

doi:10.3788/gzxb20144311.1116004

Li_nC 团簇的结构稳定性与振动光谱

刘芳^{1,2}, 姜振益¹, 张陈俊¹

(1 西北大学 现代物理研究所, 西安 710069)

(2 山西大同大学 物电学院, 山西 大同 037009)

摘要: 基于光学材料中锂元素的含量对物质稳定性及光学性质的影响, 利用 Gaussian 03 程序包, 采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法, 在 6-31G(d) 水平上对光学材料 Li_nC ($n=1 \sim 9$) 团簇进行了结构稳定性及振动光谱的研究。结果表明: 当 $n > 3$ 时团簇的结构为三维立体结构, 碳原子被俘获在锂原子笼内。除了 Li_2C 外, 其它团簇的体系基态都处于低电子态, 当 n 为偶数时为单重态, n 为奇数时为双重态。在团簇稳定性上, 明显的奇偶振荡效应出现在能量的二阶差分和最高占据轨道与最低空轨道的能隙中。对于 Li_nC , n 为偶数的团簇比相邻的奇数团簇更稳定。碎片能量分析表明最有可能的团簇生长路径是在 Li_{n-1}C 团簇上结合一个锂原子成为 Li_nC 团簇。 Li_nC 团簇的光谱落在指纹区域。随着锂原子数的增加, 振动频率减小。当锂原子数为偶数时, 基态结构的频率差是最小的, 当锂原子数为奇数时, 基态结构的频率差却是最大的。

关键词: 光谱学; 非线性光学; 密度泛函理论; 光学材料; Li_nC 团簇; 振动光谱; 稳定性

中图分类号: O433.4; O561.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)11-1116004-6

The Vibration Spectroscopy and Structures Stability of Li_nC cluster

LIU Fang^{1,2}, JIANG Zhen-Yi¹, ZHANG Chen-Jun¹

(1 Institute of Model Physics, School of Northwest University, Xi'an 710069, China)

(2 Department of Physics, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi, 037009, China)

Abstract: Based on the influence of lithium content in some optical materials to the structure stability and optical properties, the structure stability and vibration spectroscopy of carbon-doped clusters Li_nC ($n=1 \sim 9$) were investigated with density functional theory at the B3LYP/6-31G(d) level. The computed results show that the structure were three dimension ($n > 3$) structure for Li_nC except for Li_2C and the carbon atom was seen to be trapped in a Li cage. Especially, the electron ground state was found to be a low state for Li_nC cluster, singlet for n is even while doublet for n is odd. A strong even-odd alternation in the cluster stability appeared in the incremental binding energy, with their n -even numbers being much more stable than the adjacent odd-numbered ones. These parity effects also appeared in the second difference in energy and the gap between HOMO-LUMO. In addition, the dominant channel was losing a Li particle for Li_nC clusters by analyzing the fragmentation energies. The spectroscopy range of Li_nC clusters located in fingering area. The vibration frequency of Li_nC clusters decreased with the increasing of the numbers of Lithium atoms. Moreover, the difference between the lowest and the highest vibration frequency shown maximum as the number of lithium atoms was odd while it shown minimum as the number of lithium atoms was even.

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 10647008, 50971099) 和高校博士专项基金(No. 20096101110017) 资助

第一作者: 刘芳(1978—), 女, 讲师, 硕士研究生, 主要研究方向为模拟计算。Email: sapphire513@126.com

导师(通讯作者): 姜振益(1965—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为计算物理。Email: jiangzy@nwu.edu.cn

收稿日期: 2014-04-24; 录用日期: 2014-04-30

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: Spectroscopy; Density functional theory; Optical materials; Li_nC clusters; Vibration spectroscopy; Stability

OCIS Codes: 160.1245; 260.3619; 160.4760

0 引言

金属因其具有良好的电光、光弹、光折变性及红外热成像等光学性能，在光学材料中应用极为广泛^[1-4]。锂元素作为最小的金属元素，常被用作研究重金属的模型，同样在光学材料中也扮演着不可或缺的重要角色。一些含锂盐类有着良好的光学性能，如铌酸锂、钽酸锂、掺杂钽酸锂、掺杂铌酸锂、水甲酸锂及并苯锂盐等^[5-7]。这些物质的结构与稳定性影响着它的物理及化学性质。当然，它的光学性质也不可避免受其结构与稳定性的影响。锂元素在物质中的含量对物质的光学性质有着很大的影响^[8-9]。碳元素作为另一种光学材料的重要组成元素，它的含量也影响着物质的光学性质^[10-11]。为了确定物质中锂元素和碳元素的含量对物质结构稳定性及光学性质的影响，研究分析了 Li_nC 团簇的结构稳定性及光学性质随锂原子数的变化情况。Alessandra, Recca 等人给出了 LiC 的基态是 ${}^4\Sigma^-$ ^[12]，Francisco B. C. 等则给出了 LiC 及其离子的性质^[13]。王志忠等人对 Li_5C 和 Li_6C 的稳定性及可能的离解路径作了计算，他们的结果表明 Li_5C 和 Li_6C 中 Li-C 键中有八个电子稳定态，多余的价电子有助于形成锂笼^[14]。P. Lievans 等人对 Li_nC 的电离势研究表明， Li_6C 的丰度是最大的，当 $16 < n < 70$ 时团簇的电离势趋同于金属的电离势，当 $2 < n < 16$ 时团簇的电离势趋向却并不明显^[14-15]。Anthony D 等人为验证 Li_nC_x ($n \leq 5$, $x \leq 3$) 团簇的结构特点，作了理论计算^[16]。结果表明，除 Li_4C 和 Li_5C 外，其余的团簇的基态结构为线性结构或平面结构。尽管他们都对 Li_nC 的结构作了一部分计算与描述，但还未能满足人们对锂原子数目对团簇结构与稳定性影响的理解，所以本文运用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)对 Li_nC 的结构与稳定性随锂原子数的变化情况作了系统的计算与分析。

1 计算方法

利用高斯程序，进行密度泛函理论计算，采用了 B3LYP 方法，6-31G(d) 基组对 Li_nC 的所有可能结构进行了计算。B3LYP 方法在 Lee-Yang-Parr 泛函的基础上加了 Beck 型三参数处理电子交换的泛函模型^[17-18]。这种方法广泛应用于锂掺杂团簇的计算中，得到的计算结果与实验结果符合得很好^[19-24]。而且相对其它计算成本它所耗的资源较小。The 6-31G(d) 也被证明是一组效率好精确度高的基组^[25-32]。本文通过对原子的最低振动频率的计算来确定团簇结构究竟是稳定点还

是只是一个驻点。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

Li_nC ($n=1 \sim 9$) 团簇的稳定结构及结构参数分别在图 1 及表 1 中给出。图中黑色及灰色的圆球分别表示锂原子和碳原子。原子间的距离小于 0.35 nm (Li-Li) 和 0.3 nm (Li-C) 在图 1 中列出。很明显当 $n=3 \sim 9$ 时，碳原子占据团簇的中间位置，这应该是由原子半径不同引起的。碳原子半径 (0.016 nm) 远大于锂原子半径 (0.076 nm)，碳原子体积远大于锂原子体积。当碳原子处于团簇的中心位置时，整个团簇更密集更稳定。

2.1.1 LiC 和 Li_2C

LiC 的基态结构是 ${}^4\Sigma^-$ ($\text{C}_{\infty v}$)，与参考文献 [12, 13, 16, 28] 中得到的结果一致。优化后的键长为 0.189 nm，比 Anthony 的结果稍大。优化后原子的最小振动频率为 702.03 cm⁻¹。 Li_2C 的基态结构为线性 (${}^3\Sigma_g^+$ ($\text{D}_{\infty h}$), ${}^3\text{B}_1$ (C_{2v})) 结构， Li-C 键的平均距离为 0.195 nm，电离势为 4.46 eV，与前人的计算^[16]及实验结果 4.55 ± 0.2 eV^[15] 符合得很好。但是基态结构与 P. Lievans 等人预言的三角 C_{2v} (${}^3\text{A}_2$) 构型不同。在本文计算中，三角结构的最低能量要比线性结构能量高出 1.05 eV。这种结构可以被看作是 Li_3 ($\text{D}_{\infty h}$) 结构中一个锂原子被碳原子所替代。通过比较发现 Li-C 的平均距离比 Li-Li 的平均距离减小了 32.6%。这表明，碳原子的加入使得团簇结构更为紧凑。

2.1.2 Li_nC ($n=3 \sim 9$)

Li_3C 的稳定基态结构是平面等边三角形 D_{3h} (${}^2\text{A}''_2$) (图 1(3a))，与文献 [15-16] 的计算结果一致。它的电离势是 4.82 eV，与文献 [16] 的计算结果符合很好，但是比文献 [15] 的实验值 4.22 ± 0.3 eV 要高。平面等腰三角形 C_{2v} (${}^4\text{A}_2$) (图 1(3b)) 结构在能量上比它高 0.98 eV。三角锥结构 C_{3v} (${}^4\text{A}_1$) (图 1(3c)) 是接下来的亚稳定结构，它的能量比基态能量高 1.01 eV。这时出现立体结构是由于 P_z 轨道的贡献。

Li_4C 的基态结构是四面体 T_d (${}^1\text{A}_1$) 结构如图 1(4a) 所示，碳原子位于四面体的中心。 Li-C 键的平均距离为 0.189 nm， Li-C-Li 键角为 109.44°，电离势为 4.82 eV。这些结果与前人的计算及实验值符合很好^[15-16]。 Li_4C 的亚稳结构为平面 C_{2v} (${}^3\text{B}_1$) 构型 (图 1(4b))，四个锂原子处于同一平面，碳原子位于其中心。它的能量比基态结构能量仅高 0.58 eV，且它的原子振动频率为负值，表明这是一个过渡态的结构。

Li_5C 因其是最小的超锂团簇而闻名^[14-15, 29]。它的

基态结构为 $\text{C}_{4v}({}^2\text{A}_1)$ 构型, 四个锂原子处于同一平面, 碳原子位于四锂原子平面稍上一点的中心位置, 第五个锂原子位于碳原子正上方, 如图图 1(5a)所示, $\text{Li}-\text{C}$ 键的平均距离为 0.197 nm, 电离势为 3.871 eV, 与文献[15-16]的结果符合很好, 但明显小于文献中报道的实验值 3.24 eV. 本文的计算结果不同于文献[29]的结果, 它报道的基态结构是三角双锥 $\text{D}_{3h}({}^2\text{A}_1')$ 构型, 如图图 1(5b)所示. 这个结构的能量与基态结构能量仅差 0.003 eV, 在一定的误差范围内, 可以认为是基态的稳定结构. 平面 $\text{C}_{2v}({}^4\text{A}''')$ 构型为亚稳定结构.

Li_6C 的基态结构是八面体 $\text{O}_h({}^1\text{A}_{1g})$ 构型, 与文献[14-16, 28-29]的计算结果一致. 碳原子位于六个锂原子笼的中心位置, 如图图 1(6a)所示. 电离势为 4.22 eV, 与文献[15-16]中的结果一致, 但比[15]中的实验值 3.51 eV 稍高. 亚稳定结构为笼状的 $\text{D}_{3h}({}^1\text{A}_1')$ (图 1(6c)) 构型, 它的能量比基态结构能量高 0.65 eV, 因为有 $155.40i \text{ cm}^{-1}$ 的虚频, 所以它是一个过渡态. 接下来的 $\text{C}_s({}^1\text{A}')$ (图 1(6b)) 构型的 Li_6C , 五个锂原子和一个碳原子形成扭曲的八面体结构, 最后一个锂原子被吸在八面体的一个表面附近. 它的能量比基态结构能量高 1.15 eV.

Li_7C 的结构为 $\text{C}_{3v}({}^2\text{A}_1)$ 构型, 如图 Fig. 1. 7a 所示. 可以把它看成是八面体的 Li_6C 上罩了一个锂原子^[15], $\text{Li}-\text{C}$ 键的平均距离为 0.201 nm, 电离势为 3.74 eV. 这一结果与文献[16]中的实验结果 3.69 eV 符合得很好. 亚稳定结构为扭曲的五角双锥 $\text{C}_s({}^2\text{A}''')$

(图 1(7b)) 构型. 碳原子位于锂原子笼的中心, 且它的能量比基态结构能量高 0.43 eV. 接下来的较为稳定的结构是扭曲的五角双锥 $\text{C}_{2v}({}^2\text{A}_1)$ 构型, 它的能量比基态结构能量高 0.44 eV. 但它有 $689.69i \text{ cm}^{-1}$ 的虚频, 因此也是一个过渡态.

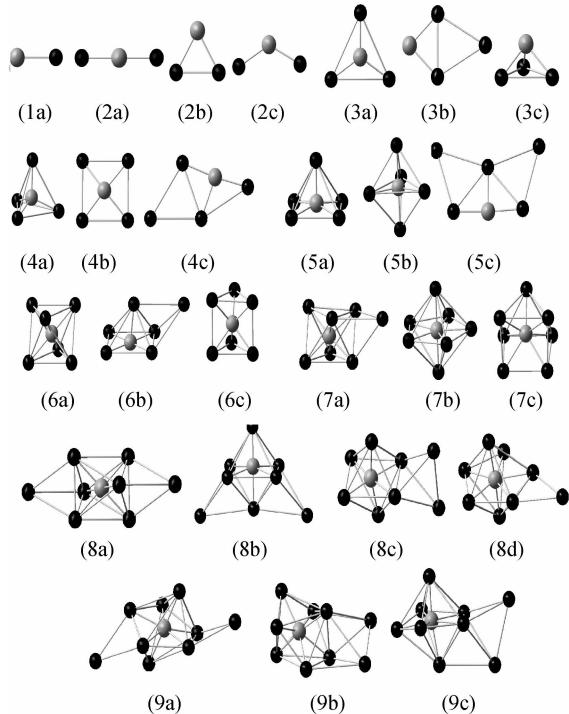
图 1 Li_nC 团簇的基态结构及亚稳态结构Fig. 1 The structure of ground state of Li_nC and their isomers

表 1 Li_nC 的基态结构及其亚稳定结构的结构参数(State)、锂-碳及锂-锂平均距离($R(\text{Li-Li}), R(\text{Li-C})/(\times 10^{-1} \text{ nm})$)零点能(ZPE/eV)、平均键能(E_b/eV)最小振动频率(LVF/cm⁻¹)及最大振动频率(HVF/cm⁻¹)

Table 1 The structure parameter of the ground state and mete-stable state of Li_nC and its isomers and the vibration frequency

Isomer	State	$R(\text{Li-Li})$	$R(\text{Li-C})$	ZPE	E_b	LVF/HVF
LiC	${}^4\Sigma^-(\text{C}_{\infty v})$		1.893 4	0.04	0.057 15	702.116 6
$\text{Li}_2\text{C}2\text{a}$	${}^3\Sigma_g^+(\text{D}_{\infty h})$	3.520 7	1.956 5	0.09	0.0702	128.682 0/737.063 5
2b	${}^3\text{A}_1(\text{C}_{2v})$		1.978 6	0.07	0.070 0	85.732 7/730.309 5
2c	${}^1\text{A}_1(\text{C}_{2v})$		1.978 6	0.06	0.060 8	85.732 7/730.309 3
$\text{Li}_3\text{C}3\text{a}$	${}^2\text{A}_2''(\text{D}_{3h})$	3.321 0	1.917 4	0.14	0.071 57	115.604 5/730.511 6
3b	${}^4\text{A}_2(\text{C}_{2v})$	2.872 6	2.054 1	0.11	0.062 52	123.070 7/540.291 7
3c	${}^4\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	2.777 1	2.045 7	0.16	0.062 27	208.032 6/757.293 3
$\text{Li}_4\text{C}4\text{a}$	${}^1\text{A}_1(\text{T}_d)$	3.0936	1.894 4	0.22	0.073 36	165.866 8/718.286 1
4b	${}^1\text{A}_1(\text{C}_{4v})$	2.734 6	1.958 0	0.19	0.069 08	-135.513/687.043 8
4c	${}^3\text{A}''(\text{C}_s)$	2.963 4	1.998 6	0.21	0.062 7	53.302 8/689.369 6
$\text{Li}_5\text{C}5\text{a}$	${}^2\text{A}_1(\text{C}_{4v})$	2.87	1.970 6	0.27	0.072 2	35.523 7/665.816 7
5b	${}^2\text{A}_1'(\text{D}_{3h})$	2.986 7	1.967 5	0.27	0.072 2	51.529 5/665.159 9
5c	${}^4\text{A}''(\text{C}_s)$	2.9733	2.0260	0.18	0.056 0	72.380 7/625.624 9
$\text{Li}_6\text{C}6\text{a}$	${}^1\text{A}_{1g}(\text{O}_h)$	2.849 6	2.015 0	0.33	0.0724	198.7647/631.165 9
6b	${}^1\text{A}'(\text{C}_s)$	2.894 7	1.983 9	0.31	0.066 3	87.845 2/668.657 4
6c	${}^1\text{A}_1'(\text{D}_{3h})$	2.691 8	2.051 5	0.32	0.069 41	-155.404/618.749 5
$\text{Li}_7\text{C}7\text{a}$	${}^2\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	2.918 8	2.015 9	0.36	0.06635	98.661 4/630.690 1
7b	${}^2\text{A}''(\text{C}_s)$	2.805 4	2.110 2	0.33	0.064 3	101.384 4/587.868 9
7c	${}^2\text{A}_1'(\text{C}_s)$	2.714 4	2.111 72	0.31	0.064 0	-79.737 2/529.532 8

(续上表)

Isomer	State	$R(\text{Li-Li})$	$R(\text{Li-C})$	ZPE	E_b	LVF/HVF
$\text{Li}_8\text{C}8\text{a}$	${}^1\text{A}_{1g}(\text{D}_{3d})$	2.957 8	2.018 5	0.39	0.063 0	68.181 2/638.471 5
8b	${}^1\text{A}_1(\text{C}_{2v})$	2.962 7	2.039 1	0.40	0.062 8	73.423 5/660.367 9
8c	${}^3\text{B}_1(\text{C}_{2v})$	2.980 2	2.013 3	0.38	0.061 87	-29.989 1/634.509 7
8d	${}^1\text{A}(\text{C}_1)$	2.834 5	2.106 2	0.36	0.061 9	30.826 3/627.006 5
$\text{Li}_9\text{C}9\text{a}$	${}^2\text{A}(\text{C}_2)$	2.922 6	2.102 7	0.41	0.059 00	29.1644/603.495 6
9b	${}^2\text{A}''(\text{C}_s)$	2.923 0	2.108 7	0.41	0.058 85	69.341 3/639.859 4
9c	${}^2\text{A}'(\text{C}_s)$	2.884 4	2.111 6	0.40	0.058 81	67.386 0/622.338 7

Li_8C 的基态结构是 $\text{D}_{3d}({}^1\text{A}_{1g})$ (图 1(8a))构型, 它可以看作是八面体的 Li_6C 的两个相对面上各吸附了一个锂原子. Li-C 键的平均距离为 0.201 nm, 电离势为 4.12 eV, 这样的结果与文献[15-16]的计算结果一致. 接下来的亚稳定结构是八面体的 Li_6C 的两个相邻相对面上各吸附了一个锂原子, 如图 1(8b)所示. 它的能量比基态结构能量高了 0.02 eV. 稳定结构是八面体的 Li_6C 的相邻两个面上各吸附了一个锂原子则是接下来的亚稳定结构, 如图 1(8c)所示. 它的能量比基态结构高 0.27 eV, 它有一个 29.989 cm^{-1} 的虚频, 表明它是一个过渡态. 接下来的亚稳定结构扭曲的五角双锥的一个棱边吸附了一个锂原子, 如图 1(8)所示. 它的能量比基态结构能量高了 0.5 eV.

Li_9C 的基态结构为 $\text{C}_2({}^2\text{A})$ (图 1(9a))构型, 它可以看作是五角双锥的两个相对面上各吸附了一个锂原子, 且这两个锂原子是关于碳原子为中心点对称 Li-C 的平均距离为 0.210 nm, 电离势为 3.70 eV, 这一结果与文献[15-16]符合很好. 它的亚稳定结构为扭曲的五角双锥的两个面上各吸附了一个锂原子, 如图 1(9b)所示. 它的能量比基态结构能量高 0.04 eV. 接下来的稳定结构为扭曲的五角双锥的相邻两个面上各吸附了一个锂原子, 如图 1(9c)所示. 它的能量比基态结构能量高出 0.05 eV.

2.2 相对稳定性及光谱分析

2.2.1 相对稳定性

Li_nC 团簇的零点能随着团簇的尺寸成比例的增加, 平均增加量为 $0.046 \text{ eV} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$. 对 Li_nC 团簇来说, 除 Li_9C 外, 其它团簇的基态结构的零点能明显大于它的亚稳态结构. 这也可以作为一个判断当前结构是否是基态结构的一个标准.

现在通过分析团簇的二阶能量离差及最高占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)及最低未占据轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)的能隙来讨论这一体系的稳定性.

定义二阶离差为

$$D_2 E(\text{Li}_n\text{C}) = E(\text{Li}_{n-1}\text{C}) + E(\text{Li}_{n+1}\text{C}) - 2E(\text{Li}_n\text{C})$$

根据定义给出了二阶能量离差随着锂原子数的变化关系, 如图 2(a)所示. 很明显随着锂原子数的增加,

能量的二阶离差表现出强烈的奇偶振荡性, 且 n 为偶数时的团簇要比相邻的 n 为奇数时更稳定. 在 $n=6$ 时这一现象表现的更为明显. 同样的现象也出现在 HOMO-LUMO 能隙图中, 如图 2(b)所示. 碳原子替换锂原子的情况诱发了这种能隙上的锯齿分布. 从图 2 中可以看到 Li_6C 是这一体系中相对最稳定的团簇. 这一结论与 P. Lievens 等人在质谱飞行的实验中得到的结果一致. 这可以理解为碳原子的 s 轨道和 p 轨道都被填满, 而且碳原子的电负性(2.25)远大于锂原子的电负性(0.98). 这也是碳原子居于团簇中心位置的一个原因.

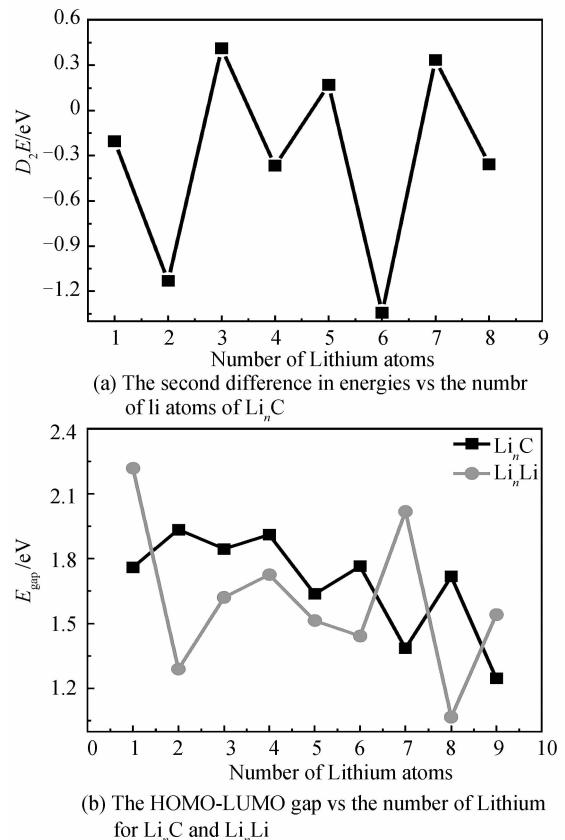
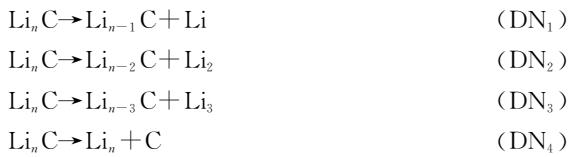


图 2 Li_n 团簇二阶离差与 HOMO-LUMO 能隙随锂原子数的变化情况

Fig. 2 The second difference in energies and the HOMO-LUMO gap vs the number of Lithium

为了得到更多的 Li_nC 团簇的稳定性信息, 同时对团簇碎片能量随不同离解路径作了分析. 对碎片及离

解路径定义如下:



碎片能量随锂原子数的变化如图3。离解路径可以分为两种:1)团簇失去小的锂原子团,如Li,Li₂,或者Li₃;2)团簇失去碳原子。很明显从图中可以看到碎片能量都是呈递减的趋势,除DN₄路径外,而且它的碎片能量明显高于其它路径很多,认为这样的路径不会发生。能量最低的路径即失去一个锂原子,而且它也表现出明显的奇偶振荡性。通过比较碎片能量,确定DN₁路径在团簇形成(离解)中占主导地位。

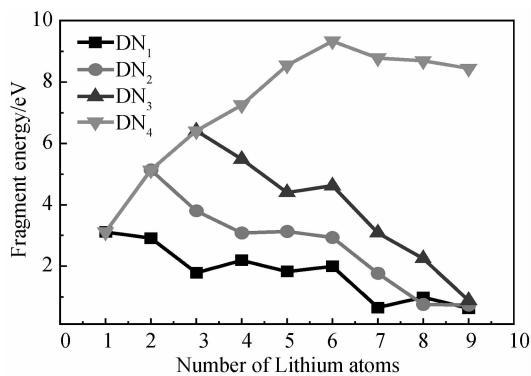


图3 Li_nC团簇基态结构碎片能量与锂原子数的关系
Fig. 3 The fragmentation energies of ground state Li_nC cluster

2.2.2 振动光谱分析

在表1中给出了Li_nC团簇的基态结构及其同分异构体的最低振动频率和最高振动频率。结果表明,随着锂原子数目的增加,除Li₈C外,其它的基态结构的最高振动频率是呈递减的。从振动频率上可以看出,Li_nC团簇的光谱基本上落在了指纹区域,表明这些振动主要是由单键的伸缩振动引起的,也有一小部分的变形振动的贡献。这一点也符合无机化合物光谱特点。有趣的是,通过计算最高振动频率与最低振动频率之差,发现当锂原子数为偶数时,基态结构的频率差是最小的,相反当锂原子数为奇数时,基态结构的频率差却是最大的。这应该是由于团簇分子中的电子数目的奇偶性引起的。

3 结论

本文用B3lyp/6-31g(d)方法对Li_nC($n=1\sim 9$)团簇进行了系统的计算与研究。确定了锂原子数对团簇稳定性的影响。结果表明:1)Li_nC团簇的基态结构具有较高的对称性和低的电子态。第一个立体结构的团簇是Li₄C而不是Li₃C;2)平均键能增加表明团簇的稳定性呈奇偶振荡性,这一特点也在出现在团簇的二阶能量离差中及最高占据轨道与最低未占据轨道的能量隙

中。且n为偶数的团簇比相邻的n为奇数团簇更稳定;3)从基态结构图中,可以看到当n<7时,Li_{n-1}C团簇上增加一个锂原子生成了Li_nC团簇,但是对于较大的Li₇C和Li₈C,则可以看成是在的Li₆C(O_h)吸附了锂原子生成。4.通过碎片能量分析,可以确定团簇的生长路径应该是在Li_{n-1}C上增加一个锂原子;4)振动频率表明Li_nC团簇的光谱落在指纹区域。当锂原子数为偶数时,基态结构的频率差是最小的,当锂原子数为奇数时,基态结构的频率差却是最大的。

参考文献

- [1] XIE Chang-qing, ZHU Xiao-li, NIU Jie-bin, et al. Micro- and nano-metal structures fabrication technology and applications [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(9): 243-250.
谢常青,朱效立,牛洁斌,等.微纳金属光学结构制备技术及应用[J].光学学报,2011,31(9):243-250.
- [2] CAO Yin-hua, LI Lin, WANG Zhi-yong. Applications of aspherical metallic mirrors for infrared thermal imaging systems[J]. *Infrared Technology*, 2006, **28**(7): 373-377.
曹银花,李林,王智勇.非球面金属反射镜在红外热成像系统中的应用研究[J].红外技术,2006,28(7):373-377.
- [3] TAN Man-qing, LIN Yong-chang. Optical properties and applications of transition metal ultrathin films[J]. *Chinese Journal of Laser*, 1994, **24**(4): 323-326.
谭满清,林永昌.过渡金属超薄膜的光学性质及其应用[J].中国激光,1994,24(4):323-326.
- [4] WANG Rui, XU Wu-sheng, XU Yan-ling, et al. The growth and the optical properties of the doped zinc LiNbO₃ crystal [J], *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 165-168.
王锐,徐悟生,徐衍岭,等.掺锌LiNbO₃晶体的生长及其光学性能[J].光子学报,2002,31(2):165-168.
- [5] SUN Bo, LIU Jin-song, LING Fu-ri, et al. Investigation of the operation characteristics of terahertz-wave parametric oscillator based on LiTaO₃[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(3): 1745-1751.
孙博,刘劲松,凌福日,等.基于钽酸锂晶体的太赫兹波参量振荡器运转特性的研究[J].物理学报,2009,58(3):1745-1751.
- [6] WANG Ai-kun, REN Qing-hua, XUE Jian-hua. Calculation of type I and type II phase matching angle and effective nonlinear coefficients of LBO crystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3477-3481.
王爱坤,任清华,薛建华.三硼酸锂晶体I类和II类相位匹配角及有效非线性系数的计算[J].光学学报,2009,29(12):3477-3481.
- [7] LI Shao-chen, YU Guang-tao, SHI Zhi-ming, et al. The nonlinear optical properties research of Lithium atom doped pentacene system [C]. Chinese Chemical Society the 28th Annual Seminar Venue in 13 sets, 2012.
李绍晨,于广涛,石芝铭,等.锂原子掺杂并五苯体系的非线性光学性质研究[C].中国化学会第28届学术年会第13分会场摘要集,2012.
- [8] ZHOU Zhong-jun, LI Xiao-ping, HUANG Xu-ri, et al. Theoretical study on second order nonlinear optical response of Lithiation Boron Nitride nanotube[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, **34**(9): 2152-2157.
周中军,李晓平,黄旭日,等.锂化硼氮纳米管的二阶非线性光学理论研究[J].高等学校化学学报,2013,34(9):2152-2157.
- [9] MA Na-na, QIU Yong-qing, SUN Shi-ling, et al. Density functional theory study on structure and nonlinear optical properties of 13-vertex metallacarborane[J]. *Journal of the*

- Chinese Chemical Society*, 2010, **68**(8): 733-738.
- 麻娜娜, 仇永清, 孙世玲, 等. 13 顶点金属碳硼烷结构和非线性光学性质的 DFT 研究[J]. 化学学报, 2010, **68**(8).
- [10] LI Xiao-chun, WU Yuan-bin, ZHOU Xiang, et al. First principles calculations of the electronic structures and optical properties of Oxygen passivated 4H-SiC nanostructures[J]. *The Journal of Light Scattering*. 2010, **22**(002): 108-114.
- 李晓春, 吴远彬, 周翔, 等. 表面氧钝化碳化硅纳米团簇电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 光散射学报, 2010, **22**(002): 108-114.
- [11] ZHOU Chen, ZHANG Hua, WANG Zhi-li. Impact of different mixing ways of black carbon and non-absorbing aerosols on the optical properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(8): 270-281.
- 周晨, 张华, 王志立. 黑碳与非吸收性气溶胶的不同混合方式对其光学性质的影响[J]. 光学学报, 2013, **33**(8): 270-281.
- [12] RICCA A, BAUSCHLICHER C W. The low-lying electronic states of LiC[J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, **244**(1-2): 32-38.
- [13] WANG Z Z, ZHENG X G, TANG A C. Ab initio on the structure and stability of hypervalent molecules: CLi_5 , CLi_6 and related species [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1998, **453**(1-3): 225-231.
- [14] LIVENS P, THOEN P, BOUCHAERT S, et al. Ionization potentials of hypervalent Li_nC ($2 \leq n \leq 10$) [J]. *The European Physical Journal D*, 1999, **9**(1): 289-295.
- [15] LIVENS P, THOEN P, BOUCHAERT S, et al. Evidence for size-dependent electron delocalization in the ionization potentials of lithium monocarbide clusters [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, **302**(5-6): 571-576.
- [16] PATRICK A D, SKENE A, BLAISTEN B E. Energetics and bonding in small lithiated carbon clusters [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2007, **807**(1-3): 163-172.
- [17] LEE C, YANAGI W, PARR R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, **37**(2): 785-789.
- [18] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**(7): 5648-5652.
- [19] LIVENS P, THOEN P, BOUCHAERT S, et al. Threshold photoionization spectroscopy of Li_nO and Li_nC clusters[A]. The ninth international symposium on resonance ionization spectroscopy: New directions and applications, 1998, **454**: 243.
- [20] FAN H W, YANG J C, LU Wei, et al. Structures and electronic properties of Beryllium atom encapsulated in $\text{Si}_n^{(0,1)}$ ($n=2-10$) clusters[J]. *The Journal of Physical chemistry A*, 2010, **114**(2): 1218-1223.
- [21] ZDETSIS A D, FOWLER P W, HAVENITH R W A. Aromaticity of planar Si₆ rings in silicon-lithium clusters[J]. *Molecular Physics*, 2008, **106**(14): 1803-1811.
- [22] LI Y, LIU Y J, WU D, et al. Evolution of the structures and stabilities of boron-doped lithium cluster cations; ab initio and DFT studies [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**(27): 5703-5710.
- [23] HAKETA N, YOKOYAMA K, TANAKA H, et al. Theoretical study on the geometric and electronic structure of the lithium-rich $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=2-5$) clusters[J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2002, **577**(1): 55-67.
- [24] VILA A, VILA E, MOSQUERA R A. Topological characterisation of intermolecular lithium bonding [J]. *Chemical Physics*, 2006, **326**(2): 401-408.
- [25] GORB L, LESZCZYSKI J. Inframolecular proton transfer in monohydrated tautomers of cytosine: An ab initio post-Hartree-Fock study[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1998, **70**(4 - 5): 855-862.
- [26] FRENCH A D, KELTERER A M, JOHNSON G P, et al. HF/6 - 31G* energy surfaces for disaccharide analogs[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**(1): 65-78.
- [27] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 03, Revision B. 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [28] BOLDYREV A I, SIMONS J, SCHLEYER P R. Ab initio study of the electronic structures of lithium containing diatomic molecules and ions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **99**(11): 8793-8804.
- [29] MAREDA J, RONDAN N G, HOUK K N, et al. Transition structure for the reaction of a carbenoid, (fluoromethyl) lithium, with ethylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**(23): 6997-6999.
- [30] TAI T B, NGUYEN M T. Electronic structure and thermochemical properties of silicon - doped lithium clusters $\text{Li}_n\text{Si}^{0/+}$, $n=1-8$: New insights on their stability[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, **33**(7): 800-809.
- [31] LI En-Ling, ZHU Hong, LI Li-sha, et al. Structures and Photoelectron energy spectroscopy about Ga_nN_3 ($n=1-8$) clusters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 470-476.
- 李恩玲, 朱红, 李莉莎, 等. Ga_nN_3 ($n=1-8$) 团簇几何结构及光电子能谱的研究[J]. 光子学报, 2010, **39**(3): 470-476.
- [32] ZHANG Wei, CHEN Wen-zhou, ZHANG Xiao-dong, et al. Theoretical study of structure and infrared vibration spectra about ALB_n ($n=2 \sim 9$) clusters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(6): 692-698.
- 张炜, 陈文周, 张小东, 等. 硼化铝团簇 ALB_n ($n=2 \sim 9$) 的密度泛函理论研究[J]. 光子学报, 2013, **42**(6): 692-698.