

# NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ ĐỘ BỀN CỦA CLUSTER $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$ ( $z$ : 2-; 1-; 0; 1+, 2+) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

**Nguyễn Đức Minh**

*Trường Đại học Quảng Bình*

**Vũ Thị Ngân**

*Trường Đại học Quy Nhơn*

**Tóm tắt.** Bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), chúng tôi đã xác định được cấu trúc, độ bền và tính chất của cluster gecmani pha tạp crom  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  với các trạng thái trung hòa, anion, cation ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Kết quả cho thấy, cluster gecmani pha tạp kim loại crom  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  đều tạo cấu trúc lồng bền. Khi thay đổi điện tích của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$ , cấu trúc bền của cluster dạng anion không có sự thay đổi còn cấu trúc bền của dạng cation thì thay đổi. Phân tích giá trị năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân ly và khoảng năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO của cluster  $\text{Ge}_n\text{Cr}^z$  cho thấy cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  bền hơn so với cluster khác.

**Từ khóa:** Cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$ , cấu trúc, độ bền, DFT

## 1. GIỚI THIỆU

Trong thời gian gần đây, cluster đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do những tính chất đặc biệt và có sự khác biệt so với vật liệu dạng khối. Trong đó, cluster chứa các nguyên tố bán dẫn đang thu hút được nhiều sự quan tâm, nghiên cứu như cluster của silic và gecmani. Các kết quả nghiên cứu về cluster silic và gecmani cho thấy, với cấu trúc nhỏ thì chúng tương tự nhau nhưng với cấu trúc lớn thì có nhiều điểm khác nhau cơ bản [1]. Cluster gecmani nguyên chất đã được nghiên cứu rộng rãi do nó là thành phần quan trọng của vật liệu bán dẫn và tổng hợp nên vật liệu mới [2-4]. T. B. Tai, N. M. Tho đã nghiên cứu cluster  $\text{Ge}_n^x$  ( $n=2-12; x=0, -1, -2$ ) bằng phương pháp B3LYP/6-311[2]. King và cộng sự đã trình bày ảnh hưởng của số electron đến cấu trúc của  $\text{Ge}_n$  ( $n=9, 10, 11$ ) [4].

Từ những kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy, cluster gecmani nguyên chất có hoạt tính hóa học cao nên không phù hợp để làm đơn vị cấu trúc cho vật liệu nano [3]. Bằng việc chọn kim loại pha tạp có thể tạo ra vật liệu có bộ khung là  $\text{Ge}_n$  với những tính chất mới hoặc tạo dạng ống nano. Do đó, cluster gecmani pha tạp đã được nghiên cứu cả lý thuyết và thực nghiệm [5-13] với nhiều tính chất mới như từ tính, khoảng năng lượng vùng cấm, sự chuyển electron. Cấu trúc, độ bền và tính chất của cluster  $\text{Ge}_n\text{M}$  ( $\text{M}$ : Zn, Mn, Fe, Ni, Au, Cu, Co, Cr, W, Si, Mo, V) đã được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. Kết quả cho thấy cấu trúc, tính chất của cluster gecmani phụ thuộc vào kim loại pha tạp và kích thước cluster.

Đối với cluster gecmani pha tạp crom, đã có một số nghiên cứu được công bố. Hou và cộng sự đã nghiên cứu cluster  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  ( $n = 1 - 5$ ) bằng phương pháp hỗn hợp

B3LYP [12], nhưng thông qua kết quả của một số nghiên cứu gần đây, người ta cho rằng phương pháp này không còn chính xác khi có mặt kim loại chuyển tiếp [14]. Kapila và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc và tính chất của cluster  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  ( $n=1-13$ ) sử dụng phần mềm SIESTA với phương pháp DFT-PBE, nhưng các electron lõi không được tính đầy đủ bởi các AO mà được thay thế bởi một hàm thế hiệu dụng, chỉ có các obitan hóa trị ( $3d^5 4s^1$  cho Cr và  $4s^2 4p^2$  cho Ge) được tổ hợp bởi bộ hàm cơ sở hóa trị tách đôi, kết quả cho thấy cluster  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  có cấu trúc bền ở dạng hở ( $n=1-13$ ) [15]. Nghiên cứu của Xiao-Jiao Deng và cộng sự về phổ quang electron và cấu trúc của anion  $\text{Ge}_n\text{V}^-$  cho kết quả khác với kết quả của Kapila, cấu trúc lồng được tạo thành khi  $n=10$  [16]. Điều này gây nghi ngờ cho chúng tôi về kết quả của Kapila khi nghiên cứu cluster  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  là cấu trúc hở tồn tại với  $n=13$ .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định cấu trúc, độ bền, tính chất của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) ở mức lý thuyết cao đồng thời xem xét ảnh hưởng của điện tích đến cấu trúc hình học của cluster.

## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Cấu trúc của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z=2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) ở các trạng thái spin khác nhau được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ hỗn hợp B3P86 và bộ hàm cơ sở đầy đủ hóa trị tách ba có bổ sung hàm khuếch tán và hàm phân cực 6-311+G(d). Sự kết hợp đó đã giải thích tốt kết quả thực nghiệm về phổ hồng ngoại của cluster Si pha tạp bởi Cr [17], nên chúng tôi cho rằng, mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) cũng phù hợp để nghiên cứu cấu trúc của cluster Ge pha tạp bởi Cr.

Cấu trúc ban đầu của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  được xây dựng bằng cách thay thế nguyên tử Ge trong cluster  $\text{Ge}_{11}$  bằng nguyên tử Cr hoặc được chọn từ những cấu trúc  $\text{X}_n\text{M}$  (với  $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ ; M là nguyên tử pha tạp bất kì) đã được công bố trên các tạp chí khoa học uy tín [1-13]. Tất cả các tính toán được thực hiện với phần mềm tính hóa học lượng tử Gaussian 03 (phiên bản E.01) [18].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Cấu trúc và độ bền của cluster $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$ ( $z=2-; 1-; 0; 1+; 2+$ )

Bằng phương pháp tính toán như trên, chúng tôi đã tìm được các đồng phân và xác định đồng phân bền nhất của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ). Cấu trúc ở trạng thái cơ bản và các đồng phân có năng lượng thấp được trình bày trong Hình 1. Chữ N kí hiệu cho dạng trung hòa (neutral), A kí hiệu cho dạng anion, C kí hiệu cho dạng cation, D kí hiệu cho tiền tổ di-. Độ bền các đồng phân được xếp theo thứ tự (a,b,c...), năng lượng tương đối, nhóm điểm đối xứng, trạng thái spin được đặt trong [].

|   |   |   |   |  |
|---|---|---|---|--|
|   |   |   |   |  |
| <b>10N-a</b> [0,00, $C_{2v}$ , $^1A_1$ ]  | <b>10N-b</b> [0,12, $C_{2v}$ , $^3B_1$ ]  | <b>10N-c</b> [0,28, $C_1$ , $^5A$ ]       | <b>10N-d</b> [0,30, $C_1$ , $^5A$ ]       | <b>10N-e</b> [0,31, $C_1$ , $^5A$ ]      |
|   |   |   |   |  |
| <b>10A-a</b> [0,00, $C_{2v}$ , $^2A_1$ ]  | <b>10A-b</b> [0,007, $C_{2v}$ , $^2B_1$ ] | <b>10A-c</b> [0,88, $C_{2v}$ , $^6A_1$ ]  | <b>10A-d</b> [0,89, $C_1$ , $^2A'$ ]      | <b>10A-e</b> [1,03, $C_1$ , $^2A$ ]      |
|   |   |   |   |  |
| <b>10C-a</b> [0,00, $C_{2v}$ , $^2A_1$ ]  | <b>10C-b</b> [0,24, $C_{2v}$ , $^4A_2$ ]  | <b>10C-c</b> [0,44, $C_{2v}$ , $^2B_2$ ]  | <b>10C-d</b> [0,50, $C_1$ , $^2A$ ]       | <b>10C-e</b> [0,67, $C_s$ , $^2A'$ ]     |
|   |   |   |   |  |
| <b>10DA-a</b> [0,00, $C_{2v}$ , $^3B_1$ ] | <b>10DA-b</b> [0,02, $C_{2v}$ , $^3B_1$ ] | <b>10DA-c</b> [0,13, $C_{2v}$ , $^5B_2$ ] | <b>10DA-d</b> [0,44, $C_{2v}$ , $^1A_1$ ] | <b>10DA-e</b> [0,98, $C_s$ , $^3A''$ ]   |
|   |   |   |   |  |
| <b>10DC-a</b> [0,00, $C_s$ , $^1A'$ ]     | <b>10DC-b</b> [0,07, $C_{2v}$ , $^3B_2$ ] | <b>10DC-c</b> [0,17, $C_{2v}$ , $^1A_1$ ] | <b>10DC-d</b> [0,33, $C_{2v}$ , $^3B_2$ ] | <b>10DC-e</b> [1,2, $C_{2v}$ , $^5B_1$ ] |

**Hình 1.** Cấu trúc của cluster  $Ge_{10}Cr^z$  ( $z = 2^-; 1^-; 0; 1^+; 2^+$ ).

**Cluster  $Ge_{10}Cr$ :** Chúng tôi tìm thấy 18 đồng phân và đưa ra 5 đồng phân bền nhất để thảo luận. Đồng phân bền nhất 10N-a có cấu trúc lồng, dạng lưỡng tháp ngũ giác với ba nguyên tử Ge đỉnh ở ba mặt của lưỡng tháp ngũ giác và một nguyên tử Ge đỉnh trên đỉnh của hình ngũ giác, với đối xứng cao  $C_{2v}$  ở trạng thái singlet  $^1A_1$ . Đồng phân 10N-b có năng lượng cao hơn đồng phân 10N-a một giá trị là 0,12eV, là cấu trúc lồng có dạng hai lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử Cr là đỉnh của hai lưỡng tháp ngũ giác, có đối xứng cao  $C_{2v}$  ở trạng thái triplet  $^3B_1$ . Các đồng phân 10N-c, 10N-d, 10N-e có cấu trúc dạng hờ, với năng lượng cao hơn đồng phân 10N-a lần lượt là 0,28 eV; 0,30eV; 0,31eV

và cũng đều có dạng lưỡng tháp ngũ giác. Như vậy, đối với cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$  thì đã tạo cấu trúc lồng bền và có dạng lưỡng tháp ngũ giác.

**Cluster anion  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^-$ :** Cấu trúc bền nhất là 10A-a. Đây là một cấu trúc lồng có dạng lưỡng tháp ngũ giác với các nguyên tử Ge nằm ở các mặt của ngũ giác, có đối xứng cao  $C_{2v}$  ở trạng thái doublet ( $^2A_1$ ). Cấu trúc này cũng giống với cấu trúc 10N-a. Đồng phân 10A-b cũng là cấu trúc lồng tồn tại ở trạng thái spin thấp  $^2B_1$ , có dạng hai lưỡng tháp ngũ giác với năng lượng cao hơn đồng phân 10A-a một giá trị rất nhỏ là 0,007eV. Các đồng phân 10A-c, 10A-d, 10A-e có cấu trúc hở với giá trị năng lượng cao hơn đồng phân 10A-a lần lượt là 0,88eV; 0,89eV; 1,03eV và cũng có dạng lưỡng tháp ngũ giác.

Từ kết quả trên cho thấy khi thêm một electron vào cluster trung hòa  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$  thì cấu trúc không thay đổi, hay nói cách khác, cấu trúc hình học của cluster anion  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^-$  không phụ thuộc vào cấu trúc electron.

**Cluster cation  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^+$ :** Đồng phân bền nhất là 10C-a có đối xứng cao  $C_{2v}$  và tồn tại ở trạng thái spin thấp doublet  $^2A_1$ . Đây là cấu trúc lồng có dạng lưỡng tháp ngũ giác với bốn nguyên Ge đỉnh ở bốn mặt của lưỡng tháp ngũ giác. Cấu trúc này khác với cấu trúc 10N-a và được tạo thành từ cấu trúc 10N-a khi chuyển một nguyên tử Ge từ đỉnh của lưỡng tháp ngũ giác về mặt của lưỡng tháp ngũ giác. Đồng phân 10C-b có năng lượng lớn hơn 10C-a 0,24eV, có cấu trúc như 10C-a ở trạng thái quartet ( $^4A_2$ ). Đồng phân 10C-c có dạng cấu trúc bền nhất của cluster trung hòa  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$  và có năng lượng cao hơn 10C-a 0,44eV, ở trạng thái  $^2B_2$ . Đối với cluster cation  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^+$  thì cấu trúc hình học chịu ảnh hưởng của cấu trúc electron.

**Cluster dianion  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$ :** Đồng phân bền nhất 10DA-a là một cấu trúc lồng có dạng lưỡng tháp ngũ giác với các nguyên tử Ge nằm ở đỉnh và các mặt của ngũ giác, có đối xứng cao  $C_{2v}$  ở trạng thái triplet ( $^3A_1$ ). Cấu trúc này tương tự như cấu trúc bền nhất của  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$ . Đồng phân 10DA-b có dạng lưỡng tháp ngũ giác với các nguyên tử Ge nằm ở các mặt của ngũ giác. Đồng phân này cũng khá bền, có năng lượng chỉ cao hơn 10DA-a một lượng là 0,02eV. Đồng phân 10DA-c; 10DA-d; 10DA-e có năng lượng cao hơn đồng phân 10DA-a lần lượt là 0,13eV; 0,44eV; 0,98eV.

**Cluster dication  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2+}$ :** Đồng phân bền nhất là 10DC-a với đối xứng Cs ở trạng thái  $^1A'$  có dạng tháp ngũ giác với nguyên tử Cr nằm ở tâm của hình ngũ giác còn các nguyên tử Ge nằm ở 4 mặt của ngũ giác. Đồng phân này có cấu trúc khác hoàn toàn với cấu trúc 10N-a. Đồng phân 10DC-b có dạng hai lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử Cr nằm ở đỉnh của hai ngũ giác, có năng lượng cao hơn 10DC-a một lượng khá nhỏ là 0,07eV và có dạng đối xứng cao  $C_{2v}$ , ở trạng thái  $^3B_2$ . Các đồng phân 10DC-c, 10DC-d, 10DC-e có năng lượng cao hơn đồng phân 10DC-a lần lượt là 0,17eV; 0,33eV và 1,2eV

### 3.2. Tính chất của cluster $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$ ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ )

#### 3.2.1. Năng lượng liên kết trung bình.

Năng lượng liên kết trung bình  $E_b$  của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) được tính theo công thức:

$$E_b(\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z) = [E(\text{Cr}^z) + nE(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{Cr}^z)]/(n+1).$$

Trong đó  $E(A)$  là năng lượng tổng của phân tử hoặc ion  $A$  đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không. Sự phụ thuộc giữa năng lượng liên kết trung bình của các cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  vào điện tích được thể hiện trong Bảng 1.

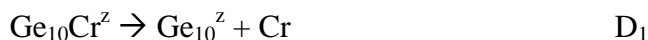
**Bảng 1.** Năng lượng liên kết trung bình của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ )

| Cluster    | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{-1}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{+1}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2+}$ |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $E_b$ (eV) | 3,41                           | 3,33                           | 2,96                      | 2,71                           | 2,30                           |

Dựa vào giá trị năng lượng liên kết trung bình cho thấy cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  bền nhất còn cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2+}$  là kém bền nhất. Điều này có thể được giải thích là do trong cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  có số electron tham gia tạo liên kết là 18 trong đó mỗi nguyên tử Ge đóng góp một electron, nguyên tử Cr đóng góp cả 6 electron hóa trị và cluster còn có thêm hai electron. Theo quy tắc đếm thì cấu trúc có 18 electron là cấu trúc vỏ đóng nên rất bền.

### 3.2.2. Năng lượng phân li liên kết

Năng lượng phân li liên kết là năng lượng dùng để đánh giá độ bền liên kết của cluster khi tách nguyên tử ra khỏi cluster. Để đánh giá độ bền liên kết giữa các nguyên tử trong cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ), chúng tôi đã tính toán năng lượng phân li cho quá trình tách một nguyên tử Cr hoặc một nguyên tử Ge ra khỏi cluster, cụ thể:



Trong đó,  $D_1$  là năng lượng cần thiết để tách một nguyên tử Cr từ cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$

$D_2$  là năng lượng cần thiết để tách một nguyên tử Ge từ cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$

Năng lượng phân li được tính theo công thức sau:

$$D_1 = E(\text{Ge}_{10}^z) + E(\text{Cr}) - E(\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z)$$

$$D_2 = E(\text{Ge}_9\text{Cr}^z) + E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z)$$

**Bảng 2.** Năng lượng phân li của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ )

| Cluster    | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{-1}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{+1}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2+}$ |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $D_1$ (eV) | 4,17                           | 1,66                           | 0,59                      | 1,31                           | 2,86                           |
| $D_2$ (eV) | 4,12                           | 5,22                           | 3,46                      | 3,28                           | 3,15                           |

Từ kết quả ở Bảng 2 cho thấy năng lượng cần để tách nguyên tử Cr hoặc Ge ra khỏi cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  đều lớn. Điều này giúp giải thích rõ cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  là bền nhất trong số các cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ).

### 3.3. Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO

Giá trị của năng lượng vùng cấm của các cluster được thể hiện trong bảng sau:

**Bảng 3.** Năng lượng vùng cấm của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ )

| Cluster        | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{1-}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{+1}$ | $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2+}$ |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| HOMO-LUMO (eV) | 1,638                          | 1,714                          | 2,212                     | 2,043                          | 2,17                           |

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy giá trị năng lượng của cluster dạng ion nhỏ hơn dạng trung hòa và có giá trị nằm trong khoảng 1,638 – 2,212. Với giá trị này thì đây là vật liệu có thể sử dụng tốt trong công nghiệp bán dẫn.

## 4. KẾT LUẬN

Cấu trúc, độ bền và tính chất của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) đã được nghiên cứu ở mức lý thuyết B3P86/6-311+(G). Kết quả có thể tóm lại như sau:

1. Cấu trúc bền nhất của các cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) đều tồn tại ở dạng cấu trúc lồng. Cấu trúc bền của cluster dạng anion không thay đổi so với cấu trúc bền dạng trung hòa còn cấu trúc bền của cluster dạng cation thay đổi so với cấu trúc dạng trung hòa.

2. Độ bền của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  ( $z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+$ ) được đánh giá thông qua năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân ly. Kết quả cho thấy cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^{2-}$  bền hơn các cluster khác.

3. Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO của cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^z$  dạng anion và cation nhỏ hơn dạng trung hòa. Chúng là những nguyên liệu tiềm năng cho ngành công nghiệp bán dẫn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] O. Cheshnovsky, et al. (1987), *Ultraviolet photoelectron spectroscopy of semiconductor clusters: silicon and germanium*, Chem. Phys. Lett (1987), 138, 119-124.
- [2] T. B. Tai., M. T. Nguyen (2011), *A Stochastic Search for the Structures of Small Germanium Clusters and Their Anions: Enhanced Stability by Spherical Aromaticity of the  $\text{Ge}_{10}$  and  $\text{Ge}_{12}^{2-}$  Systems*, J. Chem. Theory Comput, 7, 1119–1130
- [3] Wang, J.; Wang, G.; Zhao, J. (2001), *Structure and electronic properties of  $\text{Ge}_n$  ( $n=2-25$ ) clusters from density-functional theory*, Phys. Rev. B, 64, 205411.
- [4] R.B. King, I.S. Dumitrescu (2006), M.M. Uta, *Density functional theory study of 10-atom germanium clusters: effect of electron count on cluster geometry*, Inorg. Chem., 45, 4974–4981.
- [5] J. Wang, J.G. Han (2007), *The growth behaviors of the Zn-doped different sized germanium clusters: a density functional investigation*, Chem. Phys., 342, 253–259.
- [6] Wang, J., Han, J. G. (2006), *A Theoretical Study on Growth Patterns of Ni-Doped Germanium Clusters*, J. Phys. Chem. A, 110, 7820.

- [7] W.J. Zhao, Y.X. Wang (2008), *Geometries, stabilities, and electronic properties of FeGen (n = 9–16) clusters: density-functional theory investigations*, Chem. Phys. 352. 291–296.
- [8] J.G. Wang, L. Ma, J.J. Zhao, G.H. Wang (2008), *Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters: MnGen (2–15)*, J. Phys.: Condens. Matter, 20, 335223-1-8.
- [9] Ngan, V. T. et al.(2009), *Experimental Detection and Theoretical Characterization of Germanium-Doped Lithium Clusters Li<sub>n</sub>Ge (n = 1–7)*, J. Phys. Chem. A, 113, 9080.
- [10] X.J. Li, K.H. Su(2009), *Structure, stability and electronic property of the gold-doped germanium clusters: AuGen (n = 2–13)*, Theor. Chem. Acc . 124. 345–354.
- [11] J. Wang, J.G. Han (2006), *Geometries and electronic properties of the tungsten-doped germanium clusters: WGen (n = 1–17)*, J. Phys. Chem. A. 110 . 12670–12677.
- [12] Hou, X.-J.; Gopakumar, G.; Lievens, P.; Nguyen, M. T. (2007), *Chromium-Doped Germanium Clusters CrGe<sub>n</sub> (n = 1–5): Geometry, Electronic Structure, and Topology of Chemical Bonding*, J. Phys. Chem. A, 111, 13544-13553.
- [13] Shunping Shi, et al (2015), *A computational investigation of aluminum-doped germanium clusters by density functional theory study*, Computational and Theoretical Chemistry 1054, 8–15.
- [14] Paier, J.; Marsman, M.; Kresse, G. (2007), *Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?*, J. Chem. Phys., **127**, 024103.
- [15] Kapila, N. et al. (2012), *First principle investigation into structural growth and magnetic properties in Ge<sub>n</sub>Cr clusters for n=1–13*, J. Magn. Magn. Mater., 324, 2885- 2893.
- [16] Deng, X.-J. et al.(2015), *Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations of VGe<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 3–12) Clusters*, J. Phys. Chem. C, 119, 11048-11055.
- [17] Claes, P.(2012), Luận án Tiến sĩ, Khoa Vật lý, Đại học Leuven.
- [18] J. Frisch et al.(2008), *Gaussian 03* (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wall.

## STUDY ON THE STRUCTURES AND STABILITIES OF CHROMIUM-DOPED GERMANIUM CLUSTERS GE<sub>10</sub>CR<sub>Z</sub> (Z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+) BY USING DENSITY FUNCTIONAL METHOD

**Abstract.** *The structures and stabilities of chromium-doped germanium clusters Ge<sub>10</sub>Cr<sup>z</sup> (z = 2-; 1-; 0; 1+; 2+) have been investigated by using density functional theory at the B3P86/6-311+G(d) level of theory. The endohedral structure is the most stable for neutral, anionic, cationic cluster. The lowest-lying isomers of the cationic clusters have different structures from the neutral and anionic. The analysis of the average binding energy, fragmentation energy and HOMO-LUMO gap has shown that the stability of the Ge<sub>10</sub>Cr<sup>2-</sup> clusters is higher than the others.*

**Key words:** *Cluster Ge<sub>10</sub>Cr<sup>z</sup>, structure, stability, DFT*