

强外电场作用下二甲基硅酮的分子结构和激发态*

马美仲^a, 徐国亮^a, 谢安东^a, 陈晓军^b, 张永彬^a, 朱正和^{a**}

(a. 四川大学原子与分子物理所, 成都 610065 ; b. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要: 采用密度泛函(DFT)方法 B3P86 在 6-311 ++ G(d,p) 基组水平上优化得到了分子轴方向不同电偶极场($-0.04 \sim 0.04$ a. u.)作用下, 二甲基硅酮的基态电子状态、几何结构、电偶极矩和分子总能量. 在优化构型下用同样的基组采用杂化 CIS-DFT 方法(CIS-B3P86)研究了同样外电场条件下对二甲基硅酮的激发能和振子强度的影响. 计算结果表明, 分子几何构型与电场大小和方向呈现强烈的依赖, 正向电场下基态偶极矩随电场强度线性增加, 分子总能量降低, 当反向电场大于 0.03 a. u. 时, 偶极矩方向改变, 总能量增加, 激发能随电场增加急剧减小, 且对电场方向的依赖呈现出不对称性, 满足 Grozema 关系. 电场对振子强度的影响比较复杂, 但仍满足跃迁选择定则.

关键词: 二甲基硅酮; 激发态; 电偶极场; 杂化 CIS-DFT

中图分类号: 0561.4 文献标识码: A

The Molecular Structure and Excited States for Dimethyl Siloxane under the Strong Electric Field*

Ma Meizhong^a, Xu Guoliang^a, Xie Andong^a, Chen Xiaojun^b, Zhang Yongbin^a, Zhu Zhenghe^{a**}

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065 ;

b. Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900)

Abstract The ground states of dimethyl siloxane under different intense electric fields ranging from -0.04 to 0.04 a. u. are optimized using density functional theory DFT/B3P86 at 6-311 ++ G(d,p) level. The excitation energies and oscillator strengths under the same intense applied electric fields are calculated employing the revised hybrid CIS-DFT method. The result shows that the electronic state, molecular geometry, total energy, dipole moment and excitation energy are strongly dependent on the field strength and behave asymmetry to the direction of the applied electric field. As the electric field changes from -0.04 to 0.04 a. u., the bond length of Si-O increases whereas the bond length of Si-C decreases because of the charge transfer induced by the applied electric field. The dipole moment of the ground state decreases linearly with the applied field strength. However, the dipole moment of molecule changes from positive to negative as the inverse electric field increase to -0.03 a. u. Further increase of the inverse electric field results in an increase of the total energy of the molecule. The dependence of the calculated excitation energies on the applied electric field strength is fitting well to the relationship proposed by Grozema. The excitation energies of the first five excited states of dimethyl siloxane decrease as the applied electric field increases because the energy gap between the HOMO and LUMO become close with the field, which shows that the molecule is easy to be excited under electric field and hence can be easily dissociated.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(10376022).

** Corresponding author, Email : zhuxm@scu.edu.cn, Tel : 02885405234, 13018297253.

Received 3 September 2003 ; in final form 10 December 2003.

Keywords Dimethyl siloxane , Excited state , Dipole electric field , Hybrid CIS-DFT

1 引言

聚二甲基硅氧烷 (polydimethyl siloxane, PDMS) 作为硅橡胶中的一种主体材料分子, 分子结构如图 1, 其分子结构中的重复单元即为二甲基硅酮。由于硅橡胶有较好的物理化学性能, 在工农业及国防建设中已得到非常广泛的应用^[1,2]。与此同时, 对其热老化、化学老化和高能射线作用下的辐射老化都有较多的实验研究^[3-5]。PDMS 在降解老化过程中若发生大分子主链断裂则可能产生两端带有脂肪链的硅氧自由基, 脂肪链为甲基时即为最简单的硅酮自由基, 进一步生成氢气、甲烷和二甲基硅酮等。

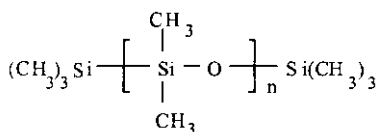


图 1 甲基封端的 PDMS 的大分子链结构

Fig. 1 Structure of trimethylated PDMS

对材料在外场作用下的辐射老化已有部分实验数据^[6-10], 但理论研究还较少。材料的辐解^[11]首先是产生分子激发态和离子对, 进而发生化学反应致使材料的物理性能发生改变, 因此, 研究外场作用下分子的激发态有非常重要的意义。

作者曾采用密度泛函 (DFT) 方法计算研究了二甲基硅酮双自由基的红外振动光谱和核磁共振化学位移^[12], 采用含时密度泛函 (TDDFT) 方法研究了较小外电场对二甲基硅酮双自由基的激发态、偶极矩和分子能量的影响。但因对不同外电场下的分子构型未做优化, 因此, 基态和激发态的对称性和电子状态无法确定, 影响对激发态的计算。

本工作首先采用密度泛函 (DFT) 方法 B3P86 在 6-311 ++ G(d,p) 基组水平上对二甲基硅酮在分子轴方向强外电场 ($-0.04 \sim 0.04$ a. u.) 作用下的基态几何结构进行了优化, 然后在同样的基组水平上采用杂化 CIS-DFT 方法 (CIS-B3P86) 研究了同样强外电场作用下对其分子激发态、偶极矩和总能量的影响。

2 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量 H 为

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

其中, H_0 为无外场时的哈密顿; H_{int} 为场与分子体系的相互作用哈密顿量。在偶极近似下, 分子体系与外电场 F 的相互作用能为

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

μ 为分子电偶极矩。根据 Grozema 等提出的模型^[13,14], 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 $\Delta\alpha$ 满足关系式

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

其中, $E_{\text{exc}}(0)$ 为无外场下的激发能。本工作对 Grimme 的半经验方法^[15,16]加以推广, 即将单激发组态相互作用 CIS 和密度泛函 DFT 进行结合以精确计算激发能, 并且在哈密顿量中加入了与电场有关的项^[12,17]。

二甲基硅酮分子按其标准坐标计算, Si、O、C 及 5H、8H 原子位于 yz 平面, 沿 z 轴方向 (Si-O 连线) 加上一系列有限的外电场 ($-0.04 \sim 0.04$ a. u., 约 $-2.5 \sim 2.5$ GV/m), 采用 B3P86 方法在 6-311 ++ G(d,p) 基组水平上全构型能量梯度优化二甲基硅酮分子结构 (图 2)。在 GAUSSIAN 程序中分子的哈密顿量中加入了 $H_{\text{int}} = -\mu \cdot F$, μ 为分子的偶极矩矢量, F 为外场矢量^[12]。采用杂化 CIS-DFT 方法 CIS-B3P86 在 6-311 ++ G(d,p) 基组水平上计算有外电场作用下分子的前 5 个激发态, 全部计算在 GAUSSIAN03 软件包进行^[17]。

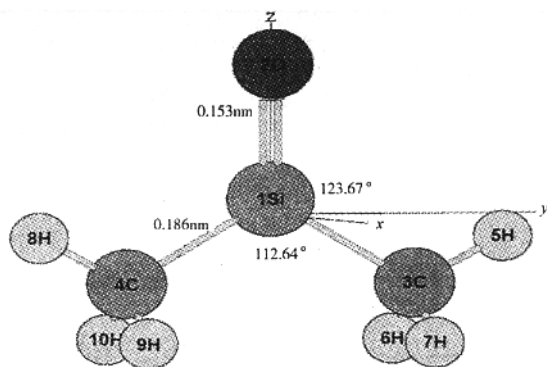


图 2 无外场下优化的二甲基硅酮基态分子结构 (C_{2v}, \tilde{X}^1A_1)

Fig. 2 Optimized ground state geometry for dimethylsiloxane (C_{2v}, \tilde{X}^1A_1) without field

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化

采用密度泛函(DFT)方法 B3P86 在 6-311 ++ G (d,p) 基组水平上分别对不同电偶极场($-0.04 \sim 0.04$ a. u.)作用下二甲基硅酮的基态几何结构进行了优化, 得到其基态为 $C_{2v}(\bar{X}^1A_1)$, 优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量列在表 1.

由表 1 可以看出, 几何参数与电场的大小和方向有强烈的依赖. 由于二甲基硅酮属于极性分子, 随正向电场增加, 其 Si-O 键键长 R_{SiO} 逐渐增大, $0.15311 \rightarrow 0.15931$ nm; Si-C 键键长 R_{SiC} 则逐渐减少, $0.18603 \rightarrow 0.18371$ nm; Si-O-C 所在平面的 C-H 键键长 R_{CH} 基本不变, 另一不在 Si-O-C 平面的 C-H 键键长 R_{CHI} 增大, 因而分子总能量降低. 当电场反向时, R_{SiO} 随电场强度增加而减小, $0.15311 \rightarrow$

0.15098 nm, 而 R_{SiC} 逐渐增大, $0.18603 \rightarrow 0.19027$ nm, R_{CH} 和 R_{CHI} 均增大, 如图 3 所示. 分子几何参数的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性解释, 随着正向电场增加, 电子的逆向转移使 Si-O 间的局部电场减小, Si-C 间的电场增大, 因而 R_{SiO} 增大而 R_{SiC} 减小, 反之亦然. 在一定电场范围内($-0.03 \sim 0.04$ a. u.), 分子偶极矩 μ 随电场线性变化; 当反向电场 $F \geq 0.03$ a. u. 时, 偶极矩改变方向, 如图 4b 所示. 分子总能量依电场大小和方向变化, 电场为零时, 能量为 -445.3632053 a. u., 随着正向电场增加, 能量降低, 当电场反向时, 能量升高, 在 $F = -0.03$ a. u 时达到最大 -445.3337060 a. u., 继续增加反向电场能量则开始降低, 如图 4a 所示. 二甲基硅酮基态电子状态对称性不随电场改变, 仍为 $C_{2v}(\bar{X}^1A_1)$.

表 1 用 B3P86/6-311 ++ G(d,p) 优化的二甲基硅酮基态键长 R 、键角 A 、偶极矩 μ 和总能量 E 与电场 F 的关系
Table 1 Optimized bond length R , bond angle A , dipole moment μ and total energy E for ground state of dimethyl siloxane under electric field($-0.04 \sim 0.04$ a. u.) by B3P86/6-311 ++ G(d,p) method

$F/\text{a. u.}$	R_{SiO}/nm	R_{SiC}/nm	R_{CH}/nm	R_{CHI}/nm	$A_{CSiC}/(^{\circ})$	$A_{OSiC}/(^{\circ})$	μ/D	$E/\text{a. u.}$
-0.04	0.1509	0.1902	0.1093	0.1101	106.76	126.61	2.3719	-445.3380535
-0.03	0.1511	0.1889	0.1092	0.1098	109.02	125.48	0.0393	-445.3337060
-0.02	0.1516	0.1878	0.1091	0.1096	110.67	124.66	-1.7153	-445.3370784
-0.01	0.1522	0.1868	0.1090	0.1095	111.84	124.07	-3.3291	-445.3470263
0.00	0.1531	0.1860	0.1090	0.1094	112.64	123.67	-3.3291	-445.3632053
0.01	0.1542	0.1853	0.1090	0.1094	111.44	123.40	-4.058	-445.3855182
0.02	0.1555	0.1847	0.1090	0.1096	112.87	123.30	-8.0493	-445.4140293
0.03	0.1571	0.1841	0.1090	0.1098	114.34	123.27	-9.7220	-445.4489522
0.04	0.1593	0.1837	0.1090	0.1101	115.97	123.35	-11.533	-445.4907014

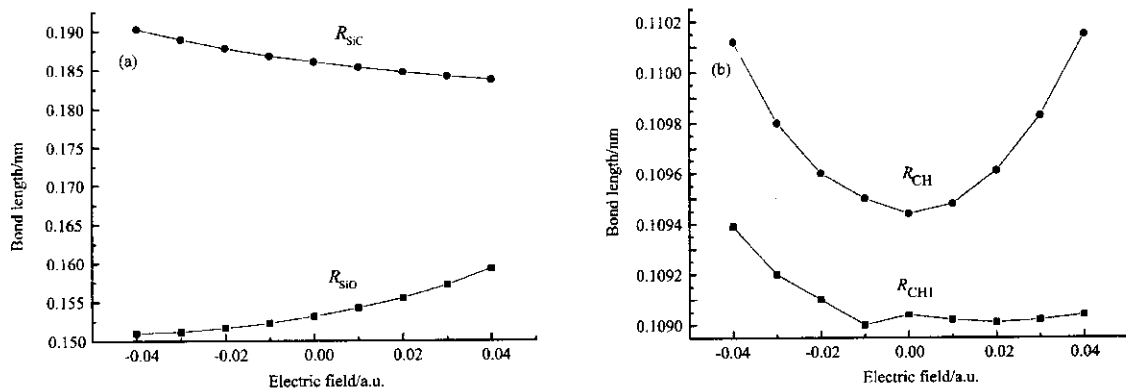


图 3 二甲基硅酮几何参数随外电场变化的关系

Fig. 3 Geometrical parameters of dimethyl siloxane vs. electric field

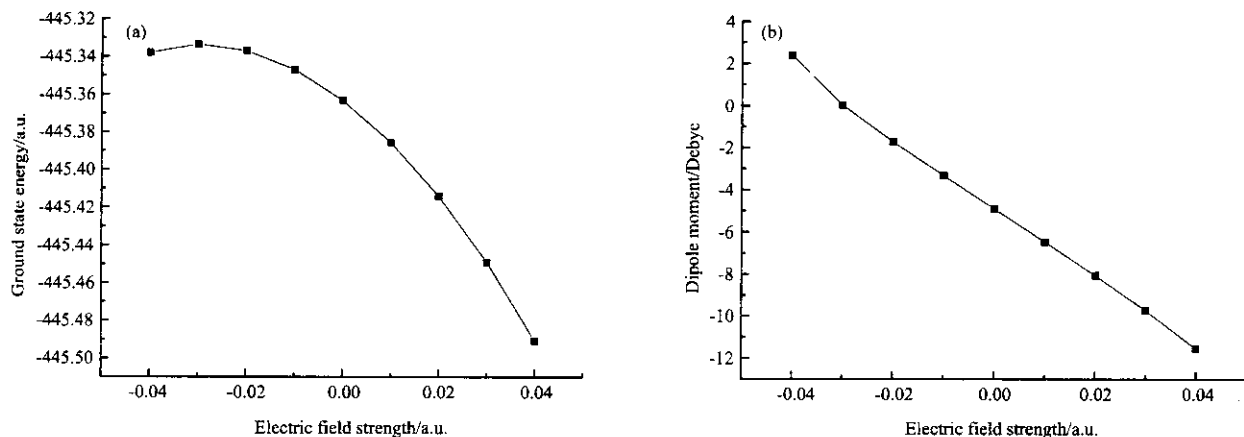


图 4 基态分子总能量(a)和电偶极矩(b)随电场变化的关系

Fig. 4 Ground state molecular energy (a) and dipole moment (b) vs. electric field

3.2 外场对激发能和振子强度的影响

对不同电场($-0.04 \sim 0.04$ a. u.)用密度泛函 B3P86/6-311 ++ G(d , p)优化得到二甲基硅酮基态

$C_{2v}(\bar{X}^1A_1)$,再用杂化 CIS-B3P86/6-311 ++ G(d , p)分别计算前 5 个激发态的激发能和振子强度 ,结果列在表 2.

表 2 二甲基硅酮从基态(\bar{X}^1A_1)激发的前 5 个激发能 E 和振子强度 f 与外场 F 的关系

Table 2 Excitation energies and oscillator strengths vs electric fields for dimethyl siloxane

$F/a.u.$	1			2			3			4			5		
	State	E/eV	f	State	E/eV	f	State	E/eV	f	State	E/eV	f	State	E/eV	f
-0.04	1B_2	0.0437	0.0077	1B_1	1.2646	0.0090	1A_1	1.6432	0.0468	1A_2	2.1258	0.0000	1A_1	2.1498	0.0332
-0.03	1B_2	2.1958	0.0108	1B_1	2.9539	0.0005	1A_1	3.2304	0.0307	1A_2	3.5716	0.0000	1A_1	3.8166	0.0170
-0.02	1B_2	3.7924	0.0165	1A_2	4.2262	0.0000	1B_1	4.5765	0.0000	1A_1	4.7738	0.0205	1A_2	5.0157	0.0000
-0.01	1A_2	4.4217	0.0000	1B_2	5.1006	0.0385	1B_1	5.9275	0.0070	1A_1	6.0831	0.0001	1B_1	6.2229	0.0004
0.00	1A_2	4.6120	0.0000	1B_2	5.7805	0.0675	1B_1	6.4435	0.0006	1A_1	6.4589	0.0436	1B_1	6.6611	0.0363
0.01	1A_2	4.8006	0.0000	1B_2	5.9917	0.0818	1A_1	6.6534	0.0609	1B_1	6.6725	0.0007	1B_1	6.7354	0.0555
0.02	1A_2	4.9796	0.0000	1B_2	5.6985	0.0701	1B_1	6.6402	0.0604	1A_1	6.6761	0.0632	1B_1	6.7175	0.0018
0.03	1B_2	4.8108	0.0419	1A_2	5.1347	0.0000	1B_1	5.8167	0.0433	1A_1	6.0488	0.0206	1A_1	6.5069	0.1105
0.04	1B_2	3.6854	0.0276	1B_1	4.7815	0.0310	1A_1	5.1063	0.0104	1A_2	5.2502	0.0000	1B_2	5.3727	0.0021

由表 2 可以得出如下结论 ,电场的引入改变激发态出现的顺序.例如 ,对二甲基硅酮 , $F=0$ 时的激发顺序为 1A_2 、 1B_2 、 1B_1 、 1A_1 、 1B_1 而 $F=0.01$ a. u. 时第 3 , 4 激发态发生交换 $^1B_1 \leftrightarrow ^1A_1$, $F=0.04$ a. u. 时 1B_2 、 1B_1 、 1A_1 、 1A_2 、 1B_2 发生更大的变化 ,其原因在于电场的引入改变了电子状态.激发能随正向电场增大然后减小 ,当反向电场增加时 ,激发能则快速减小 ,显示出激发能对电场方向的不对称性 ,如图 5 所示.激发能随电场变化的规律可根据前线轨道理论解释^[18] ,例如 ,对第一激发态 ,当电场由 -0.04

变化到 0.04 a. u. 时 ,分子最低空轨道 LUMO 与最高占据轨道 HOMO 能量之差分别是 0.678 、 1.585 、 2.601 、 4.412 、 5.822 、 6.257 、 6.442 、 5.716 和 4.518 eV ,其定性规律与图 5 一致.计算结果还表明 ,反向电场对 LUMO 的影响比正向电场的影响显著 ,因此激发能对电场方向呈现不对称性.由振子强度的计算可知从二甲基硅酮基态 $C_{2v}(\bar{X}^1A_1)$ 到 1A_2 的跃迁是禁戒的 ,因为对 C_{2v} 群 $A_1 \otimes A_2 = A_2$,属于 xy 对称 ,因此电偶极跃迁是禁阻的 ,而电四极跃迁和磁偶极跃迁是允许的 ,这和无电场情况下的选择定则

一致. 电场强度的大小和方向对振子强度影响比较复杂, 有的增大有的减小, 表明电子跃迁光谱强度受外场影响.

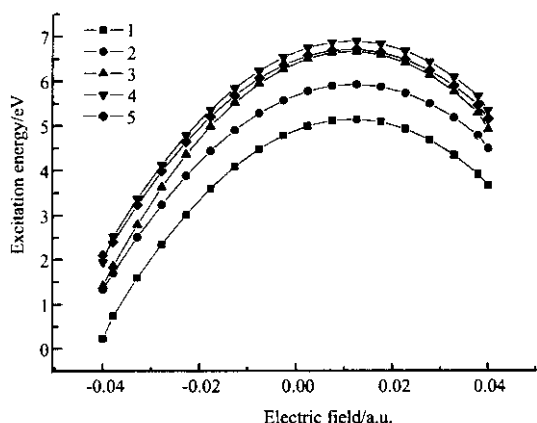


图5 激发能与电场的关系(拟合到式(3))

Fig. 5 Excitation energies vs electric fields

The lines are fits to Grozema's formula (Eq. (3))

1 ~ 5 the excitation energies for the first five excited states (Table 2)

4 结论

1. 外电场作用下电子状态的确定是一个难点, 由于电场的引入使分子构型及分子轨道对称性与无外场时有很大不同, 因此, 为了得到外场作用下的分子激发态, 必须在相同外场下对分子几何结构进行优化. 采用密度泛函(DFT)方法 B3P86 在 6-311++G(d,p) 基组水平上优化得到了电偶极场(-0.04~0.04 a.u.) 下二甲基硅酮的基态几何结构、偶极矩和分子总能量, 计算结果表明, 分子几何构型与电场大小和方向有强烈的依赖, 偶极矩大小在一定范围内随电场线性增加, 分子总能量降低; 当反向电场达到 0.02~0.03 a.u. 时, 偶极矩反向, 分子总能量升高.

2. 采用杂化 CIS-B3P86 方法研究了分子轴方向电偶极场对二甲基硅酮的激发态的影响, 表明激发能与外电场的关系近似满足 Grozema 等提出的关系^[13,14]. 由于激发能随电场增大而急剧减小, 表明在外电场下电子容易激发.

3. 由表 2, 在外场下电子跃迁光谱属于紫外-可见光谱, 波长 230.7~576.7 nm, 因此, 辐射场(辐射场或激光场)下硅橡胶的离解可能是首先由于 Compton 散射产生低能次级电子, 然后再由次级电子碰撞使分子激发离解, 分离出 H, 进而生成 H₂, 这已被辐射降解实验间接证实^[9,10].

参 考 文 献

- [1] Fu Shanju, Han Zhewen, Wu Pingping. *Polymer Bulletin*, 2001, **1**: 40
- [2] Edward M Kober, Douglas M Hemphill. *Polymer Degradation Science: Nuclear Weapon and High Technology*, 2002, **130**: 40
- [3] Szadkowska-Nicze M, Kulpinski J, Mayer J, et al. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, **117**: 153
- [4] Chaudhry A N, Billingham N C. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, **73**: 505
- [5] Nakatania A I, Chen W, Shmidt R G, et al. *Polymer*, 2001, **42**: 3713
- [6] Tonglei Li, Dane O, kildsig, Kinam Park, et al. *J. Controlled Release*, 1997, **48**: 57
- [7] David J T Hill, Christopher M L Preston. *Polymer*, 2002, **43**: 1051
- [8] Todd M Alam. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, **62**: 145
- [9] Huang Wei(黄玮), Fu Yibei(傅依备), Xu Yunshu(许云书), et al. *Chin. Radiation Research and Radiation Technology*(辐射研究与辐射工艺学报), 2001, **19**: 99
- [10] Huang Wei(黄玮), Fu Yibei(傅依备), Xu Yunshu(许云书), et al. *Chin. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术), 2002, **36**: 503
- [11] Sun Zhigang(孙志刚), Cong Shulin(丛书林), Lou Nanquan(楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2002, **15**: 161
- [12] Chen Xiaojun(陈晓军), Luo Shunzhong(罗顺忠), Jiang Shubin(蒋树斌), et al. *Chin. J. Atom. Mol. Phys.*(原子与分子物理学报), 2004, **21**: 203
- [13] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, et al. *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**: 10014
- [14] Kjeellberg P, Zhi He, Tonu Pullerits. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 13737
- [15] Stefan Grimme. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**: 128
- [16] Cramer C J. *Essentials of Computational Chemistry* England: Wiley, 2002. 441
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B, et al. *Gaussian 03*, Revision B 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh P A, 2003.
- [18] Liu Huarong(刘华蓉), Ge Xuewu(葛学武), Ni Yonghong(倪永红), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2001, **14**: 1