

外电场下 CdSe 的基态性质和光谱特性研究*

吴永刚¹⁾ 李世雄¹⁾ 郝进欣¹⁾ 徐梅²⁾ 孙光宇¹⁾ 令狐荣锋^{1)2)†}

1)(贵州师范学院, 物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

2)(贵州师范大学, 物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

(2015年1月27日收到; 2015年3月26日收到修改稿)

采用密度泛函 (DFT) B3PW91 方法在 Lanl2dz 基组下优化得到 CdSe 分子的基态稳定构型, 并研究了外电场对 CdSe 基态分子的总能量、HOMO 能级、LUMO 能级、能隙、电偶极矩 μ 、电荷布居、红外光谱的影响. 在相同的基组下用 TD-DFT 方法计算了外电场下 CdSe 分子的前 9 个激发态的激发能、激发波长和振子强度. 结果表明: 无电场时 CdSe 分子的激发波长与实验结果符合较好, 相应的激发能也很接近. 随着电场增加, CdSe 基态分子键长、偶极矩、红外谱强度先减小后增大; HOMO 能级、LUMO 能级、能隙随电场增加而减小; 总能量、谐振频率则是先增大后减小. 此外, 外电场对 CdSe 分子的激发能, 激发波长和振子强度均有较大影响.

关键词: 密度泛函理论, CdSe, 外电场, 光谱特性

PACS: 31.15.E-, 31.15.ae, 31.15.ag, 36.20.Kd

DOI: 10.7498/aps.64.153102

1 引言

CdSe 是 II-VI 族一种重要的半导体材料, 具有独特的发光性质和电子结构, 已成为目前理论和实验研究的亮点^[1,2], 被广泛应用于发光器件、生物体荧光标识、光伏电池^[3-6]等. 近年来, 大量实验和理论报道了不同形状和大小 CdSe 量子点或团簇的性质^[7-15]. Jha 等^[8]利用密度泛函 BP86/SVP 方法计算 $(\text{CdSe})_n$ ($n = 1-16$) 团簇的极性. Wu 等^[11]通过实验合成 CdSe 团簇, 并探究其光吸收特性. Kasuya 等^[14]采用液相反应的方法合成 CdSe 团簇, 利用质谱分析得出 $(\text{CdSe})_n$ 团簇的结构, 进一步的 X 射线衍射方法分析显示 $n = 13, 33, 34$ 为超稳定结构. 然而, 从文献上看, 对于外电场作用下 $(\text{CdSe})_n$ 团簇分子的基态结构和光谱性质, 目前未见报道. 外场作用将使材料的物理和化学性质发生变化, 因此, 大量学者研究分子的外电场效应^[16-19]. 此外, 分子的外电场效应对于研究光电

材料性质、指导新材料的合成都有重大的理论和实践指导意义. 本文选用 B3PW91/Lanl2dz 方法对 CdSe 基态分子结构进行优化, 并在相同基组下采用 TD-B3PW91 方法研究了外电场对 CdSe 分子红外光谱、激发特性等影响.

2 理论方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H 为^[16,18,19]

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

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. 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

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

其中 μ 为分子电偶极矩.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11364007)、贵州省教育厅自然科学基金 (批准号: 黔教合 KY 字 (2012)051 号) 和贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2013]2219 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lhrf@gznc.edu.cn

无电场时, CdSe 基态分子的稳定结构采用 B3PW91/Lan12dz 方法进行优化. 为了得到外电场对 CdSe 分子轨道能级、激发波长 λ 、激发能 E_{ex} 、振子强度 f 等的影响, 沿 Z 轴方向 (Se-Cd) 连线加电场强度分别为 $-0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.01, 0.02, 0.03$ a.u. 的外电场, 相当于 $-2.048-1.536$ $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电偶极化电场来考察其分子结构和特性, 本文采用 TD-B3PW91/Lan12dz 方法进行计算. 全部计算在 Gaussian03 软件包完成.

3 结果与讨论

3.1 CdSe 基态几何结构

对 CdSe 基态分子, 选用 B3PW91 方法与 Lan12dz 基组对其进行了结构优化, 优化的 CdSe 分子为 $C_{\infty v}$ 结构, 如图 1 所示 [8,11]. Se—Cd 的键长 R 为 0.2447 nm, 与 Karamanis 等 [20] 采用的 MP2/3-21G* 方法优化得到的键长 0.2400 nm 符合较好.

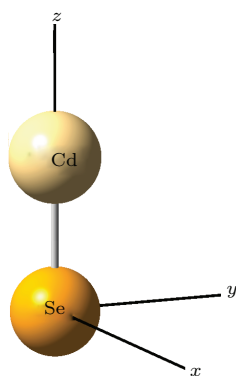


图 1 CdSe 分子的基态结构

Fig. 1. Ground state geometry of CdSe molecule.

3.2 CdSe 在不同外电场下的基态几何结构和性质

3.2.1 外电场对 CdSe 的结构和电荷的影响

选用 B3PW91/Lan12dz 方法, 研究沿 Z 轴方向 (Cd-Se 连线) 加电偶极化电场对其分子结构及特性的影响.

不同外电场下 CdSe 分子基态电荷布居数分布如表 1 所示, 无外加电场时, Se 原子显负电性, Cd 原子显正电性; 当外加电场时, 外电场从 -0.04 a.u. 增加到 0.02 a.u. 时, 电荷布居数减少, 而随着正向电场的进一步增加, 电荷布居反转. 此外, 根据表中电荷布居数变化趋势可知, Cd, Se 原子电荷布居数随电场强度的增加显示线性变化. 图 2 表示外电场下电荷移动示意图, 无外电场时 Se, Cd 原子电负性如图 2 (a) 所示, CdSe 分子内部电场方向由 Cd 指向 Se; 当加上反向偶极电场 (电场方向为 Z 正方向) 时 [21], 如图 2 (b) 所示, 电子朝 Z 正方向移动, 导致电荷减少, 当正向电场加到足够大时, 电子移动导致电负性反转, 这与表 1 电荷布居数减少一致; 当加上正向偶极电场 (电场方向为 Z 负方向) 时, 如图 2 (c) 所示, 电子朝 Z 负方向移动, 导致电荷增加, 同表 1 电荷布居数增加一致.

如图 2、图 3 所示, 外加反向电场 F 时, 电子受到外界电场影响而发生移动, Cd 原子周围的电子则越倾向 Se 原子 ($F = -0.04$ a.u. 时, Se 电荷布居数为 -1.0916), 两原子共同分享电子的可能性变小, 且 Se 原子上电子之间相互作用增强, 轨道间排斥作用增大, CdSe 分子的键长随着反向电场的增大而增大, 如图 2 (c); 反之, 外加正向电场时, 键长也随电场的增大而增大, 如图 2 (b).

表 1 不同外电场下 CdSe 分子基态电荷布居数分布

Table 1. The charge population distribution of CdSe molecule in external different electric fields.

$F/\text{a.u.}$	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.01	0.02	0.03
Cd	1.0916	0.9230	0.7512	0.5756	0.3968	0.2159	0.0347	-0.1446
Se	-1.0916	-0.9230	-0.7512	-0.5756	-0.3968	-0.2159	-0.0347	0.1446

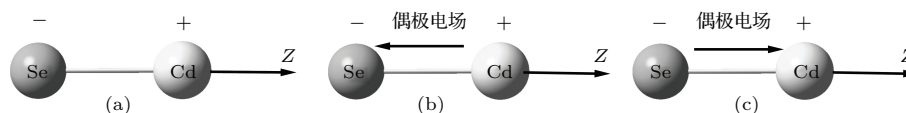


图 2 外电场下电荷移动示意图 (a) 无电场时 Se, Cd 原子的电负性; (b) 正向电场下电荷移动示意图; (c) 反向电场下电荷移动示意图

Fig. 2. The charge's movement schematic diagram by external electric fields: (a) Se and Cd atoms electronegativity without electric fields; (b) The charge's movement schematic diagram by positive electric field; (c) The charge's movement schematic diagram by negative electric field.

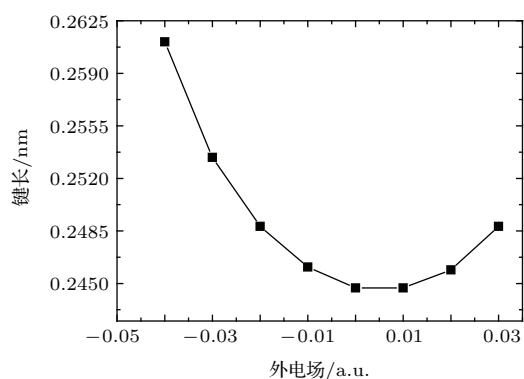


图3 键长随外电场变化关系

Fig. 3. The bond length vs external electric field strengths.

图4是分子总能量随电场变化关系,从图中可看出,随着电场增加,分子总能量逐渐增大,在0.02 a.u. 时能量最大,为-57.2830 hartree;随着电场继续增大,分子总能量开始降低.这是由于电子朝Cd原子方向转移,使得Cd和Se原子周围的电荷布居数减小,根据表1和图3,随着反向电场的增加,电荷布居数增加,键长增加,由势能公式 $U = -(kq^2)/r$,可得出体系的势能增加(数值上),从而使得体系的总能量减小.

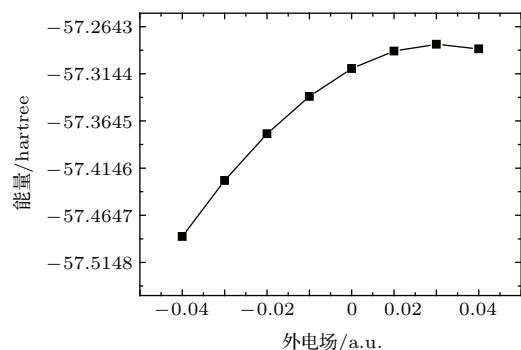


图4 总能量随外电场变化关系

Fig. 4. The energy vs external electric field strengths.

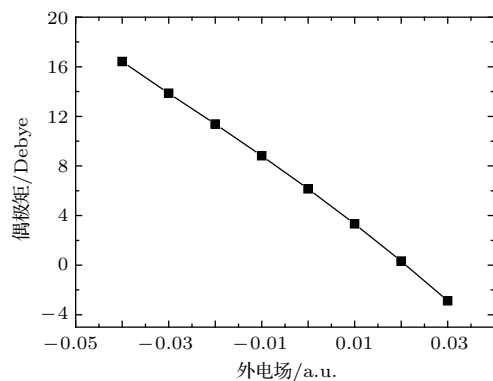


图5 偶极矩随外电场变化关系

Fig. 5. The dipole moment vs external electric field strengths.

图5给出了CdSe分子的偶极矩随电场的变化关系,偶极矩 μ 在数值上随着反向电场的增大近似线性地增加,分子极性增大.因为偶极矩 $\mu = R \cdot q$,根据表1可知,随着反向电场的增大,键长增加,电荷布居数也增加,以致偶极矩增加^[22].

3.2.2 外电场对CdSe分子能级的影响

计算得到不同外电场下CdSe分子的基态稳定构型后,采用同样的方法和基组计算了CdSe分子最高占据轨道能量 E_H ,最低空轨道能量 E_L . CdSe分子的 E_H 和 E_L 随电场变化的情况如图6所示,无外场时, $E_L = -0.1135$ hartree, $E_H = -0.0153$ hartree,随着电场的逐渐增大, E_L 与 E_H 均随着电场的增大而减小,且 E_L 减小的幅度比 E_H 减小的幅度更大.根据 $E_g = E_L - E_H$,得到能隙 E_g 随外电场变化的规律如图7所示,能隙 E_g 随着电场的增大始终处于减小趋势,而 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^[22,23],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.另外,随着电场增加,将导致电子光谱红移,后面的计算结果中可得到进一步验证.

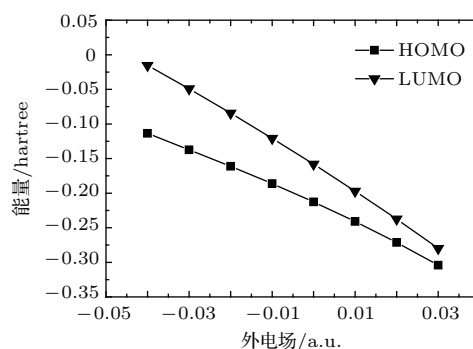


图6 最高占据轨道和最低空轨道随外电场变化关系

Fig. 6. Variation energies of MOs vs external electric field strengths.

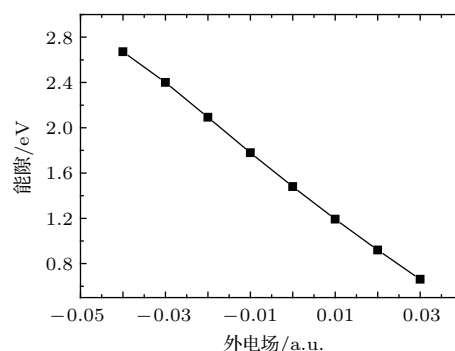


图7 能隙随外电场变化关系

Fig. 7. energy gap vs external electric field strengths.

3.3 外电场对CdSe的红外光谱的影响

在不同外电场下优化 CdSe 分子的基态结构, 并计算得到谐振频率和红外光谱强度的随外电场变化规律如图 8 所示, 外电场从 $F = -0.04$ a.u. 至 0.00 a.u. 时, 谐振频率随着电场的增大而增大, 且增大的幅度不断减小, 无电场时 CdSe 分子基态的谐振频率最大值 243.9980 cm^{-1} , 正向电场继续增大时, 谐振频率开始减小, 这说明当电场增加到某一个值时, 谐振频率将达到一个最大值. 图 9 显示, 从电场 $F = -0.04$ a.u. 至 0.00 a.u. 时, 红外光谱强度随电场的增大而减小, $F = 0.01$ a.u. 时为最小值 $0.2492 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$; 电场 $F = 0.01$ a.u. 至 0.03 a.u. 时, 红外光谱强度则随着电场的增大逐渐增大.

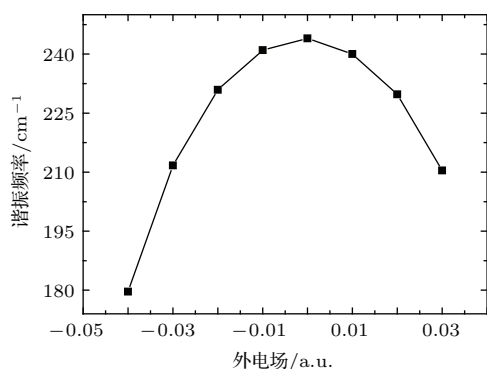


图8 谐振频率随外电场变化关系

Fig. 8. Harmonic frequencies vs external electric field strengths.

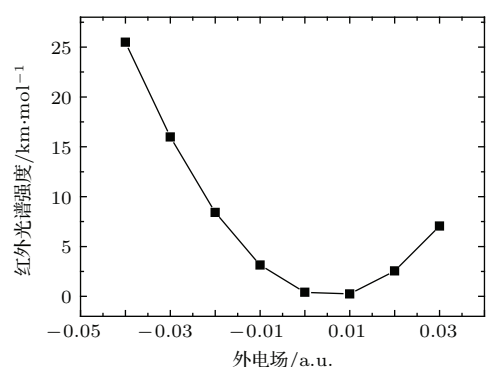


图9 红外光谱强度随外电场变化关系

Fig. 9. Infrared intensities vs external electric field strengths.

由图 8 可知, 红外光谱几乎由转动能级跃迁产生, 转动能为^[24]

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常量, J 为转动量子数, $I = r^2 M$ 为转动惯量. 由图 3 可得, 当反向电场增加时, 键长变

大, 转动惯量变大, 由 (3) 式可知, 转动能变小, 说明红外谱强度减小, 这与图 9 红外谱强度随外电场变化趋势一致, 又因 $E = h\nu$ 可得, 对应的谐振频率减小, 这与图 8 谐振频率随外电场变化趋势一致. 同理可解释随正向电场增加, 红外谱强度、谐振频率变化的规律.

3.4 外电场作用下 CdSe 的激发特性

为了进一步研究外电场对 CdSe 分子性质的影响, 在计算得到不同外电场下 CdSe 分子的基态稳定构型的基础上, 采用 TD-B3PW91/Lan12dz 方法研究 CdSe 分子前 9 个激发态的激发能 E_{ex} 、跃迁波长 λ 和振子强度 f 等激发参数随外电场的变化规律, 计算结果列于表 2、表 3.

1) 无外电场时, 从表 2、表 3 中可以看出, 第 1, 2 激发态, 第 5, 6 激发态, 第 7, 8 激发态为能量简并态; 激发波长变化范围从近红外到紫外, 第 7, 8 激发态的激发波长为 222.36 nm , 第 9 激发态的激发波长为 207.96 nm , 这与实验观测到的吸收峰 256 nm 符合较好, 相应的激发能为 5.5758 eV 和 5.9620 eV , 与实验值 4.84 eV 也很接近^[11]; 由基态到第 4, 5, 6 激发态的振子强度 f 为零, 不满足偶极跃迁条件, 为禁阻跃迁, 第 1, 2 激发态和第 7, 8 激发态的振子强度分别相同, 而第 9 激发态的振子强度最强为 1.245 , 最易发生跃迁.

2) 有外电场时, 如表 2、表 3 所示, 第 1, 2 激发态, 第 5, 6 激发态能量的简并情况不随电场发生改变. 外电场 $F = -0.01$ a.u. 到 0.03 a.u. 之间, 第 7, 8 激发态的能量简并情况没有发生变化, 但加电场 -0.04 a.u. 至 -0.02 a.u. 时, 第 7, 8 激发态能量简并变化为第 8, 9 激发态能量简并. 第 1, 2 激发态激发能随着电场增加先减小后增大再减小, 第 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 激发态激发能随着电场增加而减小. 随电场的增加, 同一激发态的激发能减小, 对应的激发波长增加, 出现红移.

3) 电场对振子强度也有影响, 由表 2、表 3 可知, 第 1, 2 激发态的振子强度相同且随电场增加先减小后增大; 第 3 激发态的振子强度随电场的增加而减小, 电场变化到 0.03 a.u. 时, 振子强度变为零, 为禁阻跃迁; 第 5, 6 激发态的振子强度始终是禁阻跃迁的, 并未随电场变化而发生改变; 第 7, 8, 9 激发态的振子强度随电场变化较为复杂, 外加电场从 -0.04 a.u. 到 -0.02 a.u. 时, 第 7 激发态振子强度最强; 而电场从 -0.01 a.u. 到 0.02 a.u. 时, 第 9 激发态振子强度最强.

表2 不同外电场下的激发波长和振子强度
Table 2. The wavelengths and oscillator strengths in different intense external electric fields.

$F/a.u.$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
-0.04	λ/nm	726.06	726.06	275.30	223.38	222.84	222.84	185.94	168.90	168.90
	f	0.0088	0.0088	0.2501	0.0000	0.0000	0.0000	0.8913	0.0140	0.0140
-0.03	λ/nm	867.52	867.52	290.14	244.74	243.57	243.57	191.15	180.66	180.66
	f	0.0074	0.0074	0.1734	0.0000	0.0000	0.0000	1.0429	0.0219	0.0219
-0.02	λ/nm	1117.82	1117.82	309.29	268.32	266.27	266.27	196.43	193.27	193.27
	f	0.0051	0.0051	0.1239	0.0000	0.0000	0.0000	1.1455	0.0268	0.0268
-0.01	λ/nm	1601.50	1601.50	330.99	294.13	290.90	290.90	207.00	207.00	201.89
	f	0.0028	0.0028	0.0917	0.0000	0.0000	0.0000	0.0302	0.0302	1.2102
0.0	λ/nm	2979.21	2979.21	354.42	322.54	317.76	317.76	222.36	222.36	207.96
	f	0.0009	0.0009	0.0703	0.0000	0.0000	0.0000	0.0329	0.0329	1.2450
0.01	λ/nm	5080.72	5080.72	379.22	354.58	347.77	347.77	240.11	240.11	215.09
	f	0.0004	0.0004	0.0549	0.0000	0.0000	0.0000	0.0350	0.0350	1.2582
0.02	λ/nm	3633.60	3633.60	404.76	391.64	382.16	382.16	260.88	260.88	223.41
	f	0.0011	0.0011	0.0424	0.0000	0.0000	0.0000	0.0367	0.0367	1.2567
0.03	λ/nm	9204.96	9204.96	437.70	430.74	424.47	424.47	286.32	286.32	233.23
	f	0.0012	0.0012	0.0000	0.0300	0.000	0.0000	0.0376	0.0376	1.2457

表3 不同外电场下的激发能
Table 3. The excitation energies in different intense external electric fields,

$F/a.u.$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
-0.04	E_{ex}/eV	1.7076	1.7076	4.5037	5.5504	5.5639	5.5639	6.6680	7.3407	7.3407
-0.03	E_{ex}/eV	1.4292	1.4292	4.2732	5.0660	5.0904	5.0904	6.4861	6.8629	6.8629
-0.02	E_{ex}/eV	1.1092	1.1092	4.0087	4.6208	4.6563	4.6563	6.3120	6.4152	6.4152
-0.01	E_{ex}/eV	0.7742	0.7742	3.7458	4.2153	4.2621	4.2621	5.9896	5.9896	6.1411
0.0	E_{ex}/eV	0.4162	0.4162	3.4982	3.8439	3.9019	3.9019	5.5758	5.5758	5.9620
0.01	E_{ex}/eV	0.2440	0.2440	3.2695	3.4966	3.5651	3.5651	5.1636	5.1636	5.7644
0.02	E_{ex}/eV	0.3412	0.3412	3.0631	3.1658	3.2443	3.2443	4.7525	4.7525	5.5495
0.03	E_{ex}/eV	0.1347	0.1347	2.8326	2.8784	2.9209	2.9209	4.3303	4.3303	5.3160

综上所述, 电场对激发波长、振子强度都有影响, 可望通过改变外电场控制其发光范围, 这对光电材料的光学特性研究有一定理论指导意义.

4 结 论

本文采用B3PW91/Lan12dz方法探究不同外电场(-0.04 a.u.—0.03 a.u.)下CdSe分子的基态性质和光谱性质, 结果表明:

1) 外电场对CdSe分子的键长、分子总能量、偶

极矩、谐振频率、红外谱强度、HOMO, LUMO能级都有影响; 而能隙 E_g 随着电场的增大而减小, 占据轨道的电子易于被激发至空轨道, 形成空穴.

2) 无电场时, 第1, 2激发态, 第5, 6激发态, 第7, 8激发态为能量简并态, 电场的作用使得第7, 8激发态能量简并变化为8, 9激发态能量简并. 由基态到第4, 5, 6激发态的跃迁是偶极禁戒的, 不满足偶极跃迁条件. 另外, 电子跃迁光谱强度受外电场的影响且对振子强度的影响较为复杂, 有的增大有的减小.

3) 无电场时得到的激发波长与实验值符合很好. 加外电场时, 同一激发态的激发能减小, 对应的激发波长增加, 出现红移.

参考文献

- [1] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545
- [2] Alivisatos A P 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13226
- [3] Coe S, Woo W K, Bawendi M, Bulović V 2002 *Nature* **420** 800
- [4] 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
- [5] Dahan M, Levi S, Luccardini C, Rostaing P, Riveau B, Triller A 2003 *Science* **302** 442
- [6] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [7] Troparevsky M C, Chelikowsky J R 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 943
- [8] Jha P C, Seal P, Sen S, Ågren H, Chakrabarti S 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 728
- [9] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, Jesus M. Ugalde 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 10502
- [10] Yang P, Tretiak S, Masunov A E, Ivanov S 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 074709
- [11] Wu S X, Liu H Z, Liu H M, Wu Z S, Du Z L, Schelly Z A 2007 *Nanotechnology* **18** 485607
- [12] Yu M, Fernando G W, Li R, Papadimitrakopoulos F, Shi N, Ramprasad R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 231910
- [13] Nadler R, Sanz J F 2013 *Theor. Chem. Acc.* **132** 1
- [14] Kasuya A, Sivamohan R, Barnakov Y A, Dmitruk I M, Nirasawa T, Romanyuk V R, Kumar V, Mamykin S V, Tohji K, Jeyadevan B, Shinoda K, Kudo T, Terasaki O, Liu Z, Belosludov R V, Sundararajan V, Kawazoe Y 2004 *Nat. Mater.* **3** 99
- [15] Nagaoka M, Ishii S, Noguchi Y, Ohno K 2008 *Mater. Trans.* **49** 2420
- [16] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Shen X H 2005 *Chin. Phys. Soc.* **14** 1101
- [17] Cooper G, Burton G R, Chan W F, Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **196** 293
- [18] Yao D Y, Xu G L, Liu X F, Zhang X Z, Liu Y F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 103101
- [19] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
- [20] Karamanis P, Maroulis G, Pouchan C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 071101
- [21] Zeng W, Ding F J, Zhao K Q 2010 *J. Sichuan Normal University (Natural Science)* **33** 228 (in Chinese) [曾薇, 丁涪江, 赵可清 2010 四川师范大学学报(自然科学版) **33** 228]
- [22] Li S X, Wu Y G, Linghu R F, Sun G Y, Zhang Z P, Qin S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 043101 (in Chinese) [李世雄, 吴永刚, 令狐荣锋, 孙光宇, 张正平, 秦水介 2015 物理学报 **64** 043101]
- [23] 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]
- [24] Herzberg G (Translated by Wang D C) 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Beijing: Science Press) pp50 (in Chinese) [格哈德·赫兹堡 著(王鼎昌 译) 1983 分子光谱与分子结构(第一卷)(北京: 科学出版社) 第 50 页]

Properties of ground state and spectrum of CdSe in different external electric fields*

Wu Yong-Gang¹⁾ Li Shi-Xiong¹⁾ Hao Jin-Xin¹⁾ Xu Mei²⁾
Sun Guang-Yu¹⁾ Linghu Rong-Feng^{1)2)†}

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

2) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

(Received 27 January 2015; revised manuscript received 26 March 2015)

Abstract

Density functional theoretical (B3PW91) method with LANL2 DZ basis sets has been used to study the equilibrium structure, total energy, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level, the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) energy level, energy gap, dipole moment, atomic charge distribution, infrared intensities of CdSe ground state molecule etc. in different intense electric fields. The excitation energy, wavelengths and oscillator strengths in ground state and the first nine different excited states are investigated by the time-dependent density functional (B3PW91) method in external electric fields. Results show that the excitation wavelength is in agreement with the experimental result and the excitation energy is close to the experimental data. With the increase of the external field, the bond length, electric dipole moment, infrared intensities are observed to decrease first, and increase afterwards. But the HOMO energy, LUMO energy, energy gap are seen to decrease. And the total energy and harmonic frequency are found to increase first, and then decrease. In addition, the external electric fields have significant effects on the excitation energy, wavelength and oscillator strengths of CdSe molecule.

Keywords: density functional theoretical, CdSe, external electric fields, spectral properties

PACS: 31.15.E-, 31.15.ae, 31.15.ag, 36.20.Kd

DOI: 10.7498/aps.64.153102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364007), Guizhou Education Department Natural Science Foundation of China (Grant No. KY[2012]051), the Guizhou Science and Technology Foundation of China (Grant No. QKHJ,[2013]2219).

† Corresponding author. E-mail: lhfr@gznc.edu.cn