

外场下 SnS 分子结构及其特性*

黄多辉¹⁾²⁾ 王藩侯²⁾ 万明杰¹⁾ 蒋刚^{1)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (宜宾学院, 计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644000)

(2012 年 5 月 14 日收到; 2012 年 7 月 23 日收到修改稿)

对 S 原子采用 6-311++G** 基组, Sn 原子采用 SDB-cc-pVTZ 基组, 利用密度泛函 (B3P86) 方法对 SnS 分子进行了基态结构优化, 并研究了外场作用下 SnS 基态分子键长、能量、能级分布、电荷布居分布、谐振频率和红外谱强度的影响规律. 然后利用含时密度泛函 (TD-B3P86) 方法研究了 SnS 分子在外场下的激发特性. 结果表明, 在所加的电场范围内 (-0.04 a.u.— 0.04 a.u.), 随着正向电场的增大, 分子键长和红外谱强度均是先减小后增大; 总能 E , SnS 基态分子的最高已占据轨道能量 E_H 和谐振频率均是先增大后减小; 分子的最低未占空轨道能量 E_L 和能隙 E_g 均随正向电场的增大而减小. 随着正向电场的增大, SnS 分子由基态至前 9 个单重激发态跃迁的波长增大, 激发能则减小.

关键词: SnS, 外电场, 激发特性

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

DOI: 10.7498/aps.62.013104

1 引言

20 年来, 硫系化合物中的 II-VI 和 IV-VI 族化合物半导体一直得到广泛重视. IV-VI 族半导体作为红外辐射的发生和探测器有着特别的应用^[1]. 本文的研究对象 SnS 就是属于 IV-VI 族半导体, 其带隙约 1 eV, 正是由于此性质, SnS 已经被广泛应用于太阳能集热器^[2]、高转换效率的光伏材料^[3]和作为全息记录介质^[4]. 同时 SnS 薄膜拥有与硅薄膜类似的性质, 在光伏设备中的转换效率可达 25%^[5,6]. 因此在过去几十年里人们对 SnS 进行了大量实验^[7-9]和理论^[10-14]研究. 但是几乎所有的研究都是对固态的 SnS 晶体, 而对于气相的 SnS 分子研究却非常有限^[15]. Jalbout 等^[15]利用 Gaussian 98 软件中的 LSDA/SDD, BLYP/SDD 和 B3LYP/SDD 方法对 SnS 分子的光谱常数和势能曲线进行了研究. 众所周知, 在外场作用下电子从基态向激发态跃迁将使得材料的性质发生极大的改变, 发光则是由于电子在基态与激发态之间或者激发态与激发态之间跃迁造成的. 而且分子在外场作用下的特性研究

已经被成功用于很多领域^[16,17]. 而对于 SnS 分子的外场效应 (在外加磁场或电场作用下分子的基态性质和激发态性质), 到目前为止还未见相关的研究报道. 为了从理论上更好地了解 SnS 的发光原理, 本文将 SnS 分子置于不同强度的外电场下, 分别采用 Gaussian 09^[18]软件包中的密度泛函 (B3P86) 方法和含时密度泛函 (TD-B3P86) 方法对外场作用下 SnS 基态性质和激发态性质进行研究.

2 理论方法

在外场作用下, 物质辐射过程的体系哈密顿量 H 为

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

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 μ 为分子电偶极矩, 则分子体系与辐射场 F 的相互作用能的哈密顿量为^[19]

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

* 四川省教育厅科研基金 (批准号: 09ZC048) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

根据电子跃迁定则电子仅在具有相同自旋多重度的不同态间跃迁, 因此本文在研究 SnS 分子的激发态性质的时候仅考虑具有相同自旋多重度下的电子跃迁.

3 结果与讨论

3.1 无外场时 SnS 基态分子的稳定构型

本文首先分别选用 QCISD, B3LYP, LSDA, BLYP 和 B3P86 方法与 SDD, CEP-121G 和 ECP 基组 (S 原子使用 6-311++G** 基组, Sn 使用 SDB-cc-pVTZ^[20] 基组) 对 SnS 基态分子进行优化计算, 得到的键长 R_e 和谐振频率 ω_e 列于表 1 中. 计算结果表明 SnS 基态分子具有 $C_{\infty v}$ 构型, 基电子态为 $X^1\Sigma^+$. 采用 B3P86/ECP 方法计算的键长 R_e , 谐振频率 ω_e 和能隙 E_g 分别为 0.2212 nm,

484.6008 cm^{-1} 和 4.4796 eV, 相比较而言与实验值 0.2209 nm^[21], 483.26 $\text{cm}^{-1}^[21] 和 1 eV 符合较好, 表明在对 SnS 基态分子进行优化计算时 B3P86 方法和 ECP 基组更优于其他方法和基组, 优化的 SnS 分子结构如图 1 所示.$

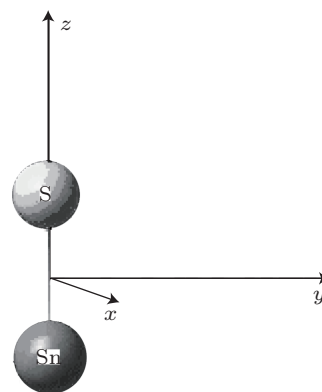


图 1 无外场作用下优化的 SnS 基态分子结构

表 1 无外场时不同方法和不同基组优化得到的 SnS 基态分子结构参数

方法	基组	R_e/nm	$R_e^{\text{exp}}/\text{nm}^{[21]}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e^{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	E_g/eV
QCISD	ECP ^a	0.2206	0.2209	481.0527	487.26 ^[21] 483 ^[23]	9.4724
QCISD	SDD	0.2347		370.8327		8.8220
QCISD	CEP-121G	0.2330		376.0638		8.8030
B3LYP	ECP ^a	0.2219		476.4135		4.4167
B3LYP	SDD	0.2292		438.6604		4.2064
B3LYP	CEP-121G	0.2276		446.8542		4.2366
LSDA	ECP ^a	0.2230		468.0763		3.1497
LSDA	SDD	0.2302		438.6604		3.0099
LSDA	CEP-121G	0.2293		437.3136		3.0330
BLYP	ECP ^a	0.2241		451.7114		3.0218
BLYP	SDD	0.2316		417.2364		3.1707
BLYP	CEP-121G	0.2298		426.3425		2.9236
B3P86	ECP ^a	0.2212		484.6008		4.4798
B3P86	SDD	0.2284		446.4725		4.2845
B3P86	CEP-121G	0.2269		453.6835		4.3163

^aS: 6-311++G**, Sn: SDB-cc-pVTZ

3.2 外电场对 SnS 基态分子的基态性质及电荷布居数的影响

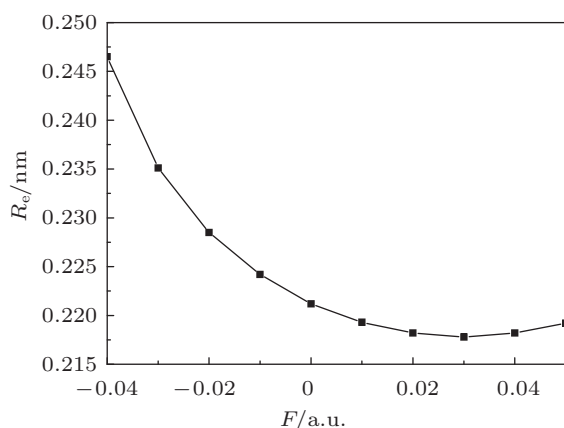
在外场作用下, 由于分子的结构参数发生了变化, 因此材料可能出现一些新的性质. 采用同样的方法, 沿 z 轴方向加一平均电场强度分别为 -0.04 , -0.03 , -0.02 , -0.01 , 0.01 , 0.02 , 0.03 和 0.04 a.u. 的电偶极化电场对 SnS 基态分子进行优化计算, 其中

1 a.u. = 5.14225×10^{11} V/m. 结果表明 SnS 基态分子在不同外场下其基电子态仍为 $^1\Sigma^+$, 优化得到的键长 R_e , 总能 E , 谐振频率 ω_e , 电偶极矩 μ 和红外谱强度 IR 随电场的变化规律分别如图 2—6 所示. 在优化计算的基础上, 采用同样方法得到了外电场对 SnS 基态分子的电荷布居数的影响, 结果列于表 2 中.

表 2 不同外场下 SnS 分子基态电荷布居分布

$F/\text{a.u.}$	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04
Sn	1.0236	0.8500	0.6559	0.4546	0.2599	0.0840	-0.0550	-0.1289	-0.1234
S	-1.0236	-0.8500	-0.6559	-0.4546	-0.2599	-0.0840	0.0550	0.1289	0.1234

从表 2 和图 2—6 中可以看出, 分子结构参数包括键长、总能、电偶极矩和红外光谱强度与电场强度有很强的依赖关系. 对于 SnS 基态分子, 在所加电场范围内, 随着正向电场的增大 R_e 先减小后增大, 如 $F = 0.02 \text{ a.u.}$ 时, $R_e = 0.2182 \text{ nm}$; $F = 0.03 \text{ a.u.}$ 时, $R_e = 0.2178 \text{ nm}$; $F = 0.04 \text{ a.u.}$ 时, $R_e = 0.2182 \text{ nm}$, 其规律如图 2 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^[16]. 在如图 2 所示的电场范围内 (0—0.04 a.u.), 随着电场强度的增加, 电子由 S 原子向 Sn 原子转移, 使得 Sn-S 间的内电场减小, 但此时的内应力还是大于外场力, 所以 R_e 减小, 在 $F = 0.03 \text{ a.u.}$ 时取得最小值 0.2178 nm 随着外电场的继续加大, 此时外场力已大于内应力, 所以增大电场使得 R_e 变大. 并且我们预计进一步增大电场, R_e 将继续变大, 且变大的趋势将进一步增大, 这已被计算所证实, 在图 2 中列出了 $F = 0.05 \text{ a.u.}$ 时的 R_e .

图 2 SnS 基态分子的 R_e 随外场的变化

SnS 基态分子的总能 E 随电场的变化关系, 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, E 随着正向电场的增大先增大后减小. 这主要是由于随着正向电场的增大, 电子朝 Sn 原子方向偏移, 使得 Sn 的电荷布居数减小, 相应的 S 的电荷布居数的绝对值也减小, 从而使得体系的哈密顿量 H 中的势能减小 (数值上), 进而导致体系的总能量升高, 在 $F = 0.02 \text{ a.u.}$ 时取得最大值, 最大值为 -10939.9488 eV . 其后随

着正向电场的继续加大, Sn 开始表现为电负性, S 则表现为正电性, 并且 S 的电荷布居数逐渐增大, 从而使得体系的哈密顿量 H 中的势能增大 (数值上) 从而使得体系的总能量降低, 所以分子总能量 E 减小. 图 4 列出了 SnS 基态分子的分子偶极矩 μ 随电场的变化关系. 随着正向电场的逐渐增大, μ 增大, 表明随着正向电场的逐渐增大分子极性变大, 分子的对称性逐渐降低.

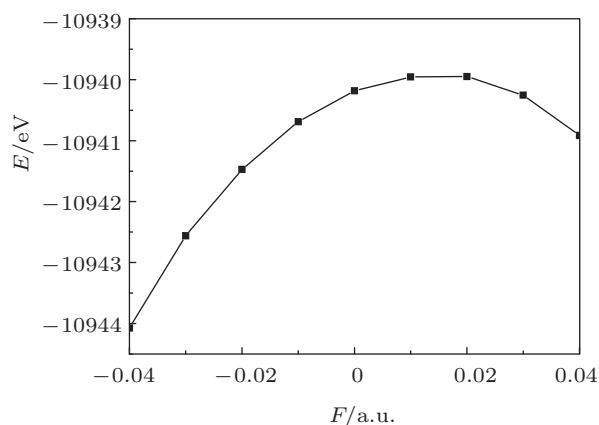
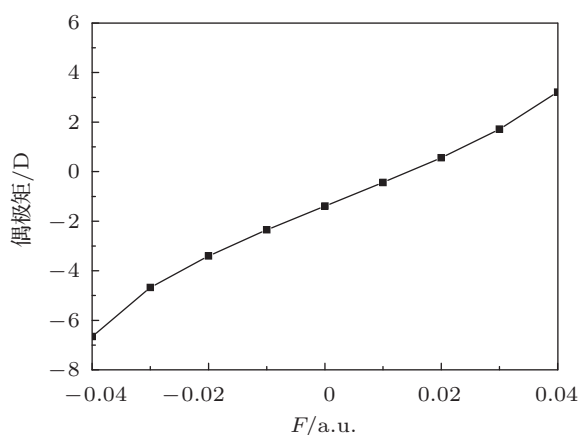
图 3 SnS 基态分子的 E 随外场的变化

图 4 SnS 基态分子的电偶极矩随电场的变化

SnS 基态分子的谐振频率和红外谱强度随外电场的变化, 分别如图 5 和图 6 所示. 随着正向电场逐渐增大, 谐振频率先增大, 在 $F = 0.02 \text{ a.u.}$ 时, 取得最大值 509.3383 cm^{-1} , 其后随着正向电场继

续增大谐振频率开始减小, 且减小的幅度呈增大的趋势. 红外谱强度随着正向电场增大先减小, 在 $F = 0.03$ a.u. 时, 取得最小值 $0 \text{ KM}\cdot\text{mole}^{-1}$, 其后随着正向电场继续增大红外谱强度开始增大, 且增大的幅度呈增大的趋势.

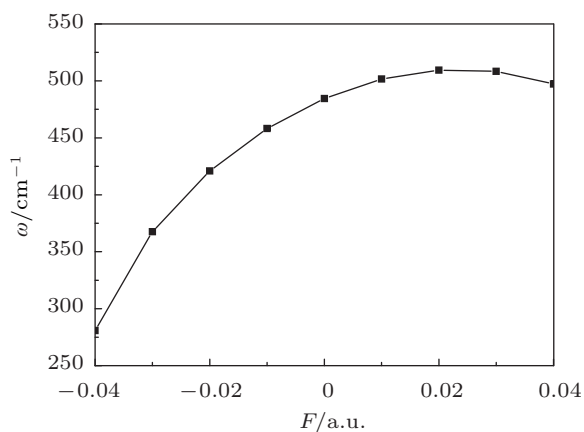


图5 SnS 基态分子谐振频率随电场的变化

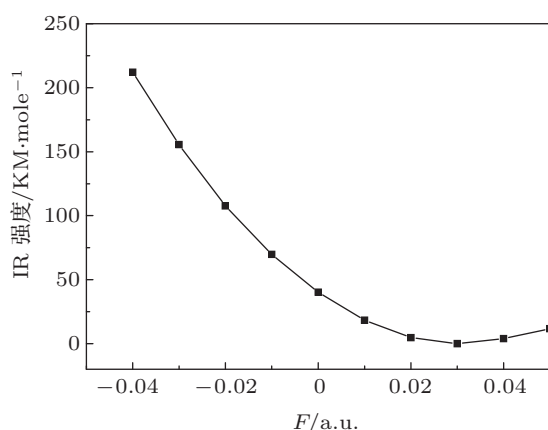


图6 SnS 基态分子的红外谱强度随电场的变化

3.3 外电场对 SnS 基态分子的能级及能隙的影响

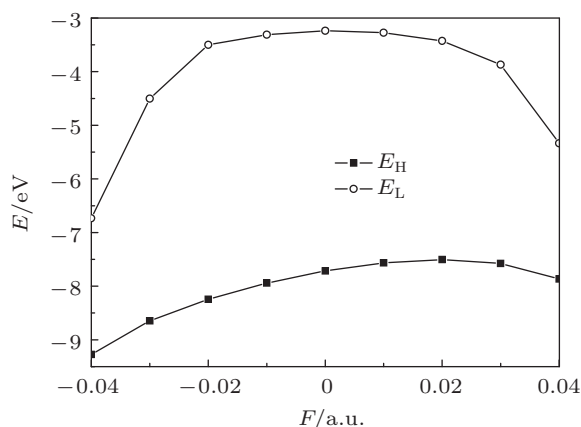
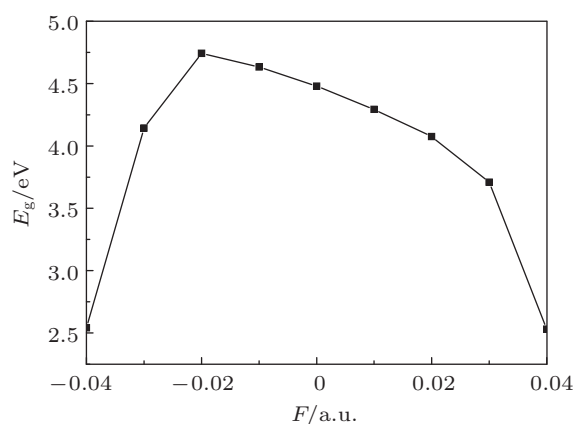
在优化得到不同外电场下 SnS 基态分子稳定结构的基础上, 本文还计算了最高已占据轨道 (HOMO) 能量 E_H , 最低未占空轨道 (LUMO) 能量 E_L 和能隙 E_g , 所得结果列于表 3 中, 其中 $E_g = E_L - E_H$.

HOMO 能级反映了分子失去电子能力的强弱, HOMO 能级越高, 该分子就越容易失去电子. 而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当,

LUMO 能级越低, 该分子越易得到电子. 而能隙 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, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力 [22]. SnS 基态分子在不同电场下的 E_H , E_L 和 E_g 分布如图 7 和图 8 所示. 从图 7 中可以看出: 随着正向电场的增大, SnS 基态分子的 E_L 随着正向电场的增大而减小, 且减小的幅度呈增大的趋势; SnS 基态分子的 E_H 则先增大后减小, 在 $F = 0.02$ a.u. 时取得最大值 -7.5022 eV 随着反向电场的增大, E_L 与 E_H 均随着反向电场的增大而减小. E_g 随外电场变化的规律如图 8 所示. E_g 随着反向电场的增大先增大, 在 $F = -0.02$ a.u. 时, E_g 取得最大值 4.7427 eV , 其后随着反向电场的继续增大 E_g 迅速减小. E_g 随着正向电场的增大始终处于减小的趋势, 这也意味着占据轨道的电子易于被激发至空轨道, 形成空穴, 使得 SnS 分子更容易被激发, 我们预计将 SnS 分子处于强的正向电场下 (或给其施加电场强度 $F > 0.03$ a.u. 的反向电场), 其效果将更佳, 这也许就是其在光伏材料和太阳能电池中被广泛应用的原因. 到目前为止, 有关 SnS 的发光机理还没有一个统一的定论, 本文认为也许正是由于外电场影响了 SnS 分子的能隙, 在 SnS 分子能隙减小的情况下使得电子容易激发, 从而在电致的情况下 SnS 分子能够发光. 值得提及的是我们计算的无外场时的 $E_g = 4.4798 \text{ eV}$, 与实验值约 1 eV 存在一定的差距, 这主要是由于我们研究的对象是气态 SnS 分子, 而实验测量的对象是 SnS 晶体, 前面计算的结果已经表明我们采用方法的正确性, 所以我们对 SnS 体系定性描述的结果是可信的.

表3 不同外场下分子 HOMO 能量, LUMO 能量和能隙

$F/\text{a.u.}$	E_H/eV	E_L/eV	E_g/eV
-0.04	-9.2748	-6.7335	2.5413
-0.03	-8.6454	-4.5030	4.1424
-0.02	-8.2429	-3.5002	4.7427
-0.01	-7.9422	-3.3095	4.6328
0	-7.7164	-3.2365	4.4798
0.01	-7.5648	-3.2719	4.2929
0.02	-7.5022	-3.4265	4.0758
0.03	-7.5752	-3.8668	3.7084
0.04	-7.8663	-5.3351	2.5312

图7 SnS 基态分子的 E_H 和 E_L 随外电场的变化图图8 SnS 基态分子的 E_g 随外电场的变化图

3.4 外电场对激发态的影响

为能够更好地研究外电场对 SnS 分子性质的影响, 本文采用 TD-B3P86 方法计算了外电场 ($F = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ 和 0.04 a.u.) 下 SnS 分子由基态到前 9 个单重激发态 $n = 1-9$ 的波长 λ , 振子强度 f , 跃迁偶极矩 μ 和激发能 E_{ex} , 计算结果如表 4 所示. 结果表明, 无外场时第 2、第 4 和第 7 激发态为能量简并状态. 由于振子强度 f 的大小反映了电子跃迁能力的强弱, f 越大跃迁能力越强. 在无外场情况下, SnS 分子由基态至前 3 个单重激发态的振子强度均为零, 属禁阻跃迁, 前 3 个态分别为 $^1\Sigma^-$, $^1\Delta$ 和 $^1\Delta$. 这主要是由于 SnS 分子的占据轨道为 $\sigma\sigma\sigma\Pi\Pi\sigma\sigma\sigma\Pi\Pi$, 前 10 个虚轨道为 $\Pi\Pi\sigma\sigma\Pi\Pi\sigma\Pi\Pi\Delta$. 第一个单重激发态为 $9 \rightarrow 11$ 的跃迁, 它们的直积为 $\Pi \otimes \Pi = \Sigma^-, \Sigma^+, \Delta$, 也就是说, 态 $^1\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^1\Delta$ 均是可能的状态, 计算的激发能为 3.2253 eV 非常接近 Balasubramanian^[24] 计算的第一个单重激发态 $^1\Sigma^-$ 的激发能 3.1867 eV (25685 cm^{-1}), 所以第一个单重激发态为 $^1\Sigma^-$. 第

二个单重激发态与第三个单重激发态是简并的, 分别为 $9 \rightarrow 12$ 和 $9 \rightarrow 11$ 的跃迁, 它们的直积均为 $\Pi \otimes \Pi = \Sigma^-, \Sigma^+, \Delta$, 由于能级为二重简只可能为 $^1\Delta$ 态. 并且文献 [23] 的计算也表明 SnS 分子的基态至 $^3\Sigma^-, ^1\Sigma^-$ 和 $^1\Delta$ 是禁阻跃迁, 与我们的计算结果完全一致. 由基态至第 4, 5, 6, 7, 8 和第 9 个激发态有跃迁发生. 同时从表 4 中还可看出: 外电场对跃迁的波长、振子强度、偶极矩和激发能均有较大影响. 随着正向电场的增大, SnS 分子由基态至前 9 个单重激发态跃迁的波长增大, 激发能则减小. 在所加电场范围内, 由基态至 $^1\Sigma^-$ 和 $^1\Delta$ 的振子强度始终为零, 禁阻跃迁的状态未发生变化; 在 $0-0.03$ a.u. 的电场范围内 SnS 分子由基态至第 4 个激发态都能产生电子跃迁, 例如在 $F = 0$ a.u. 时, $f = 0.0196$; $F = 0.01$ a.u. 时, $f = 0.0201$; $F = 0.02$ a.u. 时, $f = 0.0224$; $F = 0.03$ a.u. 时, $f = 0.0013$; 但在 $F = 0.04$ a.u. 时, 振子强度为零, 不能跃迁. 电场的引入还改变了 SnS 分子激发态出现的顺序, 例如在无外场时, 电子状态 $^1\Sigma^-, ^1\Delta$ 和 $E^1\Sigma^+$ 分别出现在第 1, 2 和 6 个激发态, $F = 0.03$ a.u. 时, $E^1\Sigma^+$ 分别出现在第 8 个激发态; $F = 0.04$ a.u. 时, $^1\Sigma^-$ 和 $^1\Delta$ 分别出现在第 3 和 4 个激发态.

4 结论

由于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. 本文分别采用密度泛函 (B3P86) 方法和含时密度泛函 (TD-B3P86) 方法对外场作用下 SnS 基态性质和激发态性质进行研究. 结果表明, 分子键长、总能、电偶极矩和红外光谱强度与电场强度有很强的依赖关系. 随着正向电场的增大分子键长先减小后增大, 在 $F = 0.03$ a.u. 时取得最小值 0.2178 nm , 分子总能则是先增大后减小, 在 $F = 0.02$ a.u. 时取得最大值, 最大值为 -10939.9488 eV . 谐振频率随着正向电场的增大先增大, 在 $F = 0.02$ a.u. 时取得最大值 509.3383 cm^{-1} , 其后随着正向电场继续增大谐振频率开始减小; 而红外谱强度则随着正向电场增大先减小, 在 $F = 0.03$ a.u. 时取得最小值 $0 \text{ KM}\cdot\text{mole}^{-1}$, 其后随着正向电场继续增大红外谱强度开始增大. SnS 基态分子的 E_L 随着正向电场的增大减小, 且减小的幅度呈增大的趋势; SnS 基态分子的 E_H 则先增大后减小, 在 $F = 0.02$ a.u. 时取得最大值 -7.5022 eV . E_g 随着正向电场的增大而减小. 外电场对跃迁的波

长、振子强度、偶极矩和激发能均有较大影响. 随着正向电场的增大, SnS 分子由基态至前 9 个单重

激发态跃迁的波长增大, 激发能则减小. 同时电场的引入还改变了 SnS 分子激发态出现的顺序.

表 4 SnS 分子在不同外场作用下基态到前 9 个单重激发态的 λ , f , μ 和 E_{ex}

$F/\text{a.u.}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0 S	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Delta$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$
λ/nm	384.42	360.71	360.71	334.50	334.50	253.33	196.19	196.19	173.41
f	0	0	0	0.0196	0.0196	0.1156	0.0475	0.0475	1.1422
μ	0	0	0	0.4648	0.4648	-0.9821	0.5542	0.5542	-2.5536
E_{ex}/eV	3.2253	3.4373	3.4373	3.7066	3.7066	4.8941	6.3197	6.3197	7.1497
$F/\text{a.u.}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0.01 S	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Delta$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$
λ/nm	419.95	389.05	389.05	347.76	347.76	267.50	225.46	225.46	200.94
f	0	0	0	0.0201	0.0201	0.0657	0.0011	0.0011	0.7436
μ	0	0	0	0.4795	0.4795	-0.7607	0.0895	0.0895	2.2179
E_{ex}/eV	2.9524	3.1868	3.1868	3.5652	3.5652	4.6349	5.4991	5.4991	6.1701
$F/\text{a.u.}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0.02 S	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Delta$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$
λ/nm	459.75	420.23	420.23	360.69	360.69	295.66	292.55	292.55	240.02
f	0	0	0	0.0224	0.0224	0.0002	0.0003	0.0003	0.6905
μ	0	0	0	0.5154	0.5154	0.0442	0.0557	0.0557	2.3358
E_{ex}/eV	2.6968	2.9504	2.9504	3.4374	3.4374	4.1935	4.2380	4.2380	5.1655
$F/\text{a.u.}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0.03 S	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Delta$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+$
λ/nm	502.95	453.52	453.52	427.10	427.10	370.74	370.74	365.24	194.68
f	0	0	0	0.0013	0.0013	0.0269	0.0269	0.1058	0.0989
μ	0	0	0	0.1373	0.1373	0.5731	0.5731	-1.1279	-2.2609
E_{ex}/eV	2.4651	2.7338	2.7338	2.9030	2.9030	3.3442	3.3442	3.3946	6.3687
$F/\text{a.u.}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
0.04 S	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Delta$	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+$
λ/nm	716.10	716.10	543.47	484.04	484.04	459.45	372.76	372.76	280.97
f	0.0006	0.0006	0	0	0	0.1914	0.0372	0.0372	0.5761
μ	0.1201	0.1201	0	0	0	-1.7016	0.6757	0.6757	-2.3084
E_{ex}/eV	1.7314	1.7314	2.2814	2.5614	2.5614	2.6985	3.3261	3.3261	4.4127

- [1] Duan W H, Gu B L, Zhu J L 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 437 (in Chinese)
[段文晖, 顾秉林, 朱嘉麟 1990 物理学报 **39** 437]
- [2] Singh J P, Bedi R K 1991 *Thin Solid Films* **199** 9
- [3] Oritz A, Alonso J C, Carcia M, Toriz J 1996 *Semicond. Sci. Technol.* **11** 243
- [4] Radot M 1977 *Rev. Phys. Appl.* **18** 345
- [5] Prince M B 1955 *J. Appl. Phys.* **26** 534
- [6] Nair M T S, Nair P K 1991 *Semicond. Sci. Technol.* **6** 132
- [7] Agarwal A, Trivedi P H, Lakshminarayana D 2005 *Cryst. Res. Technol.* **40** 789
- [8] Hodes G 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 2181
- [9] Lukes F, Humlicek J, Schmidt E 1983 *Solid State Commun.* **45** 445

- [10] Makinistian L, Albanesi E A 2009 *Physica Status Solidi B* **246** 183
- [11] Walsh A, Watson G W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18868
- [12] Taniguchi M, Johnson R L, Ghijsen J, Cardona M 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3634
- [13] Lambros A P, Geraleas D, Economou N A 1974 *J. Phys. Chem Solids* **35** 537
- [14] Lukes F, Schmidt E, Humlicek J, Dub P, Kosek F 1986 *Phys. Stat. Sol. B* **137** 569
- [15] Jalbout A F, Li X H, Abou-Rachid H 2007 *Int. J. Quantum. Chem.* **107** 522
- [16] Ma M Z, Xu G L, Xie A D, Chen X J, Zhang Y B, Zhu Z H 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 64 (in Chinese) [马美仲, 徐国亮, 谢安东, 陈晓军,

- 张永彬, 朱正和 2005 化学物理学报 **18** 64]
- [17] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhan X Z, Liu Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043104 (in Chinese) [徐国亮, 谢会香, 袁伟, 张琨周, 刘玉芳 2012 物理学报 **61** 043104]
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schegd H B 2003 Gaussian 03, Revision B03 (Pittsburgh PA: Gaussian Inc)
- [19] Xu G L, Xiao Y Z, Liu X F, Zhan X Z, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7762 (in Chinese) [徐国亮, 夏要争, 刘雪峰, 张琨周, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 7762]
- [20] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [21] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p 618
- [22] Xie A D, Zhou L L, Ruan W, Wu D L, Luo W L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043102 (in Chinese) [谢安东, 周玲玲, 阮文, 伍冬兰, 罗文浪 2012 物理学报 **61** 043102]
- [23] Giri D, Kalyan K D 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 7207
- [24] Balasubramanian K 1987 *Chem. Phys. Lett.* **139** 262

SnS molecular structure and properties under external electric field*

Huang Duo-Hui¹⁾²⁾ Wang Fan-Hou²⁾ Wan Ming-Jie¹⁾ Jiang Gang^{1)†}

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

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

(Received 14 May 2012; revised manuscript received 23 July 2012)

Abstract

Structure of the SnS ground state molecule is optimized by employing density functional theory (B3P86) method with 6-311++G** basis sets for S atom and SDB-cc-pVTZ for Sn atom. The effects of electric field ranging from -0.04 to 0.04 a.u. are investigated on bond length, total energy, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, energy gap, mulliken atomic charges, harmonic frequency and infrared intensity of SnS ground state molecule. The excited properties of SnS molecule under different electric fields are also studied by using time dependent density functional theory (TD-B3P86) method. The results show that the bond length and infrared intensity are proved to first decrease, then increase with the external field increasing, but the total energy, HOMO energy E_H and harmonic frequency are found to first increase, then decrease. The LUMO energy E_L and energy gap E_g are proved to decrease with positive direction electric field increasing. The transition wavelengths from the ground state to the first nine excited states increase with positive direction electric field increasing, but excited energies from the ground state to the first nine excited states decrease.

Keywords: SnS, external electric field, excited properties

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

DOI: 10.7498/aps.62.013104

* Project supported by the Science and Research Foundation of Sichuan Educational Committee, China (Grant No. 09ZC048).

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