

## GeTe 和 GeSe 分子在外电场下的特性研究\*

黄多辉<sup>1)2)</sup> 王藩侯<sup>2)</sup> 程晓洪<sup>2)</sup> 万明杰<sup>1)</sup> 蒋刚<sup>1)†</sup>

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (宜宾学院计算物理实验室, 宜宾 644000)

(2010年12月29日收到; 2011年8月8日收到修改稿)

对 Ge 原子采用 6-311++G\*\* 基函数, Te 和 Se 原子采用 SDB-cc-pVTZ 基函数, 利用密度泛函理论的局域自旋密度近似方法优化得到了 GeTe 和 GeSe 分子的稳定构型, 并计算了外电场作用下 GeTe 和 GeSe 基态分子的平衡核间距、总能量、最高已占据分子轨道能量  $E_H$ 、最低未占分子轨道能量  $E_L$ 、能隙、谐振频率和红外谱强度. 在上述计算的基础上利用单激发组态相互作用-局域自旋密度近似方法研究了 GeTe 和 GeSe 分子在外电场下的激发特性. 结果表明: 随着正向电场强度的增大, 分子核间距逐渐增大, 分子总能量逐渐降低, 谐振频率逐渐减小, 红外谱强度则逐渐增大. 在  $0-2.0569 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  的电场范围内, GeTe 分子的  $E_H$  均高于 GeSe 分子的  $E_H$ ; 随着正向电场的增大, GeTe 与 GeSe 的  $E_H$  差逐渐变大, GeTe 的  $E_L$  低于 GeSe 的  $E_L$ , 它们的  $E_L$  均随正向电场的增大而增大. 无外场时, GeTe 分子的能隙比 GeSe 分子的能隙要小; 在外电场反向增大的过程中, GeTe 和 GeSe 的分子能隙始终减小. 外电场的大小和方向对 GeTe 和 GeSe 分子的激发能、振子强度及跃迁的波长均有较大影响.

关键词: GeTe, GeSe, 外电场, 激发态

PACS: 31.15.es, 31.30.jp, 32.30.-r, 33.15.Fm

## 1. 引言

由第四主族元素 Ge, Sn 和第五主族元素 Se, Te 所构成的化合物是窄带隙的半导体, 由于在光电领域中有广泛的应用而备受人们的关注<sup>[1-4]</sup>. 本文的研究对象 GeTe 和 GeSe 就是属于此类分子, 目前对它们的研究主要集中在晶体的电子结构<sup>[1,5]</sup>、光学性质<sup>[6,7]</sup>、热力学性质<sup>[8]</sup>及晶体相变<sup>[9-11]</sup>等. 对于气相的 GeTe 和 GeSe 分子研究较少<sup>[12,13]</sup>. 文献[12]采用实验的方法测得了 GeSe 的标准摩尔生成焓与  $\text{GeSe}(^1\Sigma^+) = \text{Ge}(^3P_0) + \text{Se}(^3P_2)$  的标准离解焓. Jalbout 等<sup>[13]</sup>利用 Gaussian 98 软件, 以 SDD 为基函数, 采用局域自旋密度近似(LSDA)方法得到了 GeTe 和 GeSe 基态分子的解析势能函数和理论光谱数据, 并与实验值进行了比较. 而对于 GeTe 和 GeSe 分子的外场效应(在外加磁场或电场作用下分子的结构及其特性), 到目前为止作者还未见相关的研究报道. 分子在外场作用下产生许多能量较高

的次级电子和分子激发态, 进而能量较高的次级电子和激发态电子导致分子发生一系列的化学变化, 如新自由基产生、新激发态生成和化学键的断裂等<sup>[14,15]</sup>. 研究分子的外场效应对于研究材料分子尤其是光电材料分子的性质及有目的地指导具有某种特性的新材料的合成都具有重大的理论和实践指导意义. 本文将 GeTe 和 GeSe 分子置于不同强度的外电场下, 按文献[13]采用 LSDA 方法计算了 GeTe 和 GeSe 基态分子的平衡核间距、总能量、最高已占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能量分布、能隙及谐振频率, 并分析了其分子行为. 在此基础上, 利用杂化单激发组态相互作用-密度泛函理论方法研究了外电场对由基态到前 10 个单重激发态的激发能、波长和振子强度的影响.

## 2. 理论方法

物质辐射过程的体系哈密顿量  $H$  为

\* 四川省教育厅科研基金(批准号:09ZC048)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

$$H = H_0 + H_{int},$$

其中  $H_0$  为无辐射场时的哈密顿量,  $H_{int}$  为场与体系相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 设  $\mu$  为分子电偶极矩, 则分子体系与外磁场或外电场  $F$  的相互作用能的哈密顿量为<sup>[16]</sup>

$$H_{int} = -\mu \cdot F$$

GeTe 和 GeSe 分子结构均为  $C_{\infty v}$  构型, 基电子态均为  $X^1\Sigma^+$ , 结构如图1所示. 按其标准坐标,

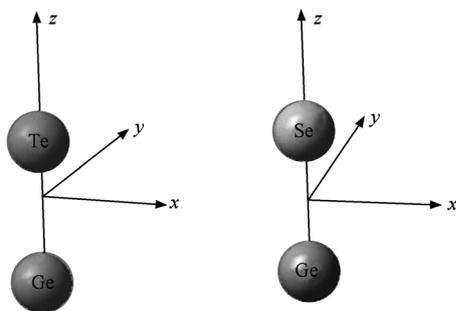


图1 无外场作用下 GeTe 和 GeSe 的分子基态构型

沿  $z$  方向加上一系列有限的外电场 ( $-2.05688 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ — $2.05688 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 来考察 GeTe 和 GeSe 的分子结构及特性. 外电场的强度均大于玻璃的击穿电场(玻璃击穿电场为  $1 \times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ). 本文所有的计算均利用 Gaussian 03 软件包进行<sup>[17]</sup>.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. GeTe 和 GeSe 基态分子的稳定构型

对 GeTe 和 GeSe 基态分子, 分别以 LanL2DZ, CEP-121G, SDB-cc-pVTZ<sup>[18]</sup> 和 ECP (Ge 原子使用 6-311 ++ G\*\*基函数, Te 和 Se 使用 SDB-cc-pVTZ 基函数) 等为基函数, 采用密度泛函中的 LSDA 方法对它们进行优化, 计算得到的平衡核间距  $R_e$ 、分子总能量  $E$  和谐振频率  $\omega_e$  列于表 1. 从表 1 可知, 采用 ECP 基函数得到的 GeTe 和 GeSe 基态分子结构参数的计算值与文献[19]的实验值最为接近.

表1 不同基函数下 GeTe 和 GeSe 基态分子的结构参数

|                           | LanL2DZ   | CEP-121G  | ECP         | SDB-cc-pVTZ | SDD      | 实验值 <sup>[19]</sup> |
|---------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|----------|---------------------|
| GeTe                      |           |           |             |             |          |                     |
| $R_e/\text{nm}$           | 0.2452    | 0.2447    | 0.2343      | 0.2385      | 0.2433   | 0.2340              |
| $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 288.1000  | 292.1000  | 327.3000    | 311.3000    | 296.2000 | 323.9000            |
| $E/\text{eV}$             | -325.9460 | -328.1583 | -56673.7327 | -328.7107   | —        | —                   |
| GeSe                      |           |           |             |             |          |                     |
| $R_e/\text{nm}$           | 0.2260    | 0.2235    | 0.2147      | 0.2185      | 0.2245   | 0.2135              |
| $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 351.1000  | 360.8000  | 401.6000    | 380.1000    | 357.0000 | 408.7000            |
| $E/\text{eV}$             | -357.7863 | -363.2749 | -56708.2887 | -363.2613   | —        | —                   |

#### 3.2. 外电场对 GeTe 和 GeSe 基态分子的稳定构型和电荷布居数的影响

对 Ge 原子采用 LSDA/6-311 ++ G\*\*方法, Te 原子和 Se 原子采用 LSDA/SDB-cc-pVTZ 方法, 沿  $z$  轴方向加一平均电场强度分别为  $-2.0569 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $-1.5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $-1.0284 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $-0.5142 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $0.5142 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $1.0284 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $1.5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $2.0569 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  的电偶极化电场对 GeTe 和 GeSe 基态分子进行优化计算. 结果表明: 在不同外场下, GeTe 和 GeSe 分子基态仍为  $X^1\Sigma^+$ , 优化的  $R_e$ ,  $E$ ,  $\omega_e$ , 偶极矩  $\mu$  和红外 (IR) 谱强度列于表 2 和表 3. 在上述计算的基础上, 采用同样方法计算得到了外

电场对 GeTe 和 GeSe 基态分子的电荷布居数的影响, 结果如表 4 所列.

从表 2—表 4 中可以看出, 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  $F$  的逐渐增大,  $R_e$  逐渐增大, 并且随着电场强度的增强,  $R_e$  增大的幅度呈变大的趋势, 其规律如图 2 所示. 这主要由于随着正向电场的增大, 电子朝 Te 原子或 Se 原子方向偏移, 从而使得 Ge 显正电, Te 或 Se 显电负性. 外电场越大, 电子的偏移越明显, 这使得一些电子填入 Te 原子或 Se 原子的高能轨道, 电子之间的相互作用变强使 Te 原子的实际半径变大; 同时, Ge 原子的一些更饱和的轨道暴露出来, 这时 Te 的电子被 Ge 分享的可能性就更小, 它们之间的排斥作用就更大, 故而核间距随电场的增大而增

表2 优化的 GeTe 基态分子平衡核间距  $R_e$ 、总能量  $E$ 、偶极矩  $\mu$ 、谐振频率  $\omega_e$  和 IR 谱强度与外场  $F$  的关系

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | $R_e/\text{nm}$ | $E/\text{eV}$ | $\mu/10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | IR 谱强度/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---|-----------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| -2.0569                                 | 0.2342          | -56675.9640   | 45.0165                               | 313.6409                  | 18.4202                                 |
| -1.5427                                 | 0.2325          | -56674.8075   | 28.1919                               | 331.9266                  | 2.0906                                  |
| -1.0284                                 | 0.2321          | -56674.1055   | 16.0751                               | 338.0263                  | 0.0915                                  |
| -0.5142                                 | 0.2328          | -56673.7544   | 5.9465                                | 335.9357                  | 3.2143                                  |
| 0.0000                                  | 0.2343          | -56673.7163   | -3.5014                               | 327.4575                  | 10.3903                                 |
| 0.5142                                  | 0.2368          | -56673.9776   | -12.8009                              | 312.6677                  | 21.1537                                 |
| 1.0284                                  | 0.2405          | -56674.5408   | -22.2929                              | 291.0893                  | 34.9111                                 |
| 1.5427                                  | 0.2460          | -56675.4143   | -32.3164                              | 262.2570                  | 51.0474                                 |
| 2.0569                                  | 0.2548          | -56676.6280   | -43.5405                              | 219.3738                  | 69.1724                                 |

表3 优化的 GeSe 基态分子平衡核间距  $R_e$ 、总能量  $E$ 、偶极矩  $\mu$ 、谐振频率  $\omega_e$  和 IR 谱强度与外场  $F$  的关系

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | $R_e/\text{nm}$ | $E/\text{eV}$ | $\mu/10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | IR 谱强度/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---|-----------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| -2.0569                                 | 0.2134          | -56709.6955   | 30.4886                               | 400.9021                  | 8.9660                                  |
| -1.5427                                 | 0.2126          | -56708.9118   | 18.9738                               | 412.9662                  | 0.4801                                  |
| -1.0284                                 | 0.2127          | -56708.4492   | 10.1380                               | 415.6390                  | 0.8522                                  |
| -0.5142                                 | 0.2134          | -56708.2506   | 2.4484                                | 411.8164                  | 5.5487                                  |
| 0.0000                                  | 0.2147          | -56708.2887   | -4.8096                               | 402.0513                  | 13.9055                                 |
| 0.5142                                  | 0.2168          | -56708.5581   | -11.9743                              | 385.8332                  | 25.5707                                 |
| 1.0284                                  | 0.2198          | -56709.0588   | -19.2722                              | 362.6227                  | 40.0985                                 |
| 1.5427                                  | 0.2238          | -56709.7989   | -26.8948                              | 333.1163                  | 56.9843                                 |
| 2.0569                                  | 0.2298          | -56710.7921   | -35.1837                              | 295.2110                  | 75.7161                                 |

表4 不同外场下 GeTe 和 GeSe 分子的电荷布居数

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | -2.0569 | -1.5427 | -1.0284 | -0.5142 | 0.0000  | 0.5142  | 1.0284  | 1.5427  | 2.0569  |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| GeTe                                    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Ge                                      | -0.4993 | -0.2942 | -0.1074 | 0.1015  | 0.2695  | 0.4492  | 0.6272  | 0.8056  | 0.9884  |
| Te                                      | 0.4993  | 0.2942  | 0.1074  | -0.1015 | -0.2695 | -0.4492 | -0.6272 | -0.8056 | -0.9884 |
| GeSe                                    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Ge                                      | -0.2970 | -0.1263 | 0.0317  | 0.1836  | 0.3321  | 0.4786  | 0.6241  | 0.7697  | 0.9175  |
| Se                                      | 0.2970  | 0.1263  | -0.0317 | -0.1836 | -0.3321 | -0.4786 | -0.6241 | -0.7697 | -0.9175 |

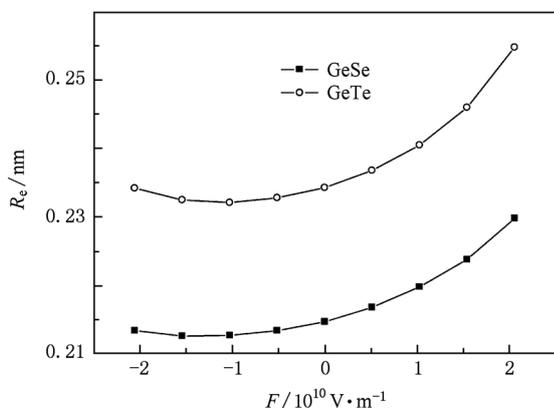


图2 GeTe 和 GeSe 基态分子的平衡核间距  $R_e$  随外场  $F$  的变化

大。从图2还可看出,随着反向电场的增大,核间距先减小后增大;随着反向电场的增大,共用电子对由原本靠近 Te 原子或 Se 原子方向向 Ge 原子方向移动, Ge 原子和 Te 原子或 Se 原子的电荷布居数减小。例如,当  $F=0$  时, Ge 的电荷布居数为 0.2695, Te 的电荷布居数为 -0.2695, 而当  $F = -0.5142 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  时, Ge 的电荷布居数为 0.1015, Te 的电荷布居数为 -0.1015。由于轨道之间的排斥作用力减小,故而核间距  $R_e$  减小, GeTe 的最小平衡核间距为 0.2321 nm ( $F = -1.0284 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ), GeSe 的最小平衡核间距为 0.2126 nm ( $F = -1.5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ )。此后当电场继续增大,大量转移的电

子使得 Ge 原子呈现负电性, Te 原子或 Se 原子呈现正电性且电荷布居数增大, 这使得一些电子填入 Ge 原子的高能轨道, 轨道之间的排斥作用加大, 因而平衡核间距随电场增大而增大.

分子偶极矩  $\mu$  和分子总能  $E$  随电场  $F$  的变化关系如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 随着反向电场的逐

渐增大,  $\mu$  增大, 这表明随着电场的反向增大分子极性变大, 分子的对称性逐渐降低 (这从以上分析的 Te 原子或 Se 原子半径变大可以得出). 总能  $E$  随电场  $F$  的逐渐增大而降低, 这主要是由于有外场存在时, 分子体系的哈密顿量  $H$  中加入了  $-\mu \cdot F$ , 从而使得总能量  $E$  降低.

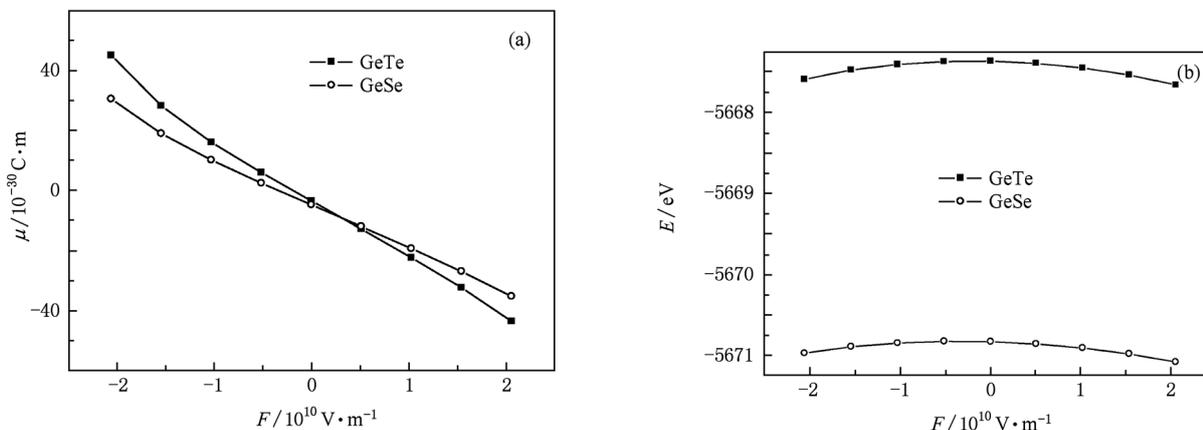


图 3 GeTe 和 GeSe 基态分子的分子偶极矩  $\mu$  和分子总能  $E$  随电场  $F$  的变化 (a)  $\mu$  随  $F$  的变化, (b)  $E$  随  $F$  的变化

### 3.3. 外电场对分子能量、谐振频率和 IR 谱强度的影响

在优化得到不同外电场下 GeTe 和 GeSe 分子基态稳定结构的基础上, 本文还计算了 HOMO 能量  $E_H$ , LUMO 能量  $E_L$  和能隙  $E_g$ , 所得结果列于表 5, 其中  $E_g = E_L - E_H$ .

由于分子参与化学反应, 优先起作用的是 HOMO 和 LUMO. HOMO 能量反映了分子失去电子能力的强弱,  $E_H$  越高, 该分子就越容易失去电子. LUMO 能量在数值上与分子的电子亲和势相当,  $E_L$  越低, 该分子接受电子能力越强. GeTe 和 GeSe 分子在不同电场下的  $E_H$  和  $E_L$  分布如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 在  $0-2.0569 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  的电场范围内, GeTe 分子的  $E_H$  均高于 GeSe 分子的  $E_H$ , 随着正向电场的增大 GeTe 与 GeSe 的 HOMO 能量差  $\Delta E_H$  逐渐变大, 且幅度呈增大的趋势. 这意味着 GeTe 分子比 GeSe 分子更活泼, 更容易失去电子. GeTe 分子的  $E_L$  低于 GeSe 分子的  $E_L$ , 它们的  $E_L$  均随正向电场的增大而增大, 但幅度呈减小的趋势. 这同样也说明 GeTe 分子比 GeSe 分子更活泼.

能隙  $E_g$  随外电场的变化规律如图 5 所示. 能隙的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的

表 5 不同外场下 GeTe 和 GeSe 基态分子的  $E_H, E_L$  和  $E_g$

| $F/10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ | $E_H/\text{eV}$ | $E_L/\text{eV}$ | $E_g/\text{eV}$ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| GeTe                                      |                 |                 |                 |
| -2.0569                                   | -8.3349         | -7.2247         | 1.1083          |
| -1.5427                                   | -7.6465         | -5.3607         | 2.2847          |
| -1.0284                                   | -7.2682         | -4.4654         | 2.8026          |
| -0.5142                                   | -7.0396         | -4.1443         | 2.8951          |
| 0.0000                                    | -6.8900         | -3.9239         | 2.9669          |
| 0.5142                                    | -6.7893         | -3.7742         | 3.0151          |
| 1.0284                                    | -6.7185         | -3.6845         | 3.0325          |
| 1.5427                                    | -6.6614         | -3.6518         | 3.0099          |
| 2.0569                                    | -6.5852         | -3.6763         | 2.9092          |
| GeSe                                      |                 |                 |                 |
| -2.0569                                   | -8.1880         | -6.5199         | 1.6670          |
| -1.5427                                   | -7.7145         | -4.8518         | 2.8638          |
| -1.0284                                   | -7.4560         | -4.2314         | 3.2233          |
| -0.5142                                   | -7.3036         | -3.9675         | 3.3346          |
| 0.0000                                    | -7.2111         | -3.7824         | 3.4284          |
| 0.5142                                    | -7.1567         | -3.6600         | 3.4962          |
| 1.0284                                    | -7.1213         | -3.5919         | 3.5302          |
| 1.5427                                    | -7.1322         | -3.5756         | 3.5582          |
| 2.0569                                    | -7.1294         | -3.6137         | 3.5144          |

能力<sup>[20]</sup>. 从图 5 可以看出, GeTe 分子的  $E_g$  比 GeSe 分子的  $E_g$  要小. 这意味着 GeTe 分子的 HOMO 电子向 LUMO 发生跃迁的能力强于 GeSe 分子, 它们在充当发光材料的时候 GeTe 的发光效果更优于

GeSe, 这已为实验所证实<sup>[21]</sup>. 在外电场反向增大的过程中, GeTe 和 GeSe 的  $E_g$  始终处于减小趋势, 且减小的趋势逐渐增大, 意味着它们的活泼性增强, 更容易发光.

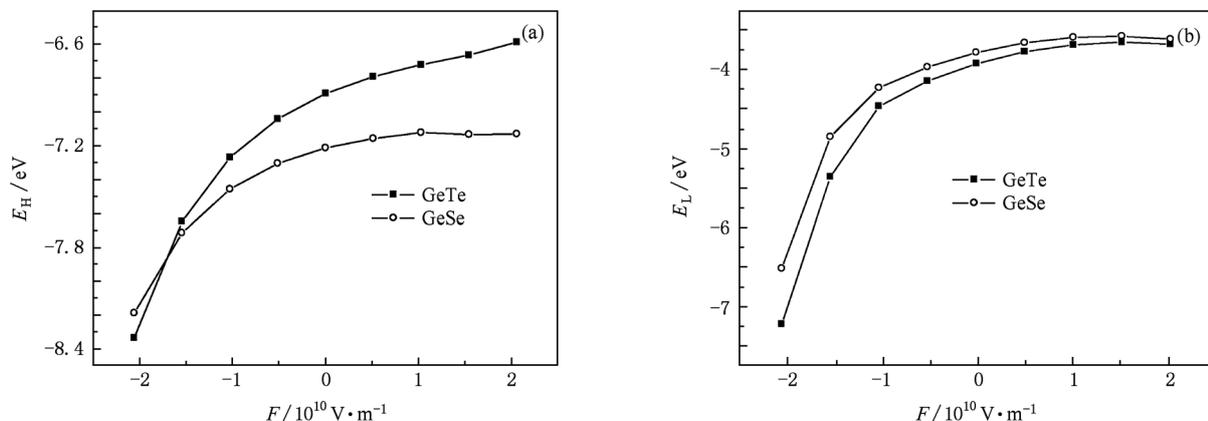


图 4 GeTe 和 GeSe 基态分子的  $E_H$  和  $E_L$  随外电场  $F$  的变化 (a)  $E_H$  随  $F$  的变化, (b)  $E_L$  随  $F$  的变化

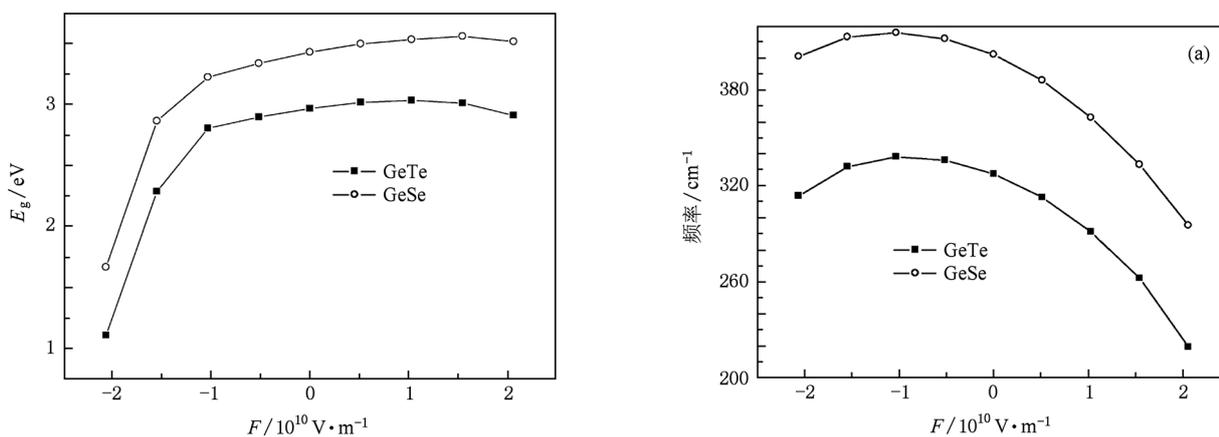


图 5 GeTe 和 GeSe 基态分子的  $E_g$  随外电场  $F$  的变化

图 6 所示为谐振频率  $\omega_e$  和 IR 谱强度随外电场  $F$  的变化. 从图 6 可以看出, 随着正向电场逐渐增大, 谐振频率逐渐减小, 且减小的幅度呈增大的趋势; 而 IR 谱强度则逐渐增大, 且增大的幅度呈变大的趋势.

### 3.4. 外电场对激发态的影响

在上述计算的基础上, 采用单激发组态相互作用-局域自旋密度近似方法计算了在不同外电场 ( $F = 0, 0.5142 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}, 1.0284 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}, 1.5427 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}, 2.0569 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 的作用下 GeTe 和 GeSe 分子由基态到前 10 个单重激发态  $n = 1-10$  的激发能  $E_{ex}$ 、波长  $\lambda$  和振子强度  $f$ , 计算

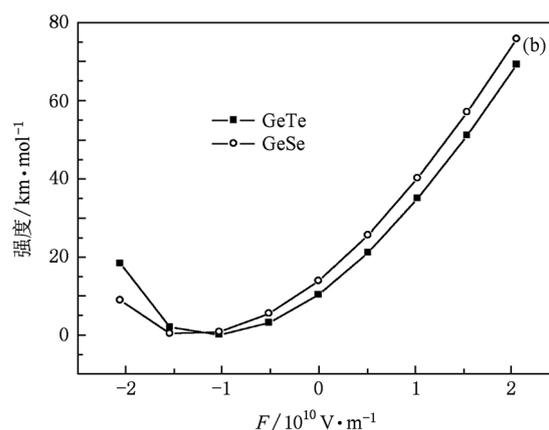


图 6 GeTe 和 GeSe 基态分子的谐振频率和 IR 谱强度随外电场  $F$  的变化 (a) 谐振频率随  $F$  的变化, (b) IR 谱强度随  $F$  的变化

结果分别列于表 6、表 7 和表 8.

表6 GeTe 和 GeSe 分子前 10 个单重激发态的激发能  $E_{ex}$  与外电场  $F$  的关系

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0.0000             | 0.5142             | 1.0284             | 1.5427             | 2.0569             |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|   | $E_{ex}/\text{eV}$ | $E_{ex}/\text{eV}$ | $E_{ex}/\text{eV}$ | $E_{ex}/\text{eV}$ | $E_{ex}/\text{eV}$ |
| GeTe                                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| $n=1$                                   | 2.9669             | 3.1048             | 3.2567             | 3.4237             | 3.6060             |
| $n=2$                                   | 3.2628             | 3.3856             | 3.5210             | 3.6707             | 3.8359             |
| $n=3$                                   | 3.2628             | 3.3856             | 3.5210             | 3.6707             | 3.8359             |
| $n=4$                                   | 3.4882             | 3.5693             | 3.6683             | 3.7838             | 3.9152             |
| $n=5$                                   | 3.4882             | 3.5693             | 3.6683             | 3.7838             | 3.9152             |
| $n=6$                                   | 4.7872             | 4.8618             | 4.9225             | 4.9819             | 5.0428             |
| $n=7$                                   | 6.0932             | 6.1363             | 6.0403             | 5.9578             | 5.8888             |
| $n=8$                                   | 6.0932             | 6.1363             | 6.0403             | 5.9578             | 5.8888             |
| $n=9$                                   | 6.2643             | 6.3033             | 6.1810             | 6.0824             | 6.0127             |
| $n=10$                                  | 6.2643             | 6.6117             | 6.8077             | 6.9090             | 6.9804             |
| GeSe                                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| $n=1$                                   | 3.4289             | 3.5923             | 3.7690             | 3.9594             | 4.1639             |
| $n=2$                                   | 3.7335             | 3.8817             | 4.0426             | 4.2050             | 4.3261             |
| $n=3$                                   | 3.7335             | 3.8817             | 4.0426             | 4.2050             | 4.3261             |
| $n=4$                                   | 3.9194             | 4.0006             | 4.0963             | 4.2173             | 4.4060             |
| $n=5$                                   | 3.9194             | 4.0006             | 4.0963             | 4.2173             | 4.4060             |
| $n=6$                                   | 5.3900             | 5.4901             | 5.5608             | 5.5723             | 4.4060             |
| $n=7$                                   | 6.5742             | 6.3940             | 6.1877             | 5.9921             | 5.4513             |
| $n=8$                                   | 6.5742             | 6.3940             | 6.1877             | 5.9921             | 5.8146             |
| $n=9$                                   | 6.6987             | 6.5326             | 6.2522             | 6.0464             | 5.8146             |
| $n=10$                                  | 6.6987             | 7.4799             | 7.8790             | 8.0859             | 6.0002             |

表7 GeTe 分子在不同外电场的作用下基态到前 10 个单重激发态的波长  $\lambda$  和振子强度  $f$

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0.0000              |        | 0.5142              |        | 1.0284              |        | 1.5427              |        | 2.0569              |        |
|---|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
|   | $\lambda/\text{nm}$ | $f$    |
| $n=1$                                   | 417.90              | 0.0000 | 399.34              | 0.0000 | 380.70              | 0.0000 | 362.14              | 0.0000 | 343.83              | 0.0000 |
| $n=2$                                   | 380.00              | 0.0000 | 366.21              | 0.0000 | 352.13              | 0.0000 | 337.76              | 0.0000 | 323.22              | 0.0000 |
| $n=3$                                   | 380.00              | 0.0000 | 366.21              | 0.0000 | 352.13              | 0.0000 | 337.76              | 0.0000 | 323.22              | 0.0000 |
| $n=4$                                   | 355.44              | 0.0045 | 347.36              | 0.0040 | 337.99              | 0.0038 | 327.67              | 0.0037 | 316.67              | 0.0037 |
| $n=5$                                   | 355.44              | 0.0045 | 347.36              | 0.0040 | 337.99              | 0.0038 | 327.67              | 0.0037 | 316.67              | 0.0037 |
| $n=6$                                   | 258.99              | 0.1073 | 255.02              | 0.1080 | 251.87              | 0.0943 | 248.87              | 0.0733 | 245.86              | 0.0492 |
| $n=7$                                   | 203.48              | 0.0018 | 202.05              | 0.1648 | 205.26              | 0.1621 | 208.11              | 0.1535 | 210.54              | 0.1436 |
| $n=8$                                   | 203.48              | 0.0018 | 202.05              | 0.1648 | 205.26              | 0.1621 | 208.11              | 0.1535 | 210.54              | 0.1436 |
| $n=9$                                   | 197.92              | 0.2129 | 196.70              | 0.0356 | 200.59              | 0.0665 | 203.84              | 0.0923 | 206.21              | 0.1172 |
| $n=10$                                  | 197.92              | 0.2129 | 187.52              | 0.0470 | 182.12              | 0.0432 | 179.45              | 0.0467 | 177.62              | 0.0531 |

从表 7 和表 8 可以明显看出,外电场对跃迁的波长、振子强度和激发能均有较大影响. 随着正向电场的增大,GeTe 和 GeSe 分子由基态到前 10 个单重激发态跃迁的波长均减小,激发能则增大. 在无外场情况下,GeTe 分子由基态至前 3 个单重激发态的振子强度均为零,均属禁阻跃迁,在所加电场范围内这种

情况均未改变. GeSe 分子由基态到第 2 个单重激发态和第 3 个单重激发态的跃迁属禁阻跃迁;但在外场强度大于  $1.5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  后,振子强度均不为零,基态至第 2 个和第 3 个激发态都能产生电子跃迁,例当  $F = 1.5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  时  $f = 0.0103$ ,  $F = 2.0569 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  时  $f = 0.0106$ . 同时,从表 6—表 8

还可以看出:电场的引入会改变分子激发态出现的顺序;外电场可以使一些以前是简并的激发态分裂.

表8 GeSe 分子在不同外电场的作用下基态到前 10 个单重激发态的波长  $\lambda$  和振子强度  $f$

| $F/10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0. 0000             |         | 0. 5142             |         | 1. 0284             |         | 1. 5427             |         | 2. 0569             |         |
|---|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
|   | $\lambda/\text{nm}$ | $f$     |
| $n = 1$                                 | 361. 59             | 0. 0000 | 345. 13             | 0. 0000 | 328. 96             | 0. 0000 | 313. 14             | 0. 0000 | 297. 76             | 0. 0000 |
| $n = 2$                                 | 332. 08             | 0. 0000 | 319. 40             | 0. 0000 | 306. 69             | 0. 0000 | 294. 85             | 0. 0103 | 286. 60             | 0. 0106 |
| $n = 3$                                 | 332. 08             | 0. 0000 | 319. 40             | 0. 0000 | 306. 69             | 0. 0000 | 294. 85             | 0. 0103 | 286. 60             | 0. 0106 |
| $n = 4$                                 | 316. 33             | 0. 0104 | 309. 91             | 0. 0101 | 302. 67             | 0. 0101 | 293. 99             | 0. 0000 | 281. 40             | 0. 0000 |
| $n = 5$                                 | 316. 33             | 0. 0104 | 309. 91             | 0. 0101 | 302. 67             | 0. 0101 | 293. 99             | 0. 0000 | 281. 40             | 0. 0000 |
| $n = 6$                                 | 230. 03             | 0. 0869 | 225. 83             | 0. 0936 | 222. 96             | 0. 0679 | 222. 50             | 0. 0157 | 227. 44             | 0. 0037 |
| $n = 7$                                 | 188. 59             | 0. 0850 | 193. 91             | 0. 1491 | 200. 37             | 0. 1422 | 206. 91             | 0. 1336 | 213. 23             | 0. 1253 |
| $n = 8$                                 | 188. 59             | 0. 0850 | 193. 91             | 0. 1491 | 200. 37             | 0. 1422 | 206. 91             | 0. 1336 | 213. 23             | 0. 1253 |
| $n = 9$                                 | 185. 09             | 0. 0958 | 189. 79             | 0. 1015 | 198. 30             | 0. 1433 | 205. 05             | 0. 1909 | 206. 63             | 0. 1910 |
| $n = 10$                                | 185. 09             | 0. 0958 | 165. 76             | 0. 0248 | 157. 36             | 0. 0168 | 153. 33             | 0. 0128 | 151. 00             | 0. 0110 |

#### 4. 结 论

本文采用密度泛函理论中的 LSDA 方法对不同外电场下 GeTe 和 GeSe 基态分子的几何结构及分子特性进行了研究. 研究表明:外电场的大小和方向对 GeTe 和 GeSe 基态分子的平衡核间距、总能量、电荷布居数、HOMO 和 LUMO 的能量分布、能隙、谐振频率及激发特性等均有一定的影响. 经过系统分析可得出如下结论:随着正向电场强度的逐渐增大,GeTe 和 GeSe 基态分子的平衡核间距均逐渐增大,并且增大的幅度呈变大的趋势;分子偶极矩均反向增大,分子总能量则逐渐降低. 随着反向电场的增大,平衡核间距先减小,GeTe 的最小平衡核间距为 0. 2321 nm (当  $F = -1. 0284 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  时),GeSe 的最小平衡核间距为 0. 2126 nm (当  $F =$

$-1. 5427 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  时);此后继续增大电场,平衡核间距又开始增大. 在  $0-2. 05688 \times 10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  的电场范围内,GeTe 分子的  $E_{\text{H}}$  均高于 GeSe 分子的  $E_{\text{H}}$ . 随着正向电场的增大,GeTe 与 GeSe 的 HOMO 能量差  $\Delta E_{\text{H}}$  逐渐变大,且幅度呈增大的趋势. GeTe 的  $E_{\text{L}}$  低于 GeSe 的  $E_{\text{L}}$ ,它们的  $E_{\text{L}}$  均随正向电场的增大而增大,但幅度呈减小的趋势. 无外场时,GeTe 分子的能隙  $E_{\text{g}}$  比 GeSe 分子的  $E_{\text{g}}$  要小;在外电场反向增大的过程中,GeTe 和 GeSe 的分子能隙始终处于减小趋势. 随着正向电场逐渐增大,谐振频率逐渐减小,IR 谱强度则逐渐增大;GeTe 和 GeSe 分子由基态到前 10 个单重激发态跃迁的波长均减小,激发能则增大. 在外场的作用下,随着正向电场的增大 GeSe 分子由基态到第 2 个和第 3 个单重激发态的禁戒被破坏,同时外电场可以使一些原来是简并的激发态分裂开来.

- [1] Akifumi O, Ichiro S, Yasuhiko F, Nobuo M, Shunji S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7935
- [2] White M V G, Rosenberg R A, Tlee S, Shirley D A 1979 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **17** 323
- [3] Drummond G, Barrow R F 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 277
- [4] Rathor A, Sharma V, Heda N L, Sharma Y, Ahuja B L 2008 *Rad. Phys. Chem.* **77** 391
- [5] Hosokawayk S, Hariy Y, Kouchiy T, Onoy I, Satoy H, Taniguchiy M, Hirayay A, Takataz Y, Kosugiz N, Watanabex M 1998 *J. Phys. Condens. Matter* **10** 1931
- [6] Nikolic P M 1969 *J. Phys. D* **2** 383

- [7] Eymard R, Otto A 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1616
- [8] Colin R, Drowart J 1968 *J. Phys. Chem.* **68** 428
- [9] Kemeny P C, Azoulay J, Cardona M, Ley L 1977 *Il Nuovo. Cimento B* **39** 709
- [10] Akola J, Jones R O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235201
- [11] Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K, Akahira N, Takao M, Yagumo-Nakamachi M 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2849
- [12] O'Hare P A G, Susman S, Volin K J 1989 *J. Chem. Thermodyn.* **21** 827
- [13] Jalbout A F, Li X H, Abou-Rachid H 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 522

- [14] Chen X J, Ma M Z, Luo S Z, Zhu Z H 2004 *J. At. Mol. Phys.* **21** 19 (in Chinese) [陈晓军、马美仲、罗顺忠、朱正和 2004 原子与分子物理学报 **21** 19]
- [15] Xu G L, Xiao X H, Liu Y F, Sun J F, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 746 (in Chinese) [徐国亮、肖小红、刘玉芳、孙金锋、朱正和 2007 物理化学学报 **23** 746]
- [16] Xu G L, Xia Y Z, Liu X F, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7762 (in Chinese) [徐国亮、夏要争、刘雪峰、张现周、刘玉芳 2010 物理学报 **59** 7762]
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Scheged H B 2003 *Gaussian* 03, Revision B03 (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
- [18] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [19] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure; Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p238
- [20] Xie A D, Meng D Q, Luo D L, Ma M Z, Zhu Z H 2007 *J. At. Mol. Phys.* **24** 387 (in Chinese) [谢安东、蒙大桥、罗德礼、马美仲、朱正和 2007 原子与分子物理学报 **24** 387]
- [21] Yan Z Z 2006 *Electro-Optics Technol.* **47** 8 (in Chinese) [严增濯 2006 光电技术 **47** 8]

## The study of structure characteristics of GeTe and GeSe molecules under the external electric field \*

Huang Duo-Hui<sup>1)2)</sup> Wang Fan-Hou<sup>2)</sup> Cheng Xiao-Hong<sup>2)</sup> Wan Ming-Jie<sup>1)</sup> Jiang Gang<sup>1)†</sup>

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (Laboratory of Computational Physics, Yibin University, Yibin 644000, China)

(Received 29 December 2010; revised manuscript received 8 August 2011)

### Abstract

Equilibrium structures of the GeTe and GeSe ground state molecules are obtained by employing the local spin density approximation method with 6-311++G\*\* basis sets for Ge and SDB-cc-pVTZ for Te and Se. Also obtained are the equilibrium geometry, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, the energy gap, the harmonic frequency and the infrared intensity of GeTe and GeSe ground state molecules under different electric fields. On the basis of the above calculation, the excited states of GeTe and GeSe molecules under different electric fields are also investigated by using the single-excitation configuration interaction-local spin density approximation method. The results show that the equilibrium internuclear distance and the intensity of infrared are found to increase, but the total energy and harmonic frequency are proved to decrease with the increase of positive direction electric field. The HOMO energy  $E_H$  of GeTe molecule is higher than that of GeSe molecule under electric fields ranging from 0 to  $2.0569 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . For GeTe and GeSe molecules, their difference in  $E_H$  gradually increases with the increase of positive direction electric field. The LUMO energy  $E_L$  of GeTe molecule is lower than that of GeSe molecule, and their LUMO energies are found to increase with the increase of positive direction electric field. The energy gap of GeTe is low than that of GeSe, and their energy gaps always decrease with the increase the negative direction electric field. The magnitude and the direction of the external electric field have important effects on excitation energy, oscillator strength and wavelength.

**Keywords:** GeTe, GeSe, external electric field, excited states

**PACS:** 31.15.es, 31.30.jp, 32.30.-r, 33.15.Fm

\* Project supported by the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Sichuan Province, China (Grant No. 09ZC048).

† Corresponding author. E-mail: gjiang@scu.edu.cn