

SnSe 分子外场下的基态性质和激发态性质*

王藩侯[†] 黄多辉 杨俊升

(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9月11日收到; 2012年12月4日收到修改稿)

对 Sn 原子使用 SDB-cc-pVTZ 基组, Se 原子采用 6-311++G** 基组, 利用密度泛函中的 B3LYP 方法研究了电场强度为 -0.04 — 0.04 a.u. 的外电场对 SnSe 基态分子的几何结构、电荷布居分布、HOMO 能级、LUMO 能级、能隙、费米能级、谐振频率和红外光谱强度的影响. 继而使用含时密度泛函 (TD-B3LYP) 方法研究了 SnSe 分子在外场下的激发特性. 结果表明, 外电场的大小和方向对 SnSe 分子基态的这些性质有明显影响. 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, 核间距先减小后增大, 在 $F = 0.03$ a.u. 时取得最小值 0.2317 nm; 分子电偶极矩 μ 近似线性地增大; E_L , E_H 、费米能级 E_F 和能隙 E_g 均减小. 随着正向电场逐渐增大, 分子总能量和谐振频率均先增大后减小; 红外光谱强度则先减小后增大, 在 $F = 0.03$ a.u. 时, 取得最小值 0.1138 km·mol⁻¹. 由基态到第 1—10 个单重激发态的波长均随着正向电场的增大而增大. 激发能均随着正向电场的增大而减小. 电场的引入可改变 SnSe 分子激发态出现的顺序并使得一些禁止的跃迁变得可能.

关键词: SnSe, 外电场, 能隙, 激发特性

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

DOI: 10.7498/aps.62.073102

1 引言

由第四主族元素 (Ge, Sn 和 Pb) 和第六主族元素 (S, Se 和 Te) 所构成的化合物由于是窄带隙的半导体, 在光电领域中有广泛的应用而备受人们的关注^[1-4]. 本文的研究对象 SnSe 就是此类晶体, SnSe 晶体具有层状的正交结构, 在低能时表现出强烈的各向异性的光学特性, 在高能时则表现出更多的各向同性的光学特性^[5], 这使得 SnSe 被广泛用于全息记录介质^[6], 电子开关^[7] 和红外探测器等^[8]. 此外, 由于 SnSe 的带隙约 1 eV, SnSe 已被作为一种高效的太阳能电池材料^[9,10]. 目前对 SnSe 的研究主要集中在晶体的电子结构和弹性性质^[5,11-14]、光学性质^[15-18]、热力学性质^[19,20] 及晶体相变^[21-23] 等. 而对于气相的 SnSe 分子研究却较有限^[24-26]. Vago 等^[15] 利用实验的方法测得基态 SnSe 分子离解为 $\text{Sn}(^3P)+\text{Se}(^3P)$ 的离解能 D_e 为 4.54 eV. Colin 等^[25] 利用质谱仪测得了 $\text{Sn}(s)+\text{Se}(s)\rightarrow\text{SnSe}(s)$ 和 $\text{Sn}(s)+\text{Te}(s)\rightarrow\text{SnTe}(s)$

的反应焓. Jalbout 等^[26] 利用 Gaussian 98 软件中的 LSDA/SDD, BLYP/SDD 和 B3LYP/SDD 方法对 SnSe 分子的光谱常数和势能曲线进行了研究. 而对于 SnSe 分子的外场效应, 即在外加磁场或电场作用下研究它们的分子结构及其特性, 到目前为止还未见报道. 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, 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, 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^[27-29]. 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. 本文首先利用密度泛函中的 B3LYP 方法, 优化得到了 SnSe 基态分子在无场下的稳定构型, 继而使用含时密度泛函中的 TD-B3LYP 方法研究了分子的前 10 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.

* 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: fanhouwangyibin@163.com

2 理论方法

SnSe 分子结构为 $C_{\infty v}$ 构型, 基电子态为 $X^1\Sigma^+$. 采用外加有限电场的方法, 将 SnSe 分子置于 Z 轴上, 沿 Z 轴方向 (Sn-Se 连线) 加一平均电场强度分别为 2.048, 1.536, 1.024, 0.512, -0.512, -1.024, -1.536, -2.048 GV/m, 即相当于 0.04, 0.03, 0.02, 0.01, -0.01, -0.02, -0.03, -0.04 a.u. 的电偶极化电场来考察其分子结构及激发特性. 所有的计算均在 Gaussian 03 软件包进行^[30]. 在程序中, 分子体系的哈密顿量 H 中加入了 $-\mu \cdot F$, μ 为分子的电偶极矩矢量, F 为外电场矢量^[31]. 振子强度 f 可表示为^[28]

$$g_1 f_{1u} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (1)$$

其中 S 为线强, S 可表示为

$$S = |\langle a\Lambda || er || a'\Lambda' \rangle|^2. \quad (2)$$

振子强度 f_{1u} 由激发能 $E_u - E_1$ 和跃迁电偶极矩 μ_{1u} 决定, 因此 f_{1u} 又可表示为

$$f_{1u} = \frac{8\pi^2 m}{3h^2 e^2} \times (E_u - E_1) \times |\mu_{1u}|^2. \quad (3)$$

由于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 SnSe 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 SnSe 基态分子的稳定构型

对 SnSe 基态分子, 分别选用 QCISD, B3LYP, BLYP, B3P86 和 LSDA 方法与 SDD, CEP-121G, ECP^a) (Se 原子使用 6-311++G** 基组, Sn 使用 SDB-cc-pVTZ^[32] 基组) 和 ECP^b) (Se 和 Sn 均使用 SDB-aug-cc-pVTZ^[32] 基组) 等基组对其进行了优化计算, 得到的平衡核间距 R_e , 谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 列于表 1 中. 计算结果表明采用 B3LYP/ECP^a) 方法计算的键长 R_e , 谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 分别为 0.2352 nm, 321.9478 cm^{-1} 和 4.5450 eV 与实验值^[33] 0.2325 nm, 331.2 cm^{-1} 和 4.54 eV^[15] 符合较好, 表明在对 SnS 基态分子进行优化计算时 B3LYP 方法和 ECP^a) 基组更优于其他方法和基组, 优化的 SnSe 分子结构如图 1 所示.

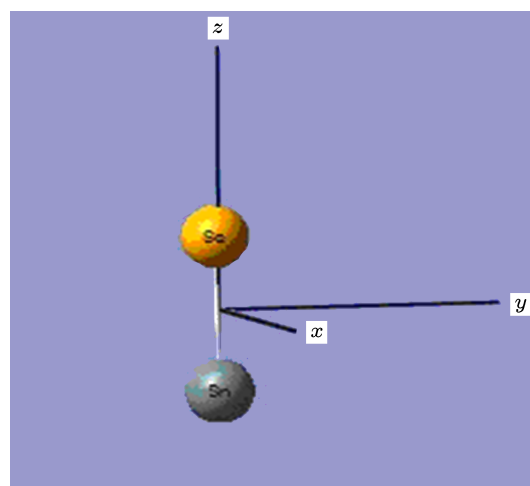


图 1 优化的 SnSe 分子结构

3.2 不同外电场下 SnSe 基态分子的稳定构型

选用 B3LYP/ECP^a) 方法, 沿 Z 轴方向 (Sn-Se 连线) 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, -0.04 a.u. 的电偶极化电场来考察其分子结构及其特性. 计算结果表明, 在不同电场下, SnSe 分子基态仍为 $^1\Sigma^+$, 优化得到的键长 R_e , 总能 E , 电偶极矩 μ , 谐振频率 ω_e 和红外谱强度 \mathbf{IR} 列于表 2 中. 在得到不同外电场下 SnSe 分子基态结构的基础上, 分析了电场 F 对 SnSe 分子电荷分布的影响, 结果如表 3 所示.

从表 2 和表 3 中可以看出, 分子的几何参数与电场强度的大小与方向有着明显的依赖关系. 随着正向电场 F 的逐渐增大, 核间距 R_e 先减小, 在 $F = 0.03$ a.u. 时 R_e 取得最小值 0.2317 nm, 随着正向电场 F 的继续增大, R_e 又开始增大其规律如图 2 所示. 在外场作用下 SnSe 分子的稳定主要由外场力和离子键共同作用的结果, 离子键的大小与正、负离子之间的静电引力成正比. 在无外加电场时 Sn 显正电性, Se 显负电性, Sn 的电荷布居数分别为 0.2497, Se 的电荷布居数为 -0.2497. 随着正向电场的增大, 电子朝 Sn 原子方向转移, 从而使得 Sn 和 Se 原子周围的电荷布居数减小, 如在 $F = 0.01$ a.u. 时, Sn 的电荷布居数为 0.0606, Se 的电荷布居数为 -0.0606, 此时离子间的引力非常小, 起作用的主要是外场力, 在外场力的作用下 Sn 离子沿着场强方向移动, Se 离子沿着场强的反方向移动, 所以 R_e 减小; 此后随着正向电场 F 的继续增大, 电子继续朝 Sn 原子方向转移, 从而使得 Sn 显负电性, Se 显正

表 1 无外场时不同方法和不同基组优化得到的 SnSe 基态分子结构参数

方法	基函数	R_e/nm	$R_e^{\text{Exp}}/\text{nm}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e^{\text{Exp}}/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	$D_e^{\text{Exp}}/\text{eV}$
QCISD	ECP ^{a)}	0.2352	0.2325 ^c	317.7847	331.2 ^c	7.5697	4.54 ^d
QCISD	ECP ^{b)}	0.2345		318.6903		4.1569	
QCISD	SDD	0.2464		249.7801		4.0364	
QCISD	CEP-121G	0.2449		254.5275		3.4148	
B3LYP	ECP ^{a)}	0.2352		321.9478		4.5450	
B3LYP	ECP ^{b)}	0.2343		320.7786		4.4453	
B3LYP	SDD	0.2407		298.5017		3.9354	
B3LYP	CEP-121G	0.2389		304.9959		4.0201	
LSDA	ECP ^{a)}	0.2358		318.8704		5.7722	
LSDA	ECP ^{b)}	0.2362		314.1351		5.5599	
LSDA	SDD	0.2424		293.8348		5.1024	
LSDA	CEP-121G	0.2405		300.4793		5.1769	
BLYP	ECP ^{a)}	0.2377		305.2173		4.7351	
BLYP	ECP ^{b)}	0.2366		304.6211		2.5082	
BLYP	SDD	0.2432		284.1780		4.2105	
BLYP	CEP-121G	0.2413		290.8783		4.2956	
B3P86	ECP ^{a)}	0.2344		327.7483		4.6709	
B3P86	ECP ^{b)}	0.2338		325.9802		4.6243	
B3P86	SDD	0.2398		304.5682		4.1144	
B3P86	CEP-121G	0.2389		305.0212		4.0201	

a) Se 原子: 6-311++g**, Sn 原子: SDB-cc-pVTZ; b) Sn 和 Se 原子: SDB-aug-cc-pVTZ; c) 参考文献 [33]; d) 参考文献 [15].

表 2 不同外场下 SnSe 基态分子的结构参数

$F/\text{a.u.}$	R_e/nm	$E/\text{hartree}^*$	μ/deb^*	ω_e/cm^{-1}	IR intensities/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
-0.04	0.2696	-2405.1516	-7.7836	148.9705	123.2644
-0.03	0.2519	-2405.0878	-5.2319	229.8717	78.7386
-0.02	0.2437	-2405.0441	-3.6038	274.4596	53.5632
-0.01	0.2386	-2405.0147	-2.3091	303.2049	33.8771
0	0.2352	-2404.9973	-1.1614	321.9478	18.5682
0.01	0.2331	-2404.9912	-0.0848	333.3702	7.7248
0.02	0.2319	-2404.9956	0.9592	338.4638	1.5152
0.03	0.2317	-2405.0104	1.9953	337.4228	0.1138
0.04	0.2323	-2405.0355	3.0429	329.9841	3.7144

*1hartree = 27.21 eV; 1deb = 3.33564×10^{-30} c.m.

表 3 不同外场下 SnSe 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	1.0927	0.8536	0.6464	0.4452	0.2497	0.0606	-0.1220	-0.2984	-0.4694
Se	-1.0927	-0.8536	-0.6464	-0.4452	-0.2497	-0.0606	0.1220	0.2984	0.4694

电性, Sn 和 Se 原子周围的电荷布居数开始变大 (数值上), 如在 $F = 0.02$ a.u. 时, Sn 的电荷布居数分别为 -0.1220, Se 的电荷布居数为 0.1220, 即离子间

的引力增大并且大于外场力, 所以 R_e 继续减小. 在 $F = 0.03$ a.u. 时 R_e 取得最小, 最小值为 0.2317 nm, 其后继续增大场强 Se 离子沿着场强的方向移动,

Sn 离子沿着场强的反方向移动, 所以 R_e 增大. 图 3 为分子总能量随电场变化的曲线图. 从图 3 中可以看出, 随着正向电场增加, 分子总能量逐渐增大, 在 $F = 0.01$ a.u. 时能量达到最大, 最大值为 -2404.9912 hartree, 此后, 继续增大电场强度, 系统总能量则开始降低. 这是由于电子朝 Sn 原子方向转移, 从而使得 Sn 和 Se 原子周围的电荷布居数减小, 在 $F = 0.01$ a.u. 时, Sn 的电荷布居数为 0.0606, Se 的电荷布居数为 -0.0606 , 此时离子间的库仑引力非常小, 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. 其后随着正向电场的继续加大, Sn 和 Se 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. SnSe 基态分子的分子偶极矩 μ 随电场的变化关系如图 4 所示. 随着正向电场的逐渐增大, μ 近似线性地增大, 这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.

振频率和红外谱强度随外电场的变化. 随着正向电场逐渐增大, 谐振频率先增大, 在 $F = 0.02$ a.u. 时, 取得最大值 338.4638 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 0.1138 $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其后随着正向电场继续增大红外谱强度开始增大.

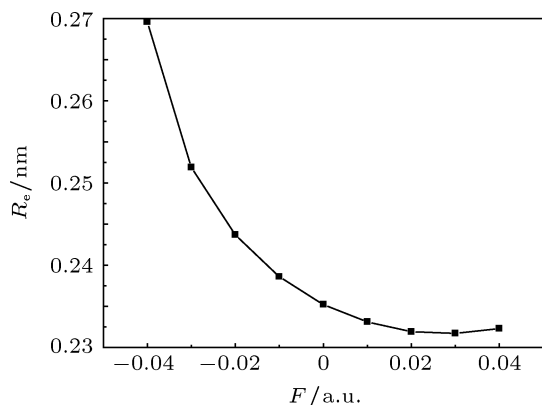


图 2 键长在外电场作用下的变化图

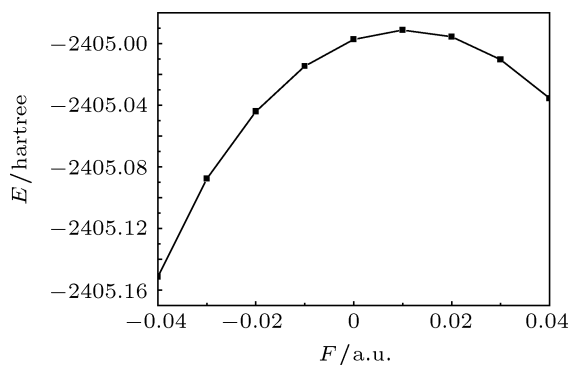


图 3 总能量在外电场作用下的变化图

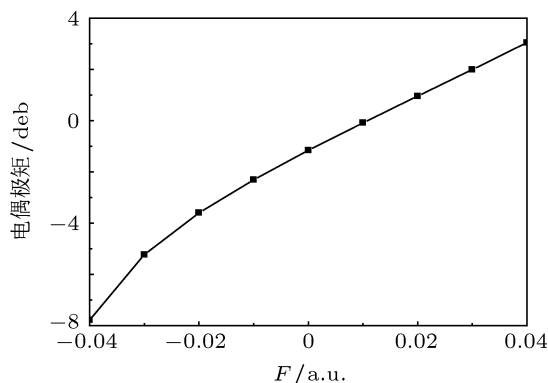


图 4 电偶极矩在外电场作用下的变化图

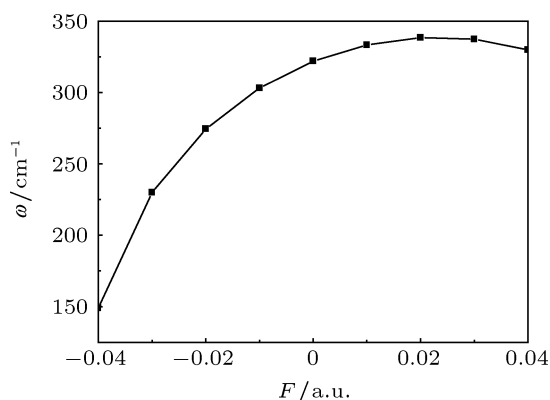


图 5 谐振频率在外电场作用下的变化图

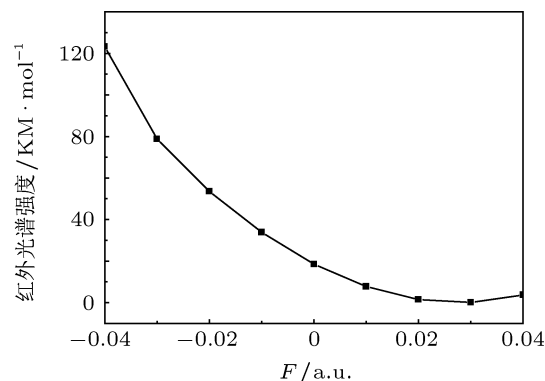


图 6 红外光谱强度在外电场作用下的变化图

图 5 和图 6 分别列出了 SnSe 基态分子的谐

3.3 外电场对分子能级的影响

在优化得到不同外电场下 SnSe 分子基态稳定结构的基础上, 本文还计算了其最低空轨道 (LUMO) 能量 E_L , 最高占据轨道 (HOMO) 能量 E_H , 能隙 E_g 和费米能级 E_F , 列于表 4 中, 其中 $E_g = E_L - E_H$, $E_F = E_H + (E_L - E_H)/2$. SnSe 基态分子在不同外电场下的最低空轨道能级分布和最高占据轨道能级如图 7 所示. 由于分子参与化学反应, 优先起作用的是最低空轨道 (LUMO) 和最高占据轨道 (HOMO). 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^[34]. 从表 4, 图 7 和图 8 中可以看出: 无外场时, E_L 和 E_H 分别为 -0.1035 和 -0.2527 hartree, 此后随着正向电场的逐渐增大, E_L 与 E_H 均随着正向电场的增大而减小, 且 E_L 减小的幅度较 E_H 减小的幅度更大; 随着反向电场的增大, E_H 一直减小, 但 E_L 先增大, 在 $F = -0.01$ a.u. 时, E_L 取得最大值, 其值为 -0.1023 hartree, 其后继续增大反向电场 E_L 开始减小且 E_L 减小的幅度较 E_H 减小的幅度更大. 这意味着能隙 E_g 随着反向电场的增大, 先增大在 $F = -0.03$ a.u. 时, E_g 取得最大值 4.2099 eV; 其后随着反向电场的继续增大, E_g 迅速减小, 如在 $F = -0.04$ a.u. 时, $E_g = 2.3149$ eV. 能隙 E_g 随外电场变化的规律见图 8. 费米能级 E_F 和能隙 E_g 随着正向电场的增大始终处于减小趋势, 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 SnSe 分子更容易被激发, 我们预计将 SnSe 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, 这也许就是其在光电领域和太阳能电池中广泛应用的原因. 值得提及的是我们计算的无外场时的 $E_g = 4.0608$ 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 SnSe 分子, 而实验对象是 SnSe 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 SnSe 体系定性描述的结果是可信的.

3.4 外电场对激发能和振子强度的影响

在前面研究的基础上, 采用 TD-B3LYP/ECP^a)

方法研究了同样外电场下由基态到第 1—10 个单重激发态的波长 (λ), 振子强度 (f) 和激发能 (ΔE), 计算结果如表 5 和表 6 所示.

表 4 不同外场下 SnSe 基态分子的分子最高占据轨道能量、最低空轨道能量、能隙和费米能级

$F/\text{a.u.}$	$E_H/\text{hartree}$	$E_L/\text{hartree}$	E_g/eV	E_F/eV
-0.04	-0.2822	-0.1971	2.3149	-6.5217
-0.03	-0.2680	-0.1366	3.5742	-5.5053
-0.02	-0.2597	-0.1050	4.2099	-4.9630
-0.01	-0.2551	-0.1023	4.1571	-4.8626
0	-0.2527	-0.1035	4.0608	-4.8460
0.01	-0.2521	-0.1074	3.9378	-4.8911
0.02	-0.2530	-0.1135	3.7952	-4.9869
0.03	-0.2552	-0.1216	3.6371	-5.1264
0.04	-0.2586	-0.1313	3.4638	-5.3048

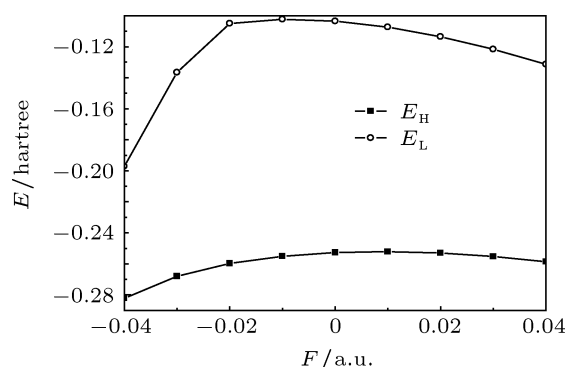


图 7 最高占据轨道能级和最低空轨道能级在外电场作用下的变化图

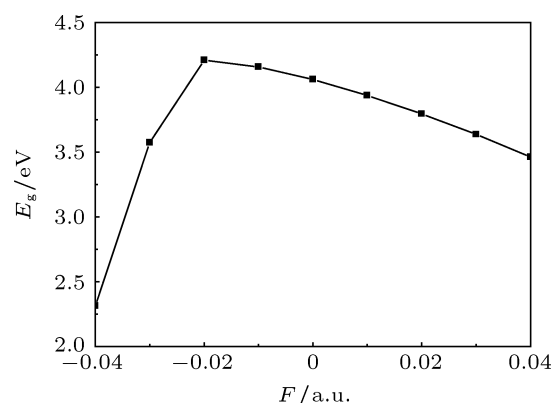


图 8 能隙在外电场作用下的变化图

从表 5 和表 6 中的数据可以看出: 激发能均随着正向电场的增大而减小. 由基态到第 1—10 个单重激发态的波长均随着正向电场的增大而增大. 在无外场情况下由基态到第 1—3 激发态振子强度均

为零, 属禁阻跃迁. 而在不同方向与不同强度的外场作用下激发态的振子强度都将发生不同程度的变化. 例如基态至第 1—3 激发态在无外场时振子强度为零, 不能跃迁, 而当反向电场大于 0.03 a.u. 时, 振子强度均不为零, 基态至第 1—3 激发态都能产生电子跃迁, 例如对第 1 个激发态在 $F = -0.03$ a.u. 时, $f = 0.0173$, $F = -0.04$ a.u. 时, $f = 0.0092$.

还有有些本身是被允许的跃迁, 但在加了外电场后就不能跃迁, 例如在无外场时, 基态至第 4 激发态的振子强度 f 为 0.0132, 但在 $F = -0.03$ a.u. 时, 振子强度为零, 不能跃迁. 电场的引入还改变了 SnSe 分子激发态出现的顺序, 例如在无外场时第 1 个激发态为 $^1\Sigma^+$ 态, 而当反向电场大于 0.03 a.u. 时第 1 个激发态为 $^1\Pi$ 态.

表 5 SnSe 分子在不同外场下作用下前 10 个单重激发态的波长 (λ) 和振子强度 (f)

F/a.u.	0		0.01		0.02		0.03		0.04	
	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f
$n = 1$	434.49	0	470.99	0	509.43	0.0000	549.67	0.0000	591.56	0.0000
$n = 2$	402.77	0.0000	429.60	0.0000	456.57	0.0000	483.45	0.0000	510.10	0.0000
$n = 3$	402.77	0.0000	429.60	0.0000	456.57	0.0000	483.45	0.0000	510.10	0.0000
$n = 4$	357.78	0.0132	368.13	0.0126	376.68	0.0118	383.53	0.0110	388.83	0.0102
$n = 5$	357.78	0.0132	368.13	0.0126	376.68	0.0118	383.53	0.0110	388.83	0.0102
$n = 6$	273.56	0.1160	280.48	0.1192	287.42	0.1167	294.21	0.1127	300.82	0.1085
$n = 7$	210.86	0.0852	210.39	0.0519	216.23	0.0245	224.51	0.0133	233.82	0.0088
$n = 8$	210.86	0.0852	210.39	0.0519	216.23	0.0245	224.51	0.0133	233.82	0.0088
$n = 9$	187.95	0.1267	189.57	0.1558	189.33	0.1804	187.58	0.1908	184.85	0.1958
$n = 10$	187.95	0.1267	189.57	0.1558	189.33	0.1804	187.58	0.1908	184.85	0.1958
F/a.u.	-0.01		-0.02		-0.03		-0.04			
	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm	f
$n = 1$	400.06	0.0000	367.93	0.0000	397.27	0.0173	566.76	0.0092		
$n = 2$	376.34	0.0000	350.72	0.0000	397.27	0.0173	566.76	0.0092		
$n = 3$	376.34	0.0000	350.72	0.0000	373.59	0.2665	477.08	0.3597		
$n = 4$	345.52	0.0135	331.21	0.0119	338.65	0.0000	313.45	0.0000		
$n = 5$	345.52	0.0135	331.21	0.0119	326.65	0.0000	305.49	0.0000		
$n = 6$	267.43	0.0860	290.98	0.0325	326.65	0.0000	305.49	0.0000		
$n = 7$	232.17	0.0594	290.98	0.0325	314.24	0.0114	294.94	0.0031		
$n = 8$	232.17	0.0594	282.40	0.0929	314.24	0.0114	294.94	0.0031		
$n = 9$	212.80	0.4771	251.68	0.4288	249.90	0.2914	245.35	0.3067		
$n = 10$	188.61	0.1435	200.71	0.0000	215.11	0.0000	224.79	0.1317		

表 6 SnSe 分子前 10 个单重激发态的激发能 (ΔE) 与外场的关系

F/a.u.	state				$\Delta E/\text{eV}$					
	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-0.040	2.1876	2.1876	2.5988	3.9555	4.0586	4.0586	4.2037	4.2037	5.0533	5.5155
-0.030	3.1209	3.1209	3.3187	3.6611	3.7957	3.7957	3.9456	3.9456	4.9614	5.7638
-0.020	3.3697	3.5352	3.5352	3.7434	3.7434	4.2609	4.2609	4.3904	4.9262	6.1773
-0.010	3.0991	3.2945	3.2945	3.5883	3.5883	4.6362	5.3403	5.3403	5.8262	6.5736
0	2.8536	3.0783	3.0783	3.4654	3.4654	4.5323	5.8798	5.8798	6.5966	6.5966
0.010	-2.6324	2.8860	2.8860	3.3679	3.3679	4.4204	5.8930	5.8930	6.5404	6.5404
0.020	-2.4338	2.7156	2.7156	3.2915	3.2915	4.3137	5.7338	5.7338	6.5487	6.5487
0.030	2.2556	2.5646	2.5646	3.2327	3.2327	4.2141	5.5224	5.5224	6.6095	6.6095
0.040	2.0959	2.4306	2.4306	3.1886	3.1886	4.1216	5.3026	5.3026	6.7074	6.7074

4 结论

本文分别采用密度泛函中的 B3LYP 方法和含时密度泛函中的 TD-B3LYP 方法研究了 SnSe 基态分子在无场下的稳定构型和激发态性质. 分析了外电场对 SnSe 基态分子键长、总能量、能级、谐振频率和红外光谱强度的影响以及外电场对 SnSe 分子前 10 个激发态的吸收谱、激发能、振子强度等激发特性的影响. 结果表明: 随着正向电场 F 的逐渐增大, 核间距 R_e 先减小后增大, 在 $F = 0.03$ a.u. 时 R_e 取得最小值 0.2317 nm; 分子总能量则先增大后减小, 在 $F = 0.01$ a.u. 时能量取得最大值

-2404.9912 hartree; 分子电偶极矩 μ 近似线性地增大; E_L , E_H , 费米能级 E_F 和能隙 E_g 均减小. 随着正向电场逐渐增大, 谐振频率先增大后减小, 在 $F = 0.02$ a.u. 时, 取得最大值 338.4638 cm^{-1} ; 红外谱强度则先减小后增大, 在 $F = 0.03$ a.u. 时, 取得最小值 $0.1138 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$. 外电场对 SnSe 分子的激发能、振子强度及激发态的波长均有较大影响. 激发能均随着正向电场的增大而减小. 由基态到第 1—10 个单重激发态的波长均随着正向电场的增大而增大. 电场的引入使得一些禁止的跃迁变得可能, 同时还改变了 SnSe 分子激发态出现的顺序.

- [1] Akifumi O, Ichiro S, Yasuhiko F, Nobuo M, Shunji S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7935
- [2] White M G, Rosenberg R A, Tlee S, Shirley D A 1979 *J. Electron. Spectroscop Relat Phenom* **17** 323
- [3] Drummond G, Barrow R F 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 277
- [4] 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]
- [5] Nariya B B, Dasadia A K, Bhayani M K, Patel A J, Jani A R 2009 *Chalcogenide Letters* **10** 549
- [6] Singh J P, Bedi R K 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 2776
- [7] Loferski J J 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 777
- [8] Rodoat M 1975 *Acta Electronica* **18** 345
- [9] Rodoat M 1977 *Rev. Phys. Appl.* **12** 411
- [10] Parentau M, Carlone M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 5227
- [11] Nabi Z, Kellou S, Mécabih S, Khalfi A, Benosman N 2003 *Materials Science and Engineering B* **98** 104
- [12] Car R, Ciucci G, Quartapelle L 1978 *Physica Status Solidi (b)* **86** 471
- [13] Bhatt V P, Gireesan K, Desai C F 1989 *Crystal Research and Technology* **24** 187
- [14] Schlecht S, Budde M, Kienle L 2002 *Inorg. Chem.* **41** 6001
- [15] Baumgardner W J, Choi J J, Lim Y F, Hanrath T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9519
- [16] Taniguchi M, Johnson R L, Ghijsen J, Cardona M 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3634
- [17] Franzman M A, Schlenker C W, Thompson M E, Brutchey R L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 40601
- [18] Dang T Q 1984 *Physica Status Solidi (a)* **86** 421
- [19] Safak H, Merdan M, Yüksel öF 2002 *Turk. J. Phys.* **26** 341
- [20] Heribert W, Frank J, Csillag 1979 *Z Kristallogr* **149** 17
- [21] Adouby K, Pérez-Vicente C, Jumas J C, Fourcade R, Touré A A 1998 *Z. Kristallogr* **213** 343
- [22] Makinistian L, Albanesi E A 2009 *physica status solidi (b)* **246** 183
- [23] Walsh A, Watson G W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18868
- [24] Vago E E, Barrow R F 1946 *Proc. Phys. Soc.* **58** 538
- [25] Colin R, Drowart J 1946 *Trans. Faraday Soc.* **60** 673
- [26] Jalbout A F, Li X H, Abou-Rachid H 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 522
- [27] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 013101
- [28] 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, 张现周, 刘玉芳 2012 物理学报 **61** 043104]
- [29] 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]
- [30] Frisch M J, Trucks G W, Scheged H B 2003 *Gaussian 03, Revision B03*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc.
- [31] Xu M, Ling H R F, Li Y F, Yang X D, Wang X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093102 (in Chinese) [徐梅, 令狐荣锋, 李应发, 杨向东, 王晓璐 2012 物理学报 **61** 093102]
- [32] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [33] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol. 4) Eds.:* New York, p.618
- [34] Xu G L, Liu Y F, Sun J F, Zhang X Z, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5704 (in Chinese) [徐国亮, 刘玉芳, 孙金锋, 张现周, 朱正和 2007 物理学报 **56** 5704]

The ground state properties and excitation properties for the SnSe molecule under different external electric fields*

Wang Fan-Hou[†] Huang Duo-Hui Yang Jun-Sheng

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

(Received 11 September 2012; revised manuscript received 4 December 2012)

Abstract

Effects of electric field ranging from -0.04 to 0.04 a.u., on the equilibrium structure, Mulliken atomic charges, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, energy gap, Fermi energy, harmonic frequency and infrared intensities of SnSe ground state molecule are investigated by employing density functional (B3LYP) method with SDB-cc-pVTZ for Sn atom and 6-311++G** basis sets for Se atom. The magnitude and direction of the external electric field have significant effects on these characteristics of SnSe molecule. The results show that the bond length is proved to be first decreasing, and then increasing with the increase of the external field, and the minimum value is 0.2317 nm when the field strength is equal to 0.03 a.u.; electric dipole moment is found to increase linearly with the increase of external field, but the HOMO energy E_H , LUMO energy E_L , energy gap E_g and Fermi energy E_F are proved to decrease with the increase of external field. The total energy and harmonic frequency are found to first increase, and then decrease, but the infrared intensities are proved to first decrease, and then increase. The wavelengths from ground state to the first ten excited states are found to increase, but the excited energies are decreasing with the increase of the external field. Meanwhile, the sequence of excited states for SnSe molecule can be changed, and some prohibited transition can be allowed under an external field.

Keywords: SnSe, external electric field, energy gap, excitation properties

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

DOI: 10.7498/aps.62.073102

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

[†] Corresponding author. E-mail: fanhouwangyibin@163.com