

团簇红外吸收谱的理论研究^{*}

何春龙¹⁾ 王 锋¹⁾ 李家明^{1,2)}

¹⁾ 清华大学物理系原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2002 年 10 月 21 日收到, 2003 年 1 月 2 日收到修改稿)

根据时间关联函数理论, 可以结合分子动力学模拟而计算团簇的红外吸收谱. 应用正交紧束缚分子动力学模拟, 计算了 C_{60} 的红外吸收谱. 结果与实验相符, 足以识别团簇体系的红外吸收谱. 这将是研究纳米团簇体系的有力理论分析工具.

关键词: 红外吸收谱, 团簇, 时间关联函数

PACC: 3640C

1. 引言

作为由几个至几千个原子分子所组成的、介于孤立原子分子和相应大块凝聚态之间的物质结构的新层次, 团簇的微观结构特点和奇异性引起人们广泛的理论和实验研究^[1]. 光谱技术(红外光谱和拉曼光谱等)历来是研究分子团簇体系的有力工具之一, 而团簇光谱的理论计算则是理解和解释实验光谱必不可少的.

团簇包含的原子数目较多, 使得直接求解激发态波函数和跃迁矩阵元的光谱计算方法, 应用到团簇体系时计算量大. 本文介绍一种红外光吸收谱的计算方法, 它依据时间关联函数理论, 可与分子动力学模拟相结合. 首先可采用任何一种分子动力学模拟方法, 计算体系由于振动而感生电偶极矩的时间序列, 然后通过傅里叶变换得到红外吸收谱, 具有计算量较小的优点. 为了更进一步阐明该理论在应用方面的作用, 本文采用一种近似的第一原理分子动力学模拟, 即正交化紧束缚分子动力学方法, 对 C_{60} 红外吸收谱进行了计算. 计算结果和实验符合良好, 本文对此进行了分析和讨论, 表明此方法足以识别团簇红外谱. 这是研究纳米团簇结构和性质的一种有效的理论分析方法.

2. 理论方法

根据量子力学, 团簇体系光吸收截面可写为

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \left(\frac{df}{d\omega} \right), \quad (1)$$

式中 $\frac{df}{d\omega}$ 为振子强度密度, e 为单位电荷, m 为电子质量, c 为光速. 在光吸收过程中, 体系的能级将发生跃迁, 形成光谱. 常见的跃迁类型有束缚态到束缚态、束缚态到连续态等. 对于束缚态到连续态的跃迁, 振子强度密度用 $\left(\frac{df}{d\omega} \right)_c$ 表示. 对于束缚态之间的跃迁, 振子强度是 f_n , 其振子强度密度可写为 $\left(\frac{df}{d\omega} \right)_n = f_n L(\omega - \omega_n)$. 这里 $L(\omega - \omega_n)$ 是线型函数, 当线宽非常窄时, 该函数近似为 $\delta(\omega - \omega_n)$. 振子强度存在求和定则, 其和可表示为积分形式,

$$\begin{aligned} \sum_i f_i &= \sum_n f_n + \int_l \left(\frac{df}{d\omega} \right)_c d\omega \\ &= \int \left(\frac{df}{d\omega} \right) d\omega, \end{aligned} \quad (2)$$

式中下标 i 表示所有的态, n 表示分立态, c 表示连续态, l 表示离化域值. 根据费米黄金定则, 振子强度可表示为

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: D01CB610508)和国家自然科学基金(批准号: 10314010)资助的课题.

$$f_i = \frac{2m\omega_i}{\hbar e^2} \left| \langle i | \mathbf{M} | 0 \rangle \right|^2, \tag{3}$$

式中 $\mathbf{M} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j$ 是电偶极矩算符 (q_j 为体系中 \mathbf{r}_j 处电荷), $|0\rangle$ 和 $|i\rangle$ 分别表示初态和末态的波函数, $\omega_i = (E_i - E_0)/\hbar$ 是对应的跃迁频率. 从时间关联函数的理论可以得到^[2,3]

$$\begin{aligned} \sum_i f_i &= \int \sum_i f_i \delta(\omega - \omega_i) d\omega \\ &= \int \frac{2m\omega}{\hbar e^2} \sum_i \left| \langle i | \mathbf{M} | 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_i) d\omega \\ &= \int \left\{ \frac{2m\omega}{\hbar e^2} \left[\sum_i \left| \langle i | \mathbf{M} | 0 \rangle \right|^2 e^{-i(\omega - \omega_i)t} \right] dt \right\} d\omega \\ &= \int \left[\frac{2m\omega}{\hbar e^2} \int e^{-i\omega t} \sum_i \langle 0 | \mathbf{M} | i \rangle \right. \\ &\quad \cdot \left. \langle i | (e^{iE_i t/\hbar} \mathbf{M} e^{-iE_0 t/\hbar}) | 0 \rangle dt \right] d\omega \\ &= \int \left[\frac{2m\omega}{\hbar e^2} \int e^{-i\omega t} \langle 0 | \mathbf{M} \right. \\ &\quad \cdot \left. (e^{iHt/\hbar} \mathbf{M} e^{-iHt/\hbar}) | 0 \rangle dt \right] d\omega \\ &= \int \left[\frac{2m\omega}{\hbar e^2} \int e^{-i\omega t} \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(t)_0 dt \right] d\omega. \end{aligned} \tag{4}$$

因此,

$$\left(\frac{df}{d\omega} \right) = \frac{2m\omega}{\hbar e^2} \int e^{-i\omega t} \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(t)_0 dt, \tag{5}$$

式中 $\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(t)_0$ 表示电偶极矩的时间关联函数. 对于分子或团簇体系, 由于振动引起跃迁的频率在红外波段, 形成红外吸收光谱, $\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(t)_0$ 定义为由振动引起的总电偶极矩时间序列 $\mathbf{M}(t)$ 的关联函数

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(t)_0 \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{M}(t + \tau) \cdot \mathbf{M}(\tau) d\tau, \tag{6}$$

式中 T 为时间序列长度. 按照傅里叶变换的性质,

$$\begin{aligned} &\int e^{-i\omega t} \left[\int \mathbf{M}(t + \tau) \cdot \mathbf{M}(\tau) d\tau \right] dt \\ &= \left| \int e^{-i\omega t} \mathbf{M}(t) dt \right|^2. \end{aligned} \tag{7}$$

对于实验上谱分辨本领为 $\delta\omega$ 的红外吸收谱, 为能够与之相比较, 应该用分子动力学方法模拟体系运动 $\frac{1}{\delta\omega}$ 时间以上, 得到相应的光吸收截面为

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \frac{df}{d\omega} \propto \omega \left| \int e^{-i\omega t} \mathbf{M}(t) dt \right|^2. \tag{8}$$

上述方法非常适合大团簇体系. 只要有一套第

一原理分子动力学方法^[4], 就可以计算出时间序列长度为 $\frac{1}{\delta\omega}$ 的 $\mathbf{M}(t)$, 得到谱分辨本领为 $\delta\omega$ 的红外吸收谱. 本文中, 具体采用正交化紧束缚分子动力学 (OTBMD) 方法, 它已经成功地用于其他全碳物质的计算^[5]. 在 OTBMD 中, 体系的总能量 ϵ_b 为

$$\epsilon_b = \sum_i 2 \sum_n \sum_\alpha \left| C_{i\alpha n} \right|^2 \epsilon_n + \sum_i F \left[\sum_j \phi(r_{ij}) \right], \tag{9}$$

式中 i 表示原子指标, n 表示被占据分子轨道的指标, α 指碳原子的 $2s, 2p_x, 2p_y$ 及 $2p_z$ 四个正交的 Wannier-type 基, 2 为考虑了电子自旋的结果, ϵ_n 和 $C_{i\alpha n}$ 分别为紧束缚哈密顿量本征值和本征矢, $\phi(r_{ij})$ 表示原子间的对势, $F(x)$ 为多项式, 它们的参数见文献 [6]. 第 i 个原子受到的力为

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \epsilon_b, \tag{10}$$

式中 ∇_i 表示对第 i 个原子的坐标求梯度. 在 \mathbf{F}_i 作用下, 按照牛顿运动方程模拟体系的演化, $\mathbf{M}(t)$ 近似为

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) q_i(t), \tag{11}$$

$$q_i(t) = 4.0 - 2 \sum_n \sum_\alpha \left| C_{i\alpha n} \right|^2, \tag{12}$$

式中 4.0 为碳原子实的电荷, N 为团簇中原子的个数, 而 \mathbf{r}_i 和 q_i 分别是各原子的位置矢量和有效电荷.

3. 结果和讨论

首先使用 OTBMD 优化 C_{60} 平衡构型, 其键长分别为 0.1395 和 0.1441 nm, 与实验测量的结果^[7] 0.140 和 0.145 nm 吻合. 在平衡位置处, 计算总能量对坐标的二次偏微分, 得到力常数矩阵. 对角化后得到简正振动的本征频率, 频率简并度与频率的对应关系如图 1 所示. 可见某些频率的简并度比较高, 这是 C_{60} 具有高对称性造成的. 用群论方法对 C_{60} 进行对称性分析, 表明它属于 I_h 点群. 在表 1 中列出了 C_{60} 所有振动不可约表示的情况.

表 1 C_{60} 的振动不可约表示

| 不可约表示 | A_g | A_u | F_{1g} | F_{2g} | F_{1u} | G_u | F_{2u} | H_u | G_g | H_g |
|--------------|-------|-------|----------|----------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|
| 简并度(d_i) | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 5 | 4 | 5 |
| 重复度(g_i) | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 | 5 | 7 | 6 | 8 |

总振动自由度的个数为

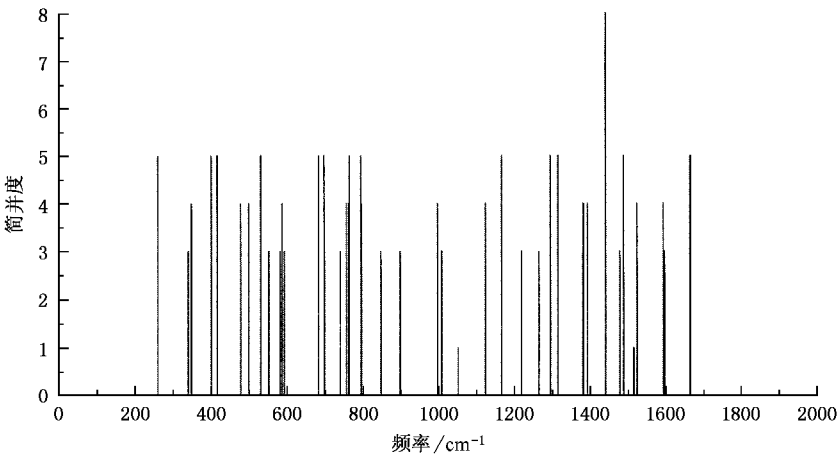


图 1 C₆₀简并度与频率的关系

$$n = \sum_i d_i g_i = 174. \tag{13}$$

在 I_h 点群中,具有 F_{1u} 对称性的模式是有红外活性的.从表 1 可以看出,满足 F_{1u} 对称性的振动模式一共有四类,对应于 C_{60} 的四个红外峰.

下面从时间关联函数理论出发,计算 C_{60} 红外谱.采用 OTBMD 在初始时刻给体系一个小能量微扰,使体系处于简谐振动状态,对其进行分子动力学演化了 10000 fs(谱分辨本领约为 3 cm^{-1}).根据 (11)(12) 式得到 $M(t)$ 按照 (8) 式对 $M(t)$ 进行傅里叶分解,得到 C_{60} 分子的红外吸收谱.计算谱和实

验谱的比较见图 2 所示.从图 2 可以看出,计算结果足以识别实验谱.最强的峰与实验符合,次级两个峰基本符合,最弱的与实验相比是低谷. C_{60} 有 174 个本征振动,几十个本征振动频率(图 1).经时间关联函数理论处理之后,只得到四个峰,这给出了正确的红外选择特性,与实验符合.

表 2 给出了频率计算结果与实验及其他理论比较.可以看出,计算结果与实验符合良好.相对偏差的大小反映了 OTBMD 方法参数的适用范围.采用更加精确的第一原理分子动力学方法,可提高计算的准确性.

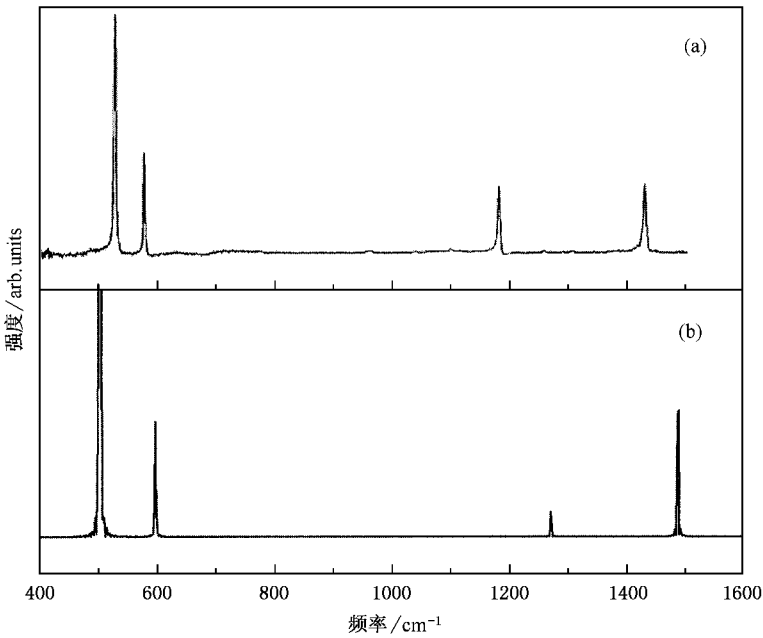


图 2 实验结果^[8](a)和计算结果(b)

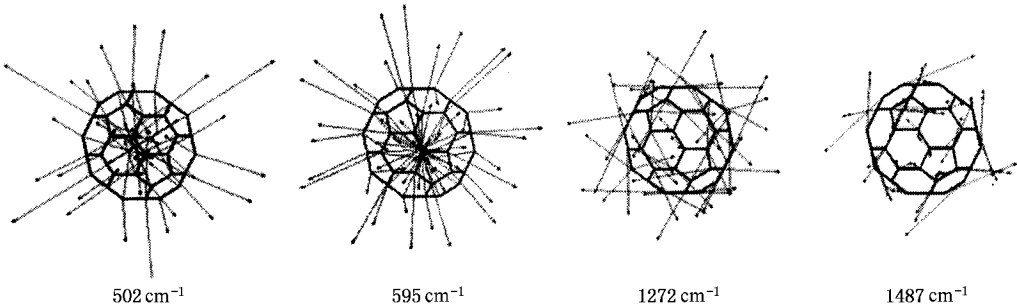


图3 C₆₀的四种 F_{1u} 模式图

| 表2 频率计算结果与实验及其他理论的比较 | | | | |
|---|-----|-----|------|------|
| 计算值/cm ⁻¹ | 502 | 595 | 1272 | 1487 |
| 实验值 ^[9] /cm ⁻¹ | 527 | 576 | 1183 | 1429 |
| MNDO ^[10,11] /cm ⁻¹ | 504 | 626 | 1179 | 1419 |
| LDA ^[12] /cm ⁻¹ | 527 | 586 | 1218 | 1462 |

图3给出C₆₀的四种F_{1u}红外振动模式.处于平衡结构的C₆₀的原子位于一个球面上,在低频模式502和595 cm⁻¹中,原子主要相对于球心作径向的“呼吸运动”,对应于团簇膨胀或收缩的振动;在高频模式1272和1487 cm⁻¹中,原子主要沿球面切向作“剪切运动”,对应于团簇扭曲振动.对于C₆₀,“呼吸运动”的频率低,光吸收截面大,而“剪切运动”频率高,光吸收截面小.因此,分析红外模式可鉴别团簇中原子间的振动特性.

4. 结 论

本文介绍了一种团簇红外光吸收谱的计算方法.依据时间关联函数理论,可以与任意分子动力学模拟相结合.通过计算体系由于振动感生电偶极矩的时间序列,并对其傅里叶变换而得到红外吸收谱.为与δω分辨本领的实验谱比较,时间序列长度至少是1/δω.由于避免了直接求解激发态波函数和跃迁矩阵元,该方法具有计算量较小的优点.文中结合OTBMD方法,对C₆₀红外吸收谱进行了计算,表明该方法足以识别团簇红外谱.同时,也检验了OTBMD参数的适用范围.对红外模式的分析还给出了团簇原子间振动的特性.这种理论计算方法可以推广到更大的团簇体系,能有效识别团簇体系的红外吸收谱,这将为研究纳米尺度团簇的结构和性质提供有效的理论分析工具.

本文工作得到北京应用物理与计算数学研究所银河超级计算中心的支持,谨表谢意.

[1] de Heer W A 1993 *Rev. Modern Phys.* **65** 611

[2] Fano U , Cooper J W 1968 *Rev. Modern Phys.* **40** 446

[3] Akhiezer A , Pomeranchuk I 1948 *J. Phys. (in USSR)* **11** 167

[4] Car R , Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471

[5] Hu D L , Pan B C , Li J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 653

[6] Xu C H , Wang C Z , Chan C T *et al* 1992 *J. Physics-Condensed Matter* **4** 6047

[7] Yannoni C S , Bernier P P , Bethune D S *et al* 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 3190

[8] Ma B , Alice M M , Sun Y P 1998 *Chem. Phys. Lett.* **288** 856

[9] Esfarjani K , Hashi Y , Onoe J *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 223

[10] Bakowies D , Thiel W 1991 *Chem. Phys.* **151** 309

[11] Stratton R E , Newton M 1998 *J. Phys. Chem.* **92** 2141

[12] Menon M , Subbaswamy K R , Sawtarie M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 966

Theoretical study of the infrared spectrum of clusters^{*}

He Chun-Long¹⁾ Wang Feng¹⁾ Li Jia-Ming^{1,2)}

¹⁾ Center for Atomic and Molecular Science, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

²⁾ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 21 October 2002 ; revised manuscript received 2 January 2003)

Abstract

According to the time correlation function theory, the infrared spectrum of clusters can be calculated by using the molecular dynamics simulation. As an example, the infrared spectrum of C₆₀ is calculated using orthogonal tight-binding molecular dynamics simulation. The calculated infrared spectrum is sufficient to identify the experimental infrared spectrum. The above method is a powerful tool for the study of nano systems.

Keywords : infrared spectrum, cluster, time correlation function

PACC : 3640C

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No.001CB610508) and the National Natural Science Foundation of China(Grant No.10314010).