

外电场下 GeO 分子结构特性及激发性质的研究

刘高福, 吴旭普, 刘家兴, 吴永刚

贵州师范学院 物理与电子科学学院, 贵阳 550018

摘要: 用密度泛函理论, 采用 Hseh1pb/3-21g 方法, 优化在不同电场强度下获得 GeO 分子的稳定构型及结构参数, 并对外电场作用下 GeO 分子的键长、总能量、电偶极矩、分子轨道、能隙和红外振动频率等进行分析。结果表明: 在轴向(z 方向)随外电场的增加, 分子的键长增大, 而分子总能量减小, 偶极矩呈线性增加, LUMO 轨道能量和 HOMO 轨道能量随着电场的增加而缓慢减少, 能隙缓慢增加, 其振幅变小, 同时振动频率出现红移现象。另外, 基于相同的基组采用 TDDFT 的方法研究了外电场对 GeO 分子的紫外可见吸收光谱、激发能和振子强度等的影响。结果表明: 随着外电场的增加跃迁能量降低, 产生的激发态波长增大, 吸收峰出现红移, 同时摩尔吸收系数减小。

关 键 词: GeO 分子; 外电场; 分子结构; 红外振动; 激发态; 激发性质

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2021)03-0101-07

锗(Ge)元素发现于 1885 年, 是较早应用于工业生产的半导体元素之一, 其氧化物广泛应用于电子材料和军事领域以及广角照相机和显微镜镜头等方面。对于锗及其衍生物的研究已经有较长的历史, 1932 年, Shapiro C V 等^[1]研究了 GeO 分子的吸收光谱和散射光谱并得到相应参数; Colin R 等^[2]研究了 GeO 分子基态的离解能; Lagerqvist A 等^[3]采用微扰的方法推导出了 GeO 的 4 个新的电子态; 刘晓军等^[4]应用多参考组态相互作用方法计算了 GeO 分子的第一解离极限; 杜建宾等^[5-6]对于分子激发态中激发波长与吸收系数的关系进行了详细的研究; 徐国亮等^[7-8]和曹欣伟^[9]等对于激发态下激发能和激发强度的关系进行了研究; Bredohl H^[10]和 Lee E G^[11]等使用 SUPERACO 同步加速器记录了 $X^2\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$ 4 个态的紫外吸收光谱。此外, Shapiro C V 等^[1]的研究显示分子在外电场作用下产生很多能量较高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化学变化, 如化学键的断裂、新自由基产生、新激发态生成等, 因而分子在外电场作用下的特性研究是许多领域的重要基础性工作, 具有一定的理论和应用价值。但是对于施加外电场对 GeO 分子结构及激发效应的研究至今未见报道。鉴于 GeO 分子在制造集成光路设备上的重要应用, 以及有效可靠的光谱参数和分子参数对于诊断学也有着积极的作用, 本研究对 GeO 分子在分子轴向(z 方向)施加 $-0.03 \sim 0.03$ 的外电场进行优化, 然后得到相应参数, 并分析讨论了 GeO 分子的几何构型、总能量、电偶极矩、分子轨道、能隙和红外振动的变化情况; 对于外电场下的激发效应使用了 TDDFT 的方法计算了前 10 个激发态, 研究不同电场下紫外—吸收光谱、激发能等参数, 揭示微观结构和外电场之间的关系, 为今后实验研究与微观研究提供理论基础和数据依据。

1 计算方法

无电场时忽略相对论效应, 在 Born-Oppenheimer 近似下, 多体电子结构的计算中原子核保持静止不

动, 忽略范德瓦耳斯力, 其哈密顿量可以表示为

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i,A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

在外电场作用下的分子体系的哈密顿量 H 为无外电场时 H_0 与相互作用部分 H_{int} 之和^[9,12-16]:

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad (2)$$

对于异核双原子分子, 其偶极近似下分子与外电场的相互作用可描述为

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} \quad (3)$$

其中: $\boldsymbol{\mu}$ 为分子电偶极矩矢量, \mathbf{F} 为外电场强度矢量.

振子强度 f_{lu} 可以表示为^[17]

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

式中: g_l 等于 1 为加权因子; σ 表示能量, 单位为 cm^{-1} ; s 是谱线强度, 单位为 $e^2 a_0^2$.

根据 Chanana G 等^[18]提出的模型, 在电场下的激发能 E_{ex} 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 的关系可表示为

$$E_{\text{ex}}(F) = E_{\text{ex}}(0) - \Delta\mu F - \frac{1}{2} \Delta\alpha F^2 \quad (5)$$

式中: $E_{\text{ex}}(0)$ 为无电场下的激发能.

GeO 分子结构为 $C_{\infty v}$ 构型, 电子基态为 $X^1\Sigma^1$. 采用外加电场的方法, 将 GeO 分子置于 z 轴上, 沿 z 轴方向(O-Ge 连线)施加 $-0.03 \sim 0.03$ 的外电场, 研究 GeO 分子主要的结构参数和激发性质.

为了确定 GeO 分子的基态及计算方法, 分别进行了几种优化计算, 经过与实验值及相关理论数据进行比较, 最终确定了 Hseh1pb/3-21g 的计算方法, 相应计算数据见表 1.

表 1 不同方法计算的相关键长和总能量

计算方法	Hf/6-311g	b3lyp/3-21g	b3lyp/6-311g	Bvp83/6-311g	Tpsstpss/6-311g	Lsda/6-311g	Hseh1pb/3-21g	实验值 ^[19]
R_e/nm	0.160 414	0.163 482	0.164 833	0.166 469	0.166 209	0.164 210	0.163 013	0.162 46
$E(z)/\text{eV}$	-79.049 83	-78.743 529 4	-79.125 920 29	-79.135 084 5	-79.111 084 6	-79.019 980 1	-78.696 365 8	**

注: ** 表示未见报道.

对 GeO 基态分子分别用 Hf/6-311g, b3lyp/3-21g, b3lyp/6-311g, Bvp83/6-311g, Tpsstpss/6-311g, Lsda/6-311g 和 Hseh1pb/3-21g 等方法优化计算, 由结果可知采用 Hseh1pb 方法和 3-21g 基组进行计算所得键长为 0.163 013 nm, 与实验值 0.162 46 nm 非常接近. 通过优化, GeO 基态分子的结构(图 1)为线性双原子分子.

2 结果与分析

在 GeO 分子轴向(z 方向)施加 $-0.03 \sim 0.03$ 电场, 分别研究 GeO 分子在不同强度外电场作用下分子构型、总能量、电偶极矩、轨道、能隙和红外振动频率的变化情况, 再在不同强度的电场下研究 GeO 的分子激发性质.

2.1 z 方向外电场作用下的结构变化

表 2 列出了 GeO 分子轴向(z 方向)施加 $-0.03 \sim 0.03$ 电场下 GeO 键长 R_e 、总能量 $E(z)$ 、电偶极矩 $\mu(z)$ 、电荷分布 $M_{\text{Ge}}(z)$ 和 $M_{\text{O}}(z)$ 的变化情况, 相应变化的图像见图 2.

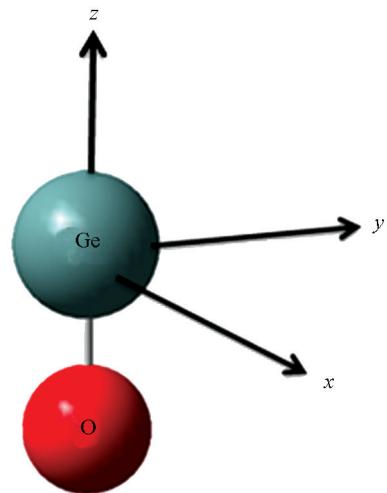
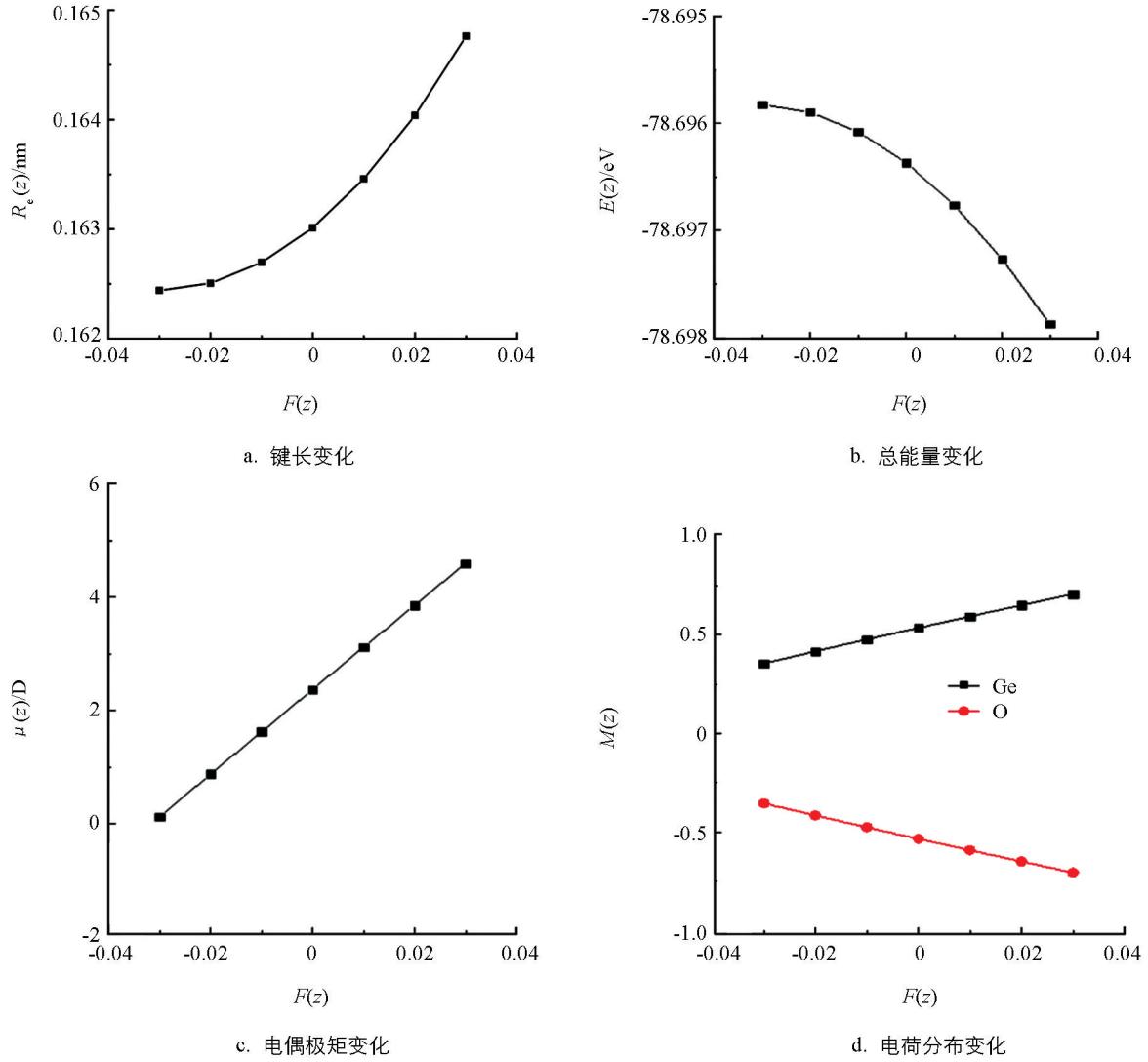


图 1 GeO 分子的基态结构

表 2 分子键长、总能量、电偶极矩和电荷分布随外电场的变化

$F(z)$	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03
$R_e(z)/\text{nm}$	0.162 441	0.162 506	0.162 697	0.163 013	0.163 460	0.164 039	0.164 761
$E(z)/\text{eV}$	-78.695 82	-78.695 90	-78.696 08	-78.696 37	-78.696 76	-78.697 27	-78.697 88
$\mu(z)/\text{D}$	0.124 2	0.879 0	1.628 3	2.373 8	3.117 1	3.860 0	4.604 2
$M_{\text{Ge}(z)}$	0.354 716	0.416 083	0.476 193	0.535 136	0.592 992	0.649 872	0.705 887
$M_{\text{O}(z)}$	-0.354 716	-0.416 083	-0.476 193	-0.535 136	-0.592 992	-0.649 872	-0.705 887

图 2 GeO 在 z 方向外电场作用下的结构变化

结果表明, 虽然在分子轴向(z 方向)施加不同强度的电场, GeO 分子结构的对称性没有发生相应的改变。随 z 方向正向电场的增加, GeO 分子的键长 $R_e(z)$ 越来越大, 且变化越来越快。总能量 $E(z)$ 随外电场的增加呈现总体减小的趋势, 且变化越来越快。这是因为无电场时分子结构相对松弛, 势能较大, 故总能量较大; 随着外电场的增大, 在内外电场共同作用下分子间距离减小, 结构更加紧密, 势能减小, 导致总能量减小。电偶极矩 $\mu(z)$ 随着外电场的增加呈线性增加, 这是由于在电场中, 分子产生诱导极化现象, 从而产生诱导电偶极矩(即 $\mu_{\text{诱}} = \alpha E$, 其中 $\mu_{\text{诱}}$ 为诱导偶极矩, α 为分子极化率), 从而导致偶极矩发生变化。随着外电场的增加, Ge 原子的电正性呈线性增加, 电子云也相应地偏向 O 原子, 电荷布居数越来越大, 同时键长 $R_e(z)$ 也逐步增大。总的来说, 在 z 轴方向施加电场, GeO 分子相关的结构参数变化明显, 极化现象

明显, 导致分子的电荷分布、几何结构和物理性质参数变化幅度较大.

2.2 外电场下轨道及能隙的变化

当对 GeO 分子沿轴向(z 方向)外加电场, LUMO 能级和 HOMO 能级、能隙和红外振动变化见表 3, 相应变化的图像见图 3 和图 4.

表 3 LUMO 轨道能量、HOMO 轨道能量和能隙随外电场的变化

$F(z)$	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03
E_{LUMO}	-1.814 24	-1.845 52	-1.885 50	-1.935 01	-1.995 12	-2.066 11	-2.149 07
E_{HOMO}	-7.432 94	-7.479 18	-7.528 14	-7.581 46	-7.640 75	-7.707 94	-7.785 18
$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	5.618 70	5.633 66	5.642 64	5.646 45	5.645 63	5.641 83	5.636 11

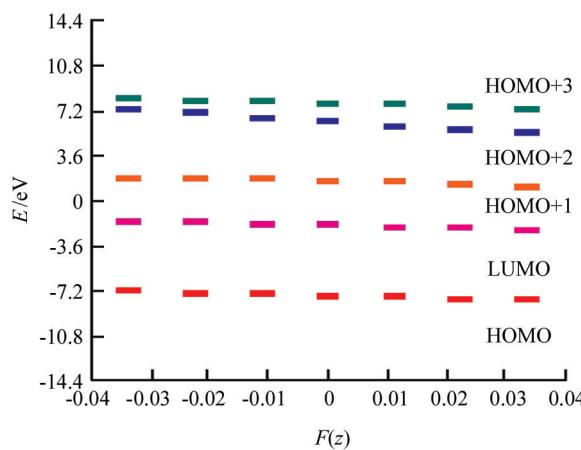


图 3 z 方向外电场作用下的能级变化

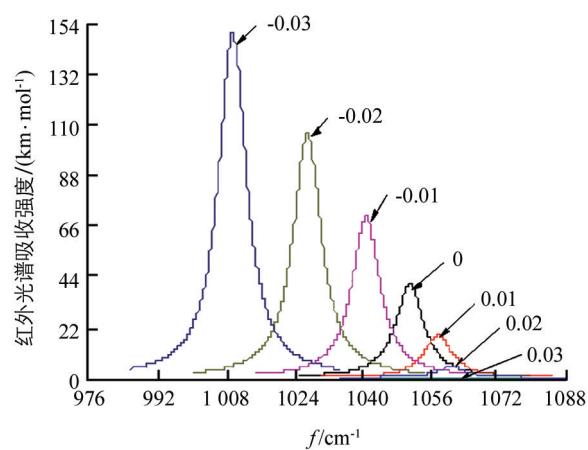


图 4 z 方向外电场作用下的红外振动频率变化

研究表明 LUMO 能级决定分子失去电子的能力, LUMO 越高失去电子能力越强; HOMO 能级决定分子获得电子的能力, HOMO 能级越高获电子能力越弱. 因此二者之间的能隙大小反映分子的活性大小, 即分子参与化学反应能力的强弱. GeO 分子的 LUMO 轨道能量和 HOMO 轨道能量随着电场的增加而缓慢减少, LUMO 轨道能量和 HOMO 轨道能量之差(能隙)缓慢增加(表 3 和图 3), 由此可见外电场对于 GeO 分子的能级变化有一定影响, 但是影响不大, GeO 分子在外电场作用下仍然比较稳定. 图 4 为外电场对 GeO 分子红外振动频率的影响情况, 随着外电场加大, 其振幅变小, 同时振动频率出现红移现象, 所以外电场对于 GeO 分子的红外振动振幅和频率的影响都比较大.

2.3 外电场下势能的变化

沿 GeO 分子轴向(z 方向)加上 $-0.03 \sim 0.03$ 电场进行单点势能扫描, 其中变化步长设为 0.3 nm , 共计算 60 个势能点, 绘出不同外电场下的势能曲线(图 5). 从图 5 中可看出, GeO 分子随着正向电场的增加, 平衡键长变化不大, 势能函数图像开始出现类似“火山态”^[8], 而且随着外电场的增加, 极小和极大点之间的势垒都减小, 这与物理性质参数变化分析结果一致.

2.4 外电场对分子激发态的影响

经过优化, 考虑分子的共振吸收和对称性, 使用 TDDFT 的方法计算了 GeO 分子轴向(z 方向)不同电场前 10 个激发态获得紫外可见吸收光谱(uv-vis spectroscopy, UV-Vis)和相关的激发态波长、激发能、振子强度等(表 4—表 6, 图 6), 摩尔吸收系数 ϵ 表示为^[20]

$$\epsilon = aM \quad (6)$$

式中: a 为吸收系数, M 为吸收物质的摩尔质量. ϵ 与吸收物质的浓度和吸收光程长度有关, 由图 6 可知, 未加电场时其吸收峰出现在波长 257.6 nm , 其摩尔吸收系数 ϵ 为 $3604.4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$, 当外电场由 $-0.03 \sim 0.03$ 变化时, 随着正向电场的增加, 跃迁能量降低, 伴随着斯塔克效应的产生, 激发态波长增大, 吸收峰出现红移, 同时摩尔吸收系数开始减小.

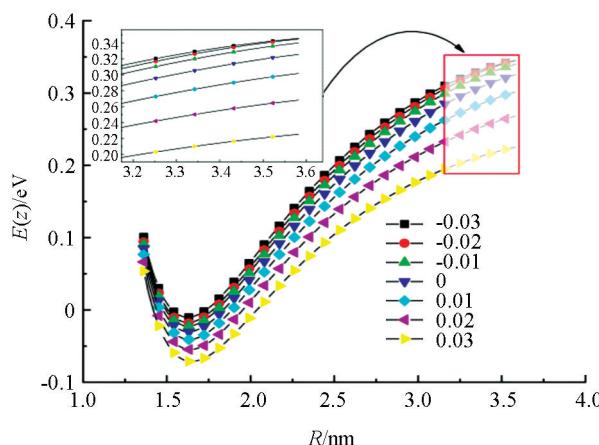
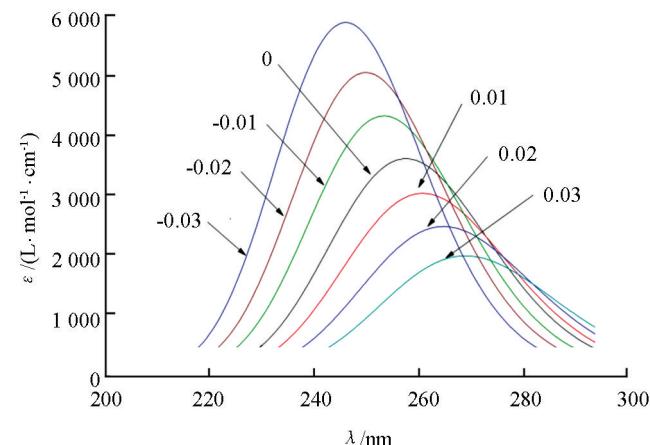
图 5 z 方向外电场作用下的势能函数图像变化图 6 z 方向外电场作用下的 UV-Vis 吸收光谱

表 4 不同外电场下 GeO 分子前 10 个激发态激发能

eV

$F(z)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.03	246.00	246.00	235.71	219.32	219.31	156.7	135.75	135.75	119.47	119.47
-0.02	249.85	249.85	244.63	226.24	226.23	158.34	137.37	137.37	120.19	120.19
-0.01	253.29	253.29	252.99	232.57	232.56	159.9	138.89	138.89	120.69	120.69
0	263.19	257.48	257.48	240.27	240.25	162.26	141.12	141.12	121.04	121.04
0.01	272.40	261.07	261.07	247.00	246.98	164.39	143.22	143.22	121.16	121.16
0.02	281.78	264.63	264.63	253.73	253.71	166.75	145.64	145.64	121.07	121.07
0.03	292.88	268.79	268.79	261.63	261.61	169.88	148.95	148.95	120.83	120.83

表 5 不同外电场下 GeO 分子前 10 个激发态的振子波长

nm

$F(z)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.03	0.0728	0.0728	0	0	0	0.0028	0.0244	0.0244	0.5312	0.5312
-0.02	0.0624	0.0624	0	0	0	0.0013	0.0209	0.0209	0.5420	0.5420
-0.01	0.0534	0.0534	0	0	0	0.0007	0.0177	0.0177	0.5508	0.5508
0	0	0.0445	0.0445	0	0	0.0002	0.0153	0.0153	0.5564	0.5564
0.01	0	0.0370	0.0370	0	0	0.0001	0.0130	0.0130	0.5594	0.5594
0.02	0	0.0304	0.0304	0	0	0	0.0110	0.0110	0.5591	0.5591
0.03	0	0.0243	0.0243	0	0	0	0.0094	0.0094	0.5543	0.5543

表 6 不同外电场下 GeO 分子前 10 个激发态的振子强度

nm

$F(z)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.03	5.0401	5.0401	5.2600	5.6532	5.6534	7.9120	9.1331	9.1331	10.3780	10.3780
-0.02	4.9624	4.9624	5.0683	5.4802	5.4804	7.8300	9.0254	9.0254	10.3154	10.3154
-0.01	4.8949	4.8949	4.9008	5.3311	5.3313	7.7537	8.9265	8.9265	10.2728	10.2728
0	4.7108	4.8153	4.8153	5.1603	5.1606	7.6411	8.7859	8.7859	10.2429	10.2429
0.01	4.5516	4.7491	4.7491	5.0196	5.0196	7.5421	8.6568	8.6568	10.2334	10.2334
0.02	4.4000	4.6853	4.6853	4.8865	4.8869	7.4355	8.5128	8.5128	10.2405	10.2405
0.03	4.2333	4.6127	4.6127	4.7389	4.7393	7.2981	8.3238	8.3238	10.2609	10.2609

如表 4 和表 5 所示, 随着 GeO 分子轴向(z 方向)电场强度的增大, 激发能变化比较复杂, 前 10 个激发态中 7 和 8 激发态、9 和 10 激发态分别简并, 另外可以发现随着电场的增大激发能降低。激发态振子强度体现的是跃迁概率, 随外电场增加, 振子强度普遍呈现减小趋势, 这主要是由于分子的电子密度在外电场作用下发生变化, 造成跃迁概率变化; 由此可知, 在外电场作用下, 分子激发性能减弱。

3 结 论

采用 Hseh1pb/3-21g 方法对 GeO 分子进行了优化计算, 在 GeO 分子轴向(z 方向)外加 $-0.03 \sim 0.03$ 电场研究了 GeO 分子的键长、总能量、电偶极矩、分子轨道、能隙变化以及其红外振动频率变化等, 计算结果表明:

1) GeO 分子轴向(z 方向)外电场对 GeO 分子的几何构型影响不大, 但偶极矩、能级以及其红外振动频率都有明显的变化。其中随着 z 方向外电场电场的增大, 分子的键长 $R_e(z)$ 增大, 而分子总能量 $E(z)$ 减小, 电偶极矩 $\mu(z)$ 随着外电场的增加呈线性增加, 在 z 轴方向施加电场 GeO 分子相关的结构参数变化明显, 极化现象明显, 导致分子的电荷分布、几何结构和物理性质参数变化幅度较大。

2) GeO 分子的 LUMO 轨道能量和 HOMO 轨道能量随着电场的增加而缓慢减少, LUMO 轨道能量和 HOMO 轨道能量之差(能隙)缓慢增加, 外电场强度对 GeO 分子红外振动, 随外电场的增加其振幅变小, 同时频率出现红移现象。

3) GeO 分子轴向(z 方向)外电场作用下势能函数图像的变化类似“火山态”, 而且随着外电场的增加, 极小和极大点之间的势垒都减小, 这与物理性质参数变化分析结果一致。

4) GeO 分子轴向(z 方向)外电场作用下, 基于相同的基组采用 TDDFT 的方法研究了外电场对 GeO 分子的 UV-vis 和相关的激发态波长、激发能、振子强度, 随着外电场强度的增加伴随着斯塔克效应, 跃迁电子数减少, 激发态波长增大, 吸收峰出现红移, 同时摩尔吸收系数 ϵ 减小, 但是对振子强度的影响比较复杂, 有待进一步研究。

参 考 文 献:

- [1] SHAPIRO C V, GIBBS R C, LAUBENGAYER A W. Absorption Band Spectra of Germanous Sulfide: The Isotopic Constitution of Germanium [J]. Physical Review, 1932, 40(3): 354-365.
- [2] COLIN R, DROWART J, VERHAEGEN G. Mass-spectrometric Study of the Vaporization of Tin Oxides. Dissociation Energy of SnO [J]. Transactions of the Faraday Society, 1965, 61: 1364-1371.
- [3] LAGERQVIST A, RENHORN I. The Low Lying Electronic States of GeO [J]. Physica Scripta, 1982, 25(2): 241-256.
- [4] 刘晓军, 苗凤娟, 李 瑞, 等. GeO 分子激发态的电子结构和跃迁性质的组态相互作用方法研究 [J]. 物理学报, 2015, 64(12): 120-128.
- [5] 杜建宾, 冯志芳, 张 倩, 等. 外电场作用下 MoS₂ 的分子结构和电子光谱 [J]. 物理学报, 2019, 68(17): 98-103.
- [6] 杜建宾, 张 倩, 李奇峰, 等. Para-Xylene 分子结构和光谱的外场效应研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(12): 3659-3662.
- [7] 徐国亮, 夏要争, 刘雪峰, 等. 外电场作用下 TiO 光激发特性研究 [J]. 物理学报, 2010, 59(11): 7762-7768.
- [8] 徐国亮, 刘玉芳, 孙金锋, 等. 外电场作用下 SiO 电子结构特性研究 [J]. 物理学报, 2007, 56(10): 5704-5708.
- [9] 曹欣伟, 任 杨, 刘 慧, 等. 强外电场作用下 BN 分子的结构与激发特性 [J]. 物理学报, 2014, 63(4): 91-96.
- [10] BREDOHL H, BRETON J, DUBOIS I, et al. The VUV Absorption Spectrum of the GeO Molecule [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1999, 197(2): 240-243.
- [11] LEE E G, SETO J Y, HIRAO T, et al. FTIR Emission Spectra, Molecular Constants, and Potential Curve of Ground State GeO [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1999, 194(2): 197-202.
- [12] 周 平, 姜 明. TiC 分子在外电场中的能量研究 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2012(4): 530-533.
- [13] 刘高福, 陈德良, 吴永刚. OH 自由基分子的外电场特性研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2018, 40(5): 117-123.
- [14] 王藩侯, 黄多辉, 杨俊升. SnSe 分子外场下的基态性质和激发态性质 [J]. 物理学报, 2013, 62(7): 140-147.

- [15] 吴位巍, 岳 莉, 梁冬梅, 等. 密度泛函方法对外电场作用下 NaH 分子结构和激发特性的研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(3): 77-81.
- [16] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHEGEL H B. 2003 Gauasian 03, Revision B03 [CP]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc.
- [17] 朱正和, 付依备, 高 涛, 等. H₂ 的外场效应 [J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(2): 169-172.
- [18] CHANANA G, BATRA K, PRASAD V. Exploring Response of Li₂ Molecule to External Electric Field: a DFT and SAC-CI Study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2019, 1169: 112620-1-112620-14.
- [19] SEFYANI F L, SCHAMPS J, DUFLOT D. Theoretical Study of the Radiative Properties of the A¹II-X¹Σ⁺ System of the GeO Molecule [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1995, 54(6): 1027-1034.
- [20] ERSHOV B G, PANICH N M. Spectrophotometric Determination of Ozone in Solutions: Molar Absorption Coefficient in the Visible Region [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 217: 39-43.

Study on the Structural Characteristics and Excitation Properties of GeO Molecules in an External Electric Field

LIU Gao-fu, WU Xu-pu, LIU Jia-xing, WU Yong-gang

School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China

Abstract: Using density functional theory and Hseh1pb method, the stable configuration and structural parameters of GeO molecules obtained under different electric field strengths were optimized, and their bond length, total energy, dipole moment, energy gap and infrared vibration frequency under an external electric field were analyzed. The results showed that in the axial direction (z direction), with the increase of the external electric field, the bond length of the molecules increased, while the total energy of the molecules decreased, and the dipole moment increased linearly; also, with the increase of electric field, LUMO orbital energy and HOMO orbital energy decreased slowly, the energy gap increased slowly, and the amplitude decreased. At the same time, a red-shift phenomenon appeared in vibration frequency. In addition, the effects of external electric field on UV-VIS, excitation energy and vibrator strength of the GeO molecules were studied by TDDFT based on the same base group, and the results indicated that with the increase of applied electric field, the transition energy decreased, the wavelength of excited state increased, the absorption peak exhibited a red-shift, and the molar absorption coefficient decreased.

Key words: GeO molecule; external electric field; molecular structure; infrared vibration; excitation state; excitation properties

责任编辑 潘春燕