

Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇几何结构和 电子性质的密度泛函研究*

孙建敏 赵高峰[†] 王献伟 杨 雯 刘 岩 王渊旭

(河南大学计算材料科学研究所, 开封 475004)

(2009 年 11 月 23 日收到; 2009 年 12 月 16 日收到修改稿)

运用密度泛函理论下的广义梯度近似和交换关联函数对 Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇的几何结构、电荷分布、稳定性和电子性质进行了较详细的研究, 结果表明: Cu 原子易于和带有悬挂键的 Si 原子作用并形成“铜岛膜”; Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇后 Si 原子失去电子能力减弱, O 原子得到电子能力增强; $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇与 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 主体团簇稳定性上具有相似性, 吸附 Cu 后团簇能隙明显降低, 并接近近红外区域.

关键词: 密度泛函理论, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇, 近红外吸收

PACC: 3640, 3640B

1. 引 言

近几年来, 硅在微电子学、光纤通信和薄膜技术等方面广泛的应用引起研究者越来越多的关注^[1-5], 硅团簇、含硅氧化物团簇和含硅纳米颗粒性质方面的研究渐渐成为热点^[6-12]. 硅氧化物团簇掺杂金属金、银的研究证实确定尺寸的团簇沉积在固体基底上的重要性, 相应的, 研究者发现了小规模的金、银、铜团簇在硅表面的成核现象^[13-21]. 将金属纳米团簇嵌入电介质中形成的纳米复合系统有着快速的反应和强烈的非线性吸收^[22], 使其成为在制作非线性光学元件、化学、催化和光学领域最有前景的材料之一^[23, 24], 研究者改进了许多方法来制备此类材料^[25, 26]. 随着研究工作的进一步深入, 金属-SiO 结合体的实验和理论研究成为研究焦点. Köppe 和 Schaöckel^[27] 记录了固态氩中 $M\text{-SiO}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) 联合体的红外光谱, Mehner 等证实了 Ag-SiO 联合体可以在低温下共存^[28].

最近, 人们在研究中发现了金外壳的二氧化硅纳米球在治疗肿瘤和癌症方面的新作用^[29-33]. 这种有 20 nm 厚金壳和 100 nm 二氧化硅核心的纳米球壳, 能够吸收近红外光并将光转化为热量, 从而杀死癌细胞. 实验中发现, 在纳米球壳试管中植入人

类的胸腺细胞, 并放置在近红外光下时, 100% 的癌细胞被杀死. 因此, 人们正在致力于利用简单模型来了解金壳纳米球的光学性质. 这种光学反应被证实是内壳层和外壳层表面等离子体杂化所形成的. Sun 等^[34] 研究了金原子和小规模二氧化硅团簇之间的结合, 证实这种小团簇在癌症的治疗方面和大尺寸的纳米壳有着相似的作用, $\text{Ag}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-7$) 也被证实有类似作用^[35]. 实验上^[29-33] 和理论上^[34, 35] 对金属金、银与二氧化硅团簇组成的纳米体系做了详细研究, 而铜吸附二氧化硅团簇的研究未见报道. Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇结构上是否稳定, 电子性质如何, 结合后的团簇在吸收近红外辐射方面是否与金、银具有相似的性质? 为解决上述困惑, 对比研究金属吸附二氧化硅团簇的性质, 本文在运用密度泛函理论下的广义梯度近似和交换关联函数详细计算确定 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇结构基础上, 对 Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇的电荷分布、稳定性、电子性质和近红外性质进行了较详细的研究.

2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA), 用 DMOL³ 软件包对构型进行结构优化

* 国家自然科学基金(批准号: 10804027)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zgf@henu.edu.cn

和电子性质计算,所有的计算均是在 fine 精度下完成的,采用 PW91 交换关联势和带极化函数的双数值原子基组(DNP)进行全电子计算,自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据,精确均优于 10^{-6} a. u., 梯度和位移的收敛精度优于 10^{-2} a. u./nm 和 10^{-4} nm, 能量的收敛精度优于 2×10^{-5} a. u.

为了证明交换关联势和基组选择的精确性,计算了二聚物 Cu_2 , CuSi , Si_2 , O_2 , CuO 和 SiO 的键长,分别是 2.248, 2.221, 2.216, 1.224 和 1.527 Å, 实验值分别是 2.220 Å^[36], 2.298^[37], 2.246, 1.210 和 1.510 Å^[38], 我们的计算结果与实验值符合得很好,说明所选取的计算方法可行.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构和电子性质

文献[39—42]中对 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇几何结构和电

子性质的研究较多,为具体分析 Cu 原子吸附在二氧化硅团簇上的作用,本文首先选对 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇进行几何优化,确定了最低能量结构,与文献[39—42]计算进行对比,结果符合得很好,说明我们所选择的方法可靠有效.

为了确定 CuSiO_2 团簇的基态构型,我们选择了五种初始构型,如图 1(a)所示. 优化后 CuSiO_2 团簇有三种构型,如图 1(b)所示,从左边数第二种构型为基态构型, CuSiO_2 团簇 Cu-Si 键长为 2.283 Å, 与 Cu 原子邻近的 Si—O 键从吸附前的 1.528 Å 增长到吸附后的 1.612 Å, 离 Cu 原子较远的 Si—O 键减小到 1.503 Å. CuSiO_2 基态构型的平均键长为 1.810 Å, 而 AgSiO_2 基态构型的平均键长为 1.962 Å, 说明 Cu 的掺杂比 Ag 的掺杂使 SiO_2 团簇稳定. 通过与 CuSiO_2 团簇的类似初始构型的选取,优化得到了 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_2$ 的基态结构,如图 1(c)所示, Cu 对应的 Si—O 键长均为 1.602 Å, 相比 $(\text{SiO}_2)_2$ 团簇的相应 Si—O 键长 1.520 Å 略有增加, Cu 原子失去了 0.184 e.

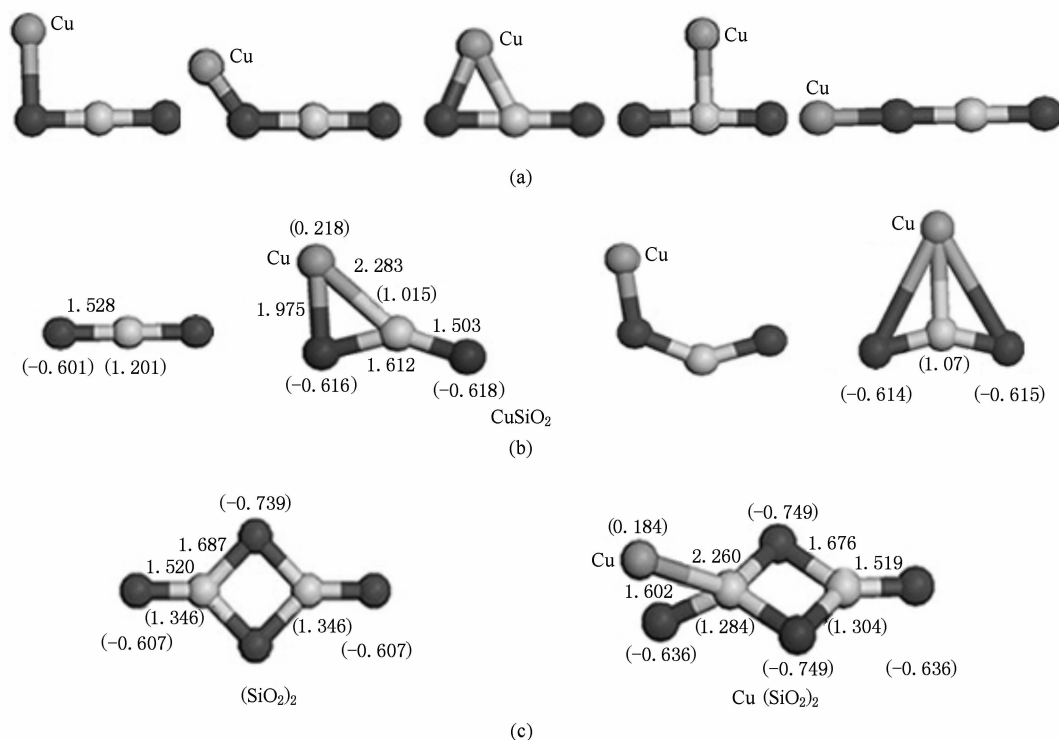
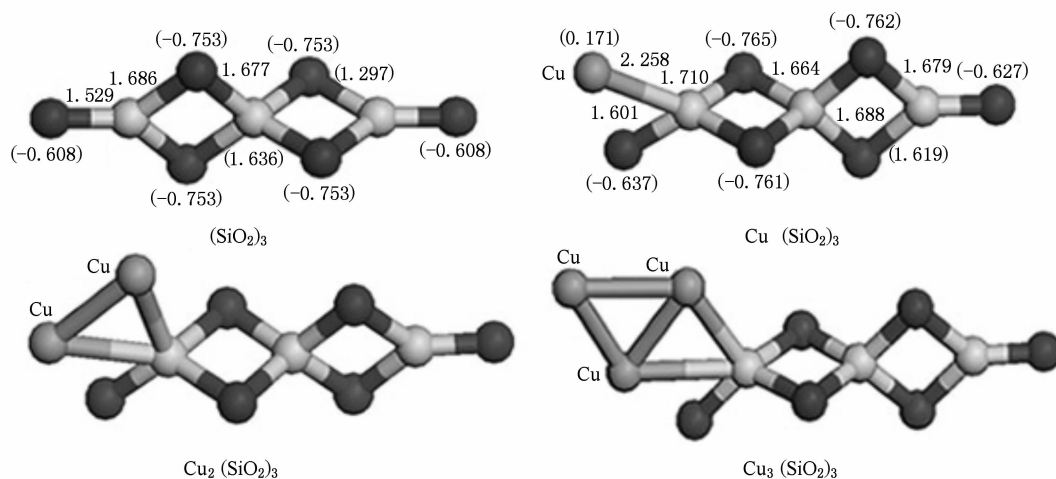


图1 (a)为 CuSiO_2 基态构型; (b) SiO_2 基态构型, CuSiO_2 次基态构型的三种同分异构体; (c)为 $(\text{SiO}_2)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_2$ 基态构型. 圆括号中给出了相应的密立根电荷分析,与键相应的位置为键长,黑色球为氧原子,亮白色球为硅原子,灰色为铜原子

从图 2,3 可以看出, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n=3-8$) 团簇 Cu 对应的 Si—O 键长均为 1.601 Å, Cu—Si 键长均

为 2.256 Å. 立体结构方面,除 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_8$ 之外,键角 ($\angle \text{CuSiSi}$) 总的来说随着 n 值的增大而逐渐减

图2 $(\text{SiO}_2)_3$, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$, $\text{Cu}_2(\text{SiO}_2)_3$, $\text{Cu}_3(\text{SiO}_2)_3$, $(\text{SiO}_2)_4$, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_4$ 基态构型

小,变化幅度也较小.对于 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$ 来说,Cu 原子被吸附在末端的一个 Si 原子上.由于中间的 Si 原子四重配位成键,两端的 Si 原子三重配位成键,存在一个悬挂键,悬挂键能够提供合适的场所给 Cu 原子,这与文献中单个 Au 原子和单个 Ag 原子吸附在 $(\text{SiO}_2)_3$ 团簇上的构型是一致的^[34,35]. $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 4-8$) 的基态构型基本一致,靠近 Cu 原子的 Si—O 键长和 Si—Si 键长相对于 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 4-8$) 来说均有所增加,末端的 Si—O 键长均从吸附前的 1.520 Å 增加到吸附后的 1.601 Å,四边形位置靠近 Cu 原子的 Si—O 均键从吸附前的 1.685 Å 增加到 1.710 Å.与 Ag 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇后末端 Si—O 键长稍有增加四边形 Si—O 双键键长略有减小^[35].键角 ($\angle \text{CuSiSi}$) 变化很小,说明 Cu 对 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 4-8$) 团簇的吸附有一个确定的取向.

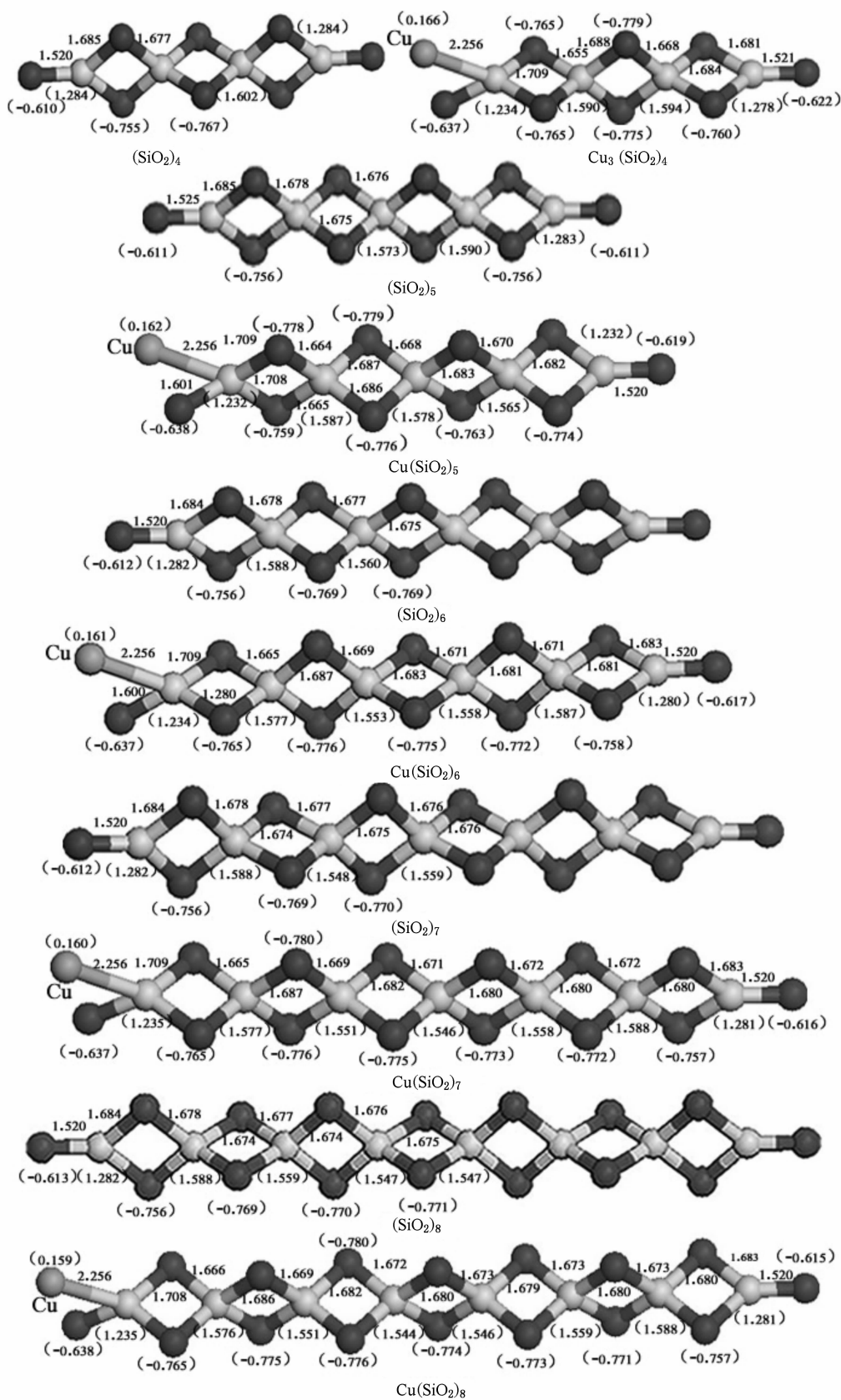
为进一步确定 Cu 的吸附状态变化和生长行为,计算了 $\text{Cu}_2(\text{SiO}_2)_3$ 和 $\text{Cu}_3(\text{SiO}_2)_3$ 的基态构型,如图 2 所示,结果表明,当第二个 Cu 原子被添加后,附加位置衔接在第一个 Cu 原子上,第三个 Cu 原子添加后,也吸附在前两个 Cu 所在的位置,构成三角形稳定结构,形成“铜岛膜”.为进一步探究多个 Cu 原子吸附在 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇上形成“铜岛膜”的机理,我们对 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$, $\text{Cu}_2(\text{SiO}_2)_3$, $\text{Cu}_3(\text{SiO}_2)_3$ 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道作了分析. $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$ 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道均集中在 Cu 原子和邻近 Si 原子附近,这说明对前线分子轨道的贡献主要来自 Cu 原子和邻近的 Si 原子.第二、三个 Cu 原子添加后,与前线分子轨道发生作用,添加的 Cu 原子吸附在第一个 Cu 原子和其邻近 Si 原子附近,形

成“铜岛膜”.

为研究 Cu 原子吸附后对 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇电荷分配的影响,研究者使用密立根电荷分析方法进行对比分析,从表 1 中可看到:团簇尺寸 n 从 1 变化到 8, Cu 原子吸附后邻近 Cu 原子的 Si 原子失去的电荷量均减少,说明 Si 原子失去电子能力降低,相应地,最末端单键 O 原子和四边形处双键 O 原子得到电荷数都有所增加,说明 O 原子得到电子的能力有所加强, Cu 原子附近 O 原子得到电荷数目

表 1 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇中靠近 Cu 原子的 Si 原子和 O 原子电荷分析

团簇	Si 原子的电荷 (靠近 Cu)/ e	O 原子的电 荷(单键)/ e	O 原子的电 荷(双键)/ e	Cu 原子 的电荷/ e
SiO_2	1.201	-0.601		
CuSiO_2	1.015	-0.616		0.218
$(\text{SiO}_2)_2$	1.346	-0.607	-0.739	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_2$	1.284	-0.636	-0.749	0.184
$(\text{SiO}_2)_3$	1.297	-0.608	-0.753	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$	1.243	-0.637	-0.761	0.171
$(\text{SiO}_2)_4$	1.284	-0.610	-0.756	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_4$	1.234	-0.637	-0.765	0.166
$(\text{SiO}_2)_5$	1.283	-0.611	-0.756	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_5$	1.232	-0.638	-0.763	0.162
$(\text{SiO}_2)_6$	1.282	-0.612	-0.756	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_6$	1.234	-0.637	-0.765	0.161
$(\text{SiO}_2)_7$	1.282	-0.612	-0.756	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_7$	1.235	-0.637	-0.765	0.160
$(\text{SiO}_2)_8$	1.282	-0.613	-0.756	
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_8$	1.235	-0.638	-0.765	0.159

图3 $(\text{SiO}_2)_n$, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n=4-8$) 的基态构型

和 Si 原子失去电荷数目基本没有变化,表明 Cu 原子对 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇的影响在小尺寸团簇中与 n 关系不大,但 Cu 原子失去电荷数目随着团簇尺寸 n 的增大而逐渐减少,表明 Cu 原子和 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇间作用逐渐减弱.

在泡利不相容原理和能量最低原理的限制下,处于基态时原子中的电子按照 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p$ 等的次序填充,得出原子基态时的电子组态. Cu 原子的电子组态如表 2 所示. 对于 Cu 原子来说,

3d 轨道平均占据 $9.785e$, 失去 $0.215e$, 4s 轨道平均占据 $0.798e$, 失去 $0.202e$, 4p 轨道平均得到 $0.244e$, 4p 轨道电荷是由 3d 轨道和 4p 轨道共同转移得到, 3d 轨道和 4s 轨道失去的电子除了向 4p 轨道转移外, 剩余电子则转移到 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇基底上, 这表明 Cu 和 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇之间作用机理是 s-p-d 杂化, 这与文献中 Ag 原子吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇作用机理主要为 s-p 杂化^[35] 和 Au 原子吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇过程中得到 $0.180e$ 电子均不同^[41].

表 2 Cu 原子的电子组态

团簇	分解途径	E_d/eV	Cu 原子的电子组态
CuSiO_2	$\text{Cu} + \text{SiO}_2$	1.714	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.792} 4s^{0.759} 4p^{0.231}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_2$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_2$	1.686	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.784} 4s^{0.786} 4p^{0.247}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_3$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_3$	1.617	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.788} 4s^{0.798} 4p^{0.244}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_4$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_4$	1.581	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.784} 4s^{0.804} 4p^{0.248}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_5$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_5$	1.546	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.788} 4s^{0.807} 4p^{0.244}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_6$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_6$	1.518	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.784} 4s^{0.809} 4p^{0.247}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_7$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_7$	1.489	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.784} 4s^{0.810} 4p^{0.247}$
$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_8$	$\text{Cu} + (\text{SiO}_2)_8$	1.432	$\text{Cu}(\text{core}) 3d^{9.785} 4s^{0.810} 4p^{0.247}$

3.2. 稳定性

通过计算平均结合能和相邻团簇能量的二阶有限差分可以估测不同尺寸团簇的相对稳定性. 相应公式如下:

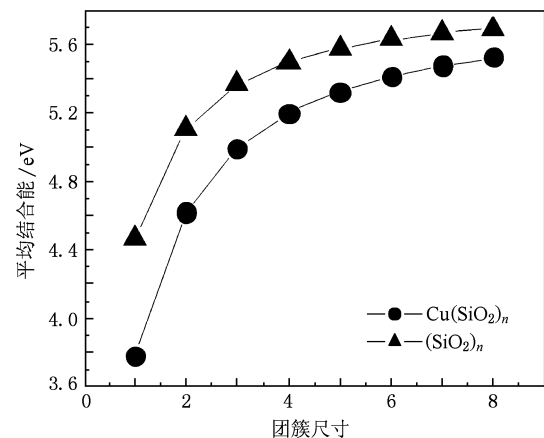
$$E_b(\text{SiO}_2)_n \text{ 平均结合能} \\ E_b(n) = \{nE(\text{Si}) + 2nE(\text{O}) - E[(\text{SiO}_2)_n]\} / 3n; \quad (1)$$

$$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n \text{ 平均结合能} \\ E'_b = \{nE(\text{Si}) + 2nE(\text{O}) + E(\text{Cu}) - E[\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n]\} / (3n + 1); \quad (2)$$

$$\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n \text{ 二阶有限差分} \\ \Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \\ n \geq 2. \quad (3)$$

平均结合能的计算结果如图 4 所示. 从图 4 可看到, $(\text{SiO}_2)_n$ 和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇的平均结合能均稳定增加, 这反映出团簇的稳定性随着团簇尺寸的增大而增大, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 的团簇的整体平均结合能比掺杂前 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇的平均结合能有所下降, 说明 Cu 的掺杂使得 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇稳定性有所下降. 从图 5 二阶有限差分图示可看出, 团簇尺寸 $n = 3$ 时, $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 2-7$) 团簇和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 2-7$) 团簇的二阶差分能量

都急剧增加, 在 $n = 3$ 之后, 除了存在小的尖峰外, $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 3-7$) 团簇和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 3-7$) 团簇二阶差分能量的整体趋势相同, 整体曲线保持在一个恒定值附近, 由此可以说明 Cu 原子对 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇稳定性的影响较弱.

图 4 $(\text{SiO}_2)_n$ 和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 平均结合能与尺寸 n 的关系

为了进一步研究不同尺寸 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇的稳定性, 分裂能的计算也很重要. 分裂能的定义如下:

$$D(n) = E[\text{Cu}(\text{SiO}_2)_{n-1}] + E(\text{SiO}_2) - E[\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n]. \quad (4)$$

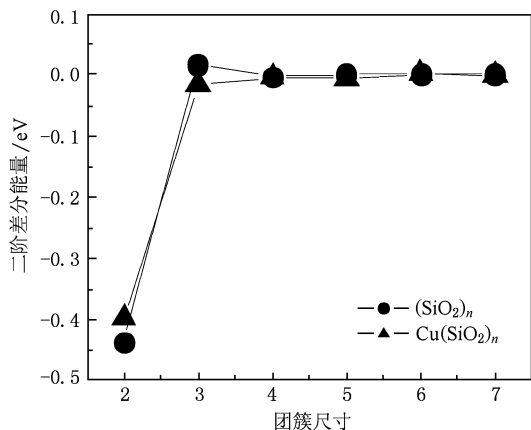


图5 $(\text{SiO}_2)_n$ 和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 尺寸 n 与二阶差分能量 $\Delta_2 E$ 关系

如图6所示,分离能在 $n=2$ 和 $n=3$ 之间显著地增长, $n=3$ 之后,随着团簇规模的增大,分裂能的数值基本上保持不变,保持在恒定值 4.233 eV 附近,这就说明 $n=6$ 之后的团簇基本具有相同的稳定性状态. 另外,团簇的分裂产物也是一个值得研究的问题,这些分裂产物在气相沉积和原子表面吸附方面都有着重要的用途^[43]. 最可能的分裂途径和分裂产物已在表3中列出. 这些分裂途径的分裂能按如下方法定义:

$$A_m B_n \rightarrow A_m + B_n, \quad (5)$$

$$E = E(A_m) + E(B_n) - E(A_m B_n). \quad (6)$$

由此可见, $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 最可能的分裂途径为 Cu 原子和 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇,表明链状的 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇是最稳定的,这与之前的工作相符合^[42]. 从表3中可以看出,随着团簇尺寸的增大,这种分裂方式的分裂能逐渐降低,即 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇的稳定性逐渐减弱.

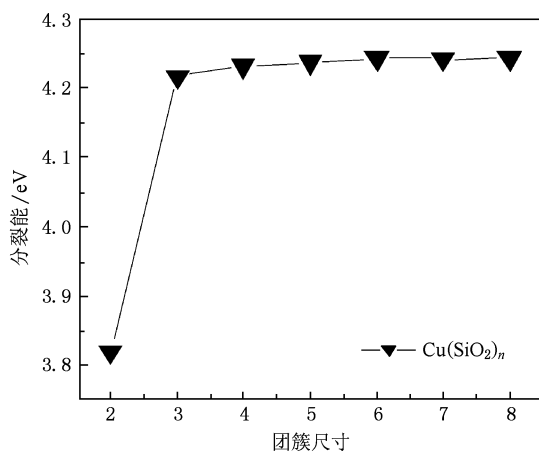


图6 分裂能与 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇尺寸 n 的关系

3.3. 垂直离化势和电子亲合势

垂直离化势(VIP)和电子亲和势(EA)反映体系失去电子和得到电子的难易程度,分别由下式定义

$$E_{\text{VIP}} = E_n^+ - E_n, \quad (7)$$

$$E_{\text{EA}} = E_n - E_n^-. \quad (8)$$

E_n^+ 和 E_n^- 分别表示电离后团簇的总能量. $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇的垂直离化势和电子亲和势随团簇尺寸的变化规律如图7所示. 由图可以看到,垂直离化势值随着团簇尺寸 n 增加而减小,在 $n=4$ 处出现拐点, $n>4$ 时,垂直离化势降低幅度稍微增大,失去电子的能力降低,说明 $n>4$ 团簇结构较之前更稳定. 电子亲和势随着 n 值增加整体趋于增加,团簇得到电子的能力逐渐降低,在 $n=4$ 处增加幅度减缓,这和 Nayak 等人计算结果一致^[39]. 从图7还可以看到,垂直离化势值均大于电子亲和势值,说明 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇失去电子与得到电子能力相比更强.

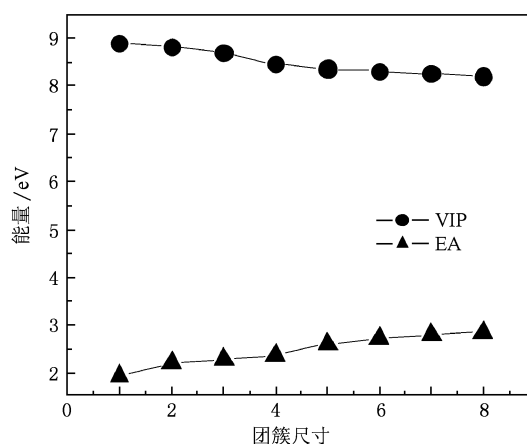


图7 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇垂直离化势和电子亲和势随 n 的变化

3.4. HOMO-LUMO 能隙

为分析 Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-8$) 团簇的近红外性质,最高占据轨道和最低未被占据轨道之间的能隙值是一个重要指标,结果如图8所示. 从图中可以明显看出,当 Cu 原子添加后,HOMO-LUMO 能隙明显减小, $n=2$ 时纯 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-8$) 团簇和 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-8$) 团簇的能隙均有所增加,这与 $\text{Ag}(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-8$) 团簇在 $n=2$ 时的能隙有明显区别. $\text{Ag}(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-8$) 团簇在 $n=2$ 时有一个较明显的下降趋势,之后保持稳定^[35]. $(\text{SiO}_2)_n$

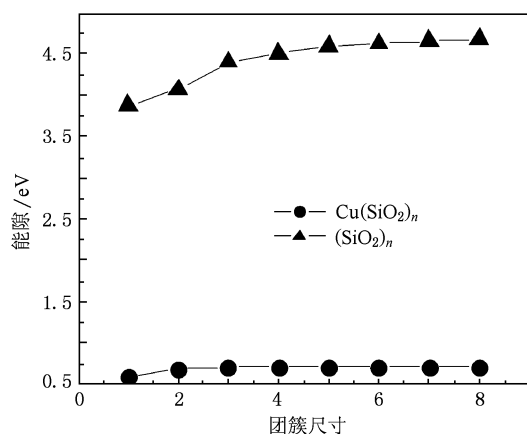


图8 HOMO-LUMO 能隙与 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 和 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇尺寸 n 的关系

($n = 1-8$) 团簇的能隙从 3.869 eV 增加到 4.672 eV, 添加 Cu 原子后 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇能隙值降为 0.595 到 0.709 eV, 这可能是由于轨道间的 s-p-d 杂化作用所致, 降低后的能隙范围恰好和近红外光谱范围相对应, 与 Sun 等人^[33-35] 对 Au, Ag 计

算结果一致, 说明小尺寸的 $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ 团簇可以吸收近红外光线, 很好地证实了我们之前的预测, 而且与 Au, Ag 相比, Cu 是人体必需元素, 经济实用性强。

4. 结 论

本文运用密度泛函理论下的广义梯度近似、PW91 交换关联函数对 Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ 团簇的几何结构和电子结构进行了全电子计算. 通过对基态构型、电子性质、稳定性、垂直离化势、电子亲和势和能隙研究分析, 主要结论如下:

1. 对前线分子轨道的贡献和悬挂键的存在使促使团簇结构中形成“铜岛膜”。

2. $\text{Cu}(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇和 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇的稳定性质相似, Cu 原子的吸附没有改变团簇成键性质和方式。

3. Cu 吸附 $(\text{SiO}_2)_n$ ($n = 1-8$) 团簇能隙值降低, 范围恰好和近红外光谱范围相对应, 可作为医疗应用参考。

- [1] Helms D L 1969 *Elements of Physical Geology* (New York: Ronald)
- [2] Helms C R, Deal B E 1988 *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* (New York: Plenum)
- [3] Salleo A, Taylor S T, Martin M C, Panero W R, Jeanloz R, Sands T, Genin, F Y 2003 *Nat. Mater.* **2** 796
- [4] Che S, Garcia-Bennett A E, Yokoi T, Sakamoto K, Kunieda H, Terasaki O, Tatsumi T 2003 *Nat. Mater.* **2** 801
- [5] Suzuki K, Ikari K, Imai H 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 462
- [6] Harkless J A, Stlinger D K, Stillinger F H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 1098
- [7] Li S, Silvers S J, El-Shall M S 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 1794
- [8] Wang L S, Nicholas J B, Dupuis M, Wu H, Colson S D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4450
- [9] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Wang X W, Zhang J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Chin. Phys.* **16** 3359
- [10] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、王成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [11] Zhang C R, Chen Y H, Wang D B, Wu Y Z, Chen H S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2938
- [12] 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]
- [13] Sanchez A, Abbet S, Heiz U, Schneider W D, Hakkinen H, Barnett R N, Landman U 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9573
- [14] Fayet P, Granzer F, Hegenbart G, Moisar E, Pischel B, Wöste L 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 3002
- [15] Lopez N, Illas F, Pacchioni G 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1712
- [16] Kuk Y, Kim D K, Suh Y D, Park K H, Noh H P, Oh S J, Kim S K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1948
- [17] Ohno T R, Chen Y, Harvey S E, Kroll G H, Benning P J, Weaver J H, Chibante L P F, Smalley R E 1993 *Phys. Rev. B* **47** 2389
- [18] Rowe J E, Rudolf P, Tjeng L H, Malic R A, Meigs G, Chen C T, Chen J, Plummer W 1992 *Int. J. Mod. Phys. B* **6** 3909
- [19] Owens D, Aldao C, Poirier D, Weaver J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17068
- [20] Hebard A F, Ruel R R, Eom C B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14052
- [21] Dunn A W, Cotier B N, Nogaret A, Moriaty P, Beton P H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2937
- [22] Yang G, Wang W, Yan L, Lu H, Yang G, Chen Z 2002 *Opt. Commun.* **209** 445
- [23] Kreibitz V, Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg)
- [24] Mazzoldi P, Arnold G W, Battaglin G., Gonella F, Haglund R F 1996 *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **5** 285
- [25] Lee M, Kim T S, Choi Y S 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **211** 143
- [26] Compagnini G, Scalisi A A, Puglisi O 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 2787
- [27] Köppe R, Schäöckel H 1992 *Heteroat. Chem.* **3** 329

- [28] Mehner T, Schnöckel H, Jouany C, Gadea F X, Barthelat J C 1992 *Heteroat. Chem.* **3** 333
- [29] Chenier J H B, Howard J A, Joly H A, Mile B, Timms P L 1990 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990** 581
- [30] Howard J A, Jones R, Tse J S, Tomietto M, Timms P L, Seely A J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9144
- [31] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, Sershen S R, Rivera B, Price R E, Hazle J D, Halas N J, West J L 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100** 13549
- [32] Brongersma M 2003 *Nat. Mater.* **2** 296
- [33] Hirsch L R, Jackson J B, Lee A, Halas N J 2003 *Anal. Chem.* **75** 2377
- [34] Sun Q, Wang Q, Rao B K, Jena P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 186803
- [35] Zhao G F, Zhi L L, Guo L J, Zeng Z 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 234705
- [36] Huberg K P, Herzberg G 1989 *Molecular Spectra and Molecular Structure-IV* (New York: Van Nostrand-Reinhold)
- [37] Scherer J J, Paul J B, Collier C P, Saykally R J 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 5190
- [38] Lide D R 2000 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (New York: CRC)
- [39] Nayak S K, Rao B K, Khanna S N, Jena P 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 1245
- [40] Bromley S T, Zwijnenburg M A, Maschmeyer T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 035502
- [41] Sun Q, Wang Q, Jena P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 039601
- [42] Song J, Choi M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241302
- [43] Erkoc S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 605

Study of structural and electronic properties of Cu-adsorbed (SiO_2) $_n$ ($n = 1-8$) clusters with the DFT*

Sun Jian-Min Zhao Gao-Feng[†] Wang Xian-Wei Yang Wen Liu Yan Wang Yuan-Xu

(*Institute of Computational Materials Science, Henan University, Kaifeng 475004, China*)

(Received 23 November 2009; revised manuscript received 16 December 2010)

Abstract

Equilibrium geometries, charge distributions, stabilities, and electronic properties of the Cu-adsorbed (SiO_2) $_n$ ($n = 1-8$) clusters are investigated by using the density functional theory in the generalized gradient approximation for exchange-correlation functional. The results show that the Ag atom preferably binds to silicon atom with dangling bond, and the incoming Ag atoms tend to cluster on the existing Ag cluster leading to the formation of Ag islands. Therefore the ability for Si to lose electron is weaker, while the ability for Si to gain electron is stronger. In addition, the energy gaps between the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals remarkably decrease compared with the pure (SiO_2) $_n$ ($n = 1-8$) clusters, eventually approaching the near infrared radiation region.

Keywords: DFT, Cu(SiO_2) $_n$ ($n = 1-8$), near infrared absorption

PACC: 3640, 3640B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804027).

[†] Corresponding author. E-mail: zgfh@henu.edu.cn