

# 环形 $C_{18}$ 在外电场下的基态性质和激发特性\*

李世雄<sup>1)†</sup> 陈德良<sup>1)</sup> 张正平<sup>2)</sup> 隆正文<sup>3)</sup> 秦水介<sup>4)</sup>

1) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

2) (贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

3) (贵州大学物理学院, 贵阳 550025)

4) (贵州大学, 贵州省光电子技术及其应用重点实验室, 贵阳 550025)

(2020年2月24日收到; 2020年3月23日收到修改稿)

采用密度泛函理论方法 ( $\omega$ B97XD/def2-TZVP) 研究了沿不同方向 ( $x, y, z$ ) 加电场对环形  $C_{18}$  的基态几何结构、能量、电子结构、芳香性、红外及拉曼光谱特性的影响; 继而采用含时的 TD- $\omega$ B97XD 方法研究了  $C_{18}$  在外电场下的激发特性. 研究表明: 外电场导致分子对称性降低, 偶极矩随外电场的增加逐渐增加, 体系总能量和 LUMO-HOMO 能隙随着外电场的增加一直减小. 外电场将改变环上  $\pi$  电子的离域特征以及分子芳香性, 如分子  $z$  方向加入电场将减弱  $\pi$  电子离域性及分子芳香性, 分子  $x$  或  $y$  方向加入电场可以增强  $\pi$  电子离域性及分子芳香性. 外电场将改变红外光谱特征, 如谐振频率的移动以及红外峰的增强或减弱. 外电场对环形  $C_{18}$  的激发特性影响较大, 如当分子  $y$  方向加电场时, 激发波长发生红移; 同时对振子强度有很大影响, 原来振子强度很强的激发态变弱或成为禁阻跃迁, 而原来振子强度很弱或禁阻的激发态变强. 可以通过改变外电场来控制  $C_{18}$  的基态性质和光谱特性, 促进  $C_{18}$  在分子器件等纳米领域的应用.

**关键词:**  $C_{18}$ , 外电场, 基态, 激发特性

**PACS:** 31.15.ae, 33.20.-t, 36.20.Kd, 36.40.Mr

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200268

## 1 引言

1985年, 富勒烯  $C_{60}$  被 Kroto 等<sup>[1]</sup> 用激光蒸发石墨的方法获得, 该发现为低维材料的研究展开了一个新的世界. 1991年, Iijima<sup>[2]</sup> 发现纳米碳管, 富勒烯等低维碳材料的研究迅速发展并取得重要成果. 2004年, Novoselov 等<sup>[3]</sup> 首次从实验室中制备出石墨烯, 石墨烯所具有的优越性质吸引了越来越多研究者的关注. 碳纳米材料成为一个充满活力的前沿科学领域, 其中 18 个碳原子的碳环也得到大量研究者的重视<sup>[4-7]</sup>. 对于 18 碳环, 早期的理论

研究具有争论, 一些研究表明 C—C 键键长相等, 具有  $D_{18h}$  对称性, 而一些研究表明 C—C 键键长交替, 具有  $D_{9h}$  对称性. 2019年, Kaiser 等<sup>[8]</sup> 在实验上合成出并表征了最小的 18 碳环  $C_{18}$ , 实验表明键长具有长短交替特征, 说明  $C_{18}$  应该具有键长交替的  $D_{9h}$  对称性. 该发现引起了大量研究者对  $C_{18}$  的兴趣<sup>[9-13]</sup>, 如  $C_{18}$  的电子结构与激发特性、 $C_{18}$  的电子结构与芳香性、 $C_{18}$  的 BN 类似物  $B_9N_9$  等. 含碳环的复合物在纳米领域有着广泛应用. 含七元碳环共轭分子可应用到有机场效应晶体管<sup>[14]</sup>, 如 Yamaguchi 等<sup>[15]</sup> 合成出不同结构的三连萘寡聚体, 其表现出 n 型场效应性能或双极性场

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11804065) 和中央引导地方科技发展专项资金 (批准号: 黔科中引地 [2019]4012 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: leesxoptics@163.com

效应性能. 富碳轮状化合物、索烃等碳纳米材料可应用到分子机械锁等纳米器件<sup>[16]</sup>, 如 Perez<sup>[17]</sup> 在碳纳米管上套上有机环, 设计出纳米机械锁. 环形  $C_{18}$  具有半导体的特性和独特的  $\pi$  电子特征, 可以直接或者串联成碳链成为分子级电子元件<sup>[18]</sup>. 因此, 碳环及其派生物的研究有望导致具有新颖功能的碳基纳米材料的出现.

分子或团簇在外电场作用下的结构与性质得到了大量的关注<sup>[19–22]</sup>, 外电场作用下分子或团簇的电子结构将发生极大的改变, 有望产生一些新性质或新现象. 利用外电场能够催化和抑制化学反应<sup>[23]</sup>、诱导相变、促使碳纳米管内的分子扩散<sup>[24]</sup>、促使富勒烯形成分子开关<sup>[25]</sup>. 因此, 研究环形  $C_{18}$  的外场效应对于碳纳米器件新特性的研究以及碳纳米新材料的制备具有重要的理论指导意义. 本文首先使用  $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法<sup>[26,27]</sup>, 优化得到了环形  $C_{18}$  基态分子在无电场和外电场作用下的稳定构型与电子结构, 然后分析了外电场对环形  $C_{18}$  红外与拉曼光谱特性的影响, 最后使用 TD- $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法研究了环形  $C_{18}$  的激发特性与外电场的关系.

## 2 理论与计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量  $H$  为<sup>[19–21]</sup>

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

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

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

其中  $\mu$  为分子电偶极矩,  $F$  为偶极电场.

采用密度泛函理论方法  $\omega$ B97XD/def2-TZVP, 首先优化得到无电场时具有  $D_{9h}$  点群的  $C_{18}$ , 优化后结构如图 1(a), 进一步沿分子  $x$ ,  $y$ ,  $z$  轴方向加不同的偶极电场  $F(0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03 \text{ a.u.})$  来考察其基态结构、基态性质及其红外与拉曼光谱特性. 在优化得到不同外电场下  $C_{18}$  基态结构的基础上, 采用含时密度泛函理论方法 TD- $\omega$ B97XD/def2-TZVP 研究外电场下的激发特性 (前 48 个激发态的激发能、激发波长和振子强度). 全部计算在 Gaussian 09 软件包进行<sup>[28]</sup>, 各类等值面图采用 Multiwfn 3.7 软件完成<sup>[29]</sup>.

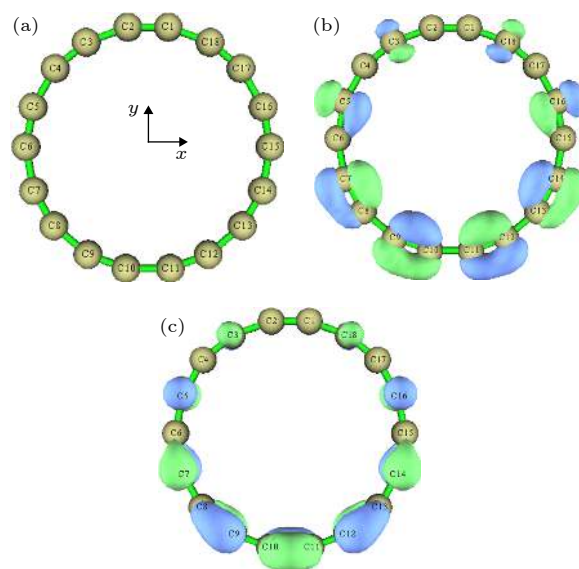


图 1 分子结构与轨道图 (a) 沿  $z$  方向观察,  $z$  正方向垂直纸面向里; (b) HOMO; (c) LUMO

Fig. 1. Optimized structure and molecular orbitals: (a) Structure observed along the  $z$  direction; (b) HOMO; (c) LUMO.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $C_{18}$ 基态性质

无电场时  $C_{18}$  基态结构如图 1 所示, 图 1(a) 是沿  $z$  方向观察的结构图 ( $z$  正方向垂直纸面向里), 坐标原点为环中心,  $C_{18}$  具有  $D_{9h}$  对称性, 由 18 个 C 原子组成. 无电场时, 分子偶极矩为 0 ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向偶极矩都为零), 这是因为分子的高对称性以及正、负电荷分布也具有较高对称性, 导致  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向偶极矩都为零. 由计算结果可知, C—C 短键键长为 1.221 Å, C—C 长键键长为 1.344 Å, 与文献中<sup>[8]</sup> 实验结果键长交替一致 (图 1 的结构图也能看出). 同时计算了 Mayer 键级<sup>[30]</sup>, C—C 短键键级为 2.568, C—C 长键键级为 1.256, 说明短键介于双键和三键之间, 长键介于单键和双键之间. 无外电场时, 价电子占据的分子轨道分为三部分: 18 个  $\sigma$  轨道、9 个环内/外  $\pi$  电子轨道、9 个环平面上/下  $\pi$  电子轨道 (该轨道有沿着环平面的节平面), 其中环内/外简称平面内 (in-plane)、环平面上/下简称平面外 (out-plane). 注意到 18 个  $\pi$  轨道占据能量较高的轨道, 18 个  $\sigma$  轨道占据能量低的轨道. 图 1(b) 和图 1(c) 分别显示了最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 轨道图, 由计算结果可知, HOMO 和 HOMO-1 轨道为能量双重简

并轨道(属环内/外  $\pi$  轨道), LUMO 和 LUMO+1 也是能量双重简并的轨道(属环平面上/下  $\pi$  轨道). 另外, 18 个  $\pi$  轨道中除了两条轨道(HOMO-16 和 HOMO-17)外, 其他都是双重简并的轨道; 18 个  $\sigma$  轨道中除了 HOMO-18 和 HOMO-35 两条轨道外, 其他也是双重简并的轨道.

图 2 是两类  $\pi$  轨道的定域化轨道函数(LOL)<sup>[31]</sup>, 定域化轨道函数能够很好地描述电子离域特征. 图 2(a) 是环平面上/下  $\pi$  轨道的 LOL, 由图中可以看到, 在 C—C 短键上等值面较肥, 说明电子离域较容易; 而 C—C 长键上等值面较细, 说明电子离域相对困难一些. 图 2(b) 描述了环内/外  $\pi$  轨道的离域路径, 与环平面上/下  $\pi$  电子一致, 也是较容易离域通过较短的 C—C 键, 而相对来说离域通过较长 C—C 键要难一些.

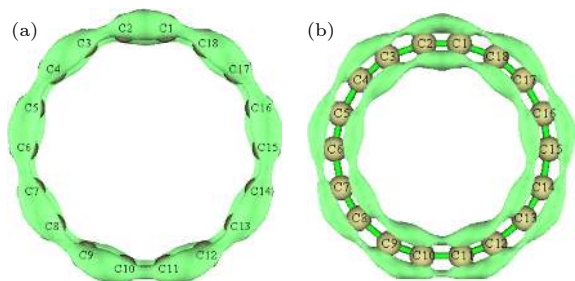


图 2  $\pi$  轨道的定域化轨道函数, 等值面数值为 0.45 (a) 环平面上/下  $\pi$  轨道的 LOL; (b) 环内/外  $\pi$  轨道的 LOL

Fig. 2. Localized orbital locator calculated based on  $\pi$  orbitals, the isovalue is set to 0.45: (a) LOL of out-plane  $\pi$  orbitals; (b) LOL of in-plane  $\pi$  orbitals.

### 3.2 外电场对 $C_{18}$ 基态结构的影响

利用  $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法, 沿分子  $x$ ,  $y$ ,  $z$  轴方向加不同的偶极电场 (0—0.03 a.u.) 来考察其分子结构及其特性. 沿  $z$  方向加电场时, 随着电场的增加, 分子结构基本没有变化, 其键长和键级都基本没有太大变化, 键长有少许增加. 如当  $z$  方向外电场为 0.020 a.u. 时, 短键或长键的键长相对于无电场时只增加了 0.004 Å. 当  $z$  方向电场增加到 0.025 a.u. 时, 频率分析显示出现一个虚频, 结构不稳定. 沿  $x$  和  $y$  方向加电场时, 随着外电场的增加, 分子结构沿电场方向发生较小拉伸. 如随着  $y$  方向外电场的增加, 分子沿  $y$  方向拉长, 在  $x$  方向发生压缩.  $y$  方向加电场时, C—C 长键中 C2—C3, C1—C18 之间键长随着电场增加而增加, C6—C7, C8—C9, C10—C11, C12—C13, C14—C15 之间的键长随着电场增加而减小, 而 C4—C5,

C16—C17 之间键长随着电场增加先增加然后又减小.  $y$  方向加电场时, C—C 短键中 C1—C2, C3—C4, C5—C6, C7—C8, C13—C14, C15—C16, C17—C18 之间的键长随着电场增加而增加, 而 C9—C10, C11—C12 之间键长随着电场增加先减小然后又增加. 由于键级与键长成反比, 计算得到的键级变化规律正好与键长变化相反.  $x$  和  $y$  方向的电场增加到 0.02 a.u. 时, 频率分析显示出一个虚频, 分子结构不稳定. 进一步加大电场, 分子结构仍然不稳定, 甚至发生严重变形, 后面的研究中仅对稳定结构进行讨论.

计算结果显示, 无电场时, 每个碳原子上的 mulliken 电荷布局为 0. 当  $z$  方向加上外电场时, 每个碳原子上的电荷布局也为 0, 电荷没有发生转移. 当  $x$  或  $y$  方向加上外电场时, 电荷分布发生微小变化, 部分原子的电荷布局为正, 部分原子的电荷布局为负. 这是因为, 碳环所在平面正好是  $x$ - $y$  平面, 在  $z$  方向加电场, 电子无法在  $z$  方向发生转移; 而在  $x$  或  $y$  方向加上电场, 电子能够沿着环朝  $x$  或  $y$  方向发生转移.  $C_{18}$  在外电场下的结构变化与电荷分布变化相互联系, 正负电荷在电场作用下发生定向转移, 分子发生极化; 电场作用下极化的带正、负电荷的原子分别沿电场正、反方向移动, 从而拉伸分子. 由于  $C_{18}$  键长交替, 形成封闭环, 某些键长在电场作用下拉伸, 某些键长在电场作用下缩短, 电荷分布也不均匀. 由计算结果可知, 外电场的加入导致  $C_{18}$  较高的  $D_{9h}$  对称性降低为  $C_1$ ; 另外, 随着外加电场的增加, 分子偶极矩  $\mu$  由 0 逐渐增加. 图 3 表示了不同电场下  $C_{18}$  的总能量变化

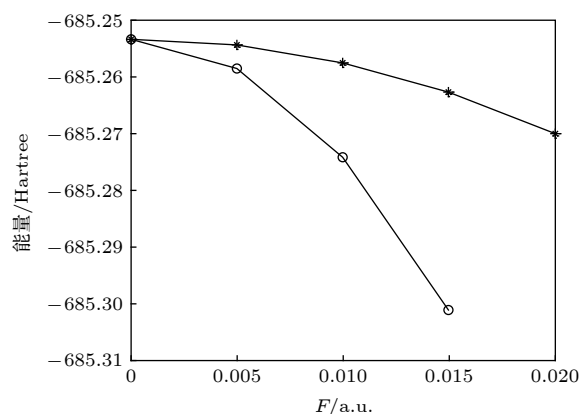


图 3 不同电场下  $C_{18}$  的能量, 圆圈标记  $y$  方向加电场, 星号标记  $z$  方向加电场

Fig. 3. The energies of  $C_{18}$  under different external electric fields. Circle and asterisk represent the external electric fields in  $y$  and  $z$  direction, respectively.

情况, 随着电场的增加, 分子总能量逐渐减小,  $y$  方向 (图中没有绘制的  $x$  方向加电场时与  $y$  方向加电场变化值一致) 加电场时的减小幅度明显比  $z$  方向加电场时大.

### 3.3 外电场对电子结构的影响

在优化得到不同外电场下  $C_{18}$  基态稳定结构的基础上, 分析了不同外电场下  $C_{18}$  的分子能级.  $z$  方向加电场时, 分子轨道仍然分为三部分: 18 个  $\sigma$  轨道、9 个平面内  $\pi$  轨道、9 个平面外  $\pi$  轨道, 其中 18 个  $\pi$  轨道仍然占据能量较高的轨道以及 18 个  $\sigma$  轨道占据能量低的轨道. 在  $x$  或  $y$  方向加电场时, 虽然也是分为 18 个  $\sigma$  轨道、9 个平面内  $\pi$  轨道、9 个平面外  $\pi$  轨道, 但分子轨道发生变化, 简并的轨道不再简并、部分平面内  $\pi$  轨道变成平面外  $\pi$  轨道 (如 HOMO-1)、而部分平面外  $\pi$  轨道变成平面内  $\pi$  轨道 (如 HOMO-2).

外电场作用下, 轨道能量发生较大变化. 表 1 仅给出其最低空轨道 (LUMO) 能量  $E_L$ 、最高占据轨道 (HOMO) 能量  $E_H$ 、LUMO-HOMO 能隙  $E_g$  ( $E_g = E_L - E_H$ ), 以及 HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, LUMO + 1, LUMO + 2, LUMO + 3 等占据轨道和空轨道能量 ( $E_{H-1}$ ,  $E_{H-2}$ ,  $E_{H-3}$ ,  $E_{L+1}$ ,  $E_{L+2}$ ,  $E_{L+3}$ ). LUMO 能级在数值上与电子亲和势相当,  $E_L$  越低, 该分子越易接受电子. HOMO 能级反映分子失去电子能力的强弱,  $E_H$  越高, 该分子越易失去电子. 而  $E_g$  的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力,  $E_g$  越小, 化学活性越

大. 从表 1 中可以看出, 无电场时,  $E_g$  为 6.75 eV. 随着  $z$  方向电场的增加,  $E_L$  和  $E_H$  一直减小; 随着  $x$  或  $y$  方向电场的增加,  $E_L$  一直减小,  $E_H$  一直增大. 由于  $E_g = E_L - E_H$ , 随着电场增加,  $E_L$  和  $E_H$  的变化趋势导致  $E_g$  一直减小, 只是随着  $x$  或  $y$  方向减小的幅度大于  $z$  方向. 该结果表明随着电场增加, 占据轨道的电子易被激发至空轨道, 形成空穴, 使  $C_{18}$  容易被激发, 同时也说明随着外电场增加,  $C_{18}$  越不稳定. 从表中可以得到, 随着  $z$  方向电场的增加, 相应的空轨道能级  $E_L$  和  $E_{L+1}$  降低, 而  $E_{L+2}$  和  $E_{L+3}$  增加; 占据轨道能级  $E_H$ ,  $E_{H-1}$ ,  $E_{H-2}$ ,  $E_{H-3}$  随着电场增加一直降低. 随着  $y$  方向电场的增加, 相应的空轨道能级  $E_L$ ,  $E_{L+1}$ ,  $E_{L+2}$  降低, 而  $E_{L+3}$  先减小后增加; 占据轨道能级  $E_{H-3}$  随着电场增加一直降低、 $E_H$  随着电场增加一直增加、 $E_{H-1}$  随着电场增加先降低后增加、 $E_{H-2}$  随着电场增加先增加后降低. 随着  $x$  方向电场的增加, 相应的空轨道能级  $E_L$  和  $E_{L+1}$  降低, 而  $E_{L+2}$  和  $E_{L+3}$  先增加后减小; 占据轨道能级  $E_{H-3}$ ,  $E_H$ ,  $E_{H-1}$ ,  $E_{H-2}$  随着电场增加与  $y$  方向加电场时变化趋势一致. 因为分子激发来源于电子不同轨道能级的跃迁, 外电场下轨道能级的变化将会导致激发特性的变化.

为了描述电场作用下的电子离域特征, 计算了两类  $\pi$  轨道的定域化轨道函数 LOL 和电子定域化函数 ELF<sup>[32]</sup>. 图 4 为外电场下 ( $z$  方向加电场) 环平面上/下  $\pi$  轨道的 LOL, 等值面数值为 0.38. 如图 4 所示, 在相同的等值面数值下, 随着  $z$  方向电

表 1 不同电场下的轨道能量  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_{H-1}$ ,  $E_{H-2}$ ,  $E_{H-3}$ ,  $E_{L+1}$ ,  $E_{L+2}$ ,  $E_{L+3}$  以及  $E_g$ . 轨道能量的单位是 Hartree (1 Hartree = 2625.5 kJ/mol), 上标  $x$ ,  $y$ ,  $z$  分别表示  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向加电场

Table 1. The orbital energies  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_{H-1}$ ,  $E_{H-2}$ ,  $E_{H-3}$ ,  $E_{L+1}$ ,  $E_{L+2}$ ,  $E_{L+3}$  and  $E_g$  of  $C_{18}$  under different external electric fields. The unit of orbital energy is hartree, the superscripts  $x$ ,  $y$  and  $z$  denote the  $x$ ,  $y$  and  $z$  direction, respectively.

$F/\text{a.u.}$	$E_{H-3}$	$E_{H-2}$	$E_{H-1}$	$E_H$	$E_L$	$E_{L+1}$	$E_{L+2}$	$E_{L+3}$	$E_g/\text{eV}$
0	-8.5508	-8.5508	-8.4485	-8.4485	-1.7005	-1.7005	-1.6754	1.6754	6.7479
0.005 <sup>z</sup>	-8.5544	-8.5544	-8.4486	-8.4486	-1.7141	-1.7141	-1.6666	1.6666	6.7345
0.010 <sup>z</sup>	-8.5650	-8.5650	-8.4495	-8.4495	-1.7392	-1.7392	1.6547	1.6547	6.7102
0.015 <sup>z</sup>	-8.5819	-8.5819	-8.4518	-8.4518	-1.7700	-1.7700	-1.6461	-1.6461	6.6818
0.020 <sup>z</sup>	-8.6044	-8.6044	-8.4562	-8.4562	-1.8056	-1.8056	-1.6415	-1.6415	6.6505
0.005 <sup>x</sup>	-8.6369	-8.5205	-8.4629	-8.3831	-1.8002	-1.7217	-1.6612	-1.6317	6.5829
0.010 <sup>x</sup>	-8.7048	-8.5881	-8.3700	-8.3153	-1.9358	-1.8075	-1.6986	-1.6119	6.3794
0.015 <sup>x</sup>	-8.7516	-8.6519	-8.2846	-8.2518	-2.0999	-1.9295	-1.8027	-1.6493	6.1518
0.050 <sup>y</sup>	-8.6367	-8.5204	-8.4630	-8.3831	-1.8005	-1.7222	-1.6609	-1.6315	6.5825
0.010 <sup>y</sup>	-8.7046	-8.5879	-8.3700	-8.3153	-1.9359	-1.8075	-1.6988	-1.6120	6.3793
0.015 <sup>y</sup>	-8.7527	-8.6529	-8.2847	-8.2516	-2.0992	-1.9293	-1.8012	-1.6482	6.1524

场增加, 等值面图在 C—C 长键之间断开, 电子离域性降低. 由图 4(b) 和图 4(c) 还可以得到,  $\pi$  电子在环下方 ( $z$  正方向一侧) 比上方更容易离域. 图 5 为外电场下 ( $z$  方向加电场) 环平面上/下  $\pi$  轨道的 ELF, 等值面数值为 0.38. 如图 5 所示, 在相同的等值面数值下, 随着  $z$  方向电场增加, 等值面图在

C—C 长键之间断开, 进一步说明电子离域性降低. 由图也可以得到,  $\pi$  电子在环下方 ( $z$  正方向) 比上方更容易离域. 图 6 为外电场下 ( $y$  方向加电场) 环平面上/下  $\pi$  轨道的 LOL, 等值面数值为 0.52. 由图 6 可得, 在相同的等值面数值下, 无电场时等值面图在 C—C 长键之间断开, 而加电场时, 等值面

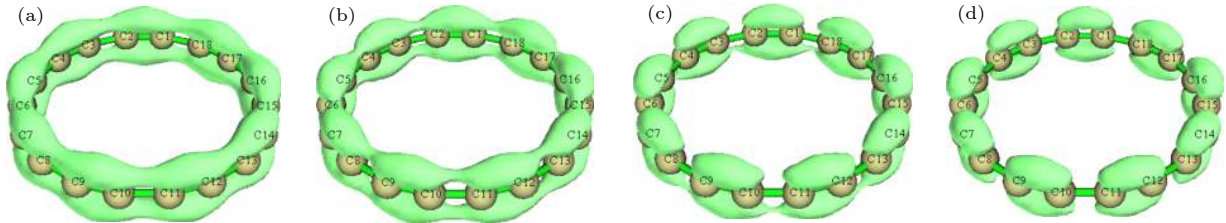


图 4  $z$  方向外电场下环平面上/下 (out-plane) $\pi$  轨道的 LOL, 等值面数值为 0.38 (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.

Fig. 4. Localized orbital locator calculated based on out-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $z$  direction, the isovalue is set to 0.38: (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u..

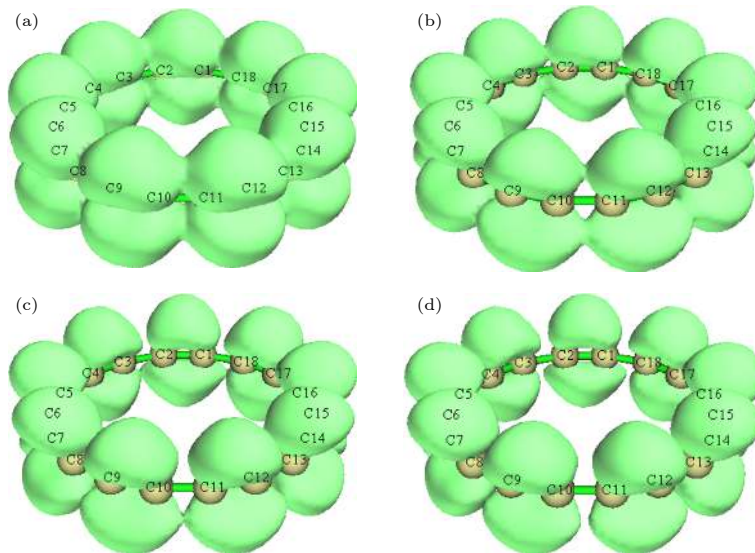


图 5  $z$  方向外电场下环平面上/下 (out-plane) $\pi$  轨道的 ELF, 等值面数值为 0.38 (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.

Fig. 5. Electron localization function calculated based on out-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $z$  direction, the isovalue is set to 0.38: (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u..

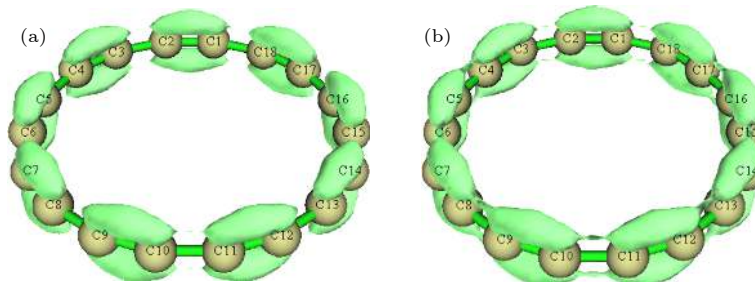


图 6  $y$  方向外电场下环平面上/下  $\pi$  轨道的 LOL, 等值面数值为 0.52 (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u.

Fig. 6. LOL calculated based on out-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $y$  direction, the isovalue is set to 0.52: (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u..

图大部分 C—C 长键之间连接, 说明加电场后  $\pi$  电子离域性增强. 由图 6 还可以得到,  $\pi$  电子在环的  $y$  负方向一侧比  $y$  正方向一侧更容易离域. 图 7 为外场下 ( $y$  方向加电场) 环平面上/下  $\pi$  轨道的 ELF, 在相同的等值面数值下, 无电场时等值面图在 C—C 长键之间断开, 而加电场时, 等值面图大部分 C—C 长键之间连接, 进一步说明加电场后电子离域性增强. 另外, 与 LOL 类似,  $y$  方向加电场时, ELF 图也可以得到  $\pi$  电子在环的  $y$  负方向一侧比  $y$  正方向一侧更容易离域. 在  $x$  方向加电场

时, 其 LOL 和 ELF 的变化规律与  $y$  方向加电场时的变化规律类似.

图 8 为外电场下 ( $z$  方向加电场) 环内/外  $\pi$  轨道的 LOL, 在相同的等值面数值下, 随着  $z$  方向电场的增加, 等值面图在 C—C 长键之间断开, 说明电子离域性降低. 外电场下 ( $z$  方向加电场) 环内/外  $\pi$  轨道的 ELF 与 LOL 具有一致的变化规律, 也说明随着  $z$  方向电场的增加, 电子离域性降低. 图 9 为电外场下 ( $y$  方向加电场) 环内/外  $\pi$  轨道的 ELF, 等值面为 0.62. 由图 9 可得, 在相同的等值

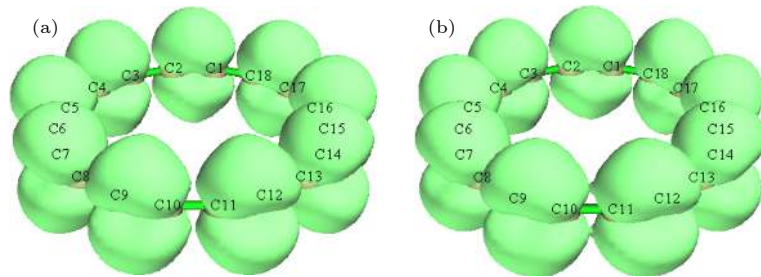


图 7  $y$  方向外电场下环平面上/下  $\pi$  轨道的 ELF, 等值面数值为 0.61 (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u.

Fig. 7. ELF calculated based on out-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $y$  direction, the isovalue is set to 0.61: (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u..

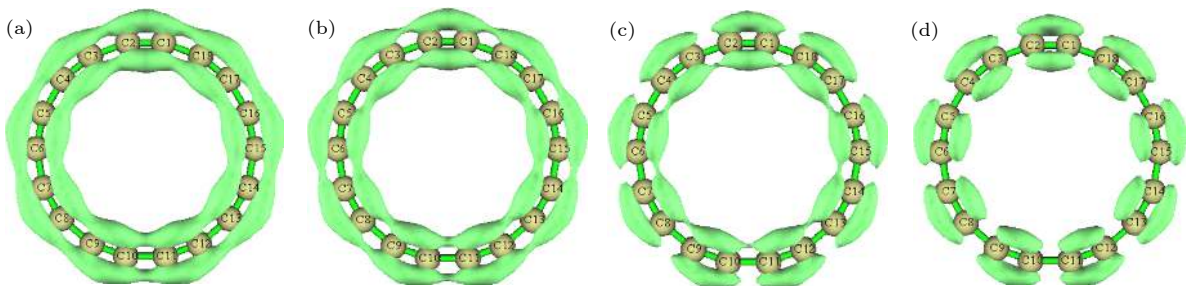


图 8  $z$  方向外电场下环内/外 (in-plane) $\pi$  轨道的 LOL, 等值面数值为 0.37 (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.

Fig. 8. LOL calculated based on in-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $z$  direction, the isovalue is set to 0.37: (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u..

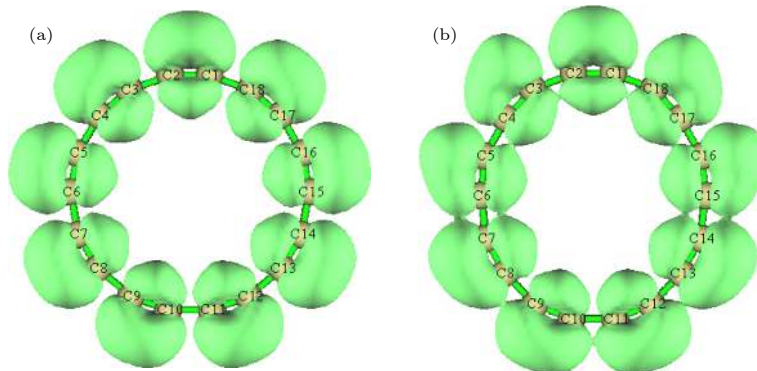


图 9  $y$  方向外电场下环内/外 (in-plane) $\pi$  轨道的 ELF, 等值面数值为 0.62 (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u.

Fig. 9. ELF calculated based on in-plane  $\pi$  orbitals under different external electric fields in the  $y$  direction, the isovalue is set to 0.62: (a) 0 a.u.; (b) 0.015 a.u..

面下, 无电场时的等值面图在 C—C 长键之间断开; 而加电场时, 环内侧等值面图大部分 C—C 长键之间连接, 环外侧也有部分 C—C 长键开始连接, 进一步说明加电场后  $\pi$  电子离域性增强. 从图 9 还可以得到, 无电场时所有 C—C 长键具有相同的离域性特征; 加上电场后, 电子在环内侧  $y$  正方向比  $y$  负方向离域性强, 而电子在外侧的离域性特征正好相反. 外电场下 ( $y$  方向加电场) 环内/外  $\pi$  轨道的 LOL 与 ELF 也具有类似的变化规律. 对于环内/外  $\pi$  轨道的 ELF 和 LOL, 在  $x$  方向加电场与  $y$  方向加电场具有类似的特征. 对于两类  $\pi$  电子, 加电场具有一致的结论, 即在  $z$  方向加电场可以降低离域性, 而在  $x$  或  $y$  方向加电场可以增强其离域性. 综上, 可以通过电场控制电子离域性, 还可以通过电场控制分子不同位置的离域特征. 这对于利用  $C_{18}$  环制作分子器件具有一定指导意义, 外电场作用下,  $C_{18}$  的基态性质及电子离域性质将发生变化, 将外电场作用到分子器件的  $C_{18}$  分子上, 可能会产生有趣的结果.

为了进一步理解 18 碳环的芳香性, 采用 Multiwfn 软件计算了描述芳香性的 AV1245 指数<sup>[33]</sup>. AV1245 指数可以视为多中心键级的近似, 能定量衡量大环的芳香性, AV1245 指数越大, 芳香性越强<sup>[33]</sup>. 表 2 是不同电场下的 AV1245 指数, 从表中

可以得到, 随着  $z$  方向电场增加, AV1245 指数减小, 说明其芳香性降低, 该结果进一步验证了前述结论, 即随着  $z$  方向电场增加,  $\pi$  电子离域性降低. 由表 2 可得到, 随着  $x$  或  $y$  方向电场增加, AV1245 指数增大, 说明其芳香性增强, 进一步验证了前述结论, 即随着  $x$  或  $y$  方向电场增加,  $\pi$  电子离域性增强.

表 2 不同电场下的 AV1245 指数

Table 2. The AV1245 of  $C_{18}$  under different external electric fields.

$F/\text{a.u.}$	$z$	$x$	$y$
0	4.253	4.253	4.253
0.005	4.248	4.256	4.257
0.010	4.232	4.398	4.399
0.015	4.205	4.682	4.706
0.020	4.170		

### 3.4 外电场对红外与拉曼光谱特性的影响

图 10 表示  $C_{18}$  基态分子的红外光谱随外电场的变化. 无电场时, 最小谐振频率  $59 \text{ cm}^{-1}$ , 最大谐振频率  $2304 \text{ cm}^{-1}$ ; 红外谱中只有 3 个红外峰, 其他频率都没有红外活性. 3 个红外峰中, 最强峰在  $494 \text{ cm}^{-1}$ , 该振动模是环平面内的弯曲振动; 第二强峰在  $2237 \text{ cm}^{-1}$ , 最弱的峰在  $615 \text{ cm}^{-1}$ , 这两个

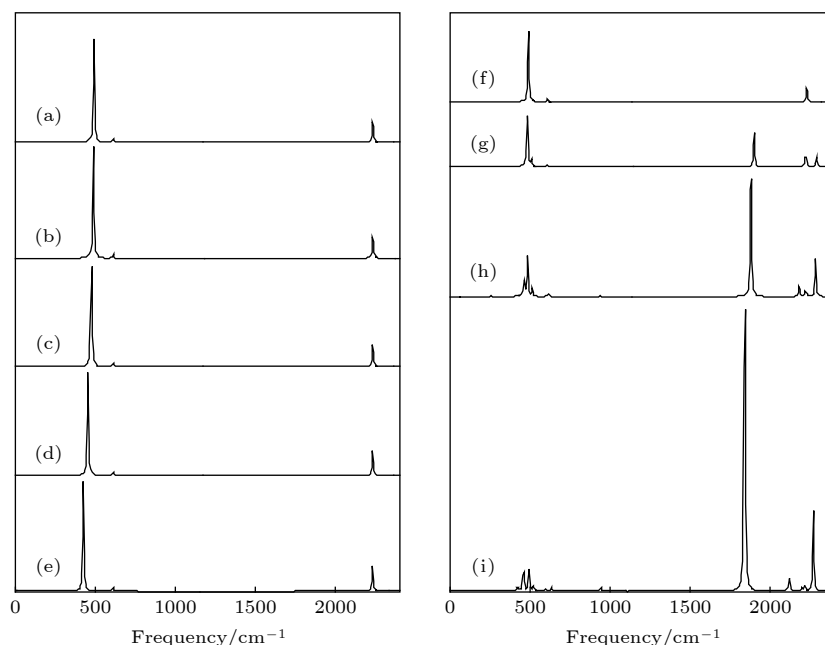


图 10 红外光谱随外电场的变化, 左边为随  $z$  方向电场变化, 右边是随  $y$  方向电场变化 (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.; (e) 0.02 a.u.; (f) 0 a.u.; (g) 0.005 a.u.; (h) 0.01 a.u.; (i) 0.015 a.u.

Fig. 10. Calculated infrared spectra based on different external electric fields in the  $z$  direction (left side) and  $y$  direction (right side): (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.; (e) 0.02 a.u.; (f) 0 a.u.; (g) 0.005 a.u.; (h) 0.01 a.u.; (i) 0.015 a.u..

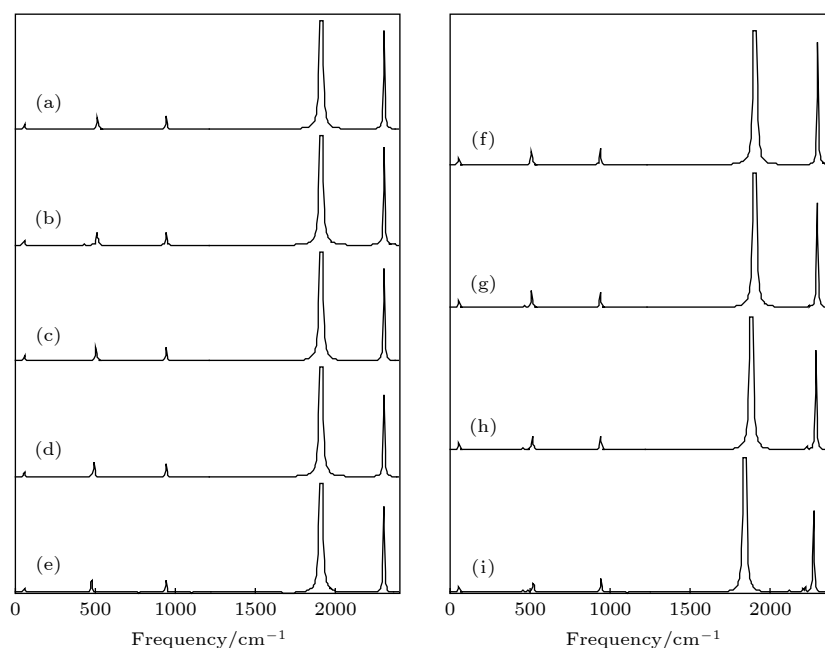


图 11 拉曼光谱随外电场的变化, 左边为  $z$  方向加电场, 右边是  $y$  方向加电场 (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.; (e) 0.02 a.u.; (f) 0 a.u.; (g) 0.005 a.u.; (h) 0.010 a.u.; (i) 0.015 a.u.

Fig. 11. Calculated Raman spectra based on different external electric fields in the  $z$  direction (left side) and  $y$  direction (right side): (a) 0 a.u.; (b) 0.005 a.u.; (c) 0.01 a.u.; (d) 0.015 a.u.; (e) 0.02 a.u.; (f) 0 a.u.; (g) 0.005 a.u.; (h) 0.01 a.u.; (i) 0.015 a.u..

振动模都是环平面内的伸缩振动. 由计算结果可知, 三个红外峰都是由二重简并振动模产生. 图 10 可以看出,  $z$  方向加电场时, 红外光谱没有太大的变化, 只是最强峰往低频方向有较小的移动, 同时由计算结果可知一些频率表现出较弱的红外活性. 该结果说明在  $z$  方向加电场时,  $C_{18}$  虽然对称性被破坏, 但是结构变化不大, 在较强电场下也能保持结构稳定性.  $y$  方向加电场时, 红外光谱发生较大变化, 出现一些较强的振动模, 简并的振动模不再简并. 随着  $y$  方向电场进一步增加, 很多振动模红外活性明显增强, 而原来很强的振动模变得较弱, 同时谐振频率往低频方向发生移动. 在  $x$  方向加电场时, 变化规律与在  $y$  方向加电场时一致. 如前所述, 在  $y$  或  $x$  方向外电场作用下, 分子结构发生变化 (如沿  $y$  或  $x$  方向拉伸), 导致谐振频率发生移动以及部分振动模增强或减弱. 计算结果显示, 无外电场时, 红外活性模有 6 个, 随着电场的增加, 红外活性模个数增加. 综上, 可以通过外加电场来改变分子红外光谱特征.

图 11 分别表示拉曼光谱随外电场的变化 (为了能观察到其他相对较弱的活性峰, 图中最强峰被截断). 无电场时, 拉曼光谱主要有 5 个峰, 最强活性模在  $1911\text{ cm}^{-1}$ .  $z$  方向加电场时, 拉曼光谱几乎

没有变化, 只是  $513\text{ cm}^{-1}$  处的峰随电场的增加往低频方向有较小的移动. 在  $y$  方向加电场时, 拉曼光谱也没有发生较大变化, 振动模往低频方向有较小的移动, 一些振动模拉曼活性增强以及拉曼活性模个数增加. 在  $x$  方向加电场时的拉曼光谱与  $y$  方向加电场时的谱图类似. 计算结果表明, 无电场时, 部分振动模红外峰强度很强, 但是基本上没有拉曼活性, 而拉曼活性很强的振动模却没有红外活性. 如果分子振动导致分子偶极矩的改变, 这样的振动模是红外活性的; 如果分子振动导致分子极化性的改变, 这样的振动模是拉曼活性的. 外加电场将改变分子偶极矩和极化性, 进一步改变其振动模的红外和拉曼活性.

### 3.5 外电场对激发特性的影响

在前面计算的基础上, 采用 TD- $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法研究了无外电场和有外电场时的激发特性 (前 48 个激发态的激发能  $E$ 、波长  $\lambda$  和振子强度  $f$ ), 表 3—表 5 仅列出了  $y$  方向加电场时部分激发态的  $E$ 、 $\lambda$  和  $f$ . 计算结果表明, 无电场时, 大部分的跃迁振子强度为 0, 即禁阻跃迁. 无电场时, 最强的吸收峰在  $219\text{ nm}$  (振子强度 3.022), 该峰由双重简并的  $S_0 \rightarrow 21$  和  $S_0 \rightarrow 22$  激发形成; 第二强的



表 3 不同外电场 ( $y$  方向) 下  $C_{18}$  分子部分激发态的激发能  
Table 3. Excitation energy of  $C_{18}$  at different electric field in  $y$  direction.

$F/a.u.$	$E/eV$									
	$n = 1$	2	6	7	14	21	22	23	35	36
0	2.5076	2.6372	3.1285	3.1285	3.8301	5.6519	5.6519	5.7890	6.4794	6.4794
0.005	2.4993	2.6264	3.0978	3.1234	3.8130	5.6339	5.6558	5.7753	6.4573	6.4644
0.010	2.4560	2.5759	2.9933	3.0229	3.7358	5.5725	5.6564	5.7195	6.3833	6.4070
0.015	2.3747	2.4684	2.8621	2.9017	3.6094	5.4638	5.6232	5.6320	6.2782	6.3067

表 4 不同外电场 ( $y$  方向) 下  $C_{18}$  分子部分激发态的波长  
Table 4. Excitation wavelength of  $C_{18}$  at different electric field in  $y$  direction.

$F/a.u.$	$\lambda/nm$									
	$n = 1$	2	6	7	14	21	22	23	35	36
0	494.43	470.14	396.30	396.30	323.71	219.37	219.37	214.17	191.35	191.35
0.005	496.08	472.07	400.24	396.96	325.17	220.07	219.21	214.68	192.01	191.80
0.010	504.82	481.32	414.20	410.15	331.88	222.49	219.19	216.77	194.23	193.51
0.015	522.11	502.28	433.20	427.29	343.51	226.92	220.49	220.14	197.48	196.59

表 5 不同外电场 ( $y$  方向) 下  $C_{18}$  分子部分激发态的振子强度  
Table 5. Oscillator strength of  $C_{18}$  at different electric field in  $y$  direction.

$F/a.u.$	$f$									
	$n = 1$	2	6	7	14	21	22	23	35	36
0	0.0000	0.0000	0.0030	0.0030	0.0000	3.0216	3.0216	0.0000	0.3695	0.3695
0.005	0.0000	0.0003	0.0025	0.0028	0.0132	2.9676	3.0222	0.0000	0.3831	0.3838
0.010	0.0000	0.0011	0.0014	0.0002	0.0463	2.8009	2.9973	0.0000	0.4379	0.4337
0.015	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0842	2.4917	0.0000	2.4509	0.5197	0.5373

激发位于 191 nm(振子强度 0.370), 该峰也是由双重简并的  $S_0 \rightarrow 35$  和  $S_0 \rightarrow 36$  激发形成; 其他非禁阻跃迁也是双重简并, 位于 396 nm(振子强度 0.003, 由  $S_0 \rightarrow 6$  和  $S_0 \rightarrow 7$  激发)、212 nm(振子强度 0.015, 由  $S_0 \rightarrow 25$  和  $S_0 \rightarrow 26$  激发)、202 nm(振子强度 0.080, 由  $S_0 \rightarrow 29$  和  $S_0 \rightarrow 30$  激发)。

当  $z$  方向加电场时, 其激发特性有较小变化, 部分禁阻跃迁的激发出现较弱的振子强度, 而部分激发波长发生较小的红移或蓝移, 其中最大激发波长 (第一激发态) 发生红移. 当  $y$  方向加电场时, 激发特性发生较大变化, 同一激发态的激发能减小, 对应激发波长增加、出现红移, 且随着电场的增加红移量越大. 当  $y$  方向电场为 0, 0.005, 0.01, 0.015 a.u.时, 对应的最大激发波长 (第一激发态) 分别为 494, 496, 505, 522 nm. 无电场时, 第一激发态来源于  $HOMO \rightarrow LUMO$ ,  $HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$ ,  $HOMO-2 \rightarrow LUMO+3$ ,  $HOMO-3 \rightarrow LUMO+2$  的电子跃迁. 有电场时, 第一激发态来源于  $HOMO-2 \rightarrow LUMO$ ,  $HOMO \rightarrow LUMO+3$ ,  $HOMO-1$

$\rightarrow LUMO+2$ ,  $HOMO-3 \rightarrow LUMO+1$  的电子跃迁, 电场的加入导致轨道微小改变, 进一步导致激发波长改变.  $LUMO-HOMO$  能隙的大小也能反映第一激发态的激发能 (激发波长), 由前面计算结果可知, 随着  $y$  方向外电场增加,  $E_g$  减小, 由能量与波长成反比, 正好反映激发波长随着电场增加而增加. 电场的加入将改变能级简并度, 无电场时, 前 48 个激发态中, 除了第 1-3 和 10-14 激发态能量不简并, 其他 40 个激发态都是能量双重简并. 而  $y$  方向加电场后, 很多简并的激发态不再简并. 随着  $y$  方向电场进一步增加, 所有的激发态都不再简并, 这是因为外场的加入降低分子对称性, 导致简并的能级分裂, 不再简并. 从表 1 中也可以看到, 无外电场时,  $HOMO$ ,  $HOMO-1$  和  $HOMO-2$ ,  $HOMO-3$  能级分别双重简并,  $LUMO$ ,  $LUMO +1$  和  $LUMO +2$ ,  $LUMO +3$  能级分别双重简并. 由于第 21 激发态来源于  $HOMO \rightarrow LUMO+2$ ,  $HOMO-1 \rightarrow LUMO+3$ ,  $HOMO-2 \rightarrow LUMO+1$ ,  $HOMO-3 \rightarrow LUMO$  跃迁以及第 22 激发态来源于  $HOMO \rightarrow$

LUMO+3, HOMO-1→LUMO+2, HOMO-2→LUMO, HOMO-3→LUMO+1 跃迁, 所以无电场时第 21 和 22 激发态的激发能量出现简并. 而  $y$  方向加电场后, 从表 1 中可以看到简并能级分裂, 另外第 21 和 22 激发态的跃迁来源也发生变化, 如  $y$  方向外电场为 0.015 a.u. 时, 第 21 激发态来源于 HOMO→LUMO+2, HOMO-1→LUMO+3, HOMO-2→LUMO+1, HOMO-3→LUMO, HOMO-4→LUMO+1 跃迁以及第 22 激发态来源于 HOMO→LUMO+3, HOMO-2→LUMO, HOMO-4→LUMO, HOMO-5→LUMO+3, HOMO-6→LUMO+2, HOMO-7→LUMO+1 跃迁, 这些区别导致第 21 和 22 激发态激发特性的变化.

外电场对振子强度有较大影响, 振子强度反映了电子的跃迁能力, 即反映了吸收峰的强度. 从计算结果中可以得到, 不管有无电场, 第 21 或 22 激发态的振子强度均为最大, 但是随着外电场的增加, 振子强度逐渐减小. 无外电场时, 大部分激发态振子强度为 0, 随着外电场的增加, 一些禁阻 (振子强度为 0) 的激发态变为非禁阻 (振子强度不为 0) 的激发态, 而一些非禁阻 (振子强度不为 0) 的激发态变为禁阻 (振子强度为 0) 的激发态. 如当  $y$  方向电场为 0, 0.005, 0.01, 0.015 a.u. 时, 第 14 个激发态对应的振子强度为 0, 0.013, 0.046, 0.084, 相应的激发波长分别位于 324, 325, 332, 344 nm, 不仅激发波长红移, 振子强度也发生较大变化. 另外对于第 22 激发态,  $y$  方向电场为 0, 0.005, 0.01, 0.015 a.u. 时, 振子强度为 3.02, 2.97, 3.00, 0, 相应的激发波长分别位于 219, 219, 219, 220 nm; 而对于 23 激发态, 电场为 0, 0.005, 0.01, 0.015 a.u. 时, 振子强度为 0, 0, 0, 2.45. 在  $x$  方向加电场时也有类似的特征. 激发特性来源于电子不同轨道间的跃迁, 外电场改变了电子结构, 导致轨道的变化 (如表 1 中列出的能级在外电场下发生变化) 以及改变了轨道跃迁对激发态的贡献, 所以外电场导致激发特性不同. 通过改变外电场, 一方面可以改变  $C_{18}$  的激发波长, 另一方面, 可以通过外电场改变激发态振子强度来控制吸收强度. 另外, 无外电场时, 电子吸收光子从基态跃迁到振子强度不为零的激发态, 然后从高激发态跃迁到低激发态, 并放射不同波长的光; 而外电场将导致激发态的激发能和振子强度发生变化, 可以通过外电场来改变发射波长及发光强度. 综上, 通过改变外电场, 可以改变

$C_{18}$  的激发波长, 也可以改变激发态振子强度来控制吸收峰强度和发光强度.

## 4 总结

本文分别采用  $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法和含时的 TD- $\omega$ B97XD/def2-TZVP 方法研究了沿  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向加电场下  $C_{18}$  分子的基态性质和激发特性, 讨论了几何结构、LUMO-HOMO 能隙、 $\pi$  电子离域特征、红外光谱等随外电场的变化情况以及外电场对  $C_{18}$  分子激发特性的影响. 研究表明: 1) 当  $z$  方向加电场时, 几何结构基本没有变化; 而  $x$ ,  $y$  方向加电场时, 分子沿电场方向有微小拉长, C-C 键长、键级也有增大或减小变化; 2) 随着  $x$ ,  $y$  或  $z$  方向电场增加, 分子偶极矩  $\mu$  逐渐增加、体系总能量一直减小、能隙一直减小; 3) 外电场将导致分子轨道改变, 如  $x$ ,  $y$  方向加电场时, 原本简并的轨道不再简并; 同时随着电场的增加, 有些轨道能量增加, 而有些轨道能量减小; 4) 外电场将导致  $\pi$  电子离域特征和分子芳香性改变,  $z$  方向加电场时,  $\pi$  电子离域性和分子芳香性减弱; 而  $x$ ,  $y$  方向加电场时,  $\pi$  电子离域性和分子芳香性增强; 5) 外电场将导致谐振频率的移动, 并改变部分振动模的红外活性; 6) 外电场对  $C_{18}$  分子的激发特性影响较大, 如随着  $y$  方向电场增加, 激发波长发生红移; 外电场对振子强度 (吸收强度) 也有很大影响, 禁阻 (振子强度为 0) 的激发态可变为较强的激发态, 而一些振子强度较强的激发态变为较弱或禁阻的激发态; 7) 可以通过改变外电场来改变  $C_{18}$  的基态性质和控制  $C_{18}$  的激发特性. 该研究对于  $C_{18}$  在分子器件等纳米领域的应用和碳纳米新材料的制备具有一定的理论指导意义.

## 参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [4] Parasuk V, Almlöf J, Feyereisen M W 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 1049
- [5] Torelli T, Mitas L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1702
- [6] Arulmozhiraja S, Ohno T 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 114301
- [7] Fowler P W, Mizoguchi N, Bean D E, Havenith R W 2009 *Chemistry* **15** 6964

- [8] Kaiser K, Scriven L M, Schulz F, Gawel P, Gross L, Anderson H L 2019 *Science* **365** 1299
- [9] Nandi A, Solel E, Kozuch S 2020 *Chemistry* **26** 625
- [10] Pereira Z S, da Silva E Z 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 1152
- [11] Pichierri F 2020 *Chem. Phys. Lett.* **738** 136860
- [12] Shi B, Yuan L, Tang T, Yuan Y, Tang Y 2020 *Chem. Phys. Lett.* **741** 136975
- [13] Stasyuk A J, Stasyuk O A, Solà M, Voityuk A A 2020 *Chem. Commun.* **56** 352
- [14] Shi D D, Zhang X S, Zhang D Q 2018 *Progress in Chemistry* **30** 658 (in Chinese) [史丹丹, 张西沙, 张德清 2018 *化学进展* **30** 658]
- [15] Yamaguchi Y, Takubo M, Ogawa K, Nakayama K, Koganezawa T, Katagiri H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 11335
- [16] Sluysmans D, Stoddart J F 2019 *Trends in Chemistry* **1** 185
- [17] Perez E M 2017 *Chemistry* **23** 12681
- [18] Castelvechi D 2019 *Nature* **572** 426
- [19] Yang T, Liu D J, Chen J J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 053101 (in Chinese) [杨涛, 刘代俊, 陈建钧 2016 *物理学报* **65** 053101]
- [20] Li S X, Zhang Z P, Long Z W, Qin S J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 103102 (in Chinese) [李世雄, 张正平, 隆正文, 秦水介 2017 *物理学报* **66** 103102]
- [21] Du J B, Feng Z F, Zhang Q, Han L J, Tang Y L, Li Q F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 173101 (in Chinese) [杜建宾, 冯志芳, 张倩, 韩丽君, 唐延林, 李奇峰 2019 *物理学报* **68** 173101]
- [22] Li Y S, Sun L X, Zhou X, Chen K, Wang H Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 013101 (in Chinese) [李亚莎, 孙林翔, 周筱, 陈凯, 汪辉耀 2020 *物理学报* **69** 013101]
- [23] Shaik S, Mandal D, Ramanan R 2016 *Nat. Chem.* **8** 1091
- [24] English N J, Waldron C J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 12407
- [25] Foroutan-Nejad C, Andrushchenko V, Straka M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 32673
- [26] Weigend F, Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [27] Chai J D, Head-Gordon M 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6615
- [28] Frisch M J et al. 2009 *Gaussian 09* (Revision A.02) (Gaussian Inc., Wallingford, CT)
- [29] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [30] Mayer I 1983 *Chem. Phys. Lett.* **97** 270
- [31] Schmider H L, Becke A D 2000 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **527** 51
- [32] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [33] Matito E 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 11839

# Study on the ground state properties and excitation properties of C<sub>18</sub> under different external electric fields\*

Li Shi-Xiong<sup>1)†</sup>    Chen De-Liang<sup>1)</sup>    Zhang Zheng-Ping<sup>2)</sup>

Long Zheng-Wen<sup>3)</sup>    Qin Shui-Jie<sup>4)</sup>

1) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China*)

2) (*College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

3) (*College of physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

4) (*Key Laboratory of Photoelectron Technology and Application, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

( Received 24 February 2020; revised manuscript received 23 March 2020 )

## Abstract

In this work, density functional theory method with the  $\omega$ B97XD/def2-TZVP level is carried out to investigate the ground state structures, energy, electronic structures, aromaticity, infrared and Raman spectra of cyclo[18]carbon under different external electric field in the  $x$ ,  $y$  and  $z$  direction of cyclo[18]carbon molecule. The excitation properties (the first 48 excited states containing excited energies, excited wavelengths and oscillator strengths) of cyclo[18]carbon are calculated by the time-dependent density functional theory method (TD- $\omega$ B97XD) with the def2-TZVP basis set under the same external electric field. The results show that cyclo[18]carbon can be elongated in the  $x$  or  $y$  direction under the electric field, and some C-C bond lengths can be elongated or shortened under the electric field. Meanwhile, the calculated results show that electric dipole moment is proved to be increasing with the increase of the external field intensity, but the total energy and LUMO-HOMO gap are proved to decrease with the increase of external field intensity. Moreover, addition of electric field can modify the electron delocalization and molecular aromaticity, such as external electric field in  $z$  direction can lower the electron delocalization and molecular aromaticity and external electric field in  $x$  or  $y$  direction can enhance the electron delocalization and molecular aromaticity. The addition of electric field can modify the infrared spectra, such as shift of vibrational frequencies and strengthening of infrared peaks. Furthermore, the calculated results indicate that the external electric field has significant effects on the excitation properties of cyclo[18]carbon. The increase of the electric field intensity can lead to the redshift of transition wavelengths (such as the first excited state). With the change of the electric field intensity, the stronger excited state (with the bigger oscillator strength) can become weak (with the small oscillator strength) or optically inactive (with the oscillator strength of zero). Meanwhile, the weak or optically inactive excited state can become stronger excited state by the external field. The ground state properties and excitation properties of cyclo[18]carbon can be modified by the external electric field. Our works can provide theoretical guidance for the application of cyclo[18]carbon in the nanotechnology such as molecular device.

**Keywords:** C<sub>18</sub>, external electric field, ground state, excitation properties

**PACS:** 31.15.ae, 33.20.-t, 36.20.Kd, 36.40.Mr

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200268

\* Project Supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804065) and the Central Guiding Local Science and Technology Fvelopment Foudation of China (Grant No. QK ZYD[2019]4012).

† Corresponding author. E-mail: [leesxoptics@163.com](mailto:leesxoptics@163.com)