

硫醇保护金团簇的实验和理论研究现状*

田志美^{1,2} 刘汪丹¹ 程龙玖^{1**}

(1. 安徽大学化学化工学院 合肥 230601; 2. 阜阳师范学院化学与材料工程学院 阜阳 236037)

摘要 硫醇保护的金团簇($\text{Au}_m(\text{SR})_n$, m 和 n 为Au和SR的数目)由于其特殊的光学、电学性质以及特别的物理/化学性质,在纳米催化、生物医学和光学设备中具有潜在的应用价值。 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{54}$ 和 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇单晶结构的确定是 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇合成的两大突破,它们的结构揭示了 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇中Au-S键新的成键特征和新的原子堆积方式。本文总结了 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇实验合成单晶结构的研究成果,概述了有谱图无单晶结构的 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的实验进展,介绍了密度泛函理论预测 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的研究概况,并结合本课题组的研究课题归纳了解释团簇稳定性和化学成键方式的超原子复合物模型,超原子网络模型和超级共价键模型及其应用。最后,对 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的研究趋势进行了展望。

关键词 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇 单晶结构 质谱 密度泛函理论方法 超原子复合物模型 超原子网络模型 超级共价键模型

中图分类号:O614.123; O641.12⁺1 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2015)12-1743-11

Progress of the Experimental and Theoretical Studies on $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ Clusters*Tian Zhimei^{1,2} Liu Wangdan¹ Cheng Longjiu^{1**}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang 236037, China)

Abstract Due to the special optical, electronic properties, particular physical/chemical properties, thiolate protected gold nanoclusters ($\text{Au}_m(\text{SR})_n$, in which m and n are the numbers of Au and SR) have potential applications in nanocatalysis, biomedicine and optical devices. Two breakthroughs in $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters are the crystal structure determinations of $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{54}$ and $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ clusters, which uncover the new Au-S chemical bonding features as well as the new atomic packing structures in $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters. In this paper, major advances of the $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters in the experimentally determined crystal structures are generalized. This is followed by the introduction of the progresses in the experimentally synthesized $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters with mass spectroscopy and the progresses made by the density functional theory predictions. We combine our study subject to generalize superatom complex model, superatom-network model and super valence bond model which are used to interpret the stability and chemical bonding patterns of $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters. Moreover, we take several $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters as examples to introduce the applications of the three models. Finally, we give future outlook of the $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ clusters.

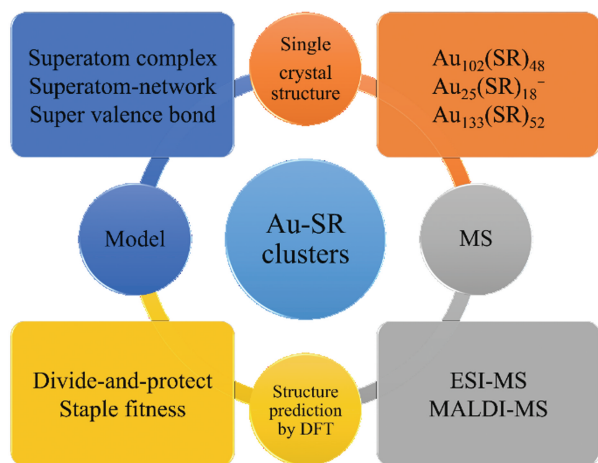
Key words $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ cluster; single crystal structure; mass spectroscopy; density functional theory method; superatom complex model; superatom-network model; super valence bond model

收稿:2015年5月,收修改稿:2015年6月,网络出版:2015年12月11日

* 国家自然科学基金项目(No. 21273008, 21573001)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21273008, 21573001).

** Corresponding author e-mail: clj@ustc.edu



Contents

- 1 Introduction
- 2 Experiments and theoretical predictions of $Au_m(SR)_n$ clusters
 - 2.1 $Au_m(SR)_n$ clusters with single crystal structures
 - 2.2 $Au_m(SR)_n$ clusters with mass spectroscopy
 - 2.3 $Au_m(SR)_n$ clusters by DFT structural predictions
- 3 Theoretical models for $Au_m(SR)_n$ clusters
 - 3.1 Superatom complex (SAC) model
 - 3.2 Superatom-network (SAN) model
 - 3.3 Super valence bond (SVB) model
- 4 Conclusion and outlook

1 引言

Au 元素强烈的相对论效应使纳米金团簇呈现出许多特别的结构和性质^[1~5]。硫醇保护的纳米金团簇 ($Au_m(SR)_n$) 是 2~3 nm 纳米材料的桥梁材料,它们在光学吸收、内禀磁性、发光增强、不连续电荷输运和氧化还原性质中呈现出与其他金属团簇不同的性质^[6,7]。Au 和配体-SR 的相互作用在基础和应用方面都有重要的应用^[8,9]。 $Au_m(SR)_n$ 团簇自成体系,已经成为纳米科学领域的研究热点^[10~17]。然而,由于-SR 配体壳层的复杂性, $Au_m(SR)_n$ 团簇结构的确定仍然是一个巨大的挑战。

尺寸大小为 2 nm 左右的金纳米团簇引起了研究者的广泛兴趣。由于在合成 $Au_m(SR)_n$ 团簇单晶结构时遇到困难,人们只合成并确定了少量团簇的单晶结构,这严重阻碍了人们深入了解 $Au_m(SR)_n$ 团簇结构与性质之间的关系。 $Au_{102}(SR)_{54}$ 团簇的合成是 $Au_m(SR)_n$ 团簇合成的重大突破^[13,18]。这是人们首次对 $Au_m(SR)_n$ 团簇中的 Au-S 成键有一个清晰的认识,即-SR 基团不仅与 Au 核形成 Au-S 键,

同时它可以强烈的干扰 Au 核的表面结构,形成特别的 $Au_m(SR)_n$ 保护单元保护 Au 核。2008 年, $Au_{25}(SR)_{18}^-$ 单晶结构的确定证实了理论预测,激发了理论研究者用理论方法预测 $Au_m(SR)_n$ 团簇的强烈兴趣^[5,19]。

本文第二部分综述了 $Au_m(SR)_n$ 团簇实验已经合成的单晶结构,概述了有谱图和准确分子式无单晶结构 $Au_m(SR)_n$ 团簇的实验进展,介绍了密度泛函理论(DFT)在预测 $Au_m(SR)_n$ 团簇的研究概况,第三部分结合本课题组的相关工作归纳了解释团簇稳定性和化学成键方式的三个模型。最后,对 $Au_m(SR)_n$ 团簇的研究趋势进行了展望。

2 $Au_m(SR)_n$ 团簇的实验和理论预测

Brust^[20] 和 Whetten 小组^[21] 是 $Au_m(SR)_n$ 团簇研究领域的先驱者,他们分别在 1994 年和 1996 年报道了 $Au_m(SR)_n$ 团簇的实验合成方法。Whetten 小组^[21] 提出了“纳米金分子晶体”的概念。后来人们常用的说法是硫醇保护的纳米金团簇或单层保护的团簇,在此我们用 $Au_m(SR)_n$ 表示硫醇保护的纳米金团簇。Brust 小组^[20] 合成和处理 $Au_m(SR)_n$ 的方法使人们能够处理复杂的化学问题,应用金团簇。然而,用此种方法合成出的 $Au_m(SR)_n$ 团簇是不同尺寸团簇的混合物,需要借助分离和提纯的方法进行结构和成分分析。Whetten 小组^[22~25] 早期的工作主要侧重于分离 $Au_m(SR)_n$ 团簇的混合物并用质谱确定团簇的组成和含量。Murray 小组^[26~31] 对 $Au_m(SR)_n$ 团簇的质谱和吸收光谱做了大量的工作。Tsukuda 小组^[19,32~34] 对一系列团簇进行分离和质谱测定,其中 $Au_{25}(SR)_{18}$ 引起了研究者们浓厚的研究兴趣。

实验上, $Au_m(SR)_n$ 团簇真正的突破是 2007 年斯坦福大学的 Kornberg 小组^[13] 首次得到 $Au_{102}(SR)_{44}$ 团簇的单晶结构。该工作如催化剂一般,迅速推动了 $Au_m(SR)_n$ 团簇的单晶实验研究。其中最为著名的例子就是 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ 团簇单晶结构的确定,两个研究小组于 2008 年同时独立确定了其单晶结构^[5,19]。

下面分三小节分别介绍:有单晶结构的 $Au_m(SR)_n$ 团簇,有谱图和分子式无单晶结构的 $Au_m(SR)_n$ 团簇和 DFT 法预测 $Au_m(SR)_n$ 团簇及预测团簇的规则。

2.1 有单晶结构的 $Au_m(SR)_n$ 团簇

到目前为止, 现在已合成确定单晶结构的 $Au_m(SR)_n$ 团簇有 12 个, 图 1 列出了它们的单晶结构。

Kornberg 小组^[13] 合成了 $Au_{102}(SR)_{44}$ 团簇, 相关成果发表在 *Science* 杂志上, 该杂志把 $Au_{102}(SR)_{44}$ 团簇的单晶结构作为当期杂志的封面。 $Au_{102}(SR)_{44}$ 团簇 (图 1a) 的 102 个 Au 原子分成两部分: 79 个 Au 原子组成 Au_{79} 核, 剩余的 23 个 Au 原子与 44 个 -SR 基团形成保护基 (19 个 -RS-Au-SR- 和 2 个 -RS-Au-SR-Au-SR-) 保护金核。为了介绍方便, 我们称 -RS-Au-SR- 为单体保护基, -RS-Au-SR-Au-SR- 为双体保护基, -RS-Au-SR-Au-SR-Au-SR- 为三体保护基。

$Au_{25}(SR)_{18}^-$ 单晶结构的确定是 $Au_m(SR)_n$ 团簇单晶合成的第二个突破。很长一段时间以来,

$Au_{25}(SR)_{18}^-$ 被误认为是 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇^[22, 35, 36]。2005 年, Tsukuda 小组^[9] 运用质谱确定了其组成。2007 年, Nobusada 等^[37] 提出 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ 是由 1 个 Au_7 核和 $Au_m(SR)_n$ 的多聚物组成的。2008 年, Akola 等^[10] 提出 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ 团簇由一个 Au_{13} 核和 6 个双体保护基组成。Jin 小组^[5] 和 Murray 小组^[19] 分别合成并确定了 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ 团簇的单晶结构 (图 1b), 证实了 Akola 小组的预测。

Häkkinen 小组^[38] 和 Zheng 小组^[39] 分别报道了 $Au_{30}S(SR)_{18}$ 团簇的单晶结构 (图 1g)。 $Au_{30}S(SR)_{18}$ 的 Au_{20} 核被团簇表面的单体, 三体保护基和一个 u_3-S^2- 保护。 $Au_{30}S(SR)_{18}$ 团簇的 Au_{20} 核与 $Au_{28}(SR)_{20}$ 团簇中的 Au_{20} 核具有相同的结构。

最近几年, Jin 小组已经合成并确定了 $Au_{38}(SR)_{24}$ ^[40] (图 1c), $Au_{36}(SR)_{24}$ ^[41, 42] (图 1d), Au_{28}

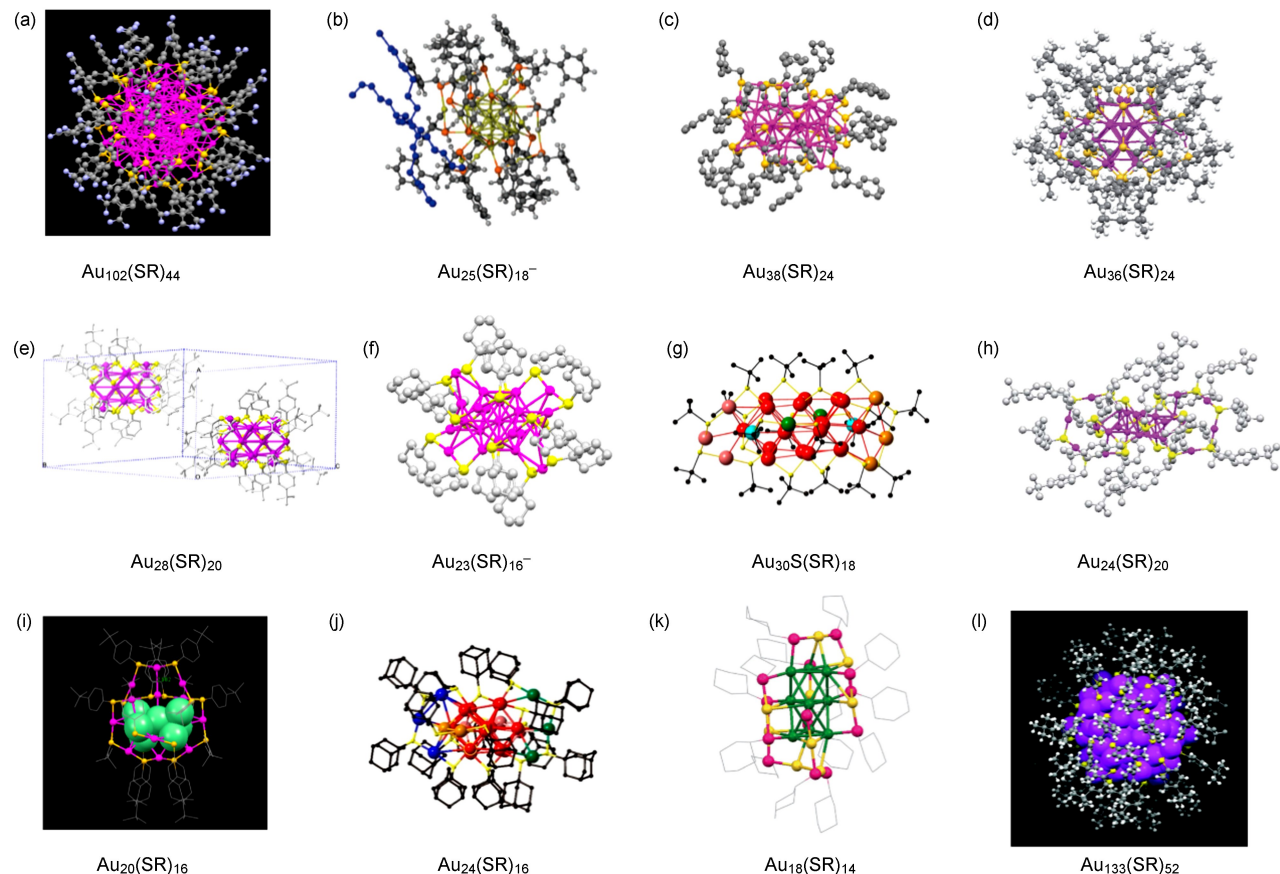


图 1 $Au_m(SR)_n$ 团簇的单晶结构: (a) $Au_{102}(SR)_{44}$ ^[13, 18], (b) $Au_{25}(SR)_{18}^-$ ^[5, 19], (c) $Au_{38}(SR)_{24}$ ^[40], (d) $Au_{36}(SR)_{24}$ ^[41, 42, 47], (e) $Au_{28}(SR)_{20}$ ^[43], (f) $Au_{23}(SR)_{16}^-$ ^[44], (g) $Au_{30}S(SR)_{18}$ ^[38, 39], (h) $Au_{24}(SR)_{20}$ ^[45], (i) $Au_{20}(SR)_{16}$ ^[46], (j) $Au_{24}(SR)_{16}$ ^[48], (k) $Au_{18}(SR)_{14}$ ^[11, 49], (l) $Au_{133}(SR)_{52}$ ^[50, 51]

Fig. 1 The single crystal structures of $Au_m(SR)_n$ structures: (a) $Au_{102}(SR)_{44}$ ^[13, 18], (b) $Au_{25}(SR)_{18}^-$ ^[5, 19], (c) $Au_{38}(SR)_{24}$ ^[40], (d) $Au_{36}(SR)_{24}$ ^[41, 42, 47], (e) $Au_{28}(SR)_{20}$ ^[43], (f) $Au_{23}(SR)_{16}^-$ ^[44], (g) $Au_{30}S(SR)_{18}$ ^[38, 39], (h) $Au_{24}(SR)_{20}$ ^[45], (i) $Au_{20}(SR)_{16}$ ^[46], (j) $Au_{24}(SR)_{16}$ ^[48], (k) $Au_{18}(SR)_{14}$ ^[11, 49], (l) $Au_{133}(SR)_{52}$ ^[50, 51]

(SR)₂₀^[43] (图 1e), Au₂₃(SR)₁₆^{-[44]} (图 1f), Au₂₄(SR)₂₀^[45] (图 1h), Au₂₀(SR)₁₆^[46] (图 1i), Au₁₈(SR)₁₄^[49] (图 1k), Au₁₃₃(SR)₅₂^[51] (图 1l) 团簇的单晶结构, 下面我们分别对几个有代表性的团簇进行介绍。

2012 年, Jin 小组^[41] 成功合成了 Au₃₆(SR)₂₄ 团簇并确定了其单晶结构, 得出 Au₃₆(SR)₂₄ 团簇具有面心立方(FCC)结构。Au₃₆(SR)₂₄ 团簇是人们发现的第一个具有 FCC 结构的团簇, 它含有一个具有(111)和(100)面 FCC 结构的 Au₂₈ 核。此项研究发现了一种新的保护基团, 即-SR。Au₃₆(SR)₂₄ 团簇共有 24 个-SR, 其中 12 个是-SR 保护基, 剩余 12 个-SR 与 6 个 Au 形成单体保护基。2014 年, Jin 小组^[42] 和 Dass 小组^[47] 分别将 Au₃₆(SR)₂₄ 团簇的-Ph-tBu 配体换成-SC₅H₉ 和-SPh 基团, 得出相同的具有 FCC 面心立方结构的单晶。

Au₂₈(SR)₂₀ 团簇^[43] 是由 Au₂₅(SR)₁₈⁻ 与过量的 HSPH-tBu 在 80 °C 反应得到的。Au₂₈(SR)₂₀ 团簇由一个棍状的 Au₂₀ 核, 4 个双体保护基和 8 个-SR 保护基组成。

Au₂₃(SR)₁₆⁻ 团簇^[44] 带一个单位的负电荷, 这是第二个带有电荷的团簇(第一个是 Au₂₅(SR)₁₈⁻)。Au₂₃(SR)₁₆⁻ 团簇由一个 Au₁₅ 核和 2 个双体保护基, 两个单体保护基和 4 个-SR 组成。

2014 年, Dass 小组^[48] 合成并确定了 Au₂₄(SR)₁₆ 团簇的单晶结构, 它由一个十四面体 Au₁₃ 核和 2 个三体保护基, 一个[AuSR]₂ 和一个[AuSR]₃ 组成(图 1j)。

目前为止, Au₁₈(SR)₁₄ 团簇是实验上确定单晶结构的最小 Au_m(SR)_n 团簇。2005 年, Negishi 小组^[9] 首次分离出 Au₁₈(SG)₁₄ 团簇, 其中 SG 是去质子化谷胱甘肽。Hamouda 等^[52] 观察到 Au₁₈(SG)₁₄ 和 Au₂₀(SG)₁₆ 团簇。Pradeep 等^[53] 报道了一种合成 Au₁₈(SG)₁₄ 团簇的方法。2013 年, Xie 等^[54] 合成了无需分离的 Au₁₈(SG)₁₄ 团簇。2015 年, Zhu 小组^[11] 和 Jin 小组^[49] 分别独立合成并确定了 Au₁₈(SR)₁₄ 团簇的单晶结构。两个研究小组都得出 Au₁₈(SR)₁₄ 团簇有一个双八面体的 Au₉ 核, Au₉ 核是由两个 Au₆ 核共用一个三角形的面构成的。

Au₁₃₃(SR)₅₂ 团簇是目前为止文献报道最大的确定单晶结构的 Au_m(SR)_n 团簇。2015 年, Dass 小组^[55] 和 Jin 小组^[51] 分别报道了此团簇的单晶结构, 图 1l。Au₁₃₃(SR)₅₂ 团簇由一个 Au₁₀₇ 核和 26 个-SR-

Au-SR-组成。Au₁₀₇ 核由三层金核和核中心的 Au 原子组成, 即 Au₁₀₇ = Au + Au₁₂ + Au₄₂ + Au₅₂。这是金核中间有一个 Au 原子的 Au_m(SR)_n 团簇。

2014 年, Kornberg 小组^[56] 用电子显微照片法报道了 Au₆₈(SH)₃₂ 团簇的结构, 这是一种新的确定 Au_m(SR)_n 纳米团簇结构的方法。参照显微照片, 他们得到一个具有 Au₁₅ 核的结构。Au₆₈(SH)₃₂ 团簇的显微照片见图 2。

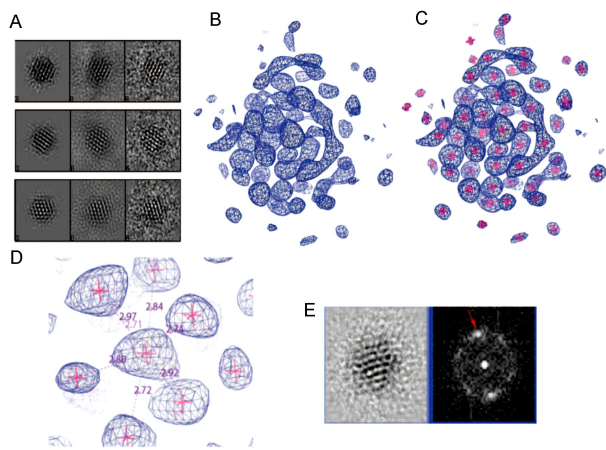


图 2 从电子显微照片中得到的 Au₆₈ NP 团簇的三维结构重建, (A) 从重建中得到的代表成分, (B 到 D) 电子密度图, 蓝网, (E) 3D 重建的一个切面(左图)和它的傅里叶变换(右图)^[56]

Fig. 2 Three-dimensional (3D) reconstruction of Au₆₈ NP structure from electron micrographs, (A) Representative components of the reconstruction, (B to D) Electron density map, blue mesh, (E) A cross section of the 3D reconstruction (left) and its Fourier transform (right)^[56]

2.2 质谱确定分子式的 Au_m(SR)_n 团簇

电喷雾电离质谱(ESI-MS)对确定 Au_m(SR)_n 团簇的准确组成是一个必不可少的工具。基质辅助激光解吸电离质谱(MALDI-MDS)是另一个确定 Au_m(SR)_n 团簇分子式的工具。实验上有谱图无单晶的 Au_m(SR)_n 团簇有十几个。为了便于说明, 我们把以上两种质谱得到的谱图统称为质谱, 将实验上部分质谱图列于图 3 中。

Jin 等^[57] 合成了 Au₁₄₄(SR)₆₀ 团簇并用质谱确定了其组成(图 3a), 后来他们^[66] 报道了配体变化时 Au₁₄₄(SR)₆₀ 团簇的质谱。Jin 等^[59, 61, 67, 68] 分离出 Au₄₀(SR)₂₄(图 3c), Au₅₅(SR)₃₁, Au₉₉(SR)₄₂ 和 Au₄₄(SR)₂₈(图 3e) 团簇并测得了团簇的质谱。Murray 小组^[69] 报道了 Au₁₄₄(SR)₆₀ 和 Au₁₄₆(SR)₅₉ 团簇的质谱。Dass^[58, 62~64] 得到了 Au₆₈(SR)₃₄(图

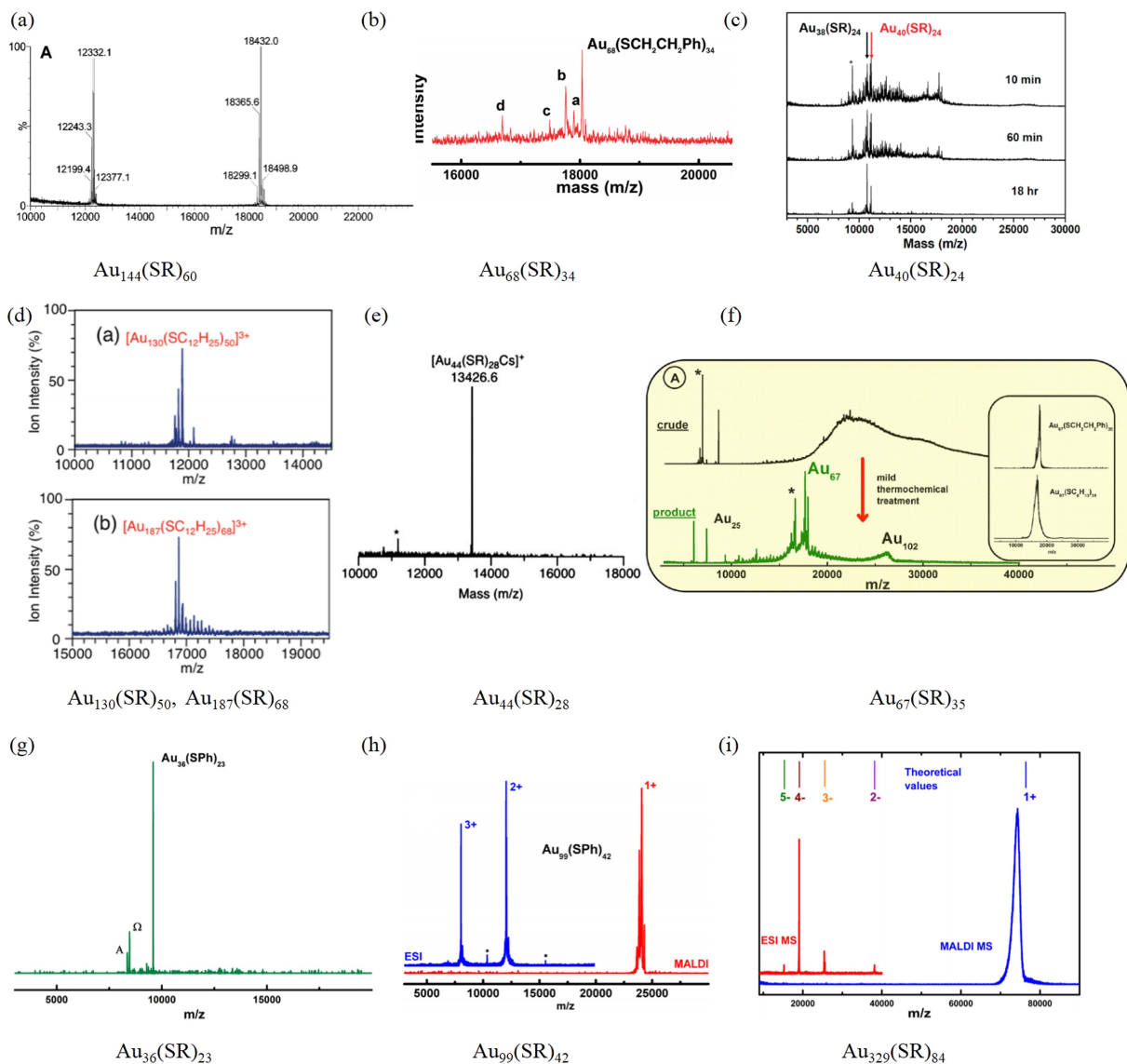


图3 $Au_m(SR)_n$ 团簇的质谱: (a) $Au_{144}(SR)_{60}$ ^[57], (b) $Au_{68}(SR)_{34}$ ^[58], (c) $Au_{40}(SR)_{24}$ ^[59], (d) $Au_{130}(SR)_{50}$, $Au_{187}(SR)_{68}$ ^[60], (e) $Au_{44}(SR)_{28}$ ^[61], (f) $Au_{67}(SR)_{35}$ ^[62], (g) $Au_{36}(SR)_{23}$ ^[63], (h) $Au_{99}(SR)_{42}$ ^[64], (i) $Au_{329}(SR)_{84}$ ^[65]

Fig. 3 Mass spectroscopy of $Au_m(SR)_n$ clusters: (a) $Au_{144}(SR)_{60}$ ^[57], (b) $Au_{68}(SR)_{34}$ ^[58], (c) $Au_{40}(SR)_{24}$ ^[59], (d) $Au_{130}(SR)_{50}$, $Au_{187}(SR)_{68}$ ^[60], (e) $Au_{44}(SR)_{28}$ ^[61], (f) $Au_{67}(SR)_{35}$ ^[62], (g) $Au_{36}(SR)_{23}$ ^[63], (h) $Au_{99}(SR)_{42}$ ^[64], (i) $Au_{329}(SR)_{84}$ ^[65]

3b), $Au_{36}(SR)_{23}$ (图 3g), $Au_{67}(SR)_{35}$ (图 3f) 和 $Au_{99}(SR)_{42}$ (图 3h) 团簇的质谱。Li 等^[70] 最近报道了 $Au_{99}(SR)_{42}$ 团簇的紫外-可见光谱和 X 射线衍射图。Negishi 等^[60] 测得了 $Au_{130}(SR)_{50}$ 和 $Au_{187}(SR)_{68}$ 团簇的质谱 (图 3d)。Xie 等^[71] 报道了 $Au_{22}(SR)_{18}$ 团簇的紫外-可见光谱和质谱。2014 年, Dass 小组^[65] 测得了 $Au_{329}(SR)_{84}$ 纳米分子的光谱 (图 3i), 确定了其组成; 最近, 他们^[72] 合成并用电子显微镜法, 溶液 X 射线衍射和质谱测定了 $Au_{329}(SR)_{84}$

纳米分子。 $Au_{329}(SR)_{84}$ 纳米分子是目前为止有文献报道最大的 $Au_m(SR)_n$ 团簇。

2.3 $Au_m(SR)_n$ 团簇的密度泛函理论(DFT)结构预测

密度泛函理论(DFT)^[73, 74] 已经成为化学、物理和材料科学中处理薛定谔方程的一个重要方法。自从考虑电子交换和相互作用的广义梯度近似(GGA) (如 PBE 泛函^[75], PW91 泛函^[76] 和 TPSS 泛函^[77]) 引入后, DFT 方法的准确性明显提高, 越来越多的人开始运用 DFT 方法解决问题。DFT 方法可以在已有知识的基础上预测结构、计算化学成键。

DFT方法预测 $Au_m(SR)_n$ 团簇时取得的成功令人鼓舞,研究者已经成功预测了一系列 $Au_m(SR)_n$ 团簇^[78~84]。DFT方法是预测实验上已经合成只有质谱或紫外-可见光谱的 $Au_m(SR)_n$ 团簇结构非常实用的方法。

为了预测 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇的结构,2006年 Häkkinen 等^[85]提出了一个解释 $Au_m(SR)_n$ 团簇的规则:“divide-and-protect concept”。2008年, Tsukuda 等^[86]提出了另一个预测团簇的规则,其要点是:(1) 高对称的 Au 核,(2) 随着团簇尺寸的减小,双体保护基增多,(3) 表面上每个 Au 原子与保护基的 S 末端连接。Zeng 等^[87]提出与“divide-and-protect concept”类似的规则。后来 Pei 等^[7]称以上规则为“inherent structure rule”。Jiang 等^[88]提出“staple fitness”规则,此规则的核心是给定 Au 核的情况下,如何用保护基团保护金核。Jiang 等^[89]首先提出三体保护基保护金核的必要性。以上规则的提出对 DFT 理论预测 $Au_m(SR)_n$ 团簇很有帮助。

$Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇的结构确定最具代表性,其组成首先由 Whetten 小组^[90,91]通过质谱实验确定。1999年, Häkkinen 小组^[92]提出 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇由截角八面体形的 Au_{38} 核和 24 个 -SR 基团组成。然而, Garzón 小组^[93]发现 Häkkinen 小组报道的结构不是最稳定构型,他们重新优化得到结构的能量比 Häkkinen 小组的结构低 4 eV。2006年, Häkkinen 小组^[85]用不同的交换相互作用势结合“divide-and-protect concept”规则,得到一个 Au_{12} 核和 6 个 $[RSAu]_4$ 保护基组成的结构。Tsukuda 等^[86]的实验和理论研究表明 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇有一个 Au_{25} 核。Jiang 等^[88]用 PBE 泛函结合“staple fitness”规则,先计算得到 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇是由 Au_{24} 核加 6 个单体保护基和 4 个双体保护基组成;后来 Jiang 等^[94]计算得到 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇是由 Au_{23} 核加 3 个单体保护基和 6 个双体保护基组成的结构。Zeng 小组^[87]和 Aikens 小组^[17]用 PBE 泛函,得出 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇含有一个 Au_{23} 核和 3 个单体保护基,6 个双体保护基组成的,他们预测的 Au_{23} 核分别具有 C_{3h} 和 D_3 对称性。2010年, Jin 等^[40]合成并确定了 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇的结构,证实了 Aikens 小组的预测。

早在 2009 年, $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇就有合成和质谱报道,但是到目前为止其单晶结构仍未确定。Häkkinen 小组^[95]用 DFT 方法结合“divide-and-protect concept”规则预测了其结构,得出 Au_{144}

$(SR)_{60}$ 团簇由一个 Au_{114} 核和 30 个单体保护基组成,图 4 是 DFT 方法预测到的结构。他们预测出 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇具有 I 对称性。 Au_{114} 核分成三层:由内而外,第一、第二和第三层分别是由 12 个、42 个和 60 个 Au 原子组成。Whetten 等^[96]用 DFT 方法得到了 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇的类似物 $I-Au_{144}Cl_{60}^{[2+,4+]}$ 的结构和成键方式,他们预测出的 Au_{114} 核与 Häkkinen 小组对 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇的预测是一致的。Pettersson 小组^[98]运用含时 DFT 计算了 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇的光谱。

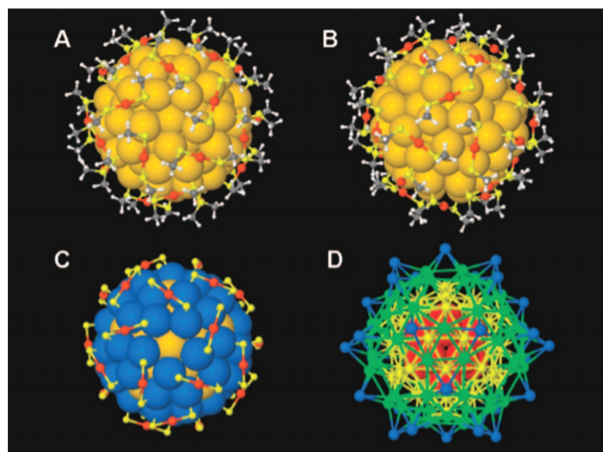


图 4 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇基于 DFT 的结构^[95], (A) 和 (B) 分别是 5 重轴和 3 重轴角度得到的 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇的结构, Au_{114} 核: 黄色, RS-Au-SR 单元中 Au: 橘黄色, S: 亮黄色, C: 灰色, H: 白色, (C) Au_{114} 核中 60 个 Au 原子 (蓝色) 表面的单体保护基, (D) 用不同颜色表示不同保护层的 $Au_{144}(SR)_{60}$ 团簇的 144 个 Au 原子

Fig. 4 The structure of $Au_{144}(SR)_{60}$ cluster based on DFT^[95], (A), (B) Relaxed structure of $Au_{144}(SR)_{60}$ viewed down a 5-fold (A) and a 3-fold, (B) symmetry axis, key: yellow, Au in the Au_{114} core; orange, Au in the RS-Au-SR unit; bright yellow, S; gray, C; white, H, (C) the RS-Au-SR units covering the 60-atom surface of the Au_{114} core (blue), (D) shows all the 144 gold atoms, with different atom shells denoted by different colors

Tlahuice 等^[97]用 DFT 方法预测了 $Au_{187}(SR)_{68}$ 的结构,它包含一个 Marks-十面体型的 Au_{153} 核和 34 个单体保护基,图 5 是 $Au_{187}(SR)_{68}$ 团簇基于 DFT 的结构。

3 $Au_m(SR)_n$ 团簇的理论模型

目前解释团簇稳定性的电子结构模型主要有三个:超原子复合物模型^[99],超原子网络模型^[81]和超

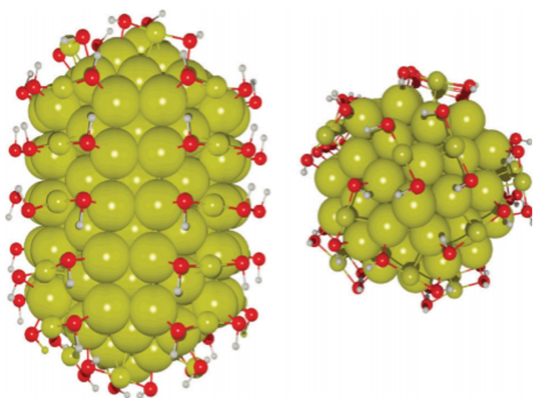


图5 $\text{Au}_{187}(\text{SR})_{68}$ 团簇从两个侧面得到的基于 DFT 计算的结构^[97], Marks 十面体 Au_{153} 核以大球的形式显示, 表面上的金用小球表示, S, 红色, H, 白色

Fig. 5 Two views of $\text{Au}_{187}(\text{SR})_{68}$ cluster relaxed by DFT calculations^[97], and the Marks decahedral Au_{153} core is depicted as big spheres while gold adatoms are represented as small ones, red and white balls stand for S and H atoms, respectively

级共价键模型^[100]。下面分为三小节进行介绍。

3.1 超原子复化合物模型 (superatom-complex model)

超原子复化合物模型 (SAC) 是 Häkkinen 小组^[99]在凝胶模型的基础上提出解释球对称团簇稳定性的模型。金属团簇离域“超原子轨道”的排布规则是 $|1S^2|1P^6|1D^{10}|2S^21F^{14}|2P^61G^{18}|\dots$ (S-P-D-F-G-H- 表示角动量性质), 分别对应幻数 2, 8, 18, 34, 58, \dots ^[99]。根据 SAC 模型, 对团簇 $\text{Au}_m(\text{SR})_n^q$ (其中 m 是 Au 金原子的个数, n 是配体-SR 的个数, q 是团簇所带的电荷), 团簇的价电子数 (V) 按照下式进行计算 $V = m - n - q$ 。团簇中每个 Au 原子提供一个电子, 每个-SR 离域一个电子。超原子理论在解释满足幻数的团簇稳定性时取得了巨大的成功。Jiang 提出^[89, 101] 幻数为 2 的团簇是 $\text{Au}_{12}(\text{SR})_9^+$, $\text{Au}_8(\text{SR})_6$, $\text{Au}_{10}(\text{SR})_8$ 和 $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ 。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 和 $\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}^-$ 团簇是幻数为 8 的团簇^[5, 44]。 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}^{2-}$ ^[83] 是幻数为 18 的团簇。 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ ^[102] 是幻数为 58 的团簇。

团簇的化学成键方式常采用适应性自然密度划分法 (adaptive natural density partitioning method, AdNDP)^[103] 分析。图 6 是 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇的 AdNDP 分析, 其 Au_{13}^{5+} 核可以看成是一个 8e 超原子, 图 6 是 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇的超级孤对电子。由图可知, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇的 Au_{13}^{5+} 核有 4 对 13 中心-2

电子 (13c-2e) 超级孤对电子, 包括 1 个 s 型和三个 p 型。

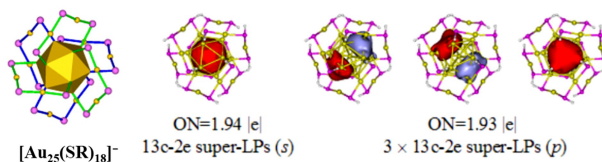


图6 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇的 AdNDP 分析

Fig. 6 AdNDP analysis of $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ cluster

3.2 超原子网络模型 (superatom-network model)

由于 SAC 模型解释团簇的稳定性时只能解释具有球对称性的幻数团簇, 不能解释不具有幻数价电子如价电子数为 4 的 $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$, $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$, $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 团簇。Cheng 等^[81] 提出超原子网络模型 (SAN) 解释了价电子数为 4 的 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的稳定性。 $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$, $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$, $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 团簇的化学成键方式采用 AdNDP 分析, 团簇的超原子网络模型见图 7。根据 SAN 模型, 这些团簇的 Au_8^{4+} 核可以看成由两个非共轭的 4c-2e 四面体型 Au_4 超原子构成的网络, Au_4 超原子被保护基保护, 不同超原子中 Au 与 Au 之间的相互作用主要是非键作用。

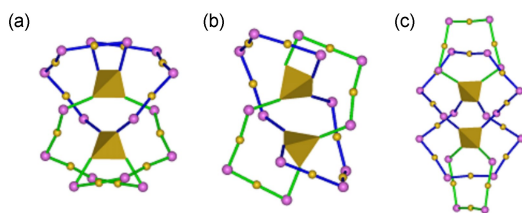


图7 (a) $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$, (b) $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$, (c) $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 团簇的超原子网络模型^[81]

Fig. 7 Superatom-network model for (a) $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$, (b) $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$, and (c) $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ ^[81]

Pei 等^[104] 用 SAN 模型解释了 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$, $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ 和 $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$ 团簇的稳定性, 它们的 Au_{14}^{6+} , Au_{20}^{8+} 和 Au_{26}^{10+} 核可以分别看成是 4 个, 6 个和 8 个 4c-2e Au_4 超原子构成的超原子网络, 如图 8。最近, Pei 等^[105] 用 SAN 模型解释了 $\text{Au}_{22}(\text{SR})_{18}$ 团簇的稳定性, 团簇的 Au_7^{3+} 核可以看成是两个共用顶点的 4c-2e Au_4 超原子组成的 SAN。 $\text{Au}_{22}(\text{SR})_{18}$ 团簇由一个 Au_7 核, 三个 $\text{Au}_3(\text{SR})_4$ 和一个 $\text{Au}_6(\text{SR})_6$ 组成。

3.3 超级共价键模型 (super valence bond model)

超级共价键模型 (SVB) 是 Cheng 等^[100] 提出的

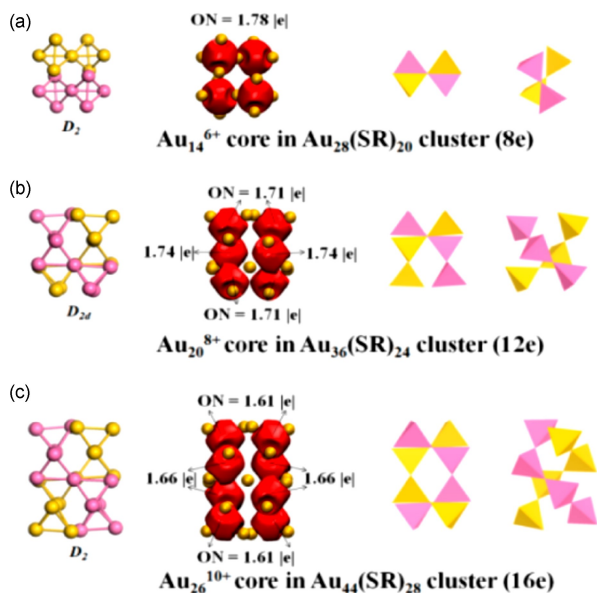


图8 $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$, $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ 和 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$ 团簇 (a) Au_{14}^{6+} , (b) Au_{20}^{8+} 和 (c) Au_{26}^{10+} 核的 AdNDP 分析^[104]

Fig. 8 AdNDP analysis of (a) Au_{14}^{6+} , (b) Au_{20}^{8+} and (c) Au_{26}^{10+} cores in $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$, $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ and $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$ ^[104]

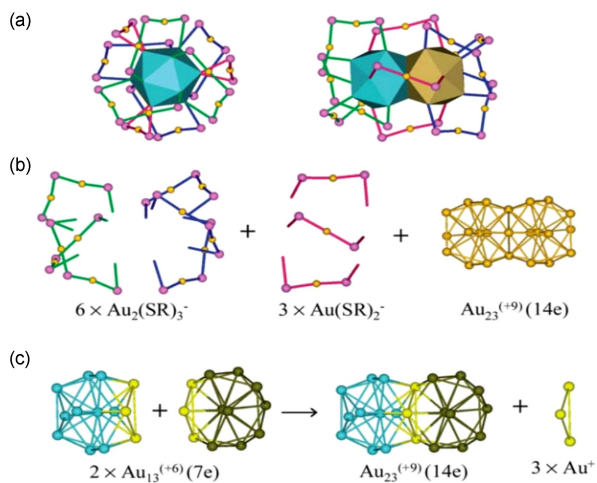


图9 (a) $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 团簇的顶部和侧视图 (Au: 黄色; SR: 粉色), (b) $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核, $\text{Au}(\text{SR})_2$ 和 $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ 保护基 (c) $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核的椭球模型^[12]

Fig. 9 (a) Top and side views of $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ compounds, Au: yellow; SR: pink, (b) Model of $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ core plus $\text{Au}(\text{SR})_2$ and $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ oligomers (c) Superatomic model of the prolate $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ core^[12]

另一个解释团簇稳定性的模型。超级共价键概念基于超原子之间可以共用彼此的原子形成超级共价键,此概念的提出对理解团簇的稳定性,设计团簇组

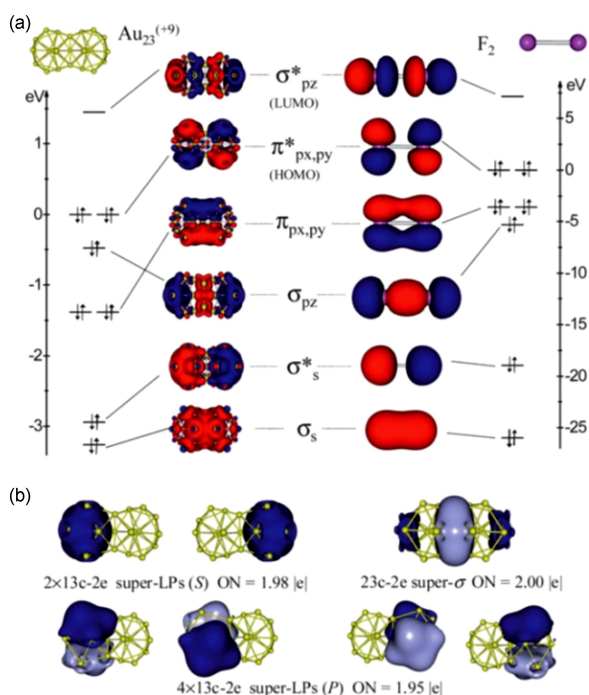


图10 (a) $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核(左侧)与 F_2 (右侧)的 Kohn-Sham 分子轨道图, HOMO 值设定为 0, (b) $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核的 AdNDP 离域自然键轨道, ON 是电子占据数^[12]

Fig. 10 (a) Comparison of the Kohn-Sham MO diagrams between $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ (left) and F_2 (right), and energies of the HOMOs are reset to zero, (b) AdNDP localized natural bonding orbitals of the $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ cluster, ON is occupancy number^[12]

装材料提供了新的视角。Cheng 等^[100]发现 Li 团簇的电子壳层可以模拟简单分子,即 Li_{14} , Li_{10} 和 Li_8 团簇在成键方式和分子轨道上分别是 F_2 , N_2 和 CH_4 的类似物。后来,Cheng 等^[12]用 SVB 模型解释了 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 团簇的稳定性, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 团簇的 $23c-14e$ $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核是一个超原子分子。 $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核的分子轨道分析表明 $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核与 F_2 分子的成键方式类似。图 9 和图 10 分别是 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 团簇的结构以及 $\text{Au}_{23}^{(+9)}$ 核与 F_2 对比的分子轨道图。 [$\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4$]²⁺ 团簇^[106] 的稳定性也可用 SVB 模型解释, Cheng 等^[107]发现该团簇的 $\text{Au}_{20}^{(+6)}$ 核是 F_2 分子的类似物。 $\text{Au}_{20}^{(+6)}$ 核可以看成由两个 $11c-7e$ 超原子通过共用 2 个电子和 2 个 Au 原子组成的超分子。最近, Cheng 等^[108]运用 SVB 模型解释了 Au_xCl_y ($x + y = 20$) 团簇的稳定性和成键方式。

4 总结与展望

$\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇结构的确定对于理解此类团簇

的物理和化学性质特别关键。量子尺寸 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的研究已经开始活跃,然而,仍然有大量的工作需要完成。每个 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇单晶结构的确定都是一个惊喜,纳米团簇的研究将继续解释金属纳米团簇的分子性质,揭示纳米团簇的分子性质和团簇性质的演化过程。 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇单晶结构的确定使人们对团簇结构和性质有了更深刻的理解。

$\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇晶体结构的确定对实验工作者而言仍然是一个巨大的挑战,同时,理论预测 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的结构对理解团簇的性质非常有必要和有帮助。理论研究者已经在结构预测规则的基础上运用 DFT 理论成功预测出一系列团簇结构,到目前为止, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 和 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇的结构预测已经得到了实验的证实。相信研究者会在实验上合成更多的 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇,DFT 理论结合团簇结构预测规则可以预测出更多实验上合成但无单晶结构的 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇。 $\text{Au}_m(\text{SR})_n$ 团簇的研究将会在未来的几年有更大的发展,这将会激发研究者长效的科学研究兴趣。

参 考 文 献

- [1] Jung J, Kang S, Han Y K. *Nanoscale*, 2012, 4: 4206.
- [2] Zhu M Z, Aikens C M, Hendrich M P, Gupta R, Qian H F, Schatz G C, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 2490.
- [3] Cheng L J, Zhang X Z, Jin B K, Yang J L. *Nanoscale*, 2014, 6: 12440.
- [4] Lu W, Chan K T, Wu S X, Chen Y, Che C M. *Chem. Sci.*, 2012, 3: 752.
- [5] Zhu M Z, Aikens C M, Hollander F J, Schatz G C, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 5883.
- [6] Jin R C. *Nanoscale*, 2015, 7: 1549.
- [7] Pei Y, Zeng X C. *Nanoscale*, 2012, 4: 4054.
- [8] Jin R C, Nobusada K. *Nano Res.*, 2014, 7: 285.
- [9] Negishi Y, Nobusada K, Tsukuda T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 5261.
- [10] Akola J, Walter M, Whetten R L, Häkkinen H, Grönbeck H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3756.
- [11] Chen S, Wang S X, Zhong J, Song Y B, Zhang J, Sheng H T, Pei Y, Zhu M Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54: 3145.
- [12] Cheng L J, Ren C D, Zhang X Z, Yang J L. *Nanoscale*, 2013, 5: 1475.
- [13] Jadzinsky P D, Calero G, Ackerson C J, Bushnell D A, Kornberg R D. *Science*, 2007, 318: 430.
- [14] Jian N, Stapelfeldt C, Hu K J, Fröba M, Palmer R E. *Nanoscale*, 2015, 7: 885.
- [15] Knoppe S, Boudon J, Dolamic I, Dass A, Bürgi T. *Anal. Chem.*, 2011, 83: 5056.
- [16] Knoppe S, Dolamic I, Dass A, Bürgi T. *Angew. Chem. Int. Chem. Ed.*, 2012, 51: 7589.
- [17] Lopez Acevedo O, Tsunoyama H, Tsukuda T, Aikens C M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 8210.
- [18] Levi Kalisman Y, Jadzinsky P D, Kalisman N, Tsunoyama H, Tsukuda T, Bushnell D A, Kornberg R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 2976.
- [19] Heaven M W, Dass A, White P S, Holt K M, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3754.
- [20] Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin D J, Whyman R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801.
- [21] Whetten R L, Khoury J T, Alvarez M M, Murthy S, Vezmar I, Wang Z, Stephens P W, Cleveland C L, Luedtke W, Landman U. *Adv. Mater.*, 1996, 8: 428.
- [22] Schaaff T G, Knight G, Shafigullin M N, Borkman R F, Whetten R L. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 10643.
- [23] Schaaff T G, Shafigullin M N, Khoury J T, Vezmar I, Whetten R L. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 8785.
- [24] Price R C, Whetten R L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 13750.
- [25] Wyrwas R B, Alvarez M M, Khoury J T, Price R C, Schaaff T G, Whetten R L. *Eur. Phys. J. D*, 2007, 43: 91.
- [26] Ingram R S, Hostetler M J, Murray R W, Schaaff T G, Khoury J T, Whetten R L, Bigioni T P, Guthrie D K, First P N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 9279.
- [27] Chen S W, Ingram R S, Hostetler M J, Pietron J J, Murray R W, Schaaff T G, Khoury J T, Alvarez M M, Whetten R L. *Science*, 1998, 280: 2098.
- [28] Templeton A C, Wuelfing W P, Murray R W. *Accounts Chem. Res.*, 2000, 33: 27.
- [29] Lee D, Donkers R L, Wang G, Harper A S, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 6193.
- [30] Guo R, Song Y, Wang G L, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 2752.
- [31] Wang G L, Guo R, Kalyuzhny G, Choi J P, Murray R W. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 20282.
- [32] Tracy J B, Kalyuzhny G, Crowe M C, Balasubramanian R, Choi J P, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 6706.
- [33] Qian H F, Zhu M Z, Wu Z K, Jin R C. *Accounts Chem. Res.*, 2012, 45: 1470.
- [34] Zhu M Z, Lanni E, Garg N, Bier M E, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 1138.
- [35] Negishi Y, Takasugi Y, Sato S, Yao H, Kimura K, Tsukuda T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 6518.
- [36] Donkers R L, Lee D, Murray R W. *Langmuir*, 2004, 20: 1945.
- [37] Iwasa T, Nobusada K. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 45.
- [38] Crasto D, Malola S, Brosofsky G, Dass A, Häkkinen H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 5000.
- [39] Yang H Y, Wang Y, Edwards A J, Yan J Z, Zheng N F. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 14325.
- [40] Qian H F, Eckenhoff W T, Zhu Y, Pintauer T, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 8280.
- [41] Zeng C J, Qian H F, Li T, Li G, Rosi N L, Yoon B, Barnett R

- N, Whetten R L, Landman U, Jin R C. *Angew. Chem.*, 2012, 124: 13291.
- [42] Das A, Liu C, Zeng C J, Li G, Li T, Rosi N L, Jin R C. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118: 8264.
- [43] Zeng C J, Li T, Das A, Rosi N L, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 10011.
- [44] Das A, Li T, Nobusada K, Zeng C, Rosi N L, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 18264.
- [45] Das A, Li T, Li G, Nobusada K, Zeng C J, Rosi N L, Jin R C. *Nanoscale*, 2014, 6: 6458.
- [46] Zeng C J, Liu C, Chen Y X, Rosi N L, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 11922.
- [47] Nimmala P R, Knoppe S, Jupally V R, Delcamp J H, Aikens C M, Dass A. *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118: 14157.
- [48] Crasto D, Barcaro G, Stener M, Sementa L, Fortunelli A, Dass A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 14933.
- [49] Das A, Liu C, Byun H Y, Nobusada K, Zhao S, Rosi N, Jin R C. *Angew. Chem.*, 2015, 127: 3183.
- [50] Dass A, Theivendran S, Nimmala P R, Kumara C, Jupally V R, Fortunelli A, Sementa L, Barcaro G, Zuo X, Noll B C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 4610.
- [51] Zeng C J, Chen Y X, Kirschbaum K, Appavoo K, Sfeir M Y, Jin R C. *Science Adv.*, 2015, 1: e1500045.
- [52] Hamouda R, Bertorelle F, Rayane D, Antoine R, Broyer M, Dugourd P. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2013, 335: 1.
- [53] Shibu E S, Pradeep T. *Chem. Mater.*, 2011, 23: 989.
- [54] Yao Q, Yu Y, Yuan X, Yu Y, Xie J P, Lee J Y. *Small*, 2013, 9: 2696.
- [55] Dass A, Theivendran S, Nimmala P R, Kumara C, Jupally V R, Fortunelli A, Sementa L, Barcaro G, Zuo X, Noll B C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 4610.
- [56] Azubel M, Koivisto J, Malola S, Bushnell D, Hura G L, Koh A L, Tsunoyama H, Tsukuda T, Pettersson M, Häkkinen H, Kornberg R D. *Science*, 2014, 345: 909.
- [57] Qian H F, Jin R C. *Nano Lett.*, 2009, 9: 4083.
- [58] Dass A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 11666.
- [59] Qian H F, Zhu Y, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 4583.
- [60] Negishi Y, Sakamoto C, Ohyama T, Tsukuda T. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3: 1624.
- [61] Zeng C J, Chen Y X, Li G, Jin R C. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 55.
- [62] Nimmala P R, Yoon B, Whetten R L, Landman U, Dass A. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117: 504.
- [63] Nimmala P R, Dass A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 9175.
- [64] Nimmala P R, Dass A. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136: 17016.
- [65] Kumara C, Dass A. *Anal. Chem.*, 2014, 86: 4227.
- [66] Qian H F, Jin R C. *Chem. Mater.*, 2011, 23: 2209.
- [67] Qian H F, Jin R C. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 11462.
- [68] Li G, Zeng C J, Jin R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 3673.
- [69] Fields Zinna C A, Sardar R, Beasley C A, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 16266.
- [70] Liu C, Lin J, Shi Y W, Li G. *Nanoscale*, 2015, 7: 5987.
- [71] Yu Y, Luo Z T, Chevrier D M, Leong D T, Zhang P, Jiang D E, Xie J P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 1246.
- [72] Kumara C, Zuo X B, Ilavsky J, Cullen D, Dass A. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 11260.
- [73] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133.
- [74] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864.
- [75] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [76] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1992, 45: 13244.
- [77] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N, Scuseria G E. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 146401.
- [78] Tlahuice Flores A, Jose Yacamán M, Whetten R L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 19557.
- [79] Tang Q, Jiang D E. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 2904.
- [80] Pei Y, Pal R, Liu C Y, Gao Y, Zhang Z H, Zeng X C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 3015.
- [81] Cheng L J, Yuan Y, Zhang X Z, Yang J L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52: 9035.
- [82] Gao Y, Shao N, Zeng X C. *ACS Nano*, 2008, 2: 1497.
- [83] Jiang D E, Walter M, Akola J. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 15883.
- [84] Hulkko E, Lopez Acevedo O, Koivisto J, Levi Kalisman Y, Kornberg R D, Pettersson M, Häkkinen H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 3752.
- [85] Häkkinen H, Walter M, Grönbeck H. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 9927.
- [86] Chaki N K, Negishi Y, Tsunoyama H, Shichibu Y, Tsukuda T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 8608.
- [87] Pei Y, Gao Y, Zeng X C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 7830.
- [88] Jiang D E, Tiago M L, Luo W D, Dai S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 2777.
- [89] Jiang D E, Chen W, Whetten R L, Chen Z F. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 16983.
- [90] Alvarez M M, Khoury J T, Schaaff T G, Shafiqullin M N, Vezmar I, Whetten R L. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 3706.
- [91] Schaaff T G, Shafiqullin M N, Khoury J T, Vezmar I, Whetten R, Cullen W G, First P N, Gutierrez Wing C, Ascencio J, Jose Yacamán M J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 7885.
- [92] Häkkinen H, Barnett R N, Landman U. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 3264.
- [93] Garzón I, Rovira C, Michaelian K, Beltrán M, Ordejón P, Junquera J, Sánchez Portal D, Artacho E, Soler J. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 5250.
- [94] Jiang D E, Luo W D, Tiago M L, Dai S. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 13905.
- [95] Lopez Acevedo O, Akola J, Whetten R L, Grönbeck H, Häkkinen H. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 5035.

- [96] Tlahuice Flores A, Black D M, Bach S B H, Jose Yacamán M, Whetten R L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 19191.
- [97] Tlahuice Flores A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 5551.
- [98] Koivisto J, Malola S, Kumara C, Dass A, Häkkinen H, Pettersson M. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3: 3076.
- [99] Walter M, Akola J, Lopez Acevedo O, Jadzinsky P D, Calero G, Ackerson C J, Whetten R L, Grönbeck H, Häkkinen H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, 105: 9157.
- [100] Cheng L J, Yang J L. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 141101.
- [101] Jiang D E, Whetten R L, Luo W D, Dai S. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 17291.
- [102] Gao Y. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 8983.
- [103] Zubarev D Y, Boldyrev A I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10: 5207.
- [104] Pei Y, Lin S S, Su J C, Liu C Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 19060.
- [105] Pei Y, Tang J, Tang X Q, Huang Y Q, Zeng X C. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6: 1390.
- [106] Wan X K, Lin Z W, Wang Q M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 14750.
- [107] Yuan Y, Cheng L J, Yang J L. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 13276.
- [108] Tian Z M, Cheng L J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 13421.