

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

... ..***... ..

NGUYỄN THỊ MAI

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC HÌNH HỌC VÀ ĐIỆN TỬ CỦA
CỤM NGUYÊN TỬ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN LƯỢNG TỬ
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO VẬT LIỆU XÚC TÁC**

**Chuyên ngành: Vật liệu điện tử
Mã số: 9.44.01.23**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ
KHOA HỌC VẬT LIỆU**

Hà Nội - 2023

**Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ -
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam**

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS.TS. Ngô Tuấn Cường

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp tại Học viện
Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
vào hồi ... giờ ... ', ngày ... tháng ... năm 2022

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Trong lĩnh vực khoa học vật liệu tiên tiến, các cụm nguyên tử nhân tạo có cấu trúc dưới nano mét gần đây được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Ở kích thước từ vài đến vài chục nguyên tử, tính chất của các cụm nguyên tử biến đổi rất thú vị và khó dự đoán do tác động của các hiệu ứng lượng tử. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử biến đổi dị thường khi thêm hoặc bớt chỉ một nguyên tử. Chính đặc tính độc đáo này mà các cụm nguyên tử được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhằm tìm kiếm và tạo ra các cụm nguyên tử bền vững như một siêu nguyên tử có các tính chất có thể thay thế hoặc vượt trội hơn so với các nguyên tố trong Bảng tuần hoàn hóa học, làm tiền đề (building block) để phát triển các vật liệu nano tiên tiến mới. Các kết quả nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, các cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp có thể thay đổi độ bền của cụm nguyên tử, tăng cường các tính chất từ, tính chất quang hoặc biến đổi hoạt tính xúc tác theo mong muốn. Trong đó, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các điện tử độc thân trên orbital d đóng vai trò hết sức quan trọng, tham gia điều chỉnh cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử. Khi các nguyên tử kim loại chuyển tiếp kết hợp với nguyên tử của các nguyên tố khác loại trong cụm nguyên tử có thể biến đổi hoạt tính xúc tác, mô men từ, đặc tính hấp thụ quang, bề rộng vùng cấm, hay khả năng hấp phụ hóa học mà vẫn giữ được tính bền vững của các cụm nguyên tử. Các nguyên tố bán dẫn là một nguyên liệu quan trọng trong ngành công nghiệp điện tử và đã được tích hợp sâu, rộng trong nền công nghiệp sản xuất tiên tiến, hiện đại. Nghiên cứu các cụm nguyên tử của nguyên tố bán dẫn pha tạp với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp được kì vọng làm biến đổi, điều chỉnh tính chất hóa lý của vật liệu bán dẫn ở cấp độ nguyên tử, phân tử, từ đó tìm ra các tính chất mới và quay trở lại ứng dụng trong công nghiệp bán dẫn. Không chỉ với nguyên tố bán dẫn, cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp được xem như một mô hình nghiên cứu cơ bản lý tưởng để làm rõ câu hỏi có hay không về sự hình thành của hiệu ứng Kondo ở mức độ cấu trúc nhỏ nhất. Trong mô hình này, các điện tử hóa trị trong các nguyên tử kim loại quý tạo thành đám mây điện tử tự do trong khi các điện tử định xứ thuộc orbital d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp được xem như đơn mô men từ đồng tồn tại nhỏ nhất ở cấp độ nguyên tử, phân tử. Thay đổi số lượng các nguyên tử kim loại quý và lựa chọn nguyên tố kim loại chuyển tiếp một cách thích hợp cho phép điều chỉnh kích thước hữu hạn của đám mây điện tử tự do và độ lớn của mô men từ, từ đó quan sát được sự hình thành và dập tắt từ tính của tạp từ trong cấu trúc cụm nguyên tử. Các cụm nguyên tử oxit của kim loại chuyển tiếp cũng là một đối tượng nghiên cứu thú vị. Ở dạng khối, oxit của kim loại chuyển tiếp có nhiều tính chất từ, quang, điện và được ứng dụng đa dạng trong lĩnh vực điện tử, xúc tác, và năng lượng. Mặc dù cùng tuân theo những quy luật cơ bản, tính chất vật lý và hóa học của các cụm nguyên tử

oxit của kim loại chuyển tiếp biến đổi rất dị thường theo kích thước và thành phần, thậm chí có thể có những tính chất vượt trội hoàn toàn so với dạng khối của chúng.

Tuy nhiên, hiểu biết về các cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp cho đến thời điểm này vẫn còn nhiều điểm chưa được làm rõ. Quá trình nghiên cứu tiếp cận bằng các phương pháp tính toán lượng tử gặp nhiều khó khăn do sự xuất hiện của các điện tử phân lớp d trong các nguyên tử kim loại chuyển tiếp, dẫn tới một số lượng lớn những đồng phân cấu trúc hình học, cấu hình điện tử khác nhau nhưng có mức năng lượng gần nhau. Cùng với đó là rất nhiều câu hỏi chưa có lời giải đang chờ ở phía trước về quy luật biến đổi cấu trúc cũng như các tương tác phức tạp giữa các điện tử định xứ d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các điện tử tự do thuộc lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử. Các tương tác điện tử này là tiền đề cho các tính chất xúc tác, tính chất từ, tính chất quang thú vị của cụm nguyên tử. Xuất phát từ thực tế đó, chúng tôi lựa chọn đề tài “*Nghiên cứu cấu trúc hình học và điện tử của cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp tính toán lượng tử định hướng ứng dụng cho vật liệu xúc tác*”. Luận án hướng đến ba đối tượng nghiên cứu chính là cụm nguyên tử của nguyên tố bán dẫn và kim loại chuyển tiếp, cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp và cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Mục tiêu nghiên cứu của luận án là làm rõ được cấu trúc hình học bền, xây dựng được cấu trúc điện tử, cơ chế phân ly, quy luật tồn tại và biến đổi điện tử hóa trị của các cụm nguyên tử của nguyên tố silicon và kim loại chuyển tiếp, cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp và cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Dựa trên kết quả trên thiết kế và đề xuất được những cụm nguyên tử bền vững với những tính chất đặc biệt như những “siêu nguyên tử” cho quá trình chế tạo các vật liệu nano mới trong tương lai.

Các nội dung nghiên cứu của luận án

- Xác định được cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử của nguyên tố silicon và kim loại chuyển tiếp Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$), cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp Co_nO_m^+ , cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp Au_{19}TM ($\text{TM} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ và Cu) và CrM_n ($n = 2-20$, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

- Làm rõ được quá trình tương tác điện tử cũng như sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử điền đầy và điện tử không kết cặp định xứ trong các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp nói trên

- Xác định sự bền vững và làm rõ được cơ chế quang phân ly của các cụm nguyên tử nói trên và so sánh với một số kết quả thực nghiệm.
- Xác định mối tương quan giữa cấu trúc hình học, điện tử hóa trị của từng nguyên tử, và quy luật điền đầy lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử nói trên.

Bố cục của luận án

Ngoài phần mở đầu, kết luận và danh mục tài liệu tham khảo, nội dung của luận án được trình bày trong 5 chương. Trong đó, chương đầu giới thiệu tổng quan về các vấn đề nghiên cứu, chương tiếp theo giới thiệu cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu, ba chương cuối trình bày các kết quả của luận án. Tiêu đề của các chương như sau:

Chương 1. Tổng quan về cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp

Chương 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Chương 3. Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và silicon $Si_nMn_2^+$

Chương 4. Cụm nguyên tử của oxide kim loại chuyển tiếp $Co_nO_m^+$

Chương 5. Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $Au_{19}TM$, CrM_n .

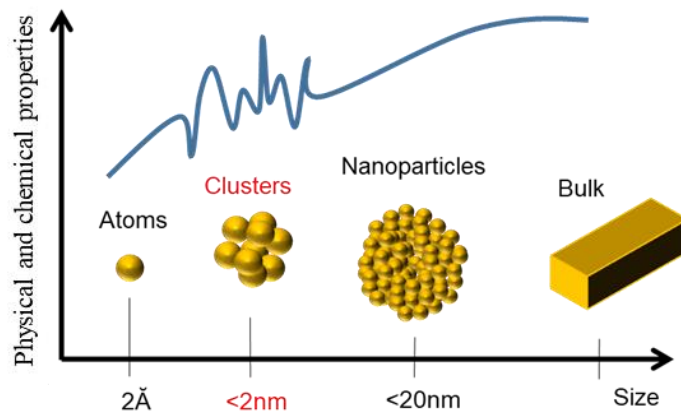
Các kết quả nghiên cứu chính của luận án đã được công bố trong 08 bài báo chuyên ngành, bao gồm: 04 bài báo được đăng trên tạp chí quốc tế thuộc danh mục ISI, 04 bài báo đăng trên các tạp chí trong nước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CỤM NGUYÊN TỬ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

1.1. Tổng quan về các cụm nguyên tử

Tính chất của vật liệu vĩ mô thường không phụ thuộc vào kích thước của vật liệu. Tuy nhiên, trong thế giới của các cụm nguyên tử vô cùng nhỏ, bức tranh về tính chất của vật liệu không chỉ khác hoàn toàn mà còn rất thú vị. Các cụm nguyên tử là tập hợp từ vài đến vài chục nguyên tử liên kết với nhau theo một trật tự gần và trong trường hợp lý tưởng không bị ảnh hưởng bởi các tương tác bên ngoài, tạo thành các cấu trúc có kích thước nanomet (nm) hoặc nhỏ hơn. Do có số lượng lớn các nguyên tử trên bề mặt và hiệu ứng kích thước lượng tử, cấu trúc hình học, tính chất vật lý, tính chất hóa học của các cụm nguyên tử, thường hoàn toàn khác với cấu trúc tinh thể ở dạng khối của chính nó, có thể thay đổi đột ngột khi thay đổi kích thước của chúng. Do đó, các cụm nguyên tử thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học không chỉ bởi mong muốn mở rộng những hiểu biết cơ bản về sự biến đổi của tính chất hóa lý của vật chất từ một nguyên tử cho tới các vật liệu khối mà còn bởi kì vọng sử dụng những cấu trúc vật liệu ngày một nhỏ hơn

nhưng thông minh hơn cho các ứng dụng công nghệ. Trong quá trình liên kết, các điện tử hóa trị trong từng nguyên tử có thể di chuyển tự do sang nguyên tử khác và tạo thành lớp vỏ điện tử chung của cả cụm nguyên tử với các mức năng lượng khác với lớp vỏ điện tử của một nguyên tử thành phần. Trong khi tính chất của các nguyên tử ở dạng đơn nguyên tử và dạng khối tương ứng đã được nghiên cứu và làm rõ, tính chất vật lý và hóa học của các cụm nguyên tử rất khó tiên đoán. Việc thêm hoặc bớt chỉ một nguyên tử sẽ làm biến đổi mạnh mẽ cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử này, tạo ra các tính chất quang học, điện tử, và từ tính dị thường mà chúng ta chưa từng quan sát thấy. Trong lĩnh vực xúc tác, các cụm nguyên tử càng trở nên đặc biệt do tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích lớn. Mỗi cụm nguyên tử khi đó có thể đóng vai trò là một hệ đơn xúc tác nhân tạo trong quá trình xúc tác. Khả năng chọn lọc và hoạt tính xúc tác của các cụm nguyên tử được kỳ vọng có thể biến đổi bằng cách tích hợp các tâm xúc tác mới, thay đổi phân bố điện tích, điều khiển số lượng nguyên tử và cấu trúc của chúng.



Hình 1.1. Sự biến đổi tính chất của các nguyên tử theo kích thước.

Pha tạp là một trong những cách tiếp cận hiệu quả để điều khiển tính chất của các cụm nguyên tử. Các kết quả nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, tương tác giữa các điện tử hóa trị của nguyên tử kim loại chuyển tiếp và cấu trúc vỏ điện tử của cụm nguyên tử được pha tạp là nguyên nhân chính dẫn đến sự thay đổi độ bền của cụm nguyên tử, tăng cường các tính chất từ, tính chất quang hoặc biến đổi hoạt tính xúc tác theo mong muốn. Liên kết dị thể giữa nguyên tử của cụm nguyên tử được pha tạp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp cũng là nhân tố quan trọng tác động đến cấu trúc hình học bên của cụm nguyên tử. Quy luật điều chỉnh cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử, từ đó biến đổi mô men từ, đặc tính hấp thụ quang, bề rộng vùng cấm, hay khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác mà vẫn giữ được tính bền vững của nhiều cụm nguyên tử nhị nguyên phức tạp có chứa kim loại chuyển tiếp vẫn còn nhiều điểm chưa được làm rõ. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của các điện tử lớp d của những kim loại này tạo ra rất nhiều đồng phân suy

biến về năng lượng và cấu hình spin. Chỉ với hai nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã dẫn tới một số lượng khổng lồ những đồng phân có mức năng lượng gần như nhau. Việc xác định một cách tin cậy cấu trúc bền vững nhất từ số lượng đồng phân suy biến cũng là một thách thức không nhỏ đối với cụm nguyên tử nhị nguyên chứa kim loại chuyển tiếp. Mặc dù vậy những cụm nguyên tử này hứa hẹn những tính chất vật lý vô cùng thú vị và tiềm năng ứng dụng của chúng xứng đáng nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Vì vậy, sẽ vô cùng hữu ích khi những cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa kim loại chuyển tiếp được mô phỏng, mô hình hóa, và những tính chất của chúng được dự đoán một cách tin cậy, chuẩn bị cho những nghiên cứu bằng thực nghiệm trong tương lai.

CHƯƠNG 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để mô phỏng tính chất vật lý của những cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp, như trạng thái bền vững, cấu trúc hình học, và mômen từ, chúng tôi sử dụng các phương pháp tính toán hóa học lượng tử. Có nhiều phương pháp tính toán hóa học lượng tử, điển hình là phương pháp tính toán ab-initio và phương pháp phiếm hàm mật độ. Các phương pháp DFT như: B3LYP, B3P86, B3PW91, PBEPBE, MPW1PW91... các phương pháp này có các phiếm hàm $E_{xc}[\rho(r)]$ khác nhau. Để đánh giá độ tin cậy của các phương pháp chúng tôi thực hiện các tính toán nghiên cứu một số đặc tính vật lý của cụm nguyên tử pha tạp kim loại chuyển tiếp kích thước nhỏ (dimer, hệ hai nguyên tử) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

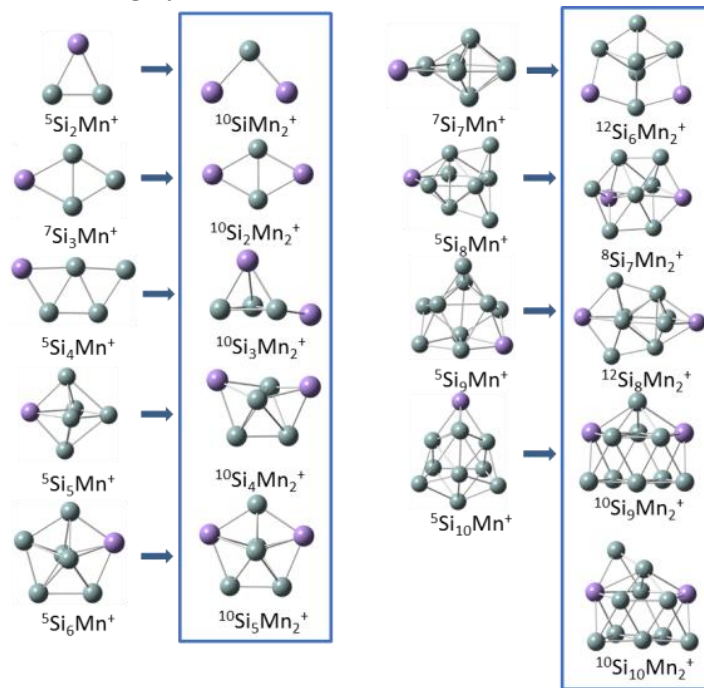
Trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu về các đặc tính của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT cụ thể là chúng tôi lựa chọn phiếm hàm B3P86 và bộ hàm cơ sở 6-311+G(d). Đối với cụm nguyên tử Co_nO_m^+ mức lý thuyết B3LYP với các bộ hàm cơ sở là 6-31+G(d) cho hiệu suất tính toán tối ưu nhất. Các cụm nguyên tử kim loại quý – kim loại chuyển tiếp, hiệu suất hoạt động tốt nhất là ở các mức lý thuyết BP86 với các bộ hàm cơ sở là cc-pvTZ-pp sử dụng cho các nguyên tử kim loại quý Cu, Ag, Au và cc-pvTZ sử dụng cho nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

CHƯƠNG 3. CỤM NGUYÊN TỬ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VÀ SILICON **Si_nMn_2^+**

3.1. Cấu trúc hình học

Chúng tôi đã sử dụng phiếm hàm mật độ là B3P86 với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) để tối ưu hình học kèm theo các phép tính tần số dao động của các cụm

nguyên tử Si_nMn_2^+ . Cấu trúc hình học của các cation silicon pha tạp hai nguyên tử mangan có dạng như sau: các cụm nguyên tử Si_1Mn_2^+ có kích thước bé có cấu trúc phẳng, các cụm nguyên tử lớn hơn ứng với từ hai nguyên tử silicon trở lên có cấu trúc không gian ba chiều. Từ cụm nguyên tử bé nhất Si_1Mn_2^+ đến Si_3Mn_2^+ , nguyên tử Si thêm vào liên kết đồng thời với các nguyên tử silicon của cụm nguyên tử có kích thước bé hơn trước nó và với hai nguyên tử mangan, để tạo thành nhiều nhất các liên kết Si-Si, là liên kết hóa học bền hơn liên kết Mn-Si. Ở các cụm nguyên tử lớn hơn, có cấu trúc không gian ba chiều, số các liên kết mà một nguyên tử silicon tạo được với các nguyên tử lân cận cũng luôn nhiều hơn số liên kết mà một nguyên tử mangan tạo được với các nguyên tử silicon lân cận. Nguyên tử mangan trong các cụm nguyên tử lớn hơn này nằm chủ yếu ở phía bên ngoài của cấu trúc Si_n và làm cầu nối giữa hai hoặc ba nguyên tử silicon để thuận tiện cho việc nhường điện tử cho cụm nguyên tử Si_n .



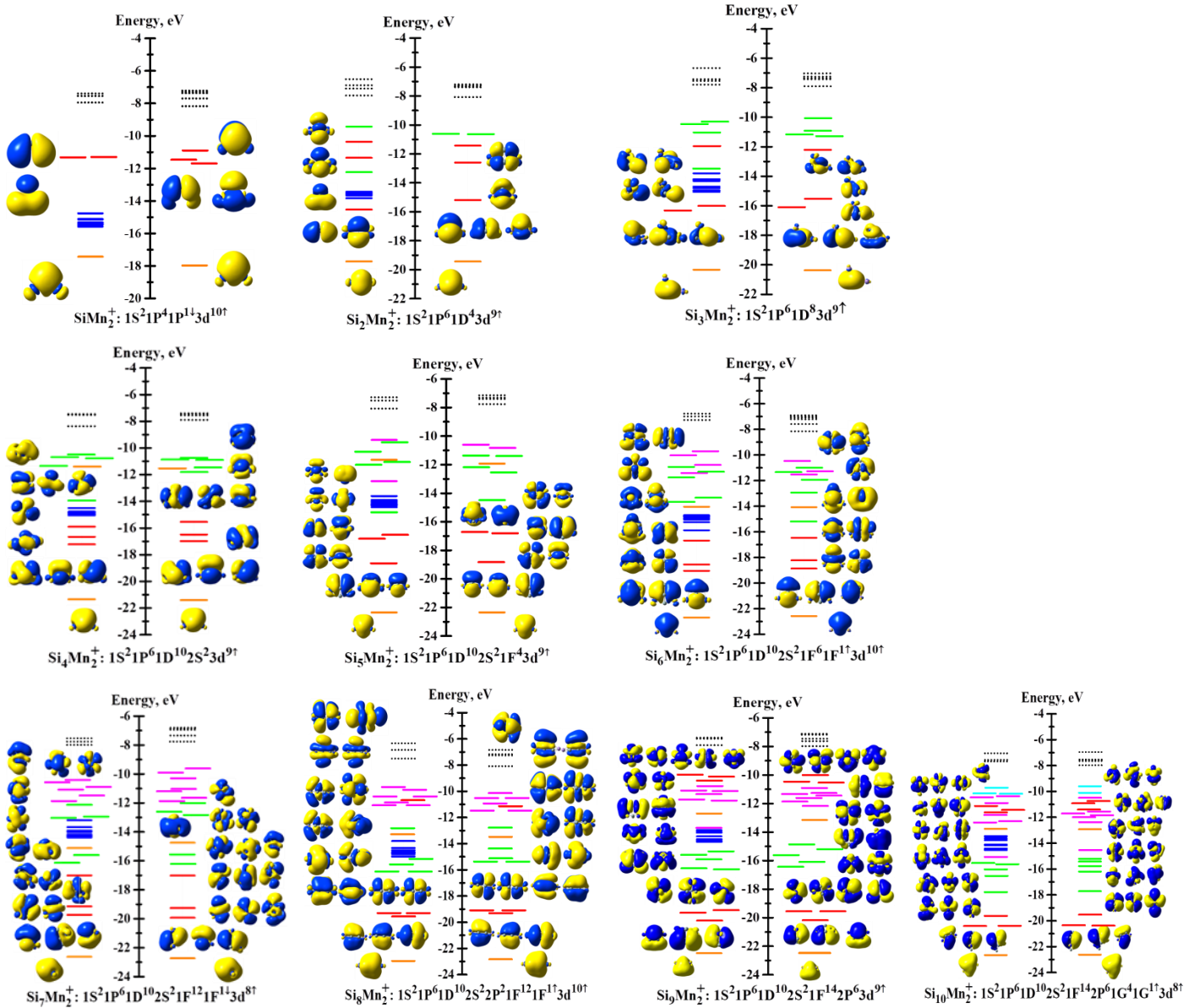
Hình 3.2. Cơ chế tăng trưởng cấu trúc hình học của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$)

3.2. Cấu trúc điện tử

Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$) được xác định cụ thể dựa trên phân tích các orbital liên kết tự nhiên và xây dựng giản đồ phân mức năng lượng orbital phân tử. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở Hình 3.3.

Có thể thấy tất cả các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ có một lượng lớn các điện tử độc thân (từ 7 đến 9 điện tử) nằm chủ yếu trên hai nguyên tử Mn tùy theo kích thước n . Với cấu hình điện tử như vậy, có thể thấy các cụm nguyên tử này có tiềm năng xúc tác với tâm xúc tác nằm trên hai nguyên tử tạp. Các điện tử $3s^2 3p^2$ của

nguyên tử Si và $4s^2$ của nguyên tử Mn có xu hướng di chuyển tự do và tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử. Các điện tử $3d^5$ trên hai nguyên tử Mn có xu hướng không kết cặp và di chuyển cục bộ. Trừ cụm nguyên tử có $n = 1$ và 6, lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử còn lại trở lên có sự tham gia của 1 điện tử lớp $3d$ từ nguyên tử Mn.



Hình 3.3. Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử $Si_n Mn_2^+$ ($n = 1-10$) với hình ảnh của các orbital phân tử.

3.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly

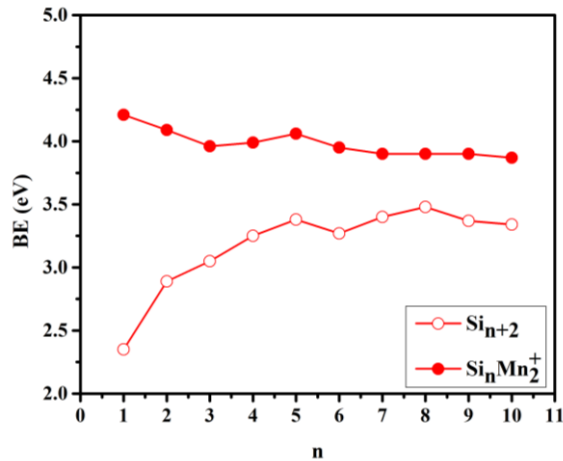
3.3.1. Năng lượng liên kết trung bình

Năng lượng liên kết trung bình BE được xác định theo công thức sau:

$$BE(Si_n Mn_2^+) = \frac{nE(Si) + 2E(Mn^+) - E(Si_n Mn_2^+)}{n+2} \quad (1)$$

$$BE(Si_{n+2}) = \frac{(n+2)E(Si) - E(Si_{n+2})}{n+2} \quad (2)$$

Năng lượng liên kết trung bình của các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ so với cụm nguyên tử Si_{n+2} tinh khiết được hiện thị trên hình 3.4. Đồ thị cho thấy giá trị năng lượng liên kết trung bình trong các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ lớn hơn so với cụm nguyên tử Si tinh khiết Si_{n+2} . Điều này chứng tỏ, sự pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn làm tăng độ bền của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ . Năng lượng liên kết trung bình của các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ tương đối cao, dao động từ 3,87 eV đến 4,21 eV cho thấy các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ nghiên cứu có sự bền vững cao.

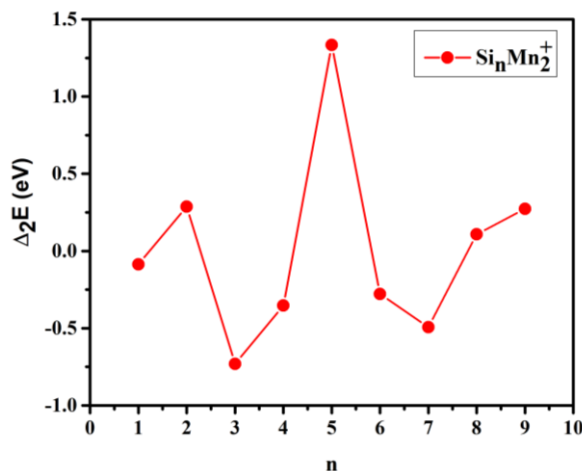


Hình 3.4. Năng lượng liên kết trung bình BE (eV) của các cụm nguyên tử Si_{n+2} và Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$)

3.3.2. Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+

Sự bền vững tương đối giữa các cụm nguyên tử được phân tích bằng cách xác định sự chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E), như sau:

$$\Delta_2E(\text{Si}_n\text{Mn}_2^+) = E(\text{Si}_{n+1}\text{Mn}_2^+) + E(\text{Si}_{n-1}\text{Mn}_2^+) - 2E(\text{Si}_n\text{Mn}_2^+) \quad (3)$$



Hình 3.5. Chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$)

Các giá trị Δ_2E được trình bày trong hình 3.5, có thể thấy rằng các cụm nguyên tử Si_2Mn_2^+ , Si_5Mn_2^+ , Si_8Mn_2^+ và Si_9Mn_2^+ có sự chênh lệch năng lượng bậc hai cao hơn các kích thước lân cận. Chứng tỏ các cụm nguyên tử này có sự bền

vững cao hơn, kết quả này là phù hợp so với giá trị năng lượng liên kết trung bình thu được. Trong đó, giá trị chênh lệch năng lượng bậc hai đạt cực đại tại kích thước $n = 5$ với 1,33 eV, do đó Si_5Mn_2^+ là cụm nguyên tử có sự bền vững cao nhất so với các kích thước nghiên cứu.

3.3.3. Năng lượng phân ly

Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ theo mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) tính cho các kênh phân ly.

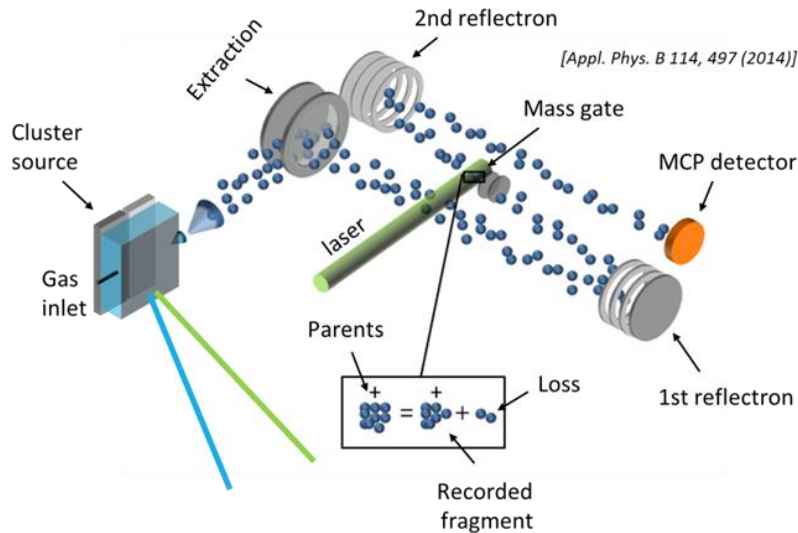
Từ các kết quả thu được, có thể thấy rằng cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ chủ yếu phân ly theo hai hướng tạo thành nguyên tử Mn trung hòa và cation Mn^+ . Trong đó, các cụm nguyên tử Si_5Mn_2^+ , Si_8Mn_2^+ và Si_9Mn_2^+ là các cụm nguyên tử bền vững hơn so với các kích thước lân cận. Đồng thời chúng ta có thể thấy rằng các cụm nguyên tử Si_6Mn_2^+ , Si_7Mn_2^+ và $\text{Si}_{10}\text{Mn}_2^+$ là các cụm nguyên tử kém bền vì năng lượng cần thiết để kích hoạt quá trình phân ly của chúng là thấp hơn so với các cụm nguyên tử lân cận.

Kết quả kiểm tra năng lượng liên kết trung bình, sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc 2 và năng lượng phân ly cho thấy các cụm nguyên tử Si_5Mn_2^+ , Si_8Mn_2^+ và Si_9Mn_2^+ có sự bền vững cao hơn so với các cụm nguyên tử lân cận, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng các kỹ thuật thực nghiệm.

CHƯƠNG 4. CỤM NGUYÊN TỬ OXIDE KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP Co_nO_m^+

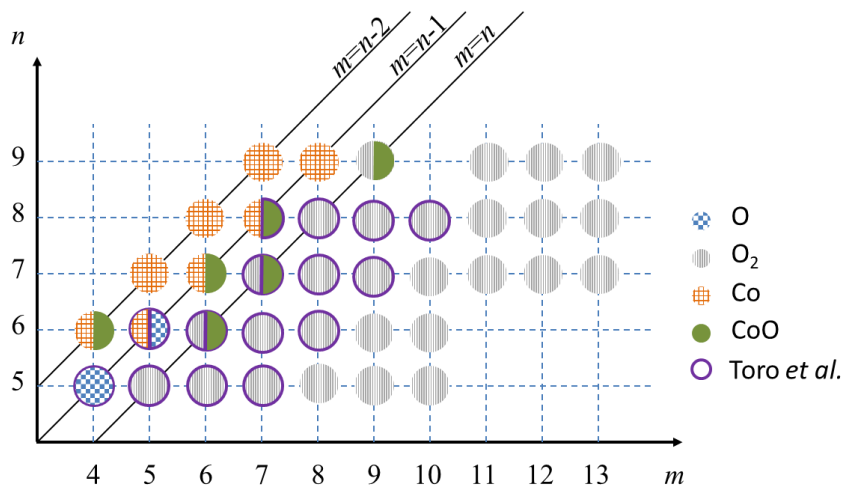
4.1. Thí nghiệm quang phân ly của cụm nguyên tử Co_nO_m^+ ($n = 5-9$, $n-2 \leq m \leq n+2$)

Các thí nghiệm về quá trình phân ly của cụm nguyên tử oxit cobalt được thực hiện bởi PGS. TS. Nguyễn Thanh Tùng cùng với sự hỗ trợ từ GS. TS. Ewald Janssens tại phòng thí nghiệm Phân tử và Quang phổ laser, Đại học KU Leuven, Vương quốc Bỉ bằng kỹ thuật quang phân ly kết hợp khối phổ kế chọn lọc theo khối lượng (MSPFS) như giới thiệu trong Hình 4.1. Trong đó, các cụm nguyên tử cobalt oxit được tạo ra bằng cách bốc bay bia Co bằng laser xung 10 Hz ở bước sóng 532 nm và mật độ năng lượng khoảng 8-14 mJ/cm^2 đồng thời với quá trình bổ sung thêm khí oxy. Khi chế tạo các cụm nguyên tử hợp kim, hai chùm laser đồng thời sẽ được kích hoạt để bốc bay trên bề mặt hai đế kim loại tương ứng khác nhau. Sau khi bốc bay, các nguyên tử, phân tử, ion nhiệt độ cao có thành phần và kích thước ngẫu nhiên sẽ được làm lạnh bằng dòng khí mang (thường là helium). Trong quá trình nguội dần, các nguyên tử, phân tử và ion hợp kim này lớn dần lên theo thời gian, hình thành các cụm nguyên tử oxit cobalt. Bằng cách kiểm soát thời gian và áp suất dòng khí mang, các cụm nguyên tử oxit cobalt có thể hình thành với kích thước và nồng độ oxy khác nhau.



Hình 4.1. Nghiên cứu sự phân ly của cụm nguyên tử bằng kỹ thuật quang phân ly kết hợp với khối phổ kế MSPFS.

Kết quả thu được là tín hiệu cường độ của các cụm nguyên tử mẹ, cụm nguyên tử thứ cấp và thời gian bay tương ứng của chúng trong TOF-MS được chúng tôi phân tích, đánh giá và tổng hợp ở hình 4.4.



Hình 4.4. Tổng hợp các kênh phân ly chính của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+ ($n-2 \leq m \leq n+2$). Các hình tròn tương ứng với các kênh phân ly O, O_2 , Co và CoO được ký hiệu phía bên phải. Đường viền màu tím là những kết quả phù hợp với số liệu của nhóm Toro và cộng sự.

4.2. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+

Chúng tôi đã sử dụng phiếm hàm mật độ là B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-31+G(d) để tối ưu hình học kèm theo các phép tính tần số dao động của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+ .

Cấu trúc hình tháp được xác định cho các cụm nguyên tử Co_8O_6^+ , Co_8O_5^+ và Co_8O_4^+ , trong đó các nguyên tử O có xu hướng liên kết với các mặt của tháp Co_8 . Các cụm nguyên tử Co_7O_n^+ ($n = 3-6$) và Co_6O_n^+ ($n = 2-5$) bền vững nhất ở dạng lõi lưỡng tháp Co_7 và Co_6 tương ứng. Các nguyên tử oxi đầu tiên tham gia liên kết với các mặt tam giác gồm ba nguyên tử Co, trong khi các nguyên tử tiếp theo chiếm vị trí cầu nối cho liên kết Co-O-Co. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử Co_5O_4^+ bao gồm một chuỗi liên kết Co-O-Co, giống như một chiếc thang với khung là phân tử Co_4O_4^+ và được giới hạn bởi một nguyên tử Co. Trong khi đó Co_5O_3^+ lại có dạng một kim tự tháp vuông đối xứng với hai nguyên tử O gắn vào các mặt đối diện và một nguyên tử O khác chiếm một vị trí cầu nối Co-O-Co

4.3. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+

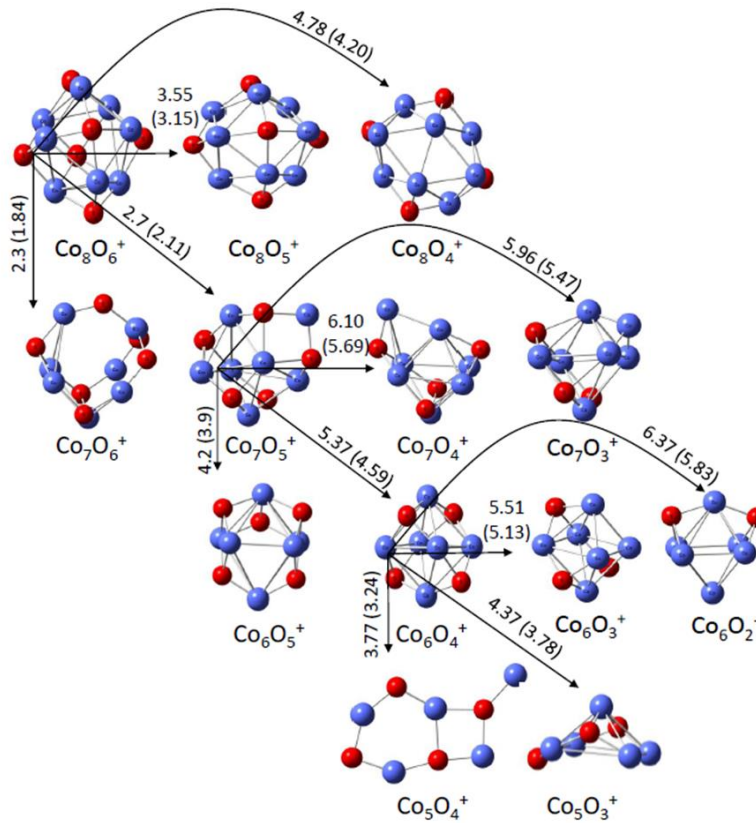
Các nguyên tử kim loại chuyển tiếp với số lượng lớn các điện tử hóa trị ở phân lớp d có khả năng tương tác nhưng tính cục bộ cao, làm cản trở sự hình thành cấu trúc vỏ điện tử trong các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Kết quả tính toán cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+ cho thấy bức tranh tương tự. Các điện tử hóa trị trên các nguyên tử trong cụm nguyên tử này không di chuyển tự do để hình thành cấu trúc điện tử chung của cụm nguyên tử mà chúng tồn tại cục bộ trên từng nguyên tử thành phần. Các cụm nguyên tử Co_nO_m^+ bền ở các độ bội spin cao chủ yếu ở khoảng 13-20, được đặc trưng bởi số lượng lớn các điện tử độc thân, có tiềm năng trở thành vật liệu với hoạt tính xúc tác mạnh.

4.4. Tính toán năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$

Từ các giá trị năng lượng điện tử của các cấu trúc bền vững nhất đã tối ưu, có kể đến năng lượng dao động điểm không tương ứng, chúng tôi tính toán các năng lượng phân ly (DE) của cụm Co_nO_m^+ ($n = 5-8$, $m = n-2$) đối với các kênh phân ly tiềm năng đã chọn như sau:



Có thể thấy rằng, các cụm $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$ ($n = 6-8$) có sự phân mảnh thành các kênh tương tự nhau. Hướng phân ly chính của các cụm đó là tách ra một nguyên tử Co. Các kênh phân ly khác bao gồm tách ra một phân tử O_2 , một phân tử CoO hay một nguyên tử O. Đặc biệt, chỉ cần 2,3 eV và 3,77 eV cho sự phân ly của Co_8O_6^+ và Co_6O_4^+ , tương ứng. Trong khi đó, cần ít nhất 4,2 eV cho sự phân mảnh của Co_7O_5^+ . Và kênh phân ly ưu tiên thứ hai có thể thấy đó là phân mảnh ra một phân tử CoO với năng lượng tương ứng 2,7 eV; 5,37 eV và 4,37 eV cho các cụm Co_8O_6^+ , Co_7O_5^+ và Co_6O_4^+ .



Hình 4.6. Biểu diễn các kênh phân ly có thể xảy ra của Co_8O_6^+ , Co_7O_5^+ và Co_6O_4^+ cùng kết quả tính toán năng lượng phân ly (eV) tương ứng với sự bay hơi của O, O_2 , Co và CoO. Giá trị trong ngoặc là kết quả tính toán biến thiên năng lượng Gibbs ΔG (eV) tại 300⁰K.

4.4. Tính toán biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$

Kết quả tính toán biến thiên nhiệt động lực học ΔS theo một số kênh phân ly nguyên tử và phân tử khác nhau được thể hiện trong Bảng 4.2. Có thể thấy rõ sự gia tăng entropy theo các kênh phân ly làm bay hơi một phân tử (O_2 hoặc CoO) là lớn hơn so với các kênh liên quan đến sự phân ly làm bay hơi một nguyên tử (O hoặc Co). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những thảo luận ở trên. Các kênh phân ly ra phân tử CoO của các cụm nguyên tử Co_nO_m^+ có sự gia tăng nhiệt động cao hơn so với kênh phân ly một nguyên tử Co hay một nguyên tử O ở cùng một nhiệt độ phân tích. Tương tự như vậy, kênh phân ly ra một phân tử O_2 có giá trị entropy cao hơn so với các kênh phân ly ra một nguyên tử O. Như vậy, nếu hai kênh phân ly ra phân tử CoO hay nguyên tử Co cần có cùng một giá trị năng lượng phân ly, lúc này kênh phân ly phân tử CoO sẽ được ưu tiên hơn vì nó có giá trị biến thiên nhiệt động entropy lớn hơn và do đó ΔG nhỏ hơn.

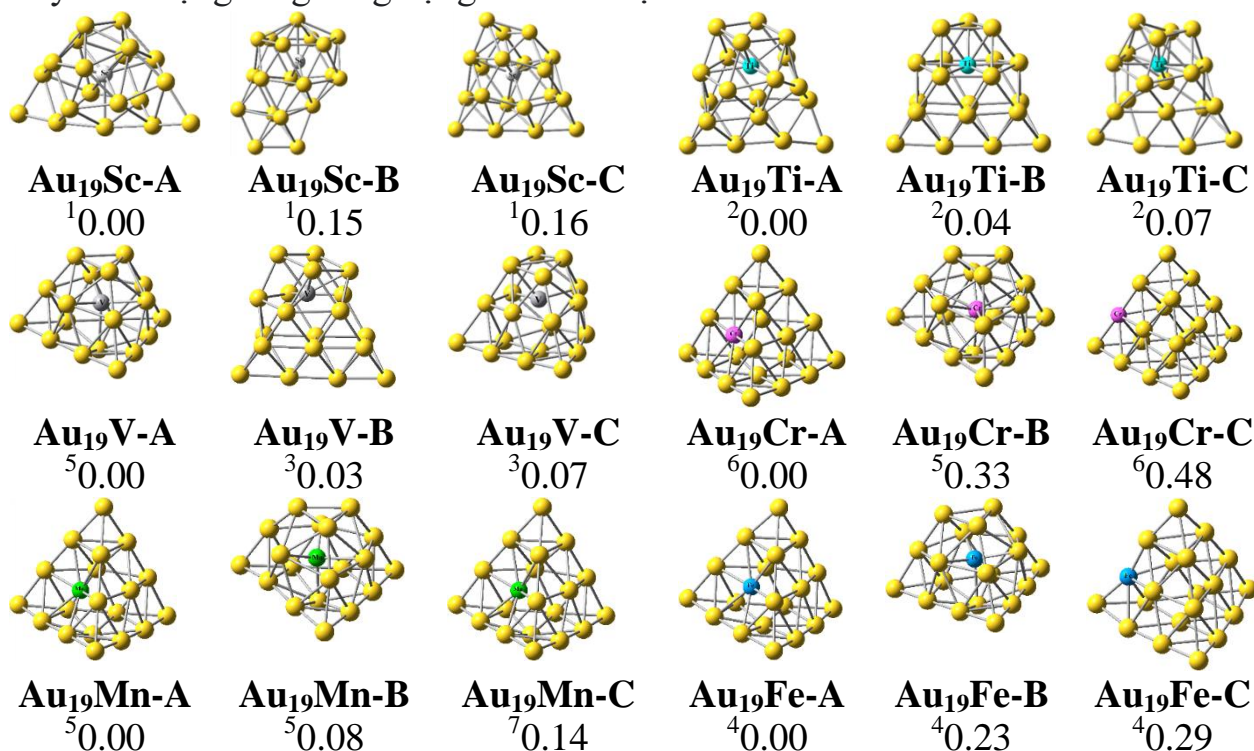
CHƯƠNG 5. CỤM NGUYÊN TỬ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP – KIM LOẠI QUÝ CrM_n và Au_{19}TM

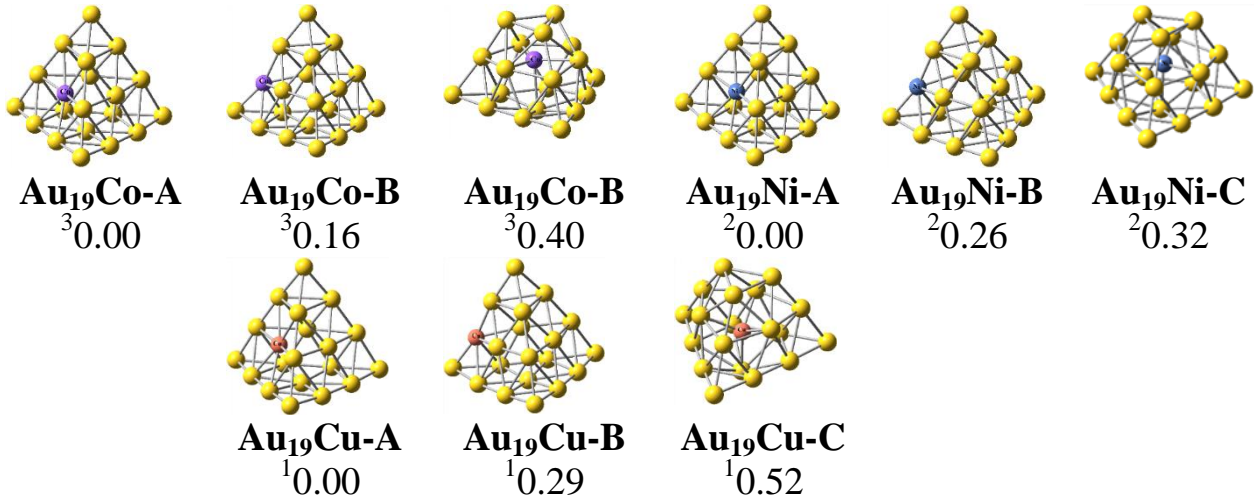
5.1. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp – kim loại quý Au_{19}TM

5.1.1. Nghiên cứu cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý Au_{19}TM ($\text{TM} = \text{Sc} - \text{Cu}$)

Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử Au_{19}TM ($\text{TM} = \text{Sc} - \text{Cu}$) được xác định dựa trên phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm BP86 cùng với bộ hàm cơ sở giả thế cc-pVDZ-pp và bộ hàm cc-pVDZ áp dụng lần lượt cho nguyên tử Au và nguyên tử kim loại chuyển tiếp $3d$ ($\text{TM} = \text{Sc}-\text{Cu}$).

Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử Au_{19}Sc và Au_{19}Ti có dạng lồng, nguyên tử Sc và Ti được thay thế cho nguyên tử Au vào vị trí trung tâm để tạo số phối trí tối đa với các nguyên tử vật chủ của cụm nguyên tử vàng. Các cụm nguyên tử Au_{19}TM ($\text{TM} = \text{Cr}-\text{Cu}$), cấu trúc hình học có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện Au_{20} với các nguyên tử pha tạp định vị tại tâm các mặt của tứ diện. Một sự cạnh tranh cấu trúc xuất hiện tại Au_{19}V , trạng thái kim tự tháp dường như là cấu trúc năng lượng thấp nhất nhưng cấu trúc dạng lồng và tứ diện với nguyên tử pha tạp V thay thế nguyên tử Au tâm bề mặt cũng được tìm thấy rất bền vững tương ứng với +0,03 và +0,09 eV. Như vậy, cụm Au_{19}V có thể được coi là điểm chuyển tiếp trạng thái hình học, tại đây cấu trúc của các cụm Au_{19}TM bắt đầu chuyển từ dạng lồng sang dạng hình tứ diện.



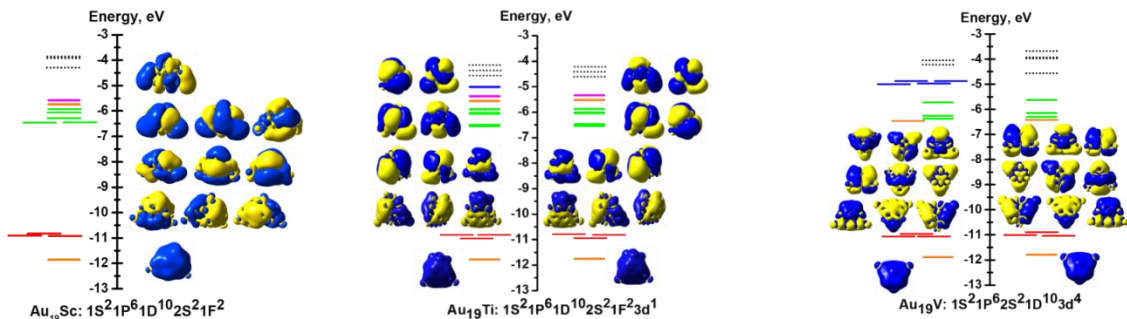


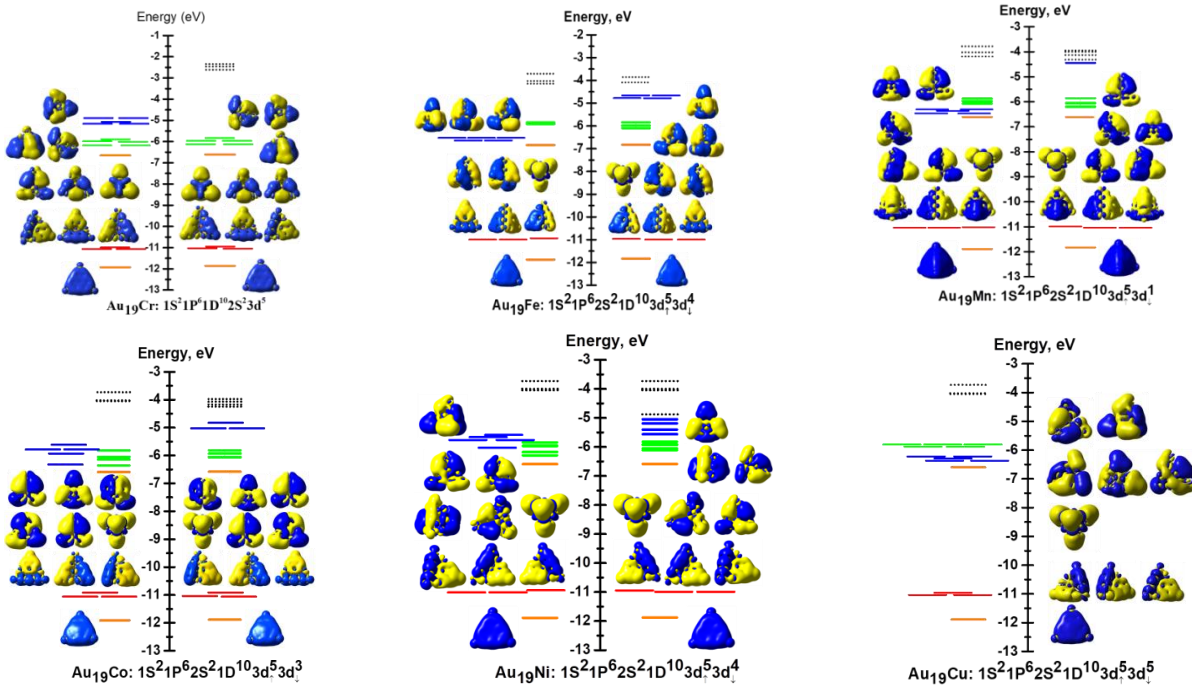
Hình 5.1. Cấu trúc hình học, hệ số spin và năng lượng tương đối (eV) của các đồng phân ổn định nhất ứng với các cụm nguyên tử Au₁₉TM (TM = Sc-Cu).

5.1.2. Cấu trúc điện tử

Tương tự như kim tự tháp Au₂₀, sự tồn tại của vỏ điện tử đóng kín hoàn toàn và tuân theo quy tắc 20 điện tử đã được quan sát đối với các cụm Au₁₉TM. Với cấu trúc thiên về dạng tứ diện của các cụm Au₁₉TM làm cho năng lượng của các orbital 2S giảm mạnh, tạo ra một lớp vỏ điện tử bị chiếm đóng hoàn toàn 1S²1P⁶2S²1D¹⁰. Trong khi đó với cấu trúc lồng dạng cầu, các cụm Au₁₉Sc và Au₁₉Ti lại hình thành cấu trúc điện tử với các mức năng lượng tương ứng với cấu hình 1S²1P⁶1D¹⁰2S²1F².

Đáng chú ý, Au₁₉Cr có cấu trúc 20 điện tử đóng kín 1S²1P⁶2S²1D¹⁰ có nghĩa là cụm nguyên tử này rất bền vững, đồng tồn tại 5 điện tử tự do giải tỏa đều vào các orbital 3d của nguyên tử Cr, các điện tử độc thân này là hình thành môi trường tương tác điện tử lý tưởng cho các tính chất xúc tác của cụm nguyên tử Au₁₉Cr. Có thể kỳ vọng Au₁₉Cr là một siêu nguyên tử có tiềm năng xúc tác với tâm xúc tác nằm trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr.

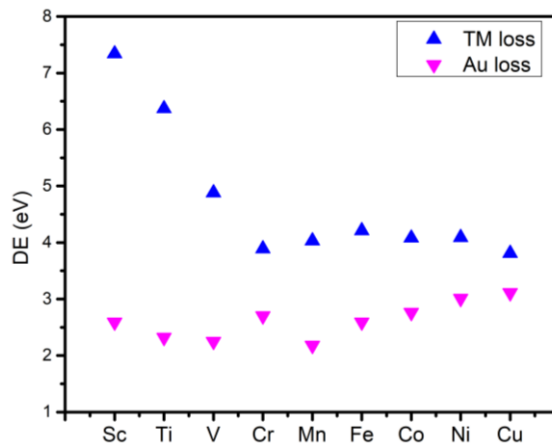




Hình 5.3. Giải đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử Au₁₉TM (TM = Sc-Cu) với hình ảnh của các orbital phân tử.

5.1.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly

Để nghiên cứu sự bền vững của các cụm nguyên tử Au₁₉TM chúng tôi đi xác định năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử Au₁₉TM theo một số hướng phân ly sau:



Hình 5.4. Năng lượng phân ly của cụm Au₁₉TM theo các kênh phân ly khác nhau.

Có thể thấy rằng đối với tất cả các cụm Au₁₉TM, sự bay hơi của một nguyên tử Au để tạo thành Au₁₈TM là kênh phân ly được ưu tiên về mặt năng lượng nhất. Trong đó, cụm Au₁₉Mn có năng lượng phân ly thấp nhất. Năng lượng cần thiết để cụm Au₁₉TM phân ly thành Au₁₉ và một nguyên tử TM tương đối lớn, đặc biệt đối với các cụm pha tạp Sc, Ti và V. Năng lượng tối thiểu để phân ly ra nguyên tử Sc

và Ti tương ứng là 7,34 eV và 6,37 eV. Trong số các cụm đã nghiên cứu, Au₁₉Cr, Au₁₉Co, Au₁₉Ni và Au₁₉Cu có sự bền vững hơn với năng lượng tối thiểu cần để giải phóng ra một nguyên tử Au lần lượt là 2,70; 2,76; 3,01 và 3,11 eV. Cụm nguyên tử kém ổn định nhất là Au₁₉Mn với chỉ 2,18 eV nó có thể phân ly thành Au₁₈Mn và một nguyên tử Au.

Sự bền vững của các cụm Au₁₉TM có thể được đánh giá dựa trên giá trị năng lượng vùng cấm (HOMO – LUMO), được tính như sau:

$$\delta_1 = -(\varepsilon_{HOMO}^{\alpha} - \varepsilon_{LUMO}^{\beta})$$

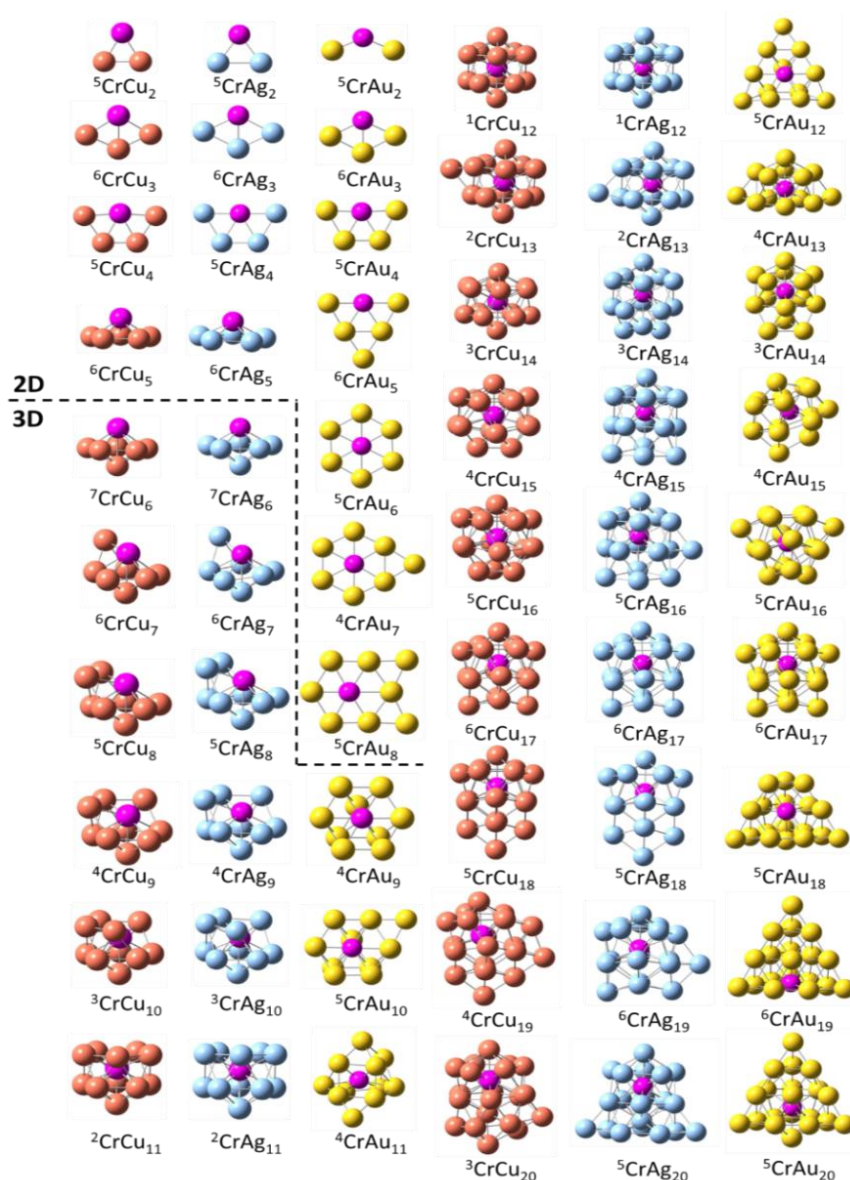
$$\delta_2 = -(\varepsilon_{HOMO}^{\beta} - \varepsilon_{LUMO}^{\alpha})$$

Với vùng cấm HOMO - LUMO rất lớn là 1,76 eV và giá trị năng lượng phân ly cao 3,11 eV, có thể kết luận rằng tứ diện Au₁₉Cu là cực kỳ bền vững và sự bền vững này có thể được so sánh với sự bền vững của kim tự tháp Au₂₀. Cụm nguyên tử với lớp vỏ điện tử đóng kín Au₁₉Sc có vùng cấm HOMO-LUMO nhỏ hơn (1,26 eV), nhưng giá trị này vẫn là đáng chú ý, cho thấy rằng Au₁₉Sc bền vững và ít phản ứng hơn. Năng lượng vùng cấm của Au₁₉Mn và Au₁₉V là nhỏ nhất (tương ứng là 0,26 và 0,30 eV), cho thấy rằng chúng có khả năng phản ứng tốt hơn các cụm khác trong khi Au₁₉Cr ít phản ứng nhất với năng lượng vùng cấm cao nhất (0,78 eV).

5.2. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp – kim loại quý CrM_n

5.2.1. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý CrM_n (M=Cu, Ag, Au, n = 2-20)

Chúng tôi đã sử dụng phiếm hàm mật độ là BP86 với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp cho các nguyên tử Cu, Ag, Au và bộ hàm cc-pVTZ cho nguyên tử Cr để tối ưu hình học kèm theo các phép tính tần số dao động của các cụm Cu_nCr, Ag_nCr và Au_nCr. Cấu trúc hình học tối ưu của các cụm Cu_nCr, Ag_nCr và Au_nCr được đưa ra ở hình 5.5.

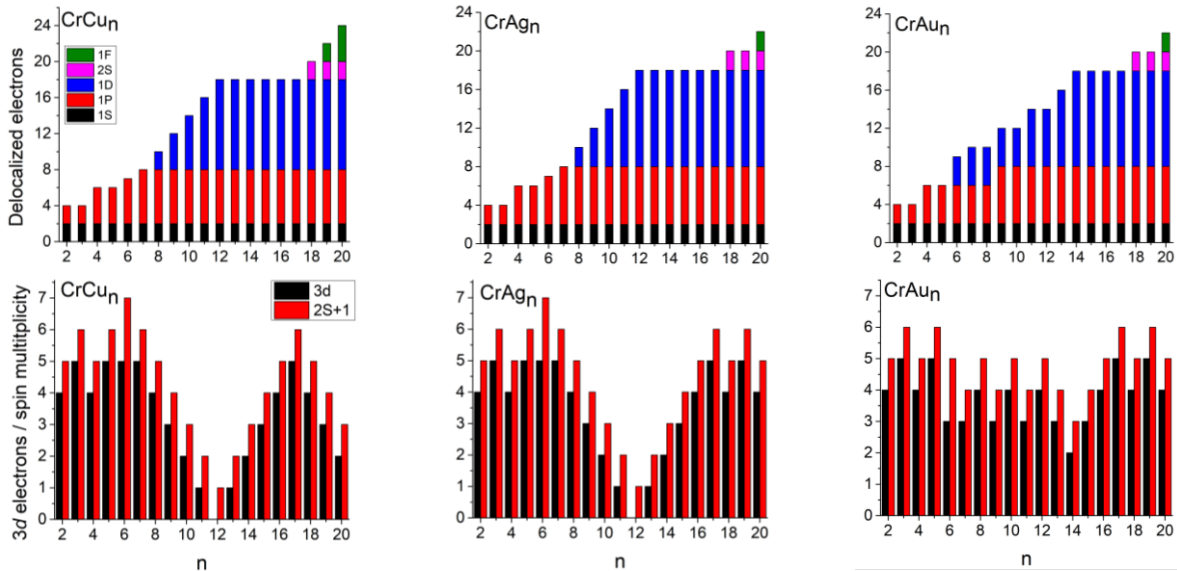


Hình 5.2. Cấu trúc hình học bền vững nhất của cụm CrM_n (n = 2-20), trong đó nguyên tử Cr, Cu, Ag và Au lần lượt có màu hồng, cam, xanh và vàng.

Từ các đặc điểm hình học mô tả ở trên, chúng ta có thể thấy rõ quy luật biến đổi cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử CrM_n. Các cụm CrM_n có kích thước nhỏ (n ≤ 5 với M = Cu, Ag và n ≤ 8 với M = Au) ưa thích cấu trúc hình học phẳng. Các cụm nguyên tử có kích thước lớn hơn có xu hướng hình thành cấu trúc hình học ba chiều. Nguyên tử Cr có xu hướng gắn vào các vị trí có số phối trí cao nhất. Cấu trúc dạng tứ diện được cho là khuôn hình cơ bản cho quá trình tăng trưởng hình học của cụm nguyên tử CrAu_n. Sự thay thế của một nguyên tử Au trong cụm Au_{n+1} bởi một nguyên tử Cr để tạo thành cụm phức hợp CrAu_n nói chung dẫn đến một sự sắp xếp lại cấu trúc đáng kể. Ngoại trừ các cụm với cấu trúc dạng phẳng (n = 2-8) thay thế một nguyên tử Cr vẫn giữ nguyên cấu trúc hình học của cụm Au_{n+1} thuần khiết. Trái lại, ở kích thước lớn hơn, cấu trúc hình học bền của các cụm

CrAu_n pha tạp hoàn toàn khác với cấu trúc hình học bên của các cụm Au_{n+1} . Trong khi đó các cụm nguyên tử CrCu_n và CrAg_n có quy luật tăng trưởng hình học diễn ra theo một bức tranh hoàn toàn khác. Tại kích thước $n = 6-12$, cấu trúc hình học tăng trưởng theo cơ chế tạo thành một cấu trúc nhị thập diện từ lưỡng tháp hình ngũ giác ($n = 6$). Sự phát triển cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử CrCu_n và CrAg_n ở các kích thước lớn hơn dựa trên khung hình tứ diện.

5.2.2. Cấu trúc điện tử



Hình 5.6. Cấu hình điện tử, cấu hình trên orbital 3d-Cr và độ bội spin của các cụm nguyên tử CrCu_n , CrAg_n và CrAu_n ($n = 2-20$)

Hình 5.6 hiển thị các trạng thái spin của các cụm nguyên tử CrCu_n , CrAg_n , CrAu_n tại các kích thước khác nhau. Kết quả cho thấy, ở cùng kích thước, độ bội spin của các cụm nguyên tử CrCu_n và CrAg_n biến đổi gần như giống nhau. Trong đó các cụm có độ bội với hai trạng thái 5 và 6 ở các cụm nguyên tử có kích thước nhỏ ($n \leq 5$). Số điện tử chưa ghép cặp của cụm nguyên tử CrCu_n và CrAg_n giảm từ 6 xuống 0 khi kích thước n tăng từ 6 đến 12, sau đó chúng lại tăng từ 0 đến 5 khi kích thước n tăng từ 12 đến 17 nguyên tử. Ở kích thước 17 đến 20 nguyên tử số điện tử độc thân còn lại trên orbital 3d của nguyên tử Cr dao động từ 2 đến 5 điện tử. Các điện tử hóa trị trên orbital $s\text{-Cr}$, $d\text{-Cr}$ và $s\text{-Cu}$, $s\text{-Ag}$, $s\text{-Au}$ tổ hợp lai hóa với nhau tạo thành cấu hình điện tử của các cụm nguyên tử CrCu_n , CrAg_n và CrAu_n với các trạng thái điện tử phân định vị trí. Các trạng thái phân chia này dẫn đến sự hình thành lớp vỏ điện tử điền đầy của các cụm nguyên tử, và các điện tử định xứ chưa ghép cặp trên các orbital d . Có thể thấy trong quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử CrM_n , các điện tử hóa trị $4s^1$, $5s^1$ và $6s^1$ của các nguyên tử kim loại quý (tương ứng với các nguyên tử Cu, Ag, và Au) và $4s^1$ của nguyên tử Cr có xu hướng di chuyển tự do, tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử. Sự đóng góp số lượng các điện tử 3d-Cr vào lớp vỏ

điện tử tự do của cụm nguyên tử phụ thuộc vào kích thước cụm nguyên tử. Các điện tử 3d còn lại trên nguyên tử Cr có xu hướng không kết cặp và di chuyển cục bộ. Với cấu hình điện tử chứa đồng thời các điện tử độc thân trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp như vậy có thể thấy các cụm nguyên tử này có tiềm năng xúc tác và tâm xúc tác nằm trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr.

5.2.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly

5.2.3.1. Năng lượng liên kết trung bình

Để hiểu rõ sự ảnh hưởng của việc pha tạp nguyên tử Cr đến sự bền vững của các cụm nguyên tử M_nCr ($M = Cu, Ag, Au$, và $n = 2-20$), đầu tiên chúng tôi tiến hành phân tích năng lượng liên kết trung bình trên mỗi nguyên tử (BE) của các cụm M_nCr và M_{n+1} .

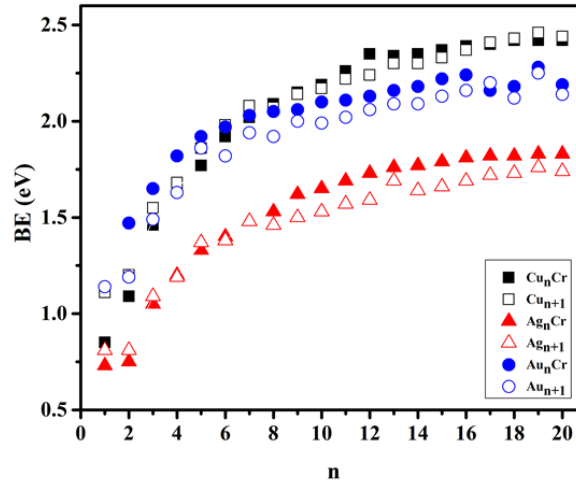
Giá trị năng lượng liên kết trung bình BE được xác định theo công thức sau:

$$BE(CrM_n) = \frac{1}{n+1}[(E(Cr) + nE(M)) - E(CrM_n)] \quad (1)$$

$$BE(M_{n+1}) = \frac{1}{n+1}[(n+1)E(M) - E(M_{n+1})] \quad (2)$$

Năng lượng liên kết trung bình trên mỗi nguyên tử đối với các cụm nguyên tử M_{n+1} và M_nCr bền nhất được trình bày trong Hình 5.9.

Kết quả phân tích năng lượng liên kết trung bình ở Hình 5.9 cho thấy rõ ràng BE của cụm M_nCr là một hàm đồng biến bậc nhất của kích thước cụm. Năng lượng liên kết trung bình của các cụm Cu_nCr trải qua hai quá trình chuyển đổi. Ở kích thước nhỏ ($n \leq 7$) BE của Cu_nCr nhỏ hơn so với BE của Cu_{n+1} . Sự chuyển đổi BE của cụm Cu_nCr xuất hiện ở kích thước $n = 8$, năng lượng liên kết trung bình của Cu_nCr cao hơn đáng kể so với Cu_{n+1} tại $n = 8-16$, đặc biệt tại kích thước $n = 12$. Đối với các cụm có kích thước lớn hơn, sự khác biệt BE giữa Cu_{n+1} và Cu_nCr là không đáng kể. Một xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy đối với các cụm Ag_nCr , cụ thể quá trình chuyển đổi năng lượng BE cũng diễn ra tại kích thước $n = 8$. Việc thay thế một nguyên tử Cu hay Ag bằng một nguyên tử Cr, gây ra sự thay đổi cấu trúc của các cụm Cu_n , Ag_n , sơ đồ phát triển của các cụm Cu_nCr và Ag_nCr (Hình 5.5) cho thấy sự hình thành cấu trúc hình nhị thập diện tại $n = 12$, đây cũng chính là lõi trung tâm của các cụm có kích thước lớn hơn.



Hình 5.9. Năng lượng liên kết trung bình của cụm nguyên tử $M_n\text{Cr}$ và M_{n+1}

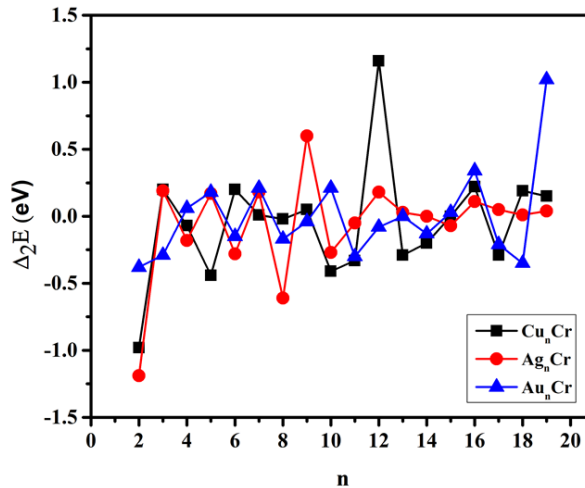
Khác với cụm Cu_nCr và Ag_nCr , hầu hết các kích thước năng lượng liên kết trung bình BE của Au_nCr đều lớn hơn so với năng lượng liên kết trung bình của Au_{n+1} (ngoại trừ cụm nguyên tử Au_{17}Cr). Điều đó cho thấy rằng việc thay thế một nguyên tử Au trong cụm nguyên tử Au_n bằng một nguyên tử Cr có thể làm sự bền vững của các cụm nguyên tử Au thuần khiết. Đáng chú ý là cả cụm Au_{19}Cr và Au_{20} đều có giá trị năng lượng liên kết trung bình BE cao nhất so với các kích thước lân cận, và sự khác biệt năng lượng liên kết trung bình không đáng kể giữa hai phân tử này khẳng định một lần nữa sự bền vững tương đối cao của tứ diện với 20 nguyên tử kim loại quý.

5.2.3.2. Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử $M_n\text{Cr}$

Sự bền vững tương đối giữa các cụm nguyên tử được phân tích bằng cách xác định chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E), như sau:

$$\Delta_2E(\text{Cr}M_n) = E(\text{Cr}M_{n+1}) + E(\text{Cr}M_{n-1}) - 2E(\text{Cr}M_n) \quad (3)$$

Kết quả tính giá trị Δ_2E hiển thị trên hình 5.10 cho thấy đối với các cụm Cu_nCr , giá trị năng lượng chênh lệch lớn nhất được xác định ở kích thước $n = 12$ với $\Delta_2E = 1,16$ eV, kết quả này rất phù hợp với sự bền vững cao của Cu_{12}Cr so với các cụm lân cận. Cực đại chênh lệch năng lượng của cụm Ag_nCr được tìm thấy tại $n = 9$ có giá trị $\Delta_2E = 0,6$ eV, điều này cho thấy rằng cụm Ag_9Cr bền vững hơn so với các cụm ở kích thước khác. Ngoại trừ cụm Ag_2Cr có giá trị Δ_2E nhỏ nhất, sự chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử khác gần như không đổi. Đối với cụm Au_nCr , cực đại chênh lệch năng lượng bậc hai được xác định tại $n = 19$ với $\Delta_2E = 1,02$ eV, cho thấy rằng cụm nguyên tử Au_{19}Cr là ổn định nhất so với các kích



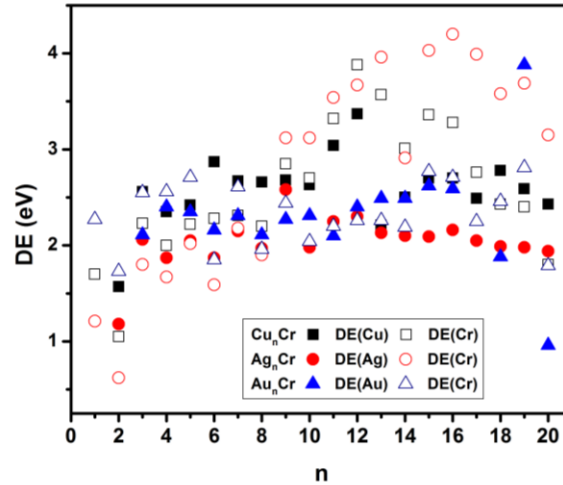
Hình 5.10. Chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử $M_n\text{Cr}$

5.2.3.3. Năng lượng phân ly

Từ các giá trị năng lượng điện tử của các cấu trúc bền vững nhất đã tối ưu của các cụm nguyên tử, có kể đến năng lượng dao động điểm không tương ứng, chúng tôi tính các năng lượng phân ly (DE) của các cụm nghiên cứu thành các cụm nhỏ hơn theo các kênh phân ly khả dĩ dưới đây:



Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, xu hướng phân ly ra một nguyên tử Cr là kênh phân ly dễ dàng nhất đối với các cụm nguyên tử Cu_nCr tại kích thước $n \leq 8$. Tại các kích thước lớn hơn, sự phân ly của nguyên tử Cu được ưu tiên hơn về mặt năng lượng cho đến kích thước $n = 17$. Các cụm nguyên tử Cu_{18}Cr , Cu_{19}Cr và Cu_{20}Cr lại ưu tiên tách ra một nguyên tử Cr. Nhị thập diện Cu_{12}Cr biểu hiện sự vượt trội so với các kích thước khác bởi nó cần ít nhất 3,37 eV để tách ra một nguyên tử Cu hoặc 3,88 eV để giải phóng ra một nguyên tử Cr. Tương tự so với Cu_nCr , các cụm Ag_nCr có xu hướng phân ly ra một nguyên tử Cr tại kích thước $n \leq 8$ và một nguyên tử Ag từ kích thước $n = 9$. Trong đó, CrAg_2 và CrAg_6 là những cụm kém bền nhất, chỉ với 0,62 và 1,59 eV là có thể lần lượt phân ly thành Ag_2 và Ag_6 . Kết quả tính toán năng lượng phân ly chỉ ra rằng CrAg_9 là cụm bền nhất trong số tất cả các cụm Ag_nCr ($n = 2-20$). Năng lượng tối thiểu để phá vỡ cụm này là 2,58 eV, thậm chí còn cao hơn năng lượng của nhị thập diện Ag_{12}Cr (2,30 eV). Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai.



Hình 5.11. Năng lượng phân ly theo các kênh của cụm nguyên tử M_nCr

Khác với các cụm nguyên tử Cu_nCr và Ag_nCr , xu hướng phân ly của các cụm Au_nCr phụ thuộc nhiều vào kích thước cụm nguyên tử. Độ bền của cụm nguyên tử $Au_{19}Cr$ là cao nhất, vì nó cần ít nhất 3,88 và 2,81 eV để có thể tách ra một nguyên tử Cr hoặc là một nguyên tử Au tương ứng ra khỏi cụm nguyên tử. Đồng thời có thể thấy rằng sự hình thành cụm $Au_{19}Cr$ là khá đơn giản, bởi chỉ cần 0,96 eV thì phân tử $Au_{20}Cr$ có thể phân mảnh thành $Au_{19}Cr$ bền vững và một nguyên tử Au.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ với các bộ hàm cơ sở thích hợp để nghiên cứu các cụm nguyên tử có chứa kim loại chuyển tiếp. Các kết quả chính của luận án như sau:

1. Chúng tôi đã nghiên cứu một cách hệ thống có chọn lọc cấu trúc hình học, sự bền vững và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và các nguyên tố có đặc tính hóa lý khác nhau, đó là: i) cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và nguyên tố bán dẫn $Si_nMn_2^+$; ii) cụm nguyên tử oxit của kim loại chuyển tiếp $Co_nO_m^+$ và iii) cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý CrM_n và $Au_{19}TM$ ($n = 2-20$, $M = Cu, Ag, Au$ và $TM = Sc - Cu$).

2. Về cấu trúc hình học, các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp có sự biến đổi từ dạng 2D sang 3D khi kích thước tăng dần. Sự biến đổi từ 2D sang 3D này xảy ra sớm hơn ở các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và nguyên tố bán dẫn $Si_nMn_2^+$ ($n = 3$) so với các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý CrM_n ($n = 7$). Trong cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp Mn và nguyên tố bán dẫn, nguyên tử kim loại chuyển tiếp nằm chủ yếu ở phía bên ngoài của cấu trúc Si_n và làm cầu nối giữa hai hoặc ba nguyên tử silicon để thuận tiện cho việc nhường điện tử cho cụm nguyên tử silicon. Ngược lại, trong cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp Cr và kim loại quý, nguyên tử kim loại chuyển tiếp ban đầu nằm ở bên ngoài sau đó chuyển dần vào bên trong cấu trúc cụm nguyên tử

kim loại quý để tối đa hóa số lượng liên kết dị thể. Cụm nguyên tử oxit kim loại chuyển tiếp Co_nO_m^+ có xu hướng hình thành khung $[-\text{Co}-\text{O}-]_n$ gắn với các nguyên tử/phân tử oxy quá bão hòa.

3. Có sự hình thành cấu trúc điện tử trong các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và nguyên tố bán dẫn Si_nMn_2^+ , và cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý CrM_n và Au_{19}TM . Về cấu trúc điện tử, trong khi cụm nguyên tử oxit của kim loại chuyển tiếp Co_nO_m^+ không hình thành cấu trúc điện tử. Phần lớn các cụm nguyên tử Si_nMn_2^+ bền ở các độ bội spin cao chủ yếu ở khoảng 8-12 với nhiều điện tử tự do định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp CrM_n và Au_{19}TM có sự biến đổi theo quy luật một cách hệ thống. Tương tự như cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và nguyên tố bán dẫn Si_nMn_2^+ , điện tử tự do chủ yếu nằm trên orbital 3d của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

4. Kết quả kiểm tra năng lượng liên kết trung bình, sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc 2 và năng lượng phân ly cho thấy một số cụm nguyên tử bền vững hơn so với các cụm nguyên tử lân cận, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng các kỹ thuật thực nghiệm, đó là Si_5Mn_2^+ , Si_8Mn_2^+ và Si_9Mn_2^+ , CrAg_9 , CrCu_{12} và CrAu_{19} .

5. Phân tích, làm rõ bản chất nhiệt động lực học của quá trình phân ly đối với các cụm nguyên tử oxit kim loại chuyển tiếp Co_nO_m^+ . Xác định được các tham số nhiệt động lực học như năng lượng phân ly, biến thiên entropy, biến thiên năng lượng tự do Gibbs và so sánh với kết quả thực nghiệm quang phân ly của các cụm nguyên tử này. Các tính toán lý thuyết thu được hoàn toàn phù hợp với các quan sát thực nghiệm thu được.

6. Cu_{12}Cr và Au_{19}Cr là hai cụm nguyên tử có cấu trúc điện tử điền đầy đặc biệt bền vững, có tiềm năng trở thành các siêu nguyên tử có thể chế tạo, tổng hợp bằng các phương pháp vật lý và hóa học như các phân tử fullerence C_{60} . Đáng chú ý Au_{19}Cr bên cạnh cấu trúc điện tử điền đầy còn tồn tại song song 5 điện tử độc thân phân bố đều vào các orbital 3d của nguyên tử Cr. Các điện tử độc thân này là môi trường tương tác điện tử lý tưởng cho các tính chất xúc tác, tính chất từ thú vị của cụm nguyên tử Au_{19}Cr .

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Luận án đã xác định được cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử của nguyên tố bán dẫn và kim loại chuyển tiếp Si_nMn_2^+ ($n = 1-10$), cụm nguyên tử oxit của kim loại chuyển tiếp Co_nO_m^+ , cụm của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp CrM_n ($n = 2-20$, $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) và Au_{19}TM ($\text{TM} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ và Cu).

- Luận án đã làm rõ được quá trình tương tác điện tử cũng như sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử điền đầy và điện tử không kết cặp định xứ trong các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp nói trên

- Luận án đã xác định được sự bền vững, làm rõ được cơ chế quang phân ly của các cụm nguyên tử nói trên và so sánh với một số kết quả thực nghiệm.

- Luận án đã xác định được mối tương quan giữa cấu trúc hình học, điện tử hóa trị của từng nguyên tử, và quy luật điền đầy lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử nói trên.

- Luận án đã chứng minh cụm nguyên tử $Au_{19}Cr$ là một “siêu nguyên tử” có hoạt tính mạnh với 5 điện tử không kết cặp.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Nguyen Thi Mai**, Nguyen Thanh Tung, Phan Thi Thuy, Nguyen Thi Minh Hue, Ngo Tuan Cuong, “*A theoretical investigation on $Si_nMn_2^+$ Clusters ($n = 1-10$): Geometry, stability, and magnetic properties*”, Computational and Theoretical Chemistry, **2017**, 1117, 124-129.
2. Nguyen Minh Tam, **Nguyen Thi Mai**, Hung Tan Pham, Ngo Tuan Cuong, and Nguyen Thanh Tung, “*Ultimate Manipulation of Magnetic Moments in the Golden Tetrahedron Au_{20} with a Substitutional 3d Impurity*”, Physical Chemistry C, **2018**, 122, 28, 16256-16264.
3. **Nguyen Thi Mai**, Son Tung Ngo, Peter Lievens, Ewald Janssens, and Nguyen Thanh Tung, “*Photofragmentation Patterns of Cobalt Oxide Cations $Co_nO_m^+$ ($n = 5-9$, $m = 4-13$): From Oxygen-Deficient to Oxygen-Rich Species*”, Physical Chemistry A, **2020**, 124, 7333-7339.
4. **Nguyen Thi Mai**, Ngo Thi Lan, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Minh Tam, Son Tung Ngo, Thu Thi Phung, Nguyen Van Dang, and Nguyen Thanh Tung, “*Systematic Investigation of the Structure, Stability, and Spin Magnetic Moment of CrM_n Clusters ($M = Cu, Ag, Au$, and $n = 2-20$) by DFT Calculations*”, ACS Omega, **2021**, 6, 31, 20341-20350.
5. **Nguyen Thi Mai**, Ngo Thi Lan, Nguyen Thanh Tung, “*Insights into the magnetic origin of Cu_nCr ($n = 9-11$) clusters: A superposition of magnetic and electronic shells*”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **2020**, 58, 1, 31-38.
6. **Nguyen Thi Mai**, Nguyen Thanh Tung, Ngo Tuan Cuong, “*Stability and magnetic properties of isomorphous substituted $Si_{7-x}Mn_x^+$* ”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **2018**, 56, 1, 64-70.
7. **Nguyen Thi Mai**, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thanh Tung, “*A theoretical investigation on vibrational infrared spectra of $Si_nMn_2^+$ atomic clusters ($n = 5-9$)*”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **2018**, 56, 1, 33-40.
8. **Nguyễn Thị Mai**, Ngô Tuấn Cường, “*Cấu trúc hình học và các quá trình phân li của cluster silicon Si_n và Si_n^+ ($n = 2-10$): Một nghiên cứu lý thuyết*”, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự, **2017**, 51.