

Na₅, Na₆ 和 Na₇ 团簇光学吸收谱的理论研究*

张艳萍^{1)†} 张丰收²⁾ 蒙克来^{1)‡} 肖国青¹⁾

1) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875)

3) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2006 年 5 月 11 日收到, 2006 年 11 月 15 日收到修改稿)

以含时密度泛函理论为基础, 结合从头算势方法运用含时局域密度近似计算了 Na₅, Na₆ 和 Na₇ 团簇的动力学极化强度, 并通过傅里叶变换得出了团簇的光学吸收谱. 研究表明, 计算结果可以较好地再现实验谱, 而且 Na₆ 和 Na₇ 团簇的结果和组态相互作用的结果符合较好. 二维结构和三维结构的 Na₆ 团簇的计算结果表明, 只有二维结构可出现低于 2 eV 以下的峰, 而且二维结构光谱的计算结果与实验结果符合较好.

关键词: 光吸收谱, Na 团簇, 含时局域密度近似

PACC: 3640C, 6120L

1. 引 言

随着半导体集成电路尺寸的缩小, 尺寸效应对材料特性的影响变得十分重要, 而原子团簇的研究能提供尺寸效应的微观理解. 团簇电子结构的计算有助于解释量子约束、表面重构以及晶体生长等现象, 描述表面和体材料缺陷的形成, 预测多孔性和无序材料的特性. 由于团簇光学吸收谱的形状依赖于团簇的形状和大小, 因而对其光谱的研究是十分有意义的.

由于团簇中有大量的原子存在而且缺少对称性, 团簇的计算模拟对传统的理论方法提出了很大的挑战. 基于半经验力场或原子间的相互作用势的简单经典方法通常不能很好地用于团簇, 而来自晶态的原子间相互作用势也很难描述团簇^[1]. 对于团簇的正确计算需要用量子力学方法. 在这些方法中, 基于局域密度近似(LDA)下的密度泛函理论(DFT)的从头算势方法引起了人们很大的兴趣^[2,3]. 这种方法已经成功地预测了各种固体的结构和内在特性^[4].

传统的 DFT 不能处理电子的激发态, 因而使其应用受到了很大的限制, 不能正确地描述与激发态相关的光学吸收和发射等重要的物理特性. 目前理

论上正确计算激发能和光吸收谱的方法主要有组态相互作用(CI)法^[5]、量子蒙特卡罗模拟^[6]或基于 GW 近似的 Green 函数法^[7,8]. 这些方法尽管能正确地描述电子的激发, 但由于计算量很大, 只能用于非常小的系统. 紧束缚分子动力学方法尽管计算量稍小, 但仅适合于大团簇光吸收谱的计算^[9], 而正在发展中的含时密度泛函理论(time dependent density functional theory, 简记为 TDDFT)为较好地处理电子体系相互作用和激发性质提供了有效途径. 基于 TDDFT 的一种最简单的近似即含时局域密度近似(time dependent local density approximation, 简记为 TDLDA)的凝胶(jellium)模型已经被广泛应用于描述原子、分子、固体和团簇的光吸收^[10,11]. 随着分子束和激光光谱技术的发展, 实验已经能够提供光谱形状和吸收截面绝对值的信息. 目前碱金属团簇的光学吸收特性已经在实验上和理论上进行了广泛的研究^[12-20]. 碱金属团簇可以作为检验 TDDFT 在计算光学吸收特性有效性的一个很好研究对象.

本文以 TDDFT 方法为基础, 结合从头算势方法运用 TDLDA 计算了 Na₅, Na₆ 和 Na₇ 团簇的动力学极化强度, 并通过傅里叶变换得出了团簇的光学吸收谱, 所得结果与实验数据和 CI 方法得到结果符合较好.

* 国家自然科学基金(批准号:10575012, 10435020, 10405025, 10535010)资助的课题.

† E-mail: ypzhang@impcas.ac.cn

2. 理论方法

在 TDDFT 的理论框架下, 一个相互作用的多电子体系的物理可用具有相同含时电子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ 的无相互作用系统来等效描述. 若用 $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ 表示无相互作用的单粒子波函数, 系统的含时电子密度可表示为

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_j \phi_j^*(\mathbf{r}, t) \phi_j(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

这里 $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ 满足含时 Kohn-Shan(TDKS) 方程^[21, 22]

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) &= \hat{H}_{\text{KS}} \phi_j(\mathbf{r}, t) \\ &= \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}, t)] \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

式中 V_{eff} 为 Kohn-Shan 有效势, 由下式表示:

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}} &= V_{\text{ion}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + V_H[n(\mathbf{r}, t)] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (3)$$

这里, V_{ion} 为离子的背景势, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ 为外场势, V_H 为电子的库仑势, 交换关联势 V_{xc} 是电子密度的唯一泛函, 在实际中必须作近似, 本文选取 TDLDA. V_{ion} , V_H 和 V_{xc} 的表达式分别为

$$V_{\text{ion}} = \sum_i V_{\text{ps}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (4)$$

$$V_H = \int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5)$$

$$V_{\text{xc}}^{\text{TDLDA}}[n(\mathbf{r}, t)] = d\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n) \big|_{n=n(\mathbf{r}, t)}, \quad (6)$$

式中 V_{ps} 为模守恒的赝势, 在本文中采用 Troullier-Martins 方案构造^[23], \mathbf{R}_i 为第 i 个离子的位置坐标, $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)$ 是均匀电子气体的交换关联能量密度, 本文采用 Perdew 和 Zunger 的参数化形式^[24].

为了对 TDKS 方程进行积分, 使用近似时间反演对称性 (approximated enforced time-reversal symmetry) 方法^[25],

$$\begin{aligned} \phi_j(t + \Delta t) &= \exp\left(-i \frac{\Delta t}{2} \hat{H}(t + \Delta t)\right) \\ &\quad \times \exp\left(-i \frac{\Delta t}{2} \hat{H}(t)\right) \phi_j(t). \end{aligned} \quad (7)$$

式中 Δt 为时间步长, 本文选取 $\Delta t = 0.001$ fs. 我们使用四阶 Taylor 展开计算 Hamilton 量的指数, 这种近似可以在很高的精确性下保持能量守恒^[26].

为了计算系统的线性光吸收截面, 在 $t = 0$ 的时刻瞬时使用外场 $V_{\text{ext}} = \kappa_q \delta(t) \hat{D}_q$, 其中 \hat{D}_q 是三个方向上的偶极算符. 时间演化的初态为

$$\phi_j(\mathbf{r}, t_0) = \exp(i\kappa_q r_q) \phi_j^{\text{stat}}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

式中 $\phi_j^{\text{stat}}(\mathbf{r})$ 是团簇的基态轨道. 光学吸收截面 $\alpha(\omega)$ 可以通过下列表达式得到:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\alpha(\omega). \quad (9)$$

动力学极化强度 $\alpha(\omega)$ 本质上就是系统的偶极矩 $d_q(t)$ 的傅里叶变换,

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= (-1/3) \sum_{q=1,2,3} \frac{1}{\kappa_q} \\ &\quad \times \int_0^T dt \exp(i\omega t - \lambda t) [d_q(t) - d_q(0)] \end{aligned} \quad (10)$$

为了去除有限时间间隔引起的噪声信号, 我们使用了指数衰减函数 $\exp(-\lambda t)$, $1/\lambda$ 是衰减时间.

3. 计算结果及讨论

为了计算光吸收谱, 选取半径 $r = 25a_0$ 的球形区域, 网格间距为 $0.8a_0$. 采取吸收性边界条件, 只要边界离团簇足够远, 就不会影响计算结果. 首先用原子轨道线性组合法计算一组试探波函数, 然后通过自洽迭代法得到准确的基态电子密度和能量. 在此基础上, 使用沿着对角线方向的一个小的激发 $\kappa_q \approx 5.8 \times 10^{-5}/r_0$ (r_0 为玻尔半径) 使得系统处于线性区域.

本文之所以选择 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇作为研究对象, 主要原因是 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇无振动的平衡结构经历了二维到三维的转变. 我们知道, 团簇是由离子芯和束缚较松的价电子组成, 当芯级激发能和离域电子的集体运动能量相当时, 离子芯直接影响团簇的光学响应. 一般而言, Na 团簇离子芯比表面等离激元的响应能量要高, 因而离子芯的主要影响可以看作是封闭的背景由赝势来描述. 而等离激元的能量几乎都由价电子的相互作用传送, 价电子的相互作用可以由绝热的 TDLDA 很好地描述.

图 1 给出了 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇的平均偶极矩随时间的演化. 图 1(a) 显示的是具有 C_{2v} 对称性的 Na_5 的平均偶极矩随时间的演化, 图 1(b) 是具有 D_{3h} 对称性的 Na_6 的平均偶极矩随时间的演化, 图 1(c) 是具有 D_{5h} 对称性的 Na_7 的平均偶极矩随时间的演化, 图 1(d) 是具有 C_{5v} 对称性的 Na_6 的平均偶极矩随时间的演化. 从图 1 可以看出, 对于二维几何结构的 Na 团簇, 原子数越多平均偶极矩的变化就越大, 而三维几何结构的 Na 团簇与之正好相反; 对于同一种团簇, 二维结构的平均偶极矩的变化比三维结构的大.

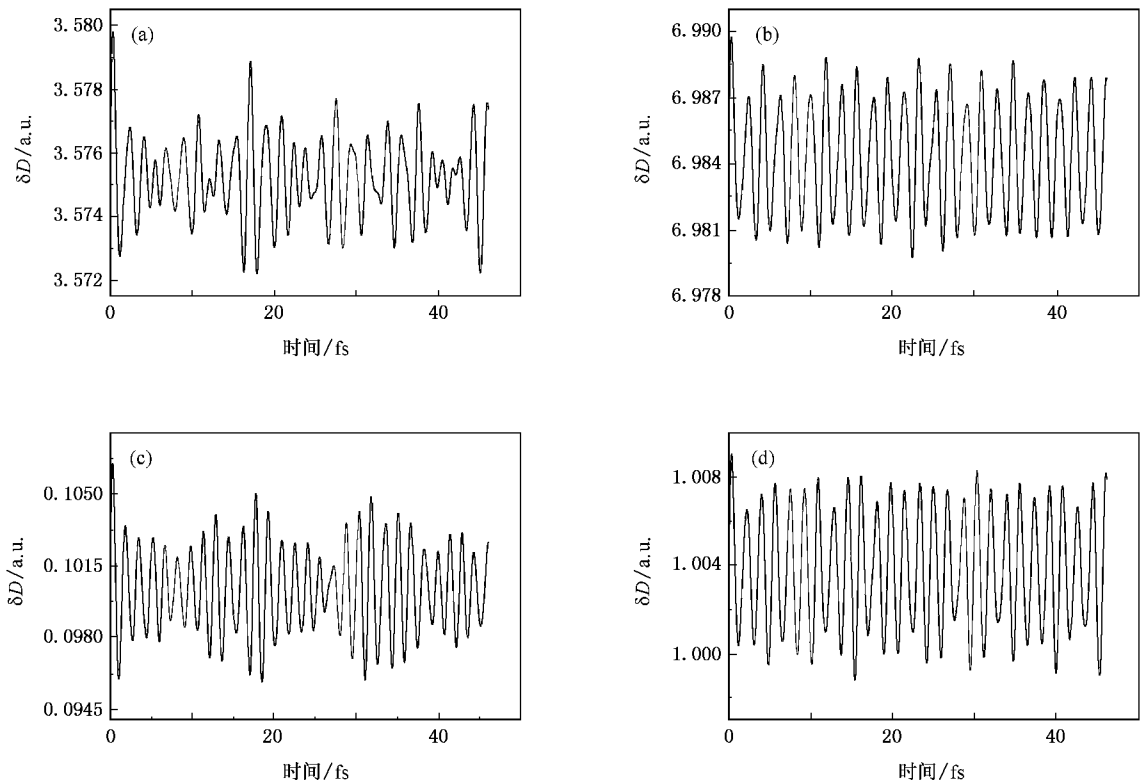


图 1 Na_5 、 Na_6 、 Na_7 团簇的平均偶极矩 δD 随时间的演化 (a) 具有 C_{2v} 对称性的 Na_5 的平均偶极矩随时间的演化 (b) 具有 D_{3h} 对称性的 Na_6 的平均偶极矩随时间的演化 (c) 具有 D_{5h} 对称性的 Na_7 的平均偶极矩随时间的演化 (d) 具有 C_{5v} 对称性的 Na_6 的平均偶极矩随时间的演化

使用方程 (9) 和 (10) 可以从平均偶极矩的变化得到光吸收谱. 图 2 给出了 Na_5 、 Na_6 和 Na_7 团簇的光学吸收截面. 图 2(a) 给出的是具有 C_{2v} 对称性的 Na_5 的光吸收截面, 图 2(b) 给出的是具有 C_{5v} 对称性的 Na_6 的光吸收截面, 图 2(c) 给出的是具有 D_{5h} 对称性的 Na_7 的光吸收截面, 图 2(d) 给出的是具有 D_{3h} 对称性的 Na_6 的光吸收截面. 图 2 中的实线是本文计算的结果, 点线是从文献 [11] 改编得到的实验结果. 在计算中, 指数衰减函数中的常数取 0.06 eV . 从图 2(a) 可看出, Na_5 团簇的实验谱只有一个展宽的波带, 对应的跃迁能量为 2.04 eV . 这是由于实验上分辨率的限制不能将几个跃迁分辨开而导致的. 我们的计算在实验谱的范围内显示了四个峰, 能量分别为 2.00 、 2.26 、 2.44 、 2.74 eV . 从图 2(b) 可以看出, Na_6 团簇光学谱的实验测量显示了两个显著的峰, 能量分别为 2.08 、 2.85 eV . 另外还有 1.78 和 2.44 eV 两个比较微弱的峰. 金字塔形结构的 Na_6 团簇 (C_{5v} 对称性) 的计算光谱显示了 2.35 、 2.87 和 3.18 eV 的峰. 我们将平面结构的 Na_6 (D_{3h} 对称性)

团簇的光谱显示在图 2(d) 中, 从图中可看出计算谱中有两个显著的峰, 峰位置分别为 2.16 、 3.25 eV . 另外在实验测量的范围内还有 1.43 、 2.50 eV 两个微弱的峰. 金字塔形和平面结构的 Na_6 团簇的光吸收谱一个显著的区别是只有平面结构的 Na_6 团簇有低于 2 eV 的峰出现. 平面结构的 Na_6 团簇的计算结果更符合实验值, 但是平面结构的 Na_6 团簇的最强峰的强度与实验值相差比较大, 因此实验中的 Na_6 团簇很可能混合了这两种结构. Na_6 团簇的这两种结构在各种温度下的稳定性 (rigidity) 已经通过 Car-Parrinello 方法 [27] 进行了研究, 结果表明: 当 $T = 100 \text{ K}$ 时, 这两种结构都是稳定的, 它们只能在零温结构附近做小幅振动; 当 $T = 350 \text{ K}$ 时, 金字塔形结构的团簇变得不稳定, 顶点的原子向前或向后运动; 当温度达到 600 K 时, 这两种结构开始互相转换. 由于实验是在某一确定温度下进行的, 因此混合这两种结构的 Na_6 团簇也是很有可能存在的. 图 2(c) 显示的是 Na_7 团簇光谱的实验值和我们对于五角双锥结构的 Na_7 团簇 (D_{5h} 对称性) 的计算值. 实验谱显示了三

个峰,分别为 2.20, 2.44, 2.65 eV. 我们的计算结果在实验测量的范围内显示了 1.7, 2.37, 2.61, 3.04

eV 四个峰. 除了 1.7 eV 的峰外, 计算谱较好地再现了实验谱.

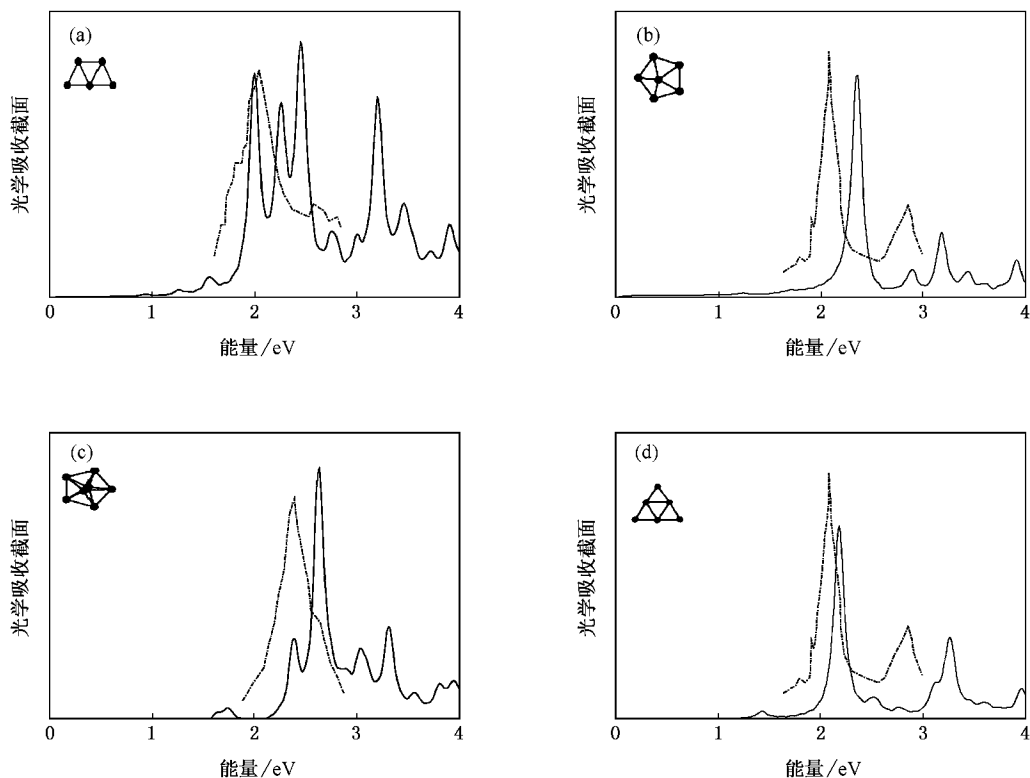


图2 Na_5 , Na_6 , Na_7 团簇的光学吸收截面 (a)具有 C_{2v} 对称性的 Na_5 的光学吸收截面 (b)具有 C_{5v} 对称性的 Na_6 的光学吸收截面 (c)具有 D_{5h} 对称性的 Na_7 的光学吸收截面 (d)具有 D_{3h} 对称性的 Na_6 光学吸收截面. 实线是本文的计算结果, 点线是文献 [11] 的实验结果

表 1 给出了实验测量和我们 TDLDA 计算的 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇的选择跃迁的能量. 作为参考, 表 1 还列出了自洽电离势 $\Omega_{\text{ion}}^{\text{SCF}}$ 、最高占有的 Kohn-Sham LDA 轨道电离能 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LDA}}$ 和每一个跃迁的标定, 其中每一个跃迁的标定来自 CI 计算的结果. 所有的能量单位都是 eV. 由于 CI 方法是一种后 Hartree-Fock 方法, 与 Hartree-Fock 方法相比, 为了计入电子的关联作用, CI 方法使用了由构型态函数线性耦合得到的变分函数, 而这些构型函数由自旋轨道构建, 如果展开项中包含了适合对称性的所有可能的构型态函数, 就是完全 CI, 可以准确地确定单粒子基组限定的空间内的电子薛定谔方程, 能准确地给出每一个态的能量. 从这个意义上看, CI 方法是目前计算光吸收谱精度最高的一种方法, 因此在这里我们以 CI 方法给出的标定作为参考. 自洽电离势 $\Omega_{\text{ion}}^{\text{SCF}}$ 通过在平衡位置计算所得的中性团簇和带电团簇的总能量之差得到. 最高占有的 Kohn-Sham LDA 轨道电

离能 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LDA}}$ 通过最高占有轨道能量的负值得到. 从表 1 可以看出, 我们计算的 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇的光学吸收谱符合偶极辐射的跃迁规则, 与实验谱也符合较好. 研究表明, 我们所计算的高于 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LDA}}$ 的能量与实验值符合较好, 低于 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LDA}}$ 的能量与实验值符合更好.

复杂的 CI 方法对于平面结构的 Na_6 团簇光吸收谱的计算结果为 1.59, 2.17, 2.53, 3.09 eV, 分别属于 $1^1A_1 \rightarrow 1^1B_2/2^1A_1$, $1^1A_1 \rightarrow 3^1B_2/4^1A_1$, $1^1A_1 \rightarrow 2^1B_1/7^1A_1$, $1^1A_1 \rightarrow 5^1B_1/11^1A_1$ 的跃迁^[10,11]. 我们的结果 (1.43, 2.16, 2.50, 3.25 eV) 比随机相近似 (random-phase approximation)^[28] 更接近 CI 计算的结果. 我们对于具有 D_{5h} 对称性的 Na_7 团簇的计算 (1.7, 2.37, 2.61, 3.04 eV) 除了 3.04 eV 的峰外与 CI 的结果 (1.47, 2.33, 2.49, 2.59 eV) 符合也比较好. 由于在我们的计算中没有考虑自旋-轨道耦合效应, 因此目前尚不能给出多重态和单态跃迁的信息.

表 1 TDLDA 计算和实验测量所得的光吸收谱中选择跃迁的能量和标定(能量单位为 eV)

团簇	实验值	TDLDA 计算值	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LDA}}$	$\Omega_{\text{ion}}^{\text{SCF}}$	标 定
Na_5 (C_{2v})	2.04	2.00	2.61	4.26	$1^2A_1 \rightarrow 4^2B_2/5^2B_2$
		2.26			$1^2A_1 \rightarrow 8^2A_1$
		2.44			$1^2A_1 \rightarrow 9^2A_1$
		2.74			$1^2A_1 \rightarrow 8^2B_1$
Na_6 (C_{5v})	1.78		3.08	4.55	$1^1A_1 \rightarrow 1^1B_2/2^1A_1$
	2.08	2.35			$1^1A_1 \rightarrow 3^1B_2/4^1A_1$
	2.44	2.87			$1^1A_1 \rightarrow 2^1B_1/7^1A_1$
	2.85	3.18			$1^1A_1 \rightarrow 4^1B_1/11^1A_1$ $5^1B_1 \rightarrow 6^1B_1$ $8^1B_1 \rightarrow 9^1B_2$
Na_6 (D_{3h})	1.78	1.43	3.08	4.55	$1^1A_1 \rightarrow 1^1B_2/2^1A_1$
	2.08	2.16			$1^1A_1 \rightarrow 3^1B_2/4^1A_1$
	2.44	2.50			$1^1A_1 \rightarrow 2^1B_1/7^1A_1$
	2.85	3.25			$1^1A_1 \rightarrow 4^1B_1/11^1A_1$ $5^1B_1 \rightarrow 6^1B_1$ $8^1B_1 \rightarrow 9^1B_2$
Na_7 (D_{5h})		1.70	2.58	4.20	$1^2A_1 \rightarrow 4^1B_1/5^2A_1$
	2.20	2.37			$1^2A_1 \rightarrow 10^2A_1/9^2B_1$
	2.40	2.61			$1^2A_1 \rightarrow 11^2B_1$
	2.65	3.04			$1^2A_1 \rightarrow 15^2B_1$

4. 结 论

本文以 TDDFT 为基础, 结合从头算赝势方法运用 TDLDA 计算了 Na_5 , Na_6 和 Na_7 团簇的动力学极化强度, 并通过傅里叶变换得出了团簇的光学吸收谱. 研究表明, 本文的计算结果能较好地再现实验谱, 而且 Na_6 和 Na_7 团簇的计算结果与 CI 的计算结果符

合较好. 计算结果还显示出平面结构(D_{3h} 对称性)和金字塔形结构(C_{5v} 对称性)的 Na_6 团簇光谱的显著不同之处在于只有前者能产生低于 2 eV 以下的峰. 平面结构比金字塔形结构的 Na_6 团簇与实验值符合更好.

由于实验都是在有限温度下进行的, 而目前这方面的计算都未考虑温度的效应, 因而有限温度下电子吸收谱的完全描述需要进一步发展.

- [1] Andreoni W, Pastore G 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10243
- [2] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [3] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [4] Payne M C, Teter M P, Allan D C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [5] Saunders V R, van Lenthe J H 1983 *Mol. Phys.* **48** 923
- [6] Ceperley D M, Bernu B 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 6316
- [7] Sham L J, Rice T M 1966 *Phys. Rev.* **144** 708
- [8] Hedin L 1965 *Phys. Rev. A* **139** 796
- [9] He C L, Wang F, Li J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1911 (in Chinese) [何春龙、王 锋、李家明 2003 物理学报 **52** 1911]
- [10] Ekardt W 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1925
- [11] Ekardt W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6360
- [12] de Heer W A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611
- [13] Bonacic-Koutecky V, Fantucci P, Koutecky J 1990 *Chem. Rev.* **91** 1035
- [14] Bonacic-Koutecky V, Fantucci P, Koutecky J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 3802
- [15] Bonacic-Koutecky V, Pittner J, Scheuch C *et al* 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7938
- [16] Wang C R C, Pollack S, Cameron D *et al* 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 3787

- [17] Wang C R C , Pollack S , Dahlseid T A *et al* 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7931
- [18] Wang F , Zhang F S , Xiao G Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 667 (in Chinese) [王 锋、张丰收、肖国青等 2001 *物理学报* **50** 667]
- [19] Wang F , Zhang F S , Suraud E 2003 *Chin. Phys.* **12** 164
- [20] Ondia G , Reining L , Godby R W *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 818
- [21] Gross E K U , Kohn W 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2850
- [22] Gross E K U , Kohn W 1990 *Adv. Quan. Chem.* **21** 255
- [23] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [24] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [25] Marques M A L , Castro A , Betsch G F *et al* 2003 *Compt. Phys. Commun.* **151** 60
- [26] Yabana K , Betsch G F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4484
- [27] Rühlisberger U , Andreoni W 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 8129
- [28] Rowe D J 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 153

Optical absorption spectra of Na_5 , Na_6 and Na_7 clusters : a theoretical study *

Zhang Yan-Ping^{1)†} Zhang Feng-Shou²⁾ Meng Ke-Lai^{1)‡} Xiao Guo-Qing¹⁾

¹⁾ *Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)*

²⁾ *Institute of Low Energy Nuclear Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China)*

³⁾ *Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

(Received 11 May 2006 ; revised manuscript received 15 November 2006)

Abstract

In the frame of time-dependent density functional theory , the dynamical polarizabilities of Na_5 , Na_6 and Na_7 clusters are calculated using a time-dependent local density approximation . By using Fourier transformation , the optical absorption spectra of Na_5 , Na_6 and Na_7 clusters are obtained from their dynamical polarizabilities . It is shown that experimentally measured optical absorption spectra of Na_5 , Na_6 and Na_7 clusters are reproduced in our calculations . Furthermore , the calculations of Na_6 and Na_7 clusters are in good agreement with the results of configuration interaction method . Compared with the three-dimensional structure of Na_6 , the calculated optical absorption spectra of Na_6 with the two-dimensional structure are more close to the experimental data .

Keywords : optical absorption spectra , Na clusters , time-dependent local density approximation

PACC : 3640C , 6120L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10575012 , 10435020 , 10405025 , 10535010).

† E-mail : ypzhang@impcas.ac.cn