

Cu_{n-1}Au (n = 2—10) 团簇结构、静态极化率及吸收光谱的第一性原理研究*

钱帅¹⁾²⁾ 郭新立¹⁾²⁾ 王家佳¹⁾²⁾ 余新泉¹⁾²⁾ 吴三械³⁾ 于金^{1)2)†}

1) (东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

2) (东南大学江苏省先进金属材料高技术重点实验室, 南京 211189)

3) (南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(2012年8月28日收到; 2012年10月18日收到修改稿)

采用遗传算法, 得到贵金属混合团簇 Cu_{n-1}Au (n = 2—10) 的稳态结构, 并采用分别基于静态及含时的密度泛函理论的第一性原理方法计算了团簇的静态极化率和吸收光谱. 由于 d 电子屏蔽效应的增强, 金原子的引入会导致团簇静态极化率的降低, 但立体的构型能减小这种影响. 基于含时密度泛函理论的第一性原理计算得到的吸收光谱指出, 这种屏蔽效应同时导致共振强度的明显下降. d 轨道对跃迁贡献的进一步计算, 指出 d 轨道成分是团簇的光激发中的主要贡献者, 但 d 电子的屏蔽作用并不会直接导致在激发中 d 轨道贡献的提升. 针对固定尺寸体系, Cu_{6-n}Au_n (n = 0—6) 团簇的研究进一步论证了此观点. 计算的光谱与实验值能很好地对应, 并且比其他更早的理论计算更为接近实验值.

关键词: 贵金属混合团簇, 静态极化率, B3LYP-TDDFT, 吸收光谱

PACS: 78.67.-n, 36.40.Vz, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.62.057803

1 引言

团簇具有许多与尺寸相关的奇异结构和性质, 是联接微观与宏观之间物质结构的新层次. 在过去的几十年中, 由于团簇研究重要的基础性和潜在的应用价值, 其研究在各领域均引起了广泛的兴趣. 影响团簇性质的因素包括原子数、几何构型以及电子结构等, 这些因素也最终决定了在外场作用下团簇所反映的特征, 比如极化率、光电子能谱和光学吸收谱.

近年来, 贵金属团簇和纳米颗粒如金、银、铜等由于其独特的光学、电子学和催化性能而受到了广泛的关注^[1-3]. 国内的研究主要关注于贵金属纳米结构的特殊光电性能及其等离激元效应的协同作用. 如 Au 纳米颗粒可制成 Au/SiO₂ 纳米复合薄膜并获得良好光吸收特性^[4], 而 Au 纳米筒状结

构的等离激元效应也以时域有限差分方法 FDTD 研究过^[5], Ag 纳米颗粒被嵌入 BaO 薄膜改变了其光电子发射的光谱响应^[6], 而大尺寸 Ag 纳米线可以通过产生聚乙烯吡咯烷酮控制其生长^[7], Pd 纳米球新表面等离共振带的发现更带来了光学应用前景^[8]. 而随着设备和计算水平的进一步成熟, 国际上逐步展开了一些贵金属小团簇的制备及表征. 最近在 Idrobo 和 Lecoultré 等^[9-12] 的努力下, 纯 Au, Cu 团簇的光电性质在实验和计算领域都获得了更深刻的认识. 但国内外对于混合团簇的光电性质缺乏关注, 仅有 Wang 等^[13] 从理论上研究了 Au_{n-1}Cu 团簇的结构和电子性质, 对掺杂原子的影响进行了分析. 从计算的角度来看, 铜团簇具有比金团簇更大的挑战, 因为其相关 3d 波函数无节点, 导致其价轨道高度局域化. 在这种情况下, 金原子掺杂后的情况是否将产生明显的不同? 为探讨掺杂金原子对铜团簇电子壳层结构的影响, 本文利用基于含时

* 国家自然科学基金(批准号: 21173041)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yujin@seu.edu.cn

密度泛函理论 (TDDFT) 的第一性原理对 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 团簇的光电性质进行了系统的研究.

2 计算方法

Wang 等^[14] 使用遗传算法确定了金团簇的稳定结构. 类似地, 我们在确定 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 团簇时, 使用 USPEX 软件进行遗传操作. USPEX 的主要功能是连接了 Matlab 与 VASP 软件, 将遗传算法与能量计算有效结合. 在控制 Matlab 进行结构演化时, 以 10 个结构为一代, 首代结构随机产生, 每代最好的 40% 参与下一代的演化. 新结构中 60% 来自于遗传, 20% 通过晶格转变, 20% 通过排列变化. 另外, 每代中最优的 5 个结构保留至下一代中. 在此过程中, VASP 采用了经相对论校正的投影缀加波 PAW 方法. 电子交换关联势选择广义梯度近似, 截断能选取 300 eV, K 点网格为 $2 \times 2 \times 2$.

对于团簇的几何优化、静态极化率和吸收光谱的理论计算, 则由 Gaussian09 软件完成. 近期在 DFT 计算过程中, B3LYP^[15-17] 作为较为可信的混合型泛函数在研究混合型贵金属团簇时已被成功应用^[18-20]. 鉴于此, 本文在高斯中采用的化学模型即为 B3LYP. 在描述 Cu、Au 原子的内层电子时, 由于全电子计算相当耗时, 采用包含相对论效应的有效核势 (RECP) 效率较高. 在这种近似下, 我们采用了 LanL2DZ 基组^[21] 来描述 Au 最外层 $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ 的价电子以及 Cu 最外层 $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 的价电子. 这种基组对于描述 Au-Cu 团簇的准确性已由 Yang, Wang 等人在相同 B3LYP 泛函的条件下测试过. 计算结果与实验值符合较好^[22]. 综上, 本文针对高斯软件的操作均在 B3LYP/LanL2DZ 水平下进行, 采用静态 DFT 计算了混合团簇的静态极化率, 使用 TDDFT 计算得到了团簇的激发态.

3 结果与讨论

3.1 结构

尽管 Wang 等^[14] 成功预测了贵金属团簇的稳定结构, 贵金属混合团簇的结构却缺乏相关报道. 仅最近, Wang 等^[13] 考虑了大量的可能结构, 对 Au_{n-1}Cu 团簇的稳定结构进行了预测. 由于 USPEX 已被成功地广泛用于预测晶体的结构^[23], 其遗传操作的可靠性已获得广泛认可. 并且, 在对

Au_{n-1}Cu 团簇预测的前期准备工作中, USPEX 的结果与 Wang^[13] 的报道相当一致. 因而在此, 我们利用 USPEX, 对 Cu_{n-1}Au 的稳定结构, 进行了预测, 结果如图 1 所示.

为直观认识 USPEX 如何预测团簇结构, 我们以 Cu_9Au 为例. 图 2 显示了遗传演化的进程 (阶梯曲线表示了每一代中的最低能量), 所有能量均相对于基态能量而言.

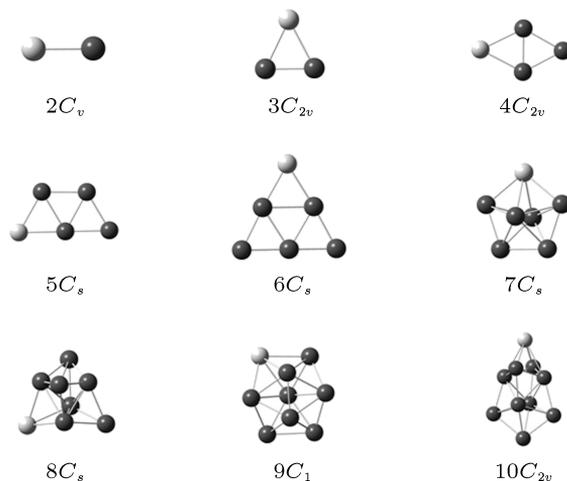


图 1 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 的稳定构型, 其对称性也相应列出 (●-Cu 原子 ○-Au 原子)

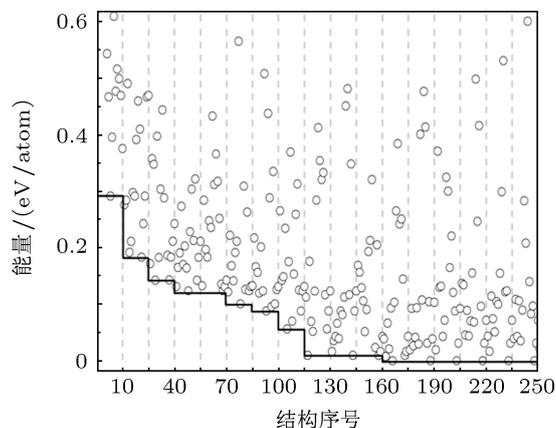


图 2 Cu_9Au 结构预测中能量的演化

不同大小团簇的相对稳定性可通过计算其平均结合能 E_b 得到预测. 掺杂团簇 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 平均结合能公式 (1) 表示为

$$E_b(n) = [(n-1)E(\text{Cu}) + E(\text{Au}) - E(\text{Cu}_{n-1}\text{Au})] / n, \quad (1)$$

式中 $E(\text{Cu})$, $E(\text{Au})$, $E(\text{Cu}_{n-1}\text{Au})$ 分别表示 Cu, Au 原子及 Cu_{n-1}Au 团簇的总能.

表 1 不同团簇的稳定结构平均结合能

n	$E_b(\text{Cu}_{n-1}\text{Au})/\text{eV}$	$E_b(\text{Cu}_n)/\text{eV}$	$E_b(\text{Au}_n)/\text{eV}^{[9]}$
2	1.15	1.01	1.07
3	1.16	1.00	1.11
4	1.47	1.31	1.42
5	1.50	1.41	1.55
6	1.68	1.59	1.77
7	1.66	1.63	1.72
8	1.78	1.72	1.84
9	1.73	1.69	1.81
10	1.82	1.76	1.91

表 1 显示了不同团簇结构平均结合能的变化。可发现, 金原子的掺杂提高了团簇的平均结合能, 增加了稳定性. 这一点, 与铜原子对金团簇的影响一致^[13]. 总的看来, 不管是纯团簇还是混合团簇, 其平均结合能随着原子数的增多而逐渐增加, 但是当 $7 \leq n \leq 10$ 时, 结合能的增加又显示出奇偶振荡性. Idrobo 等^[9] 研究 Au_n 团簇得到结果显示出与我们的一致性. 而 Wang 等^[13] 认为, Au_{n-1}Cu 团簇平均结合能随尺寸增加, 并在 $6 \leq n \leq 10$ 时出现奇偶振荡性, 与此也无不同. 但需要注意的是, Au_{n-1}Cu , Au_n 团簇的稳定结构始终为平面, 而 Cu_{n-1}Au , Cu_n 团簇则在 $n = 7$ 处转为 3D 稳定结构. 可见, 这种随尺寸平均结合能增加并随后出现奇偶振荡性的现象在贵金属小团簇 ($2 \leq n \leq 10$) 中属于普遍现象, 并且与原子种类无关.

3.2 静态极化率

极化率的研究对于认识物质非线性光学行为具有重要的意义. 静态极化率的定义为

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3, \quad (2)$$

其中 α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} 均由高斯计算得到的极化率矩阵得到. 为了研究 Cu_{n-1}Au 团簇的极化率趋势及 Au 原子带来的影响, 我们将 Cu_n 与 Cu_{n-1}Au 团簇的计算结果进行了比较, 结果如图 3 所示.

对于 Cu, Au 原子, 我们的计算结果为 7.04 和 5.45 \AA^3 , 与 Nagel 等^[24] 的实验值 6.1 和 5.8 \AA^3 相比, 分别高估了 15.4% 及低估了 6.0%. 因此对于所有的计算结果, 我们也假设有这种 15% 及 6% 的差异. 值得注意的是, 贵金属原子的极化率要远小于碱金属 $\text{Na}(23.6 \text{ \AA}^3)$, $\text{K}(43.4 \text{ \AA}^3)$, $\text{Rb}(47.3 \text{ \AA}^3)$ 及 $\text{Cs}(59.6 \text{ \AA}^3)$.

这种巨大的差异是贵金属原子中 d 电子引起的屏蔽作用导致的.

对于 Cu_n 团簇来说, 我们的计算值与 Patrizia 等^[25] 的计算结果相当接近, 并具有同样的趋势: $1 \leq n \leq 6$ 时极化率呈现奇偶振荡性. Idrobo 等^[26] 研究 Ag_n 团簇时也发现了类似的走向, $2 \leq n \leq 6$ 时呈现奇偶振荡性. 同时, 当 $n = 7$ 时团簇结构由平面转变为 3D, 这一点也能从极化率在此处的进一步降低得到反映.

掺杂 Au 原子之后带来明显的影响便是在平面结构下极化率的普遍下降. 在 $n = 6$ 处仅降低 5%, 而在 $n = 3$ 处则达到 11%. 这是由于 Au 原子中 d 电子对于 s 电子的屏蔽作用要强于 Cu 原子导致的. 随着原子数的增多, 这种影响随之降低. 而在 2D—3D 转变点 $n = 7$ 处, 这种差别甚至可以忽略, 可见适当的团簇构型可以大大降低这种屏蔽作用对极化率的影响.

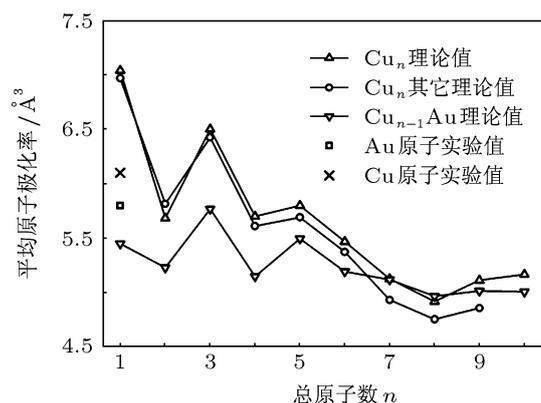


图 3 团簇原子数为 n 的平均原子极化率

3.3 吸收光谱

Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 的吸收光谱由图 4 所示, 计算得到的理论值与其他 TD 方法及实验值的比较也由表 2 总结列出. 对于铜原子, 我们计算得到的 $4s \rightarrow 4p$ 能级跃迁发生在 3.89 eV 处, 并拥有 $f = 0.27$ 的共振强度. 与 Idrobo 等^[10] 基于 TDLDA 的计算值 4.19 eV ($f = 0.32$) 相比, 更为接近实验值 3.81 eV, 仅有 2% 的差别. 针对共振强度, 同 Ag 的 $5s \rightarrow 5p$ 的计算值^[26] 0.63 相比, 有 57.1% 的降幅. 这种共振强度的急剧减少源自于 d 电子对 s 电子屏蔽作用的显著增强. 我们的计算结果, 与其他理论值也较接近: Del Vitto 等^[27] 用 CASTP2 方法发现 $4s \rightarrow 4p$ 发生在 4.03 eV 处, 并拥有与我们相同的共振强度 $f = 0.27$; 而 Bosko 等^[28] 得到了 4.12 eV

($f = 0.15$) 的计算值. 我们发现第二个较强的跃迁发生在 4.91 eV 处, 并拥有 $f = 0.01$ 的共振强度. 尽管我们低估了近 10%, 这仍能与实验测得的 3d \rightarrow 4p 跃迁相对应, 此处均值为 5.47 eV. 我们将 3d \rightarrow 4s 和 4s \rightarrow 5s 的跃迁分别对应于计算值 1.49 eV 和 5.35 eV, 并且均为消失共振强度 $f = 0.00$, 这一方

法沿用了 Wang^[29], Idrobo^[10] 等人的思路. 而相较于 Idrobo 等 0.90 eV ($f = 0.00$), 5.22 eV ($f = 0.00$) 的计算值, 我们的值显然更为接近实验值 1.38 eV ($f = 0.00$), 5.34 eV ($f = 0.00$). 而 Bosko 等 1.10 eV ($f = 0.00$), 5.18 eV ($f = 0.00$) 的计算值, 则显然低估了在这两处的激发能量.

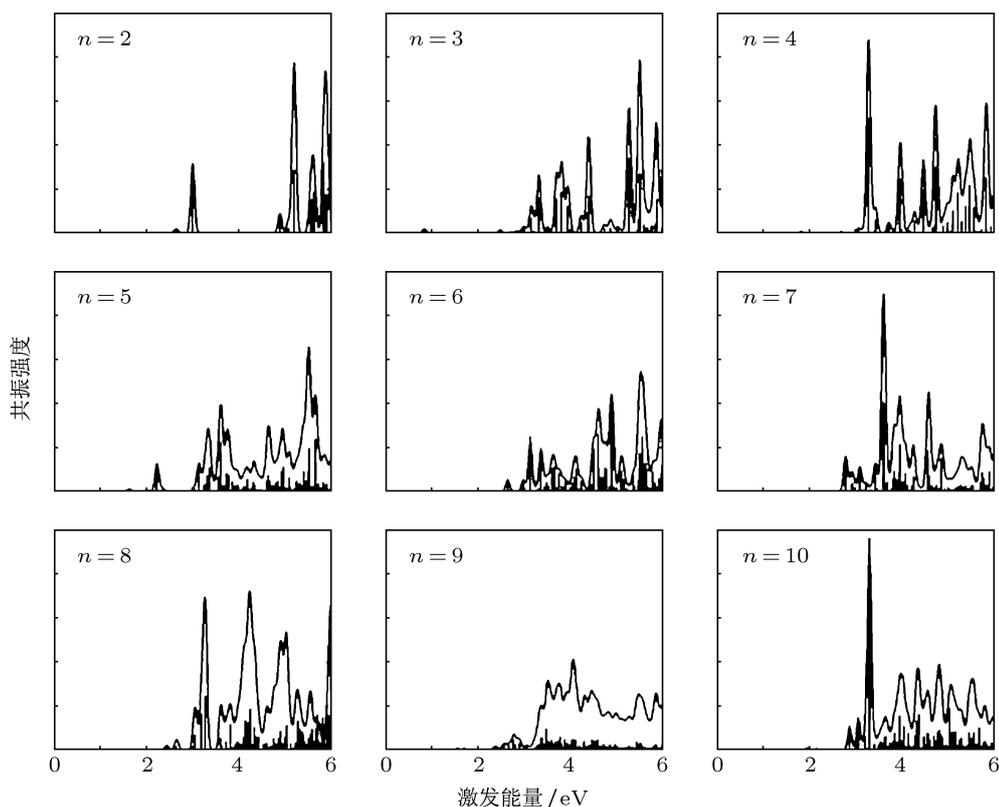


图4 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 的吸收光谱

对于 CuAu 团簇, 我们只将计算值与 Bishea 等^[32] 的实验值进行比较, 因为如前所述, 至今并没有相关混合团簇的基于第一性原理的理论值可参考. 在低于 3 eV 情况下, 我们列出了所有得到的跃迁: 2.60 eV ($f = 0.003$), 2.65 eV ($f = 0.005$), 2.82 eV ($f = 0.00$) 及 2.99 eV ($f = 0.18$), 而实验值则出现了 5 个吸收峰. 经过充分的比较, 我们确定我们的计算值并没能找到对应于 $X \rightarrow a$ 的跃迁. 我们将 2.60 eV 与实验值的 2.55 eV 相匹配, 定为 $X \rightarrow A$ 跃迁; 将 2.99 eV 与实验值的 2.98 eV 相匹配, 定为 $X \rightarrow B$. 而基于强度的考虑, 我们将实验上强度相当弱的 $X \rightarrow C$ 处的激发能量 2.79 eV 与我们处于消失共振强度的 2.82 eV 相对应. 而在高能量区 3—6 eV, 很可惜实验上并没能获得相应数据. 在此区域, 从图

4 也能够非常清晰的看到仍有 4 处较明显的吸收, 它们分别是 4.89 eV ($f = 0.05$), 5.19 eV ($f = 0.22$), 5.62 eV ($f = 0.14$) 和 5.84 eV ($f = 0.24$). 与我们计算的 Cu_2 在此区间的 4 处吸收峰 4.14 eV, 4.53 eV, 4.91 eV 和 5.05 eV 对比后可发现 Au 原子造成了吸收光谱一定的蓝移.

对于 Cu_2Au 团簇, 实验获取吸收光谱的工作则显得更为不易. Bishea 等^[33] 的工作仅给我们提供了均值在 2.14 eV 处的吸收峰, 对应于 $X \rightarrow A$ 的跃迁. 但同时, 他们的工作也对共振强度进行了估计, 并得到了 $f = 0.006$ 的值, 这与我们的计算值 0.007 相当一致. 也基于这一原因, 我们将此处的激发能量 2.48 eV 与实验值相对应. 在低于 6 eV 的情况下, 另有几处较为明显的吸收, 分别

为: 3.31 eV ($f = 0.12$), 3.69 eV ($f = 0.12$), 3.80 eV ($f = 0.14$), 4.39 eV ($f = 0.13$), 5.26 eV ($f = 0.25$), 5.50 eV ($f = 0.20$) 及 5.86 eV ($f = 0.12$). 可以看出, Cu_2Au 团簇在 5—6 eV 的高能量区有更强更集中的吸收.

剩下团簇 ($4 \leq n \leq 10$) 的吸收光谱由图 4 统

一展示, 并具有如下特点: 1) 总原子数为偶数的团簇吸收光谱显得更为尖锐, 而具有奇数原子的团簇, 吸收峰则分布较为均匀和平坦. 2) 通常第一个激发处于 2.5 eV 附近, 并在 3.5 eV 附近出现极为明显的吸收峰. 3) 激发多集中于 4—6 eV 的高能量区.

表 2 Cu 原子及 Cu_{n-1}Au 激发能量同实验吸收能量的比较

跃迁	实验值 [30,32,33]	激发能量/eV(共振强度)				
		本文值	Idrobo 等 [10]	Lecoultr 等 [31]	Del Vitto 等 [27]	Bosko 等 [28]
Cu						
4s → 4p	3.81	3.89(0.27)	4.19(0.32)	6.00	4.03(0.27)	4.12(0.15)
3d → 4p	5.47	4.91(0.01)	5.17(0.38)	6.30	—	—
3d → 4s	1.49	1.38(0.00)	0.90(0.00)	—	1.38(0.00)	1.10(0.00)
4s → 5s	5.35	5.34(0.00)	5.22(0.00)	—	—	5.18(0.00)
CuAu						
$X \rightarrow a$	2.24	—	—	—	—	—
$X \rightarrow A$	2.55	2.60(0.003)	—	—	—	—
$X \rightarrow B$	2.58	2.65(0.005)	—	—	—	—
$X \rightarrow C$	2.79	2.82(0.00)	—	—	—	—
$X \rightarrow D$	2.98	2.99(0.18)	—	—	—	—
Cu_2Au						
$X \rightarrow \bar{A}$	2.14(0.006)	2.48(0.007)	—	—	—	—

针对 Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) 团簇共振强度的结果分析如图 5 所示, 极为明显的特征便是 6 eV 下所得平均共振强度 IOS 低于 1, 这比碱金属原子的平均共振强度降低了约 60%. 我们认为这是由于贵金属中 d 电子的屏蔽作用导致的. n 个原子的团簇 IOS 可由下式得到:

$$\text{IOS}(n) = \sum_{\Omega_i < E_c} f_i/n, \quad (3)$$

上式中 Ω_i 表示激发能量, E_c 表示截断能.

与纯铜团簇相比, Au 原子的掺杂并没有改变平均共振强度的走势, 并以在 $n = 7$ 处的强度的显著回落标示了团簇从 2D 至 3D 的转变. 但是 Au 原子仍带来了最低 3.3%、最高达 15.7% 的强度的减小, 可见, Au 原子带来的 d 电子屏蔽作用的增强还是较为明显的. 进入 3D 状态后, 平均共振强度的变化显示了一定的奇偶振荡性, 但仍保持了 0.48 左右相近的强度水平. 据此我们可以推测对于更大的

Cu_{n-1}Au 团簇, 由于都是 3D 构型, 都将具有近 0.50 的强度水平并呈现奇偶振荡性.

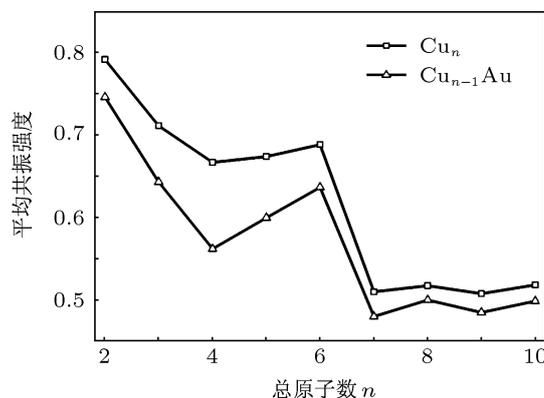


图 5 截断能为 6 eV 的平均共振强度

d 电子在贵金属团簇吸收光谱中的主要影响是显著降低了共振强度, 因此也就出现了预期的贵金属

属团簇与碱金属团簇的不同, 以及掺金铜团簇与纯铜团簇的不同. 为了进一步确定不同轨道成分对光谱的贡献, 我们计算了 d 轨道成分占有跃迁的百分比. 对于一个具有 f_i 共振强度的跃迁, 由 W_i^{vc} 表示发生吸收的价带 - 导带对的比重, 以 d_v 表示价带中 d 轨道占据比, 将某次激发中涉及到的价带 - 导带对都考虑进来加和即得到该次激发 d 轨道比重 $\sum_{vc} W_i^{vc} d_v$. 再将每次激发产生的共振强度考虑进来, 就可以得到截断能 E_c 下 d 轨道贡献公式为

$$d = \left(\frac{\sum_{i, \Omega_i < E_c} f_i \sum_{vc} W_i^{vc} d_v}{\sum_{i, \Omega_i < E_c} f_i} \right) \times 100\%. \quad (4)$$

由上式计算得到的不同截断能 $E_c = 4 \text{ eV}$ 和 6 eV 下 d 轨道贡献及 Au 原子 d 轨道贡献如图 6 所示. 首先一点非常明显, 6 eV 下 d 轨道贡献均达到了 50% 以上, 因此可以确定 d 轨道是激发的主要成分. 当 $2 \leq n \leq 8$ 时, 在 $E_c = 4 \text{ eV}$ 下 d 轨道贡献不如 6 eV 说明在 $4\text{--}6 \text{ eV}$ 区间仍存在大量 d 轨道激发, 这与之前得到的激发多集中于 $4\text{--}6 \text{ eV}$ 高能量区的结论相一致. 而在 $n = 9$ 处出现的不同现象则可由吸收图谱中 n 为奇数时分布较为平均的激发来解释, 并且进一步说明, 此时 $3\text{--}4 \text{ eV}$ 集中的 d 轨道激发甚至超过了 $4\text{--}6 \text{ eV}$. $n = 10$ 处两者相近的现象则说明, 尽管此处激发仍集中于高能量区, 但其中 d 轨道激发却有一定的降低. 该混合团簇中金原子的 d 轨道贡献在不同截断能下的表现同上述情况类似, 但仍显示出其独特性: 其 d 轨道贡献并不一直处于比铜原子高的水平, 而是仅在 $n = 2, 3, 6, 7$ 处达到了较高水平. 可见, d 电子屏蔽并不直接导致 d 轨道在激发中更大的贡献.

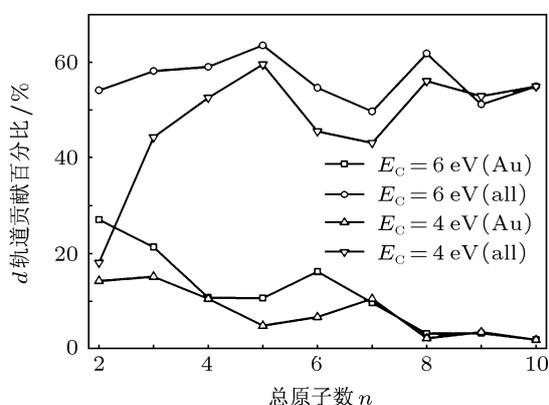


图 6 不同截断能下金原子及所有原子的 d 轨道在跃迁中所占百分比

3.4 固定尺寸下 Au 原子对团簇光学性质的影响

为进一步确定 Au 原子对于铜团簇光学性质的影响, 我们选取了平面中最大且具有高对称性的 6 原子体系作为研究对象, 分析了 Au 原子增加对团簇的静态极化率、共振强度及 d 轨道贡献的影响.

同 Cu_{n-1}Au ($n = 2\text{--}10$) 的结构预测方式相同, 我们使用 USPEX 软件获得了 $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0\text{--}6$) 团簇的稳定结构, 结果如图 7 所示. 可以发现, 在该体系下, Au 原子的掺入在大体上未改变团簇构型, 这也为进一步研究 Au 原子对团簇光学性质的影响提供了方便.

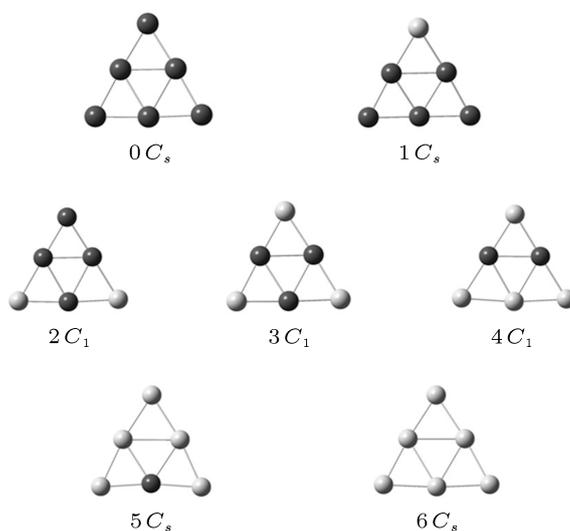


图 7 $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0\text{--}6$) 的稳定构型, 其对称性也相应列出 (●-Cu 原子 ○-Au 原子)

经由静态 DFT 计算后我们可以得到相应的静态极化率, 结果可由图 8 所示. 可以看出, 随着 Au 原子的增加, 混合团簇的静态极化率一开始是减小的, 这一点可以由我们之前的结论, 即 d 电子屏蔽作用的增加解释. 但同时, Vasiliev 和 Jackson 等^[34,35]认为, 原子平均体积的增大也会导致平均极化率的增加. 在 Au 原子数为 4 时, 混合团簇已进入 Au 团簇的框架, 平均体积增加较为明显, 因而其平均极化率呈现增加的趋势. 而纯金团簇平均极化率高于纯铜团簇则表明, 纯团簇的体积效应对于极化率的影响高于 d 电子屏蔽作用.

针对 $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0\text{--}6$) 团簇共振强度的分析结果由图 9 所示. 可以看出, 随着 d 电子屏蔽作用加强, 即 Au 原子数增加, 混合团簇的共振强度降

低. 这与我们之前的结论, d 电子在贵金属团簇吸收光谱中的主要影响是降低共振强度一致.

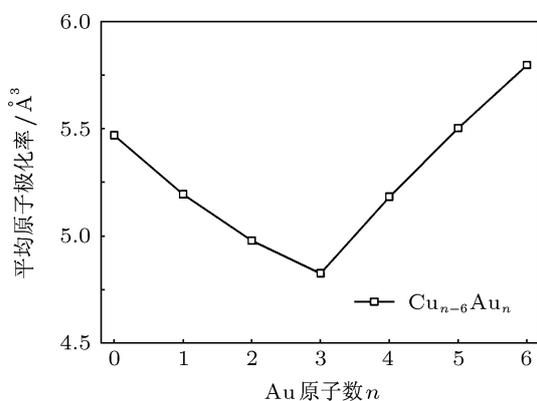


图 8 Au 原子数为 n 时平均原子极化率

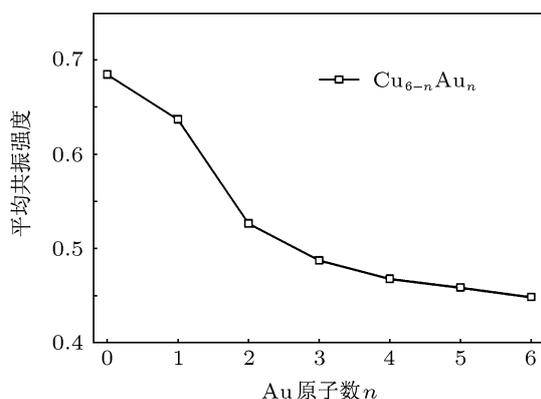


图 9 截断能为 6 eV 的平均共振强度

截断能 $E_c = 6 \text{ eV}$ 时 $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0-6$) 团簇 d 轨道贡献如图 10 所示. 可以看出, 混合团簇的 d 轨道贡献均达到 50% 以上, 表明 d 轨道是激发的主要成分. 同时, 纯铜团簇的 d 轨道贡献要低于纯金团簇, 但伴随 Au 原子增加过程, d 轨道贡献的振荡变化, 则说明 d 电子屏蔽作用并不直接导致 d 轨道在激发中更大的贡献, 与我们之前的观点相符.

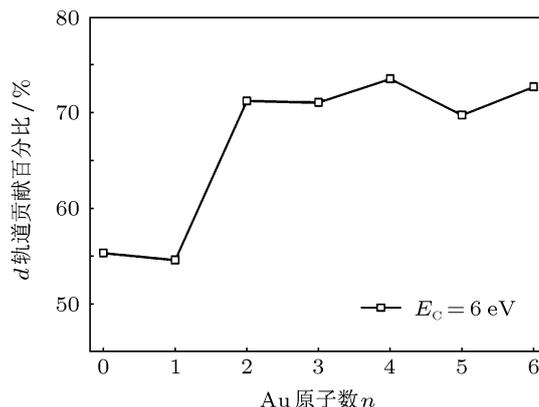


图 10 截断能 $E_c = 6 \text{ eV}$ 时 d 轨道在跃迁中所占百分比

4 结论

利用遗传算法软件 USPEX 软件获得了稳定的掺金铜团簇 (Cu_{n-1}Au , $n = 2-10$) 的几何结构; 使用 Gaussian09 软件对结构进行了优化, 计算了其静态极化率, 并利用 B3LYP-TDDFT 方法得到了 6 eV 以内的吸收光谱. 由结合能的计算表明, 贵金属小团簇存在一种普遍现象: 其平均结合能随原子个数增加而增加, 并在 $7 \leq n \leq 10$ 时具有奇偶振荡性. 贵金属原子中的 d 电子屏蔽作用会导致团簇静态极化率的降低, 但立体的构型能减小这种影响. 另外, 这种屏蔽作用还会导致共振强度的明显下降. 对于我们计算得到的吸收光谱, 与实验值能够较好对应, 说明高斯采用的 B3LYP-TDDFT 在一定程度上能够解释贵金属小团簇的光学行为, 相比其他理论方法有更好的表现. 通过进一步计算 d 轨道对跃迁的贡献, 可以发现 d 轨道成分确实在团簇的光激发中有主要贡献. 同时, 我们也发现, d 电子的这种屏蔽作用并不会直接导致在激发中 d 轨道贡献的提升. 而对固定尺寸 $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0-6$) 团簇中 Au 原子对光学性质影响的研究, 则进一步证实了我们的观点.

[1] Cho E C, Pedro H C, Xia Y N 2009 *Adv. Mater.* **21** 1
 [2] Ming T, Feng W, Tang Q 2009 *Am. Chem. Soc.* **131** 16350
 [3] Kumar P S, Santos I P, Gonzalez B R 2008 *Nanotechnology* **19** 015606
 [4] Li X Y, Zhang Y, Jiao L S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2078 (in Chinese)
 [李向阳, 张芸, 焦力实 2006 物理学报 **55** 2078]
 [5] Ren X F, Zhan C L, Huang Y F 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 559
 [6] Yang H, Yang L D, Ma Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 1665
 [7] Gao H J, Liu F, Chen S T 2005 *Chin. Phys.* **14** 2269

[8] Xu Z C, Gao H J, Xiao C W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2066
 [9] Idrobo J C, Walkosz W, Yip S F, Oeguet S, Wang J L, Jellinek J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 20542220
 [10] Baishya K, Idrobo J C, Ogut S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 24540224
 [11] Lecoultré S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 74302
 [12] Lecoultré S, Rydlo A, Felix C 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 0743037
 [13] Wang H Q, Kuang X Y, Li H F 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5156

- [14] Wang J, Wang G, Zhao J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 35418
 [15] Beeke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
 [16] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
 [17] Mielich B, Savin A, Stoll H, Preuss H 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 200
 [18] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, King R B, Schaefer H F 2007 *Chin. Phys.* **16** 1660
 [19] Zhao Y, Li Z, Yang J 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 2329
 [20] Tanaka H, Neukermans S, Janssens E, Silverans R E, Lievens P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7115
 [21] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 270
 [22] Bishea G A, Pinegar J C, Morse M D 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5630
 [23] Oganov A R 2010 *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* (Wiley-VCH)
 [24] Nagle J K 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 4741
 [25] Calaminici, Patrizia 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 2199
 [26] Ogut S, Idrobo J C, Jellinek J 2006 *Journal of Cluster Science* **17** 609
 [27] Vitto Del A, Sousa C, Illas F, Pacchioni G 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7457
 [28] Bosko S I, Moskaleva L V, Matveev A V, Rosch N 2007 *J. Chem. Phys.* **111** 6870
 [29] Wang X, Wan X, Zhou H 2002 *J. Mol. Struct.: Theochem* **579** 221
 [30] Shenstone A G 1948 *Philos. Trans. R. Soc. London A* **241** 297
 [31] Lecoultre S, Rydlo A, Felix C 2011 *Journal of Chemical Physics* **134** 0743037
 [32] Bishea G A 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5630
 [33] Bishea G A 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8765
 [34] Vasiliev I, Ogut S, Chelikowsky J R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4805
 [35] Jackson K A, Yang M, Chaudhuri I 2005 *Phys. Rev. A* **71** 033205

First principles study of structures, static polarizabilities and optical absorption spectra of Cu_{n-1}Au ($n = 2-10$) clusters*

Qian Shuai¹⁾²⁾ Guo Xin-Li¹⁾²⁾ Wang Jia-Jia¹⁾²⁾ Yu Xin-Quan¹⁾²⁾
 Wu San-Xie³⁾ Yu Jin^{1)2)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

2) (Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

3) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 28 August 2012; revised manuscript received 18 October 2012)

Abstract

The structures of Cu_{n-1}Au clusters are examined using the genetic algorithm, and the static polarizabilities and optical absorption spectra are investigated by first principles computations within the static and time-dependent versions of the density functional theory. The static polarizabilities decrease after being doped by one Au atom due to the strengthened screening effect of d electrons, which can also be weakened by three-dimensional structures. The optical spectra computed within the time-dependent density functional theory indicate that the screening effect also leads to the quenching of oscillator strengths. A deeper analysis of d-orbit indicates d-orbit is the main contributor in the optical excitation while its growing up is not directly influenced by the strengthened screening effect. The research on $\text{Cu}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n = 0-6$) clusters in a fixed size system verifies our arguments further. Our calculation results are in good agreement with the experimental data on the optical absorption spectra, which are closer to the experimental data than the earlier theoretical results.

Keywords: mixed noble metal clusters, static polarizabilities, B3LYP-TDDFT, optical absorption spectra

PACS: 78.67.-n, 36.40.Vz, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.62.057803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21173041).

† Corresponding author. E-mail: yujin@seu.edu.cn