10]	89.800	90.200	89.800
0.0010	89.599	90.169	90.064
0.0020	89.367	90.169	90.295
0.0030	89.133	90.167	90.527
0.0040	88.900	90.171	90.759
0.0050	88.649	90.162	91.027

场为 0.0050 a.u.时键长减小到  $1.6586 \times 10^{-10}$  m。与各键对应的键角随键长的变化规律一致。2) 随反向电场强度增加,各单元环中右侧 Si—O 键键长随之增加,而左侧 Si—O 键长减小,如:2Si—4O 键,无电场时键长为  $1.6751 \times 10^{-10}$  m;当反向电场为 0.0050 a.u.时键长增加到  $1.6935 \times 10^{-10}$  m;1Si—4O 键,无电场时键长为  $1.6751 \times 10^{-10}$  m;当反向电场为 0.0050 a.u.时键长减小到  $1.6586 \times 10^{-10}$  m。3) 两端 Si—O 随电场变化规律不一致,正向电场增加,右端 26Si—29O 键键长增加,而左端 23Si—30O 键键长逐渐减小;反向电场增加时则规律相反,具体见表 1 中的数值。

通过分析所得数据可以看出,对于一维链式结构的(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>分子,其在正向电场作用下的分子结

构与反向电场作用下的结构具有完全对称性,即改变外加电场方向可以改变分子结构,相当于使一维链式(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>分子绕 X 轴反转 180°。同时,经计算发现,施加电场之后,分子的几何对称性相应降低。

### 3.2 外加电场下分子能级的分布特性

空穴和电子的注入及传输能力是衡量电致发光材料性能的重要参数,对于材料的空穴和电子注入能力的初步判断通常和最高占据分子轨道(HOMO)与最低空分子轨道(LUMO)能级有关。以优化得到的一维链式(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>分子在不同外加电场下的稳定结构为基础,计算得出分子最高占据分子轨道能量  $E_H$ 、最低空分子轨道能量  $E_L$ 、能隙和费米能级  $E_F$ ,结果见表 3。其中能隙  $E_{\text{gaps}} = (E_L - E_H) \times 27.2114$  eV。

表 3 不同外加电场强度下一维链式(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>分子的  $E_H$ 、 $E_L$ 、 $E_{\text{gaps}}$ 、 $E_F$

Table 3  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_{\text{gaps}}$  and  $E_F$  for one-dimensional (SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> molecule with single chain at applied external electric field with different intensities

<i>F</i> /a.u.	$E_H$ /a.u.	$E_L$ /a.u.	$E_{\text{gaps}}$ /eV	$E_F$ /eV
-0.0050	-0.23370	-0.16166	1.960309	-5.379150
-0.0040	-0.25362	-0.14812	2.870803	-5.465954
-0.0030	-0.27343	-0.13482	3.771772	-5.554527
-0.0020	-0.29323	-0.12165	4.668932	-5.644733
-0.0010	-0.31304	-0.10868	5.560922	-5.737796
0	-0.33287	-0.09652	6.431414	-5.842152
0.0010	-0.31753	-0.11318	5.56065	-5.860111
0.0020	-0.30222	-0.13064	4.668932	-5.889363
0.0030	-0.28691	-0.14830	3.771772	-5.921337
0.0040	-0.27160	-0.16610	2.870803	-5.955215
0.0050	-0.25617	-0.18413	1.960309	-5.990590

计算得出无外加电场时分子的能隙值为 6.431414 eV,与文献值符合得很好<sup>[10]</sup>。由表 3 可知,一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子的分子轨道能级在正向与反向电场作用下的能级不具有完全对称性,即相应正反电场下分子的  $E_H$ 、 $E_L$  数值不再相等,如:正向电场为 0.0050 a.u. 时,  $E_H$ 、 $E_L$  分别为 -0.25617 a.u. 和 -0.18413 a.u.;而在相应的反向电场下,  $E_H$ 、 $E_L$  分别为 -0.23370 a.u. 和 -0.16166 a.u.。

一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子最高占据轨道能量  $E_H$  随外加电场强度增加而升高,最低空轨道能级  $E_L$  则逐渐降低,相应能隙逐渐减小。虽然相应正反电场下分子的  $E_H$ 、 $E_L$  数值不再相等,但是对应电场下的能隙值相同,例如电场为  $\pm 0.0050$  a.u. 时对应分子的

能隙均为 1.960309 eV。能隙大小在一定程度上反映了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力。随外加电场强度增加,能隙逐渐减小,表明:在外加电场作用下,一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子占据轨道的电子更易激发。

### 3.3 外加电场下电子密度的变化

在外加电场下,体系电子结构的改变来源于内部电荷转移。为了深入了解外加电场与分子结构变化趋势之间的关系,计算了施加外加电场后一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子电子密度的变化。根据计算结果,利用 Multiwfn 软件<sup>[27]</sup> 得到了电场强度为  $\pm 0.0050$  a.u. 时,一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子的电子密度变化等值线图,如图 2 所示。

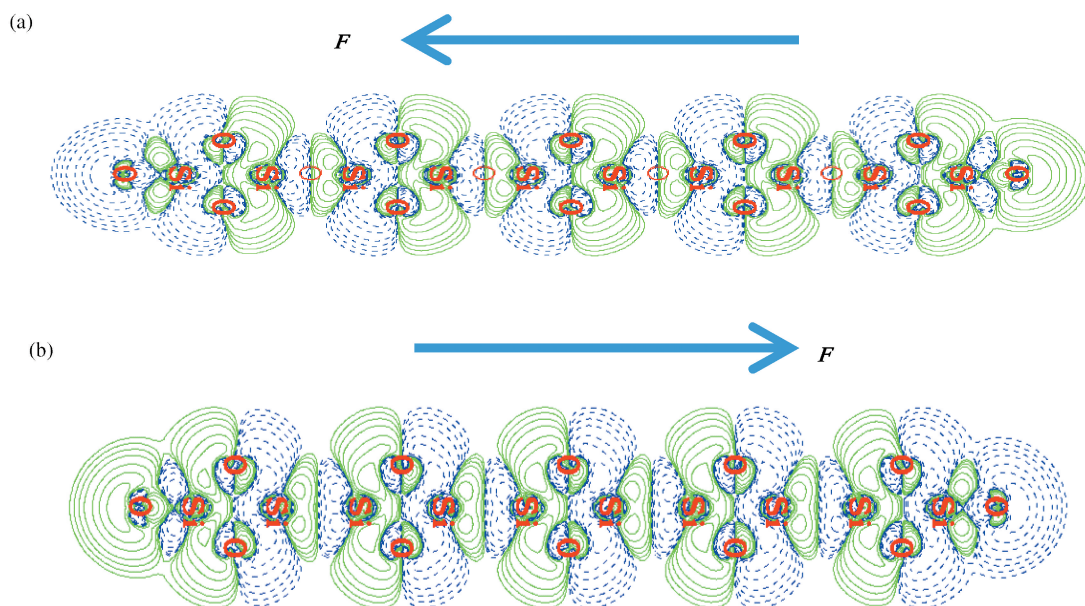


图 2 一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子电子密度变化等值线图。(a)  $F = 0.0050$  a.u.;(b)  $F = -0.0050$  a.u.

Fig. 2 Contour plot of variation of electronic density for one-dimensional ( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub> molecule with single chain.

(a)  $F = 0.0050$  a.u.;(b)  $F = -0.0050$  a.u.

图中绿色实线代表施加电场后电子密度增加的区域,蓝色虚线代表电子减小的区域。图 2(a)中外加电场矢量由  $Z$  轴正方向指向负方向,从图中可以看出,受其影响,电子密度趋向于向  $Z$  轴正方向转移,在每个单元环中,左侧电荷密度减小,右侧增加;图 2(b)中外加电场矢量由  $Z$  轴负方向指向正方向,从图中可以看出,受其影响,电子密度趋向于向  $Z$  轴负方向转移,在每个单元环中,右侧电荷密度减小,左侧增加。电荷密度减小,对应键长增加,电荷密度增加,对应键长减小,因而该图对一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子中各键长随外加电场的变化规律进行

了很好的解释。

### 3.4 外加电场对分子激发特性的影响

在得到一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子在不同强度外加电场下稳定结构的基础上,采用 TD-B3LYP/6-31G(d)方法分别计算了不同强度外加电场下分子由基态跃迁到前 20 个激发态的激发能  $E$ 、振子强度  $f$ ,结果列于表 4 中,根据计算得出的跃迁波长  $\lambda$  绘制不同强度外加电场下一维链式( $\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub>分子的紫外吸收谱,如图 3 所示。由于施加正向电场和反向电场得到的结果相同,限于篇幅,给出的数据和图是在外加电场由  $Z$  轴正方向指向负方向情况下的结果。

表 4 不同强度外加电场下一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子前 20 个激发态的激发能  $E$  和振子强度  $f$   
 Table 4 Excitation energy  $E$  and oscillator strength  $f$  of the first 20 excited states of one-dimensional  $(\text{SiO}_2)_{10}$  molecule with single chain at external electric fields with different intensities

$F/\text{a.u.}$		0	0.0010	0.0020	0.0030	0.0040	0.0050
1	$E/\text{eV}$	5.1512	5.0956	4.5360	3.6397	2.7393	1.8296
	$f$	0	0.0180	0	0	0	0
2	$E/\text{eV}$	5.1513	5.2035	4.7646	3.8692	2.9696	2.0606
	$f$	0.0370	0.0190	0	0	0	0
3	$E/\text{eV}$	5.4326	5.3792	5.0366	4.9681	4.2629	3.3289
	$f$	0	0.0193	0.0173	0.0158	0	0
4	$E/\text{eV}$	5.4327	5.4265	5.2538	5.0686	4.3001	3.5101
	$f$	0.0395	0	0.0193	0	0	0
5	$E/\text{eV}$	6.3062	5.4824	5.3216	5.1899	4.4703	3.5600
	$f$	0	0.0201	0.0185	0	0	0
6	$E/\text{eV}$	6.3062	5.6542	5.5297	5.2248	4.4932	3.5606
	$f$	0	0	0.0204	0.0010	0	0
7	$E/\text{eV}$	6.4318	6.3543	5.8018	5.2510	4.5114	3.6703
	$f$	0	0	0	0.0165	0	0
8	$E/\text{eV}$	6.4344	6.3983	5.8448	5.3020	4.5394	3.8359
	$f$	0	0.0007	0.0005	0.0196	0.0001	0
9	$E/\text{eV}$	6.4390	6.4059	6.0734	5.3477	4.7694	4.0665
	$f$	0	0	0.0006	0	0.0001	0
10	$E/\text{eV}$	6.4391	6.4551	6.1031	5.3718	4.8141	4.0834
	$f$	0	0	0	0	0	0
11	$E/\text{eV}$	6.5328	6.4703	6.1166	5.4194	4.8277	4.1001
	$f$	0	0	0	0	0	0
12	$E/\text{eV}$	6.5328	6.4844	6.1798	5.4575	4.9100	4.5053
	$f$	0	0	0	0.0017	0.0154	0
13	$E/\text{eV}$	6.7237	6.6246	6.2655	5.4948	5.1455	4.5682
	$f$	0	0	0	0	0	0
14	$E/\text{eV}$	6.8075	6.6256	6.2691	5.5708	5.1951	4.7883
	$f$	0	0.0010	0	0	0.0166	0.0102
15	$E/\text{eV}$	6.8095	6.8093	6.3095	5.5749	5.2093	4.9769
	$f$	0	0.0202	0	0.0205	0	0
16	$E/\text{eV}$	6.8096	6.8170	6.3452	5.7846	5.3485	5.0114
	$f$	0.0313	0.0200	0	0	0.0198	0
17	$E/\text{eV}$	6.8668	6.8192	6.3734	5.8201	5.5107	5.0235
	$f$	0	0	0	0	0	0
18	$E/\text{eV}$	6.8669	6.8433	6.4190	6.0406	5.5537	5.0300
	$f$	0.0143	0.0328	0	0	0.0016	0.0055
19	$E/\text{eV}$	6.8887	6.8539	6.4299	6.0592	5.5567	5.0542
	$f$	0.0619	0	0	0	0	0.0091
20	$E/\text{eV}$	6.8894	6.9323	6.5022	6.0664	5.6179	5.0599
	$f$	0	0.0295	0	0.0015	0.0206	0

无电场时,一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子的基态构型属于  $D_{2h}$ , 对应有关  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  8 个不可约表示。分子基态的电子状态为  $^1A_g$ , 按照群论原理, 对于  $D_{2h}$  型分子, 只有电子状态为  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  的激发态才是可以跃迁的态。从表 3 中的

数据可以看出: 无电场时, 由于分子具有较高的对称性, 除了激发态 13、14 为非简并态之外, 其他几乎都存在简并态, 如激发态 1 和 2、3 和 4、5 和 6, 等; 有些激发态的激发能相差很小, 如激发态 7、8、9、10 之间相差不到 0.005 eV。在这些简并态中, 要么有一

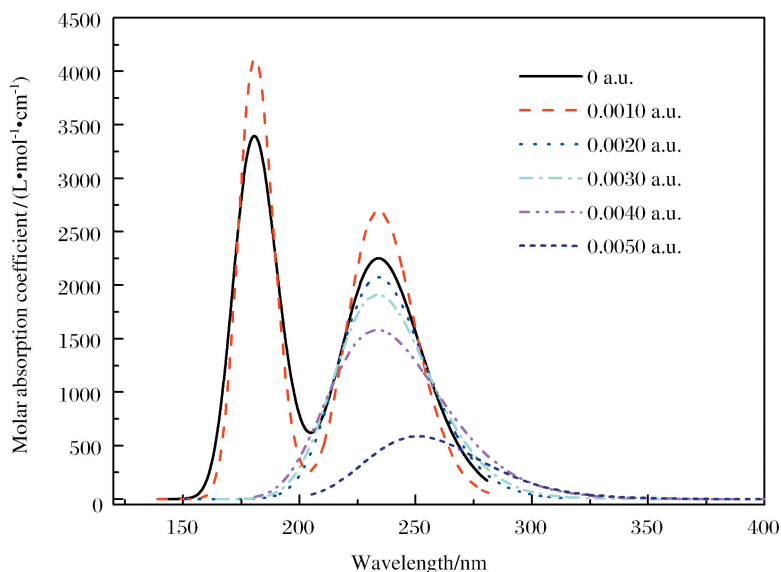


图 3 不同强度外加电场下一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子的紫外吸收谱

Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of one-dimensional  $(\text{SiO}_2)_{10}$  molecule with single chain at external electric fields with different intensities

个满足跃迁选择定则,要么都不满足,跃迁振子强度为零,没有两个简并态同时满足跃迁选择定则的情况,即各自跃迁振子强度都不为零。如:第1激发态,其电子状态为 $^1\text{B}_{1g}$ ,按照群的直积, $A \times \text{B}_{1g} = \text{B}_{1g}$ ,第1激发态是禁戒态;对第2激发态有主要贡献的跃迁轨道为 $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ ,对应的分子轨道分别为 $b_{2u}$ 和 $a_g$ ,按照群的直积, $\text{B}_{2u} \times A_g = \text{B}_{2u}$ ,确定第2激发态电子状态为 $^1\text{B}_{2u}$ 。计算得到基态到第2激发态的跃迁偶极矩 $y$ 分量为0.5415 a.u.,因而跃迁振子强度不为零,确定第2激发态是偶极跃迁态,相应吸收谱线波长为240.68 nm,对应图3中无外加电场时分子吸收谱中的一个吸收峰,该结果与实验得出的纳米二氧化硅在波长为230 nm附近有一个吸收峰相吻合<sup>[28]</sup>。另一更高的吸收峰对应分子基态向高激发态跃迁,主要是第16、第18、第19激发态的贡献,吸收波长在180 nm附近。由于纳米二氧化硅在紫外短波长区域内的光学性能比较复杂,同时受实验条件的限制,可能会掩盖材料吸收谱图中的一些微细结构,导致该吸收峰少有文献报道。

经过比较发现,各激发态的激发能随外加电场强度增强而减小,影响显著的是第1激发态。无外加电场时,激发能为5.1512 eV,当外加电场强度达到0.0050 a.u.时,激发能下降到1.8296 eV,下降了3.3216 eV。影响较小的是高激发态,例如第20激发态,无外加电场时激发能为6.8894 eV,外加电场

强度同样为0.0050 a.u.时,激发能为5.0599 eV,仅下降了1.8295 eV。激发能的减小意味着分子吸收谱在外加电场作用下向可见光区红移,图3清晰地显示出了这种趋势。无电场时,分子第2激发态吸收谱线的波长为240.68 nm,外加电场强度为0.0050 a.u.时,第一个满足跃迁选择定则的虽然是第14个激发态,吸收波长为258.93 nm,但相对无外加电场时的最长吸收波长,仍有一定红移。

沿分子轴施加电场之后,一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子基态构型发生了变化,电子结构对称性降低,由 $D_{2h}$ 变为 $C_{2v}$ ,消除了简并,对应 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 共4个不可约表示。优化得到施加电场时分子基态电子状态为 $^1\text{A}_1$ ,按照群论原理,只有电子状态为 $A_1$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 的激发态才是可以跃迁的态。通过表4的数据可以看出:施加特定的电场后,一维链式 $(\text{SiO}_2)_{10}$ 分子可能会出现较多满足跃迁选择定则的激发态;无外加电场时,在前20个激发态中有5个激发态满足跃迁选择定则;当外加电场强度为0.0010 a.u.时,有10个激发态满足跃迁选择定则,其中对第1激发态有主要贡献的跃迁轨道为 $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$ ,对应的分子轨道分别为 $b_2$ 和 $a_1$ ,按照群的直积, $\text{B}_2 \times A_1 = \text{B}_2$ ,确定第1激发态电子状态为 $^1\text{B}_2$ 。计算得到基态到第1激发态的跃迁偶极矩 $y$ 分量为0.3794 a.u.,因而跃迁振子强度不为零,第1激发态是偶极跃迁态,相应吸收谱线波长为243.32 nm,比无外加电场时略有红移。对第2激发态有主要贡献

的跃迁轨道为  $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO}$ , 跃迁系数为 0.69565, 对应的分子轨道分别为  $b_2$  和  $a_1$ , 按照群的直积,  $B_2 \times A_1 = B_2$ , 确定第 2 激发态电子状态为  $^1B_2$ 。计算得到基态到第 2 激发态的跃迁偶极矩  $y$  分量为 0.3864 a.u., 因而跃迁振子强度不为零, 确定第 2 激发态是偶极跃迁态, 相应吸收谱线波长为 238.27 nm。同样对于第 3 激发态, 可以确定其电子状态为  $^1B_1$ , 是偶极跃迁态, 相应的吸收谱线波长为 230.49 nm。这三条吸收谱线波长接近, 使得分子的吸收谱线峰值明显升高。同样, 当外加电场强度为 0.0030 a.u. 时, 分子有 7 个激发态满足跃迁选择定则, 对应有多条吸收谱线出现, 即: 特定的外加电场会使分子出现更多的吸收谱线, 增加分子吸收谱的波长范围。经比较发现, 在所施加的电场中, 只有电场强度为 0.0010 a.u. 时, 分子的第 1 激发态才成为基态可以跃迁的态, 该发现对进一步设计材料结构, 研究电场作用下材料的发光特性具有重要意义。

## 4 结 论

材料的发光与吸收特性紧密关联, 本课题组以一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子为研究对象, 采用密度泛函 B3LYP 方法得到了不同外加电场下分子的稳定结构, 分析了不同强度的外加电场对分子键长、键角、能级分布、电子密度等结构特性的影响规律。采用含时密度泛函方法 (TD-B3LYP) 系统研究了分子在外加电场下的激发特性。无外加电场时, 得到的分子结构参数与文献值完全吻合; 随着外加电场强度逐渐增加, 分子各单元环一侧 Si—O 键键长增加, 另一侧减小键长增加或减小与施加电场的方向密切相关; 电场反向后, 一维链式  $(\text{SiO}_2)_{10}$  分子发生相应“反转”, 绘制出的电子密度变化等值线图很好地解释了分子中各键长随外加电场强度的变化规律。随外加电场强度增加, 分子能隙从 6.431414 eV 减小到 1.960309 eV, 即在电场作用下占据轨道的电子更易被激发。在激发特性方面, 无外加电场时, 计算得出的分子在 240 nm 的吸收峰与文献结果一致, 详细分析了该吸收峰对应的分子轨道跃迁。计算得到了强度更强的吸收峰在 180 nm 附近, 并对其进行了相应的成分分析。由于该谱线波长更短, 同时由于实验上各种因素的限制, 对于该吸收峰少有文献报道。施加电场后, 分子各激发态下的激发能随外加电场强度增强而减小, 吸收谱线波长有一定红移。需要特别指出的是, 施加不同强度的电场, 会使分子某些特定的激发态满足跃迁选择定则, 出现特定的

吸收峰, 这非常有利于通过施加外加电场来调控分子, 使之激发到特定激发态, 处于特定激发态的电子在回到基态的过程中会发射特定波长的谱线。这为发射特定波长的发光材料的制备提供了一定的理论基础。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao F, Yang W, Chen X B, *et al.* Influence of annealing technology on spectral properties of  $\text{SiC}_x$  thin films containing silicon quantum dots [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1): 0131002.  
赵飞, 杨雯, 陈小波, 等. 退火工艺对含硅量子点  $\text{SiC}_x$  薄膜光谱特性的影响 [J]. *光学学报*, 2017, 37(1): 0131002.
- [2] Wu Y Y, Zhang X P, Shan X Y, *et al.* An ultrafast all-optical switch with silicon-based silica structure [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(4): 041303.  
吴永宇, 张小平, 单欣岩, 等. 一种硅基二氧化硅结构的超快全光开关 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(4): 041303.
- [3] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, *et al.* Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030006.  
谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030006.
- [4] Kolibal M, Novák L, Shanley T, *et al.* Silicon oxide nanowire growth mechanisms revealed by real-time electron microscopy [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 266-275.
- [5] Flaig F M, Rinck J, Stephan M, *et al.* Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs) [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 475-480.
- [6] Skuja L, Kajihara K, Hirano M, *et al.* Visible to vacuum-UV range optical absorption of oxygen dangling bonds in amorphous  $\text{SiO}_2$  [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(20): 205206.
- [7] Pan Z W, Dai Z R, Ma C, *et al.* Molten gallium as a catalyst for the large-scale growth of highly aligned silica nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(8): 1817-1822.
- [8] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, *et al.* Amorphous silica nanowires: intensive blue light emitters [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(21): 3076-3078.
- [9] Uchino T, Aboshi A, Kohara S, *et al.* Microscopic structure of nanometer-sized silica particles [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(15): 155409.
- [10] Bromley S T, Zwijnenburg M A, Maschmeyer T.



- Fully coordinated silica nanoclusters: (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> molecular rings [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(3): 035502.
- [11] Reber A C, Paranthaman S, Clayborne P A, *et al.* From SiO molecules to silicates in circumstellar space: atomic structures, growth patterns, and optical signatures of Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub> clusters [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(8): 1729-1737.
- [12] Özçelik V O, Cahangirov S, Ciraci S. Stable single-layer honeycomblike structure of silica [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(24): 246803.
- [13] Song J, Choi M. Stability of elongated and compact types of structures in SiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(24): 241302.
- [14] Juvert J, Fernandez A A G, Morales-Snchez A, *et al.* DC electroluminescence efficiency of silicon rich silicon oxide light emitting capacitors [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2013, 31(17): 2913-2918.
- [15] Yu W, Dai W L, Wang X Z, *et al.* Band tail photoluminescence of amorphous SiO<sub>x</sub> films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(7): 0731003.  
于威, 戴万雷, 王新占, 等. 非晶氧化硅薄膜带尾发光特性 [J]. *光学学报*, 2012, 32(7): 0731003.
- [16] Imori T, Ito R, Ohta N. Stark spectroscopy of rubrene. II. stark fluorescence spectroscopy and fluorescence quenching induced by an external electric field [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(28): 5497-5503.
- [17] Park C, Ryou J, Hong S, *et al.* Electronic properties of bilayer graphene strongly coupled to interlayer stacking and an external electric field [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(1): 015502.
- [18] Xu X B, Yang X L, Dang J S, *et al.* Trifunctional Ir (III) ppy-type asymmetric phosphorescent emitters with ambipolar features for highly efficient electroluminescent devices [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(19): 2473-2476.
- [19] Xu G L, Zhang L, Lu Z S, *et al.* Electric field effects on the excited properties of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> molecule with special configuration: a density-functional study [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(10): 103101.  
徐国亮, 张琳, 路战胜, 等. 特殊构型 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 分子团簇电致激发特性的密度泛函理论研究 [J]. *物理学报*, 2014, 63(10): 103101.
- [20] Xu G L, Liu X F, Xie H X, *et al.* Si<sub>3</sub>O cluster: excited properties under external electric field and oxygen-deficient defect models [J]. *Chinese Physics B*, 2011, 20(1): 013101.
- [21] Cooper G, Olney T N, Brion C E. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of ethylene by high resolution dipole (e, e) spectroscopy [J]. *Chemical Physics*, 1995, 194(1): 175-184.
- [22] Yang Y, Culpitt T, Hammes-Schiffer S. Multicomponent time-dependent density functional theory: proton and electron excitation energies [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(7): 1765-1770.
- [23] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [24] Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [25] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1/2/3): 215-241.
- [26] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09 (revision D.01) [S]. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2013.
- [27] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 33(5): 580-592.
- [28] Wang B H, Huang W X, Liu X F, *et al.* Study on optical properties of nano-SiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2003, 21(4): 514-517.  
汪斌华, 黄婉霞, 刘雪峰, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 的光学特性研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(4): 514-517.