

ZnSe 在外电场下的基态性质和激发特性研究

李世雄 吴永刚 令狐荣锋 孙光宇 张正平 秦水介

Ground state properties and excitation properties of ZnSe under different external electric fields

Li Shi-Xiong Wu Yong-Gang Linghu Rong-Feng Sun Guang-Yu Zhang Zheng-Ping Qin Shui-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 043101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.043101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢化铁的自旋极化效应及势能函数

Spin polarization and potential energy function of FeH₂

物理学报.2014, 63(21): 213101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.213101>

电荷俘获存储器的过擦现象

Research on charge trapping memory's over erase

物理学报.2014, 63(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.203101>

光学气敏材料金红石相二氧化钛(110)面吸附CO分子的微观特性机理研究

Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules

物理学报.2014, 63(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.133101>

HfO₂ 中影响电荷俘获型存储器的氧空位特性第一性原理研究

First principles study on influence of oxygen vacancy in HfO₂ on charge trapping memory

物理学报.2014, 63(12): 123101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.123101>

含羟基结构熔石英光电性质的第一性原理研究

First principles study of the electronic and optical properties of silica glass with hydroxyl group

物理学报.2014, 63(8): 083101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083101>

ZnSe在外电场下的基态性质和激发特性研究*

李世雄¹⁾ 吴永刚¹⁾ 令狐荣锋¹⁾ 孙光宇¹⁾ 张正平^{2)†} 秦水介²⁾

1)(贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

2)(贵州大学, 贵州省光电子技术及其应用重点实验室, 贵阳 550025)

(2014年8月3日收到; 2014年9月27日收到修改稿)

以LANL2DZ为基组, 采用Hartree-Fock(HF)方法研究了不同外电场(-0.025—0.040 a.u.)对ZnSe分子的基态几何结构、电荷分布、能量、电偶极矩、最高占据轨道(HOMO)能级、最低空轨道(LUMO)能级、能隙、红外光谱特性的影响; 继而采用含时的TD-HF方法研究了ZnSe分子在外电场下前9个激发态的吸收谱、激发能、振子强度等激发特性. 研究表明: 当电场从-0.025 a.u.变化到0.04 a.u.时, 键长先减小后增加; 分子偶极矩先由正减小到0, 然后又反向增加; 体系总能量一直减小; 谐振频率先增加后减小, 红外光谱强度先减小后又增加. ZnSe分子的LUMO能级一直增加, HOMO能级先增加后又减小, 变化趋势较小, 而能隙一直增大. 外电场对ZnSe分子的激发特性影响较大, 当电场从-0.025 a.u.变化到0.04 a.u.时, 激发能增加, 相应的激发波长减小; 对应的振子强度也受到很大影响, 原来振子强度最强的激发态变得很弱, 而原来振子强度很弱的激发态变得最强. 因此, 可以通过改变电场来控制ZnSe的激发特性.

关键词: ZnSe, 外电场, 基态, 激发特性

PACS: 31.15.A-, 31.15.ag, 31.15.V-, 32.30.-r

DOI: 10.7498/aps.64.043101

1 引言

半导体量子点或团簇在纳米技术和微型装置的广泛应用, 在实验和理论上都被大量研究^[1-11]. 半导体量子点或团簇的光学性质与其大小和形状有关^[1], 由于电子的量子限制效应, 材料的大小和形状影响了最高占据轨道(HOMO)-最低空轨道(LUMO)之间的带隙, 通过改变材料的大小和形状可以获得不同的光致发光谱^[11]. 半导体量子点具有窄带发射峰、避免光漂泊、发射寿命长等优点^[5,11], 已被应用于蓝色激光二极管、生物体荧光标记、细胞的成像与诊断等方面^[3-5]. 因此, 从理论上研究半导体材料的结构与性质, 在半导体物理和生物系统中有重要的意义.

目前, 半导体团簇理论上的研究主要集中于小的团簇. 团簇的基态结构与体材料不同, 随着

团簇大小的增加, 找到团簇分子基态结构是极具挑战性的. ZnSe是一种重要的II-VI族半导体, 应用广泛, 实验上对ZnSe量子点或团簇有大量的研究^[8,12-14]. 在理论上也有相关报道. Matxain等^[10]利用高斯软件研究了ZnSe小团簇(Zn_nSe_n , $n = 1-9$)的基态形状和结合能; Nanavati等^[11]研究了 Zn_nSe_n ($n = 1-13$)团簇分子的结构及其光学性质; Sanville等^[12]从实验和理论上研究了ZnSe小团簇的基态结构与物理性质. 而对于ZnSe分子的外场效应, 即在外加磁场或电场作用下研究其分子结构及特性, 到目前为止还未见报道. 对外场作用下物质的特性已有大量研究^[15-20]. 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, 研究ZnSe外场效应对于材料新特性的研究具有重大的理论指导意义. 本文首先使用Hartree-Fock (HF)/LANL2DZ方法, 优化得到了ZnSe基态分子在无场和外加电场下的稳定构型,

* 国家自然科学基金(批准号: 11364007)和贵州省科学技术基金(批准号: 黔科合J字[2013]2241号)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zpzhang@gzu.edu.cn

继而使用含时的 TD-HF/LANL2DZ 方法研究了分子的前 9 个激发态的吸收谱、激发能、振子强度等激发特性与外场的关系。

2 理论与计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H 为^[18-20]

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

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. 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

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

其中 μ 为分子电偶极矩.

根据 Grozema 等^[21] 提出的模型, 在电场作用下的激发能 E 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足如下关系:

$$E(F) = E(0) - \Delta\mu F - \frac{1}{2}\Delta\alpha F^2, \quad (3)$$

其中 $E(0)$ 为无电场下的激发能. 从 l 能级跃迁到 u 能级的吸收振子强度 f_{lu} 可表示为^[22]

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

式中, S 为线强度, $S = |\langle aA || er || a'A' \rangle|^2$, 单位为原子单位 ($e^2 a_0^2$), 其中 a 包含了主量子数及其他量子数; a_0 是玻尔半径; m 为电子质量; c 是光速; g_l 为能级加权因子; σ 为波数.

ZnSe 分子属于 $C_{\infty V}$, 按其标准坐标计算, ZnSe 初始键长 $R = 0.242$ nm, 采用 HF/LANL2DZ 方法, 沿 z 轴方向 (Zn-Se 连线) 加不同的电偶极场 F ($-0.025, -0.020, -0.015, -0.010, -0.050, 0, 0.050, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.04$ a.u.) 来考察其分子结构及其特性. 在优化得到不同外场下 ZnSe 基态结构的基础上, 采用 TD-HF/LANL2DZ 方法研究外电场下由基态到前 9 个激发态的激发能 E 、激发波长 λ 和振子强度 f . 全部计算在 Gaussian 03 软件包进行, 优化时收敛指标为默认值, 相邻两次迭代的均方根密度矩阵元差值小于 10^{-8} , 迭代次数为 128, 最大的相邻两次迭代的密度矩阵元绝对差值小于 10^{-6} , 相邻两次迭代的体系能量绝对差值小于 10^{-6} Hartree.

3 结果与讨论

3.1 ZnSe 基态几何结构

分别选用 HF, B3LYP, B3P86 和 CCSD 方法与 SDD, 6-311++G, SBKJC^[23], LANL2DZ 等基组对 ZnSe 进行了优化计算, 得到的键长 R 和离解能 D_e 列于表 1 中. 计算结果表明, 采用 HF/LANL2DZ 方法计算的键长 R 和离解能 D_e 分别为 0.2288 nm 和 1.44 eV, 与文献值^[12] 0.2295 nm 和实验值 1.37 eV^[24] 符合得较好, 优化的 ZnSe 分子结构如图 1 所示. 因此, 后面的计算中, 选用 HF/LANL2DZ 方法进行.

表 1 采用不同方法和基组优化 ZnSe 得到的基态结构参数

方法	基组	R/nm	R^{ref}/nm	D_e/eV	$D_e^{\text{exp}}/\text{eV}$
B3LYP	LANL2DZ	0.2292	0.2295 ^[12]	2.1990	1.37 ^[24]
B3LYP	6-311++G	0.2205		2.5400	
B3LYP	SBKJC	0.2221		2.3572	
B3LYP	SDD	0.2214		2.3006	
B3P86	LANL2DZ	0.2266		2.4948	
B3P86	SDD	0.2190		2.6328	
B3P86	SBKJC	0.2197		2.6867	
B3P86	6-311++G	0.2181		2.8592	
HF	LANL2DZ	0.2288		1.4407	
HF	6-311++G	0.2226		1.7999	
HF	SDD	0.2230		1.6206	
HF	SBKJC	0.2239		1.6023	
CCSD	LANL2DZ	0.2293		1.5787	
CCSD	SBKJC	0.2221		1.8704	
CCSD	SDD	0.2212		1.9906	
CCSD	6-311++G	0.2199		2.2150	

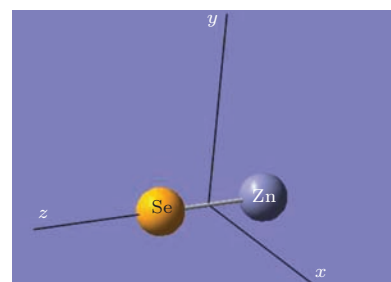


图 1 (网刊彩色) 无外场下优化的 ZnSe 分子结构

3.2 外电场对 ZnSe 的分子结构和红外光谱 (IR) 特性的影响

利用 HF/LANL2DZ 方法, 沿 z 轴方向 (Zn-Se 连线) 加不同的电偶极场 ($-0.025-0.04$ a.u.) 来考察其分子结构及其特性. 在不同电场下优化得到的键长 R 、总能量 E 、电偶极矩 μ 、谐振频率 ω_e 、IR 强度和电荷分布列于表 2 和表 3. 从表 2 和表 3 可以看出, 分子的几何参数与电场强度的大小和方向有着明显的依赖关系. 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 键长 R 先减小, 在 $F = 0.005$ a.u. 时 R 取得最小值 0.2283 nm, 然后随着正向电场 F 的

继续增大, R 又开始增大, 其规律如图 2 所示. 由表 3 可知: 在无外加电场时 Zn 显正电性, Se 显负电性, Zn 的电荷布居数为 0.4385 , Se 的电荷布居数为 -0.4385 ; 随着正向电场的增大, 电子朝 Se 原子方向转移, 使 Zn 和 Se 原子周围的电荷布居数增加; 随着反向电场的增大, 电子朝 Zn 原子方向转移, 使 Zn 和 Se 原子周围的电荷布居数减小, 当反向电场进一步增加, 导致电荷布居数出现 0, 进一步增加反向电场会使电子向 Zn 原子方向移动, 出现电荷布居反转, 如在 $F = -0.025$ a.u. 时, Zn 的电荷布居数为负, Se 的电荷布居数为正, 从而使 Zn 显负电性, Se 显正.

表 2 不同电场下 ZnSe 分子基态结构参数

$F/\text{a.u.}$	R/nm	$E/\text{Hartree}$	μ/Debye	ω_e/cm^{-1}	IR 强度/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
-0.025	0.2453	-72.4794	1.3826	145.5096	21.5562
-0.020	0.2387	-72.4786	-0.5252	182.1038	21.5871
-0.015	0.2344	-72.4814	-2.2961	211.5538	17.1873
-0.010	0.2316	-72.4876	-3.9294	235.1203	11.0161
-0.005	0.2298	-72.4968	-5.4352	253.2971	5.3630
0	0.2288	-72.5089	-6.8296	266.6467	1.5522
0.005	0.2284	-72.5236	-8.1298	275.7199	0.0322
0.010	0.2286	-72.5408	-9.3518	280.8783	0.7089
0.015	0.2292	-72.5603	-10.5097	282.6213	3.2448
0.020	0.2303	-72.5821	-11.6163	281.1614	7.2459
0.025	0.2318	-72.6060	-12.6832	276.6177	12.3531
0.030	0.2337	-72.6319	-13.7224	269.1782	18.2975
0.035	0.2362	-72.6600	-14.7475	258.5085	24.8661
0.040	0.2394	-72.6900	-15.7757	244.2861	31.5143

表 3 不同电场下 ZnSe 分子的电荷分布

	$F/\text{a.u.}$													
	-0.025	-0.020	-0.015	-0.010	-0.005	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040
Zn	-0.0098	0.0765	0.1667	0.2580	0.3489	0.4385	0.5264	0.6124	0.6964	0.7785	0.8587	0.9373	1.0145	1.0906
Se	0.0098	-0.0765	-0.1667	-0.2580	-0.3489	-0.4385	-0.5264	-0.6124	-0.6964	-0.7785	-0.8587	-0.9373	-1.0145	-1.0906

图 3 为分子总能量随电场的变化. 从图 3 可以看出, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 分子总能量逐渐减小. 这是由于电子朝 Se 原子方向转移, 使 Zn 和 Se 原子周围的电荷布居数增加, 此时离子间的库仑引力增加, 从而使体系的哈密顿量 H

中的势能增加 (数值上), 进而导致体系的总能量减小. ZnSe 基态分子的分子偶极矩 μ 随电场的变化如图 4 所示. 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, μ 由正逐渐减小到 0, 然后反向增加, 随着正向电场的逐渐增大, μ 近似线性地增大 (数值上), 这表

明随着正向电场的逐渐增大分子极性变大. 因为偶极矩 $\mu = Rq$, 由表 2 和表 3 可知, 随着正向电场的逐渐增大, R 增大, 电荷布居数也增加, 导致偶极矩 μ 增加, 而当电场在 $-0.020\text{--}0.025$ a.u. 之间时, 电荷布居数出现 0, 导致偶极矩 μ 出现 0.

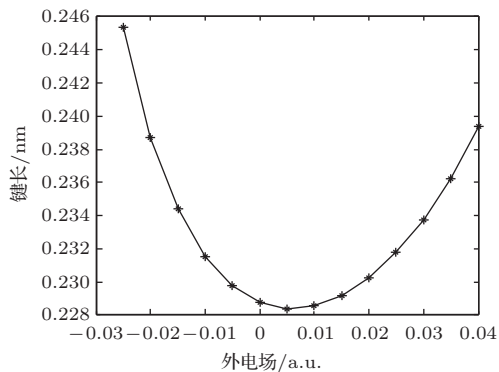


图2 在不同电场作用下键长的变化

图 5 分别为 ZnSe 基态分子的谐振频率和 IR 强度随外电场的变化. 当无电场时, 谐振频率为 266.6467 cm^{-1} , IR 强度为 1.5522. 有电场时, 电场对 IR 强度和谐振频率影响都较大, 且变化趋势正好相反. 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 谐振频率先增大, 在 $F = 0.015$ a.u. 时, 取得最大值 282.6213 cm^{-1} , 其后随着正向电场继续增大谐振频率开始减小. 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, IR 强度先减小, 在 $F = 0.05$ a.u. 时, 取

得最小值 0.0322 km/mol , 其后随着正向电场继续增大 IR 强度开始增加.

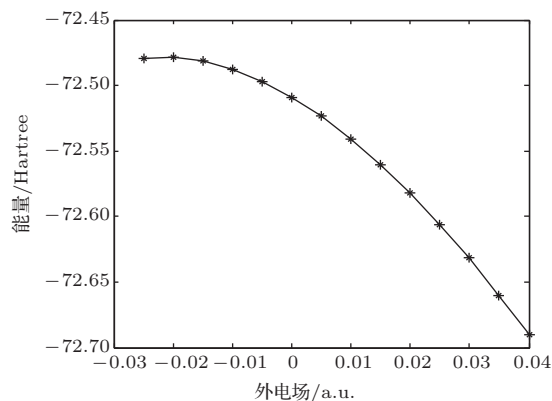


图3 在不同电场作用下总能量的变化

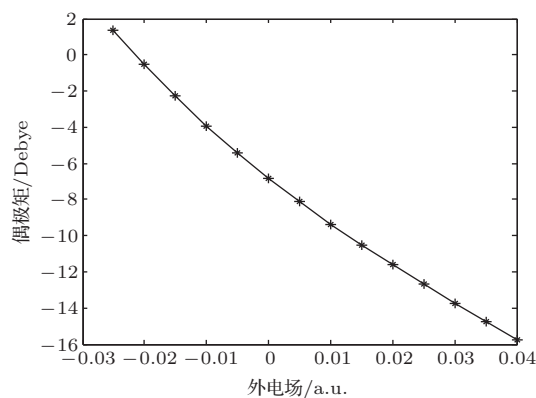


图4 在不同电场作用下电偶极矩的变化

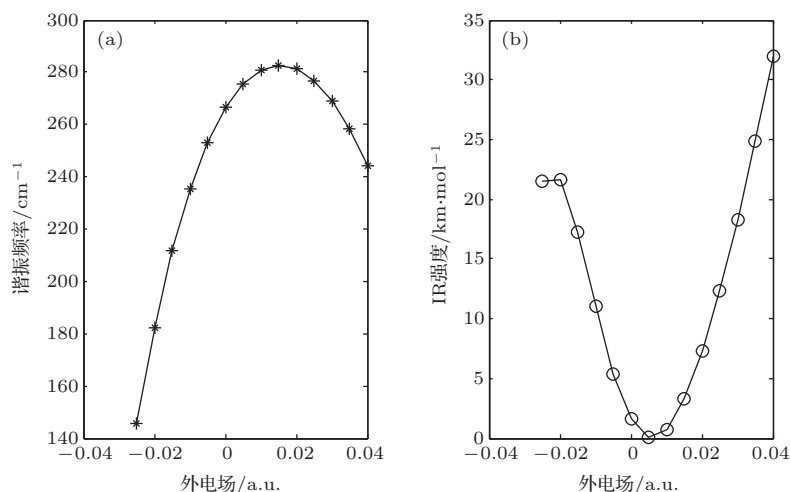


图5 (a) 谐振频率随电场的变化; (b) IR 强度随电场的变化

3.3 外电场对分子能级的影响

在优化得到不同外电场下 ZnSe 分子基态稳定结构的基础上, 计算了其 LUMO 能量 E_L 、HOMO

能量 E_H 以及能隙 E_g , 结果列于表 4, 变化趋势如图 6 所示, 其中 $E_g = E_L - E_H$. LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该分子接受电子的能力越强. 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 [25]. 从表 4 和图 6 可以看出: 无外场时, E_L 和 E_H 分别为 -0.05645 和 -0.30688 Hartree; 有电场时, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, E_L 一直增加, E_H 先增加, $F = -0.01$ a.u. 时, E_H 取得最大值, 其值为 -0.1023 Hartree, 然后 E_H 随着正向电场的增大而减小. 由于能隙 $E_g = E_L - E_H$, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, E_L 和 E_H 的变化趋势导致能隙 E_g 一直增加. 这也意味着随着正向电场增加, 占据轨道的电子不易被激发至空轨道, 形成空穴, 使得 ZnSe 分子不容易被激发; 而随着反向电场增加, ZnSe 容易被激发. 另外, 随着正向电场的增加, E_g 一直增加, 将会导致电子光谱的蓝移,

这也在后面的计算结果中得到了验证.

表 4 不同电场下的 HOMO 能 E_H 、LUMO 能 E_L 、能隙 E_g

$F/a.u.$	$E_H/\text{Hartree}$	$E_L/\text{Hartree}$	E_g/eV
-0.025	-0.33132	-0.09177	6.5181
-0.020	-0.32563	-0.08605	6.5189
-0.015	-0.31990	-0.07931	6.5464
-0.010	-0.31474	-0.07198	6.6054
-0.005	-0.31038	-0.62429	6.6961
0	-0.30688	-0.05645	6.8142
0.005	-0.30423	-0.04857	6.9565
0.010	-0.30238	-0.04077	7.1184
0.015	-0.30128	-0.03313	7.2963
0.020	-0.30086	-0.02574	7.4860
0.025	-0.30109	-0.01868	7.6843
0.030	-0.30189	-0.01205	7.8865
0.035	-3.30322	-0.00597	8.0880
0.040	-0.30499	-0.00060	8.2824

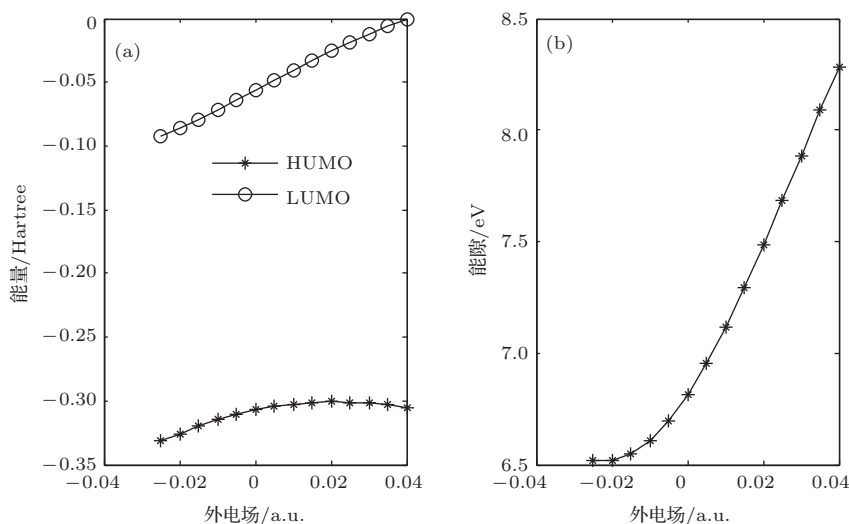


图 6 (a) HOMO 能级和 LUMO 能级随电场的变化; (b) 能隙随电场的变化

3.4 外电场对激发能和振子强度的影响

在前面计算结果的基础上, 采用 TD-HF/LANL2DZ 方法研究了外电场 (-0.025 — 0.040 a.u.) 下前 9 个激发态的激发能 E 、波长 λ 和振子强度 f , 计算结果如表 5—表 7 所列.

从表 5 和表 6 可以看出, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 同一激发态的激发能增加, 对应激发波长减小, 出现蓝移, 其中第 1 激发态和第 2 激发态的激发波长变化范围很大, 从红外减小到可见的紫光区, 计算结果表明第 1 和第 2 激发态能量简并, 第 5 和第 6 激发态能量简并; 当电

场从 -0.025 a.u. 变化到 0.010 a.u. 时, 第 7 激发态和第 8 激发态能量简并, 激发波长相同, 而电场从 0.010 a.u. 变化到 0.040 a.u. 时, 第 8 激发态和第 9 激发态能量简并, 激发波长相同. 从表 7 可以看出, 不管有无电场, 由基态到激发态 4, 5 和 6 的振子强度均为零, 属于禁阻跃迁. 外加电场对振子强度也有影响, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 其中第 1 激发态和第 2 激发态的振子强度相同. 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.010 a.u. 时, 第 7 激发态和第 8 激发态的振子强度相同, 且第 9 激发态的振子强度是前 9 个激发态中最强的, 说明第 9 个激

表5 不同外电场下 ZnSe 分子前 9 个激发态的激发能

$F/\text{a.u.}$	E/eV								
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
-0.025	0.1926	0.1926	3.4731	4.2022	4.2559	4.2559	5.4098	5.4098	5.8263
-0.020	0.3929	0.3929	3.4152	4.3109	4.3733	4.3733	5.6474	5.6474	6.0427
-0.015	0.4044	0.4044	3.4162	4.4048	4.4737	4.4737	5.8492	5.8492	6.2205
-0.010	0.2436	0.2436	3.4653	4.5070	4.5799	4.5799	6.0432	6.0432	6.3778
-0.005	0.4213	0.4213	3.5544	4.6278	4.7020	4.7020	6.2427	6.2427	6.5232
0	0.7322	0.7322	3.6764	4.7707	4.8434	4.8434	6.4498	6.4498	6.6626
0.005	1.0107	1.0107	3.8247	4.9362	5.0053	5.0053	6.6642	6.6642	6.7993
0.010	1.2770	1.2770	3.9937	5.1237	5.1873	5.1873	6.8857	6.8857	6.9354
0.015	1.5363	1.5363	4.1783	5.3321	5.3888	5.3888	7.0727	7.1147	7.1147
0.020	1.7891	1.7891	4.3740	5.5605	5.5605	5.6092	7.2126	7.3519	7.3519
0.025	2.0345	2.0345	4.5759	5.8077	5.8478	5.8478	7.3564	7.5983	7.5983
0.030	2.2713	2.2713	4.7796	6.0732	6.1042	6.1042	7.5062	7.8553	7.8553
0.035	2.4960	2.4960	4.9787	6.3559	6.3777	6.3777	7.6629	8.1215	8.1215
0.040	2.7045	2.7045	5.1657	6.6551	6.6677	6.6677	7.8279	8.3895	8.3895

表6 不同外电场下 ZnSe 分子前 9 个激发态的波长

$F/\text{a.u.}$	λ/nm								
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
-0.025	6435.94	6435.94	356.98	295.05	291.32	291.32	229.18	229.18	212.80
-0.020	3155.98	3155.98	363.03	287.61	283.51	283.51	219.54	219.54	205.18
-0.015	3066.09	3066.08	362.93	281.48	277.14	277.14	211.97	211.97	199.31
-0.010	5285.81	5285.79	357.79	275.09	270.71	270.71	205.16	205.16	194.40
-0.005	2942.85	2942.85	348.82	267.91	263.69	263.69	198.61	198.61	190.07
0	1693.27	1693.27	337.25	259.89	255.98	255.98	192.23	192.23	186.09
0.005	1226.75	1226.75	324.17	251.17	247.70	247.70	186.05	186.05	182.35
0.010	970.89	970.89	310.45	241.98	239.02	239.02	180.06	180.06	178.77
0.015	807.06	807.06	296.73	232.52	230.08	230.08	175.30	174.26	174.26
0.020	693.01	693.01	283.46	222.98	221.04	221.04	171.90	168.64	168.64
0.025	609.42	609.42	270.95	213.48	212.02	212.02	168.54	163.17	163.17
0.030	545.86	545.86	259.40	204.15	203.11	203.11	165.17	157.84	157.84
0.035	496.73	496.73	249.03	195.07	194.40	194.40	161.80	152.66	152.66
0.040	458.43	458.43	240.01	186.30	185.95	185.95	158.39	147.79	147.79

表7 不同外电场下 ZnSe 分子前 9 个激发态的振子强度

$F/\text{a.u.}$	f								
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
-0.025	0.0041	0.0041	0.2368	0	0	0	0.0012	0.0012	1.0354
-0.020	0.0035	0.0035	0.2411	0	0	0	0.0001	0.0001	1.0481
-0.015	0.0022	0.0022	0.2343	0	0	0	0.0016	0.0016	1.0567
-0.010	0.0005	0.0005	0.2247	0	0	0	0.0038	0.0038	1.0619
-0.005	0.0014	0.0014	0.2158	0	0	0	0.0051	0.0051	1.0653
0	0.0036	0.0036	0.2093	0	0	0	0.0056	0.0057	1.0680
0.005	0.0060	0.0060	0.2058	0	0	0	0.0060	0.0060	1.0695
0.010	0.0084	0.0084	0.2057	0	0	0	0.0063	0.0063	1.0684
0.015	0.0108	0.0108	0.2095	0	0	0	1.0628	0.0068	0.0068
0.020	0.0132	0.0132	0.2176	0	0	0	1.0505	0.0078	0.0078
0.025	0.0155	0.0155	0.2306	0	0	0	1.0296	0.0108	0.0108
0.030	0.0175	0.0175	0.2492	0	0	0	0.9987	0.0189	0.0189
0.035	0.0192	0.0192	0.2745	0	0	0	0.9563	0.0426	0.0426
0.040	0.0204	0.0204	0.3073	0	0	0	0.9013	0.1033	0.1033

态的跃迁最易发生; 当电场从 0.010 a.u. 变化到 0.040 a.u. 时, 第 8 激发态和第 9 激发态的振子强度相同, 此时第 7 激发态的振子强度是前 9 个激发态中最强的, 说明第 7 个激发态跃迁最易发生. 从表 7 还可以得出, 第 3 激发态振子强度次之, 相对较强. 无外电场时, 电子吸收光子从基态跃迁到第三激发态, 然后从第 3 激发态跃迁到第 1 或第 2 激发态, 并发射能量为 2.9442 eV、波长为 421 nm 的光, 属于紫光区; 随着所加正向电场的增加, 第 3 和第 1 或第 2 激发态能量差减小, 发射波长往蓝光移动, 蓝紫光正是半导体量子点应用最广泛的. 综上, 通过改变外加电场, 一方面可以改变 ZnSe 的激发波长, 即可以控制其发光范围; 另一方面, 可以通过外加电场改变激发态振子强度来控制发光强度.

4 结 论

本文分别采用 HF/LANL2DZ 方法和 TD-HF/LANL2DZ 方法研究了不同外电场下 ZnSe 分子的基态性质和激发特性, 讨论了电偶极矩、电荷布居、能隙、IR 强度等随外电场的变化情况以及外电场对 ZnSe 分子前 9 个激发态的激发能、吸收谱、振子强度的影响. 研究表明: 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 键长和 IR 强度先减小后增加; 分子偶极矩 μ 先由正减小到 0, 然后又反向增加; 体系总能量一直减小; IR 谐振频率和 HOMO 能级先增加然后减小; ZnSe 分子的 LUMO 能级、能隙一直增加. 另外, 外电场对 ZnSe 分子的激发特性影响较大, 当电场从 -0.025 a.u. 变化到 0.04 a.u. 时, 同一激发态的激发波长出现蓝移, 对振子强度也有很大影响, 如本来振子强度最强的第 9 激发态变得很弱, 而很弱的第 7 激发态变得最强. 因此, 可以通过改变外电场来控制 ZnSe 的激发特性, 对于 ZnSe 的光学特性研究具有一定的理论指导意义.

参考文献

- [1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
- [2] Azpiroz J M, Ugalde J M, Infante I 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 76
- [3] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Sundaresan G, Wu A M, Gambhir S S, Weiss S 2005 *Science* **307** 538
- [4] Zrazhevskiy P, Gao X H 2013 *Nat. Commun.* **4** 1619
- [5] Medintz I L, Tetsuouyeda H, Goldman E R, Mattoussi H 2005 *Nat. Mater.* **4** 435
- [6] Liu W H, Howarth M, Greytak A B, Zheng Y, Nocera D G, Ting A Y, Bawendi M G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1274
- [7] Shao L J, Gao Y F, Yan F 2011 *Sensors* **11** 11736
- [8] Deya S C, Nathb S S, Bhattacharjee R 2012 *Micro Nanosystems* **4** 227
- [9] Singh R, Bester G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205405
- [10] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, Ugalde J M 2001 *Phys. Rev. A* **64** 053201
- [11] Nanavati S P, Sundararajan V, Mahamuni S, Kumar V, Ghaisas S V 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245417
- [12] Sanville E, Burnin A, BelBruno J J 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 2378
- [13] Liu L, Wu Q S, Ding Y P, Liu H J 2005 *Chin. Chem. Lett.* **16** 375
- [14] Hwang C S, Cho I H 2005 *Bull. Korean Chem. Soc.* **26** 1776
- [15] Hu Z G, Tian Y T, Li X J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 087801
- [16] Hu S L, Shi T Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 093101
- [17] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
- [18] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043104 (in Chinese) [徐国亮, 谢会香, 袁伟, 张现周, 刘玉芳 2012 物理学报 **61** 043104]
- [19] Cao X W, Ren Y, Liu H, Li S L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043101 (in Chinese) [曹欣伟, 任杨, 刘慧, 李姝丽 2014 物理学报 **63** 043101]
- [20] Wang F H, Huang D H, Yang J S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073102 (in Chinese) [王藩侯, 黄多辉, 杨俊升 2013 物理学报 **62** 073102]
- [21] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Siebbeles L D A, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [22] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Chin. Atom Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和, 傅依备, 高涛, 陈银亮, 陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [23] Stevens W J, Krauss M, Basch H, Jasien P G 1992 *Can. J. Chem.* **70** 612
- [24] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p682
- [25] Li J, Liu X Y, Zhu Z H, Sheng Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033101

Ground state properties and excitation properties of ZnSe under different external electric fields*

Li Shi-Xiong¹⁾ Wu Yong-Gang¹⁾ Linghu Rong-Feng¹⁾ Sun Guang-Yu¹⁾
Zhang Zheng-Ping^{2)†} Qin Shui-Jie²⁾

1) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

2) (Key Laboratory of Photoelectron Technology and Application of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 3 August 2014; revised manuscript received 27 September 2014)

Abstract

The Hartree-Fork (HF) method with LANL2DZ basis set is used to investigate the equilibrium structures, atomic charge distributions, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels, energy gaps, dipole moments, harmonic frequencies and infrared intensities of ZnSe under different external electric fields ranging from -0.025 to 0.040 a.u. The excitation energies, transition wavelengths and oscillator strengths under the same external electric fields are calculated by the time-dependent-HF method. The results show that the bond length and electric dipole moment are proved to be first decreasing, and then increasing with the variation of the external field; the total energy is found to decrease linearly with the variation of external field; but the HOMO energy and energy gap are proved to increase with the variation of external field. The harmonic frequency and LUMO energy are found to first increase, and then decrease, but the infrared intensities are proved to first decrease, and then increase. The external electric field has significant effect on the excitation properties of ZnSe molecule. The excited energies from ground state to the first nine excited states are found to increase, and the transition wavelengths are decreasing with the variation of the external field. Meanwhile, the strongest excited state becomes very weak, and the weak excited state becomes strongest by the external field. The excitation properties of ZnSe material can be changed with external electric field.

Keywords: ZnSe, external electric field, ground state, excitation properties

PACS: 31.15.A-, 31.15.ag, 31.15.V-, 32.30.-r

DOI: 10.7498/aps.64.043101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364007) and the Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. QKHJ[2013]2241).

† Corresponding author. E-mail: zpzhang@gzu.edu.cn