

Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>、Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=1~10) 团簇结构、  
稳定性与电子构型研究

王必利<sup>1</sup>, 陈 宣<sup>2</sup>, 仝 亮<sup>1</sup>, 王 黎<sup>1</sup>

(1. 陆军工程大学基础部, 南京 211101; 2. 南京信息工程大学, 南京 211101)

**摘 要:** 采用密度泛函理论对阴离子团簇Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>、Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=1~10)的基态结构、稳定性、电子构型与磁性做了系统研究. 结果表明: Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>均为平面构型, Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=1~6)为平面结构, Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=7~10)为体结构; Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>替代掺杂 Cr 原子提高团簇的稳定性; 离解能与二阶差分能结果表明偶数的Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>、Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup>稳定性比相邻奇数团簇高; 轨道的有效电荷分布结果说明 Cr 原子的掺入使得 Au 原子内部 spd 杂化变得更复杂, Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup>中 Cr 原子成为价电荷的主要接受者; 轨道磁矩分布结果则表明Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>电子结构随尺寸增长表现为明显的开闭壳层结构, Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup>的电子结构均为开壳层, Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup>的磁矩主要由 Au 5d 轨道贡献, 而 Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup>的磁矩则主要由 Cr 3d 轨道贡献.

**关键词:** 密度泛函理论; 金团簇; 稳定性; 磁矩

**中图分类号:** O641      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.014005

Study on the structures, stabilities, electronic configurations of  
anion gold clusters and anion Cr-doped gold clusters

WANG Bi-Li<sup>1</sup>, CHEN Xuan<sup>2</sup>, TONG Liang<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>

(1. Department of Basic, Institute of PLA Army Engineering University, Nanjing 211101, China;  
2. Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 211101, China)

**Abstract:** The ground state structures, stabilities, electronic configurations and magnetic properties of anion gold clusters and anion Cr-doped gold clusters have been systematically investigated by density functional theory. Our results show that Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup> (n=1~10) clusters and Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=1~6) clusters are planar configurations and Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> (n=7~10) clusters are body structures. Remarkably, the stabilities of anion gold clusters can be improved by Cr-doping. The dissociation energies and second-order difference energies results indicate that the even number of Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup> clusters and Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> clusters are more stable than adjacent odd clusters. The charges of the orbitals indicate that the incorporation of Cr atom makes the spd hybridization of Au atoms more complicated, and the Cr atoms are the main acceptors of the valence charge in Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> clusters. The results of orbital magnetic moment show that the electronic structure of Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup> clusters exhibit obvious open-closed shell structures with size increasing and the electronic structures of Au<sub>n</sub>Cr<sup>-1</sup> clusters are Open shell. In this regime, the magnetic moment of Au<sub>n+1</sub><sup>-1</sup> clus-

收稿日期: 2019-10-03  
基金项目: 国家自然科学基金(11304394); 江苏省自然科学基金(BK20171397); 陆军工程大学基础学科科研基金(KYJBJQZL1917)  
作者简介: 王必利(1980-), 讲师, 硕士, 主要研究领域为理论物理与物理实验. E-mail: wbl1980@qq.com  
通讯作者: 陈宣. E-mail: siyuchenfly@163.com

ters is mainly contributed by the Au 5d orbitals, while the magnetic moment of  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  clusters is mainly contributed by Cr 3d orbitals.

**Keywords:** Density functional theory; Gold cluster; Stability; Magnetic moment

## 1 引言

金纳米微粒由于其独特的光学性、良好的化学稳定性及生物相容性而受到广泛关注,团簇中掺入杂质原子将显著改变团簇的物理、化学性质<sup>[1-12]</sup>,因而,掺杂金团簇的研究成为现代团簇科学的前沿热点. 实验方面,Koyasu 等人<sup>[11]</sup>利用光电光谱测定了  $\text{Au}_n\text{Pd}$  ( $n=1\sim4$ ) 的光电亲和能和垂直离解能,证明了 Au 混合二元团簇的电子壳层效应; Neukermans 等人利用激光沉积技术生成  $\text{Au}_n\text{X}^+$  ( $\text{X}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), 提高了团簇的稳定性,并证明不同元素对金团簇的掺杂,其稳定的幻数团簇对应不同的团簇尺寸; Bouwen 等人研究了  $\text{Au}_n\text{X}^+$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 二元混合团簇以及  $\text{Au}_n\text{X}_m^+$  ( $\text{X}=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}, \text{In}$ ). 理论方面,陈朝华等<sup>[1]</sup>基于密度泛函理论研究了  $\text{TMAu}_5$  ( $\text{TM}=\text{Y}, \text{Cd}$ ) 的稳定性与磁性; Zhang 等<sup>[13]</sup>研究发现 Au 团簇掺杂 3p 原子时表现出不同的生长模式、结构稳定性与电磁特性; 顾娟等<sup>[14]</sup>通过研究 Au 和 3d 过渡金属元素混合团簇结构、电子结构和磁性发现 Au 和 3d 过渡金属元素可以形成大量的低能异构体,混合团簇的磁性较纯金团簇更复杂,  $\text{Au}_2\text{Cr}_2$  与  $\text{Au}_2\text{Cr}_2$  团簇中的过渡元素的磁矩反平行; Yadav 等<sup>[15]</sup>研究表明  $\text{Au}_{15}$  掺杂 Gd 可以获得更高的磁矩与能隙.

当前,掺杂金团簇的研究多为中性与阳离子团簇,阴离子团簇的研究少有报道. 为了研究阴离子金团簇替代掺杂铬原子后团簇性质的变化,课题组对  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 基态结构、稳定性、电子构型与磁性开展了系统研究,希望能为新型材料的设计提供理论上的参考.

## 2 计算方法

本文全部计算工作使用 DMol<sup>13</sup><sup>[16-17]</sup> 程序包进行,所有计算均设定为自旋非限制,并且没有设置任何对称性限制. 在广义梯度近(GGA)中,交换关联势采用 PerdewWang (1991) NLDA function (PW91)方法,价电荷设定为-1,考虑到密度泛函理论中对重元素的计算需要考虑相对论效应,因此

核轨道的处理采用全电子相对论(AER)计算,在精度可接受范围内采用带 d 轨道极化的双数值基组(DND)进行了结构优化,结构优化的收敛标准为:能量阈值  $2\times10^{-5}$  Hartree (1 Hartree = 27. 21 eV), 力场 0. 004 Hartree/Å, 最大位移 0. 005 Å, 结构优化过程中,对自旋和对称性均不作限制. 为了得到团簇的最低能量结构,对不同尺寸的团簇,我们考虑了若干的可能初始结构,对于每一种可能结构进行了不同自旋多重态情况下的优化. 为验证所选方法的可靠性,我们计算了  $\text{Au}_2$  的键长与振动频率,对应计算结果为 2. 484 Å, 183. 36  $\text{cm}^{-1}$ , 与实验值 2. 470 Å, 191. 0  $\text{cm}^{-1}$  符合较好<sup>[18-19]</sup>,说明本文所选用的计算方法是较合适的.

## 3 结果与分析

### 3.1 基态结构

表 1 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 的基态结构,  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 平均键长、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 中 Au-Au 平均键长与 Au-Cr 平均键长分别由表 2、3 给出. 结果表明:

$\text{Au}_2^{-1}$ 、 $\text{AuCr}^{-1}$  的键长分别为 2. 588 Å、2. 616 Å, 掺杂 Cr 原子后键长变长,键长变长相互作用减小,这与  $\text{Au}_2^{-1}$  结合能 1. 773 eV 大于  $\text{AuCr}^{-1}$  1. 579 eV 相一致.

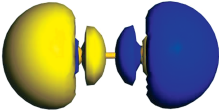
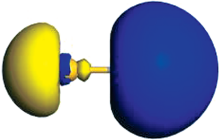
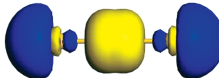
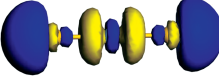
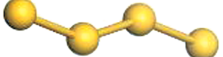
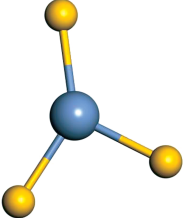
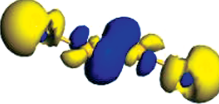
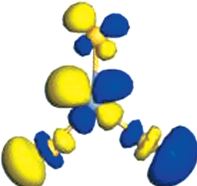
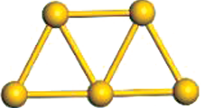
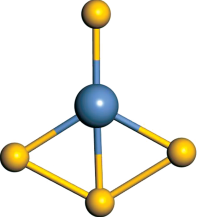
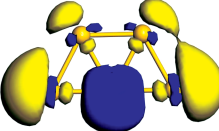
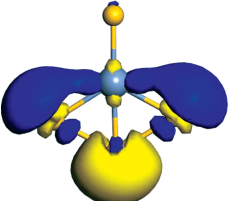
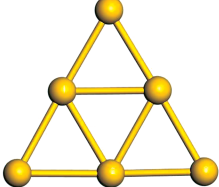
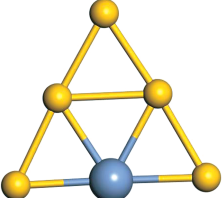
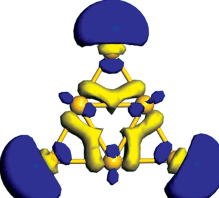
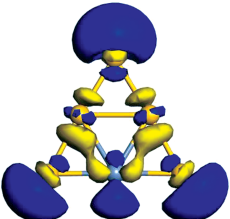
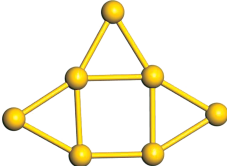
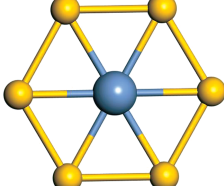
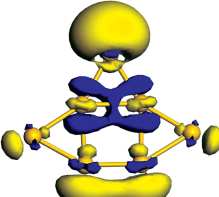
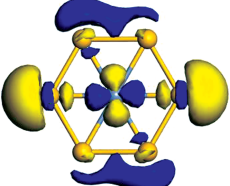
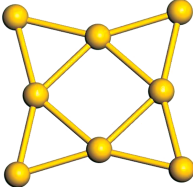
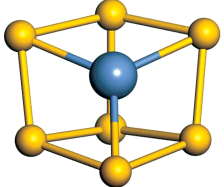
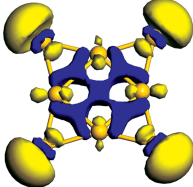
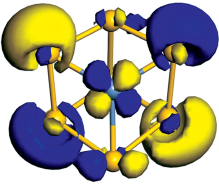
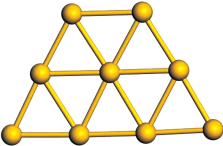
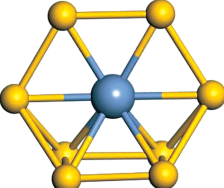
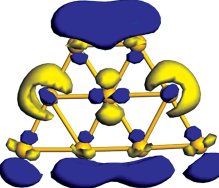
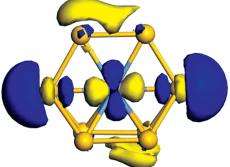
$\text{Au}_3^{-1}$ 、 $\text{Au}_2\text{Cr}^{-1}$  均为线型结构,而  $\text{Au}_2\text{Cr}^{-1}$  由 Cr 原子替换  $\text{Au}_3^{-1}$  桥位 Au 原子生成,  $\text{Au}_3^{-1}$  中 Au-Au 平均键长为 2. 534 Å,  $\text{Au}_2\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 不成键, Au-Cr 平均键长为 2. 547 Å.

$\text{Au}_4^{-1}$ 、 $\text{Au}_3\text{Cr}^{-1}$  均为平面结构,分别在  $\text{Au}_3^{-1}$  的端位以及在  $\text{Au}_2\text{Cr}^{-1}$  中的桥位连接一个 Au 原子生成, Cr 原子配位数为 3.  $\text{Au}_4^{-1}$  中 Au-Au 平均键长为 2. 651 Å,  $\text{Au}_3\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Cr 平均键长为 2. 489 Å.

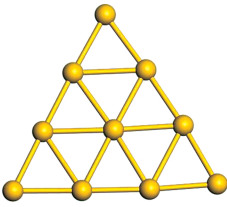
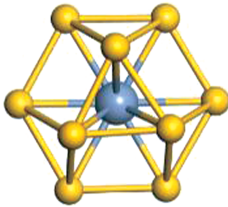
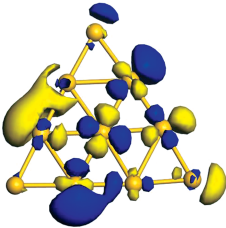
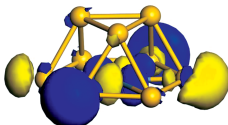
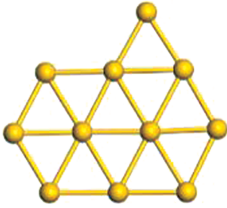
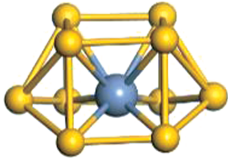
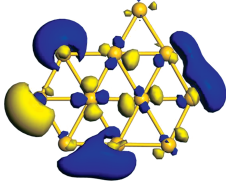
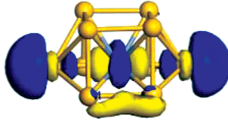
$\text{Au}_5^{-1}$  为梯形构型, Au-Au 平均键长为 2. 651 Å.  $\text{Au}_4\text{Cr}^{-1}$  是由  $\text{Au}_3\text{Cr}^{-1}$  带帽形成, Cr 原子配位数为 4, Au-Au 平均键长为 2. 602 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2. 616 Å, 说明  $\text{Au}_4\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Cr 相互作用强于 Au-Au 相互作用.

表 1  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  ( $n=1\sim 10$ ) 的最低能量结构与最低未占据分子轨道(LUMO)的电子云 ( $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中大球表示 Cr, 其余小球表示 Au)

Tab. 1 The lowest energy structures and LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) for  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  ( $n=1\sim 10$ ) (The big ball represents Cr, the others represent Au for  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$ )

| $\text{Au}_{n+1}^{-1}$                                                             | $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$                                                         | The LUMO of $\text{Au}_{n+1}^{-1}$                                                  | The LUMO of $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |    |
|    |    |    |    |
|    |    |    |    |
|   |   |   |   |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

(续表 1)

| $Au_{n+1}^{-1}$                                                                  | $Au_nCr^{-1}$                                                                     | The LUMO of $Au_{n+1}^{-1}$                                                       | The LUMO of $Au_nCr^{-1}$                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

$Au_6^{-1}$  为等边三角形构型,由  $Au_5^{-1}$  在顶位带帽生成, Au-Au 平均键长为 2.643 Å.  $Au_5Cr^{-1}$  团簇由 Cr 原子替换  $Au_6^{-1}$  桥位 Au 原子生成, Au-Au 平均键长为 2.641 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.650 Å. 通常键长变化与团簇构型改变相关,键长改变越大,构型变化越大,  $Au_6^{-1}$  与  $Au_5Cr^{-1}$  中 Au-Au 平均键长几乎相等,构型也相似.

$Au_7^{-1}$  为帽状结构, Au-Au 平均键长为 2.618 Å.  $Au_6Cr^{-1}$  为正六边形结构, Cr 原子位于几何中心,配位数为 6, Au-Au 平均键长为 2.624 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.624 Å.

$Au_8^{-1}$  由  $Au_7^{-1}$  带帽生成, Au-Au 平均键长为 2.619 Å.  $Au_7Cr^{-1}$  为体结构, Cr 原子配位数为 7, Au-Au 平均键长为 2.643 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.708 Å.

$Au_9^{-1}$  为正六边形带双帽结构, Au-Au 平均键长为 2.657 Å.  $Au_8Cr^{-1}$  由  $Au_6Cr^{-1}$  团簇中 Cr 原子外接两个 Au 原子生成, Cr 原子配位数为 8, Au-Au 平均键长为 2.670 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.675 Å.

$Au_{10}^{-1}$  为  $Au_9^{-1}$  带帽生成, Au-Au 平均键长为 2.656 Å.  $Au_9Cr^{-1}$  由  $Au_6Cr^{-1}$  中 Cr 原子连接等边三角形生成, Cr 原子配位数为 9, Au-Au 平均键长为 2.700 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.697 Å.

$Au_{11}^{-1}$  的 Au-Au 平均键长为 2.662 Å.  $Au_{10}Cr^{-1}$  由  $Au_9Cr^{-1}$  中 Cr 原子连接四边形生成, Cr 原子配位数为 10, Au-Au 平均键长为 2.708 Å 和 Au-Cr 平均键长为 2.719 Å.

上述计算结果表明:  $Au_{n+1}^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 均为平面结构,符合相对论效应.  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim6$ ) 为平面结构,  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=7\sim10$ ) 为体结构,  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=$

$1\sim10$ ) 中 Cr 原子位于高配位.  $Au_{n+1}^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 中 Au-Au 平均键长、 $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 中 Au-Au 平均键长以及 Au-Cr 平均键长随团簇尺寸增大振荡增加.

3.2 稳定性分析

为了研究阴离子金团簇替代掺杂铬原子对团簇相对稳定性的影响,课题组计算了  $Au_{n+1}^{-1}$ 、 $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 基态结构的平均键长,平均结合能  $E_b$ ,二阶差分能  $E_{D2}$ ,离解能  $E_d$ ,相互作用能  $E_{inter}$ ,以及体系  $Au_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 模式的最高振动频率和  $Au_nCr^{-1}$  中 Au-Au 模式、Au-Cr 模式的最高振动频率,具体计算结果由表 2、表 3 与表 4 给出.  $Au_{n+1}^{-1}$ 、 $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 的  $E_b$ 、 $E_d$ 、 $E_{D2}$  定义式如下:

$$E_b[Au_{n+1}^{-1}]=[nE(Au)+E(Au^{-1})-E(Au_{n+1}^{-1})]/(n+1)$$

(1)

$$E_b[Au_nCr^{-1}]=[(n-1)E(Au)+E(Au^{-1})+E(Cr)-E(Au_{n+1}^{-1})]/(n+1)$$

(2)

$$E_{D2}[Au_{n+1}^{-1}]=E(Au_{n+2}^{-1})+E(Au_n^{-1})-2E(Au_{n+1}^{-1})$$

(3)

$$E_{D2}[Au_nCr^{-1}]=E(Au_{n+1}Cr^{-1})+E(Au_{n-1}Cr^{-1})-2E(Au_nCr^{-1})$$

(4)

$$E_d[Au_{n+1}^{-1}]=E(Au_n^{-1})+E(Au)-E(Au_{n+1}^{-1})$$

(5)

$$E_d[Au_nCr^{-1}]=E(Au_{n-1}Cr^{-1})+E(Au)-E(Au_nCr^{-1})$$

(6)

以上  $E(X)$  ( $X= Au、Au^{-1}、Cr、Au_{n+1}^{-1}、Au_{n+2}^{-1}、Au_n^{-1}、Au_nCr^{-1}、Au_{n+1}Cr^{-1}、Au_{n-1}Cr^{-1}$ ) 表示对应原子与团簇的能量.



表 2  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  基态结构结合能  $E_b$ 、最高占据分子轨道的能量, LUMO 能量, 能隙  $E_{\text{gap}}$ , Au-Au 键长, 离解能  $E_d$ , 二阶差分能  $E_{\text{D2}}$ .  $\text{Au}_n^{-1}$ -Au 相互作用能  $E_{\text{inter}}$

Tab. 2 Binding energies, HOMO(highest occupied molecular orbital) energies, LUMO energies, energy gap, average bond lengths, dissociation energy, second-order difference of energy, and interaction energy between  $\text{Au}_n^{-1}$  and Au for  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$

| $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ | $E_b/\text{eV}$ | HOMO/ha | LUMO/ha | $E_{\text{gap}}/\text{eV}$ | Au-Au 键长/ $\text{\AA}$ | $E_d/\text{eV}$ | $E_{\text{D2}}/\text{eV}$ | $E_{\text{inter}}/\text{eV}$ |
|------------------------|-----------------|---------|---------|----------------------------|------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------|
| 1                      | 1.773           | 1.173   | 1.932   | 0.759                      | 2.588                  | 3.546           | 0.445                     | 3.546                        |
| 2                      | 2.216           | -0.671  | 1.469   | 2.140                      | 2.534                  | 3.101           | 1.359                     | 3.101                        |
| 3                      | 2.097           | -0.924  | -0.575  | 0.349                      | 2.535                  | 1.742           | -1.208                    | 1.742                        |
| 4                      | 2.268           | -0.522  | 0.721   | 1.243                      | 2.651                  | 2.950           | 0.469                     | 2.950                        |
| 5                      | 2.303           | -0.018  | 0.428   | 0.446                      | 2.643                  | 2.481           | -0.493                    | 2.481                        |
| 6                      | 2.399           | -1.301  | -0.015  | 1.286                      | 2.618                  | 2.974           | 0.399                     | 2.974                        |
| 7                      | 2.421           | -0.937  | -0.659  | 0.278                      | 2.619                  | 2.575           | -0.445                    | 2.575                        |
| 8                      | 2.488           | -1.573  | -0.769  | 0.804                      | 2.657                  | 3.020           | 0.427                     | 3.020                        |
| 9                      | 2.498           | -1.787  | -1.752  | 0.035                      | 2.656                  | 2.593           | -0.330                    | 2.593                        |
| 10                     | 2.537           | -1.728  | -0.744  | 0.984                      | 2.662                  | 2.923           | —                         | 2.923                        |

表 3  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  基态结合能  $E_b$ 、能隙  $E_{\text{gap}}$ , Au-Au 键长, Au-Cr 键长, 离解能  $E_d$ , 二阶差分能  $E_{\text{D2}}$ ,  $\text{Au}_n^{-1}$ -Cr 相互作用能  $E_{\text{inter}}$

Tab. 3 Binding energies, energy gap, average bond lengths of Au-Au and Au-Cr, dissociation energy, second-order difference of energy, and interaction energy between  $\text{Au}_n^{-1}$  and Cr for  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$

| $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$ | $E_b/\text{eV}$ | $E_{\text{gap}}/\text{eV}$ | Au-Au 键/ $\text{\AA}$ | Au-Au 键/ $\text{\AA}$ | $E_d/\text{eV}$ | $E_{\text{D2}}/\text{eV}$ | $E_{\text{inter}}/\text{eV}$ |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------|
| 1                           | 1.579           | 1.076                      | 2.616                 | —                     | 3.158           | -0.741                    | 3.158                        |
| 2                           | 2.353           | 1.181                      | 2.547                 | —                     | 3.899           | 1.249                     | 3.512                        |
| 3                           | 2.427           | 0.489                      | 2.489                 | —                     | 2.650           | -0.376                    | 3.061                        |
| 4                           | 2.547           | 0.457                      | 2.602                 | 2.616                 | 3.025           | 0.052                     | 4.345                        |
| 5                           | 2.618           | 0.633                      | 2.641                 | 2.650                 | 2.974           | -1.035                    | 4.369                        |
| 6                           | 2.817           | 0.921                      | 2.624                 | 2.624                 | 4.009           | 2.192                     | 5.897                        |
| 7                           | 2.692           | 0.567                      | 2.643                 | 2.708                 | 1.818           | -2.002                    | 4.741                        |
| 8                           | 2.817           | 0.459                      | 2.670                 | 2.675                 | 3.820           | 0.768                     | 5.986                        |
| 9                           | 2.841           | 0.591                      | 2.700                 | 2.697                 | 3.052           | 0.146                     | 6.018                        |
| 10                          | 2.846           | 0.250                      | 2.708                 | 2.719                 | 2.906           | —                         | 6.330                        |

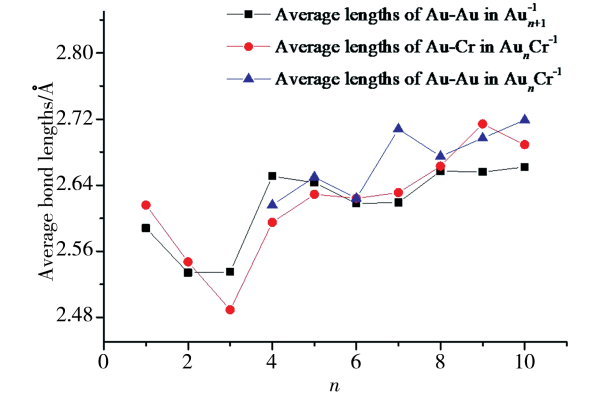


图 1  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  基态结构中 Au-Au、Au-Cr 的平均键长

Fig. 1 Average bond lengths of Au-Au and Au-Cr in  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

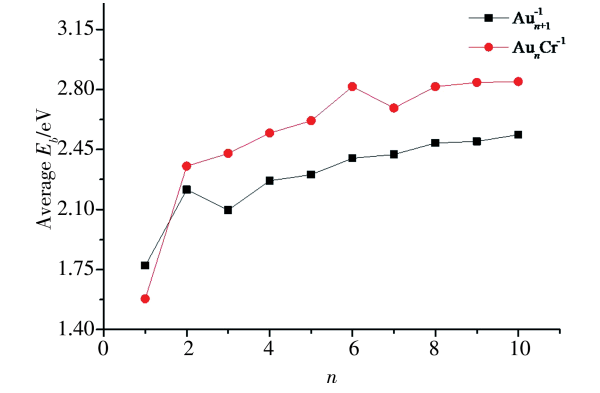


图 2  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的基态结构的平均结合能

Fig. 2 Average binding energies of  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

图 1 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 平均键长和  $\text{Au}_n$

$\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au、Au-Cr 平均键长. 可以看出  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 键长比  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 键长长, 说明  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 相互作用比  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 弱.  $n=7, 9, 10$  时  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  掺杂 Cr 原子后 Au-Au 键长改变最大, 键长变化反映出结构变化, 键长变化越大, 结构改变越显著, 这与表 1 给出的结构变化相吻合. 图中还可看出  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Cr 平均键长变化规律与  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 平均键长变化规律相符, 这是因为  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  是由 Cr 替换  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中高配位的 Au 形成.

图 2 看出随着团簇尺寸的增大,  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的平均结合能都逐渐增大, 表明其稳定性随着尺寸的增大而增大, 同时平均结合能增幅逐步减小, 这是由于随着团簇尺寸的增大, 原子的配位数也在增加, 原子之间的差异逐渐缩小, 这使得构成团簇的原子间的相互作用趋于稳定. 当  $n \geq 2$  时, 团簇  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的平均结合能大于团簇  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的平均结合能, 说明团簇  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  替代掺杂 Cr 原子有助于提高团簇的稳定性. 当  $n=6$  时,  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的平均结合能出现了局域极大值, 从表 1 可以看出  $\text{Au}_6\text{Cr}^{-1}$  相较其他团簇分子对称性更高.

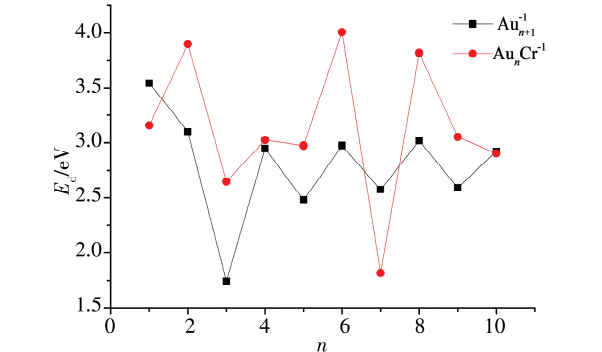


图 3  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的基态结构的离解能  
Fig. 3 Dissociation energies of  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

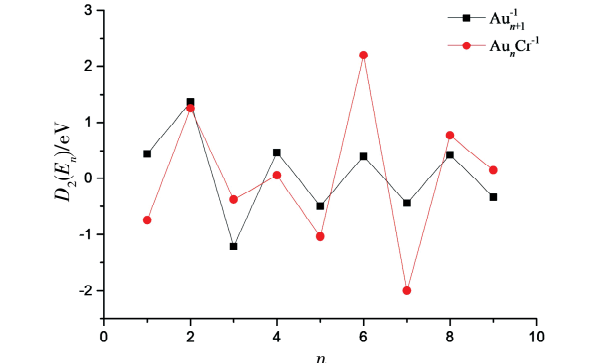


图 4  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的基态结构的二阶差分能  
Fig. 4 Second-order difference energies of  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

离解能和二阶差分能可以很好的反映团簇的稳定性, 图 3 与图 4 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的离解能  $E_d$  和二阶差分能  $E_{D2}$  随团簇尺寸的演化规律. 可以看出:  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的离解能与二阶差分能都具有明显的奇偶振荡特征.  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的离解能与二阶差分能的振荡幅度相较  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  要小, 并且随尺寸的增大  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的离解能和二阶差分能振荡趋于稳定, 这与平均结合能结果吻合, 也与  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的生长特点有关. 从表 1 看出  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的构型均为平面结构,  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  多为在  $\text{Au}_n^{-1}$  结构上带帽原子形成, 结构变化较小, 而  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的构型随尺寸变化相较  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  复杂的多.  $n$  取偶数时,  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  与  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的离解能和二阶差分能大于相邻尺寸的团簇分子, 即偶数团簇具有更高的稳定性, 表现为明显的幻数特性. 与平均结合能结果类似, 当  $n=6$  时, 团簇  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的离解能与二阶差分能也是局域极大值, 这与平均键长结果也相吻合,  $\text{Au}_7^{-1}$  与  $\text{Au}_6\text{Cr}^{-1}$  的平均键长相比邻近的奇数团簇要短, 键长越短相互作用一般也越强.

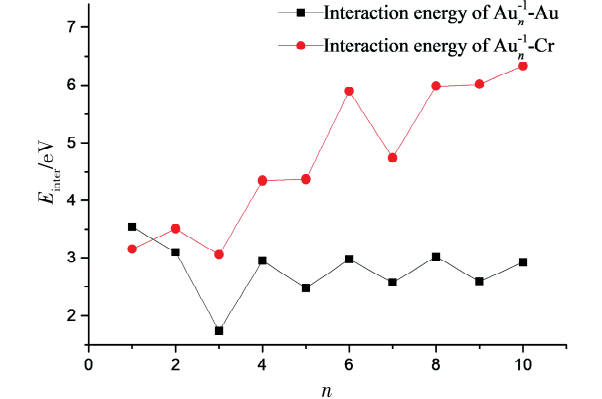


图 5  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的基态结构的相互作用能  
Fig. 5 Interaction energies of  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

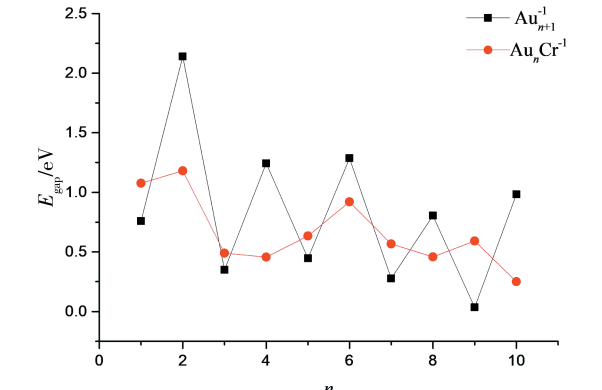


图 6  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的基态结构的能隙  
Fig. 6 Energy gaps of  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  with lowest energy structure

图 5 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的  $\text{Au}_n^{-1}$ -Au 相互作用能以及  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的  $\text{Au}_n^{-1}$ -Cr 相互作用能. 可以看出: 当  $n\geq 2$  时,  $\text{Au}_n^{-1}$ -Cr 相互作用能大于  $\text{Au}_n^{-1}$ -Au 相互作用能, 说明  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  替代掺杂 Cr 原子使得团簇的稳定性得到了提高, 这与平均结合能结果相一致. 与平均结合能、离解能以及二阶差分能类似,  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  的  $\text{Au}_n^{-1}$ -Au 相互作用能以及  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的  $\text{Au}_n^{-1}$ -Cr 相互作用能也体现出奇偶振荡性, 偶数团簇的相互作用能比相邻的奇数团簇的相互作用大.

表 4  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 模式的最高振动频率和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 模式和 Au-Cr 模式的最高振动频率

Tab. 4 Calculated highest vibration frequencies of Au-Au mode and Au-Cr mode for  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$

| $n$ | $\text{Au}_{n+1}^{-1}$              |                                      |                                     | $n$ | $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$         |                                     |                                     |
|-----|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|     | $\nu_{\text{Au-Au}}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{Au-Au}}(\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{Au-Cr}}/\text{cm}^{-1}$ |     | $\nu_{\text{Au-Au}}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{Au-Au}}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{Au-Cr}}/\text{cm}^{-1}$ |
| 1   | 149.89                              | —                                    | 171.49                              | 6   | 210.45                              | 165.24                              | 263.93                              |
| 2   | 195.99                              | 91.38                                | 257.52                              | 7   | 217.25                              | 189.23                              | 251.83                              |
| 3   | 204.99                              | 99.02                                | 279.16                              | 8   | 200.41                              | 160.72                              | 263.70                              |
| 4   | 200.76                              | 130.3                                | 279.46                              | 9   | 206.32                              | 166.87                              | 238.06                              |
| 5   | 183.09                              | 147.22                               | 256.41                              | 10  | 207.18                              | 150.14                              | 253.54                              |

表 5  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中的 Au 5d, 6s, 6p 和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中的 Au 5d, 6s, 6p, Cr3d, 4s, 4p 轨道的有效电荷分布

Tab. 5 Calculated charges of 5d, 6s, 6p orbitals of Au and 3d, 4s, 4p orbitals of Cr in  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  and  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$

| $n$ | $\text{Au}_{n+1}^{-1}/e$ |       |       | $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}/e$ |       |       |       |       |       |        |
|-----|--------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|     | Au5d                     | Au6s  | Au6p  | Au5d                          | Au6s  | Au6p  | Cr3d  | Cr4s  | Cr4p  | Cr     |
| 1   | 9.850                    | 1.526 | 0.126 | 9.867                         | 1.812 | 0.083 | 4.990 | 1.098 | 0.154 | -0.240 |
| 2   | 9.813                    | 1.390 | 0.135 | 9.848                         | 1.720 | 0.056 | 4.869 | 0.709 | 0.188 | 0.239  |
| 3   | 9.753                    | 1.329 | 0.174 | 9.775                         | 1.680 | 0.068 | 4.638 | 0.499 | 0.327 | 0.553  |
| 4   | 9.734                    | 1.204 | 0.267 | 9.762                         | 1.437 | 0.188 | 4.714 | 0.458 | 0.313 | 0.527  |
| 5   | 9.698                    | 1.171 | 0.303 | 9.710                         | 1.288 | 0.284 | 4.807 | 0.528 | 0.288 | 0.386  |
| 6   | 9.691                    | 1.166 | 0.292 | 9.690                         | 1.257 | 0.329 | 4.691 | 0.344 | 0.360 | 0.626  |
| 7   | 9.677                    | 1.146 | 0.308 | 9.680                         | 1.191 | 0.348 | 4.740 | 0.336 | 0.448 | 0.497  |
| 8   | 9.668                    | 1.115 | 0.334 | 9.665                         | 1.172 | 0.374 | 4.694 | 0.239 | 0.446 | 0.645  |
| 9   | 9.632                    | 1.125 | 0.349 | 9.652                         | 1.116 | 0.411 | 4.758 | 0.273 | 0.418 | 0.568  |
| 10  | 9.650                    | 1.082 | 0.366 | 9.644                         | 1.096 | 0.426 | 4.776 | 0.166 | 0.478 | 0.602  |

3.3 电子性质与磁性分析

能隙在一定程度上反映分子参与化学反应的能力, 其大小体现了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力, 较高的能隙意味着需要较高的能量改变团簇的电子结构. 图 6 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  能隙随尺寸变化的规律. 可以看出  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  能隙都具有奇偶振荡特征, 并且偶数团簇的能隙大于相邻的奇数团簇能隙, 说明偶数团簇的化学活性低. 比较发现  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  能隙奇偶振荡特征更明显, 这是由于

表 4 结果表明:  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Cr 模式的最高振动频率高于  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 模式的最高振动频率, 这与相互作用能计算结果相吻合; 但  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 模式的最高振动频率低于  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中 Au-Au 模式的最高振动频率. 表明:  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Cr 的相互作用强于  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中的 Au-Au 的相互作用, 而  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  中 Au-Au 的相互作用则弱于  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中的 Au-Au 的相互作用, 说明 Cr 的掺入减弱了 Au-Au 的相互作用, 这与图 1 键长分析也相吻合.

$\text{Au}_{n+1}^{-1}$  具有显著的壳层结构, 而 Cr 原子的掺入弱化得这一特性.

为了研究团簇的电子性质表 1 给出了  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$ 、和  $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$  的最低未被占据分子轨道 (LUMO) 的电子云分布图, 可以看出:  $\text{Au}_{n+1}^{-1}$  中所有的原子都对 LUMO 电子云有贡献, 退局域化现象很明显. 掺杂后, 可以发现  $\text{Au}_9\text{Cr}^{-1}$ 、 $\text{Au}_{10}\text{Cr}^{-1}$  中有些 Au 原子附近电子云明显减少, 表现为明显的局域性, 即 Cr 的掺入弱化了 LUMO 的退局域性, 这与前

面频率分析结果 Cr 的掺入减弱了 Au-Au 的相互作用也相吻合. 此外,可以明显观察到 Au-Au 之间、Au-Cr 之间电子云有重叠的现象,这说明 Au-Cr 之间也存在 spd 杂化.

表 5 给出 $Au_{n+1}^{-1}$ 的 5d, 6s, 6p 与  $Au_nCr^{-1}$ 中的 Au 5d, 6s, 6p, Cr 3d, 4s, 4p 轨道的有效电荷分布. 自由 Au 原子的外层电子排布为  $5d^{10}6s^1$ , 自由 Cr 原子的外层电子排布为  $3d^54s^1$ , 可以看出 $Au_{n+1}^{-1}$ 的 5d 轨道失去电荷为  $0.15\sim0.332 e$ , 6p 轨道得到电荷为  $0.126\sim0.334 e$ , 6s 轨道获得电荷量为  $0.082\sim0.526 e$ , 可以看出主要由价电子贡献, 以上结果表明电荷主要从 5d 轨道转移到 6p 轨道, Au 内部电荷分布表现出显著的 spd 杂化.  $Au_nCr^{-1}$ 中的 Au 5d 轨道失去电荷结果为  $0.133\sim0.356 e$ , Au6P 轨道得到电荷结果为  $0.083\sim$

$0.426 e$ , Au6s 轨道得到电荷为  $0.096\sim0.812 e$ , Cr3d 轨道得到电荷为  $0.01\sim0.224 e$ , Cr4s 轨道失去电荷为  $-0.098\sim0.834 e$ , Cr4p 轨道得到电荷为  $0.154\sim0.478 e$ , 数据表明  $Au_nCr^{-1}$ 中 Au 原子与 Cr 原子内部电荷分布都表现出 spd 杂化,  $n\leq 5$  时  $Au_nCr^{-1}$ 中 Au6p 轨道获得电荷量较相较于 $Au_{n+1}^{-1}$ 中 Au6p 轨道获得电荷量少, 而  $n\geq 5$  时结果相反, 说明 Cr 原子的掺入使得 Au 原子内部 spd 杂化情况变得更复杂.  $AuCr^{-1}$ 中 Cr 原子失去电荷  $0.24 e$ ,  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=2\sim10$ )中 Cr 原子得到电荷  $0.239\sim0.602 e$ , 表明掺杂后 Cr 原子成为电荷的主要接受者, 而电荷转移越大相互作用也越强, 这与前面振动频率分析结果 Au-Cr 的相互作用强于 $Au_{n+1}^{-1}$ 中的 Au-Au 的相互作用相吻合.

表 6  $Au_{n+1}^{-1}$ 的总磁矩和 Au 原子轨道磁矩、 $Au_nCr^{-1}$ 的总磁矩和 Cr 原子轨道磁矩, 以及 $Au_{n+1}^{-1}$ 、 $Au_nCr^{-1}$ 团簇的电子构型  
Tab. 6 Electronic configuration, calculated orbitals magnetic moment ( $\mu_B$ ) of Au in  $Au_{n+1}^{-1}$  clusters and Cr in  $Au_nCr^{-1}$  clusters, and total magnetic moment ( $\mu_B$ ) of  $Au_{n+1}^{-1}$  clusters and  $Au_nCr^{-1}$  clusters

| <i>n</i> | $Au_{n+1}^{-1}/\mu_B$ |       |       |       | $Au_nCr^{-1}/\mu_B$ |       |       |       | Electronic configuration |               |
|----------|-----------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------|
|          | Au5d                  | Au6s  | Au6p  | total | Cr3d                | Cr4s  | Cr4p  | total | $Au_{n+1}^{-1}$          | $Au_nCr^{-1}$ |
| 1        | 0.786                 | 0.096 | 0.120 | 1.000 | 4.869               | 0.808 | 0.099 | 5.955 | open                     | open          |
| 2        | 0                     | 0     | 0     | 0     | 4.589               | 0.393 | 0.073 | 4.999 | closed                   | open          |
| 3        | 0.61                  | 0.12  | 0.268 | 1.000 | 3.913               | 0.164 | 0.086 | 4.001 | open                     | open          |
| 4        | 0                     | 0     | 0     | 0     | 4.130               | 0.18  | 0.106 | 4.597 | closed                   | open          |
| 5        | 0.642                 | 0.225 | 0.132 | 1.000 | 4.335               | 0.235 | 0.108 | 4.801 | open                     | open          |
| 6        | 0                     | 0     | 0     | 0     | 3.665               | 0.118 | 0.107 | 3.102 | closed                   | open          |
| 7        | 0.652                 | 0.198 | 0.148 | 1.000 | 3.633               | 0.107 | 0.132 | 3.255 | open                     | open          |
| 8        | 0                     | 0     | 0     | 0     | 3.477               | 0.081 | 0.123 | 3.076 | closed                   | open          |
| 9        | 0.454                 | 0.109 | 0.439 | 1.000 | 3.717               | 0.099 | 0.127 | 3.862 | open                     | open          |
| 10       | 0                     | 0     | 0     | 0     | 3.304               | 0.061 | 0.124 | 2.689 | closed                   | open          |

表 6 给出了  $Au_{n+1}^{-1}$ 中 Au5d, 6s, 6p 和  $Au_nCr^{-1}$ 中 Cr 3d, 4s, 4p 的轨道磁矩分布, 以及 $Au_{n+1}^{-1}$ 和  $Au_nCr^{-1}$ 的电子构型. 可以看出  $n$  为奇数时  $Au_{n+1}^{-1}$ 为开壳层结构,  $n$  为偶数时  $Au_{n+1}^{-1}$ 为闭壳层结构, 这是因为自由 Au 原子的外层电子排布为  $5d^{10}6s^1$ , 价电子分布于 6s 轨道,  $n$  为奇数时  $Au_{n+1}^{-1}$ 外层有奇数个 6s 电子,  $n$  为偶数时  $Au_{n+1}^{-1}$ 外层有偶数个 6s 电子, 所以奇数 $Au_{n+1}^{-1}$ 为开壳层结构, 而偶数 $Au_{n+1}^{-1}$ 为闭壳层结构. Jahn-Teller 定理表明开壳层结构的团簇为了降低能量、消除简并度, 存在形变和提高稳定性的可能, 因此偶数 $Au_{n+1}^{-1}$ 较奇数  $Au_{n+1}^{-1}$ 更稳定, 这与之之前 $Au_{n+1}^{-1}$ 的离解能、二阶差分能以及能隙结果表现为明显奇偶振荡性相吻合.

掺入 Cr 原子后,  $Au_nCr^{-1}$ 电子构型均为开壳层结构, 这与能隙图中  $Au_nCr^{-1}$ 的奇偶振荡特性相比  $Au_{n+1}^{-1}$ 的弱相一致. 从表 6 还可看出开壳层结构的  $Au_{n+1}^{-1}$ 的磁矩主要来自 Au5d 轨道.  $Au_nCr^{-1}$ 的磁矩主要来自 Cr3d 轨道, 随着团簇尺寸的增大总磁矩逐步减小.

### 4 总 结

为了研究阴离子金团簇替代掺杂铬原子对团簇的影响, 文章采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 方法对 $Au_{n+1}^{-1}$ 、 $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim10$ )的基态结构、稳定性、电子结构与磁性做了系统研究. 计算结果说明:  $Au_{n+1}^{-1}$ 均为平面构型,  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim6$ )为

平面结构,  $Au_nCr^{-1}$  ( $n=7\sim10$ ) 为体结构; 平均结合计算结果表明  $Au_{n+1}^{-1}$  替代掺杂 Cr 原子有助于提高团簇的稳定性. 离解能与二阶差分能结果表明偶数  $Au_{n+1}^{-1}$  与  $Au_nCr^{-1}$  的稳定性比相邻奇数团簇高.  $Au_{n+1}^{-1}$  与  $Au_nCr^{-1}$  的 LUMO 电子云分布图说明 Cr 的掺入弱化了 LUMO 的退局域性. 轨道的有效电荷分布结果说明 Cr 原子的掺入使得 Au 原子内部 spd 杂化情况变得更复杂,  $Au_nCr^{-1}$  中 Cr 原子成为电荷的主要接受者. 轨道磁矩分布结果则说明  $Au_{n+1}^{-1}$  随尺寸的增大表现为明显的开闭壳层结构,  $Au_{n+1}^{-1}$  的磁矩主要由 Au5d 轨道贡献, 而  $Au_nCr^{-1}$  的磁矩则主要由 Cr3d 轨道贡献.

### 参考文献:

- [1] 陈朝华, 刘凯, 谢尊.  $TMAu_5$  ( $TM = Y, Cd$ ) 团簇稳定结构与电磁特性的第一性原理[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2018, 41: 528.
- [2] 王必利, 何曼丽, 王黎. 密度泛函理论研究 NO 与  $Au_nMg^{-1}$ 、 $Au_n^{-1}$  ( $n=1\sim8$ ) 的相互作用[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36: 425.
- [3] 吴夏, 徐义庆, 杜荣斌, 等. Co-Ag 与 Co-Au 合金团簇核层结构模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37: 67.
- [4] Lahiji M A, Ziabari A A. First-principle calculation of the elastic, band structure, electronic states, and optical properties of Cu-doped ZnS nanolayers [J]. Physica B, 2016, 501: 146.
- [5] Chen X H, Ding D J, Yu Y G, *et al.* Geometrical structures and electronic properties of copper-doped aluminum clusters [J]. Chin J Chem Phys, 2012, 25: 169.
- [6] Mahmood Q, Murtaza G, Ahmad R, *et al.* First principle study of vanadium doped ZnS: structure, electronic, elastic, magnetic and optical properties using mBJ approximation [J]. Curr Appl Phys, 2016, 16: 361.
- [7] Ruan W, Yu X G, Xie A D, *et al.* Structural and electronic properties of the  $B_nY$  ( $n = 1\sim11$ ) clusters [J]. Acta Phys Sin, 2014, 63: 243101.
- [8] Zhou Y H, Zeng Z, Ju X. The structural and electronic properties of  $Cu_mAg_n$  ( $m+n=6$ ) clusters [J]. Microelectron J, 2009, 40: 832.
- [9] Zhang S, Zhang Y Y, Zhang P, *et al.* Theoretical study of the structural, stability and spectral properties of  $Ca_2Si_n$  ( $n = 1\sim9$ ) clusters [J]. Acta Opt Sinica, 2013, 33: 1116003.
- [10] Li Y F, Kuang X Y, Mao A J, *et al.* A DFT study on equilibrium geometries, stabilities, and electronic properties of small bimetallic Na-doped  $Au_n$  ( $n=1\sim9$ ) clusters: comparison with pure gold clusters [J]. J Mol Model, 2012, 18: 329.
- [11] Koyasu K, Mitsui M, Nakajima A, *et al.* Photoelectron spectroscopy of palladium-doped gold cluster anions;  $Au_nPd^{-}$  ( $n=1\sim4$ ) [J]. Chem Phys Lett, 2002, 358: 224.
- [12] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
- [13] Zhang M, Yang S B, Feng X J, *et al.* Structural stability and electronic properties of small gold clusters induce by 3p electron atoms [J]. Eur Phys J D, 2013, 67: 11.
- [14] 顾娟, 王山鹰, 苟秉聪. Au 和 3d 过渡金属元素混合团簇结构、电子结构和磁性的研究[J]. 物理学报, 2009, 58: 3338.
- [15] Yadav B D, Kumar V. Gd@Au<sub>15</sub>: A magic magnetic gold cluster for cancer therapy and bioimaging [J]. Appl Phys Lett, 2010, 97: 133701.
- [16] Delly B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508.
- [17] Delly B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7756.
- [18] Morse M D. Clusters of transition-metal atoms [J]. Chem Rev, 1986, 86: 1049.
- [19] Lide D R. Handbook of chemistry and physics [M]. 84th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

### 引用本文格式:

中 文: 王必利, 陈宣, 仝亮, 等.  $Au_{n+1}^{-1}$ 、 $Au_nCr^{-1}$  ( $n=1\sim10$ ) 团簇结构、稳定性与电子构型研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 014005.

英 文: Wang B L, Chen X, Tong L, *et al.* Study on the structures, stabilities, electronic configurations of anion gold clusters and anion Cr-doped gold clusters [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2021, 58: 014005.