

# 电场作用下 CaS 的分子结构和电子光谱\*

何建勇<sup>†</sup> 隆正文 龙超云 蔡绍洪

(贵州省光电子技术与应用重点实验室, 贵阳 550025)

(贵州大学物理系, 贵阳 550025)

(2009 年 5 月 28 日收到; 2009 年 6 月 17 日收到修改稿)

以 6-311 + + G(d, p) 为基组, 采用密度泛函的 B3LYP 方法优化得到不同外电场 ( -0.03—0.045 a. u. ) 下 CaS 分子的基态结构参数、电偶极矩  $\mu$ 、电荷分布、HOMO 能级、LUMO 能级、能隙、红外光谱和谐振频率等. 结果表明, 随着正向电场的增加, 分子结构与外电场有着强烈的依赖关系, 且对电场方向的依赖呈现出不对称性, 基态键长和分子偶极矩  $\mu$  先减小后增大, 在  $F = 0.02$  a. u. 时, 键长  $R_e$  取最小值 0.2289 nm, 电偶极矩取最小值 1.5969 D, HOMO 能级和 LUMO 能级处于先增大后减小, 能隙始终是减小的, 占据轨道的电子容易激发到空轨道. 外电场对 CaS 分子的激发能和振子强度有较大的影响, 这为进一步研究它的电致发光机理提供了一定的理论基础.

**关键词:** 外电场, 结构参数, 能隙, 激发

**PACC:** 3120A, 3620K, 7970, 3150A

## 1. 引 言

由于分子在外电场作用下会产生许多新的化学变化和现象<sup>[1-5]</sup>, 它为许多领域的研究提供了一定的理论基础, 故分子外场效应的研究引起了许多学者的重视<sup>[6-9]</sup>. 硫化钙 (CaS) 溶于水或遇湿气发生水解, 在干燥空气中可被氧化, 湿气中能被分解, 酸中分解并产生硫化氢, 通常用于农药杀菌剂、发光材料、润滑剂的添加剂和制取兽药等. 基于它有着广泛的用途, 人们从 CaS 作为发光材料的角度来探讨掺杂 CaS 晶体的光谱特性<sup>[10]</sup>, 另一些学者则对 CaS 及其混合物的结构进行了研究<sup>[11-15]</sup>. 但从现有文献来看, CaS 在外电场下的结构特性的研究则未见报道. 本文首先采用 B3LYP/6-311 + + G(d, p) 方法优化得到不同外电场 ( -0.03. —0.045 a. u. ) 下 CaS 分子的基态稳定构型, 在此基础上分别讨论外电场作用下该分子的电偶极矩  $\mu$ 、电荷分布、HOMO 能级、LUMO 能级、能隙、红外光谱和谐振频率等的变化情况. 最后采用杂化 CIS-B3LYP 方法研究了相同外电场作用下前 9 个单重激发态的波长、振子强度和激发能的变化规律, 为进一步研究它的电致发光机理提供一定的理论基础.

## 2. 理论和计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量  $H$  为<sup>[9]</sup>

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

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

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

其中  $\mu$  为分子电偶极矩.

对 CaS 分子, 沿  $Z$  轴方向 (S-Ca 连线) 加一电场强度为 -0.03—0.045 a. u. 的外电场, 相当于 -1.536—2.304 GV  $\cdot$  m<sup>-1</sup> 的电偶极化电场来考察其分子结构和特性, 除了强度为 0 的电场外, 均是很强的场, 都大于玻璃的击穿电场 (0.1 GV  $\cdot$  m<sup>-1</sup>). 采用 B3LYP/6-311 + + G(d, p) 方法对 CaS 分子基态结构进行几何优化, 全部计算在 Gaussian03 软件包<sup>[16]</sup> 进行.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. CaS 基态分子的稳定构型

作为线性双原子分子, 由群论知识可以得知

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10865003) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hjy\_lxq@163.com

CaS 晶体属于  $C_{\infty v}$  群. 利用 Gaussian03 程序, 分别运用 HF/6-311 + + G(d, p), BLYP/6-311 + + G(d, p), B3P86/6-311 + + G(d, p), B3LYP/6-311 + + G

(d, p) 和 LSDA/6-311 + + G(d, p) 方法来优化 CaS 分子的基态构型, 得出该分子的基态为  $X^1 \Sigma^+$ , 基态键长  $R_e$ 、分子体系总能量  $E$  和频率如表 1 所示.

表 1 不同方法优化 CaS 分子的基态结构参数和频率

	HF	BLYP	B3P86	B3LYP	LSDA	Exp <sup>[17]</sup>
$R_e/\text{nm}$	0.2363	0.2338	0.2302	0.2325	0.2280	0.2318
$E/\text{a. u.}$	-1074.2816	-1075.8132	-1076.5178	-1075.8302	-1073.3459	—
$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	472.3890	456.1704	488.1873	471.1685	494.0635	462.2300

从表 1 可以看出, B3LYP/6-311 + + G(d, p) 方法优化得到的 CaS 分子基态键长和频率与实验值最接近, 而其他几种方法不能同时保证基态键长和频率与实验值很好地符合. 因此, 在后面的计算中, 将选用 B3LYP/6-311 + + G(d, p) 方法来进行.

### 3.2. 不同外电场下 CaS 分子的基态结构和外电场对 CaS 分子电荷的影响

沿分子轴 (S-Ca 连线) 方向加不同的外电场 ( $-0.03$ — $0.045$  a. u.), 并利用 B3LYP/6-311 + + G(d, p) 方法, 对 CaS 分子基态结构进行几何优化, 得到其稳定构型. 由计算结果可知, 在不同外电场下, CaS 分子的基态仍然为  $X^1 \Sigma^+$ , 基态键长  $R_e$ 、分子体系总能量  $E$  和电偶极矩  $\mu$  如表 2 所示. 当有外电场存在时, 分子内应力和外电场力的合力决定着外电场下分子的稳定构型. 有强外电场存在时, 因外电场力大于内应力, 致使电子将逆着电场方向发生大范围全局移动<sup>[8]</sup>, 结果表现为电荷分布的变化, 故可以通过不同外电场下的电荷分布情况来理解这一过程. 在得出不同外电场下 CaS 分子基态稳定构型的基础上, 探讨了电场  $F$  对 CaS 分子电荷分布的影响, 如表 3 所示.

表 2 不同电场下 CaS 分子基态结构参数与电偶极矩  $\mu$

$F/\text{a. u.}$	$R_e/\text{nm}$	$E/\text{a. u.}$	$\mu/\text{D}$
-0.03	0.2529	-1076.0109	20.1151
-0.02	0.2427	-1075.9386	16.8021
-0.01	0.2364	-1075.8783	13.8383
0	0.2325	-1075.8302	10.4798
0.01	0.2303	-1075.7970	6.1877
0.02	0.2289	-1075.7854	1.5969
0.03	0.2291	-1075.8220	22.8320
0.04	0.2351	-1075.9214	33.0672
0.045	0.2439	-1075.9942	41.0558

表 3 不同电场下 CaS 分子的电荷分布

$F/\text{a. u.}$	S	Ca
-0.03	-1.466528	1.466528
-0.02	-1.242998	1.242998
-0.01	-1.020614	1.020614
0	-0.794594	0.794594
0.01	-0.575343	0.575343
0.02	-0.374203	0.374203
0.03	-0.080338	0.080338
0.04	0.281926	-0.281926
0.045	0.465455	-0.465455

从表 2 可以看出, CaS 分子的几何参数与电场强度的大小有着明显的依赖关系. 随着正向电场的不断增加, CaS 分子的基态键长  $R_e$  先减小, 当  $F = 0.02$  a. u. 时, 键长  $R_e$  取最小值  $0.2289$  nm, 此后随着正向电场的继续增大, 基态键长  $R_e$  开始增大, 且增大的幅度呈上升的趋势, 其变化情况如图 1 所示. 体系总能量  $E$  随外电场  $F$  的变化情况如图 2 所示, 从图中可以看出, 在正向电场不断增加的过程中, 体系总能量逐渐增大, 且增加的幅度呈下降趋势, 表明当电场达到一定程度后, 体系能量将达到某一最大值, 在  $F = 0.02$  a. u. 时, 体系总能量达到最大值  $-1075.7854$  a. u.; 随着正向电场的继续增大, 体系总能量开始减小. 分子偶极矩  $\mu$  随电场的变化如图 3 所示, 从图可以看出, 分子电偶极矩  $\mu$  的大小随电场强度增加而先减小后增大, 当电场从  $-0.03$  a. u. 变化到  $0.02$  a. u. 时, 偶极矩  $\mu$  从  $20.1151$  D 减小到  $1.5969$  D; 当电场大于  $0.02$  a. u. 时, 偶极矩  $\mu$  开始增大, 在  $F = 0.03$  a. u. 时, 偶极矩  $\mu$  急剧增加到  $22.8320$  D, 大约是电场强度为  $0.02$  a. u. 时偶极矩的 21 倍. 依照表 3 所示, 在 CaS 分子中, 当电场强度从  $-0.03$  a. u. 变化到  $0.03$  a. u. 时, S 原子带负电荷, 显电负性, 而 Ca 原子带正电荷; 当电场强度

大于 0.03 a. u. 时, Ca 原子带负电荷, 显电负性, 而 S 原子带正电荷, 又因为 CaS 分子本身不带电荷, 所以 S 原子和 Ca 原子所带的电荷大小相等, 符号相反. 也就是说, 随着正向电场的增大, S 原子的电负性越来越弱, 相应的 Ca 原子的正电性越来越小, S 原子和 Ca 原子周围相应的电荷密度都变小了; 随着正向电场的继续增大, S 原子的正电性越来越强, 相应的 Ca 原子的电负性越来越大, S 原子和 Ca 原子周围相应的电荷密度都变大了. 以 S 原子为例, 在无电场时, 其周围的电荷分布系数为  $-0.794594$ ; 当  $F = 0.03$  a. u. 时, 其周围的电荷分布系数为  $-0.080338$ ; 在  $F = 0.04$  a. u. 时, S 原子周围的电荷分布系数为  $0.281926$ , 比电场强度为  $0.03$  a. u. 时的电荷分布系数大.

分子结构参数随电场的变化规律可以用电荷转移引起分子内部电场的变化来说明<sup>[8]</sup>, 即在一定的电场 ( $-0.03$ — $0.02$  a. u.) 范围内, 随着电场的不断增加, 电子由 S 原子向 Ca 原子转移, 使得 S-Ca 电场增加, 键长  $R_e$  减小, 当  $F = 0.02$  a. u. 时, 键长  $R_e$  取最小值  $0.2289$  nm; 随着电场的继续增大, 大量的电子由 S 原子向 Ca 原子转移, 使得 Ca 原子和 S 原子的电荷分布系数急剧减小, 在  $F = 0.03$  a. u. 时, Ca 原子周围的电荷分布系数为  $0.080338$ , S 周围的电荷分布系数为  $-0.080338$ , 此时起主要作用的是外电场力, 而离子间的库仑力变得非常小, 使得键长  $R_e$  增大; 当进一步增大电场时, S 原子的正电性越来越强, 相应的 Ca 原子的电负性越来越大, S 原子和 Ca 原子周围相应的电荷密度都变大了, 表现为电荷分布系数不断增大, 导致键长  $R_e$  继续增大.

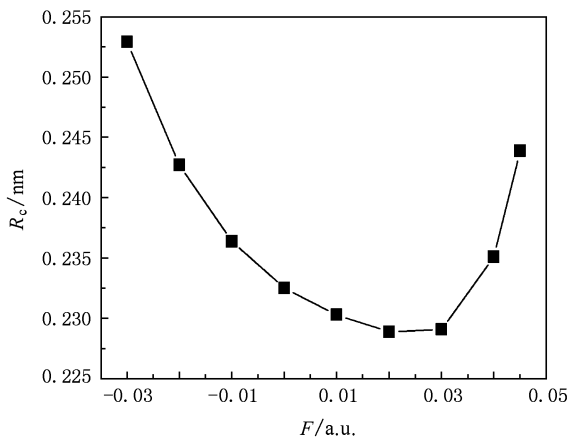


图 1 键长在不同电场作用下的变化情况

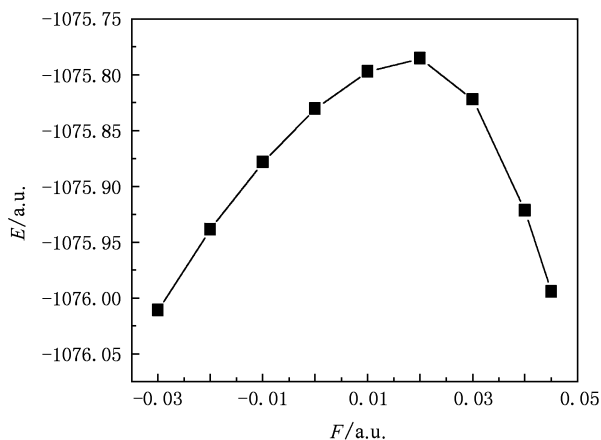


图 2 总能量在不同电场作用下的变化情况

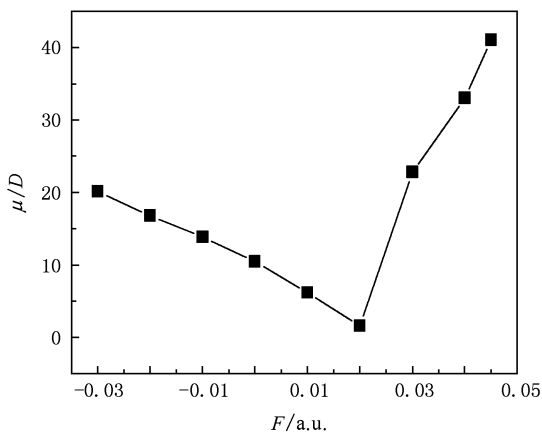


图 3 电偶极矩在不同电场作用下的变化情况

### 3.3. 外电场对分子能级的影响

在优化得到 CaS 分子基态稳定构型的基础上, 本文还分析了分子体系最高占据轨道 (HOMO) 能量  $E_H$ , 最低空轨道 (LUMO) 能量  $E_L$ , 能隙  $E_G$ , 费米能级  $E_F$ , 谐振频率  $\omega_e$  和红外光谱强度, 分别列于表 4 中. 其中  $E_G = E_L - E_H$ ,  $E_F = (E_L + E_H)/2$ <sup>[9]</sup>. CaS 分子的最高占据轨道能级和最低空轨道能级随电场变化的情况如图 4 所示, 能隙随电场变化的规律如图 5 所示, 费米能级随电场变化的情况如图 6 所示.

HOMO 能级反映了分子失去电子能力的强弱, HOMO 能级越高, 失去电子的能力越强, 反之失去电子的能力越弱<sup>[9]</sup>. LUMO 能级的数值大小与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 表明该分子得到电子的能力越容易. 根据分子轨道理论, 能隙 (即 LUMO 和 HOMO 之间的能量差) 可用于衡量分子的稳定性<sup>[18]</sup>, 也可反映电子从占据轨道跃迁到空轨道

的能力,在一定程度上反映了分子参与化学反应的能力. 从图 4 和图 5 可以得出,随着正向电场的不断增加,CaS 分子的 LUMO 能级和 HOMO 能级都下

降,能隙始终是不不断减小的,说明占据轨道的电子容易被激发到空轨道,形成空穴,使得 CaS 分子更容易被激发且有可能吸附更多的分子.

表 4 不同电场下最高占据轨道能、最低空轨道能、能隙、费米能、谐振频率和红外光谱强度

$F/a.u.$	$E_H/a.u.$	$E_L/a.u.$	$E_G/eV$	$E_F/eV$	$\omega_e/cm^{-1}$	IR 强度/(km/mol)
-0.03	-0.2703	-0.2106	1.6246	-6.5431	326.0924	190.3955
-0.02	-0.2305	-0.1323	2.6722	-4.9363	343.1203	0.0418
-0.01	-0.2003	-0.1041	2.6178	-4.1417	420.3047	6.4485
0	-0.1802	-0.1040	2.0736	-3.8668	471.1685	39.2929
0.01	-0.1727	-0.1159	1.5456	-3.9267	502.7438	96.4524
0.02	-0.1923	-0.1702	0.6014	-4.9322	519.8172	149.0476
0.03	-0.2667	-0.2526	0.3837	-7.0656	518.6287	179.5248
0.04	-0.3419	-0.3290	0.3510	-9.1283	459.5608	198.2961
0.045	-0.3727	-0.3629	0.2667	-10.0086	380.0194	239.5030

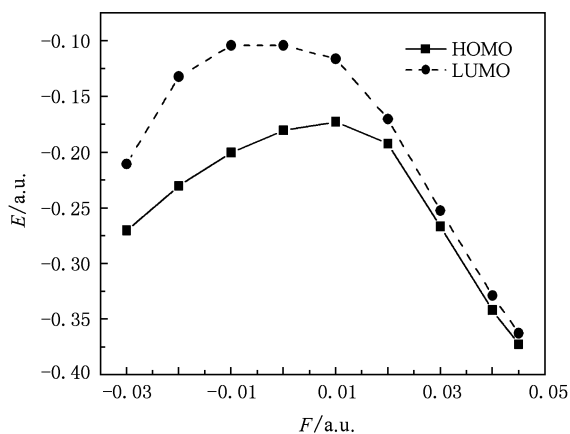


图 4 不同电场下最高占据轨道能级和最低空轨道能级的变化

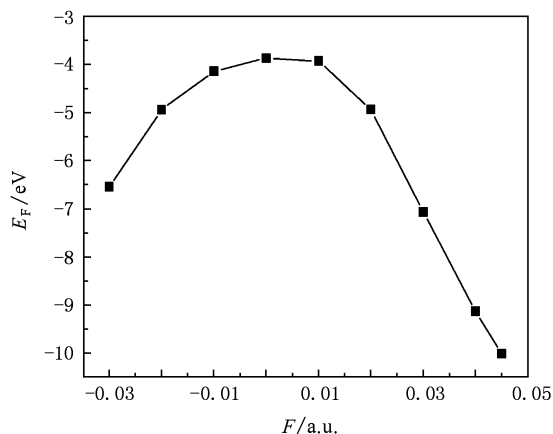


图 6 不同电场下费米能级的变化

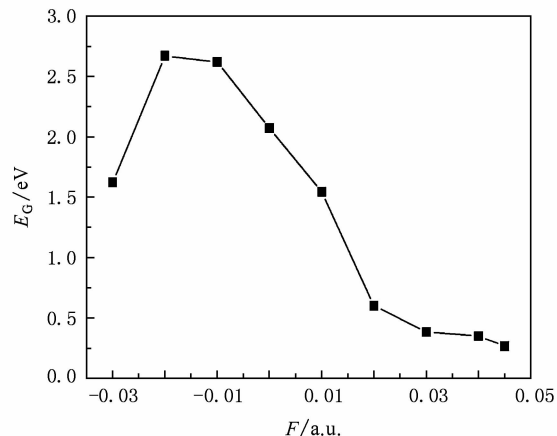


图 5 能隙在不同电场下的变化

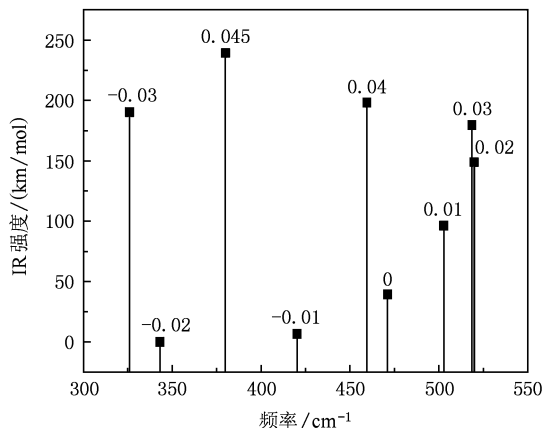


图 7 谐振频率和红外光谱强度随电场的变化

根据图 6 可以知道,随着正向电场的增加,CaS

分子的费米能级逐渐减小.

### 3.4. 外电场对谐振频率和红外光谱的影响

在几何优化的基础上, 得到分子基态键长值, 将基态键长值作为频率计算时键长的值, 应用 Gaussian03 软件计算 CaS 分子的振动频率和红外光谱强度, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以看到, 没有电场时, CaS 分子基态的振动频率为  $471.1685 \text{ cm}^{-1}$ , 接近实验值  $462.2300 \text{ cm}^{-1[17]}$ . 当有外电场时, 电场对红外光谱的强度和频率都影响较大, 随着正向电场的增大, 振动频率不断增大, 且增大的幅度不断减小, 说明当电场增加到某一个值时, 振动频率将达到一个最大值, 如无电场时, 振动频率为

$471.1685 \text{ cm}^{-1}$ , 在  $F = 0.02 \text{ a. u.}$  时, 振动频率达到最大值  $519.8172 \text{ cm}^{-1}$ ; 当正向电场继续增大时, 振动频率开始减小. 红外光谱强度随着正向电场的增大而增大, 如无电场时, 红外光谱强度为  $39.2929 \text{ km/mol}$ , 当  $F = 0.045 \text{ a. u.}$  时, 红外光谱强度为  $239.5030 \text{ km/mol}$ .

### 3.5. 外电场对激发能和振子强度的影响

在前面计算的基础上, 采用 CIS-B3LYP/6-311 + +G(d, p) 方法研究了外电场 ( $-0.03—0.045 \text{ a. u.}$ ) 下前 9 个激发态的激发能  $E$ 、波长  $\lambda$  和振子强度  $f$ , 计算结果如表 5、表 6 和表 7 所示.

表 5 不同外电场下 CaS 分子前 9 个激发态的激发能

$F/\text{a. u.}$	$E/\text{eV}$								
	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.03	1.0888	1.0888	1.8252	2.7937	2.7937	3.0018	3.0018	3.4635	3.7980
-0.02	2.2534	2.2534	2.6242	2.6242	2.6314	3.0830	4.1370	4.1370	4.4165
-0.01	1.8599	1.8599	2.4928	3.5018	3.5018	3.7380	3.7381	3.7929	3.8153
0.00	1.1521	1.1521	2.1903	3.1092	3.1092	3.1528	3.1528	3.1601	3.2471
0.01	0.4943	0.4943	1.9941	1.9941	2.0092	2.5193	2.6926	2.6927	2.7364
0.02	0.1857	0.1857	0.5402	0.5402	0.9925	2.0448	2.6252	2.6252	2.6356
0.03	1.0720	1.0720	1.8485	2.7158	2.7158	2.9553	2.9553	3.4259	3.7845
0.04	0.3313	0.3313	1.1900	2.2312	2.2312	3.0762	3.9673	3.9673	4.5562
0.045	0.0557	0.0557	1.2275	1.9386	1.9386	2.9801	4.2201	4.2201	4.5761

表 6 不同外电场下 CaS 分子前 9 个激发态的波长

$F/\text{a. u.}$	$\lambda/\text{nm}$								
	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.03	1138.72	1138.72	679.28	443.80	443.80	413.03	413.03	357.97	326.44
-0.02	550.20	550.20	472.47	472.47	471.18	402.15	299.70	299.70	280.73
-0.01	666.61	666.61	497.37	354.05	354.05	331.68	331.68	326.89	324.96
0.00	1076.16	1076.16	566.06	398.77	398.76	393.25	393.25	392.34	381.83
0.01	2508.09	2508.09	621.76	621.76	617.07	492.15	460.46	460.45	453.10
0.02	6675.45	6675.45	2295.09	2295.09	1249.20	606.34	472.28	472.28	470.41
0.03	1156.59	1156.59	670.72	456.53	456.53	419.53	419.53	361.91	327.61
0.04	3742.20	3742.20	1041.86	555.68	555.68	403.05	312.52	312.52	272.12
0.045	22277.04	22277.04	1010.01	639.57	639.57	416.04	293.80	293.80	270.94

表 7 不同外电场下 CaS 分子前 9 个激发态的振子强度

$F/\text{a. u.}$	$f$								
	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.03	0.0060	0.0060	0.0288	0.0395	0.0395	0.0003	0.0003	0.1005	0.0310
-0.02	0.0146	0.0146	0.0216	0.0216	0.0315	0.0370	0.0129	0.0129	0.0000
-0.01	0.0157	0.0157	0.0876	0.0117	0.0117	0.0000	0.0000	0.0000	0.0230
0.00	0.0059	0.0059	0.1319	0.0000	0.0000	0.0184	0.0184	0.0000	0.0230
0.01	0.0014	0.0014	0.0006	0.0006	0.2040	0.0063	0.0000	0.0000	0.0000
0.02	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.1621	0.1436	0.0070	0.0070	0.0000
0.03	0.0065	0.0065	0.0308	0.0367	0.0367	0.0002	0.0002	0.0916	0.0388
0.04	0.0010	0.0010	0.0318	0.0071	0.0071	0.1595	0.0500	0.0500	0.0123
0.045	0.0001	0.0001	0.0424	0.0040	0.0040	0.1741	0.0489	0.0489	0.0000

从表 5 到表 7 可以看出,在无外电场时,由基态到激发态 4,5 和 8 的振子强度均为零,属于禁阻跃迁. 在不同的外电场作用下,振子强度发生不同的变化,在无外电场时,从基态到第 4 激发态的振子强度为零,当电场大于 0.01 a. u. 时,该振子强度均不为零,如电场为 0.01 a. u. 时,振子强度为 0.0006,基态到第 4 激发态能产生电子跃迁. 一些原来是被允许的跃迁,在加了外电场后就不能跃迁,如基态到第 7 激发态的振子强度在无外电场时为 0.0184,当  $F=0.01$  a. u 时,振子强度变为 0,不能产生电子跃迁. 电场的引入改变了 CaS 分子激发态出现的顺序,在无外电场时,电子状态  $A^1\Sigma^+$  出现在第 3 个激发态,当电场为 0.01a. u 时,电子状态  $A^1\Sigma^+$  出现在第 5 和第 6 个激发态. 外电场对激发态的激发能、波长和振子强度的影响是复杂的,有的增大有的减小.

## 4. 结 论

外电场的引入使得分子结构特性与无外电场时有很大的不同. 本文采用 B3LYP/6-311++G(d,p) 方法优化得到不同外电场(-0.03—0.045 a. u.) 下 CaS 分子的基态稳定构型,讨论了电偶极矩、电荷分布、分子轨道能级、能隙、谐振频率和红外光谱等随外电场的变化情况. 结果表明:随着正向电场的增大,键长和分子偶极矩  $\mu$  先减小后增大,在  $F=0.03$  a. u. 时,偶极矩  $\mu$  急剧增加到 22.8320 D;体系总能量先增大后减小,当  $F=0.02$  a. u. 时,体系总能量达到最大值 -1075.7854 a. u.; CaS 分子的 LUMO 能级和 HOMO 能级都下降;能隙随着正向电场的增大而减小,说明占据轨道的电子容易被激发到空轨道,形成空穴;外电场对 CaS 分子的红外振动光谱有较大的影响,频率间隔随着正向电场的增加而减小. 另外,外电场对振子强度的影响是复杂的,有的增大有的减小,说明电子跃迁光谱强度受外电场的影响.

- [1] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [2] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [3] Ellert C, Stapelfeldt H, Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A356** 329
- [4] Ledingham K W D, Singhal R P, Smith D J 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 3002
- [5] Walsh T D G, Strach L, Chin S L 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [6] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Chen X H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1101
- [7] Hu S D, Zhang B, Li Z J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 315
- [8] Huang D H, Wang F H, Min J, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3052 (in Chinese) [黄多辉、王藩侯、闵 军、朱正和 2009 物理学报 **58** 3052]
- [9] Xu G L, Lü W J, Liu Y F, Zhu Z L, Zhang X Z, Sun J F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3058 (in Chinese) [徐国亮、吕文静、刘玉芳、朱遵略、张现周、孙金峰 2009 物理学报 **58** 3058]
- [10] Zhang X Y, Liu Q S, Lu L P, Wang X C, Bai Z H 2005 *J. In. Chem* **21** 665 (in Chinese) [张希艳、刘全生、卢利平、王晓春、柏朝辉 2005 无机化学学报 **21** 665]
- [11] Haworth N L, Sullivan M B, Wilson A K 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 9156
- [12] Qiu K R, Lindqvist O, Mattisson T 1998 *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** 923
- [13] Ozawa S, Morita Y, Huang L, Matsuda H 2000 *Energy. Fuels* **14** 138
- [14] Wu S J, Uddin M A, Sasaoka E J 2005 *Energy. Fuels* **19** 864
- [15] Brooks M W, Lynn S 1997 *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** 4236
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Bernhard S H 2003 *Gaussian03, Revision B03* (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)
- [17] Huber K P, Herzberg G 1978 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p126
- [18] Feng J K, Li J, Wang Z Z 1990 *Int. J. Quantum Chem.* **37** 599

# Molecular structure and electronic spectrum of CaS under electric fields<sup>\*</sup>

He Jian-Yong<sup>†</sup> Long Zheng-Wen Long Chao-Yun Cai Shao-Hong

(*Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(*Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(Received 28 May 2009; revised manuscript received 17 June 2009)

## Abstract

The method B3LYP of the density functional theory (DFT) at 6-311 + + G(d, p) level has been used to obtain equilibrium structure of the ground state of CaS molecule, optimized parameters, dipole moment, charge distribution, HOMO energy level, LUMO energy level, energy gaps, infrared spectrum and harmonic frequency under different external electric fields ranging from -0.03 a. u. to 0.045 a. u. The results shows that with increasing the external electric field, the molecular geometry becomes strongly dependent on the field strength and behaves asymmetrically to the direction of the applied electric field. At the same time, the bond length and dipole moment  $\mu$  of the ground state are changed from decreasing to increasing. At  $F = 0.02$  a. u., the minimum of bond length and dipole moment are 0.2289 nm and 1.5969 D. HOMO energy level and LUMO energy level are changed from increasing to decreasing. A decrease of the total energy gaps are found in the process of increasing the external electric field, which tells that the molecule is excited easily under a specific electric field. Excitation energies and oscillator strengths are affected by the external electric field. These results are useful for the study on the electroluminescence of CaS molecule.

**Keywords:** external electric field, optimized parameters, energy gap, excitation

**PACC:** 3120A, 3620K, 7970, 3150A

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10865003).

<sup>†</sup> E-mail: hjy\_lxq@163.com