

幻数尺寸 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的几何结构、电子与光学性质的第一性原理研究*

郭 钊¹⁾ 陆 斌¹⁾ 蒋 雪¹⁾²⁾ 赵纪军^{1)2)†}

1) (大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

2) (大连理工大学高科技研究院, 大连 116024)

(2010 年 1 月 12 日收到; 2010 年 2 月 23 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用第一性原理分子动力学模拟退火方法, 对 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 的最低能量结构进行了全局搜索. 发现锂团簇的生长模式是以单个或多个嵌套的正多面体为核心, 其余原子以五角锥为基本单元围绕核心生长. 基于最低能量结构的第一性原理电子结构计算得到锂团簇的分子轨道能级分布与无结构凝胶模型给出的电子壳层完全一致. 在总电子数相同的情况下, 团簇中的离子数和带电荷状态对于电子结构影响不大, Li_{19} , Li_{20} , Li_{21}^+ 以及 Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 团簇分别呈现相似的能级分布和能隙. 这表明动量序在这个尺寸的锂团簇中占据主导地位. 模拟的锂团簇光吸收谱呈现巨共振现象, 峰位与实验值一致. 在总电子数相同的情况下, 随着正离子数的增加, Li 团簇的极化率逐渐减小而吸收峰发生蓝移.

关键词: 团簇, 电子结构, 极化率, 光吸收

PACS: 36.40.Gk, 36.40.Mr, 36.40.Wa

1. 引言

近年来, 原子团簇的研究逐步成为多学科交叉的热点领域, 对团簇的深入研究有助于揭示从微观的单个原子, 分子到宏观凝聚态的演变规律, 为微观尺度的材料设计和改性提供科学依据^[1-4]. 锂是元素周期表中的第一个金属元素, 其最外层只有一个电子, 电子排布是 $1s^2 2s$. 由于泡利原理, 锂原子中 $2s$ 上的价电子不能很深地穿入到核区域^[5]. 因此在简单金属团簇的理论和实验研究中, 锂团簇作为典型的模型系统, 尤为人们所关注. 和其他碱金属团簇相类似, 实验上锂团簇的质谱呈现出显著的幻数特征^[6], 这种特性可以由基于无结构凝胶模型的电子壳层结构来描述^[7]. 在凝胶模型描述下, 团簇中的离域价电子在正离子的平均势场中运动, 其能级按照一定的壳层排布; 同时这些电子的集体振动形成等离子激元, 引发光吸收中所谓的“巨共振”现象^[8,9].

近 20 年来, 锂团簇的实验研究取得了很大进

展. 电子自旋共振、红外光谱、拉曼光谱等一系列谱学方法被应用于表征锂团簇的电子结构和光学性质. 例如, Kornath 等^[10]用拉曼光谱研究了 Li_2 , Li_4 , Li_8 团簇, 并结合从头计算确定了这些团簇的几何结构. Ellert 等^[5]测量了 Li_4^+ , Li_9^+ 和 Li_{21}^+ 的光吸收截面, 发现了其振荡强度显著小于 Na. 对于含有 100—1500 个原子大尺寸锂团簇, Bréchnignac 等^[11]研究了它们的集体激发现象, 并且观察到随着尺寸的增加米氏共振能出现蓝移. 随后的研究中, 他们又测量了带正电荷的 Li_n^+ ($n \leq 95$) 团簇的解离能和结合能^[12]. Dugourd 等^[13]测量了锂团簇的电离能, 观察到奇偶效应, 并且在 $n = 8, 20$ 时出现闭壳层结构. Benichou 等^[14]用射束偏转方法获得了 Li_n ($n = 2-22$) 的静态极化率, 发现了静态极化率和偶极共振频率的一致性. 他们还测量了 Na-Li 混合团簇的静态极化率, 并将实验值与从头计算的理论值进行了对比^[15].

然而, 实验手段上难以直接确定团簇的几何构型, 基于 Hartree-Fock (HF) 理论的量子化学从头计算被普遍用于预言小尺寸锂团簇的基态结构和电

* 大学生创新性实验计划 (批准号: 081014115) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-06-0281) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn

子性质. Rao 等^[16,17]采用非约束的 HF 理论加以组态相互作用方法修正研究了小尺寸 Li_n 团簇 ($n \leq 5$) 的结合能和电离能随尺寸的变化规律. Wang^[18] 等采用 HF 方法和 STO-6G 及 STO-6-21G 基组对中性 and 带电 Li_n ($n \leq 7$) 团簇的结构进行了计算. Boustani 等^[19]采用 MRD-CI 方法对 Li_n ($n \leq 14$) 团簇的几何结构和电子结构做了深入研究. Sugino 和 Kamimura^[20]基于局域轨道 HF 理论计算了 Li_n 团簇 ($n \leq 36$) 的平衡结构及其稳定性. Wheeler 和 Schaefer^[21]用高精度 CCSD/cc-pwCVQZ 方法计算了小尺寸 Li_n 团簇和 Li_nH 团簇 ($n = 1-4$) 的电离能.

由于从头计算方法计算量较大, Kohn-Sham 密度泛函理论 (DFT) 被更多应用于较大尺寸锂团簇的研究中. 基于 DFT 计算, Gardet 等人^[22]指出 Li_n 团簇 ($n \leq 20$) 的结构生长模式基于五角双锥, 并讨论了其电子性质. 在相同尺寸范围内, Fournier 等^[23]用 Tabu 搜索算法对锂团簇的几何结构进行了全局搜索, 发现两类基态结构: 1) 五角双锥体, 二十面体和其他相关的密堆结构; 2) 基于正方形反棱柱的类体心立方结构. 最近, Jose 和 Gadre^[24]提出了一种分子静电势引导方法用来构造 Li_n 团簇 ($n = 4-58$) 结构, 再利用 DFT 计算进行结构优化来确定最稳定的结构. Chandrakumar 等^[25]用 B3LYP 方法, 计算了少于十个原子锂团簇的电子性质, 发现了电离能和极化率之间具有明确的关联.

除了几何与电子结构之外, 锂团簇的光学性质也为人们所关注. HF-CI 方法从头计算可以重复实验测得的小尺寸 Li_n 团簇 ($n \leq 8$) 光谱数据^[11,26-28]. Pacheco 等人用朗之万量子分子动力学得到 Li_8 和 Li_{20} 团簇的平衡构型, 并结合含时密度泛函理论 (TD-DFT) 计算了 Li_8 和 Li_{20} 团簇的静态极化率和光吸收截面^[29]. 对于中等尺寸的锂团簇, 在随机相位近似下考虑离子结构的凝胶模型被用于描述 Li_n 和 Li_n^+ 团簇 ($n = 8-147$) 的米氏共振现象^[30,31]. 其中 Blundell 等^[30]发现 Li_{21}^+ 比 Li_{20} 要呈现出更少的吸收峰, Li_{139}^+ 的光吸收截面的理论结果和实验值^[7]符合得很好.

尽管前人对于锂团簇已经有以上的大量研究, 但是仍然存在一些问题有待深入理解. 例如锂团簇的几何结构和电子结构之间是如何相互影响的, 哪一种效应占据主导地位, 考虑具体离子结构的第一性原理计算与无结构凝聚模型对于团簇电子结构的描述是否一致, 电子数、离子数、电荷状态分别对

于团簇的电子结构和光学性质有何影响? 对于这些问题的研究, 将丰富我们对于简单金属团簇的认识, 对于团簇物理具有重要意义. 为此, 在本文中我们研究了幻数尺寸的 Li_{20} 和 Li_{40} 团簇, 以及和它们具有相同总电子数的带 (正、负) 电荷的 Li_{19}^- , Li_{21}^+ 和 Li_{39}^- , Li_{41}^+ 团簇, 采用基于量子力学的第一性原理分子动力学方法搜索这些团簇的最低能量结构, 并讨论了其电子和光学性质.

2. 计算方法

团簇物理中, 对于尺寸在 10 个原子以上的团簇, 由于势能面上存在数量庞大的异构体, 确定基态能量结构非常困难, 必须采用全局搜索方法. 在本工作中, 我们采用第一性原理分子动力学模拟退火的方法, 对 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 的最低能量结构进行了全局搜索. 第一性原理分子动力学计算采用非极化自旋全电子密度泛函理论和 DNP 基组^[32]; 交换关联作用取局域密度近似 (LDA); 采用 Harris 泛函近似^[33]非自洽求解电子结构基态获得体系的总能和各原子上的力. 所有计算采用基于密度泛函理论的全电子 DMol³ 程序包^[34]来完成.

对于所研究的每一个锂团簇, 首先随机产生初始结构, 然后采用基于恒温分子动力学的模拟退火方案, 把温度从 1000 K 的高温 (高于锂固体的熔点为 453.69 K) 逐步降低到室温 300 K, 每次降低 50 K. 每个温度点, 在 NVT 系综下退火 50 ps, 总退火时间达到 0.7 ns, 分子动力学的时间步长取为 1 fs. 退火得到的终态结构, 进一步用 DMol³ 软件包中的 TNP 基组进行高精度的电子结构计算和几何结构优化. 交换关联作用采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函^[33]. 电子结构自洽场计算的收敛判据设为 10^{-6} Hartree (1 Hartree = 27.2 eV), 在优化过程中不加对称性约束, 力的收敛判据为 0.002 Hartree/Å, 位移的收敛判据为 0.005 Å.

在平衡结构的基础上, 采用含时密度泛函 (TD-DFT)^[35,36]和 B3LYP 方法^[37]计算团簇的极化率和光吸收谱, 由 Gaussian 03 程序^[38]完成. 其中极化率计算采用 3-21+G(d) 基组; 由于计算量较大, 光吸收谱计算采用 3-21+G 基组. 与 PBE 方法相比, 用 B3LYP 方法计算得到的锂光学性质的理论值与实验值符合得更好. 例如, 用 TDDFT/B3LYP/3-21+G 方法计算的具有平面菱形结构的 Li_4 团簇的

五个主吸收峰分别为 1.72, 2.13, 2.31, 2.68 和 3.01 eV, 与实验值 (1.80, 2.08, 2.36, 2.65 和 2.93 eV) 符合得很好, 而采用 PBE 泛函计算只得出了四个主吸收峰 (1.55, 2.15, 2.72 和 3.02 eV).

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

经过第一性原理分子动力学模拟退火结合高精度 PBE/TNP 结构优化后得到的 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的最低能量结构在图 1 给出, 对称性在表 1 中列出.

可以看出, 锂团簇的几何结构符合一定的生长机理. 即以一个或多个相互嵌套的正多面体为核心, 外围以五元环为基础单元构成笼状结构, 剩余的最外围原子与核心多面体的一个顶点相连, 穿过外围笼状结构上的一个五元环中心, 构成五角锥.

对于 Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ , 团簇的基本核心结构为正四面体. Li_{19}^- 的外围笼状结构由五个较为明显的五元环组成. 剩下的最外围原子中有三个原子分别与四面体的三个顶点相连, 穿过位于上部的三个五元环. 位于底部的两个五元环则互相重叠, 各有一个位于五元环上的原子与四面体的第四个顶点相连, 穿过彼此中心. Li_{20} 比 Li_{19}^- 多加的一个原子位于外围结构的腰部位置, 仍然构成五个明显的五元环, 最外围原子位置与 Li_{19}^- 类似. Li_{21}^+ 比 Li_{20} 多加的一个原子位于下部, 外围笼状结构上共有七个五元环. 与 Li_{19}^- , Li_{20} 结构相似, 有三个最外围原子分别与四面体的三个顶点相连, 穿过位于上部的三个五元环. 下部的四个五元环则彼此重叠, 共有四个位于五元环上的原子与四面体顶点相连互相穿过五元环的中心.

锂团簇几何结构的生长规律在 Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 上得到了更明确的体现. Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 团簇的核心均为 13 个原子组成的实心正二十面体, 外围笼状结构为由 20 个原子以五元环为基础组成的正十二面体. 围绕这个 Li_{33} 结构, 剩下的第六、七、八个原子分别与核心正二十面体的一个顶点相连, 穿过外围正十二面体笼状结构上的一个五元环中心, 构成五角锥. 值得注意的是, 最外层的六、七、八个原子在空间上并不是随意排布的. 前六个原子构成了一个更大的五角锥, 第七与第八个原子则加在与更大的五

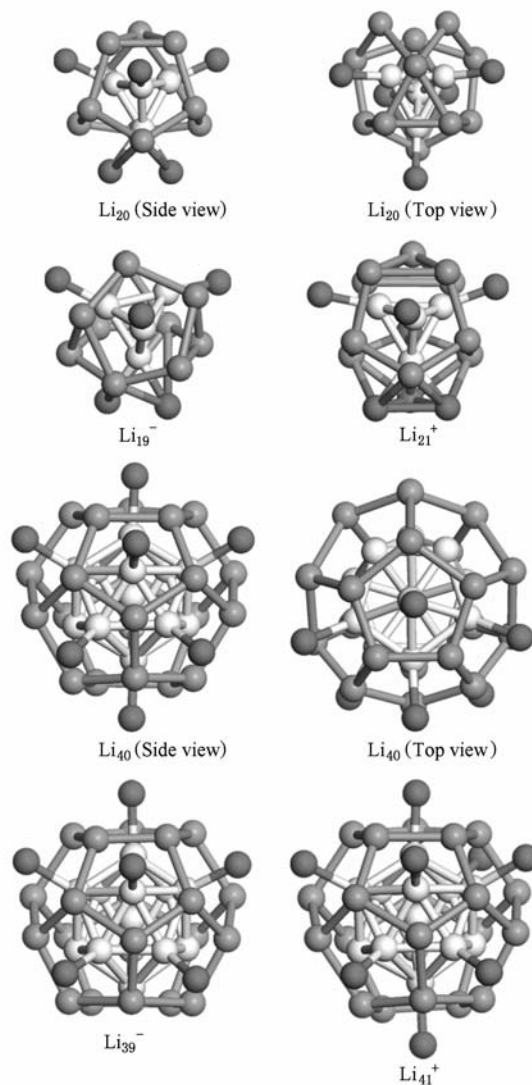


图 1 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的最低能量结构. 不同灰度的球对应不同壳层的原子. 对于中性 Li_{20} 和 Li_{40} 团簇, 分别给出侧视图 (左) 和俯视图 (右)

边形中的某个原子完全对称的位置, 与核心一起构成三个重叠的正二十面体. Jose 等^[24] 用分子静电势引导/DFT 结构优化方法所构造了 Li_{40} 团簇的最低能量结构, 其团簇结构核心为六角锥.

对于 Li_{20} , 我们与文献上报道的三种结构作了对比. Gardet^[22] 和 Jose^[24] 分别用 DFT 方法构造了两个基于双二十面体的 Li_{20} 结构. 其中, C_{2v} 结构^[22] 是在双正二十面体腰部增加一个原子得到, C_s 结构^[24] 是在一个不完全的双正二十面体 (底部缺失一个原子) 的顶部增加两个原子得到. 在同一精度 PBE/TNP 之下优化这两个结构. 对比发现: 本工作采用第一性原理模拟退火方法得到的 Li_{20} 结构, 能

量比对称性为 C_s 和 C_{2v} 的结构分别低了 0.59 eV 和 0.62 eV. 在金团簇^[39,40]的研究中发现 Au_{20} 具有高度对称的四面体结构(T_d). 与之类比,我们将具有 T_d 对称性的 Li_{20} 团簇进行结构优化之后,发现其能量比我们的结构高了 1.76 eV. 以上比较,说明了我们所选取的全局优化方案在确定团簇最低能量结构上的合理性.

3. 2. 团簇的电子性质及团簇的稳定性

为了讨论 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的电子性质和稳定性,我们计算了 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的平均结合能(E_b)、最高占据分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道间(LUMO)之间的能隙(H-L). 具体数值详见表 1.

表 1 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的对称性, 平均结合能 E_b , 平均极化率 $\langle\alpha\rangle$ 和 HOMO-LUMO 能隙(H-L)

	对称性	H-L /(eV)	E_b /(eV/atom)	$\langle\alpha\rangle$ /($\text{\AA}^3/\text{atom}$)
Li_{19}^-	C_1	0.85	1.22	11.53
Li_{20}	C_s	1.01	1.25	8.62
Li_{21}^+	C_s	0.97	1.04	7.33
Li_{39}^-	C_{5v}	0.61	1.36	9.29
Li_{40}	C_s	0.53	1.39	7.93
Li_{41}^+	C_s	0.4	1.31	7.14

锂元素的外层 2s 轨道有一个价电子,是典型的碱金属. 锂团簇的电子结构可以由凝胶模型来近似描述. 按照无结构凝胶模型^[7,41], Li_{20} 和 Li_{40} 均为闭壳层电子结构的幻数团簇. 图 2 和图 3 分别给出了 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇价电子能级分布图. 可以看出,考虑了具体原子结构的第一性原理计算得到各个锂团簇的分子轨道能级可以划分为若干组,与无结构凝胶模型预言的电子壳层^[7](1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, ...) 顺序完全一致. Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 团簇的 20 个价电子填充至 2s 层, Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 团簇的 40 个价电子填充至 2p 层. 在总电子数相同的情况下,团簇的原子数目和带电荷状态对于电子能级分布影响不大, Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 以及 Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 团簇分别呈现相似的壳层能级分布.

锂团簇分子轨道与电子壳层模型的对应关系还可以通过分析轨道的空间分布情况进一步得到验证. 作为代表,图 4 分别画出了 Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 团簇的 1s, 1p 和 1d 能级的等值面. 可以看出,具有

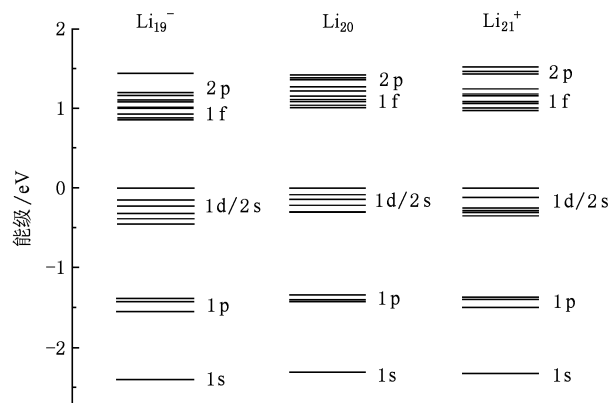


图 2 Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 的能级图(相对应的电子壳层在图上标出. 为了便于比较,将 HOMO 能级统一设为 Y 轴零点)

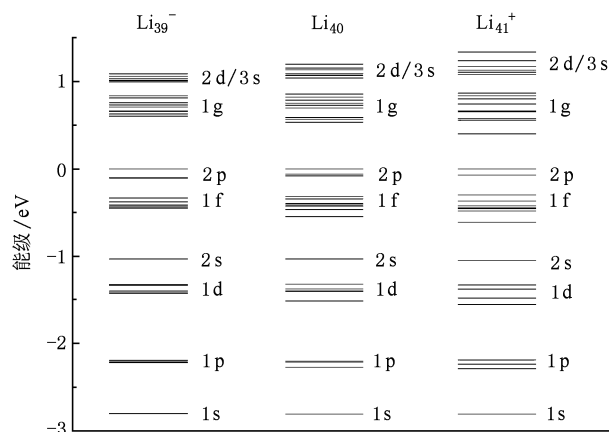
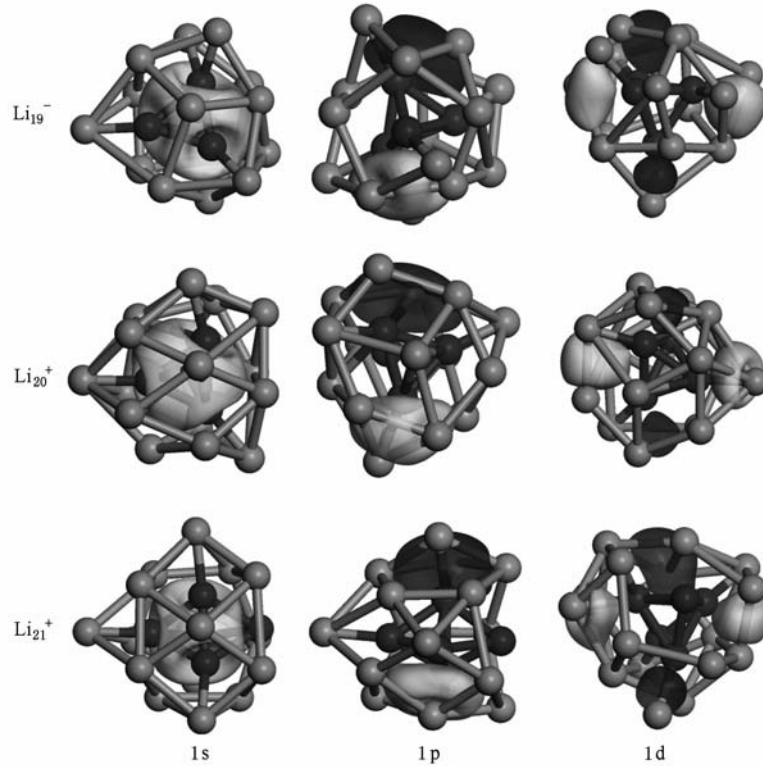


图 3 Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 的能级图(相对应的电子壳层在图上标出. 为了便于比较,将 HOMO 能级统一设为 Y 轴零点)

相同价电子数但不同原子数的团簇的 1s, 1p, 1d 分子轨道形状几乎一样,而且这些分子轨道的形状和标准的原子轨道形状非常相像,比如 s 轨道为球形, p 轨道为哑铃形, d 轨道为四梨形. 这进一步说明锂团簇可以看成具有电子壳层结构的超原子(superatom).

表 1 给出最高占据轨道与最低空轨道之间的能隙值,其大小一定程度上反映了团簇分子参与化学反应的能力. 能隙越大,其化学活性越低,所对应的团簇就越稳定. 从表 1 可以看出,总体上团簇的能隙与体系的电荷状态无明显依赖关系,对于具有相同总电子数的团簇,正电、中性和负电团簇的能隙值大致相当. Li_{20} 的能隙高达约 1 eV,符合闭壳层幻数团簇的特征,而 Li_{40} 的能隙降为 0.5 eV 左右,逐渐趋向于锂固体的金属性行为. 类似地,相同电子数情况下,结合能与团簇的带电状态之间也不敏感.

图4 Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 团簇的 1s, 1p 和 1d 分子轨道的等值面图

3. 3. 光学性质

为了更好地理解不同电荷背景对总电子数相同的锂团簇的影响,我们基于 Li_{n-1}^- , Li_n , Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) 团簇的最低能量结构,采用 B3LYP/3-21 + G (d) 方法计算了平均极化率 $\langle \alpha \rangle$. 表 1 列出计算所得各锂团簇的平均极化率,并与 Li_{20} 团簇的实验值进行比较. 我们理论计算得到的 Li_{20} 团簇平均极化率 $8.62 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 与实验值 $8.90 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ ^[15] 符合较好,仅低估 3.15%;与 Pacheco 等人^[25] 用 TD-DFT 计算得到的 Li_{20} 平均极化率 $8.42 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 也很接近.

从表中还可以看出,在相同总电子数的情况下,锂团簇的极化率随着团簇中正离子数的增加而减小. 从 Li_{19}^- 到 Li_{20} 再到 Li_{21}^+ , 团簇的极化率从 11.53 下降到 8.62 再到 $7.33 \text{ \AA}^3/\text{atom}$. 这可以归因于团簇内离子数的增加导致整体正电荷背景对电子的束缚增强,削弱了电子云在外场下的应变能力. 对于中性团簇,从 Li_{20} 到 Li_{40} 极化率下降不大,进一步说明 Li_{40} 团簇已经逐渐趋向锂块体的金属行为.

我们进一步采用 TD-DFT 和 B3LYP/3-21 + G 方法比较了 Li_{19}^- , Li_{20} 和 Li_{21}^+ 团簇的光吸收谱,计算结果如图 5 所示.

从图 5 中可以明显观察到团簇内等离子激元引起的巨共振现象,与实验观察一致^[5,9,11]. Li_{19}^- , Li_{20} 和 Li_{21}^+ 均有一个主吸收峰,能量分别为 2.57 eV, 2.81 eV, 2.99 eV. 我们计算得到 Li_{21}^+ 团簇的共振吸收峰值为 2.99 eV, 与实验值 2.95 eV^[26] 非常接近. 在金属球形液滴模型之下,共振吸收峰值的米氏频率与极化率之间的关系为^[10]

$$\omega_M^2 = \frac{e^2 N^{\text{eff}}}{m^* \alpha}, \quad (1)$$

其中, $N^{\text{eff}} = 0.77n$ 为锂团簇中有效激发的电子数, $m^* = 1.4m_e$ 为电子的有效质量, α 为平均极化率. 从(1)式估算得到的 Li_{20} 团簇米氏频率为 2.66 eV, 比 TD-DFT 的计算值低了 5%. 随着团簇中离子数的增加,共振吸收峰位发生蓝移,与极化率下降的趋势相一致,表明随着团簇内正离子数的增加使得整体正电荷背景对电子的束缚加强,从而导致需要更多能量来产生电子的集体激发.

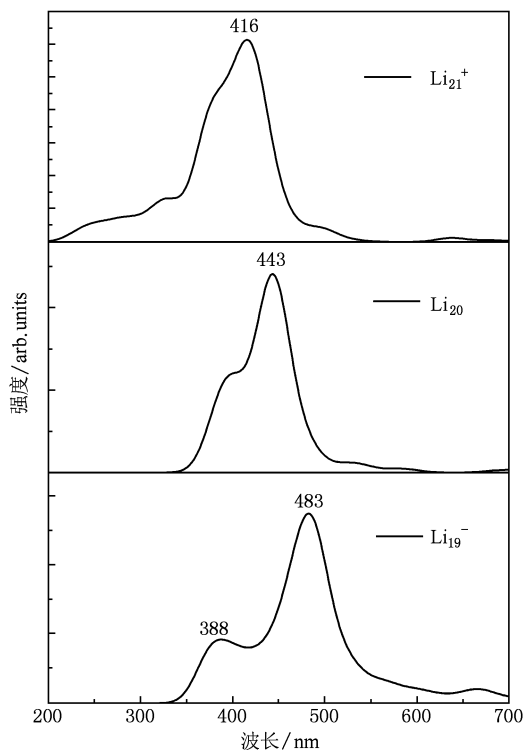


图5 TD-DFT 计算模拟的 Li_{19}^- , Li_{20} 和 Li_{21}^+ 的光吸收谱, 主吸收峰位在图上标出

4. 结 论

本文应用密度泛函理论对幻数尺寸 Li_{n-1}^- ,

Li_n , Li_{n+1}^+ 团簇 ($n = 20, 40$) 的最低能量结构、电子结构和光学性质进行了研究, 得出以下主要结论:

1. 锂团簇的生长遵循一定的结构模式, 即以一個或多个相互嵌套的正多面体为核心, 外围以五元环为基本单元构成笼状结构, 其余的表面原子与核心多面体的一个顶点相连, 穿过外围笼状结构上的一个五元环中心, 构成五角锥.

2. 第一性原理计算得到锂团簇的分子轨道能级分布与凝胶模型描述的电子壳层轨道序列吻合. 在总电子数相同的情况下, 团簇的电子结构与离子数、电荷状态不敏感. 作为封闭电子壳层的幻数团簇, Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ 团簇的 20 个价电子填充至 2s 层, 能隙约 1 eV; Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ 团簇的 40 个价电子填充至 2p 层, 能隙约 0.5 eV.

3. 模拟得到的光吸收谱呈现巨共振现象, 共振峰位与实验符合; 在相同总电子数情况下, 随着正离子数的增加, 锂团簇的极化率减小且共振吸收峰发生蓝移.

通过以上讨论, 可以认为在锂团簇中电子结构的因素 (即所谓动量序^[42]) 占主导地位, 相对来说离子几何结构的影响 (位置序) 较为次要, 因此忽略了具体离子结构的凝胶模型也能够较好地描述锂团簇的电子性质, 整个团簇可以近似看成正电荷凝胶背景下的具有一定数量离域价电子的超原子.

- [1] Li B, Yang C L, Qi K T, Zhang Y, Sheng Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3104 (in Chinese) [李 兵、杨传路、齐凯天、张岩、盛 勇 2009 物理学报 **58** 3104]
- [2] Chen L, Xu C, Zhang X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1603 (in Chinese) [陈 亮、徐 灿、张小芳 2009 物理学报 **58** 1603]
- [3] Lu Z H, Cao J X, 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3336
- [4] Zhang C R, Chen Y H, Wang D B, Wu Y Z, Chen H S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2938
- [5] Ellert C, Schmidt M, Schmitt C, Haberland H, Guet C 1999 *Phys. Rev. B* **59** R7841
- [6] Knight W D, Clemenger K, de Heer W A, Saunders W A, Chou M Y, Cohen M L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141
- [7] de Heer W A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611
- [8] Yannouleas C, Vigezzi E, Broglia R A 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9849
- [9] Bréchnignac C, Connerade J P 1994 *J. Phys. B* **27** 3795
- [10] Kornath A, Kaufmann A, Zoerner A, Ludwig R 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 6957
- [11] Bréchnignac C, Cahuzac P, Leygnier J, Sarfati A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2036
- [12] Bréchnignac C, Busch H, Cahuzac P, Leygnier J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6992
- [13] Dugourd P, Rayane D, Labastie P, Vezin B, Chevalerey J, Broyer M 1992 *Chem. Phys. Lett.* **197** 433
- [14] Benichou E, Antoine R, Rayane D, Vezin B, Dalby F W, Dugourd P, Broyer M, Ristori C, Chandezon F, Huber B A, Rocco J C, Blundell S A, Guet C 1999 *Phys. Rev. A* **59** R1
- [15] Antoine R, Rayane D, Allouche A R, Aubert-Frecon M, Benichou E, Dalby F W, Dugourd P, Broyer M, Guet C 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5568
- [16] Rao B K, Jena P 1985 *Phys. Rev. B* **32** 2058
- [17] Rao B K, Jena P, Manninen M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 477

- [18] Wang F, Andriopoulos N, Wright N, Nagy-Felsobuki E I 1991 *J. Cluster Sci.* **2** 203
- [19] Boustani I, Pewestorf W, Fantucci P, Bonać-Koutecký V, Koutecký J 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9437
- [20] Sugino O, Kamimura H 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2696
- [21] Wheeler S E, Schaefer III H F 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 204328
- [22] Gardet G, Rogemond F, Chermette H 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9933
- [23] Fournier R, Cheng J B Y, Wong A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 9444
- [24] Jose K V J, Gadre S R 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 164314
- [25] Chandrakumar K R S, Ghanty T K, Ghosh S K 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 6661
- [26] Bréchnignac C, Cahuzac P, Carlier F, Leygnier J 1989 *Chem. Phys. Lett.* **164** 433
- [27] Dugourd P, Blanc J, Bonać-Koutecký V, Broyer M, Chevalerey J, Koutecký J, Pittner J, Wolf J P, Wöste L 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2638
- [28] Blanc J, Bonać-Koutecký V, Broyer M, Chevalerey J, Dugourd P, Koutecký J, Scheuch C, Wolf J P, Wöste L 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1793
- [29] Pacheco J M, Martins J L 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6039
- [30] Blundell S A, Guet C 1995 *Z. Phys. D* **33** 153
- [31] Yabana K, Bertsch G F 1995 *Z. Phys. D* **32** 329
- [32] Harris J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1770
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [35] Onida G, Reining L, Rubio A 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [36] Beck T L 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 1041
- [37] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [38] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A, Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004)
- [39] Li J, Li X, Zhai H J, Wang L S 2003 *Science* **299** 864
- [40] Wang J, Wang G, Zhao J 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 716
- [41] Ekardt W 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1558
- [42] Bjørnholm S 1990 *Comtemp. Phys.* **31** 390

Structural, electronic, and optical properties of Li_{n-1}^- , Li_n and Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) clusters by first-principles calculations*

Guo Zhao¹⁾ Lu Bin¹⁾ Jiang Xue¹⁾²⁾ Zhao Ji-Jun^{1)2)†}

1) (School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (College of Advanced Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 12 January 2010; revised manuscript received 23 February 2010)

Abstract

The lowest-energy structures of Li_{n-1}^- , Li_n and Li_{n+1}^+ clusters ($n = 20, 40$) were determined from first-principles simulated annealing followed by geometry optimization within the density functional theory. The growth mechanism of Li_n clusters is based on nested multiple polyhedron. Other atoms form pentagonal pyramid centered on the core polyhedron. From our first-principles calculations, the molecular orbital levels can be divided into several groups, which are in good agreement with the electron shells described by structureless jellium model. With the same amount of valence electrons, the number of ions and charge states in the Li clusters have only little effect on the electronic structures. Li_{19}^- , Li_{20} , Li_{21}^+ and Li_{39}^- , Li_{40} , Li_{41}^+ exhibit similar energy level distributions, respectively, indicating that the momentum order is the dominating factor for these clusters. The optical absorption spectra of Li_{n-1}^- , Li_n and Li_{n+1}^+ ($n = 20, 40$) clusters from time-dependent density functional theory calculations show giant resonance phenomenon and the simulated resonance peaks agree with experimental values. With same amount of valence electrons, the polarizability decreases with the number of ions and the optical resonance peaks blueshift as the ionic number increases.

Keywords: cluster, electronic structure, polarizability, optical absorption

PACS: 36.40. Gk, 36.40. Mr, 36.40. Wa

* Project supported by the Undergraduate Innovative Research Training Program (Grant No. 081014115) and the Program for New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-060281).

† Corresponding author. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn