

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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 CHỨA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN LƯỢNG TỬ  
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO VẬT LIỆU XÚC TÁC**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU**

**Hà Nội - 2023**

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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 CHỨA 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: 9440123

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS. TS. Nguyễn Thanh Tùng
- PGS. TS. Ngô Tuấn Cường

Hà Nội - 2023

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS. TS. Nguyễn Thanh Tùng và PGS. TS. Ngô Tuấn Cường, hai người Thầy đã tận tình hướng dẫn, định hướng khoa học, luôn động viên và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới TS. Ngô Sơn Tùng và TS. Nguyễn Minh Tâm, Phòng thí nghiệm Vật lý sinh học – Lý thuyết và Tính toán, Trường đại học Tôn Đức Thắng về những hợp tác nghiên cứu và giúp đỡ nhiệt tình tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới các Thầy giáo, Cô giáo và các anh chị đồng nghiệp tại phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, phòng Công nghệ plasma, Viện Khoa học vật liệu - nơi tôi đang công tác đã tạo điều kiện thuận lợi rất nhiều cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành đến các Thầy cô giáo thuộc Trung tâm Khoa học tính toán - Trường đại học Sư phạm Hà Nội; Trung tâm tin học tính toán - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn tạo điều kiện tốt nhất, giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin trân thành cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của cơ sở đào tạo là Học viện Khoa học và Công nghệ và cơ quan mà tôi công tác là Viện Khoa học vật liệu trong quá trình thực hiện luận án.

Luận án này được hỗ trợ từ hợp phần đề án KHCN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm KHCNVN với mã số TĐHYD0.04/22-24; đề tài thuộc các hướng KHCN ưu tiên cấp Viện Hàn lâm KHCNVN với mã số VAST03.03/21-22; đề tài cấp cơ sở với mã số CS.04/21-22.

Sau cùng, tôi muốn gửi lời cảm ơn chân thành nhất tới tất cả những người thân trong gia đình và bạn bè. Chính sự động viên, tin tưởng của gia đình và bạn bè đã tạo động lực cho tôi thực hiện thành công luận án này.

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Thị Mai**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu khoa học của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Nguyễn Thanh Tùng và PGS. TS. Ngô Tuấn Cường. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận án được trích dẫn lại từ các bài báo đã được xuất bản của tôi và các cộng sự. Các số liệu, kết quả nghiên cứu là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Thị Mai**



## MỤC LỤC

<b>LỜI CẢM ƠN</b> .....	i
<b>LỜI CAM ĐOAN</b> .....	ii
<b>DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU</b> .....	vi
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU</b> .....	viii
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ</b> .....	ix
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CỤM NGUYÊN TỬ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP</b> .....	6
1.1. Tổng quan về các cụm nguyên tử .....	6
1.1.1. Sự hình thành và phát triển của lĩnh vực nghiên cứu các cụm nguyên tử .....	6
1.1.2. Sự bền vững của các cụm nguyên tử .....	13
1.1.3. Cấu trúc vỏ điện tử của các cụm nguyên tử.....	16
1.1.4. Cấu trúc vỏ hình học của các cụm nguyên tử.....	21
1.1.5. Vùng cấm HOMO-LUMO.....	23
1.2. Cụm nguyên tử nhị nguyên .....	24
1.2.1. Tính chất xúc tác.....	25
1.2.2. Tính chất từ .....	30
1.2.3. Tính chất quang .....	32
1.3. Cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa kim loại chuyển tiếp.....	34
1.3.1. Cụm nguyên tử của nguyên tố silicon và nguyên tử kim loại chuyển tiếp..	34
1.3.2. Cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp .....	38
1.3.3. Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý .....	42
<b>CHƯƠNG 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	49
2.1. Cơ sở lý thuyết tính toán lượng tử .....	49
2.1.1. Phương trình Schrodinger .....	49
2.1.2. Sự gần đúng Born-Oppenheimer .....	49
2.1.3. Phương pháp tính toán ab-initio .....	50
2.1.4. Phương pháp Hartree-Fock.....	51
2.1.5. Phương pháp phiếm hàm mật độ DFT.....	52
2.2. Quy trình tính toán tối ưu hóa năng lượng của các cụm nguyên tử.....	59

CHƯƠNG 3. CỤM NGUYÊN TỬ CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VÀ SILICON	
$\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	62
3.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	62
3.2. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	64
3.3. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	70
3.4. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	76
3.4.1. Năng lượng liên kết của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	76
3.4.2. Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	78
3.4.3. Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .....	78
CHƯƠNG 4. CỤM NGUYÊN TỬ OXIDE CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP	
$\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	82
4.1. Thí nghiệm quang phân ly của cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ ( $n = 5-9, n-2 \leq m \leq n+2$ ) .....	82
4.2. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	88
4.2.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	88
4.2.2. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	89
4.3. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	91
4.4. Vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ .....	92
4.5. Tính toán năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$ .....	93
4.6. Tính toán biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$ .....	96
4.7. Kết luận chương 4 .....	100
CHƯƠNG 5. CỤM NGUYÊN TỬ CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VÀ KIM LOẠI QUÝ $\text{Au}_{19}\text{TM}, \text{M}_n\text{Cr}$ .....	101
5.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý .....	101
5.2. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $\text{Au}_{19}\text{TM}$ .....	102
5.2.1. Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $\text{Au}_{19}\text{TM}$ ( $\text{TM} = \text{Sc-Cu}$ ) .....	102
5.2.2. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử $\text{Au}_{19}\text{TM}$ .....	106
5.2.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $\text{Au}_{19}\text{TM}$ .....	110

5.3. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $M_nCr$ .....	112
5.3.1. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $M_nCr$ .....	112
5.3.2. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử $M_nCr$ .....	115
5.3.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $M_nCr$ .....	124
5. 4. Kết luận chương 5 .....	129
<b>KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO .....</b>	<b>133</b>
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ .....</b>	<b>135</b>
<b>LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....</b>	<b>135</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>136</b>

**DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU****1. Danh mục các ký hiệu viết tắt**

BCC	Lập phương tâm khối
E	Năng lượng
$E_g$	Năng lượng vùng cấm
$E_{XC}$	Năng lượng tương quan trao đổi
$\hat{H}$	Toán tử Hamilton
n	Số nguyên tử
T	Nhiệt độ
$\Delta G$	Biến thiên năng lượng tự do Gibbs
$\Delta S$	Biến thiên entropy
$\Delta H$	Biến thiên enthalpy
$\Delta_2 E$	Chênh lệch năng lượng bậc hai
$\Psi$	Hàm sóng
$\omega_0$	Tần số dao động
$\mu_B$	Mô men từ
$\delta_1$	Khoảng cách năng lượng giữa LUMO beta và HOMO alpha
$\delta_2$	Khoảng cách năng lượng giữa LUMO alpha và HOMO beta

## 2. Danh mục chữ viết tắt

Viết tắt	Nguyên bản tiếng Anh	Tạm dịch
BE	Binding energy	Năng lượng liên kết
CI	Configuration interaction	Tương tác cấu hình
DE	Dissociation energy	Năng lượng phân ly
DFT	Density functional theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
GGA	Generalized gradient approximation	Sự gần đúng gradient tổng quát
HF	Hartree-Fock	Hartree-Fock
HOMO	Highest occupied molecular orbital	Orbital phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất
IRMPD	IR multi-photon dissociation	Phân ly đa photon hồng ngoại
LDA	Local density approximation	Sự gần đúng mật độ cục bộ
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital	Orbital phân tử không bị chiếm có năng lượng thấp nhất
LSDA	Local spin density approximation	Sự gần đúng mật độ spin cục bộ
MO	Molecular orbital	Orbital phân tử
MSPFS	Mass-selected photofragmentation spectroscopy	Phổ quang phân ly chọn lọc theo khối lượng
PES	Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism	Lưỡng sắc từ trường tia X

## DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

- Bảng 3.1.* Độ bội, độ dài liên kết ( $R$ , Å), năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của cụm nguyên tử  $Si_{n+2}TM$  ( $TM = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Cu$ ) tính ở các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.
- Bảng 3.2.* Điện tích ( $e$ ) của cụm nguyên tử  $Si_nMn_{n+2}^+$  ( $n = 1-10$ ) và trên từng nguyên tử.
- Bảng 3.3.* Năng lượng liên kết  $BE$  (eV) của các cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$  và  $Si_nMn_{n+2}^+$  ( $n = 1-10$ ).
- Bảng 3.4.* Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử  $Si_nMn_{n+2}^+$  ( $n = 1-10$ ) theo các kênh phân ly (1)-(8).
- Bảng 4.1.* Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của cụm nguyên tử  $Co_5O_4^+$  và  $Co_6O_4^+$  tính ở các mức lý thuyết khác nhau, và các hướng phân ly liệt kê theo kết quả thực nghiệm.
- Bảng 4.2.* Spin, năng lượng điện tử, năng lượng liên kết, vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử  $Co_nO_m^+$ .
- Bảng 4.3.* Biến thiên entropy  $\Delta S$  trên một đơn vị nhiệt độ (eV/K) trong phản ứng phân ly bay hơi một nguyên tử hoặc một phân tử ra khỏi cụm nguyên tử  $Co_nO_m^+$ .
- Bảng 5.1.* Độ bội, độ dài liên kết ( $R$ , Å), năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của cụm  $CrM$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) tính ở các mức lý thuyết khác nhau
- Bảng 5.2.* Vùng cấm HOMO-LUMO (eV) và giá trị tương ứng của  $\delta_1$  và  $\delta_2$  (eV)
- Bảng 5.3.* Năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $M = Cu, Ag, Au$  và  $n = 2-20$ ).

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

- Hình 1.1.* Sự biến đổi tính chất của các nguyên tử theo kích thước.
- Hình 1.2.* Phổ khối của  $\text{Na}_n$  thể hiện độ bền bất thường của các cụm nguyên tử (a) với  $n = 8, 20, 40,$  và  $58$  tương ứng với lớp vỏ điện tử điền đầy theo mô hình Clemenger-Nilsson (b).
- Hình 1.3.* Phổ khối của cụm nguyên tử  $\text{Fe}_n$ .
- Hình 1.4.* Giảm đồ tiến hóa của các cấu trúc hình học bền vững nhất cho cụm nguyên tử kim loại nhị nguyên  $\text{CrCu}_n$  với  $n = 9-16$ .
- Hình 1.5.* Năng lượng liên kết ( $BE$ , eV), và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các cụm nguyên tử  $\text{Sc}_n$  ( $n = 2-18$ ) và  $\text{Fe}_n\text{Au}$  ( $n = 1-12$ ).
- Hình 1.6.* Phổ quang phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Al}_m\text{Pb}_n^+$ .
- Hình 1.7.* Mô hình Jellium.
- Hình 1.8.* Mức năng lượng chiếm giữ của các orbital trong các giếng thế hình cầu, hình trung gian và hình vuông.
- Hình 1.9.* Giảm đồ Clemenger – Nilsson với  $U = 0.04$  mô tả sự phụ thuộc của các mức năng lượng cụm nguyên tử (energy) vào thừa số méo mạng (distortion parameter).
- Hình 1.10.* (a) Phổ khối của cụm nguyên tử  $\text{Ti}_n$ . (b) Số lượng  $\text{Ti}_n$  (đen) và  $\text{Ti}_n\text{O}$  (xám).
- Hình 1.11.* Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp: (a) lưỡng tháp ngũ giác ( $n = 7$ ), (b) nhị thập diện ( $n = 13$ ), (c) BCC ( $n = 15$ ), and (d) hai nhị thập diện chồng khít ( $n = 19$ ).
- Hình 1.12.* Cấu trúc hình học và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}$ .
- Hình 1.13.* Vùng cấm HOMO-LUMO trong các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n$ .
- Hình 1.14.* Các cụm nguyên tử vàng  $\text{Au}_{16-35}$  thể hiện khả năng xúc tác đáng chú ý

trong phản ứng oxi hóa CO.

*Hình 1.15.* Động lực học của quá trình epoxy hóa propylene sử dụng xúc tác cụm nguyên tử bạc  $Ag_n$ .

*Hình 1.16.* (a) Phổ khối của  $Pt_n^+$  và  $NbPt_{n-1}^+$  sau khi tương tác với CO trong buồng phản ứng. Các ký hiệu (l,n,m) biểu diễn  $Nb_lPt_n^+(CO)_m$ . (b) Tỷ lệ giữa tốc độ phân ly CO của cụm nguyên tử Pt pha tạp và cụm nguyên tử Pt.

*Hình 1.17.* Quá trình hấp thụ  $H_2$  của  $Al_2V^+$ ,  $Al_4V^+$ , and  $Al_{10}V^+$ .

*Hình 1.18.* Phổ hồng ngoại thực nghiệm và mô phỏng của cụm nguyên tử  $Al_nRh_2^+$  ( $n = 10-13$ ) khi hấp thụ một phân tử  $H_2$ .

*Hình 1.19.* Mô men từ của cụm nguyên tử sắt tăng khi kích thước cụm nguyên tử n giảm.

*Hình 1.20.* Tổng mô men từ của các cụm nguyên tử  $Co_NMn_M$ .

*Hình 1.21.* Phổ hấp thụ hồng ngoại thực nghiệm (hình a và c) và tính toán lý thuyết (hình b và d) của các đồng phân có năng lượng thấp nhất đối với  $Au_4^+Ar$  và  $PdAu_3^+Ar$ .

*Hình 1.22.* Nguyên tử Co trong cụm nguyên tử  $Si_5Co^+$  thay thế đồng hình nguyên tử Si trong cụm nguyên tử  $Si_6^+$ . Cụm nguyên tử  $Si_{10}Co_2^+$  tồn tại hai đồng phân với cấu trúc điện tử khác nhau.

*Hình 1.23.* Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $(CoO)_n^+$  ( $n = 3-7$ ).

*Hình 1.24.* Các cấu trúc ở trạng thái cơ bản, năng lượng tương đối (tính bằng eV) và độ bội spin (chỉ số trên) của  $Co_nO_m^+$  và  $Co_{n-1}CrO_m^+$  ( $m = 1-4$  đối với  $n = 2, 3$  và  $m = 3, 4$  đối với  $n = 4$ ).

*Hình 1.25.* Phổ khối sau khi quang phân ly của (a)  $Au_NCr^+$ , (b)  $Au_NCo^+$ , và (c)  $Au_NZn^+$ .

*Hình 1.26.* Sự phụ thuộc mật độ trạng thái điện tử (DOS) theo năng lượng E (a), (b) Biểu đồ orbital phân tử và (c) Tổng phân bố mật độ spin của các cụm nguyên tử  $Au_{19}M$  được vẽ ở mật độ 0,004.



- Hình 2.1.* Quy trình tối ưu hóa năng lượng của các cụm nguyên tử.
- Hình 3.1.* Cấu trúc hình học bền của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_n\text{Mn}^+$  ( $n = 1-10$ ), quả cầu tím và xám lần lượt là nguyên tử Mn và Si.
- Hình 3.2.* Sơ đồ tăng trưởng hình học của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ).
- Hình 3.3.* Giảm đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử.
- Hình 3.4.* Năng lượng liên kết  $BE$  (eV) của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_{n+2}$  và  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ).
- Hình 3.5.* Chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ).
- Hình 3.6.* Năng lượng của quá trình phân ly các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  theo các kênh phân ly từ (1)  $\rightarrow$  (8).
- 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.
- Hình 4.2.* Biểu đồ mô tả thời gian tương đối giữa các quá trình của thí nghiệm chế tạo cụm nguyên tử bằng laser và quá trình quang phân ly của chúng trong khối phổ kế TOF.
- Hình 4.3.* Phổ quang phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-9, n-2 \leq m \leq n$ ) sử dụng laser 355 nm với mật độ năng lượng 80 mJ/cm<sup>2</sup>.
- Hình 4.4.* Tổng hợp các kênh phân ly chính của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n-2 \leq m \leq n+2$ ).
- Hình 4.5.* Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8, m < n$ ), quả cầu màu đỏ và xanh lần lượt là nguyên tử O và Co .
- Hình 4.6.* Biểu diễn các kênh phân ly có thể xảy ra của  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  cùng kết quả tính toán năng lượng phân ly (eV) tương ứng với sự bay hơi của O, O<sub>2</sub>, Co và CoO. Giá trị trong ngoặc là kết quả tính toán biến thiên năng lượng tự do Gibbs  $\Delta G$  (eV) tại 300K. Quả cầu màu đỏ và xanh lần lượt là nguyên tử O và Co.

- Hình 4.7.* Sơ đồ phản ứng được sử dụng để tính toán năng lượng tự do Gibbs của một nguyên tử Co với cụm nguyên tử Cobalt oxide.
- Hình 5.1.* Cấu trúc hình học, hệ số spin và năng lượng tương đối (eV) của các đồng phân bền nhất ứng với các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  (TM = Sc-Cu).
- Hình 5.2.* Năng lượng liên kết (BE, eV) của các cụm nguyên tử  $AuTM$  (TM = Sc-Cu) và  $Au_2$ .
- Hình 5.3.* Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  (TM = Sc-Cu) với hình ảnh của các orbital phân tử.
- Hình 5.4.* Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  (TM = Sc-Cu)
- Hình 5.5.* Cấu trúc hình học bền vững nhất của cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 2-20$ ), trong đó nguyên tử Cr, Cu, Ag và Au lần lượt có màu hồng, cam, xanh và vàng.
- Hình 5.6.* Cấu hình điện tử, cấu hình trên orbital 3d-Cr và độ bội spin của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 2-20$ ).
- Hình 5.7.* Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 2-12$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital 3d cục bộ.
- Hình 5.8.* Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 13-20$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital 3d cục bộ .
- Hình 5.9.* Năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  và  $M_{n+1}$ .
- Hình 5.10.* Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử  $M_nCr$ .
- Hình 5.11.* Năng lượng phân ly theo các kênh của cụm nguyên tử  $M_nCr$ .

## MỞ ĐẦU

### 1. Lí do chọn đề tài

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. Một số ví dụ có thể kể như những cụm nguyên tử của nguyên tố ở dạng khối không có từ tính (Ti, V, Cr) lại mang từ tính, cụm nguyên tử của các nguyên tố bán dẫn (Si, Ge) có thể có tính chất kim loại, cụm nguyên tử của các kim loại (Ga) có tính chất siêu dẫn, cụm nguyên tử của kim loại quý (Au) lại có hoạt tính xúc tác cao. Tất cả các đặc điểm thú vị trên là do sự biến đổi dị thường của cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử 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 chưa ghép cặp 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. Nghiên cứu tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong các cụm nguyên tử kim loại quý và kim loại chuyển tiếp giúp chúng ta hiểu được quy luật và điều kiện xuất hiện hiệu ứng Kondo ở cấp độ phân tử, nguyên tử. Các cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp cũng là một đối tượng nghiên cứu rất thú vị. Ở dạng khối, oxide 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 oxide 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.

Mặc dù có nhiều tính chất thú vị, nhưng 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 chứa 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

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.

## 2. Mục đích nghiên cứu

Làm rõ được cấu trúc hình học bên, 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.

## 3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Các cụm nguyên tử có chứa kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu trong luận án bao gồm:

- Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và silicon  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ )
- Cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$
- Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  (TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Cu) và  $\text{M}_n\text{Cr}$  (M = Cu, Ag, Au và  $n = 2-20$ )

## 4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

### *Ý nghĩa khoa học:*

- Góp phần hoàn thiện quy trình và kỹ thuật mô phỏng tin cậy để thực hiện nghiên cứu một cách hệ thống các tính chất vật lý và hóa học của cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

- Nâng cao hiểu biết về quy luật biến đổi các tính chất hóa lý, quy luật tiến hóa cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

- Làm sáng tỏ sự phụ thuộc của cấu trúc hình học, độ bền, năng lượng phân ly và tương tác giữa các điện tử tự do - điện tử định xứ trong cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

### *Ý nghĩa thực tiễn:*

- Kết quả nghiên cứu các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp góp phần xây dựng quy luật giúp tìm kiếm những “siêu nguyên tử” có các tính chất đặc biệt làm nền tảng cho vật liệu nano tiên tiến trong tương lai.

- Mở rộng hiểu biết về quy luật vận động của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp, đánh giá được tiềm năng của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong việc ứng dụng để tạo nên các vật liệu thế hệ mới với các đặc tính riêng biệt. Những cụm nguyên tử có tính chất đặc biệt và bền vững về mặt hóa học sẽ được tổng hợp để sản xuất thành các vật liệu nano có tính ứng dụng cao.

- Thiết kế thành công một số “siêu nguyên tử” bền vững có cấu trúc điện tử đặc biệt như  $Au_{19}Cr$  làm tiền đề để chế tạo những vật liệu nano tiên tiến mới. Cụm nguyên tử  $Au_{19}Cr$  có cấu trúc hình học đối xứng cao, cấu trúc điện tử bền vững với 20 điện tử lấp đầy lớp vỏ điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$  và 5 điện tử chưa ghép cặp định xứ trên nguyên tử Cr, được tiên đoán như một “siêu nguyên tử” có từ tính và hoạt tính xúc tác mạnh.

- Là tiền đề quan trọng dự đoán được sự tồn tại và các tính chất vật lý, hóa học của cụm nguyên tử trước khi chúng được tổng hợp và ứng dụng trong thực tế.

## 5. Những điểm mới của luận án

- Luận án đã xác định được cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và silicon  $Si_nMn_2^+$  ( $n = 1-10$ ), cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp  $Co_nO_m^+$ , cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý  $Au_{19}TM$  ( $TM = Sc-Cu$ ) và  $M_nCr$  ( $M = Cu, Ag, Au$  và  $n = 2-20$ ).

- Luận án đã làm rõ được quá trình tương tác điện tử cũng như sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử tự do 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 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 xác định được sự bền vững, làm rõ được cơ chế phân ly của các cụm nguyên tử nói trên và so sánh với một số kết quả thực nghiệm.

- 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.

## Bố cục của luận án

Luận án có **130** trang, bao gồm phần mở đầu, 5 chương nội dung và kết luận. Cụ thể như sau:

### *Mở đầu*

***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  $Au_{19}TM, M_nCr$ .***

### ***Kết luận***

Luận án này được thực hiện trên hệ thống máy tính hiệu năng cao tại Trung tâm tin học và tính toán – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Hệ thống máy tính tại Viện Khoa học vật liệu; Hệ thống máy tính hiệu năng cao tại trường Đại học Sư phạm Hà Nội; Hệ thống máy tính hiệu năng cao tại trường Đại học Tôn Đức Thắng.

Kết quả chính của luận án được công bố trên 04 bài thuộc tạp chí SCIE và 04 bài trên tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước.

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CỤM NGUYÊN TỬ

## KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

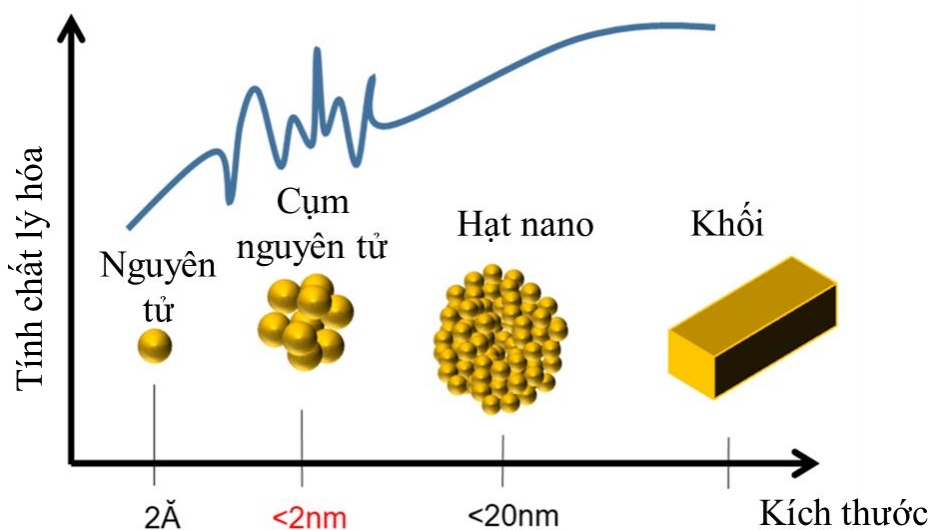
### 1.1. Tổng quan về các cụm nguyên tử

#### 1.1.1. Sự hình thành và phát triển của lĩnh vực nghiên cứu 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 nano mét (nm) hoặc nhỏ hơn [1]. Do có số lượng lớn các nguyên tử trên bề mặt và hiệu ứng kích thước lượng tử, nên 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, và các tính chất này có thể thay đổi đột ngột khi thay đổi kích thước của chúng [2, 3]. Các cụm nguyên tử nhỏ thường có tỷ lệ các nguyên tử trên bề mặt lớn nhất, sự thay đổi các tính chất theo kích thước càng mạnh. Các cụm nguyên tử lớn thường có khoảng cách năng lượng giữa orbital phân tử bị chiếm cao nhất (Highest Occupied Molecular Orbitals - HOMO) và orbital phân tử không bị chiếm ở vị trí thấp nhất (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals – LUMO) hay còn gọi là vùng cấm năng lượng ( $E_g$ ) nhỏ và có cấu trúc xếp chặt theo quy luật tối thiểu hóa diện tích bề mặt và tối đa hóa số lượng liên kết. Đối với các cụm nguyên tử trung bình, sự thay đổi theo kích thước rất khác so với dạng khối của chúng và khó dự đoán. 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 các 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. Các cụm nguyên tử có thể đồng nhất, nghĩa là chúng được tạo thành từ một loại nguyên tử hoặc có thể không đồng nhất, nghĩa là chúng bao gồm nhiều loại nguyên tử khác nhau. Với kích thước nano mét hoặc nhỏ hơn, các cụm nguyên tử có các mức năng lượng rời rạc, tương tự như các mức năng lượng lượng tử trong phân tử, và có những tính chất khác biệt với nguyên tử tự do hay tinh thể. Trong quá trình liên kết, các điện tử hóa trị trong từng nguyên tử có thể di chuyển tự do sang nguyên tử khác



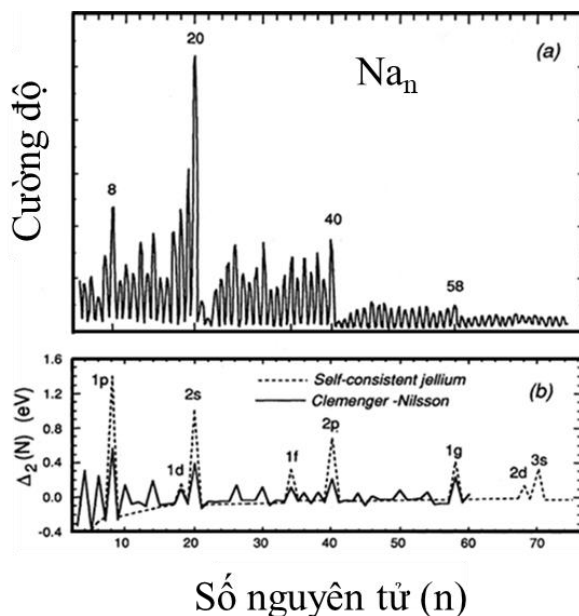
và tạo thành lớp vỏ điện tử chung của cả cụm nguyên tử với các mức năng lượng khác với lớp vỏ điện tử của một nguyên tử thành phần. Trong khi tính chất của các nguyên tố ở dạng đơn nguyên tử và dạng khối tương ứng đã được nghiên cứu và làm rõ, tính chất vật lý và hóa học của các cụm nguyên tử rất khó 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 [3, 4]. 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 [3, 4].

Ở mức độ nguyên tử và dạng khối tính chất của các nguyên tố hầu như đã được xác định, trong khi ở kích thước trung gian, tính chất vật lý của các cụm nguyên tử biến đổi bất thường khó tiên đoán trước (Hình 1.1). Hiểu rõ tính chất nguyên thủy của những cụm nguyên tử, ví dụ như trong pha khí khi không có sự tương tác của môi trường xung quanh, là một bước quan trọng không thể thiếu trước khi các cụm nguyên tử này được ứng dụng trong chế tạo các vật liệu nano tiên tiến. Cụm nguyên tử gồm vài nguyên tử được tạo ra đầu tiên bởi Robbins và các đồng nghiệp vào năm 1967 bởi một hệ thí nghiệm trong pha khí [4]. Tuy nhiên, phải đến gần 20 năm sau đó những phát hiện quan trọng đầu tiên về cụm nguyên tử mới được

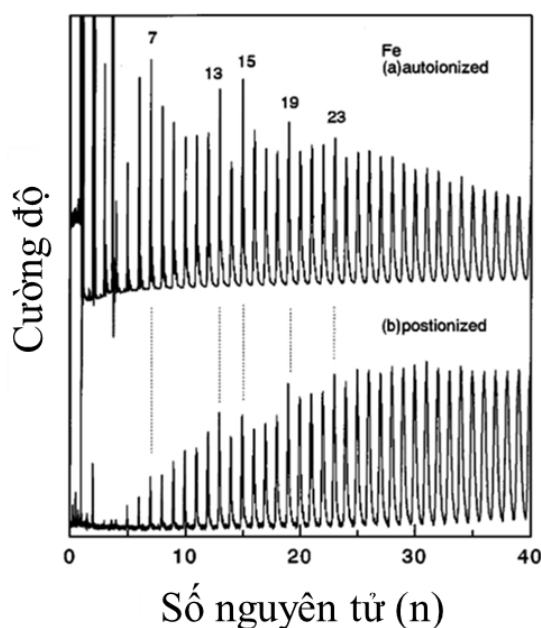
ghi nhận, khi nhóm nghiên cứu của Knight quan sát thấy sự hình thành và biến đổi lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử kim loại kiềm theo số lượng các nguyên tử [5].



*Hình 1.2.* Phổ khối của  $\text{Na}_n$  thể hiện độ bền bất thường của các cụm nguyên tử (a) với  $n = 8, 20, 40,$  và  $58$  tương ứng với lớp vỏ điện tử điền đầy theo mô hình Clemenger-Nilsson (b) [5].

Trong Hình 1.2, phổ khối của cụm nguyên tử  $\text{Na}_n$  có cường độ tăng bất thường (tương ứng với kích thước  $n = 8, 20, 40,$  và  $58$ ), minh chứng cho sự hình thành và điền đầy của các điện tử tự do bị giam giữ trong một giếng thế hình cầu theo mô hình Clemenger-Nilsson [5]. Tiếp theo những nghiên cứu đầu tiên, cấu trúc lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử được phát hiện tồn tại trong nhiều cụm nguyên tử kim loại đơn giản khác trong khi cấu trúc lớp vỏ hình học được quan sát thấy xuất hiện trong các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Trong khi các cụm nguyên tử của kim loại điển hình tuân theo quy luật cấu trúc lớp vỏ điện tử, độ bền của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp lại được lý giải bằng quy luật lớp vỏ hình học [6]. Trong Hình 1.3, phổ khối của các cụm nguyên tử sắt  $\text{Fe}_n$  có cường độ tăng bất thường tại các kích thước  $n = 7, 13, 15, 19$  tương ứng với các cấu trúc hình học đối xứng xếp chặt như pentagonal bipyramid, icosahedron, bcc và icosahedron kép. Lý thuyết về lớp vỏ điện tử và lớp vỏ hình học của các cụm nguyên tử đơn giản đang dần được hoàn thiện để tiên đoán và giải thích những quan sát thực nghiệm một cách hệ thống [6, 7].

Với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano và khoa học máy tính, từ đầu thế kỉ 21 các cụm nguyên tử của hai và nhiều hơn hai nguyên tố được triển khai nghiên cứu cả bằng lý thuyết lẫn thực nghiệm, đưa con người tiến gần hơn tới viễn cảnh thay đổi tính chất của các cụm nguyên tử bằng cách phối hợp giữa kích thước và thành phần theo các mục đích khác nhau. Gần đây, cụm nguyên tử gồm hai nguyên tố (cụm nguyên tử nhị nguyên – binary clusters) được nghiên cứu với mục đích tìm kiếm những cụm nguyên tử bền vững như “siêu nguyên tử”. Các kỹ thuật chế tạo cụm nguyên tử hiện đại như bốc bay bằng laser kết hợp với khối phổ kế thời gian bay (time-of-flight mass spectrometer) hay lắng đọng trong pha khí bằng laser kết hợp với magnetron (điều khiển được chính xác kích thước và thành phần) cùng với hiểu biết về mô hình vỏ điện tử, vỏ hình học của các cụm nguyên tử cho phép thiết kế và tạo ra những cụm nguyên tử nhị nguyên không chỉ bền vững mà còn có những tính chất ưu việt.



Hình 1.3. Phổ khối của cụm nguyên tử  $Fe_n$  [6].

Pha tạp là một trong những cách tiếp cận hiệu quả để điều khiển tính chất của các cụm nguyên tử. Những nguyên tử tạp chất được đưa vào một cách có chủ ý để biến đổi cấu trúc hình học hoặc để thay đổi tính chất lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử, từ đó biến đổi tính chất của chúng. Liên quan đến hướng nghiên cứu này, những cơ chế liên kết dị thể khác nhau đã được khai thác và làm rõ. Ví dụ như pha tạp những nguyên tố âm điện (O, C) hoặc kim loại đơn giản (Al) vào cụm

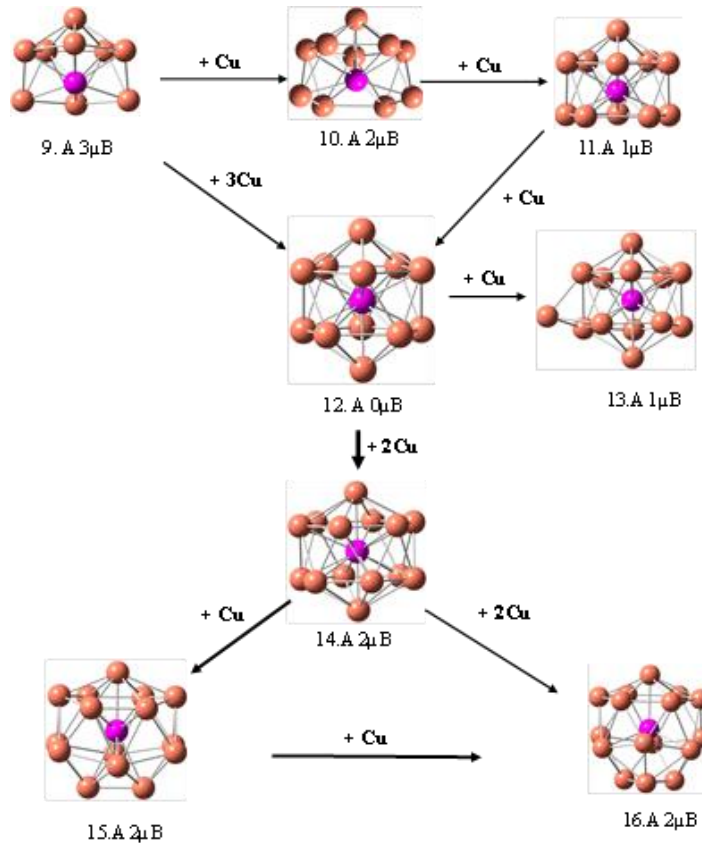
nguyên tử kim loại khác (Li, Al, Pb) cho thấy các nguyên tử pha tạp làm thay đổi cấu trúc các cụm nguyên tử gốc và tăng độ bền của các cụm nguyên tử [8]. Tương tác giữa các liên kết cục bộ và các điện tử tự do trong các cụm nguyên tử kim loại quý (Ag và Au) pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp (từ Sc đến Ni) đã được khảo sát [9-12]. Nghiên cứu về quá trình quang phân ly của các cụm nguyên tử pha tạp kim loại chuyển tiếp đã cho thấy rằng các nguyên tử pha tạp đầu dãy 3d (Sc và Ti) đóng góp cả các điện tử 4s và 3d của mình vào đám mây điện tử tự do của cả cụm nguyên tử. Đối với các nguyên tử pha tạp cuối dãy 3d (từ Cr đến Ni) thì chỉ có các điện tử 4s tham gia vào lớp vỏ điện tử tự do của cả phân tử. Các điện tử 3d của các nguyên tử pha tạp được chứng minh là rất quan trọng trong sự bền vững bất thường của các cụm nguyên tử  $Au_5X^+$  với  $X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn$  [13]. Điều này được giải thích bởi sự biến đổi lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử  $Au_6$  khi thay một nguyên tử vàng bằng một nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3d. Cấu trúc bền vững của các cụm nguyên tử Ag pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của các nguyên tử pha tạp. Quan sát phổ khối cho thấy các cụm nguyên tử có sự bền vững cao được quan sát thấy là  $Ag_{11}Fe^+$ ,  $Ag_{10}Co^+$  và  $Ag_9Ni^+$ , với sự đóng góp tương ứng là 8, 9 và 10 điện tử hóa trị từ các nguyên tử pha tạp lần lượt là Fe, Co và Ni tạo thành lớp vỏ điện tử điền đầy với 18 điện tử. Cụm nguyên tử Si pha tạp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp được tạo ra bằng phương pháp bốc bay laser trong pha khí và nghiên cứu bằng kỹ thuật phổ khối và phổ hồng ngoại kết hợp với mô phỏng bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Kết quả cho thấy các cụm nguyên tử này có cấu trúc lồng bền vững với nguyên tử kim loại chuyển tiếp nằm ở vị trí trung tâm [14].

Trong khi hiểu biết về sự phụ thuộc của tính chất vào kích thước và cấu trúc trong các cụm nguyên tử đơn giản đang dần được hoàn thiện, vẫn còn nhiều câu hỏi cần làm rõ về tính chất vật lý và hóa học của cụm nguyên tử nhị nguyên phức tạp có chứa kim loại chuyển tiếp. 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. Ví dụ như quy luật biến đổi cấu trúc điện tử và cấu trúc hình học của một số cụm nguyên tử bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp; có hay không sự hình thành và dập tắt của hiệu ứng Kondo ở mức độ cấu trúc nhỏ nhất trong các cụm nguyên tử kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp; từ tính của các cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp có thể có những tính chất vượt trội hoàn toàn so với dạng khối của chúng hay không?... Bên cạnh đó, sự xuất hiện 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 mang lại 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.

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu mô hình hóa và mô phỏng các tính chất của các cụm nguyên tử đã được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm trong những năm trở lại đây. Vai trò của các trạng thái điện tử của cụm nguyên tử bạc đối với khả năng phát quang của chúng được nghiên cứu bởi nhóm của PGS. TS. Ngô Tuấn Cường tại trường Đại học Sư phạm Hà Nội [15]. Các tính chất hóa học và đặc trưng phản ứng hóa học của cụm nguyên tử silicon được nghiên cứu bởi nhóm của PGS. TS. Vũ Thị Ngân tại trường Đại học Quy Nhơn [16-20]. Cơ chế hình thành và phát triển của vật liệu nano trên nền cụm nguyên tử boron và cụm nguyên tử nhôm được nghiên cứu tại Đại học Tôn Đức Thắng và Viện Khoa học và Công nghệ tính toán TP Hồ Chí Minh [21-27]. Nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Trần Văn Tân tại trường Đại học Đồng Tháp tập trung làm rõ tương tác của nguyên tử kim loại chuyển tiếp

trong các cấu trúc cụm nguyên tử Si và Ge [28-31]. Các cấu trúc bền vững của cụm nguyên tử vàng được mô phỏng tính toán và so sánh với kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại để xác định chính xác các khả năng tồn tại của một số đồng phân năng lượng thấp được nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Phạm Vũ Nhật thực hiện tại trường Đại học Cần Thơ [32-34].



*Hình 1.4.* Giảm đồ tiến hóa của các cấu trúc hình học bền vững nhất cho cụm nguyên tử kim loại nhị nguyên  $\text{CrCu}_n$  với  $n = 9-16$  [35].

Hướng nghiên cứu vật liệu nano tiên tiến dựa trên các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã được phát triển tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam từ năm 2014. Các cụm nguyên tử được chế tạo và nghiên cứu trong pha khí nhờ sự phối hợp với nhóm nghiên cứu từ Phòng thí nghiệm về laser và phân tử tại đại học KU Leuven, Vương quốc Bỉ. Theo đó, những cụm nguyên tử siêu nhỏ gồm vài nguyên tử được tạo ra bằng kỹ thuật bốc bay laser trong chân không. Các cụm nguyên tử với nhiều kích thước và điện tích khác nhau từ nguồn bốc bay laser được làm nguội bằng khí He và bay vào buồng gia tốc. Các cụm nguyên tử có điện tích mong muốn được lựa chọn để gia tốc vào khối phổ kế và các cụm nguyên tử với kích thước khác nhau được nghiên cứu bằng phổ quang

phân ly [36-38]. Một hệ thí nghiệm đo độ lệch từ lượng tử Stern-Gerlach đã được phát triển để xác định từ tính của những cụm nguyên tử vô cùng nhỏ trong pha khí [39, 40]. Các nghiên cứu tính toán lý thuyết về cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp được xây dựng tại nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học vật liệu bước đầu cho thấy một số cụm nguyên tử kim loại là những siêu nguyên tử tiềm năng. Hình 1.4 thể hiện quá trình tiến hóa của cụm nguyên tử  $\text{CrCu}_n$  khi  $n$  tăng từ 9 tới 16 với cấu trúc lõi là “siêu nguyên tử”  $\text{CrCu}_{12}$ , trong đó  $\text{CrCu}_{12}$  là một cấu trúc icosahedral rất bền vững về mặt hình học [35]. Một số kết quả nghiên cứu về độ bền liên kết và đặc tính từ nội tại của các cụm nguyên tử kim loại nhị nguyên và oxide kim loại nhị nguyên đã được cộng đồng khoa học đánh giá cao và đã công bố trên các tạp chí có uy tín [26, 41, 42].

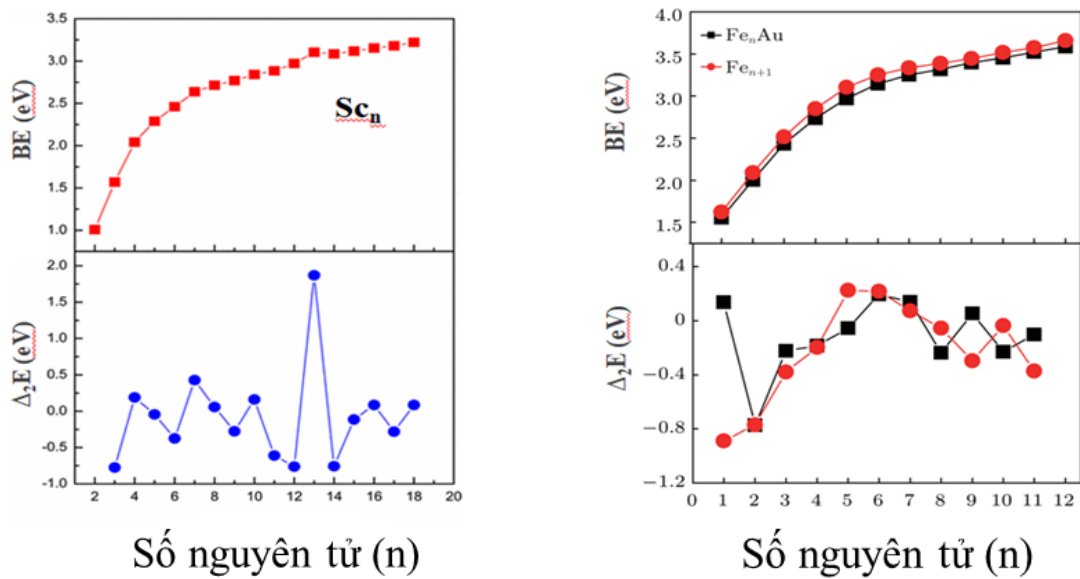
### **1.1.2. Sự bền vững của các cụm nguyên tử**

Sự bền vững của các cụm nguyên tử là một yếu tố vô cùng quan trọng, là tiền đề trước khi khảo sát các tính chất vật lý trong lĩnh vực nghiên cứu về cụm nguyên tử. Sự bền vững của các cụm nguyên tử biến đổi theo kích thước, trạng thái điện tích và thành phần của cụm nguyên tử. Ở trạng thái tĩnh, sự bền vững của các cụm nguyên tử đặc trưng chủ yếu bởi năng lượng liên kết trung bình giữa các nguyên tử và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2 E$ ) của các cụm nguyên tử. Bên cạnh đó, sự bền vững của cụm nguyên tử còn được đánh giá thông qua độ bền nhiệt động lực học của các cụm nguyên tử, trong mối liên quan giữa nhiệt lượng, nhiệt độ và năng lượng của các cụm nguyên tử. Chúng được đặc trưng bởi giá trị năng lượng phân ly cụm nguyên tử và giá trị nhiệt động lực học entropy.

Sự bền vững của các cụm nguyên tử ở trạng thái tĩnh được đặc trưng bởi năng lượng liên kết trung bình giữa các nguyên tử và chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử. Trong đó, năng lượng liên kết trên mỗi nguyên tử trong cụm nguyên tử ( $BE$ ) được xác định dựa trên sự khác biệt trung bình giữa tổng năng lượng của tất cả các nguyên tử tự do cấu thành lên cụm nguyên tử đó ( $E_A, E_B$ ) và tổng năng lượng của cụm nguyên tử ( $E_{A_n B_m}$ ). Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ ) của cụm nguyên tử  $A_n B_m$  được xác định theo công thức sau:

$$BE = \frac{BE}{n+m} = \frac{nE_A + mE_B - E_{A_n B_m}}{n+m} \quad (1.1)$$

Sử dụng công thức (1.1), người ta đã xác định độ bền của các cụm nguyên tử. Ví dụ, độ bền của các cụm nguyên tử đơn nguyên  $Sc_n$  [43] và cụm nguyên tử nhị nguyên  $Fe_nAu$  [44] đã được kiểm tra dựa trên tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình của các cụm nguyên tử này. Đối với cụm nguyên tử  $Sc_n$  có năng lượng liên kết trung bình được hiển thị trong Hình 1.5. Năng lượng liên kết trung bình của các cụm nguyên tử này tăng dần trong khoảng kích thước  $n = 4-12$ . Đáng chú ý, giá trị cực đại của chênh lệch năng lượng bậc hai xuất hiện tại kích thước  $n = 13$  cho thấy  $Sc_{13}$  có độ bền cao bất thường so với các kích thước lân cận. Kết quả tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình trên các cụm nguyên tử  $Fe_{n+1}$  và  $Fe_nAu$  của Lv. Jin và các cộng sự cho thấy rằng  $BE$  tăng tỷ lệ thuận với sự tăng kích thước các cụm nguyên tử. Đặc biệt, năng lượng liên kết trung bình của cụm nguyên tử  $Fe_nAu$  nhỏ hơn so với cụm nguyên tử  $Fe_n$  cho thấy độ bền của các cụm nguyên tử sắt bị giảm đi khi pha tạp với nguyên tử Au.



Hình 1.5. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV), và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các cụm nguyên tử  $Sc_n$  ( $n = 2-18$ ) [43] và  $Fe_nAu$  ( $n = 1-12$ ) [44].

Bên cạnh đó, độ bền tương đối giữa các cụm nguyên tử phụ thuộc vào kích thước, được kiểm tra bằng cách xác định chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ ). Chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử đơn nguyên và nhị nguyên được định nghĩa như sau:

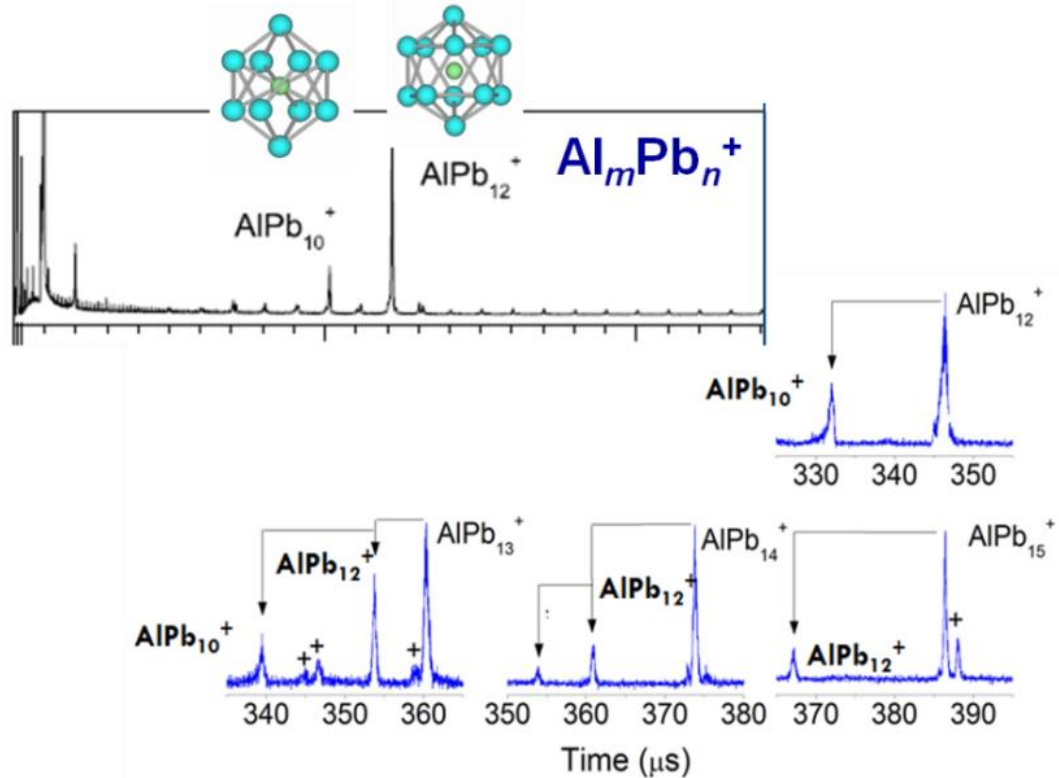
$$\Delta_2E (A_n) = E (A_{n+1}) + E (A_{n-1}) - 2E (A_n) \quad (1.2)$$



$$\Delta_2 E (A_n B) = E (A_{n+1} B) + E (A_{n-1} B) - 2E (A_n B) \quad (1.3)$$

Trong đó  $E$  là tổng năng lượng của các cụm nguyên tử tương ứng. Quan sát Hình 1.5, đối với cụm nguyên tử  $Sc_n$  cực đại  $\Delta_2 E$  xuất hiện ở các kích thước  $n = 4, 7, 13$ , điều này cho thấy các cụm nguyên tử này có độ bền cao hơn các kích thước lân cận khác. Giá trị  $\Delta_2 E$  của các cụm nguyên tử  $Fe_n Au$  đạt cực đại tại  $n = 6$  và  $9$ , cho thấy rằng các cụm nguyên tử  $Fe_6 Au$  và  $Fe_9 Au$  có độ bền cao hơn các kích thước lân cận. Đối với cụm nguyên tử  $Fe_{n+1}$  giá trị  $\Delta_2 E$  đạt cực đại tại kích thước  $n = 5$  và  $10$ , cho thấy rằng các cụm nguyên tử  $Fe_6$  và  $Fe_{11}$  là bền nhất. Như vậy, độ bền tương đối về mặt năng lượng và phụ thuộc vào kích thước của các cụm nguyên tử được xác định thông qua việc phân tích năng lượng liên kết trung bình và chênh lệch năng lượng bậc hai của chúng.

*Năng lượng phân ly và độ bền nhiệt động lực học của các cụm nguyên tử*



Hình 1.6. Phổ quang phân ly của các cụm nguyên tử  $Al_mPb_n^+$  [45].

Các cụm nguyên tử có độ bền nhiệt động lực học cao hơn thường khó phân ly hơn và được đặc trưng bởi giá trị năng lượng phân ly lớn hơn các cụm nguyên tử khác. Trong số tất cả các khả năng phân ly có thể xảy ra, kênh phân ly có năng lượng phân ly nhỏ nhất là kênh xảy ra thuận lợi nhất, đặc trưng bởi cường độ tín hiệu cao của cụm nguyên tử thứ cấp trong phổ quang phân ly. Có thể nói, việc sử

dụng phổ quang phân ly để xác định sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử là một phương pháp tin cậy, cho phép xác định nhiều thông tin về đặc tính phân ly và độ bền vững của cụm nguyên tử.

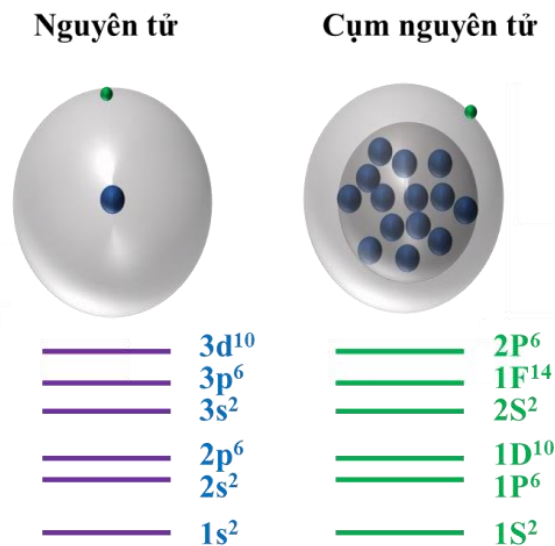
Năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử được tính bằng tổng năng lượng điện tử của các tiểu phân tạo thành trừ đi năng lượng điện tử của các cụm nguyên tử mẹ. Các năng lượng điện tử được hiệu chỉnh với năng lượng dao động điểm không, là năng lượng dao động của cụm nguyên tử thu được ở nhiệt độ không tuyệt đối. Từ lý thuyết cân bằng dự đoán hằng số tốc độ bay hơi phụ thuộc mạnh vào năng lượng phân ly và kênh có năng lượng phân ly thấp nhất dễ bay hơi nhất. Ví dụ, sự bền vững của các cụm nguyên tử nhị nguyên  $Al_mPb_n^+$  được kiểm tra bằng phổ quang phân ly kết hợp với giá trị năng lượng phân ly của chúng [45]. Kết quả phổ quang phân ly (Hình 1.6) cho thấy rằng các cụm nguyên tử  $AlPb_{10}^+$  và  $AlPb_{12}^+$  là sản phẩm của quá trình quang phân ly của tất cả các cụm nguyên tử ở kích thước lớn hơn, khẳng định các cụm nguyên tử  $AlPb_{10}^+$  và  $AlPb_{12}^+$  rất bền vững.

### ***1.1.3. Cấu trúc vỏ điện tử của các cụm nguyên tử***

Trong thế giới vật lý của các nguyên tử, cấu trúc vỏ điện tử cung cấp những thông tin cho các tính chất khác nhau của nguyên tử và hạt nhân. Cũng giống như nguyên tử thông thường, các điện tử hóa trị của các nguyên tử có thể di chuyển tự do trong trường thế tạo bởi các lõi ion dương, tạo thành lớp vỏ điện tử chung của cả cụm nguyên tử. Tuy nhiên, tùy theo trường thế của các lõi ion dương và vùng không gian di chuyển của các điện tử hóa trị mà các mức năng lượng của lớp vỏ điện tử trong cụm nguyên tử sẽ thay đổi so với lớp vỏ điện tử của các nguyên tử thành phần. Đối với trường hợp các cụm nguyên tử với kích thước nhỏ (khoảng dưới 20 nguyên tử), cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử có ảnh hưởng vô cùng lớn đến độ bền cũng như các tính chất vật lý của chúng [3, 5, 6, 8]. Do vậy, mục tiêu cơ bản trong lĩnh vực nghiên cứu các cụm nguyên tử là làm rõ đặc tính và quy luật hình thành lớp vỏ điện tử trong các cụm nguyên tử theo kích thước của chúng. Để làm được điều này cần có một mô hình lớp vỏ điện tử có thể mô tả được những đặc tính quan trọng và có thể áp dụng được trong các cụm nguyên tử có kích thước khác nhau.

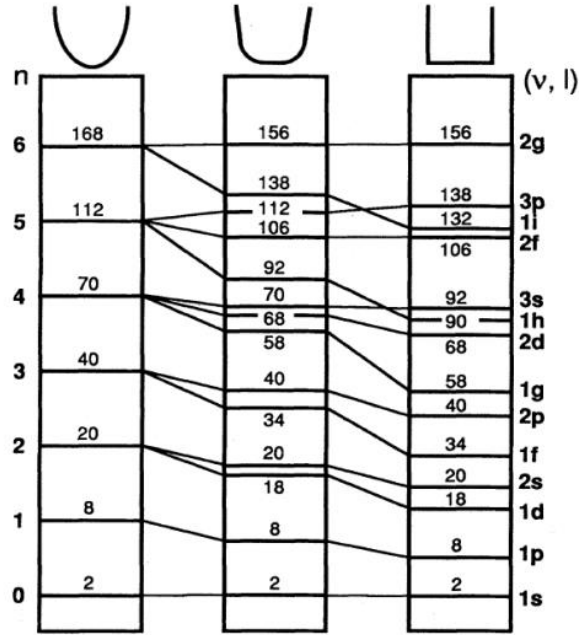
#### ***1.1.3.1. Mô hình Jellium***

Cấu trúc điện tử của một cụm nguyên tử kim loại với mức năng lượng khác so với cấu trúc của một nguyên tử được mô tả đầu tiên bởi mô hình vỏ điện tử Jellium [46]. Quay trở lại phổ khối của cụm nguyên tử  $\text{Na}_N$  thu được trong Hình 1.2, kết quả cho thấy các cụm nguyên tử có tín hiệu tăng bất thường (tương ứng với kích thước  $N = 8, 20, 40$  và  $58$ ). Điều này được mô hình Jellium giải thích một cách hiện tượng luận rằng các điện tử hóa trị trên orbital  $3s$  của mỗi nguyên tử Na trong các cụm nguyên tử  $\text{Na}_N$  di chuyển trong một giếng thế có dạng hình cầu được tạo nên bởi các lõi ion dương như biểu diễn ở Hình 1.7 [46]. Các cụm nguyên tử với kích thước nhất định sẽ có số lượng điện tử hóa trị điền đầy các mức năng lượng tương ứng, tạo thành cấu hình điện tử đóng, có sự bền vững vượt trội và được ghi nhận bằng các đỉnh tín hiệu tăng đột biến trong phổ khối.



Hình 1.7. Mô hình Jellium [46].

Theo mô hình Jellium (Hình 1.7), các cụm nguyên tử có số lượng điện tử hóa trị phù hợp với lớp vỏ điện tử đóng kín, như là  $1S/1P/1D/2S/1F/2P/\dots$ , được gọi là các cụm nguyên tử “thần kì” (magic clusters). Khi thêm hoặc bớt một nguyên tử thì tính bền vững của các cụm nguyên tử “thần kì” bị giảm đi, điều này được phản ánh bởi sự giảm cường độ ghi trên phổ khối. Cần nhấn mạnh rằng kích thước và dạng hình học của các cụm nguyên tử tạo ra các giếng thế cùng với các lớp vỏ điện tử khác nhau. Mô hình Jellium có thể sử dụng với giếng thế hình cầu, hình trung gian hoặc hình vuông như biểu diễn trong Hình 1.8 [5]. Thứ tự của các mức năng lượng do đó cũng phụ thuộc vào hình dạng của giếng thế.



Hình 1.8. Mức năng lượng chiếm giữ của các orbital trong các giếng thế hình cầu, hình trụ gian và hình vuông.

Phương trình Schrodinger ở trạng thái dừng:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.4)$$

Phương trình (toán tử) Hamiltonian mô tả năng lượng của hệ đơn hạt với khối lượng  $m$  chuyển động trong giếng thế năng đẳng hướng ba chiều được viết dưới dạng:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 r^2}{2} - U\hbar\omega_0 \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{2} \right] \quad (1.5)$$

trong đó  $p$  và  $r$  lần lượt là toán tử động lượng và tọa độ điện tử chưa ghép cặp,  $\omega_0$  là tần số dao động,  $l$  là toán tử mô men động lượng, và  $n$  là số lớp vỏ. Hằng số  $U$  được điều chỉnh để phù hợp với các giá trị thực nghiệm. Số hạng đầu tiên biểu thị động năng của điện tử. Số hạng thứ hai là thế năng tương tác giữa hạt nhân và điện tử. Số hạng thứ ba miêu tả sự thay đổi hình dạng của giếng thế trong khi năng lượng trung bình của lớp vỏ là không đổi. Trị riêng năng lượng thu được khi giải phương trình 1.4 là:

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{3}{2} \right) - U \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{6} \right] \quad (1.6)$$

Hình 1.8 hiển thị các mức năng lượng với các thông số  $U$  khác nhau theo đơn vị  $\hbar\omega_0$ .  $\nu = \frac{n-l+2}{2}$  là một số lượng tử của các giếng thế hình cầu đã biến đổi. Bằng cách

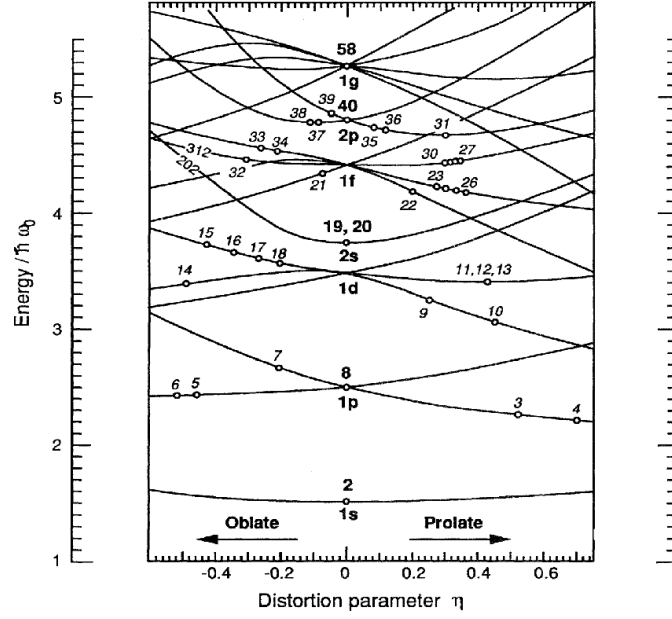
thay đổi thông số  $U$  từ 0 đến 0.1 có thể làm cong hoặc phẳng đáy giếng thế. Đối với một giếng thế hình vuông, cấu hình vỏ điện tử được sắp xếp theo thứ tự như sau:

$$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 1H^{22} 3S^2 2F^{14} 1I^{26} 3P^6 \dots \quad (1.7)$$

Ứng với mỗi cấu hình điện tử của nguyên tử thường tồn tại các trạng thái điện tử có năng lượng khác nhau. Khi các lớp vỏ này được lấp đầy, các cụm nguyên tử chứa 2, 8, 20, 40, ... các điện tử trở nên rất bền vững. Thực tế cho thấy  $U = 0$  là một giá trị gần đúng phù hợp với các cụm nguyên tử kim loại điển hình và kim loại quý có kích thước nhỏ hơn 20 nguyên tử.

### 1.1.3.2. Mô hình vỏ điện tử *Elipsoidal Clemenger – Nilsson*

Các nhà khoa học nhận thấy mô hình vỏ điện tử Jellium chỉ phù hợp để mô tả các cụm nguyên tử có cấu trúc vỏ điện tử đầy nhưng không mô tả chính xác các cụm nguyên tử có cấu trúc vỏ điện tử mở. Từ định lý Jahn – Teller [47], các cụm nguyên tử có cấu trúc điện tử ở trạng thái cơ bản mà suy biến (cấu trúc vỏ chưa điền đầy, không bền) sẽ phải trải qua sự biến đổi hình học nhằm làm mất đi sự suy biến năng lượng đó. Quá trình này dẫn tới năng lượng của các cụm nguyên tử sẽ giảm đi, nghĩa là các cụm nguyên tử khi đó sẽ trở nên bền hơn. Mô hình vỏ điện tử hình cầu không cho kết quả tốt trong việc phân tích các đặc tính cấu trúc được quan sát thấy trong phổ khối của cụm nguyên tử Na. Trong khi đó mô hình về sự biến dạng hình cầu của Nilsson lại cho phép chúng ta xác định các yếu tố về mặt hình học cho các cụm nguyên tử và cấu trúc các mức năng lượng của các đơn hạt. Mô hình Nilsson đơn giản và có thể sử dụng để dự đoán thành công các thuộc tính chẳng hạn như sự bền vững, hay những thay đổi về thế ion hóa như một hàm của kích thước  $N$ .



Hình 1.9. Biểu đồ Clemenger – Nilsson với  $U = 0.04$  [6] mô tả sự phụ thuộc của các mức năng lượng cụm nguyên tử (energy) vào thừa số méo mạng (distortion parameter).

Biểu đồ Nilsson (Hình 1.9) biểu diễn các mức năng lượng của các đơn hạt được mô tả bằng phương trình Hamiltonian theo mô hình của Nilsson như sau:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (\Omega_{\perp}^2 r^2 + \Omega_z^2 z^2) - U \hbar \omega_0 \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{2} \right] \quad (1.8)$$

Trong đó,  $z$  là trục của phép đối xứng hình elip,  $r^2 = x^2 + y^2$ . Các hệ số tỷ lệ  $\Omega_{\perp}$  và  $\Omega_z$  có thể được biểu thị dưới dạng tham số biến dạng  $\eta$ :

$$\Omega_{\perp} = \left( \frac{2+\eta}{2-\eta} \right)^{1/3} \quad \Omega_z = \left( \frac{2+\eta}{2-\eta} \right)^{-2/3} \quad (1.9)$$

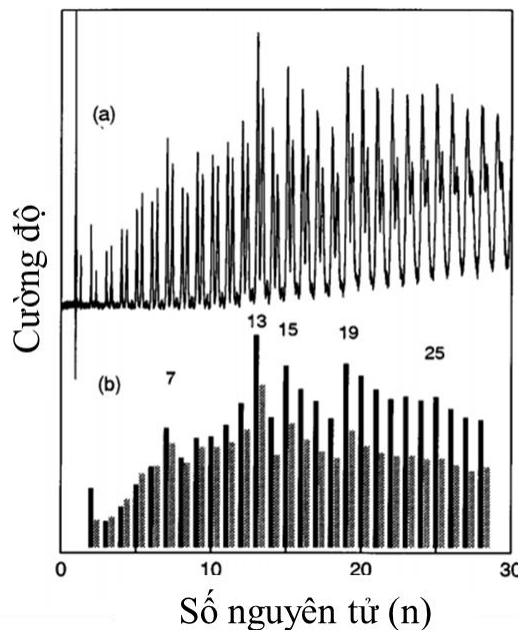
với  $\Omega_{\perp} \cdot \Omega_z = 1$ . Nếu  $\Omega_{\perp} = \Omega_z$ , thì phương trình 1.8 sẽ trở về bài toán hình cầu. Trường hợp  $\Omega_{\perp} \neq \Omega_z$ , các lớp vỏ con được hình thành và các đặc trưng xuất hiện khi  $n = 4, 6, 14, 18, 26, 30, 34, 50, 54, 68, \dots$ . Biểu đồ Clemenger-Nilsson trong Hình 1.9 cho thấy năng lượng của các đơn hạt như là một hàm của  $\eta$  với giá trị cụ thể  $U = 0.04$ . Tổng năng lượng của cả cụm nguyên tử có thể được biểu diễn dưới dạng năng lượng của các hạt đơn lẻ. Đối với thế năng của các hạt đơn lẻ, tổng năng lượng điện tử của một cụm nguyên tử gồm  $N$  nguyên tử là tổng năng lượng của các hạt đơn lẻ:

$$E_{\text{total}}(\eta, n) = \frac{3}{4} \sum_{i=1}^n E_i(\eta, n_x, n_y, n_z) \quad (1.10)$$

Trong đó  $n_x$ ,  $n_y$ , và  $n_z$  là các số lượng tử dao động điều hòa. Trạng thái  $1s$  ( $n_x, n_y, n_z$ ) =  $(0, 0, 0)$ , với trạng thái  $1p$  thì các số lượng tử được biểu diễn là  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$  và  $(0, 0, 1)$ . Đường cong tổng năng lượng thu được đạt giá trị cực tiểu tại  $\eta_0$  ( $n$ ) và được biểu thị bằng một dấu chấm ở mức bị chiếm cao nhất trên giản đồ năng lượng, xem Hình 1.9. Bằng quy trình này, người ta thu được các dạng hình cầu cho các cụm nguyên tử có lớp vỏ kín ( $\eta = 0$ ) và các khối hình cầu có dạng hình tròn hoặc méo đối với các cụm nguyên tử có lớp vỏ chưa điền đầy. Các mức năng lượng của một cụm nguyên tử có thể thu được bằng cách vẽ một đường thẳng đứng đi qua  $\eta_0$  ( $N$ ). Các giao thoa giữa các đường cong mức năng lượng tương ứng với các mức năng lượng của cụm nguyên tử.

#### 1.1.4. Cấu trúc vỏ hình học của các cụm nguyên tử

Cho đến nay, cấu trúc vỏ điện tử Jellium và Clemenger-Nilsson chủ yếu được quan sát thấy trong các cụm nguyên tử kim loại đơn giản [7]. Hai mô hình vỏ điện tử này mô tả sự bền vững của cụm nguyên tử dựa trên năng lượng của các điện tử tự do trong trường thế tạo bởi sự sắp xếp các lõi ion. Trong số đó, các cụm nguyên tử kim loại kiềm và kim loại quý được mô tả khá tốt bởi mô hình vỏ Clemenger-Nilsson vì các orbital lõi (phân lớp  $d$  điền đầy hoặc lớp vỏ khí hiếm) và các orbital hóa trị ( $sp$ ) được ngăn cách bởi một khoảng trống năng lượng tương đối lớn.

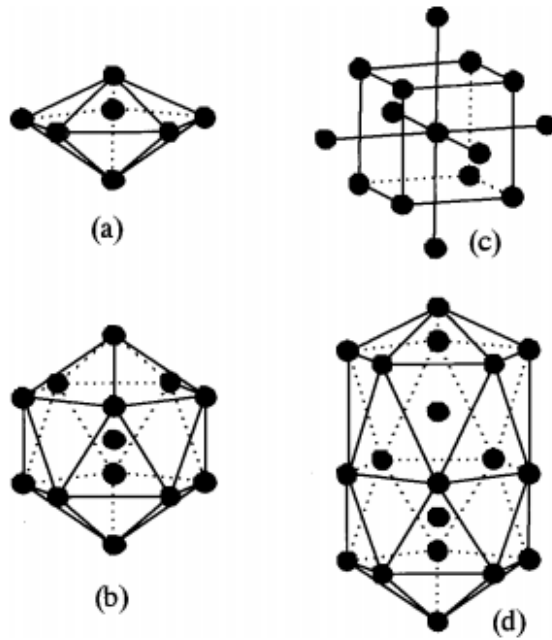


Hình 1.10. (a) Phổ khối của cụm nguyên tử  $Ti_n$ . (b) Số lượng  $Ti_n$  (đen) và  $Ti_nO$  (xám) [50].

Đối với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp, với cấu hình điện tử gồm các orbital phân lớp  $d$  chưa được điền đầy sẽ làm thay đổi hoàn toàn bức tranh vỏ điện tử Jellium và Clemenger-Nilsson. Do số lượng điện tử hóa trị ở phân lớp  $d$  của các nguyên tử này 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. Tính chất của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp do đó biến đổi rất phức tạp theo thành phần và kích thước. Các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp bền vững thường tuân theo quy luật cấu trúc vỏ hình học xếp chặt đối xứng giống như các cụm nguyên tử khí hiếm. Đã có rất nhiều quan sát cả về thực nghiệm lẫn tính toán lý thuyết cho thấy rằng cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp cấu trúc icosahedron (nhị thập diện) chứa 13 nguyên tử có sự bền vững rất cao [48-50]. Hình 1.10 biểu diễn sự thay đổi cường độ phổ khối của cụm nguyên tử Titanium ở các kích thước khác nhau. Các dao động trong phổ khối của các cụm nguyên tử Titanium liên quan tới sự tồn tại của cấu trúc vỏ hình học. Các đỉnh có cường độ cao hoặc giảm đột ngột sau các kích thước nhất định, ví dụ tại  $n = 7, 13, 15, 19, 23,$  và  $25$ . Các đỉnh này của cụm nguyên tử Titanium liên quan đến cấu trúc hình học đối xứng xếp chặt, tương ứng với các cụm nguyên tử có kích thước với  $n_i = 1 + \sum_{k=1}^i (10k^2 + 2)$  nguyên tử.

Một số mô hình cấu trúc bền vững của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp được biểu diễn trong Hình 1.11. Những biến đổi mạnh mẽ của các cụm nguyên tử có kích thước 13 nguyên tử được cho là do chúng có cấu trúc nhị thập diện đối xứng, trong khi các cụm nguyên tử với kích thước 15 nguyên tử lại tạo thành cấu trúc BCC bền vững về mặt hình học. Cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác được xác định với cụm nguyên tử chứa 7 nguyên tử. Và với cụm nguyên tử có kích thước 19 nguyên tử, là sự kết hợp một phần của khối hình lưỡng tháp ngũ giác và khối hình nhị thập diện. Cụm nguyên tử có cả cấu trúc điện tử đóng kín và cấu trúc hình học đối xứng thường có độ bền vượt trội. Không chỉ các kim loại chuyển tiếp và khí hiếm mà một số cụm nguyên tử khác cũng ưa thích mô hình phát triển với lớp vỏ hình học đối xứng xếp chặt. Ví dụ, sự bền vững của các cụm nguyên tử  $(NaI)_n$  và  $In_n$  được cải thiện các mặt tương ứng là hình vuông và hình tam giác của các cấu trúc hình khối và cấu trúc bát diện được hoàn thành. Các cụm nguyên tử như  $Ca_n$ ,  $Mg_n$ , và  $(C_{60})_n$  cũng tạo ra một mô hình tăng trưởng hình nhị thập diện [48].

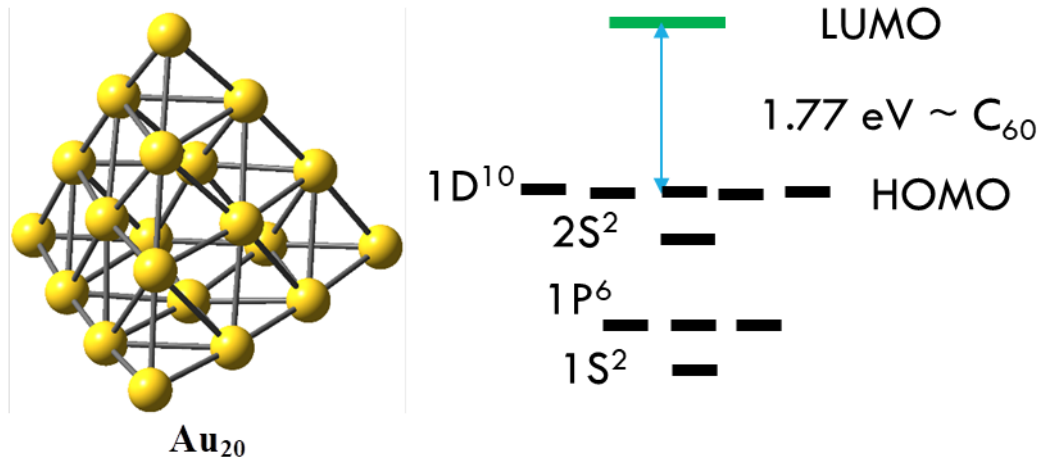




*Hình 1.11.* Cấu trúc hình học bên của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp: (a) lưỡng tháp ngũ giác ( $n = 7$ ), (b) nhị thập diện ( $n = 13$ ), (c) BCC ( $n = 15$ ), and (d) hai nhị thập diện chỗng khí ( $n = 19$ ) [50].

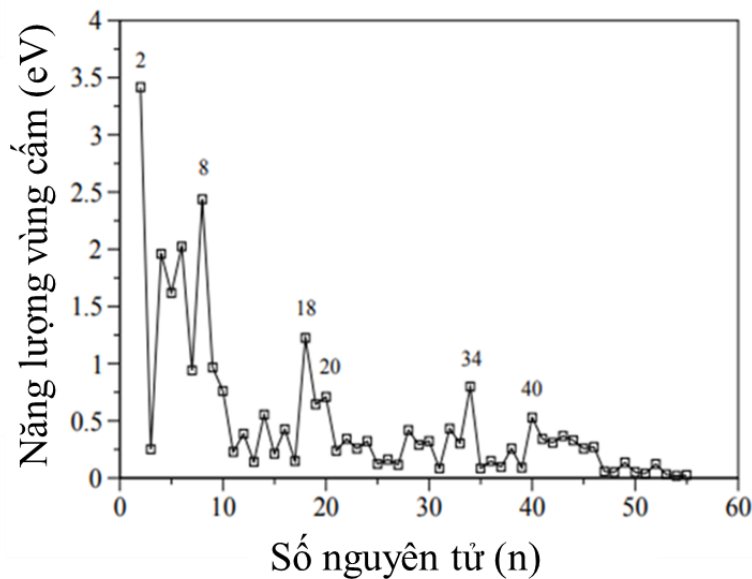
### 1.1.5. Vùng cấm HOMO-LUMO

Bên cạnh sự khác biệt về liên kết, cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử, một thông số rất quan trọng trong việc xem xét sự bền vững của cụm nguyên tử là vùng cấm năng lượng HOMO-LUMO. Các cụm nguyên tử có vùng cấm HOMO-LUMO càng cao thì càng bền về mặt tương tác và ngược lại. Các cụm nguyên tử có cấu trúc điện tử đóng kín thường có giá trị vùng cấm HOMO-LUMO lớn hơn các cụm nguyên tử có cấu trúc điện tử mở [51, 52]. Hình 1.12 thể hiện cấu trúc tứ diện đối xứng  $Au_{20}$  có vùng cấm HOMO-LUMO lớn tương đương với fullerene  $C_{60}$ . Như quan sát ở hình vẽ,  $Au_{20}$  sở hữu một cấu trúc hình tứ diện hoàn hảo ( $T_d$ ) với vùng cấm lớn (1,77 eV), tương đương với cấu trúc cầu  $C_{60}$  (khoảng 1,8 eV), cho thấy cụm nguyên tử này có đặc tính tương tự như khí trơ. Sự bền vững của  $Au_{20}$  được cho là do sự hình thành của lớp vỏ điện tử lấp đầy với 20 điện tử.



Hình 1.12. Cấu trúc hình học và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của cụm nguyên tử  $Au_{20}$ .

Vùng cấm HOMO-LUMO được tính toán cho cụm nguyên tử Cu thể hiện trong Hình 1.13 cho thấy nó đặc biệt lớn tại các kích thước  $n = 2, 8, 18, 20, 34$  và  $40$  do có lớp vỏ điện tử đóng kín [53].



Hình 1.13. Vùng cấm HOMO-LUMO trong các cụm nguyên tử  $Cu_n$  [53].

## 1.2. Cụm nguyên tử nhị nguyên

Cụm nguyên tử đồng nhất của một nguyên tố đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu từ những năm 1990, chứng minh sự thay đổi mạnh mẽ về tính chất của các cụm nguyên tử (đặc biệt là các nguyên tử kim loại) theo kích thước của chúng. Cơ chế vật lý và hóa học của sự thay đổi theo kích thước này càng trở nên thú vị khi xuất hiện một nguyên tử tạp trong cụm nguyên tử đồng nhất. Những cụm

nguyên tử có chứa cả những nguyên tử kim loại điển hình, kim loại quý, kim loại chuyển tiếp hoặc cả những nguyên tố khác. Do đó, sự vận động và phát triển cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử nhị nguyên rất phức tạp. Chúng tổ hợp, đan xen giữa mô hình cấu trúc vô hình học và mô hình cấu trúc vô điện tử, tùy thuộc vào kích thước và thành phần cụm nguyên tử. Do đó, cụm nguyên tử nhị nguyên là một đối tượng nghiên cứu rất thú vị. Các kỹ thuật chế tạo cụm nguyên tử nhị nguyên (điều khiển chính xác kích thước và thành phần) kết hợp với kiến thức về mô hình vô điện tử của các cụm nguyên tử cho phép thiết kế và tạo ra những cụm nguyên tử không chỉ bền vững mà còn có những tính chất dị thường. Một trong những kỹ thuật để tạo thành và điều khiển tính chất của cụm nguyên tử nhị nguyên là pha tạp các nguyên tử với nhau. Những nguyên tử tạp chất được đưa vào với mục đích làm biến đổi cấu trúc hình học hoặc để thay đổi tính chất lớp vô điện tử của cụm nguyên tử nền, từ đó biến đổi tính chất của chúng.

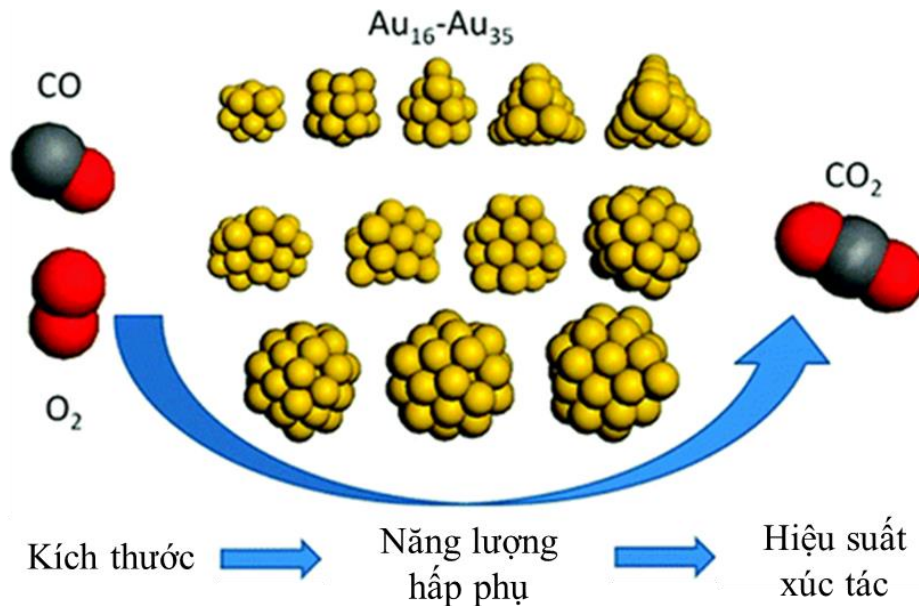
### ***1.2.1. Tính chất xúc tác***

Các cụm nguyên tử chứa vài tới vài chục nguyên tử có khả năng đem lại những tính chất độc đáo và bất ngờ. Trong lĩnh vực xúc tác, các cụm nguyên tử là một trong những đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu vì những biến đổi dị thường được kỳ vọng ở kích thước nhỏ so với cấu trúc khối của vật liệu tương ứng. Ngoài ra, các cụm nguyên tử còn bị chi phối bởi các hiệu ứng giam giữ lượng tử, dẫn đến sự hình thành lớp vô điện tử giống như nguyên tử thay vì các dải năng lượng liên tục. Những đặc điểm này dẫn đến những khả năng xúc tác phong phú theo kích thước của cụm nguyên tử, được điều chỉnh bởi sự tác động lẫn nhau giữa hình học và cấu trúc điện tử của chúng. Mỗi cụm nguyên tử có thể được xem như các tâm hoạt tính độc lập với số lượng lớn các nguyên tử ở bề mặt so với số nguyên tử bên trong của chúng, khả năng thay đổi hoạt tính và độ chọn lọc của phản ứng một cách dị thường chỉ bằng một điều chỉnh nhỏ ở cấp độ nguyên tử.

Nghiên cứu khả năng xúc tác của cụm nguyên tử một mặt phục vụ mục đích mở rộng hiểu biết cơ bản về các cơ chế phản ứng, mặt khác với kỳ vọng sử dụng việc khảo sát các quá trình xúc tác của các cụm nguyên tử nhỏ cô lập trong pha khí làm tiền đề để hiểu và tiên đoán các phản ứng diễn ra trong các hệ thống phức tạp hơn. So với một số phương pháp và kỹ thuật thông thường được sử dụng để nghiên cứu các hệ xúc tác phức tạp, cách tiếp cận này có một số lợi thế. Đầu tiên, các cụm

nguyên tử có thể được tạo ra trong các điều kiện xác định trước, với sự kiểm soát về kích thước, thành phần và trạng thái tích điện [54-56]. Thứ hai, các cụm nguyên tử trong pha khí chỉ tương tác với (các) phân tử được lựa chọn trong điều kiện chân không cao của các thí nghiệm. Thứ ba, do số lượng nguyên tử trong cụm nguyên tử rất nhỏ, các tính chất của cụm nguyên tử có thể được dự đoán bằng các phương pháp tính toán lượng tử và so sánh với kết quả thực nghiệm ở điều kiện tương tự. Chính vì những lý do đó, tìm hiểu tính chất xúc tác các cụm nguyên tử có thể được sử dụng để làm sáng tỏ bản chất phức tạp của các phản ứng trong thực tế.

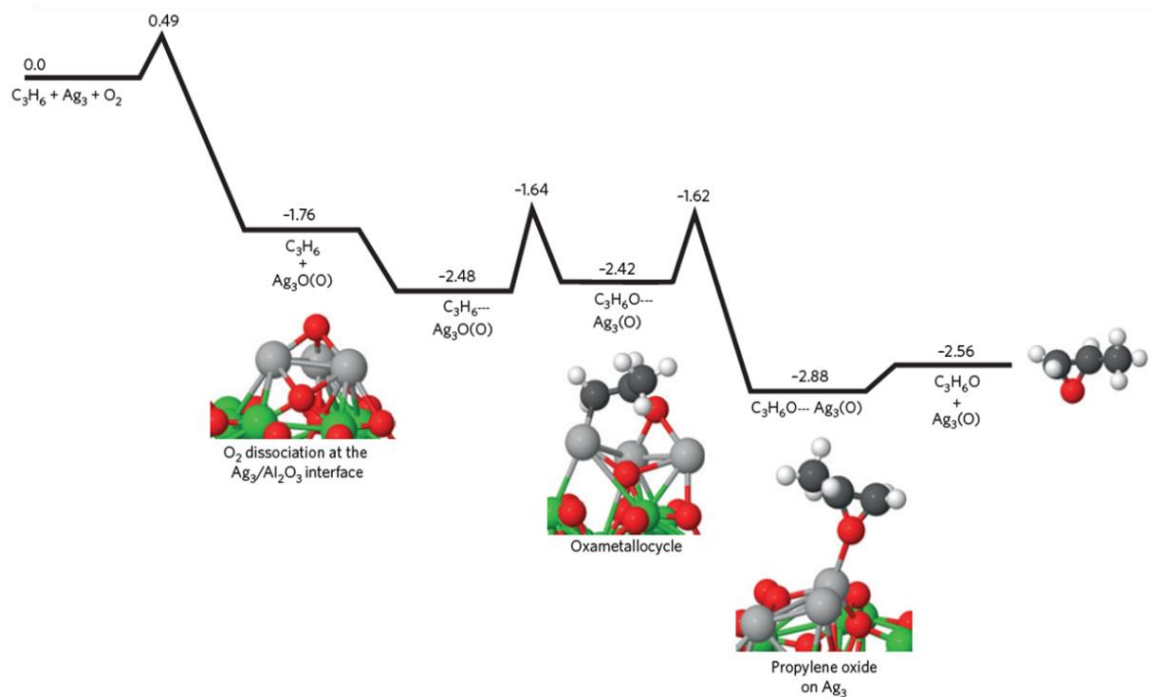
Các cụm nguyên tử vàng có thể xem như một ví dụ điển hình về khả năng xúc tác dị thường. Vàng khối được biết đến như một vật liệu trơ với các phản ứng hóa học, cho đến những năm 1980 khi các hạt nano vàng và nhỏ hơn nữa là các cụm nguyên tử vàng thể hiện hoạt tính xúc tác mạnh trong quá trình oxi hóa CO [57]. Phát hiện này mở ra một hướng nghiên cứu thú vị với số lượng lớn các công bố liên quan hàng năm, trải rộng trên nhiều cụm nguyên tử của nhiều loại nguyên tố khác nhau, nhằm làm rõ quy luật xúc tác, tối ưu hoạt tính xúc tác, và thiết kế các vật liệu xúc tác tiên tiến dựa trên các cụm nguyên tử tiềm năng [58].



*Hình 1.14.* Các cụm nguyên tử vàng Au<sub>16-35</sub> thể hiện khả năng xúc tác đáng chú ý trong phản ứng oxi hóa CO [54].

Bên cạnh cụm nguyên tử vàng, hiện tượng hoạt tính xúc tác đối với quá trình oxi hóa CO tăng đột biến ở cụm nguyên tử Pd<sub>2</sub> và Pd<sub>20</sub> cũng rất thú vị. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử này có các điện tử chưa ghép cặp hoạt động mạnh

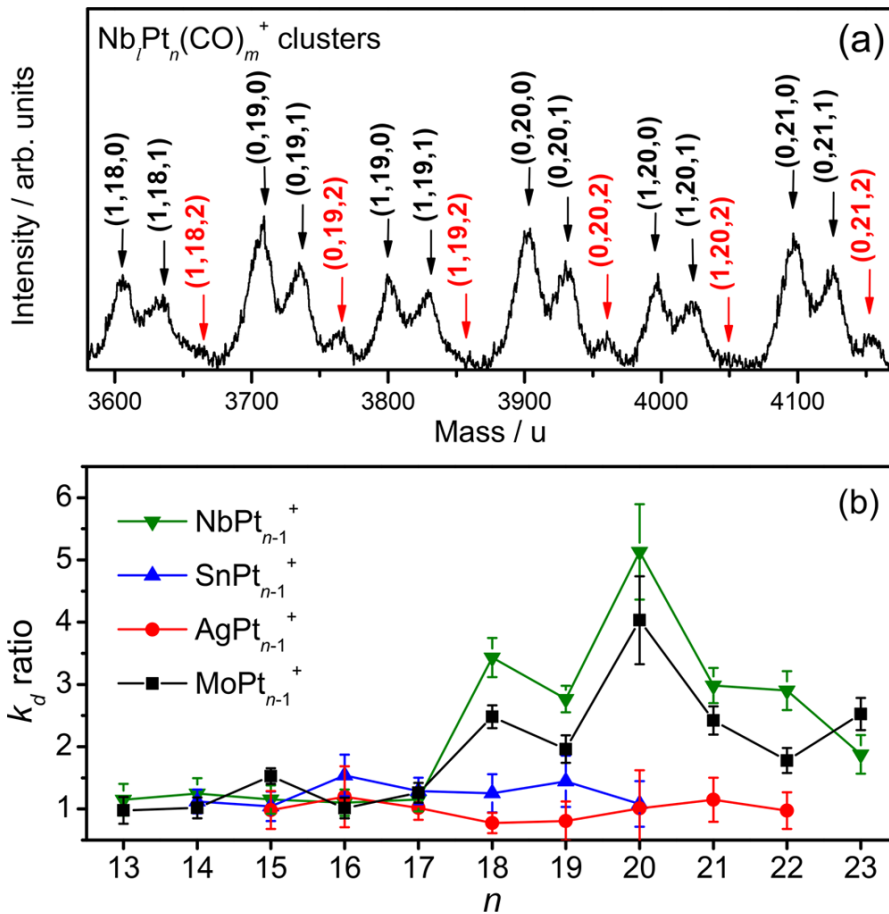
[59] trong khi những cụm nguyên tử Pd có cấu trúc điện tử điền đầy có hoạt tính xúc tác thấp. Một ví dụ điển hình khác có thể kể đến là nghiên cứu của Lei và các cộng sự về động lực học của quá trình tạo oxide propylene ở nhiệt độ thấp (dưới 200°C). Các quan sát thực nghiệm và tính toán lượng tử đã cho thấy khả năng xúc tác của các cụm nguyên tử bạc có sự tương quan mạnh với kích thước của chúng nhưng rõ ràng nhất ở  $\text{Ag}_3$  (xem Hình 1.15) [60]. Những kết quả này cùng với nhiều dữ liệu từ các nhóm nghiên cứu khác nhau đã khẳng định tiềm năng của các cụm nguyên tử trong vai trò xúc tác và thôi thúc các nhà khoa học tiếp tục tìm kiếm, quy luật hóa, và thiết kế những cụm nguyên tử có hoạt tính xúc tác cao nhưng lại bền vững cả về cấu trúc hình học lẫn cấu trúc điện tử để có thể tổng hợp trong dung dịch bằng phương pháp hóa học.



Hình 1.15. Động lực học của quá trình epoxy hóa propylene sử dụng xúc tác cụm nguyên tử bạc  $\text{Ag}_n$  [60].

Trong khi kích thước của các cụm nguyên tử được biết đến là một thông số hiệu quả để thay đổi số lượng các điện tử chưa ghép cặp và do đó thay đổi hoạt tính xúc tác của chúng từ những năm 1980, với sự phát triển của các phương pháp thực nghiệm chế tạo cụm nguyên tử đa thành phần, các cụm nguyên tử nhị nguyên (hoặc đa nguyên) với khả năng kiểm soát nhiều hơn một loại nguyên tử bắt đầu được tạo ra bằng từ những năm 2000. Chính khả năng đồng thời điều khiển kích thước và thành phần ở cấp độ nguyên tử giúp các cụm nguyên tử nhị nguyên trở thành đối

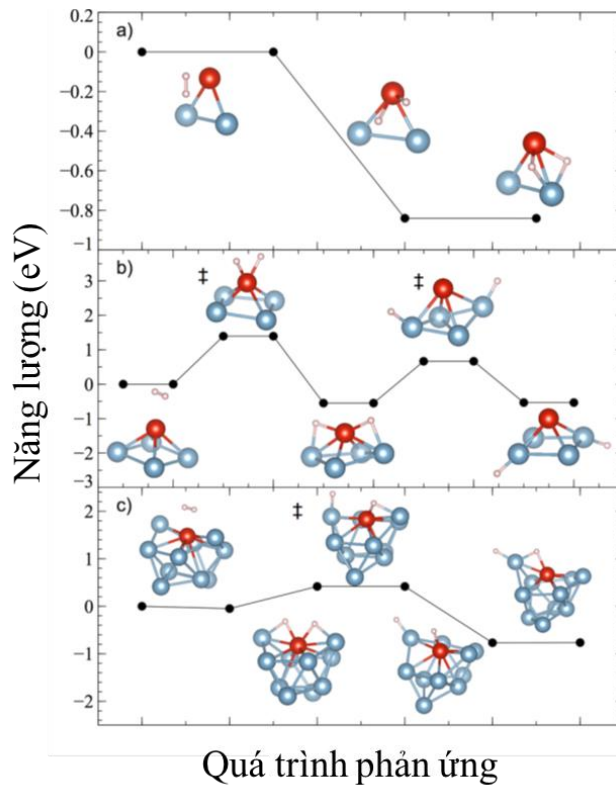
tượng độc đáo trong nghiên cứu với khả năng điều khiển quá trình xúc tác ở cấp độ nhỏ nhất có thể, thậm chí cho phép tạo ra những hệ xúc tác chưa từng tồn tại trong tự nhiên [61].



Hình 1.16. (a) Phổ khối của  $\text{Pt}_n^+$  và  $\text{NbPt}_{n-1}^+$  sau khi tương tác với CO trong buồng phản ứng. Các ký hiệu  $(l, n, m)$  biểu diễn  $\text{Nb}_l\text{Pt}_n^+(\text{CO})_m$ . (b) Tỷ lệ giữa tốc độ phân ly CO của cụm nguyên tử Pt pha tạp và cụm nguyên tử Pt [62].

Trong thực tế, các thí nghiệm trong pha khí trên các cụm nguyên tử kim loại quý Pt pha tạp với Nb, Mo, Sn và Ag đã được thực hiện để làm rõ bản chất của những tương tác phức tạp giữa các hạt nano hợp kim nền Pt với CO thường gặp trong pin nhiên liệu hydro trao đổi màng proton (PEM) [62, 63]. Một ví dụ về phổ khối của các cụm nguyên tử  $\text{Pt}_n^+$  và  $\text{NbPt}_{n-1}^+$  tương tác với CO được biểu diễn trong Hình 1.16 biểu diễn tỷ lệ cường độ tín hiệu của cụm nguyên tử với  $(\text{CO})_2$  (mũi tên đỏ) và cụm nguyên tử không chứa  $(\text{CO})_2$  của hệ Pt pha tạp thấp hơn nhiều so với hệ Pt không pha tạp. Kết quả này có thể được giải thích bằng sự giảm năng lượng hấp thụ của CO một cách đáng kể khi pha tạp Nb ở một số kích thước nhất định ( $n = 18-22$ ). Lập luận này đã được chứng minh thông qua số liệu về tỷ lệ tốc độ phân ly CO

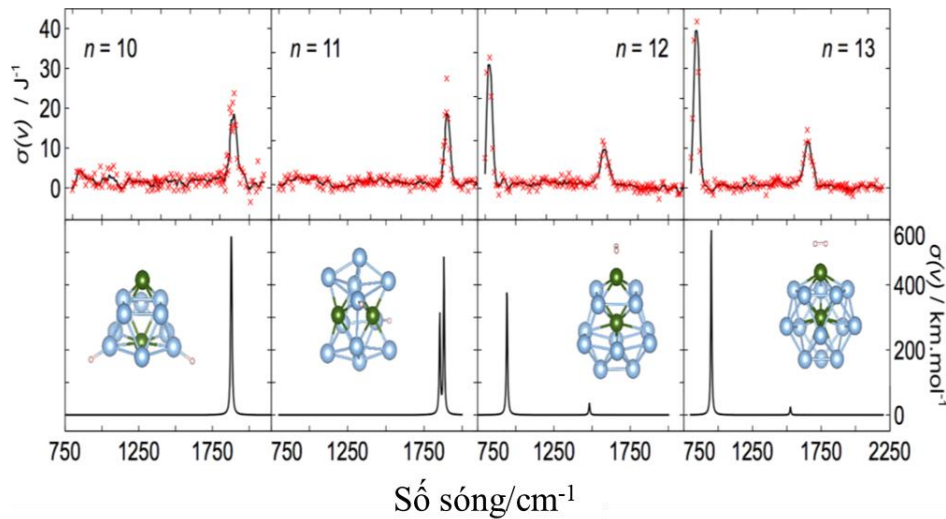
của các cụm nguyên tử Pt pha tạp với các cụm nguyên tử Pt không pha tạp (xem Hình 1.16b).



Hình 1.17. Quá trình hấp thụ  $H_2$  của  $Al_2V^+$ ,  $Al_4V^+$ , và  $Al_{10}V^+$  [55].

Các cụm nguyên tử nhôm  $Al_n$  cũng là một ví dụ điển hình khác. Khả năng xúc tác đặc biệt của các cụm nguyên tử  $Al_n$  với  $H_2$  đã sớm được phát hiện [56]. Nhôm là một trong những kim loại nhẹ nhất và có trữ lượng lớn nhất trên Trái đất, do đó nghiên cứu cơ chế xúc tác của cụm nguyên tử nhôm được xem như cách tiếp cận lý tưởng để hiểu rõ cơ chế hấp thụ cho ứng dụng tích trữ hydro. Tuy nhiên, giống như ở dạng vật liệu khối, các cụm nguyên tử nhôm đều cần một năng lượng kích hoạt lớn để có thể phân ly phân tử hydro [64]. Khi được pha tạp với một số nguyên tử kim loại chuyển tiếp, động lực học của quá trình hấp thụ hydro trên bề mặt các cụm nguyên tử nhôm có nhiều thay đổi. Hình 1.17 biểu diễn kết quả thực nghiệm mô tả cơ chế hấp thụ  $H_2$  của  $Al_2V^+$ ,  $Al_4V^+$  and  $Al_{10}V^+$ . Có thể thấy với  $n = 2$ , phản ứng với hydro xảy ra gần như vô điều kiện và với  $n = 10$  chỉ cần một năng lượng kích hoạt nhỏ tương đương với năng lượng nhiệt của cụm nguyên tử (cỡ 0,2 eV). Trong trường hợp  $n = 4$ , quá trình hấp thụ hydro rất khó xảy ra do cụm nguyên tử  $Al_4V^+$  cần phải vượt qua 2 rào thế với năng lượng xấp xỉ 1,5 eV.





Hình 1.18. Phổ hồng ngoại thực nghiệm và mô phỏng của cụm nguyên tử  $\text{Al}_n\text{Rh}_2^+$  ( $n = 10-13$ ) khi hấp thụ một phân tử  $\text{H}_2$  [65].

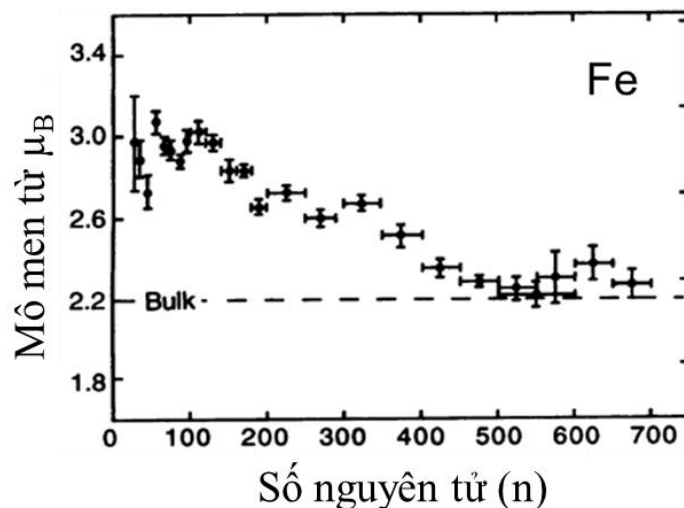
Các cụm nguyên tử rhodium cũng được biết đến với khả năng hấp thụ  $\text{H}_2$  mạnh [65]. Ý tưởng kết hợp Rh với một nguyên tố nhẹ như Al để làm tăng khả năng ứng dụng trong thực tế đã được nhiều nhà khoa học quan tâm. Trong trường hợp này, cụm nguyên tử  $\text{Al}_n\text{Rh}$  có thể xem là một mô hình lý tưởng để nghiên cứu cơ chế cũng như tìm kiếm các thông số tối ưu của hợp kim này ở cấp độ nhỏ nhất. Kết quả đo và tính toán phổ hồng ngoại của cụm nguyên tử  $\text{Al}_n\text{Rh}_2^+$  ( $n = 10-13$ ) khi hấp thụ một phân tử  $\text{H}_2$  được biểu diễn trong Hình 1.18. Sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm và tính toán giúp cho các nhà khoa học có thể xác định chính xác quá trình động lực học và cơ chế hấp thụ phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Al}_n\text{Rh}_2^+$  với  $\text{H}_2$  ở điều kiện thường, làm tiền đề cho việc chế tạo các hợp kim có đặc tính hấp thụ hydro thích hợp. Bên cạnh đó, việc chế tạo và nghiên cứu các cụm nguyên tử pha tạp chứa số ít các nguyên tử kim loại quý cũng đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi. Kích thước nhỏ của các cụm nguyên tử làm giảm số lượng nguyên liệu cần thiết, đặc biệt đối với các chất xúc tác sử dụng kim loại quý, giúp tăng hiệu quả kinh tế và khả năng ứng dụng.

### 1.2.2. Tính chất từ

Những nghiên cứu lý thuyết đã sớm chỉ ra rằng tính chất từ của một cụm nguyên tử phụ thuộc vào cấu trúc hình học của nó [67]. Ví dụ, cấu trúc bền vững dạng phẳng của cụm nguyên tử  $\text{Li}_4$  có mô men từ spin bằng 0 trong khi đồng phân tứ diện lại có mô men từ spin  $4 \mu_B$ . Bản chất của sự thay đổi này được giải thích là do sự biến đổi của các mức năng lượng của điện tử chuyển động trong trường thế



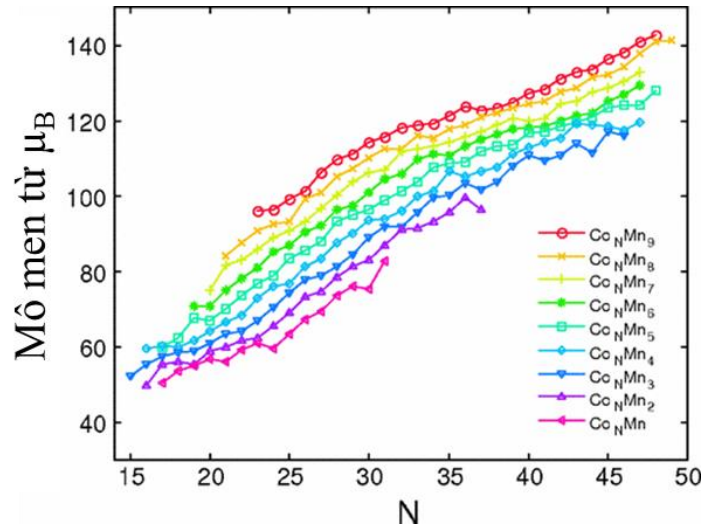
tạo ra bởi các cấu trúc hình học khác nhau. Mối quan hệ giữa cấu trúc hình học và tính chất từ của các cụm nguyên tử đã truyền cảm hứng cho việc tạo ra những cụm nguyên tử đặc biệt ở đó tính chất từ của chúng có thể được điều khiển bằng cách thay đổi cấu trúc [67]. Thú vị hơn nữa, những nghiên cứu thực nghiệm sau đó đã chỉ ra rằng cụm nguyên tử của những nguyên tố phi từ ở dạng khối như V, Rh, và Pd lại có tính chất từ rõ rệt [68]. Những cụm nguyên tử của nguyên tố Mn thể hiện tính chất sắt từ trong khi ở dạng khối chúng lại có tính chất phản sắt từ [69]. Mô men từ spin trên mỗi nguyên tử trong các cụm nguyên tử  $\text{CoMn}_n$  được xác định tăng theo nồng độ Mn (Hình 1.20), trái ngược với cấu trúc của chúng khi ở dạng khối [70]. Mô men từ spin của các cụm nguyên tử Fe, Ni, và Co thể hiện những biến đổi khác thường theo kích thước. Kết quả thực nghiệm cho thấy những cụm nguyên tử này không chỉ có tính siêu thuận từ mà mô men từ spin của chúng còn tăng bất thường khi kích thước của cụm nguyên tử giảm (Hình 1.18) [66].



Hình 1.19. Mô men từ của cụm nguyên tử sắt tăng khi kích thước cụm nguyên tử  $n$  giảm [66].

Các cụm nguyên tử nhị nguyên với sự tham gia của kim loại chuyển tiếp 3d, 4d và 5d được kì vọng có thể hình thành các siêu nguyên tử từ bền vững như khí tro nhưng lại có tính chất tương tự như cụm nguyên tử của các nguyên tố sắt từ Fe, Ni, và Co. Tuy nhiên, do sự bền vững của các siêu nguyên tử thường đến từ cấu hình vỏ điện tử điền đầy của chính nó, sự tồn tại của siêu nguyên tử do đó thường bị giới hạn trong các cụm nguyên tử không có điện tử tự do và do đó không có từ tính. Tương tự như trong lĩnh vực xúc tác, một trong những hướng nghiên cứu được quan tâm trong lĩnh vực tính chất từ của cụm nguyên tử đó là tìm kiếm khả năng đồng tồn

tại của cấu trúc vỏ điện tử tự do điền đầy và các điện tử chưa ghép cặp cục bộ (tạo thành các mô men từ spin của cụm nguyên tử). Các cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa nguyên tử kim loại quý và nguyên tử kim loại chuyển tiếp có thể là lời giải tiềm năng nhờ vào sự tương tác giữa các điện tử tự do cung cấp bởi các nguyên tử kim loại quý và các điện tử cục bộ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

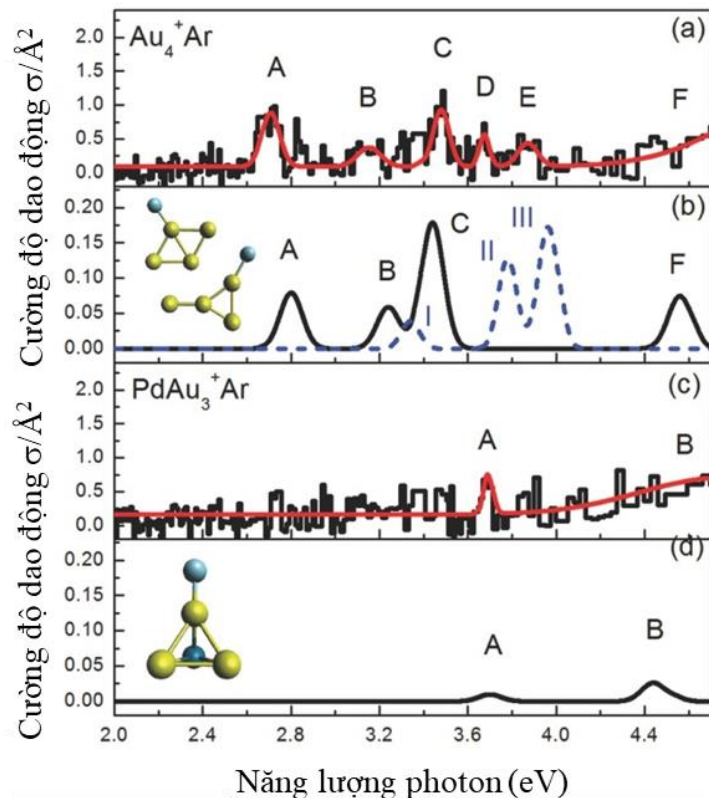


Hình 1.20. Tổng mô men từ của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_N\text{Mn}_M$  [70].

### 1.2.3. Tính chất quang

Nhiều kết quả nghiên cứu đã chứng minh tính chất của các cụm nguyên tử nhị nguyên có thể được điều chỉnh bằng cách pha tạp. Các nguyên tử tạp có thể làm thay đổi đáng kể cấu trúc hình học, dẫn tới những thay đổi tính chất điện tử, mô men từ spin và tính bền vững của các cụm nguyên tử. Sự thay đổi cấu trúc hình học cũng ảnh hưởng đến một số tính chất quang của các cụm nguyên tử. Do đó, bằng cách lựa chọn những nguyên tử tạp thích hợp, các nhà khoa học có thể tác động đến tính chất quang của cụm nguyên tử để phục vụ một số ứng dụng nhất định. Một ví dụ có thể kể đến đó là kết quả sử dụng các nguyên tử tạp Pd để biến đổi cấu trúc và độ hấp thụ quang của các cụm nguyên tử vàng [71]. Trong khi cấu trúc của các cụm nguyên tử vàng nguyên chất có dạng phẳng, các cụm nguyên tử vàng pha tạp Pd lại ưa thích dạng cấu trúc 3D. Quan sát phổ hấp thụ hồng ngoại của cụm nguyên tử  $\text{Au}_n^+$  và  $\text{Au}_n\text{Pd}^+$  cho thấy sự biến đổi rõ rệt khi pha tạp (xem Hình 1.21). Các tính toán lượng tử bằng phương pháp phiếm hàm mật độ cho thấy mối tương quan giữa sự thay đổi này với sự chuyển dịch mật độ điện tử. Trong khi Pd mang điện tích âm trong cụm nguyên tử  $\text{Au}_3\text{Pd}^+$ , phần lớn điện tích dịch chuyển tới các nguyên tử Au trong cụm nguyên tử  $\text{Au}_4\text{Pd}^+$  để lại điện tích dương trên nguyên tử Pd. Kết quả này

được giải thích bởi sự thay đổi cấu trúc cụm nguyên tử. Cường độ dao động của quá trình chuyển đổi quang học bị giảm đáng kể khi pha tạp một nguyên tử Pd vào cụm nguyên tử  $\text{Au}_4^+$  và  $\text{Au}_4^+\text{Ar}$ . Hiệu ứng dập tắt quan sát thấy trên cụm nguyên tử  $\text{PdAu}_3^+$  được gây ra bởi sự thay đổi cấu trúc do nguyên tử pha tạp Pd, ngoài những thay đổi trong cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử. Ngoài ra, phân tích quỹ đạo của sự chuyển đổi quang học được thực hiện để xác định các mức liên quan đến sự hấp thụ quang học của các cụm nguyên tử vàng tinh khiết và cụm nguyên tử vàng pha tạp Pd. Sự giảm mật độ s gần mức năng lượng Fermi, ảnh hưởng bởi sự pha tạp Pd, gây ra sự dập tắt hấp thụ quang học. Đối với cụm nguyên tử  $\text{Au}_4^+$  nguyên chất, sự lai hóa  $s-d$  thể hiện rõ nét, hiện tượng này giảm đi khi pha tạp nguyên tử Pd. Tuy nhiên, hiệu ứng này phụ thuộc rất lớn vào kích thước cụm nguyên tử. Các cấu trúc của  $\text{Au}_5^+$  ít bị ảnh hưởng bởi việc pha tạp thêm nguyên tử Pd. Sự chuyển giao điện tích nhỏ hơn do nguyên tử pha tạp gây ra trong các cụm nguyên tử này phản ánh một hiệu ứng tương đối nhỏ đối với sự hấp thụ quang học.



Hình 1.21. Phổ hấp thụ hồng ngoại thực nghiệm (hình a và c) và tính toán lý thuyết (hình b và d) của các đồng phân có năng lượng thấp nhất đối với  $\text{Au}_4^+\text{Ar}$  và  $\text{PdAu}_3^+\text{Ar}$  [71].

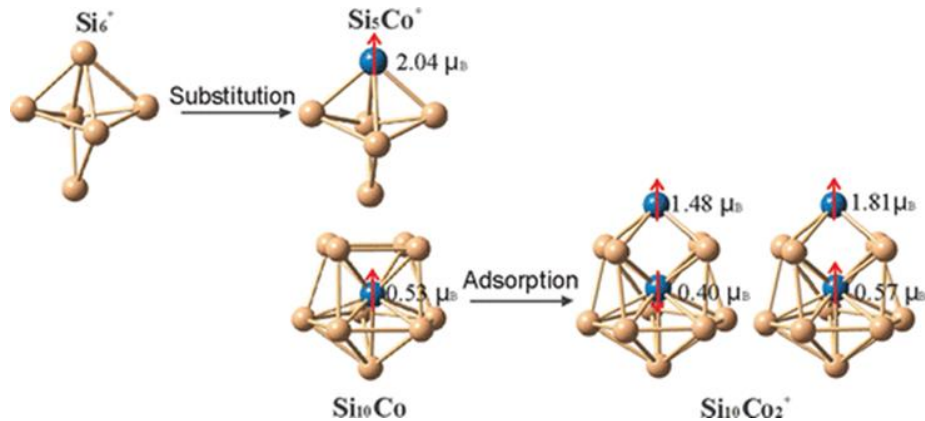
### **1.3. Cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa kim loại chuyển tiếp**

Như đã trình bày ở mục 1.2, một cụm nguyên tử lý tưởng trong vai trò xúc tác là cụm nguyên tử bền vững với lớp vỏ điện tử hóa trị điền đầy hoặc/và cấu trúc hình học đối xứng nhưng đồng thời phải có những điện tử chưa ghép cặp cục bộ để tham gia tích cực vào quá trình động lực học của phản ứng. Trong khuôn khổ đó, cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa nguyên tố kim loại chuyển tiếp được xem như một trong những mô hình tiềm năng để nghiên cứu thiết kế các vật liệu có tính xúc tác ở cấp độ cơ bản nhất. Trong khi kích thước của một cụm nguyên tử có thể được điều chỉnh để thay đổi lớp vỏ điện tử hóa trị hoặc/và thay đổi cấu trúc hình học của chính nó, pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp có khả năng tạo ra các điện tử chưa ghép cặp cục bộ không tham gia vào lớp vỏ điện tử hóa trị, từ đó tác động mạnh mẽ hoạt tính xúc tác của các cụm nguyên tử. Một số cụm nguyên tử nhị nguyên có chứa nguyên tố kim loại chuyển tiếp điển hình có thể kể đến như cụm nguyên tử của nguyên tố bán dẫn và nguyên tử kim loại chuyển tiếp, cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp và cụm nguyên tử của nguyên tử kim loại quý và nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

#### ***1.3.1. Cụm nguyên tử của nguyên tố silicon và nguyên tử kim loại chuyển tiếp***

Silicon và các hợp chất của silicon đã và đang là một trong những nguyên tố thu hút được sự chú ý đặc biệt do tầm quan trọng của chúng trong các lĩnh vực công nghiệp, quang học, vi điện tử và bán dẫn. Các hợp chất của silicon có rất nhiều đặc tính hữu ích, chủ yếu là do chúng có sự liên kết giữa các nguyên tử rất chặt chẽ và có sự sắp xếp rất phức tạp. Nhiều loại hợp chất khác nhau có chứa silicon như calcium-silicon là thành phần chính trong xi măng. Một số loại vật liệu giàu silicon còn được nung chảy để sản xuất đồ gốm có độ cứng cao, sản xuất thủy tinh, kính, ... Silicon còn có thể xuất hiện như một chất phụ gia điều chỉnh cơ tính trong quá trình sản xuất những chất khác như trong quá trình sản xuất gang, sắt. Trong công nghiệp bán dẫn, silicon là một trong những nguyên liệu cơ bản trong quá trình sản xuất chip máy tính hiện đại. Silicon pha tạp với arsenic, boron, gallium hay phosphorus để tạo ra vật liệu dẫn điện tốt hơn trong các transistor, pin mặt trời hay các thiết bị bán dẫn. Trong lĩnh vực y tế, siliconon là hợp chất dẻo chứa các liên kết silicon-oxy và silicon-carbon được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng như nâng ngực nhân tạo và kính áp tròng. Silicon ngậm nước vô định hình là vật liệu được ứng dụng

mạnh mẽ trong công nghiệp điện tử như chế tạo màn hình tinh thể lỏng và pin mặt trời.



*Hình 1.22.* Nguyên tử Co trong cụm nguyên tử  $\text{Si}_5\text{Co}^+$  thay thế đồng hình nguyên tử Si trong cụm nguyên tử  $\text{Si}_6^+$ . Cụm nguyên tử  $\text{Si}_{10}\text{Co}_2^+$  tồn tại hai đồng phân với cấu trúc điện tử khác nhau [72].

Với mong muốn sử dụng các vật liệu thông minh với cấu trúc có kích thước ngày một nhỏ hơn cho các ứng dụng trong khoa học công nghệ, nhiều tính chất của các cụm nguyên tử silicon kích thước dưới nano mét đã được nghiên cứu trong hai thập kỷ gần đây [73, 74]. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm về các cụm nguyên tử silicon đã được thực hiện bằng phương pháp hóa hơi sử dụng nguồn laser xung kết hợp với khối phổ kế pha khí [75]. Quá trình quang phân ly bằng laser của các cụm nguyên tử silicon với kích thước từ 1 tới 80 nguyên tử đã được nhiều tác giả khảo sát. Kết quả cho thấy các cụm nguyên tử có tính bền vững cao ở các kích thước  $\text{Si}_{10}^+$ ,  $\text{Si}_7$ ,  $\text{Si}_6^+$ , and  $\text{Si}_4$  [76-79]. Quy luật phát triển của các cụm nguyên tử silicon cũng được các nhà khoa học nghiên cứu làm rõ. Các cụm nguyên tử kích thước nhỏ có xu hướng tạo thành các cấu trúc hình chóp, trong khi các cụm nguyên tử silicon lớn hơn được phát triển dựa trên cấu trúc lõi lăng trụ tam giác. Tương tự như các vật liệu silicon khối, các cụm nguyên tử silicon thể hiện trạng thái spin thấp và không thể hiện tính chất từ [80].

Pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp vào các cụm nguyên tử silicon được xem như một cách tiếp cận thú vị để tạo ra các cụm nguyên tử bền vững với các tính chất vật lý và hóa học phong phú. Phổ hồng ngoại phân ly đa photon (IR multi-photon dissociation, IRMPD), quang phổ phân ly chọn lọc theo khối lượng (Mass-selected photofragmentation spectroscopy, MSPFS), và quang phổ lưỡng sắc từ trường tia X (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) kết hợp với tính toán

DFT đã được áp dụng để xác định các tính chất về cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, và sự bền vững của các cụm nguyên tử silicon pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp [27, 72, 81-87]. Trong số các kết quả điển hình có thể kể đến nghiên cứu các đặc tính cấu trúc và liên kết của các cụm nguyên tử  $\text{Cr}_2\text{Si}_n^-$  ( $n = 1-12$ ) bằng cách sử dụng quang phổ quang điện tử (Photoelectron spectroscopy, PES) kết hợp với các tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ [84]. Bin Yang và các cộng sự cho thấy rằng các cụm nguyên tử  $\text{Cr}_2\text{Si}_n^-$  ( $n = 1-7$ ) có cấu trúc ngoại diện với hai nguyên tử Cr nằm trên bề mặt của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n$ . Khi kích thước cụm nguyên tử  $\text{Cr}_2\text{Si}_n^-$  tăng lên, các cấu trúc bền nhất có một nguyên tử Cr bên trong lồng  $\text{Si}_n$  và nguyên tử Cr còn lại nằm trên bề mặt cụm nguyên tử. Các cụm nguyên tử  $\text{Cr}_2\text{Si}_6^-$  và  $\text{Cr}_2\text{Si}_{12}^-$  có cấu trúc hình lăng kính phản lục giác và giống cấu trúc xyclohexan, tương tự như với các cụm nguyên tử bền vững  $\text{V}_2\text{Si}_6^-$  và  $\text{V}_2\text{Si}_{12}^-$  [88]. Cấu trúc lăng kính phản lục giác của cụm nguyên tử  $\text{Cr}_2\text{Si}_{12}^-$  có thể đóng vai trò như một ô đơn vị cơ bản để phát triển thành các thanh/dây nano silicon. Liên kết hóa học và sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cr}$ ) được khảo sát bằng phương pháp quang phân ly laser ở bước sóng 532 và 355 nm [89]. Các cụm nguyên tử  $\text{Si}_6\text{M}^+$  được ghi nhận với mật độ xuất hiện nổi bật trong tất cả các quá trình quang phân ly, cho thấy rằng chúng có độ bền cao hơn so với các cụm nguyên tử kích thước khác. Đặc tính cấu trúc của các cụm nguyên tử silicon pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{Si}_n\text{X}^+$  đã được mở rộng cho  $\text{X} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ , và  $\text{Cu}$  [90]. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử cobalt-silicon đã được nghiên cứu bằng kỹ thuật phổ hấp thụ hồng ngoại [72] (xem Hình 1.22). Tác động khác nhau của các nguyên tử pha tạp Cu và V lên cấu trúc hình học và điện tử của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Cu}^+$  và  $\text{Si}_n\text{V}^+$  đã được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại kết hợp với lý thuyết phiếm hàm mật độ [17, 87, 91, 92]. Trong khi nguyên tử V có khả năng thay thế một nguyên tử Si ở vị trí có số phối trí cao, ngược lại nguyên tử Cu hấp thụ tốt hơn ở vị trí có số phối trí thấp hơn. Cách tiếp cận tương tự đã được áp dụng để nghiên cứu các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Nb}^+$  ( $n = 4-12$ ) [93]. Người ta thấy rằng tương tác giữa cụm nguyên tử Si với nguyên tử pha tạp Nb có vai trò tăng cường sự bền vững của cụm nguyên tử. Các nguyên tử Nb pha tạp thường chiếm các vị trí đỉnh của khung  $\text{Si}_n$  ở các kích thước  $n = 4-9$ , và vị trí bề mặt có số phối trí cao ở kích thước lớn hơn.

Trong số hệ thống các cụm nguyên tử silicon có chứa kim loại chuyển tiếp 3d, các cụm nguyên tử silicon pha tạp manganese đã và đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Nguyên tử Mn có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng là  $3d^54s^2$  với 5 điện tử lớp d chưa ghép cặp. Các điện tử chưa ghép cặp này được kì vọng có vai trò quan trọng trong việc hình thành lớp vỏ điện tử chưa ghép cặp của cụm nguyên tử silicon pha tạp trong khi 2 điện tử lớp s của Mn nếu tham gia vào lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử silicon sẽ tăng cường độ bền của cụm nguyên tử. Cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $Si_nMn^{\cdot+}$  đã được khảo sát bằng phương pháp phổ khối và quang phổ hồng ngoại kết hợp với lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT [19, 94]. Các cụm nguyên tử kích thước nhỏ ( $n = 6-10$ ) được xác định là các dẫn xuất thay thế của các cụm nguyên tử silicon tinh khiết với một nguyên tử Mn trên bề mặt, trong khi các cụm nguyên tử lớn hơn ( $n = 12-14$  và 16) có dạng cấu trúc giống fullerene, mà bền vững nhất là  $Si_{14}Mn^+$  [95]. Số lượng điện tử chưa ghép cặp của cụm nguyên tử  $Si_nMn^+$  giảm dần theo vị trí pha tạp của nguyên tử Mn từ ngoại diện đến định vị bên trong lồng  $Si_n^+$ . Điều này đã được chứng minh thông qua việc nghiên cứu các điện tử trên từng nguyên tử và mô men từ spin của cụm nguyên tử  $Si_nMn^+$  bằng phương pháp phổ hấp thụ tia X và quang phổ XMCD [96]. Các nghiên cứu khác về cấu trúc hình học và tính chất điện tử của cụm nguyên tử silicon pha tạp một nguyên tử Mn [97, 98] cũng cho kết quả tương tự khi các mô men spin từ của cả cụm nguyên tử  $Si_nMn$  bị dập tắt khi nguyên tử Mn di chuyển từ bề mặt đến vị trí trung tâm của lồng  $Si_n$ .

Từ những kết quả ấn tượng thu được khi pha tạp cụm nguyên tử silicon với một nguyên tử Mn, bài toán về sự biến đổi cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử silicon khi pha tạp thêm một nguyên tử Mn thứ hai càng trở nên thú vị. Các tương tác nội phân tử giữa hai nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn có thể tạo ra thêm một bậc tự do giúp điều chỉnh các đặc điểm về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử. Một vài nghiên cứu bước đầu đã cho thấy các cụm nguyên tử  $Si_nMn_2$  có nhiều đặc điểm hấp dẫn. Hai nguyên tử Mn có cấu hình sát từ hoặc phản sát từ tùy thuộc vào kích thước và điện tích của cụm nguyên tử  $Si_nMn_2$  ( $n = 1-8$ ). Cụm nguyên tử  $Mn_2Si_{15}$  có hai nguyên tử Mn được bao bọc ổn định trong cấu trúc khung tạo bởi 15 nguyên tử silicon, có trạng thái từ cơ bản bị dập tắt [99]. Sự bền vững của  $Mn_2Si_{15}$  đã được giải thích bởi sự xen phủ các orbital của hai

nguyên tử Mn và ống Si<sub>15</sub>. Một nghiên cứu khác về sự bền vững khi pha tạp phân tử Mn<sub>2</sub> trong ống Si<sub>18</sub> [100] cho thấy rằng các cụm nguyên tử Mn<sub>2</sub>Si<sub>18</sub><sup>-</sup> có cấu trúc điện tử điền đầy. Khác với các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn, quy luật biến đổi cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub> còn nhiều điểm chưa được nghiên cứu một cách hệ thống.

Trong nghiên cứu trước đây, các cấu trúc hình học bền của cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 1-10) đã được xác định bằng phương pháp tính toán phiếm hàm mật độ [101]. Cụm nguyên tử mang điện tích dương Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> được đặc biệt quan tâm vì chúng là đối tượng phổ biến nhất (so với các cụm nguyên tử trung hòa và ion âm) được tạo ra trong các thí nghiệm phân tử trong pha khí [19, 94, 97]. Các đồng phân cấu trúc được xây dựng và các phép tối ưu hóa hình học được thực hiện để xác định cấu trúc bền vững và năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>. Kết quả cho thấy rằng, cấu trúc hình học bền vững nhất đều chứa hai nguyên tử Mn nằm bên ngoài khung Si<sub>n</sub> và ở cách xa nhau (không có liên kết trực tiếp). Cụm nguyên tử Si<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> là cụm nguyên tử có sự bền vững tương đối cao hơn so với các cụm nguyên tử khác. Tuy nhiên, sự hình thành lớp vỏ điện tử và quá trình tương tác giữa các điện tử tự do của cụm nguyên tử Si và nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn vẫn chưa được nghiên cứu làm rõ. Liệu có sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử kín và điện tử chưa ghép cặp ở một kích thước nào đó trong cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> không? Bên cạnh đó, năng lượng cần thiết để xảy ra phản ứng phân ly của một số kênh phổ biến trong cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> chưa được phân tích để xác định độ bền vững động học của cụm nguyên tử. Đây là những câu hỏi quan trọng, cung cấp các thông tin hữu ích để so sánh với các thí nghiệm xúc tác phân tử, thí nghiệm quang phân ly về các cụm nguyên tử này trong tương lai.

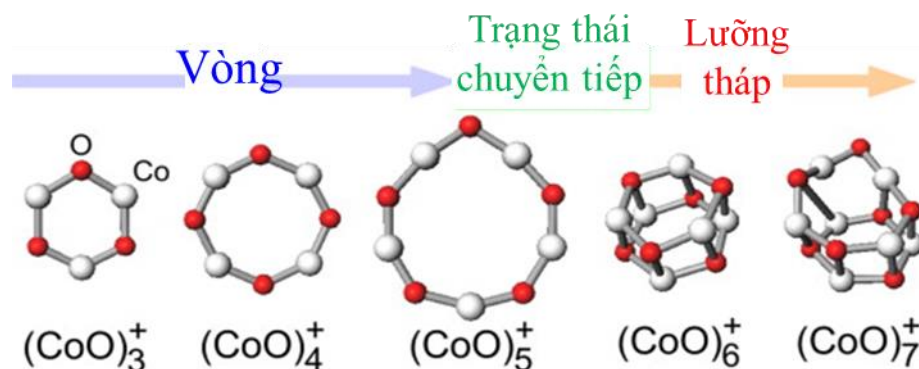
### ***1.3.2. Cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp***

Các oxide kim loại chuyển tiếp là một trong những thành phần cơ bản trong nhiều ứng dụng khác nhau, chẳng hạn như xúc tác dị thể, điện tử, năng lượng và trong rất nhiều ứng dụng khác của lĩnh vực khoa học vật liệu [102-105]. Từ nửa sau của thế kỷ 20 cho đến thời điểm hiện tại, các tính chất khác nhau của các hạt oxide kim loại chuyển tiếp đã là một chủ đề lớn thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học. Với sự phát triển của công nghệ chế tạo hiện đại, kích thước của các vật liệu oxide của nguyên tử kim loại chuyển tiếp ngày càng nhỏ hơn, từ các cấu trúc



micro, đến các cấu trúc nano và cả các cụm nguyên tử, mở ra nhiều kết quả mới hết sức đáng chú ý [106-109].

Nguyên tử cobalt có nhiều oxide thú vị khác nhau. Các hợp chất cobalt oxide ngày càng được sử dụng rộng rãi do các tính chất vật lý và hóa học của chúng có ứng dụng rất quan trọng cho các vật liệu xúc tác, điện tử, và năng lượng [110, 111]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, cobalt oxide là một trong những chất xúc tác hoạt động mạnh trong phản ứng oxy hóa CO ở nhiệt độ phòng [104] và trong phản ứng tách nước [112]. Các nhà khoa học xác định việc làm rõ các cơ chế phản ứng ở cấp độ nguyên tử, phân tử là chìa khóa quan trọng để hiểu và nâng cao khả năng xúc tác của cobalt oxide trong các phản ứng khác nhau. Gần đây, cấu trúc và khả năng phản ứng của các cụm nguyên tử cobalt (II) oxide đã được nghiên cứu bằng các kỹ thuật quang phổ trong pha khí kết hợp với các phép tính toán lý thuyết để phân tích đặc trưng xúc tác của các cụm nguyên tử này. Kết quả nghiên cứu các cụm nguyên tử  $(\text{CoO})_n$  cho thấy các cụm nguyên tử này có dạng cấu trúc vòng đơn và các cấu trúc hình lưỡng tháp ở các kích thước  $n \leq 4$  và  $n \geq 6$  tương ứng [113] (Hình 1.23). Các cấu trúc ở dạng cụm nguyên tử này hoàn toàn khác với cấu trúc tinh thể cobalt (II) oxide CoO dạng khối. Các nghiên cứu về phổ khối của cụm nguyên tử Cobalt oxide điện tích dương trong pha khí cho thấy sự phụ thuộc rõ ràng của độ bền vững vào kích thước của các cụm nguyên tử này [114, 115]. Ngoài ra, phổ khối các cụm nguyên tử cobalt oxide cũng đã được khảo sát trong các phản ứng của chúng với CO,  $\text{NO}_x$ , ... Nhiều cấu trúc nano cobalt oxide có thể được sử dụng để làm ổn định mô men của các hạt nano sắt từ, vượt qua giới hạn “siêu thuận từ” quan sát được trong các hạt cô lập [116].

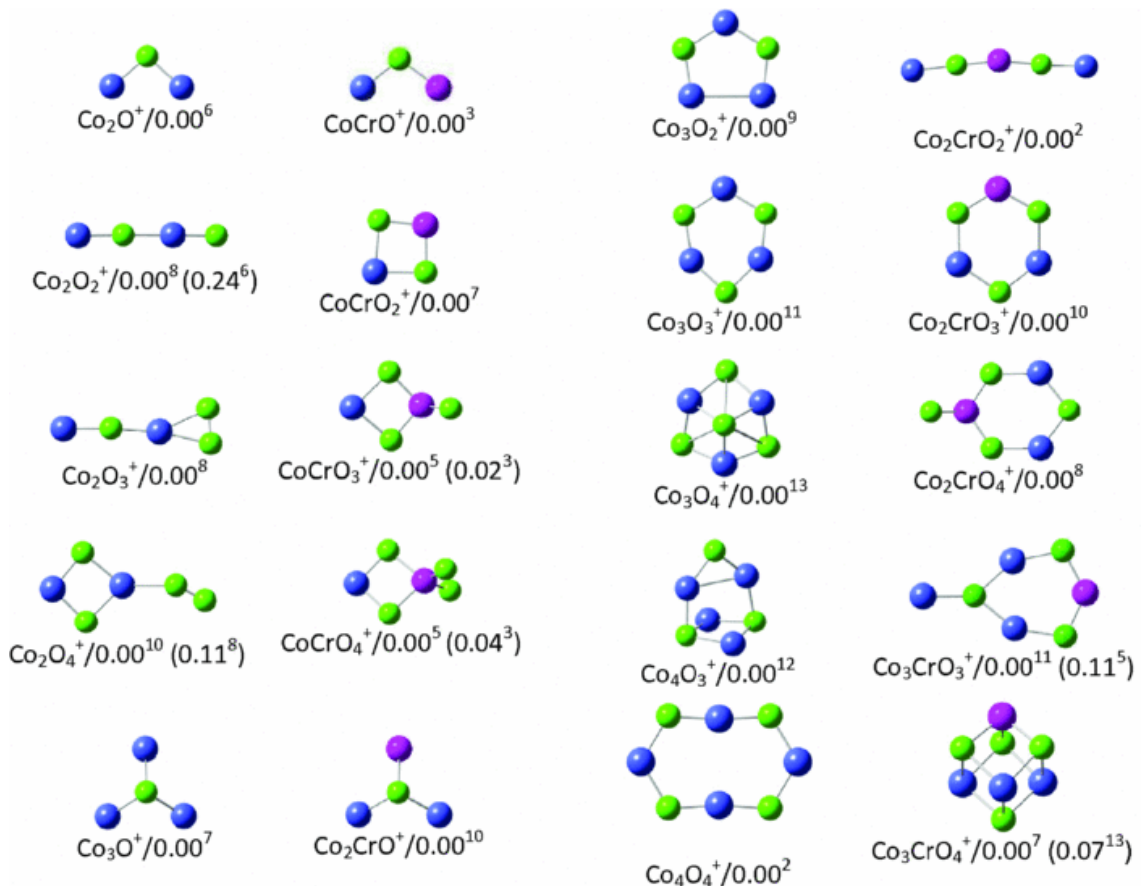


Hình 1.23. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $(\text{CoO})_n^+$  ( $n = 3-7$ ) [113].

Mặc dù được điều chỉnh bởi các quy luật cơ bản giống nhau, các tính chất vật lý và hóa học của các cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp lại rất khác và đôi khi vượt trội hơn so với vật liệu dạng khối của chính chúng. Ví dụ, kết quả nghiên cứu từ thí nghiệm tương tác chùm phân tử của các cụm nguyên tử cobalt oxide trung hòa đã chỉ ra rằng cụm nguyên tử  $\text{Co}_3\text{O}_4$  có hoạt tính xúc tác mạnh với cả CO và NO [117]. Năng lượng liên kết biến đổi theo kích thước  $n$  của các cụm nguyên tử cobalt oxide  $(\text{CoO})_n$  và  $(\text{CoO}_2)_n$  thu được từ kết quả quan sát cụm nguyên tử  $\text{Co}_n^+$  ( $n = 2-20$ ) trong phản ứng với  $\text{O}_2$ . Nghiên cứu sự phụ thuộc vào kích thước của cấu trúc điện tử trong các cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp cho thấy rằng các đặc tính về năng lượng liên kết chủ yếu được đóng góp từ các orbital  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Bên cạnh hoạt tính xúc tác, tính chất phản sắt từ cũng được tìm thấy đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 3-6$  và  $m = 3-8$ ) bằng phương pháp phổ hồng ngoại kết hợp với phương pháp tính toán phiếm hàm mật độ [118]. Không giống như các tinh thể cobalt oxide dạng khối, các nhà khoa học quan sát thấy sự chuyển đổi hình học từ cấu trúc vòng đơn sang cấu trúc khối lập phương hoặc dạng tháp nhỏ gọn ứng với cụm nguyên tử  $\text{Co}_6\text{O}_6^+$  [119].

Một trong những cách tiếp cận lý tưởng để nghiên cứu các cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp đó là kết hợp giữa thực nghiệm và tính toán lý thuyết. Các cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp thiếu oxy, cân bằng oxy và giàu oxy thường được tạo ra bằng kỹ thuật bốc bay chùm phân tử trong pha khí và được chọn lọc theo kích thước để nghiên cứu năng lượng liên kết bằng phương pháp quang phân ly. Các kênh phân ly thực nghiệm được ghi nhận và dùng để so sánh với các kênh phân ly được dự đoán từ phương pháp tính toán lượng tử tương ứng, từ đó xác định được cấu trúc hình học bền, sự bền vững, cấu trúc điện tử và các tính chất xúc tác, tính chất từ của cụm nguyên tử đó một cách gián tiếp. Nhiều cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp như cobalt oxide, manganese oxide, Iron oxide, nickel oxide, ... đã được kiểm tra và nghiên cứu bằng cách tiếp cận này, cho kết quả hết sức tin cậy [120-123]. Sự bền vững tương đối giữa các cụm nguyên tử lân cận được coi là thước đo đặc trưng và vô cùng quan trọng cho các cụm nguyên tử. Hiểu rõ về quy luật của sự bền vững và quy luật biến đổi cấu trúc hình học theo kích thước và thành phần cấu tạo của các cụm nguyên tử cho phép các nhà khoa học chủ động tạo ra các cụm nguyên tử bền vững về mặt hóa học, với các đặc tính cụ

thể làm tiền đề xây dựng vật liệu nano tiên tiến. Chúng ta biết rằng cường độ của các cụm nguyên tử lân cận trong phổ khối không phải lúc nào cũng phản ánh sự bền vững của các cụm nguyên tử. Đại lượng này mặc dù liên quan đến sự bền vững tương đối, nhưng chỉ khi các cụm nguyên tử được tạo ra trong trạng thái cân bằng. Trong hầu hết các trường hợp, quá trình bốc bay và hình thành cụm nguyên tử không ở trạng thái cân bằng, mối quan hệ giữa cường độ tương đối của phổ khối và sự bền vững sẽ bị phá vỡ. Về vấn đề này, phép đo quang phân ly đã được chứng minh là cách tiếp cận đáng tin cậy để nghiên cứu tính bền vững của cụm nguyên tử [11, 120-123].



*Hình 1.24.* Các cấu trúc ở trạng thái cơ bản, năng lượng tương đối (tính bằng eV) và độ bội spin (chỉ số trên) của  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  và  $\text{Co}_{n-1}\text{CrO}_m^+$  ( $m = 1-4$  đối với  $n = 2, 3$  và  $m = 3, 4$  đối với  $n = 4$ ) [38].

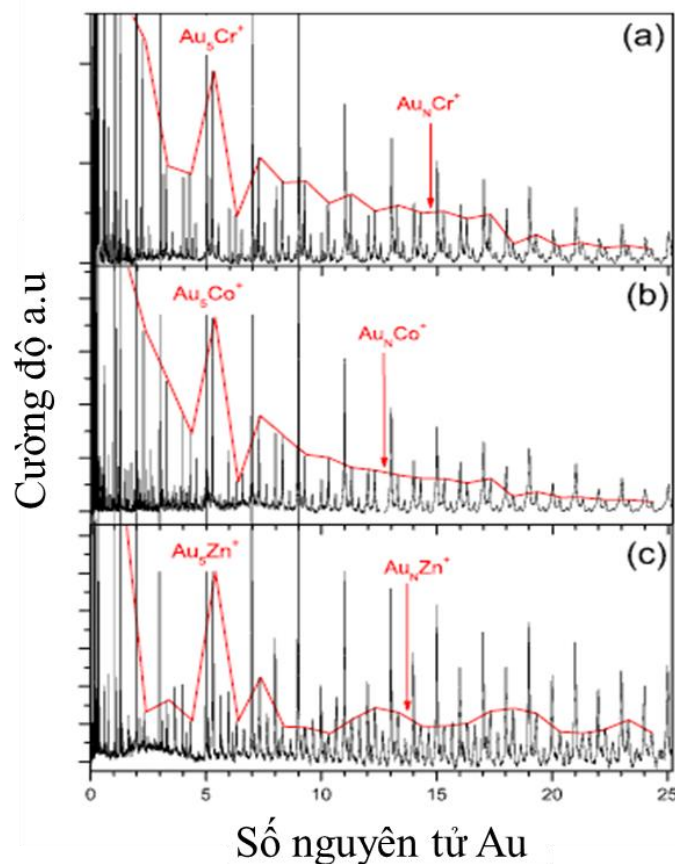
Sự phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_n^+$  và  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  ( $n = 2-5$ ) được nghiên cứu bởi Freas và đồng nghiệp bằng phương pháp va chạm ion [115]. Kết quả nghiên cứu cho thấy cụm nguyên tử bão hòa oxy  $\text{Co}_n\text{O}_n^+$  có xu hướng phân ly một phân tử  $\text{CoO}$ . Trong khi đó cụm nguyên tử thiếu oxy  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  lại ưu tiên phân mảnh ra một nguyên tử  $\text{Co}$ . Nghiên cứu trước đó của Janssens và các cộng sự về khả năng

quang phân ly kết hợp với tính toán lý thuyết về các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  kích thước nhỏ ( $n = 2-4$ ,  $m = 4-8$ ) đã xác định được các cụm nguyên tử  $\text{Co}_2\text{O}_2^+$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4^+$ , và  $\text{Co}_4\text{O}_4^+$  có tính bền vững cao (Hình 1.24) [38]. Sự phân ly của các cụm nguyên tử kích thước lớn có nhiều thông tin thú vị hơn các cụm nguyên tử có kích thước nhỏ. Sự phân mảnh của các cụm nguyên tử kích thước lớn sẽ dừng lại ở các cụm nguyên tử có kích thước nhỏ hơn nhưng bền vững [124], sự phân mảnh của các cụm nguyên tử cân bằng hoặc thừa oxy thường giống nhau: bay hơi một nguyên tử O hoặc phân tử  $\text{O}_2$ . Quá trình phân ly của các cụm nguyên tử thiếu oxy cho phép tìm hiểu sâu hơn về sự hình thành cấu trúc kim loại-oxy của cụm nguyên tử. Các thí nghiệm quang phân ly của các cụm nguyên tử cobalt oxide  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  cân bằng và thừa oxy ở kích thước lớn hơn ( $n = 4-9$ ,  $m = 4-12$ ) cũng được Dibble và các cộng sự thực hiện [116]. Theo hiểu biết của chúng tôi, các quá trình phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  thiếu oxy ở kích thước lớn ( $m < n$ ,  $n = 5-9$ ) vốn là mảnh ghép quan trọng góp phần làm sáng tỏ sự bền vững, cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử cobalt oxide vẫn chưa được làm sáng tỏ.

### ***1.3.3. Cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý***

Nghiên cứu về các cụm nguyên tử đã và đang là một trong những hướng nghiên cứu thu hút sự quan tâm trong lĩnh vực khoa học vật liệu tiên tiến. Nhiều cụm nguyên tử có tiềm năng trở thành các siêu nguyên tử, với những tính chất mới lạ có thể thay thế hoặc là vượt trội hơn so với các nguyên tố truyền thống trong bảng hệ thống tuần hoàn [124-126]. Cụm nguyên tử có lớp vỏ điện tử điền đầy kết hợp với cấu trúc hình học đối xứng cao sẽ có sự bền vững cao, có khả năng tổng hợp được bằng phương pháp hóa và được xem là một siêu nguyên tử. Cụm nguyên tử  $\text{Al}_{13}^-$  là một ví dụ điển hình về siêu nguyên tử [124]. Với cấu trúc nhị thập diện (icosahedron) đối xứng cao và 40 điện tử hóa trị tương ứng với cấu hình vỏ điện tử điền đầy  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}2\text{S}^21\text{F}^{14}2\text{P}^6$ ,  $\text{Al}_{13}^-$  rất bền vững và trơ về mặt hóa học tương tự như một nguyên tử khí hiếm. Các cụm nguyên tử  $\text{Al}_{13}$  và  $\text{Al}_{12}\text{B}$  cũng rất bền vững với cấu trúc icosahedron. Lớp vỏ điện tử của các cụm nguyên tử này có 39 điện tử hóa trị trong cấu hình điện tử, được hình thành từ việc loại bỏ 1 điện tử từ siêu nguyên tử  $\text{Al}_{13}^-$ , giúp cho các cụm nguyên tử  $\text{Al}_{13}$  và  $\text{Al}_{12}\text{B}$  có ái lực điện tử rất cao, tương tự như các nguyên tố halogen [127, 128]. Ở một cách tiếp cận tương tự,  $\text{Al}_{14}\text{I}_3^-$  được phát hiện với độ bền cao [128]. Nếu xem xét cụm nguyên tử  $\text{Al}_{14}$  ở

trạng thái có điện tử chưa ghép cặp, tính chất của cụm nguyên tử này trong hợp chất với iodine tương tự như các nguyên tố kim loại kiềm thổ. Một cấu trúc cụm nguyên tử nữa trong hệ thống các cụm siêu nguyên tử nhôm phải kể đến đó là  $Al_7^-$ . Khác với  $Al_{14}$  với trạng thái +2, siêu nguyên tử  $Al_7^-$  thể hiện nhiều số oxi hóa khác nhau và đồng thời chúng cũng có khả năng hình thành lên các cụm nguyên tử phức hợp bền vững với các nguyên tử khác. Ví dụ,  $Al_7^-$ , ở trạng thái hóa trị +2 có tính chất giống nguyên tử C và độ bền của cụm nguyên tử  $Al_7O^-$  có thể tương tự như độ bền của CO. Tuy nhiên, hóa trị +4 sẽ làm cho hoạt động tương tự như nguyên tử Si, và độ bền của  $Al_7C^-$  tương tự như phân tử SiC.



Hình 1.25. Phổ khối sau khi quang phân ly của (a)  $Au_NCr^+$ , (b)  $Au_NCo^+$ , và (c)  $Au_NZn^+$  [13].

Cần lưu ý rằng, sự tồn tại của các siêu nguyên tử không chỉ giới hạn đối với các cụm nguyên tử có lớp vỏ điện tử điền đầy. Reveles và các đồng nghiệp đã đề xuất rằng các siêu nguyên tử với tính chất xúc tác hay tính chất từ nổi bật có thể được tạo ra nếu như trong cấu trúc vỏ điện tử của chúng tồn tại cả các điện tử tự do bên cạnh các điện tử định xứ [129-131]. Cụm nguyên tử như vậy sẽ có được sự bền vững cao dựa vào lớp vỏ điện tử đã điền đầy và các điện tử định xứ ở trạng thái

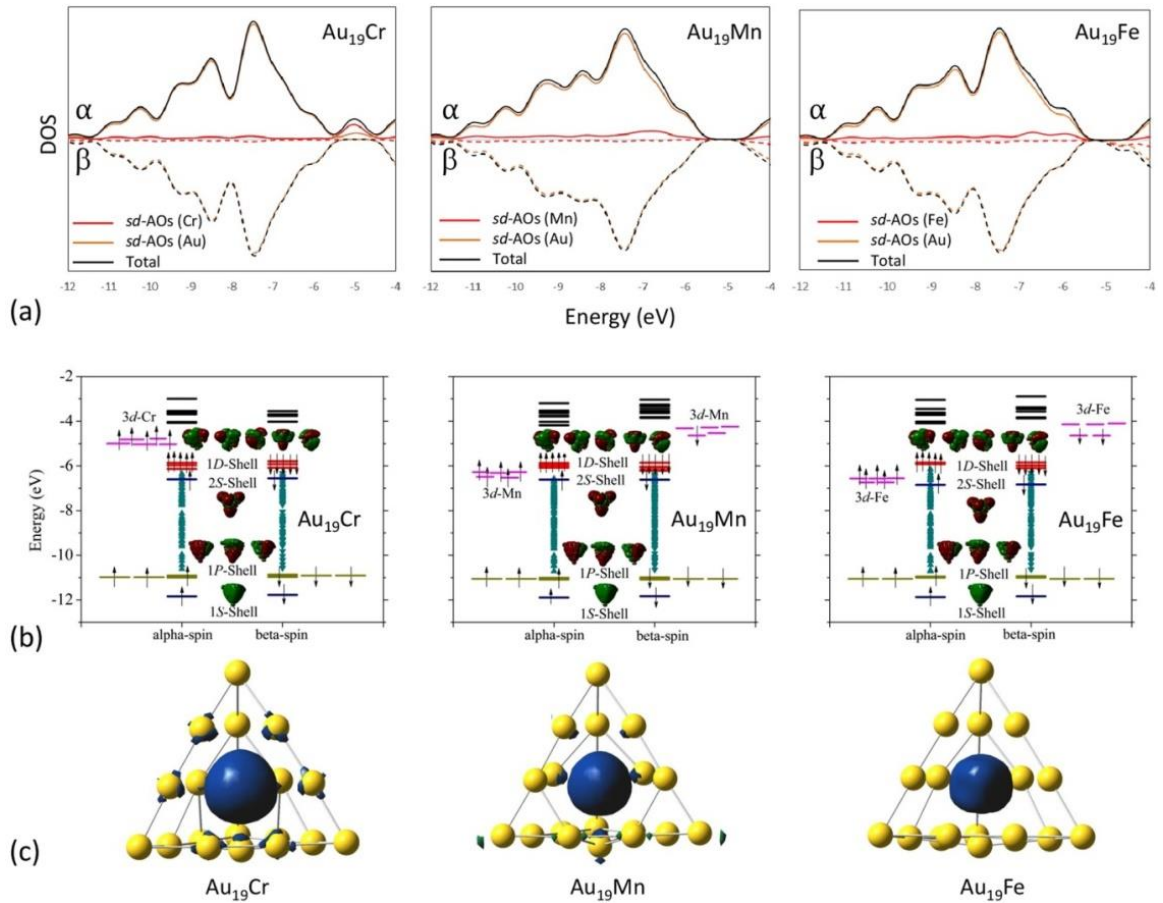
chưa ghép cặp thích hợp sẽ tham gia vào quá trình xúc tác hoặc hình thành các mô men từ của cả cụm nguyên tử. Một trong những ứng cử viên tiềm năng để đáp ứng được điều kiện này là cụm nguyên tử nhị nguyên của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Trong khi các nguyên tử kim loại quý có các điện tử hóa trị hữu hạn đến từ lớp vỏ điện tử s ngoài cùng, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp đặc trưng bởi các điện tử lớp d được lấp đầy một phần. Sự kết hợp này được kỳ vọng tạo ra những tính chất xúc tác, tính chất điện tử, và sự bền vững vượt trội. Cho đến nay, nhiều cụm nguyên tử kim loại quý pha tạp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu nhằm dự đoán sự tồn tại của các siêu nguyên tử và các tính chất ưu việt của chúng bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ và các phương pháp thực nghiệm khác nhau [119-125]. Hệ thống dãy các nguyên tố kim loại chuyển tiếp, với vai trò sẽ hình thành lớp vỏ điện tử định xứ và các nguyên tố kim loại điển hình, kim loại quý (K, Na, Cs, Mg, Cu, Ag, và Au) với vai trò hình thành lên lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử. Một số cụm nguyên tử như:  $V@Cs_8$ ,  $V@Na_8$ ,  $Fe@Ca_8$ ,  $Fe@Mg_8$ ,  $Cr@Sr_9$ ,  $Mn@Sr_{10}$ , và  $Cr@Zn_{17}$  ... đã được xác định là những siêu nguyên tử tiềm năng khi mà chúng vừa có các điện tử chưa ghép cặp lại vừa bảo toàn sự bền vững của lớp vỏ điện tử trong cả cụm nguyên tử [129-134].  $V@Cs_8$  và  $V@Na_8$  có lớp vỏ điện tử chưa được điền đầy với 13 điện tử nhưng lại có cấu trúc hình học dạng lăng kính vuông đối xứng rất bền vững [129]. Tương tự,  $Cr@Sr_9$  và  $Mn@Sr_{10}$  được tìm thấy với cấu trúc hình học bền vững ở dạng lăng kính vuông giới hạn với vùng cấm HOMO-LUMO tương đối lớn  $\sim 0,45$  eV và số lượng điện tử chưa ghép cặp lên tới 4 và 5 tương ứng [132].

Trong số các cụm nguyên tử kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp, cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử kim loại vàng pha tạp với nhóm 3d ở các kích thước và trạng thái điện tích khác nhau đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu thông qua cả hai phương pháp tính toán lý thuyết và các phương pháp thực nghiệm khác nhau như phương pháp quang phổ dao động hồng ngoại, quang phổ quang điện tử, quang phổ quang hóa, và các quá trình quang phân ly. Ví dụ, Lievens và các đồng nghiệp đã chứng minh pha tạp các nguyên tử nhóm 3d có thể làm tăng sự bền vững của cụm nguyên tử vàng  $Au_5X^+$  với  $X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn$  (xem hình 1.25) [13]. Điều này được giải thích bởi sự biến đổi lớp vỏ điện tử của  $Au_6$  khi thay một nguyên tử vàng bằng một nguyên tử kim loại chuyển

tiếp 3d. Cũng cần phải nhấn mạnh việc phát hiện ra siêu nguyên tử cấu trúc tứ diện đối xứng  $\text{Au}_{20}$  có HOMO-LUMO lớn tương đương với fullerence  $\text{C}_{60}$  như một bước ngoặt rất lớn đối với các nghiên cứu về cụm nguyên tử vàng, thu hút sự chú ý đặc biệt từ các nhà khoa học trong lĩnh vực cụm nguyên tử. Các nghiên cứu chỉ ra rằng,  $\text{Au}_{20}$  sở hữu một cấu trúc hình tứ diện hoàn hảo ( $T_d$ ) với vùng cấm lớn (1,77 eV), tương đương với cấu trúc cầu  $\text{C}_{60}$  (khoảng 1,8 eV), cho thấy cụm nguyên tử này có đặc tính tương tự như khí trơ. Sự bền vững của  $\text{Au}_{20}$  được cho là do sự hình thành của lớp vỏ điện tử lấp đầy với 20 điện tử, trong đó mỗi nguyên tử Au đóng góp một điện tử ở orbital 6s [135]. Sự xuất hiện các nguyên tử kim loại chuyển tiếp được kỳ vọng có thể điều chỉnh các đặc tính của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}$ . Cấu trúc hình học, năng lượng liên kết, thế ion hóa, cấu hình điện tử và vùng cấm HOMO-LUMO của  $\text{Au}_{19}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}$  và  $\text{Ag}$ ) đã được khảo sát một cách hệ thống [100]. Sự bền vững của  $\text{Au}_{20}$  một lần nữa được khẳng định khi  $\text{Au}_{19}\text{Li}$ ,  $\text{Au}_{19}\text{Cu}$ ,  $\text{Au}_{19}\text{Ag}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Pt}$  được tìm thấy với cấu trúc hình học giữ nguyên dạng tứ diện của  $\text{Au}_{20}$  [136-140]. Sự pha tạp thay thế của Pt trong cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}$  làm tăng cường đáng kể năng lượng liên kết của cụm nguyên tử và khả năng phản ứng trong khi vẫn giữ nguyên dạng hình học như của  $\text{Au}_{20}$ .

Một cấu trúc kim tự tháp tương tự như tứ diện  $\text{Au}_{20}$  được phát hiện ở cụm nguyên tử  $\text{Au}_{10}^{2+}$ , với sáu nguyên tử vàng bên trong tạo thành một khoang trung tâm bát diện, được giới hạn bởi bốn nguyên tử vàng bên ngoài. Nghiên cứu của Petronela M. Petrar cho rằng,  $\text{Au}_{10}^{2+}$  sở hữu một cấu trúc kim tự tháp hoàn hảo ( $T_d$ ) với vùng cấm rất lớn (3,88 eV) cho thấy sự bền vững đáng kể của nó, ứng dụng tiềm năng cho các vật liệu cấu trúc nano [141]. Sự bền vững của  $\text{Au}_{10}^{2+}$  được cho là do sự hình thành của lớp vỏ điện tử lấp đầy với 8 điện tử tạo thành cấu trúc điện tử  $1S^21P^6$ . Sự xuất hiện các tạp chất, điển hình là các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có thể làm thay đổi và tạo nên các đặc tính thú vị của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{10}^{2+}$ . Ảnh hưởng của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp khác nhau đến cấu trúc hình học, sự bền vững và tính chất từ của kim tự tháp  $\text{Au}_{10}^{2+}$  đã được khảo sát một cách hệ thống [142].





Hình 1.26. Sự phụ thuộc mật độ trạng thái điện tử (DOS) theo năng lượng  $E$  (a), (b) giản đồ orbital phân tử và (c) tổng phân bố mật độ spin của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  được vẽ ở mật độ 0,004 [41].

Các nguyên tử của nguyên tố kim loại chuyển tiếp với các điện tử chưa ghép cặp 3d có thể được sử dụng một cách thích hợp để điều chỉnh cấu trúc điện tử và tăng khả năng xúc tác của các cụm nguyên tử mà không làm thay đổi sự bền vững của chúng. Một ví dụ điển hình cho mô hình này là vai trò của nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr, Mn và Fe trong việc điều chỉnh cấu trúc điện tử của tứ diện  $Au_{20}$  (Hình 1.26) [41]. Cr, Mn, và Fe là những nguyên tố 3d hết sức thú vị do các điện tử hóa trị chưa ghép cặp của chúng tương ứng là  $3d^54s^1$ ,  $3d^54s^2$ , và  $3d^64s^2$ . Các nguyên tử kim loại chuyển tiếp này được xác định vị trí thay thế cho một nguyên tử vàng ở tâm bề mặt  $Au_{20}$ . Sự kết hợp này dẫn đến trạng thái đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử tự do điền đầy và các điện tử chưa ghép cặp định xứ, giúp giữ vững sự bền vững của cụm nguyên tử nhưng gia tăng số điện tử chưa ghép cặp tham gia vào quá trình xúc tác, hình thành mô men từ, ... của cả cụm nguyên tử. Trong đó  $Au_{19}Cr$  là một



cụm nguyên tử bền vững nhất với cấu trúc tứ diện giống với  $\text{Au}_{20}$  và 5 điện tử chưa ghép cặp.

Tuy nhiên, ảnh hưởng của sự pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp khác nhau là không thể đoán trước, không chỉ cấu trúc hình học mà còn là sự bền vững và cấu trúc điện tử của các chúng. Và vẫn còn rất nhiều câu hỏi chưa có lời giải đang chờ ở phía trước về quy luật biến đổi cấu trúc cũng như những tương tác phức tạp giữa các điện tử lớp  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các điện tử tự do thuộc lớp vỏ của cụm nguyên tử. Thông tin về tính chất của các cụm kim loại quý pha tạp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp lại còn rất hạn chế, đặc biệt là chúng lại chưa được nghiên cứu một cách hệ thống ở các kích thước khác nhau. Tương tác  $s-d$  cũng như ảnh hưởng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp đến cấu trúc, sự bền vững và các tính chất hóa lý của cụm nguyên tử kim loại quý này cũng chưa được làm sáng tỏ. Nghiên cứu tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ không chỉ tạo ra lớp vỏ điện tử từ tính của cụm nguyên tử mà còn dẫn tới lời giải cho nhiều câu hỏi cơ bản của vật lý như các đặc tính về cấu trúc, liên kết hay sự bền vững của các cụm nguyên tử. Do đó, nghiên cứu tương tác vật lý giữa các điện tử tự do và các điện tử định xứ trong hệ các nguyên tử kim loại quý pha tạp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp phiếm hàm mật độ là rất cần thiết.

#### **1.4. Kết luận chương 1**

Có thể thấy rằng nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các điện tử chưa ghép cặp lớp  $d$  nếu được sử dụng một cách thích hợp có thể điều chỉnh cấu trúc điện tử và tạo ra nhiều tính chất thú vị của cụm nguyên tử như tính xúc tác, tính chất từ, tính chất quang mà không làm thay đổi sự bền vững của chúng. Vai trò của nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong các cụm nguyên tử nhị nguyên do đó đã và đang là vấn đề được nghiên cứu sôi nổi bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong đó có phương pháp tính toán lượng tử cho kết quả tin cậy, làm rõ nhiều cơ chế vật lý – hóa học, có ý nghĩa khai phá, dẫn dắt các nghiên cứu bằng thực nghiệm trong tương lai. Trong chương này, nghiên cứu sinh đã trình bày các nghiên cứu tổng quan về khái niệm và các tính chất cơ bản, như cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, sự bền vững, và năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử, cụm nguyên tử nhị nguyên, cụm nguyên tử có chứa kim loại chuyển tiếp. Mặt khác, nghiên cứu sinh cũng đã giới thiệu một số

kết quả nghiên cứu tiêu biểu về các tính chất của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp, cụ thể là các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp với silicon, cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp và cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Những hiểu biết nhất định về các tiến bộ cũng như tồn tại trong các nghiên cứu về các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp sẽ là cơ sở để nghiên cứu sinh xác định được các đối tượng và mục tiêu nghiên cứu cụ thể của luận án, góp phần vào nâng cao hiểu biết về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp, cụ thể là:

i) Cấu trúc hình học bền, năng lượng liên kết, năng lượng phân ly và mối tương quan với cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử silicon và nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .

ii) Các quá trình phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  thiếu oxy ở kích thước lớn ( $n = 5-9$ ,  $n-2 \leq m \leq n+2$ ) và mối quan hệ với cấu trúc hình học bền, năng lượng liên kết, cấu trúc điện tử.

iii) Cấu trúc hình học bền, năng lượng liên kết, năng lượng phân ly trong mối quan hệ với cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử kim loại quý có chứa kim loại chuyển tiếp  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  (TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Cu) và  $\text{M}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-20$ , M = Cu, Ag, Au).

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

### 2.1. Cơ sở lý thuyết tính toán lượng tử

#### 2.1.1. Phương trình Schrodinger

Phương trình Schrodinger là một phương trình cơ bản của cơ học lượng tử, mô tả sự biến đổi trạng thái của một hệ lượng tử, chúng được mô tả dưới dạng:

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.1)$$

Trong đó,  $\hat{H}$  là toán tử Hamilton,  $\Psi(r)$  là hàm sóng, và  $E$  là năng lượng.

Phương trình (2.1) cho ta hai giá trị quan trọng là trị riêng năng lượng  $E$  và hàm riêng  $\Psi$ . Tuy nhiên, đối với hệ từ hai điện tử trở lên, việc giải phương trình Schrodinger rất phức tạp, phương trình Schrodinger không thể giải được chính xác, vì vậy phương trình này phải được giải dựa trên các phương pháp gần đúng.

Phương trình Schrodinger của hệ có nhiều điện tử viết dưới dạng:

$$\hat{H} \Psi(R, r) = E \Psi(R, r) \quad (2.2)$$

Giả sử hệ có  $M$  hạt nhân và  $N$  điện tử, toán tử Hamilton gồm động năng của các hạt nhân  $\hat{T}_n$ , động năng của các điện tử  $\hat{T}_e$ , thế năng tương tác giữa các hạt nhân  $\hat{V}_{nn}$ , thế năng tương tác giữa các hạt nhân và các điện tử  $\hat{V}_{ne}$ , và thế năng tương tác giữa các điện tử  $\hat{V}_{ee}$  có dạng:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

Trong hệ đơn vị nguyên tử, toán tử Hamilton được biểu diễn dưới dạng:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Trong đó:  $A, B$  là các hạt nhân;  $i, j$  là các điện tử;  $m$  và  $Z$  là khối lượng và điện tích của các hạt nhân,  $R_{AB}$  là khoảng cách giữa các hạt nhân, và  $r_{ij}$  là khoảng cách giữa các điện tử.

#### 2.1.2. Sự gần đúng Born-Oppenheimer

Đối với hệ chứa nhiều điện tử thì việc giải phương trình Schrodinger là việc vô cùng khó khăn và phức tạp. Để đơn giản hóa việc giải phương trình Schrodinger, Born-Oppenheimer đã đưa ra mô hình để tách riêng chuyển động của các hạt nhân và chuyển động của các điện tử. Vì điện tử có khối lượng vô cùng nhỏ và chuyển động rất nhanh so với hạt nhân nên có thể coi các hạt nhân là đứng yên so với chuyển động của các điện tử. Khi đó, động năng của các hạt nhân  $\hat{T}_n$  có giá trị bằng

không và thế năng tương tác giữa các hạt nhân  $\hat{V}_{nn}$  sẽ bằng hằng số. Toán tử Hamilton được biểu diễn dưới dạng:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_{el} + V_{nn} \quad (2.5)$$

Với

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.6)$$

Một cách gần đúng, hàm sóng của cả hệ khi đó có thể được viết ở dạng tích của hai thành phần. Phần thứ nhất mô tả chuyển động của các điện tử xung quanh các hạt nhân đứng yên ( $\Psi_{el}$ ) và phần thứ hai mô tả chuyển động của các hạt nhân ( $\Psi_n$ ):

$$\Psi_{hệ}(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Phương trình Schrodinger trở thành phương trình của các điện tử:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.8)$$

Năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng điện tử  $E_{el}$  và thế năng  $E_{nn}$  của các hạt nhân.

$$E = E_{el} + E_{nn} \quad (2.9)$$

Sự gần đúng Born-Oppenheimer coi các hạt nhân đứng yên nhưng thực tế trong phân tử các hạt nhân vẫn có dao động và chuyển động xung quanh vị trí cân bằng. Do đó, ngoài năng lượng điện tử  $E_{el}$  và thế năng của các hạt nhân  $E_{nn}$ , phân tử còn có năng lượng của chuyển động dao động  $E_{dao\ động}$  và chuyển động quay  $E_{quay}$ . Khi đó năng lượng của phân tử bao gồm:

$$E = E_{el} + E_{nn} + E_{dao\ động} + E_{quay} \quad (2.10)$$

Năng lượng của chuyển động dao động và chuyển động quay thường được tính dựa trên mô hình gần đúng trong cơ học lượng tử như dao động điều hòa và quay tử cứng, do chúng có giá trị nhỏ hơn so với năng lượng của điện tử và thế năng của các hạt nhân.

### 2.1.3. Phương pháp tính toán *ab-initio*

Các tích phân trong quá trình giải phương trình Schrodinger đều được giải bằng giải tích. Hàm sóng phân tử được xác định trực tiếp từ các phương trình cơ bản của cơ học lượng tử. Phương pháp tính toán *ab-initio* được đánh giá là phương pháp tốt nhất hiện nay. Tuy nhiên, với các hệ nhiều điện tử, số lượng tích phân cần tính là rất lớn, do đó việc tính toán cần bộ nhớ rất lớn và tốc độ máy tính phải rất

cao. Các phương pháp tính toán *ab-initio* bao gồm: phương pháp Hartree-Fock, phương pháp Roothaan, phương pháp nhiễu loạn (MPn), phương pháp tương tác cấu hình (CI), phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).

#### 2.1.4. Phương pháp Hartree-Fock

Phương pháp Hartree-Fock được sử dụng để giải gần đúng phương trình Schrodinger cho hệ nhiều điện tử. Trong phân tử có N điện tử, các điện tử được xem là chuyển động độc lập với nhau và mỗi điện tử sẽ chuyển động trong trường lực được tạo ra bởi hạt nhân và các điện tử còn lại. Khi đó, mỗi điện tử được mô tả bằng một hàm spin-orbital  $\chi_i$  là tích của hàm sóng  $\Psi_i$  và hàm spin  $\eta_i$ . Để đảm bảo nguyên lý phản đối xứng, hàm sóng mô tả trạng thái cơ bản của một hệ N điện tử có dạng là một định thức Slater đơn:

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_{a1} \chi_{a2} \cdots \chi_{aN} \\ \chi_{b1} \chi_{b2} \cdots \chi_{bN} \\ \vdots \\ \chi_{N1} \chi_{N2} \cdots \chi_{NN} \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Trong đó  $\chi_i = \Psi_i \cdot \eta_i$  là hàm spin orbital (ASO hoặc MSO)

Toán tử Hamilton của hệ có dạng:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_i^{2n} \nabla_i^2 - \sum_i^{2n} \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j}^{2n} \sum_j^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i^{2n} \hat{h}_i + \sum_{i>j}^{2n} \sum_j^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\text{Với } \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

Năng lượng của hệ được tính bằng biểu thức:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

Sau khi thực hiện các biến đổi cần thiết, năng lượng của hệ được biểu diễn dưới dạng:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.14)$$

Trong đó:

$$H_{ii} = \int \Psi_i(r_1) \hat{h}_i(r_1) \Psi_i(r_1) dr_1 \quad (2.15)$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i^*(r_1) \Psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(r_1) \Psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.16)$$

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(r_1) \Psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(r_2) \Psi_j(r_1) dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

Trong đó  $J_{ij}$  là tích phân Coulomb biểu diễn năng lượng đẩy giữa 2 điện tử ( $r_1$ ) và ( $r_2$ ) khi  $2\bar{e}$  này phân bố ở các orbital  $i, j$  khác nhau, sự đẩy làm tăng năng lượng của hệ và  $K_{ij}$  là tích phân trao đổi biểu diễn tương tác của 2 điện tử có spin song song trên các orbital  $i, j$ . Tương tác này làm giảm năng lượng của hệ.

Phương pháp Hartree-Fock có một số nhược điểm sau:

+ Chưa xử lý được hết tương tác giữa các điện tử đang chuyển động, phương pháp này chỉ tính được tương tác giữa các điện tử cùng spin nhưng bỏ qua tương tác giữa các điện tử ngược spin. Do đó, năng lượng chính xác của hệ sẽ thấp hơn năng lượng tính từ Hartree-Fock. Sự khác biệt giữa năng lượng tính được từ Hartree-Fock sử dụng một bộ hàm cơ sở đầy đủ ( $E_{HF}$ ) và năng lượng chính xác thực tế của hệ ( $E_{CX}$ ) (ở trạng thái cơ bản, không tương đối tính trong sự gần đúng Born-Oppenheimer) được gọi là năng lượng tương quan ( $E_{tq}$ ):

$$E_{tq} = E_{CX} - E_{HF} \quad (2.18)$$

+ Không tính được các trạng thái kích thích ngoại trừ trường hợp trạng thái kích thích có cấu trúc điện tử và cấu trúc hình học hoàn toàn khác với trạng thái cơ bản. Bên cạnh đó phương pháp này còn không thể mô tả chính xác các phân tử ở trạng thái chuyển tiếp khi mà các liên kết đang sắp đứt và hệ thống đang ở trạng thái trung gian giữa vỏ đóng và vỏ mở. Các phương pháp phát triển sau Hartree-Fock đã ra đời để giải quyết các nhược điểm trên.

### 2.1.5. Phương pháp phiếm hàm mật độ DFT

Phương pháp phiếm hàm mật độ là phương pháp sử dụng để tính năng lượng của hệ nhiều điện tử dựa vào mật độ điện tử mà không dựa vào hàm sóng. Các phương pháp tính gần đúng như Hartree-Fock và phương pháp tính tương quan điện tử đều tính năng lượng thông qua hàm sóng của các điện tử. Đối với một hệ có  $N$  điện tử thì hàm sóng là một hàm của  $4N$  biến số  $\Psi_{nlm_l m_s}$ , do đó việc giải phương trình Schrodinger trở lên vô cùng phức tạp. Từ quan điểm cho rằng năng lượng của một hệ các điện tử có thể biểu thị như một hàm của mật độ  $\rho(\vec{r})$ , việc tính năng lượng của hệ thông qua hàm sóng của các điện tử được thay thế bằng mật độ điện tử của hệ. Do đó, năng lượng của hệ các điện tử  $E[\rho(\vec{r})]$  là một phiếm hàm đơn trị của mật độ điện tử. Dưới đây chúng tôi giới thiệu một số điểm căn bản của DFT.

### 2.1.5.1. Hai định lý Hohenberg-Kohn

*Định lý 1:* Mật độ điện tử  $\rho(\vec{r})$  xác định thế ngoài với một hằng số cộng không đáng kể. Nói cách khác, năng lượng ở trạng thái cơ bản sẽ là một phiếm hàm của mật độ điện tử ở trạng thái cơ bản:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] \quad (2.19)$$

Trong đó  $F[\rho(\vec{r})]$  là phiếm hàm Hohenberg-Kohn

*Định lý 2:* Các điện tử với mật độ điện tử giả định là  $\rho_t(r)$  chuyển động dưới tác dụng của một thế ngoài  $v(r)$  sinh ra bởi các hạt nhân nguyên tử thì năng lượng của mật độ điện tử giả định  $E_v[\rho_t(r)]$  có giá trị lớn hơn hay bằng với năng lượng của mật độ điện tử ở trạng thái cơ bản  $E_0[\rho_0(r)]$ :

$$E_v[\rho_t(r)] \geq E_0[\rho_0(r)] \quad (2.20)$$

Trong đó, mật độ điện tử giả định phải có giá trị lớn hơn hoặc bằng 0:

$$\rho_t(r) \geq 0 \quad (2.21)$$

Và tích phân của  $\rho_t(r)$  trong toàn bộ không gian phải bằng với tổng số điện tử của hệ:

$$\int \rho_t(r) dr = N \quad (2.22)$$

Như vậy, theo định lý thứ hai của Hohenberg-Kohn, năng lượng tính được theo lý thuyết phiếm hàm mật độ luôn có giá trị cao hơn hoặc bằng năng lượng điện tử ở trạng thái cơ bản của hệ.

### 2.1.5.2. Các phương trình Kohn-Sham

Trong phương pháp DFT, năng lượng của một hệ các điện tử được biểu diễn như một hàm của mật độ  $\rho(\vec{r})$  và thế tương quan - trao đổi  $V_{XC}$  thông qua phương trình Kohn-Sham có dạng:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \Psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.23)$$

Trong đó:

$\Psi_i(\vec{r})$  là hàm không gian 1 điện tử, còn gọi là orbital Kohn-Sham

$\rho(\vec{r})$  là mật độ điện tích hay mật độ điện tử trạng thái cơ bản tại vị trí  $\vec{r}$

$\epsilon_i$  là năng lượng orbital Kohn-Sham

$V_{XC}$  là thế tương quan - trao đổi, được xác định như sau:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.24)$$

Phương trình Kohn-Sham được giải tương tự như phương trình Hartree-Fock. Năng lượng của phân tử  $E_0[\rho_0(r)]$  là chính xác nếu năng lượng tương quan – trao đổi  $E_{XC}[\rho_0(r)]$  và mật độ điện tử  $\rho_0(r)$  là chính xác. Thông thường, năng lượng tương quan – trao đổi  $E_{XC}$  được chia thành hai phần: Năng lượng tương quan  $E_X$  và năng lượng trao đổi  $E_C$ , chúng được viết dưới dạng năng lượng một hạt tương ứng  $\varepsilon_X$  và  $\varepsilon_C$ :

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_X[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_C[\rho(r)]dr \quad (2.25)$$

Do đó, vấn đề chính của phương pháp DFT là xây dựng phiếm hàm tương quan - trao đổi. Các phiếm hàm được xây dựng dựa trên một tính chất hữu hạn và đồng nhất các thông số với các dữ liệu so sánh đã có. Phiếm hàm cung cấp kết quả phù hợp với thực nghiệm hoặc kết quả tính theo phương pháp nhiễu loạn Moller-Plesset (MP) ở mức lý thuyết cao được cho là phiếm hàm tốt nhất.

Phương pháp MP được mô tả theo toán học bằng việc xây dựng toán tử Hamilton gồm hai phần, phần tham chiếu  $H_0$  và phần nhiễu loạn ( $H'$ ) trong đó  $H'$  nhỏ hơn so với  $H_0$ .

Khi đó toán tử Hamilton được biểu diễn dưới dạng:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2.26)$$

$$H_0\Phi_i = E_i\Phi_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (2.27)$$

Phương trình Schrodinger nhiễu loạn trở thành:

$$H\Psi = W\Psi \quad (2.28)$$

Trong lý thuyết nhiễu loạn MP, phần không nhiễu loạn  $H_0$  được chọn là tổng toàn bộ các toán tử Hartree-Fock:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i = \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right\} \quad (2.29)$$

Phần nhiễu loạn sẽ là phần khác biệt giữa toán tử Hamilton thật và  $H_0$ :

$$H' = H - H_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N G_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.30)$$

Tuy không được chứng minh cụ thể nhưng năng lượng tổng được cho là sẽ hội tụ về giá trị năng lượng chính xác khi  $i$  tiến tới vô cùng. Do MP không phải là



phương pháp thỏa mãn nguyên lý biến phân, nên các giá trị năng lượng MPi sẽ dao động xung quanh giá trị thật.

### 2.1.5.3. Sự gần đúng mật độ cục bộ

Trong phép gần đúng mật độ điện tử cục bộ (LDA : Local Density Approximation), giá trị năng lượng tương quan  $E_{xc}[\rho(r)]$  xấp xỉ với năng lượng tương quan trao đổi của một điện tử được xử lý như một khí điện tử đồng nhất có cùng mật độ điện tử  $\rho(r)$  theo sự gần đúng mật độ cục bộ:

$$E_{xc}^{LDA} = [\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.31)$$

Trong lý thuyết phân cực spin của Kohn-Sham, với sự gần đúng mật độ spin cục bộ (LSDA : Local Spin Density Approximation), năng lượng tương quan – trao đổi có dạng như sau :

$$E_{xc}^{LSDA} = [\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r))dr \quad (2.32)$$

Trong đó,  $\rho^\alpha, \rho^\beta$  là mật độ spin up và spin down.

Trường hợp tổng quát mật độ điện tử  $\alpha, \beta$  không bằng nhau nên sự gần đúng mật độ spin cục bộ (LSDA) được viết dưới dạng:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}]dr \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x[\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (2.34)$$

LSDA có thể được viết dưới dạng mật độ tổng và sự phân cực spin:

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2}C_x\rho^{1/3}[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (2.35)$$

Phương pháp gần đúng mật độ spin cục bộ LSDA có hiệu quả tốt nhất đối với các hệ chất rắn. Tuy nhiên đối với hệ nguyên tử, phân tử, hệ mô hình khí điện tử không đồng nhất thì sai số thực nghiệm là khá lớn (Cỡ 20%). Do đó, để khắc phục sai số này, phương pháp gần đúng gradient tổng quát được sử dụng rộng rãi.

### 2.1.5.4. Sự gần đúng gradient tổng quát.

Phương pháp gần đúng gradient tổng quát là một dạng mở rộng của phiên bản LDA có tính đến Gradient của mật độ điện tử. Sự gần đúng gradient tổng quát (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) được viết dựa trên một hàm giải tích

được biết đến như một thừa số gia tăng:  $F_{xc}[\rho(r), \Delta\rho(r)]$ . Thừa số này thường được biểu diễn dựa trên bán kính Seintz và số hạng không thứ nguyên  $s(r)$ :

$$s(r) = \frac{|\Delta\rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (2.36)$$

Trong đó:  $k_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}$ .

GGA không phải là dạng phiếm hàm duy nhất, nên dựa trên các giá trị  $s(r)$  khác nhau sẽ có các dạng GGA khác nhau. Phiếm hàm PBE được sử dụng phổ biến nhất trong GGA. Trong phiếm hàm PBE, phiếm hàm  $F_x(s)$  có dạng:  $F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1+\mu s^2/k}$ .

Trong đó hằng số  $\mu = 0,21951$  và  $k = 0,804$ . Đối với phiếm hàm trao đổi, Perdew và Wang (PW86) đề nghị cải tiến phiếm hàm trao đổi LSDA:

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LSDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \quad (2.37)$$

Trong đó  $x$  là biến gradient không thứ nguyên;  $a, b, c$  là hệ số hiệu chỉnh. Phiếm hàm này được đưa ra trên cơ sở hiệu chỉnh phiếm hàm LSDA nên còn được gọi là sự gần đúng hiệu chỉnh gradient. Becke đã thiết lập phiếm hàm hiệu chỉnh (B) đối với năng lượng trao đổi LSDA:

$$\varepsilon_x^B = \varepsilon_x^{LSDA} + \Delta\varepsilon_x^B \quad (2.38)$$

$$\Delta\varepsilon_x^B = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sin^{-1}x} \quad (2.39)$$

Tham số  $\beta$  được xác định dựa vào dữ kiện nguyên tử đã biết. Đối với phiếm hàm tương quan: Lee, Yang và Parr (LYP) đã đưa ra phiếm hàm tương quan để xác định năng lượng tương quan. Tuy đây là một phiếm hàm không được hiệu chỉnh từ LSDA nhưng nó vẫn phụ thuộc vào mật độ điện tử và các đạo hàm của nó. Phiếm hàm LYP không dự đoán được phân năng lượng tương quan do 2 điện tử có spin song song. Năm 1986, Perdew đã đề nghị một phiếm hàm hiệu chỉnh gradient cho phiếm hàm LSDA, kí hiệu là P86.

#### 2.1.5.5. Một số phương pháp DFT

##### **Phương pháp hỗn hợp:**

Đây là một phương pháp bao gồm cả phần năng lượng trao đổi Hartree-Fock và phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi DFT thuần túy. Ví dụ:

- Phiếm hàm Half – and Half: năng lượng trao đổi HF góp một nửa và năng lượng tương quan – trao đổi LSDA góp một nửa vào phiếm hàm tương quan – trao đổi:

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{HF} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (2.40)$$

- Phiếm hàm B3 là phiếm hàm ba thông số của Becke:

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b E_x^B + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad (2.41)$$

a, b, c là các hệ số do Becke xác định: a = 0,2; b = 0,7; c = 0,8.

### **Phương pháp B3P86:**

Đây là phương pháp DFT thuần túy, chứa phiếm hàm trao đổi B3 dùng để tính năng lượng tương quan giữa các điện tử. Trong đó phiếm hàm tương quan LSDA là phiếm hàm P86 được cung cấp bởi Perdew vào năm 1986.

### **Phương pháp BLYP:**

Là một phương pháp DFT thuần túy, trong đó sử dụng phiếm hàm trao đổi đã hiệu chỉnh gradient do Becke đưa ra năm 1988 và phiếm hàm tương quan đã hiệu chỉnh gradient do Lee, Yang và Parr đưa ra. Ở đây sự gần đúng khoanh vùng chỉ xuất hiện trong B, còn LYP chỉ gồm sự gần đúng gradient.

### **Phương pháp B3LYP:**

Phương pháp này bao gồm phiếm hàm hỗn hợp B3, trong đó phiếm hàm tương quan GGA là phiếm hàm LYP, ta có biểu thức:

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b E_x^B + E_c^{LSDA} + c E_c^{LYP} \quad (2.42)$$

#### **2.1.5.6. Bộ hàm cơ sở**

Tập hợp các hàm cơ sở của các nguyên tử được sử dụng để khai triển các orbital phân tử được gọi là bộ hàm cơ sở. Phương pháp tính và chất lượng của bộ hàm cơ sở quyết định độ chính xác của phép tính toán lượng tử. Đối với các bộ hàm cơ sở lớn, chứa nhiều hàm cơ sở thì độ chính xác của phép tính càng cao, tuy nhiên yêu cầu về thời gian tính lại rất lớn. Do đó, trong các phép tính toán lượng tử, chúng ta có thể sử dụng các phương pháp tính có độ chính xác vừa phải như HF và DFT, với các bộ hàm cơ sở có kích thước trung bình.

Hai hàm cơ sở thường được sử dụng để tạo nên bộ hàm cơ sở là:

Hàm Slater (STO hay Slater-type orbital):

$$f_i(r) = N_i r^{n-1} \exp(-\zeta_i r) \quad (2.43)$$

Hàm Gaus (GTO hay Gaussian-type orbital):

$$f_i(r) = N_i r^{2n-2-l} \exp(-\zeta_i r^2) \quad (2.44)$$

Trong đó,  $N_i$  là thừa số chuẩn hóa,  $n$  là số lượng tử chính,  $l$  là số lượng tử phụ, và  $\zeta$  là số mũ orbital.

Phân loại bộ hàm cơ sở:

❖ **Bộ hàm cơ sở tối thiểu**

Là các bộ hàm chỉ bao gồm các hàm cơ sở tối thiểu mô tả các orbital nguyên tử. Bộ hàm cơ sở tối thiểu được biết đến nhiều nhất là hàm STO-3G, mỗi orbital khi đó được mô tả bằng tổ hợp tuyến tính của ba hàm Gauss. Ví dụ: đối với nguyên tử O với cấu hình  $1s^2 2s^2 2p^4$ , bộ hàm STO-3G khi đó mỗi orbital  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ , và  $2p_z$  sẽ được mô tả bằng ba hàm Gauss, nên tổng số hàm Gauss của O sẽ là  $3 \times 5 = 15$  hàm.

❖ **Bộ hàm phân tách vỏ hóa trị (bộ hàm cơ sở Pople)**

Đối với các bộ hàm cơ sở có kích thước lớn hơn được tạo ra bằng cách phân chia các orbital nguyên tử thành các orbital lõi và các orbital hóa trị. Từ đó hình thành nên các bộ hàm phân tách vỏ hóa trị với các tên gọi như: 3-21G, 6-31G, 6-311G,... Các bộ hàm cơ sở này được tạo ra bởi nhà khoa học John Pople.

Ví dụ, bộ hàm cơ sở 3-21G của N ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ): mỗi orbital lõi  $1s$  được mô tả bằng tổ hợp tuyến tính của ba hàm Gauss, các orbital hóa trị  $2s 2p$  được tách thành hai lớp hàm. Mỗi lớp hàm bên trong  $2s^i 2p^i$ , được mô tả bằng hai hàm Gauss, trong khi mỗi lớp hàm bên ngoài  $2s^o 2p^o$  được mô tả bằng một hàm Gauss. Như vậy, số lượng hàm Gauss của N là:  $3 + 4 \times 2 + 4 \times 1 = 15$

Các bộ hàm cơ sở phân tách vỏ hóa trị này mô tả tốt chuyển động của các điện tử trong nguyên tử. Tuy nhiên, trong phân tử các điện tử chuyển động xa hạt nhân hơn, chúng chủ yếu tập chung ở vùng không gian giữa các hạt nhân để hình thành lên các liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử. Và để có thể mô tả tốt chuyển động của các điện tử chúng ta cần đưa thêm vào bộ hàm phân tách vỏ hóa trị hàm phân cực và hàm khuếch tán. Hàm khuếch tán thường là hàm s hoặc hàm p đặt trước chữ G, kí hiệu bằng dấu “+” hoặc dấu “++”. Trong đó dấu “+” thứ nhất thể hiện việc thêm một hàm khuếch tán s và p trên các nguyên tử nặng, dấu “+” thứ hai thể hiện việc thêm một hàm khuếch tán s cho nguyên tử H. Hàm phân cực là các

hàm p đối với nguyên tử H và là các hàm d đối với các nguyên tử lớn hơn. Hàm phân cực được chỉ ra sau chữ G, kí hiệu bằng chữ thường hoặc dấu \*, \*\*.

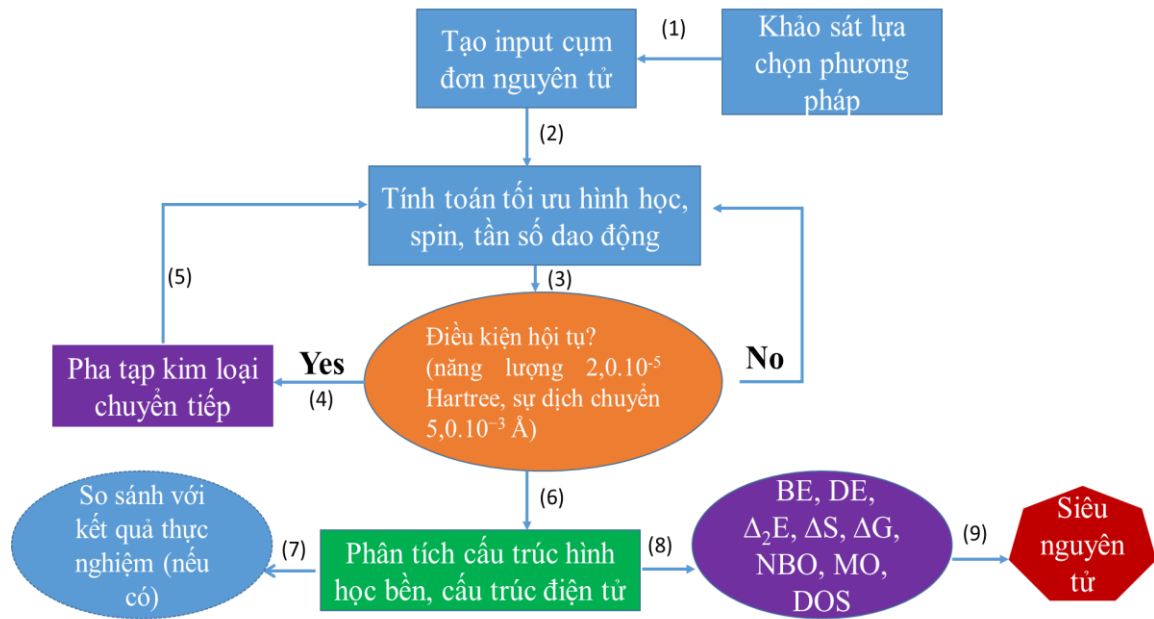
#### ❖ *Bộ hàm cơ sở của Dunning*

Dunning và các cộng sự đã đưa ra một bộ cơ sở GTO nhỏ hơn nhưng cho những kết quả rất đáng tin cậy, bao gồm các bộ như: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Double/ Triple/ Quadruple/ Quintuple/ Sextuple Zeta). Tất cả các bộ hàm cơ sở trên được hình thành thông qua việc thêm vào các hàm phân cực để mô tả tốt các tương quan điện tử trong cả phân tử. Nếu như những bộ hàm cơ sở này được bổ sung thêm các hàm khuếch tán, sẽ thu được các bộ hàm aug-cc-pVnZ (n = D, T, Q, 5, và 6)

### 2.2. Quy trình tính toán tối ưu hóa năng lượng của các cụm nguyên tử

Để mô phỏng tính chất vật lý của những cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp, như trạng thái bền vững, cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử chúng tôi sử dụng phương pháp tính toán lượng tử. Có nhiều phương pháp tính toán 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. Cụ thể, để nghiên cứu các cụm nguyên tử bằng phương pháp tính toán lượng tử, chúng tôi sử dụng hai phần mềm tính toán Gaussian 09 và phần mềm hỗ trợ tính toán Gaussview. Phần mềm Gaussian 09 cho phép thực hiện các phương pháp tính *ab-initio* cũng như các phương pháp bán thực nghiệm như trình bày ở mục 2.1. Dựa vào phần mềm tính toán hỗ trợ này, chúng tôi thu được các tham số như: Năng lượng tương đối, năng lượng dao động điểm không, nhóm điểm đối xứng, cấu trúc hình học, trạng thái điện tử của phân tử, tần số dao động,...

Phần mềm Gaussview cho phép trực quan hóa về các hình ảnh thu được, điện tích trên các nguyên tử. Ngoài ra phần mềm này còn cho phép mô tả trực quan về cấu trúc phân tử. Vì vậy, chúng tôi sử dụng phần mềm hỗ trợ tính toán Gaussview để xây dựng các cấu trúc có thể làm thông số đầu vào ban đầu cho phần mềm tính toán Gaussian 09, đồng thời chúng tôi cũng dùng phần mềm này để vẽ cấu trúc hình học của các cấu trúc bền tìm được.



Hình 2.1. Quy trình tối ưu hóa năng lượng của các cụm nguyên tử

Quy trình tối ưu hóa năng lượng của các cụm nguyên tử được thực hiện như sau:

- Đầu tiên chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussview để xây dựng tất cả các cấu trúc hình học có khả năng của các cụm nguyên tử nền. Các mức lý thuyết phù hợp với từng đối tượng nghiên cứu được đánh giá sử dụng để tối ưu cấu trúc hình học bền của cụm nguyên tử, với mỗi dạng cấu trúc xác định độ bội spin phù hợp với năng lượng thấp nhất và không có giá trị tần số ảo tại trạng thái spin có năng lượng thấp nhất.
- Sau đó, chúng tôi tiến hành thay thế nguyên tử kim loại chuyển tiếp vào tất cả các vị trí có khả năng của cụm nguyên tử nền. Các cấu trúc này sẽ được chúng tôi sử dụng làm cấu trúc đầu vào cho phần tính toán tối ưu năng lượng ở mức độ lý thuyết thấp. Các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sẽ được chúng tôi sử dụng làm kết quả đầu vào cho các tính toán tối ưu sử dụng mức độ lý thuyết cao hơn. Từ đó thu được các giá trị năng lượng điện tử, năng lượng dao động điểm không, độ bội spin, cấu trúc hình học bền, các đồng phân của cụm nguyên tử. Các thông số ngưỡng hội tụ được đặt như sau:  $2,0 \times 10^{-5}$  Hartree cho năng lượng và  $5,0 \times 10^{-3}$  Å cho sự dịch chuyển. Đây là các giá trị ngưỡng hội tụ đảm bảo độ chính xác cao, được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu tính toán tương tự trên thế giới.

- Năng lượng là giá trị quan trọng nhất trong lĩnh vực nghiên cứu cụm nguyên tử. Số liệu này thu được khi tính năng lượng của các cụm nguyên tử có cấu trúc đã được tối ưu hóa. Giá trị năng lượng có thể dùng để xác định các đại lượng như năng lượng liên kết phân tử, sai phân bậc hai năng lượng, so sánh độ bền của các đồng phân, năng lượng phân ly, năng lượng ion hóa, ái lực điện tử.

### CHƯƠNG 3. CỤM NGUYÊN TỬ CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VÀ SILICON $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

#### 3.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Cấu trúc hình học và điện tử của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  được tính toán dựa trên quy trình mô phỏng được xây dựng trong Chương 2. Để xác định được phiếm hàm, bộ hàm phù hợp và 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 (hệ hai nguyên tử) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. Trạng thái spin, độ dài liên kết, năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử khảo sát thu được trong bảng 3.1.

*Bảng 3.1.* Độ bội, độ dài liên kết (R, Å), năng lượng phân ly (DE, eV) của cụm nguyên tử  $\text{SiTM}$  (TM = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Cu) tính ở các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Cụm nguyên tử	Phiếm hàm	Bộ hàm cơ sở	Độ bội	R (Å)	DE (eV)
SiMn	B3P86	6-311+G(d)	4	2,29	2,12
		LanL2DZ	4	2,33	3,12
	B3LYP	6-311+G(d)	4	2,31	1,76
		LanL2DZ	4	2,35	1,69
	BPW91	6-311+G(d)	4	2,24	2,76
		LanL2Dz	4	2,28	2,64
	PBEPBE	6-311+G(d)	4	2,24	2,79
		LanL2DZ	4	2,29	2,69
SiCr	B3P86	6-311+G(d)	5	2,42	1,54
		LanL2DZ	5	2,48	1,42
	B3LYP	6-311+G(d)	5	2,43	1,55
		LanL2DZ	5	2,49	1,42
	BPW91	6-311+G(d)	5	2,37	1,67
		LanL2DZ	5	2,44	1,53
	PBEPBE	6-311+G(d)	5	2,37	1,84
		LanL2DZ	5	2,43	1,69
SiV	B3P86	6-311+G(d)	6	2,37	2,06
		LanL2DZ	6	2,41	1,91



	B3LYP	6-311+G(d)	6	2,40	1,98
		LanL2DZ	6	2,44	1,82
	BPW91	6-311+G(d)	6	2,40	2,37
		LanL2DZ	6	2,43	2,25
	PBEPBE	6-311+G(d)	6	2,40	3,19
		LanL2DZ	6	2,43	2,42
SiSc	B3P86	6-311+G(d)	4	2,49	2,19
		LanL2DZ	4	2,50	2,12
	B3LYP	6-311+G(d)	4	2,52	1,90
		LanL2DZ	4	2,53	2,34
	BPW91	6-311+G(d)	4	2,51	2,48
		LanL2DZ	4	2,52	2,41
	PBEPBE	6-311+G(d)	4	2,52	2,57
		LanL2DZ	4	2,53	2,52
SiFe	B3P86	6-311+G(d)	3	2,22	2,77
		LanL2DZ	3	2,27	2,59
	B3LYP	6-311+G(d)	3	2,24	2,64
		LanL2DZ	3	2,28	2,50
	BPW91	6-311+G(d)	3	2,16	2,88
		LanL2DZ	3	2,22	3,32
	PBEPBE	6-311+G(d)	3	2,16	3,02
		LanL2DZ	3	2,22	3,90
SiCu	B3P86	6-311+G(d)	2	2,22	2,12
		LanL2DZ	2	2,28	2,03
	B3LYP	6-311+G(d)	2	2,25	2,02
		LanL2DZ	2	2,30	1,93
	BPW91	6-311+G(d)	2	2,22	2,32
		LanL2DZ	2	2,27	2,22
	PBEPBE	6-311+G(d)	2	2,22	2,45
		LanL2DZ	2	2,27	2,35

Từ các kết quả trình bày trong Bảng 3.1, có thể nhận thấy rằng có một số khác biệt cho các tham số như độ dài liên kết và năng lượng phân ly khi so sánh ở các mức lý thuyết khác nhau. Tuy nhiên, ở tất cả các mức lý thuyết thì khả năng xác định độ bội của các cấu trúc bền là chính xác và không thay đổi. Để so sánh có hệ thống tất cả các sai lệch so với tính toán ở các mức lý thuyết khác nhau chúng tôi so sánh các kết quả thu được với các giá trị thực nghiệm. Chẳng hạn, kết quả tính toán cho thấy tất cả các liên kết Si-Sc, Si-Fe và Si-Cu có năng lượng phân ly tương ứng

1,90 ÷ 2,57 eV; 2,50 ÷ 3,90 eV và 1,93 ÷ 2,45 eV. Các giá trị này so sánh với kết quả thực nghiệm của Kingcade và các cộng sự năm 1989 về năng lượng phân ly của Si-Sc trong khoảng 2,22 ÷ 2,52 eV [144]. Năm 1981, Riekert và các cộng sự cho kết quả thực nghiệm năng lượng phân ly của Si-Cu trong khoảng 2,22 ÷ 2,36 eV [145] và năm 1969 Vander Auwera-Mahieu cùng các đồng nghiệp cho giá trị năng lượng phân ly của Si-Fe xấp xỉ 2,82 ÷ 3,33 eV [146]. Như vậy, trong thực hiện tính toán đối với cụm nguyên tử silicon pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp ở các mức lý thuyết đã thực hiện ở trên đều cho kết quả tốt. Các nghiên cứu trước đây về các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}^+$  [19] và  $\text{Si}_n\text{TM}$  (TM = V, Mn) [94] chỉ ra rằng kết quả thu được bằng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới chức năng B3P86 kết hợp với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) là rất phù hợp với các kết quả thực nghiệm.

Do đó, trong Chương 3, chúng tôi lựa chọn phiếm hàm B3P86 và bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) để nghiên cứu về các đặc tính của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ). Các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) sẽ được tối ưu cấu trúc hình học, làm rõ độ bền, năng lượng phân ly và thảo luận về sự hình thành và các đặc điểm của cấu trúc điện tử.

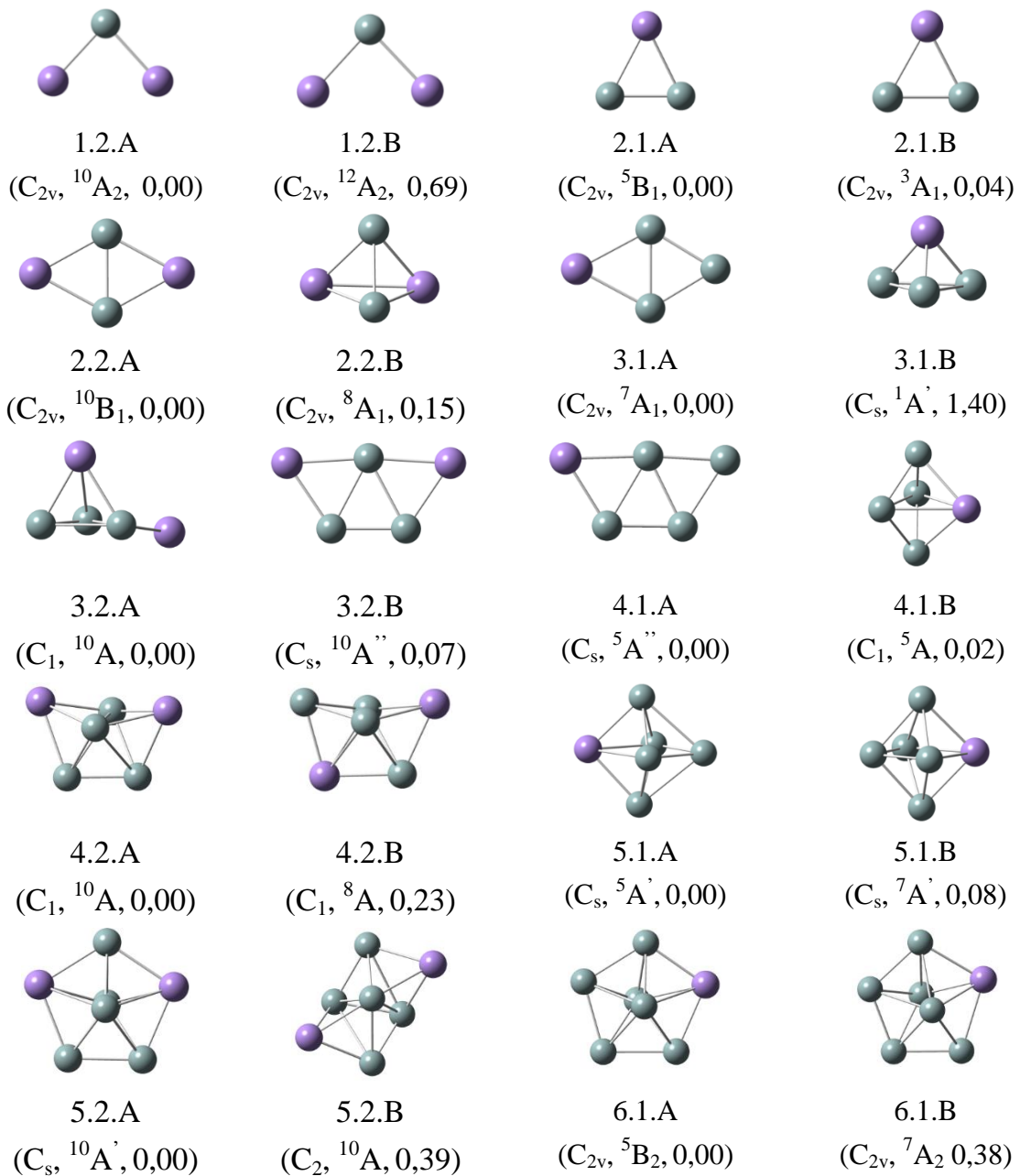
### 3.2. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

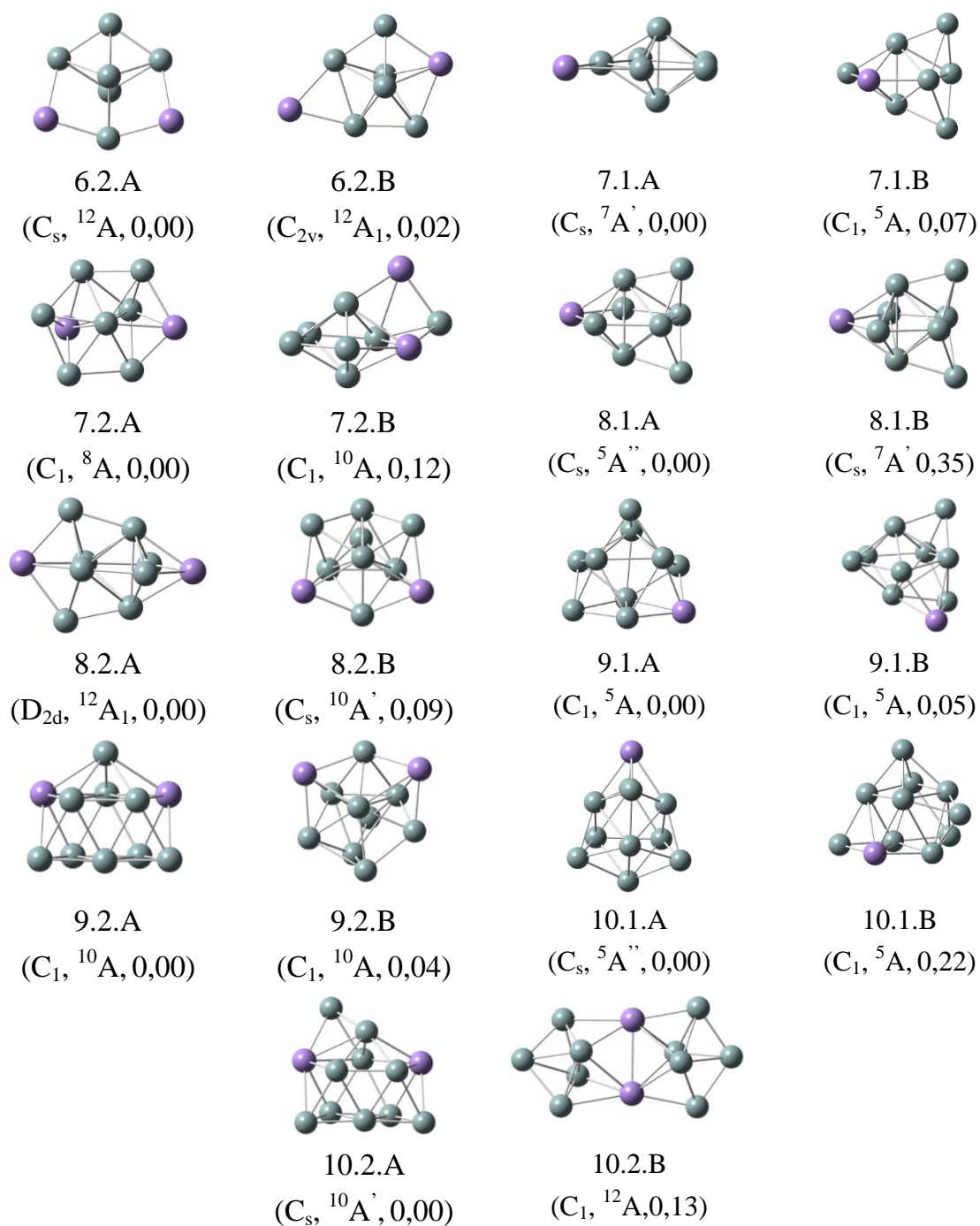
Các cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  được xây dựng dựa trên quy trình tính toán đã được trình bày trong Chương 2. Cụ thể, đầu tiên chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussview để xây dựng tất cả các cấu trúc hình học có khả năng xảy ra của các cụm nguyên tử silicon  $\text{Si}_n$ . Một tập hợp các cấu trúc hình học từ các nghiên cứu đã công bố trước đây cũng được tham khảo trong quá trình xây dựng. Toàn bộ các cấu trúc này được sử dụng làm các cấu trúc đầu vào cho các phép tính tối ưu hình học bằng năng lượng. Các cấu trúc sau khi được tối ưu sẽ được sử dụng để tính các tần số dao động hay phổ IR. Các dao động của các cấu trúc hình học bền khi đó sẽ không có tần số âm.

Sau khi tối ưu hình học được các cấu trúc bền của các cụm nguyên tử silicon  $\text{Si}_n$ , chúng tôi tiến hành gắn các nguyên tử Mn ở các vị trí khác nhau vào các cấu trúc bền nhất của cụm nguyên tử silicon  $\text{Si}_n$  để được các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  dùng làm cấu trúc đầu vào. Sau đó chúng tôi tối ưu hóa lại cấu trúc hình học và tính tần số dao động cho các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ . Chúng tôi 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  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ . Từ đó thu được các giá trị năng lượng điện tử, năng lượng dao động điểm không, các thông số nhiệt động lực học, cấu trúc hình học của các đồng phân đó. Chúng tôi tập trung nghiên cứu nhóm đồng phân có năng lượng thấp để từ đó xác định được các cấu trúc bền tương ứng của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ). Kết quả được trình bày ở Hình 3.1 cùng với các kết quả của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}^+$  ( $n = 1-10$ ) để so sánh.

Kí hiệu n.m.q với n là số lượng nguyên tử Si, m là số lượng nguyên tử Mn, q = A, B là thứ tự các đồng phân bền của cụm nguyên tử. Giá trị trong ngoặc đơn là năng lượng tương đối của đồng phân so với đồng phân bền nhất (đơn vị eV).





Hình 3.1. Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$  và  $Si_nMn^+$  ( $n = 1-10$ ), quả cầu tím và xám lần lượt là nguyên tử Mn và Si.

**$Si_1Mn_2^+$** : Đối với các cụm nguyên tử  $Si_1Mn_2^+$  chúng tôi tìm thấy hai dạng cấu trúc bền khác nhau đó là: cấu trúc thuộc nhóm điểm  $D_{\infty h}$  và cấu trúc  $C_{2v}$ . Các đồng phân cấu trúc này đều có mức năng lượng gần bằng nhau, cấu trúc bền nhất là cấu trúc gấp khúc 1.2.A, trong đó nguyên tử Si nằm ở vị trí cầu nối hai nguyên tử Mn, thuộc nhóm điểm  $C_{2v}$ . Cũng thuộc dạng cấu trúc này, đồng phân bền kế tiếp là 1.2.B có năng lượng tương đối so với đồng phân bền nhất được xác định là 0,69 eV.

Hai đồng phân bền tiếp theo (không thể hiện trong hình) thuộc nhóm điểm  $D_{\infty h}$  với năng lượng tương đối so với đồng phân bền nhất lần lượt là 0,98 eV và 0,99 eV.

**$Si_2Mn_2^+$** : Đối với cụm nguyên tử  $Si_2Mn_2^+$  đồng phân bền nhất được xác định là cấu trúc 2.2.A. Cấu trúc này được hình thành bằng việc thêm nguyên tử Mn thứ hai vào cấu trúc 2.1.A hoặc là thay thế nguyên tử Si bằng một nguyên tử Mn trong cấu trúc 3.1.A. Các đồng phân kế tiếp 3.1.B và 2.2.B ở dạng cấu trúc kim tự tháp kim tự tháp với năng lượng tương đối so với các trạng thái bền lần lượt là 1,40 và 0,15 eV.

**$Si_3Mn_2^+$** : Đối với cụm nguyên tử  $Si_3Mn_2^+$  chúng tôi cũng tối ưu hóa cấu trúc và tìm được một số đồng phân ứng với các cấu trúc không gian 3D và cấu trúc phẳng 2D. Trong đó hầu hết các đồng phân được tìm thấy là ở trạng thái spin cao. Các cấu trúc không gian ba chiều ứng với nhóm điểm  $C_1$  là những đồng phân có năng lượng tương đối thấp và là những đồng phân bền hơn cả, trong đó đồng phân bền nhất là 3.2.A. Đồng phân này được hình thành bằng cách thêm một nguyên tử Mn vào lăng trụ tam giác 3.1.B. Hoặc một cấu trúc phẳng được hình thành từ cấu trúc 3.1.A bằng cách thêm một nguyên tử Mn vào vị trí liên kết với hai nguyên tử Si (3.2.B, +0,07 eV). Hai đồng phân năng lượng thấp nhất 4.1.A và 4.1.B của  $Si_4Mn^+$ , có thể được hình thành bằng cách gắn một nguyên tử Si tương ứng vào các đồng phân 3.1.A và 3.1.B, với năng lượng tương đối là 0,02 eV.

**$Si_4Mn_2^+$** : Các cấu trúc bền của cụm nguyên tử  $Si_4Mn_2^+$  được xác định và tất cả chúng đều có cấu trúc không gian ba chiều. Trong đó đồng phân bền vững nhất có hai nguyên tử Mn xác định vị trí trên hai mặt của hình tứ diện lệch  $C_1$  tạo bởi bốn nguyên tử Si. Cũng thuộc dạng cấu trúc này ở trạng thái spin  $^8A$  thì năng lượng xác định được là có giá trị cao hơn ( $C_1$ ;  $^8A$ ; 0,23 eV). Đối với  $Si_5Mn^+$ , các đồng phân năng lượng thấp nhất 5.1.A và 5.1.B (+0,08 eV) là các cấu trúc lưỡng tháp tứ giác lệch với trạng thái spin tương ứng  $^5A'$  và  $^7A'$ .

**$Si_5Mn_2^+$** : Số lượng đồng phân bền của cụm nguyên tử  $Si_5Mn_2^+$  lớn hơn nhiều so với các cấu trúc nhỏ, với 17 đồng phân và tất cả chúng đều có cấu trúc không gian ba chiều. Chúng có thể được phân loại thành hai dạng cấu trúc. Ở dạng đầu tiên, bảy nguyên tử bao gồm cả Si và Mn sắp xếp trong một lưỡng tháp ngũ giác, bằng cách thêm một nguyên tử Si vào đồng phân 4.2.A hoặc thêm một nguyên tử Mn vào lưỡng tháp tứ giác 5.1.A. Dạng cấu trúc hình học thứ hai, 5 nguyên tử Si

tạo thành một lưỡng tháp tam giác và hai nguyên tử Mn xác định vị trí trên mặt hoặc cạnh của lưỡng tháp tam giác khác 5.2.B (+0,39 eV). Đối với  $\text{Si}_6\text{Mn}^+$ , các đồng phân năng lượng thấp nhất 6.1.A và 6.1.B (+0,38 eV) là các cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác hình thành bằng cách thay thế một nguyên tử Mn trong 5.2.A bởi một nguyên tử Si.

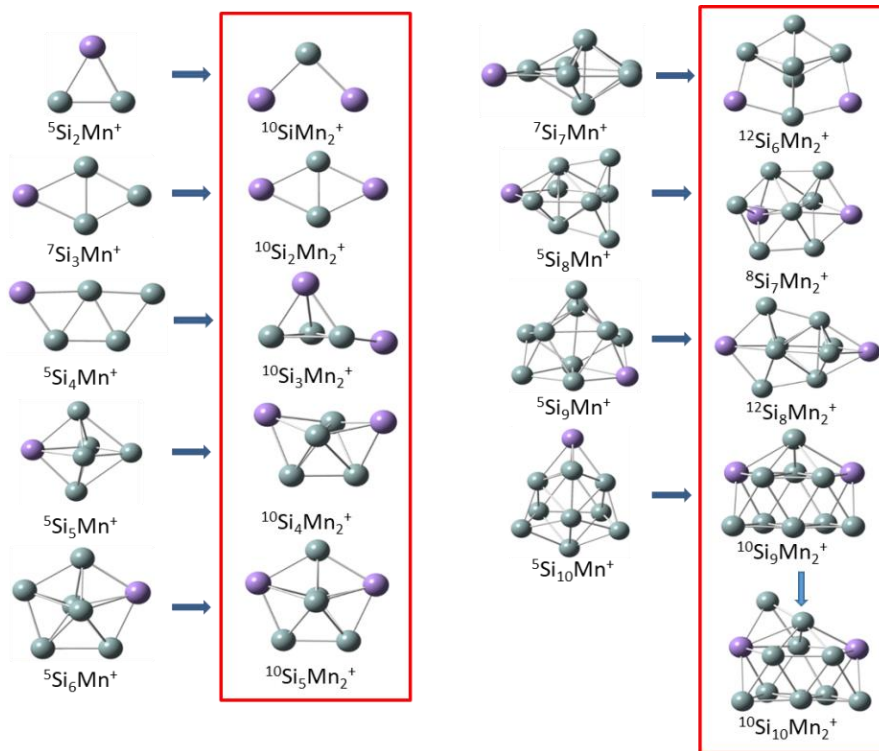
**$\text{Si}_6\text{Mn}_2^+$** : Đối với  $\text{Si}_6\text{Mn}_2^+$  các đồng phân bền vững nhất có dạng hình học lưỡng tháp lục giác (6.2.A) trong đó hai nguyên tử Mn nằm trên mặt phẳng lưỡng tháp và cách nhau một nguyên tử Si, với độ bội spin là 12 ( $C_s$ ;  $^{12}A$ ; 0,00 eV). Chúng được hình thành bằng cách thêm một nguyên tử Si vào hình ngũ giác của 5.2.A. Dạng cấu trúc hình học bền khác của cụm nguyên tử  $\text{Si}_6\text{Mn}_2^+$  là cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác với một nguyên tử Mn nằm trên mặt phẳng cơ sở, được hình thành bằng cách đặt một nguyên tử Si vào cạnh cấu trúc 5.2.A (6.2.B, +0,02 eV). Cấu trúc bền nhất ứng với cụm nguyên tử  $\text{Si}_7\text{Mn}^+$  (7.1.A) hình thành từ lưỡng tháp 6.1.A, có thể được mô tả như là lưỡng tháp ngũ giác  $\text{Si}_7^+$  với một nguyên tử Mn nằm trên mặt phẳng ngoài khung  $\text{Si}_7$ . Đồng phân kế tiếp 7.1.B với năng lượng tương đối cao hơn 0,07 eV được hình thành bởi một lưỡng tháp tứ giác 5.1.A với hai nguyên tử Si thêm vào hai mặt tam giác.

**$\text{Si}_7\text{Mn}_2^+$** : Đồng phân bền nhất (7.2.A) là ở độ bội spin là 8 ( $C_1$ ;  $^8A$ ; 0,00 eV) trong đó một trong hai nguyên tử Mn có vị trí tại một trong các đỉnh của lưỡng tháp ngũ giác và nguyên tử Mn khác nằm trên một trong hai mặt đối diện với nguyên tử Mn đầu tiên, và một nguyên tử Si nằm trên mặt bên cạnh nguyên tử Mn thứ hai. Đồng phân bền tiếp theo (7.2.B, +0,12 eV) được tạo ra bằng cách gắn một nguyên tử Si và một nguyên tử Mn như hình tam giác mặt của lưỡng tháp 6.1.A). Đối với  $\text{Si}_8\text{Mn}^+$ , các đồng phân năng lượng thấp nhất 8.1.A và 8.1.B (+0,35 eV) là các cấu trúc được hình thành bằng cách gắn thêm hai nguyên tử Si lên hai mặt  $\text{Si}_3$  của lưỡng tháp ngũ giác 6.1.A.

**$\text{Si}_8\text{Mn}_2^+$** : Đối với cụm nguyên tử  $\text{Si}_8\text{Mn}_2^+$ , đồng phân bền nhất 8.2.A tương ứng với độ bội spin bằng 12, có dạng hình học là một khối lập phương biến dạng của 8 nguyên tử Si và hai nguyên tử Mn nằm trên hai mặt đối diện của nó. Loại cấu trúc này cũng được tìm thấy trong đồng phân 8.2.B ( $C_s$ ;  $^{10}A$ ; 0,09 eV) với dạng đối xứng thấp hơn ở nhóm điểm  $C_s$  tương ứng với độ bội spin bằng 10 với một năng lượng tương đối chỉ 0,09 eV so với đồng phân 8.2.A.

**Si<sub>9</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Đồng phân bền nhất của cụm nguyên tử Si<sub>9</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> ứng với trạng thái spin <sup>10</sup>A, có thể là một lưỡng tháp lục giác Si<sub>8</sub> với hai nguyên tử Mn và một nguyên tử Si nằm trên các mặt khác nhau (9.2.A) hoặc một hình khối Si<sub>8</sub> với hai Mn nguyên tử và một nguyên tử Si thêm vào các mặt của hình khối (9.2.B, +0,04 eV). Đối với Si<sub>10</sub>Mn<sup>+</sup>, các đồng phân năng lượng thấp nhất 10.1.A và 10.1.B (+0,22 eV) là một lăng kính tam giác vuông Si<sub>10</sub> gắn với một nguyên tử Mn

**Si<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Đồng phân bền nhất (10.2.A) của cụm nguyên tử Si<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> là một cấu trúc lớp với độ bội spin 10. Đồng phân kế tiếp 10.2.B thực sự thú vị, có hai lưỡng tháp ngũ giác kết nối với nhau bởi các cạnh Mn-Mn. Hai lưỡng tháp xoay nhẹ và cấu trúc không đối xứng. Hai nguyên tử Mn nằm gần nhau, cách nhau một khoảng bằng 2,84 Å với độ bội spin của phân tử là 12. Năng lượng tương đối của 10.2.B so với đồng phân bền nhất chỉ là 0,13 eV.



Hình 3.2. Sơ đồ tăng trưởng hình học của cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 1-10).

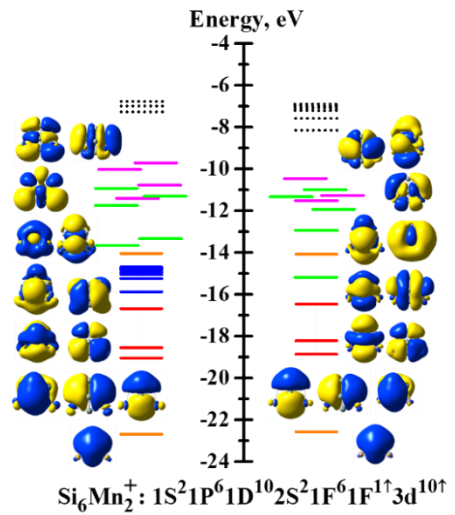
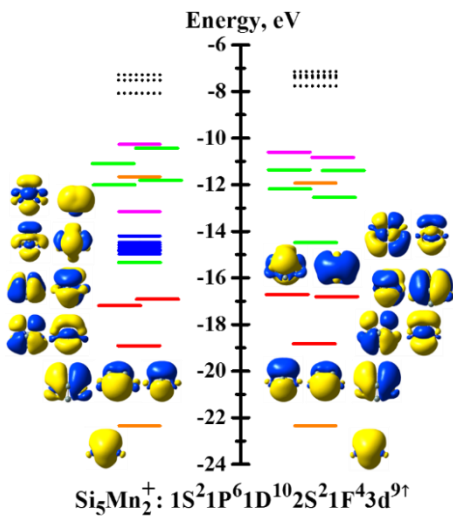
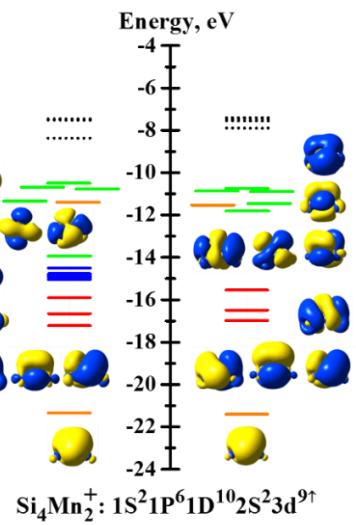
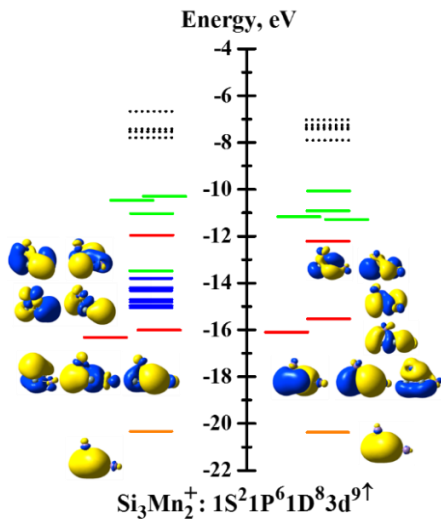
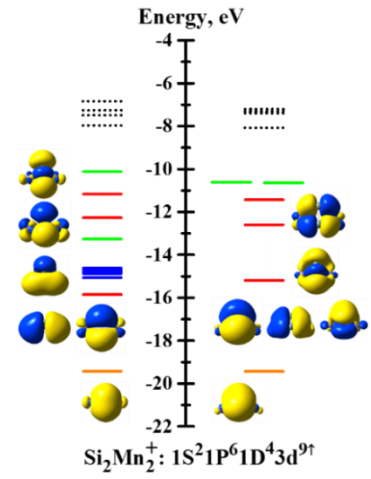
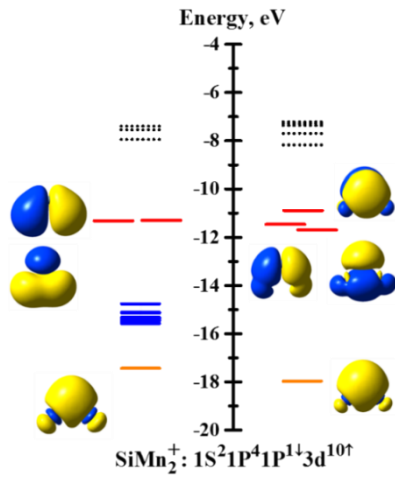
Quan sát sơ đồ tăng trưởng cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 1-10) trên Hình 3.2, ta có thể thấy rằng cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> có dạng như sau: các cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> có kích thước bé (n = 1 và 2) có cấu trúc phẳng, các cụm nguyên tử lớn hơn ứng với từ ba nguyên tử silicon trở lên có cấu trúc không gian ba chiều. Từ cụm nguyên tử bé nhất Si<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> đến Si<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>, nguyên tử Si thêm vào liên kết đồng thời với các nguyên tử silicon của

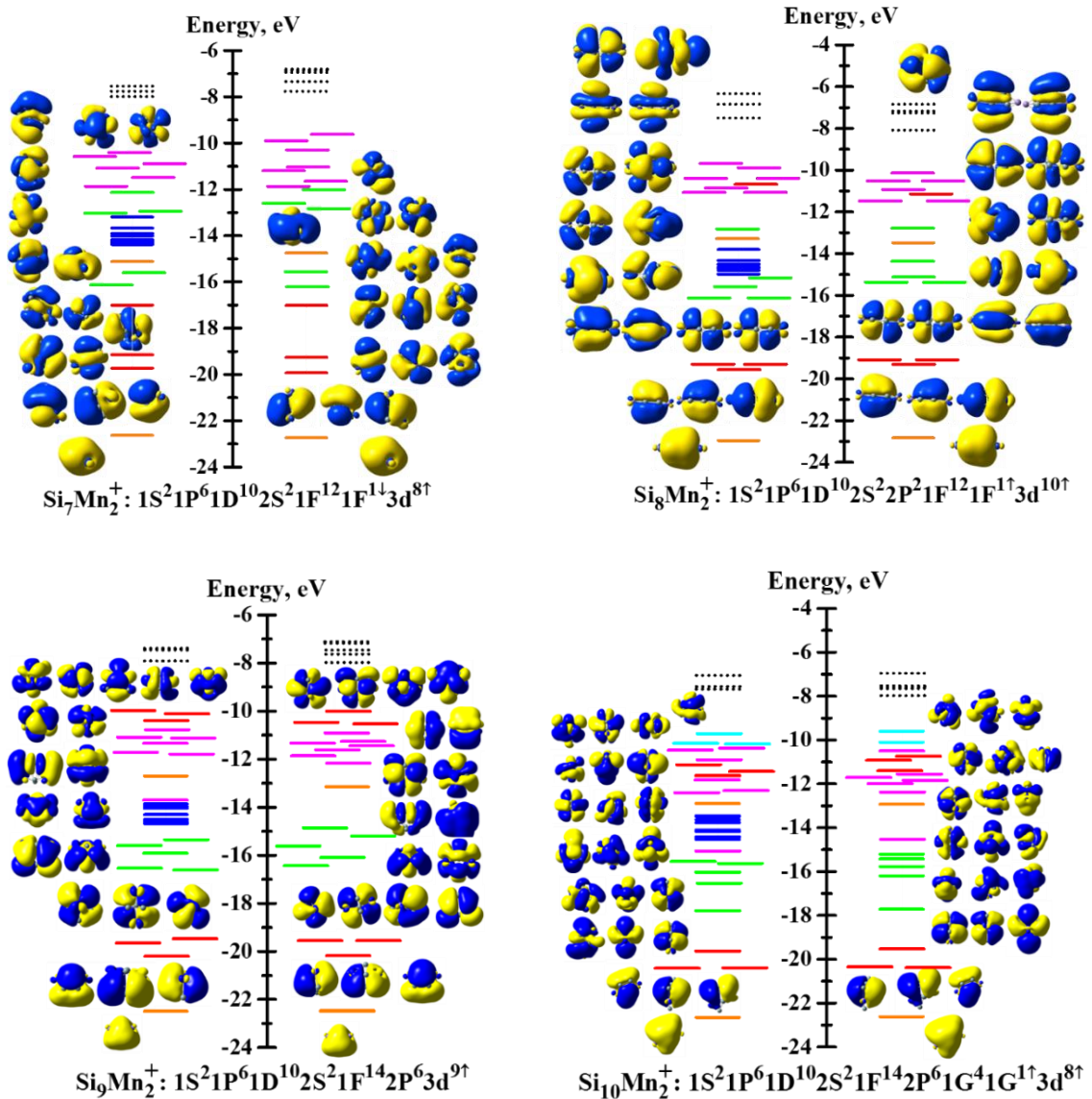
cụm nguyên tử có kích thước bé hơn trước nó và với hai nguyên tử manganese, để tạo thành tối đa số liên kết Si-Si, là liên kết hóa học bền hơn liên kết Mn-Si. Ở các cụm nguyên tử lớn hơn, có cấu trúc không gian ba chiều, số các liên kết mà một nguyên tử silicon tạo được với các nguyên tử lân cận cũng luôn nhiều hơn số liên kết mà một nguyên tử manganese tạo được với các nguyên tử silicon lân cận. Nguyên tử manganese trong các cụm nguyên tử lớn hơn này nằm chủ yếu ở phía bên ngoài của cấu trúc  $\text{Si}_n$  và làm cầu nối giữa hai hoặc ba nguyên tử silicon để thuận tiện cho việc nhường điện tử cho cụm nguyên tử  $\text{Si}_n$ .

### 3.3. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Phân tích cấu trúc điện tử là một phần quan trọng trong nghiên cứu các cụm nguyên tử, được sử dụng để nghiên cứu cấu hình lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử như xác định mức năng lượng của từng điện tử hóa trị, số điện tử tự do, khả năng xúc tác, khả năng hình thành các mô men từ thông qua đặc điểm các điện tử hóa trị ở vùng HOMO, bề rộng vùng HOMO-LUMO. Các phân tích cấu trúc điện tử này cũng cần được xem xét trong mối liên kết cũng như quy luật biến đổi cấu trúc hình học và sự bền vững của các cụm nguyên tử. Trong cụm nguyên tử nhị nguyên  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ , quá trình này còn cung cấp thông tin chi tiết về ảnh hưởng của nguyên tử pha tạp đến cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ . Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử bền vững nhất khi tổng số điện tử trong cụm nguyên tử là con số “ma thuật” tương ứng với số các điện tử cần để điền đầy lớp vỏ điện tử như 8, 18, 20, .... Các điện tử này chuyển động trong một giếng thế năng quy định bởi cấu trúc hình học của cụm nguyên tử, và được phân chia ở các mức năng lượng tương ứng với mô hình lớp vỏ điện tử điền đầy của cụm nguyên tử. Trong mục này, để hiểu rõ hơn cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ), đối với mỗi kích thước, chúng tôi phân tích năng lượng và đặc tính của từng orbital, từ đó xây dựng giản đồ orbital phân tử.







Hình 3.3. Giải đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử.

Các vạch cam, đỏ, xanh lá, hồng, cam đậm, đỏ đậm và xanh nhạt biểu thị các orbital tương ứng với các lớp vỏ 1S, 1P, 1D, 1F, 2S, 2P và 1G. Các đường màu xanh lam đại diện cho các orbital 3d của nguyên tử Mn. Các đường được tô nét chấm đen biểu thị các LUMO. Chú thích bên trái và bên phải lần lượt mô tả hình dạng orbital trạng thái spin up (spin alpha) và spin down (spin beta).

Nguyên tử silicon với cấu hình điện tử lớp ngoài cùng  $3s^2 3p^2$  có tối đa 4 điện tử hóa trị trong khi nguyên tử Mn với cấu hình  $3d^5 4s^2$  tương ứng có tối đa 7 điện tử hóa trị. Khi các điện tử hóa trị của Si và Mn tham gia một phần hoặc toàn bộ vào lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử, các điện tử này sẽ lần lượt được lấp đầy các mức năng lượng của lớp vỏ điện tử. Kết quả chi tiết được trình bày ở Hình 3.3, cụ thể là:

**SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của cụm nguyên tử SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup> có độ bội spin là 10 (dectet), được đặc trưng bởi 9 điện tử chưa ghép cặp, tương ứng với trạng thái spin dectet. Cụm nguyên tử này có tổng cộng 17 điện tử hóa trị, có nghĩa các nguyên tử đã tham gia toàn bộ số điện tử hóa trị của mình. Tuy nhiên, chỉ có 7 điện tử hóa trị tham gia vào các orbital dùng chung để hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử, tương ứng với cấu hình điện tử 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>1P<sup>1↓</sup> (Hình 3.3). Cấu hình này có phân lớp 1S đã điền đầy trong khi phân lớp 1P có 2 trên 3 orbital điền đầy. Điện tử thứ 5 trong phân lớp 1P ở trạng thái chưa ghép cặp và có trạng thái spin beta (↓). Kết quả này phù hợp với giá trị điện tích (e) trong Bảng 3.1, trong đó 10 điện tử hóa trị còn lại chiếm vị trí các orbital d của cả hai nguyên tử Mn (mỗi nguyên tử có 5 điện tử chưa ghép cặp). Giản đồ MO trong Hình 3.3 cho thấy những điện tử này tồn tại cục bộ trên hai nguyên tử Mn, không kết cặp và không tham gia vào lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử. Như vậy, cấu hình điện tử của cụm nguyên tử SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup> có thể viết thành 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>1P<sup>1↓</sup>3d<sup>10↑</sup>.

**Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Tương tự như cụm nguyên tử SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup>, trạng thái cơ bản của cụm nguyên tử Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> cũng có số lượng lớn các điện tử tự do, với 9 điện tử chưa ghép đôi, tương ứng với độ bội spin dectet. Kết quả tính toán cho thấy cụm nguyên tử Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> có tổng cộng 21 điện tử hóa trị, mười hai điện tử trong số đó chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử này, tương ứng với cấu hình điện tử 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>4</sup>. Khác với cụm nguyên tử SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup>, toàn bộ 12 điện tử trong cấu trúc vỏ điện tử của Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> đều kết cặp, trong khi đó 9 điện tử chưa ghép cặp đều nằm ở vị trí các orbital d của hai nguyên tử Mn. Sự tham gia của phân lớp 1D là dấu hiệu cho thấy liên kết kim loại trong cụm nguyên tử bắt đầu hình thành. Cấu hình điện tử của cả cụm nguyên tử có thể biểu diễn dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>4</sup>3d<sup>9↑</sup>.

**Si<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Sự xác định cấu hình điện tử dựa trên độ bội spin và sự phân tích trạng thái liên kết các orbital của cụm nguyên tử Si<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> tương tự như với các cụm SiMn<sub>2</sub><sup>+</sup> và Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này gồm 16 điện tử tự do tham gia vào vỏ điện tử của cụm nguyên tử, được biểu diễn như sau 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>8</sup>3d<sup>9↑</sup>. So với cụm nguyên tử Si<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>, phân lớp 1D tiếp tục được điền đầy thêm 4 điện tử. Trong khi đó, 9 điện tử chưa ghép cặp vẫn được phân bố đều trên các orbital d của hai nguyên tử Mn.

**Si<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Quy luật tiến hóa cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử Si<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> tiếp tục diễn ra với sự lấp đầy phân lớp 1D và hình thành phân lớp 2S, gồm 20 điện tử tự do và cấu hình điện tử tương ứng là  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 3d^{9\uparrow}$ .

Từ  $n = 5$  trở lên, cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử Si<sub>n</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> xuất hiện phân lớp F và có nhiều sự biến đổi. Dựa trên cấu trúc hình học, độ bội spin, sự phân bố các điện tử chưa ghép cặp, cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử ở các kích thước còn lại được xác định cụ thể như sau:

**Si<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Hai nguyên tử Mn chứa 9 điện tử chưa ghép cặp và có 4 điện tử thêm vào để tổng số điện tử tự do tạo thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử là 24. Cấu hình của cả cụm nguyên tử có thể viết là  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^4 3d^{9\uparrow}$ .

**Si<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Cụm nguyên tử này có tổng cộng 11 điện tử chưa ghép cặp, trong đó 10 điện tử chưa ghép cặp phân bố trên hai nguyên tử Mn và 1 điện tử chưa ghép cặp phân bố trong các nguyên tử Si. Như vậy có thể hình dung mỗi nguyên tử Mn đóng góp 2 điện tử lớp s và mỗi nguyên tử Si đóng góp 4 điện tử s-p vào bề điện tử tự do để tạo thành lớp vỏ điện tử gồm 27 điện tử của cụm nguyên tử. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này được xác định dưới dạng  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^6 1F^{1\uparrow} 3d^{10\uparrow}$ .

**Si<sub>7</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Khi tăng thêm một nguyên tử Si, tổng số điện tử tự do trong lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử là 33, trong đó có thể xem như mỗi nguyên tử Si đóng góp 4 điện tử và mỗi nguyên tử Mn đóng góp 3 điện tử. Số điện tử chưa ghép cặp còn lại phân bố cục bộ trên 2 nguyên tử Mn là 8. Cấu hình điện tử được viết dưới dạng  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{12} 1F^{1\downarrow} 3d^{8\uparrow}$ .

**Si<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Cụm nguyên tử này có 11 điện tử chưa ghép cặp, trong đó 10 điện tử nằm trên orbital 3d của 2 nguyên tử Mn, và một điện tử nằm trên phân lớp 2P của lớp vỏ điện tử dùng chung. Cụm nguyên tử này cũng có phân lớp 1F điền đầy và bắt đầu hình thành phân lớp 2P. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này được xác định dưới dạng  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^{1\uparrow} 3d^{10\uparrow}$ .

**Si<sub>9</sub>Mn<sub>2</sub><sup>+</sup>**: Cụm nguyên tử này có 9 điện tử chưa ghép cặp, toàn bộ nằm trên orbital 3d của 2 nguyên tử Mn. Mỗi nguyên tử Mn ngoài đóng góp 2 điện tử lớp s tham gia vào lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử, một điện tử cục bộ lớp 3d cũng có xu hướng chuyển động tự do, tham gia điền đầy phân lớp 2P. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này được xác định dưới dạng  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 3d^{9\uparrow}$ .

$\text{Si}_{10}\text{Mn}_2^+$ : Cụm nguyên tử này có cấu trúc bao gồm 53 điện tử hóa trị, trong đó 45 điện tử tự do tham gia hình thành lớp vỏ điện tử và 8 điện tử cục bộ chưa ghép đôi nằm trên orbital 3d của hai nguyên tử Mn. Trong 45 điện tử tự do có 22 cặp điện tử tham gia vào quá trình điền đầy các orbital cụm nguyên tử và 1 điện tử chưa kết cặp tạo ra cấu hình điện tử  $1\text{S}^2 1\text{P}^6 1\text{D}^{10} 2\text{S}^2 1\text{F}^{14} 2\text{P}^6 1\text{G}^4 1\text{G}^1 3\text{d}^{8\uparrow}$ .

*Bảng 3.2.* Điện tích (e) của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) và trên từng nguyên tử.

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Si	-1,08	-0,12	-0,14	0,06	-0,13	0,16	-0,13	0,19	0,19	-0,20
Si		-0,12	0,12	0,06	0,15	0,30	-0,14	0,18	0,06	0,09
Si			-0,23	-0,17	0,15	0,30	-0,23	0,18	0,06	0,09
Si				-0,17	-0,06	0,07	0,09	0,19	-0,50	0,06
Si					-0,06	0,05	-0,20	0,18	0,12	0,10
Si						0,06	-0,56	0,19	0,05	0,06
Si							-0,11	0,19	0,12	0,10
Si								0,18	0,13	0,05
Si									0,13	0,06
Si										0,18
Mn	5,04	4,62	4,84	4,61	4,47	5,03	4,32	4,76	4,32	4,37
Mn	5,04	4,62	4,41	4,61	4,48	5,03	3,96	4,76	4,32	4,04
<b>Total</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>9</b>

Có thể thấy tất cả các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  có một lượng lớn các điện tử chưa ghép cặp (từ 7 đến 11 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. Xuất phát từ thực tế đó, chúng tôi kỳ vọng vai trò của tương tác giữa điện tử tự do  $s$  và điện tử cục bộ  $d$  sẽ tạo ra những trạng thái đặc biệt tại đó tăng cường khả năng xúc tác của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .

### 3.4. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Mặc dù các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  có nhiều điện tử chưa ghép cặp và có tiềm năng mang lại những tính chất xúc tác thú vị, vẫn cần các nghiên cứu về sự bền vững để tìm ra các cụm nguyên tử có khả năng tồn tại trong thực tế, có thể chế tạo bằng phương pháp hóa học với số lượng lớn để ứng dụng. Để nghiên cứu sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ , chúng tôi tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình, sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai, và năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử. Kết quả được trình bày cụ thể dưới đây:

#### 3.4.1. Năng lượng liên kết của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Sự ảnh hưởng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn đến sự bền vững của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ , được xác định thông qua việc so sánh giá trị năng lượng liên kết trên mỗi nguyên tử ( $BE$ ) của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  và các cụm nguyên tử Si tinh khiết  $\text{Si}_{n+2}$ . Năng lượng liên kết  $BE$  của  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_{n+2}$  được xác định theo công thức sau:

$$BE(\text{Si}_n\text{Mn}_2^+) = \frac{nE(\text{Si}) + 2E(\text{Mn}^+) - E(\text{Si}_n\text{Mn}_2^+)}{n + 2} \quad (3.1)$$

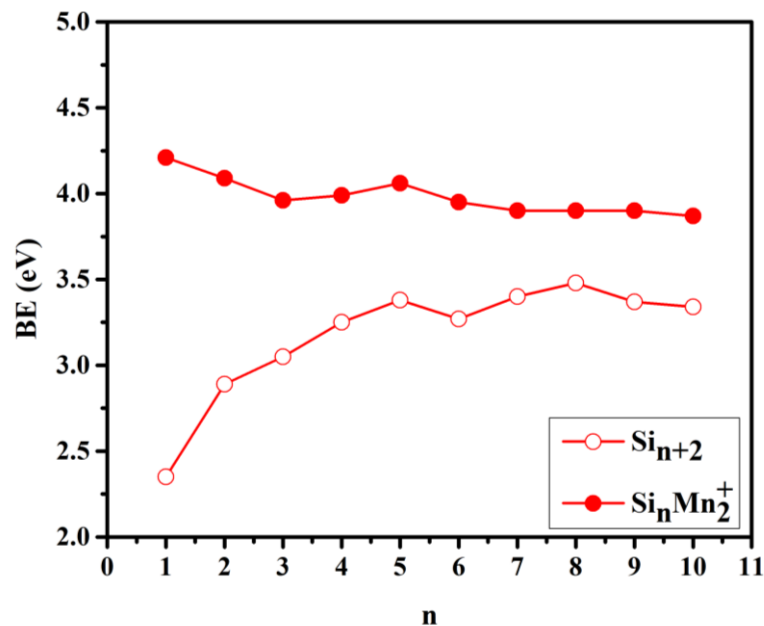
$$BE(\text{Si}_{n+2}) = \frac{(n + 2)E(\text{Si}) - E(\text{Si}_{n+2})}{n + 2} \quad (3.2)$$

Trong đó:  $E(\text{Si})$ ,  $E(\text{Mn}^+)$ ,  $E(\text{Si}_{n+2})$ ,  $E(\text{Si}_n\text{Mn}_2^+)$  lần lượt là tổng năng của các cụm nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Giá trị năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_{n+2}$  được liệt kê ở Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Năng lượng liên kết  $BE$  (eV) của các cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$  và  $Si_nMn_2^+$  ( $n = 1-10$ ).

$n$	$BE (Si_{n+2})$ (eV)	$BE (Si_nMn_2^+)$ (eV)
1	2,35	4,21
2	2,89	4,09
3	3,05	3,96
4	3,25	3,99
5	3,38	4,06
6	3,27	3,95
7	3,40	3,90
8	3,48	3,90
9	3,37	3,90
10	3,34	3,87

Xuất phát từ giá trị  $BE$  ở Bảng 3.3, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$  so với cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$  ở cùng kích thước (Hình 3.4). Kết quả cho thấy giá trị năng lượng liên kết trong các cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$  cao hơn đáng kể so với cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$ . Năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$  tương đối cao, có xu hướng giảm dần từ 4,21 eV xuống 3,87 eV khi kích thước tăng, trong khi các giá trị này của cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$  tăng dần theo kích thước trong khoảng 2,35 đến 3,48 eV. Sự pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn rõ ràng đã làm tăng độ bền của cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$ .



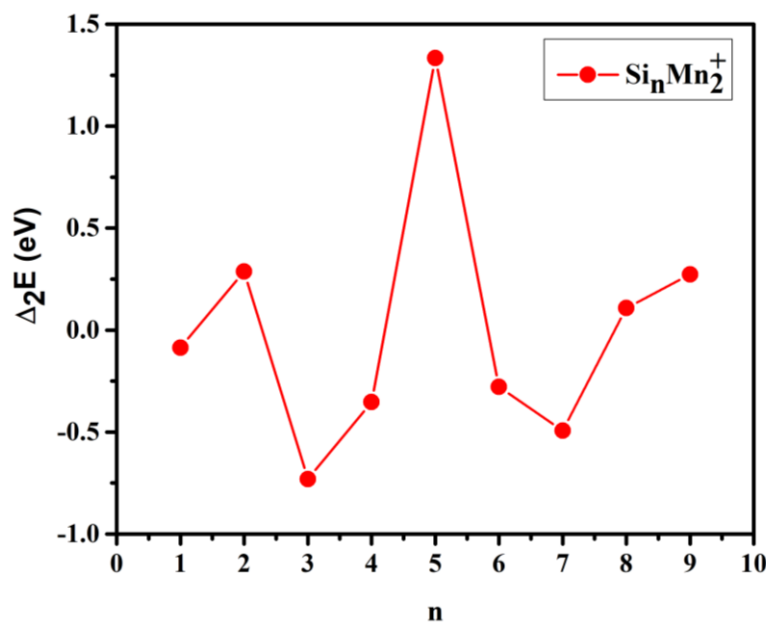
Hình 3.4. Năng lượng liên kết  $BE$  (eV) của các cụm nguyên tử  $Si_{n+2}$  và  $Si_nMn_2^+$  ( $n = 1-10$ ).

### 3.4.2. Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Tính bền vững tương đối giữa các cụm nguyên tử kích thước liền kề nhau được phân tích bằng cách xác định chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ ), như sau:

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

Các giá trị  $\Delta_2E$  được tính toán và trình bày trong Hình 3.5. Có thể thấy rằng các cụm nguyên tử  $\text{Si}_2\text{Mn}_2^+$  và đặc biệt  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$  có giá trị  $\Delta_2E$  cao hơn các kích thước lân cận. Các cụm nguyên tử  $\text{Si}_8\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_9\text{Mn}_2^+$  có giá trị  $\Delta_2E$  cao nhưng do không đủ số liệu của cụm nguyên tử  $n = 10$  nên chưa thể kết luận về sự khác biệt. Kết quả này cho thấy các cụm nguyên tử  $\text{Si}_2\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$  có sự bền vững tương đối cao hơn so với các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  khác, phù hợp so với giá trị năng lượng liên kết trung bình tương ứng thu được (4,09 và 4,06 eV). Giá trị ( $\Delta_2E$ ) cực đại thu được tại kích thước  $n = 5$  với 1,33 eV chỉ ra rằng  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$  có thể là cụm nguyên tử có sự bền vững cao nhất so với các cụm nguyên tử kích thước khác. Để làm rõ hơn dấu hiệu này, chúng tôi tiến hành tính toán năng lượng phân ly để xác định độ bền nhiệt động lực học của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ .



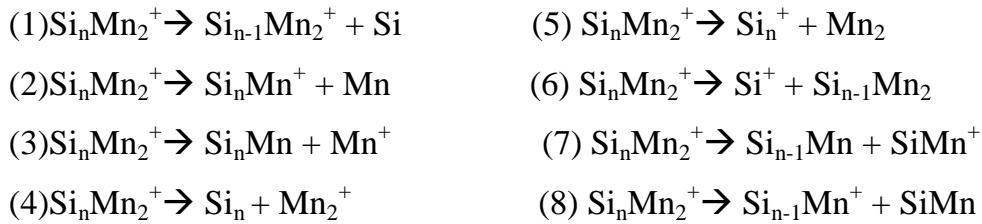
Hình 3.5. Chênh lệch năng lượng bậc hai của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ).

### 3.4.3. Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$

Năng lượng phân ly là một trong những giá trị rất quan trọng trong quá trình xác định sự bền vững của các cụm nguyên tử. 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 các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) đối với các kênh phân ly tiềm năng đã chọn như sau



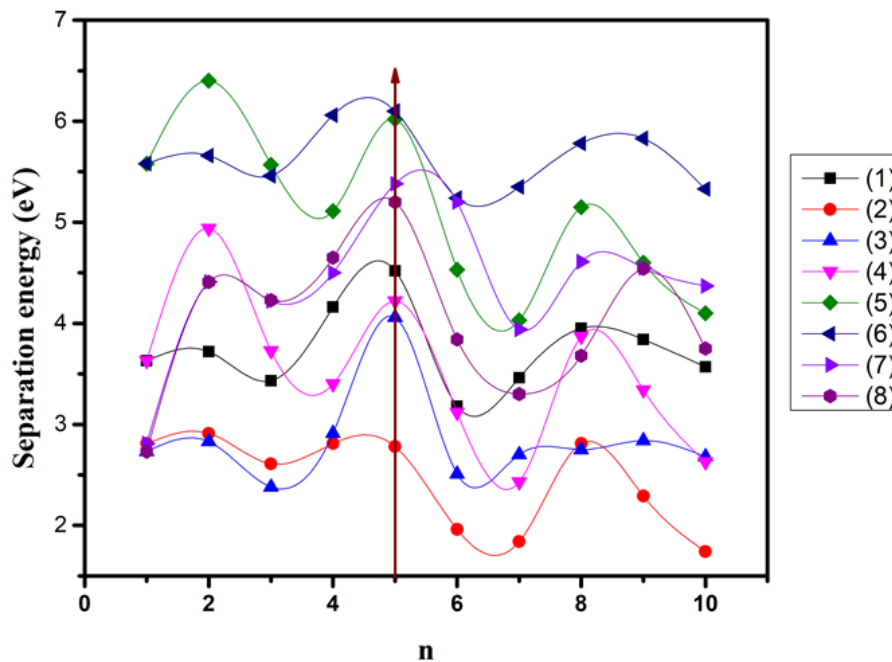
Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  theo các kênh phân ly tính ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) được trình bày trong Bảng 3.4.

*Bảng 3.4.* Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) theo các kênh phân ly (1)-(8)

Cụm nguyên tử	Kênh phân ly							
	Si (1)	Mn (2)	$\text{Si}_n\text{Mn}$ (3)	$\text{Si}_n$ (4)	$\text{Mn}_2$ (5)	$\text{Si}_{n-1}\text{Mn}_2$ (6)	$\text{Si}_{n-1}\text{Mn}$ (7)	$\text{SiMn}$ (8)
$\text{Si}_1\text{Mn}_2^+$	3,63	2,81	2,73	3,63	5,58	5,58	2,81	2,73
$\text{Si}_2\text{Mn}_2^+$	3,72	2,91	2,83	4,94	6,40	5,66	4,41	4,41
$\text{Si}_3\text{Mn}_2^+$	3,43	2,61	2,38	3,73	5,57	5,46	4,22	4,23
$\text{Si}_4\text{Mn}_2^+$	4,16	2,81	2,91	3,40	5,11	6,06	4,50	4,65
$\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$	4,52	2,78	4,06	4,22	6,02	6,10	5,38	5,20
$\text{Si}_6\text{Mn}_2^+$	3,18	1,96	2,51	3,12	4,53	5,24	5,20	3,84
$\text{Si}_7\text{Mn}_2^+$	3,46	1,84	2,70	2,43	4,03	5,35	3,94	3,30
$\text{Si}_8\text{Mn}_2^+$	3,95	2,81	2,75	3,87	5,15	5,78	4,61	3,68
$\text{Si}_9\text{Mn}_2^+$	3,84	2,29	2,84	3,34	4,60	5,83	4,55	4,54
$\text{Si}_{10}\text{Mn}_2^+$	3,57	1,74	2,68	2,63	4,10	5,33	4,37	3,75

Từ các kết quả thu được ở Bảng 3.4 và Hình 3.6 có thể thấy rằng các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  chủ yếu phân ly theo hai hướng tạo thành nguyên tử Mn trung hòa và cation  $\text{Mn}^+$ . Cụ thể, với các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ở các kích thước  $n = 1-4$  và 8 ưu tiên phân ly tạo thành cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}^+$  và nguyên tử Mn hoặc cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}$  và cation  $\text{Mn}^+$ . Với các kích thước  $n = 5-7$  và 10 ưu tiên phân ly theo kênh tạo thành cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}^+$  và nguyên tử Mn. Đồng thời chúng ta có thể thấy rằng các cụm nguyên tử  $\text{Si}_6\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Si}_7\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_{10}\text{Mn}_2^+$  là các cụm nguyên tử kém bền vì năng lượng cần để kích hoạt quá trình phân ly của chúng là thấp hơn so với các cụm nguyên tử lân cận. Điều này cũng cho thấy rằng các cụm nguyên tử sinh ra từ quá trình phân ly tương ứng của chúng là  $\text{Si}_6\text{Mn}^+$ ,  $\text{Si}_7\text{Mn}^+$  và  $\text{Si}_{10}\text{Mn}^+$  là bền vững hơn. Đáng chú ý, năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  thu

được ở các kích thước  $n = 1, 2, 4, 5$  và  $8$  cho thấy độ bền của các cụm nguyên tử được tăng cường. Các cụm nguyên tử  $\text{SiMn}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Si}_4\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$  và  $\text{Si}_8\text{Mn}_2^+$  là các cụm nguyên tử bền vững hơn so với các kích thước lân cận.



Hình 3.6. Năng lượng của quá trình phân ly các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  theo các kênh phân ly từ (1)  $\rightarrow$  (8) [101].

### 3.5. Kết luận chương 3

Trong Chương 3 chúng tôi đã thực hiện các tính toán lượng tử sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm/bộ hàm cơ sở B3P86/6-311+G(d) để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, và tính bền vững của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ).

Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 1-10$ ) sớm có dạng cấu trúc không gian ba chiều từ  $n = 3$ . Từ cụm nguyên tử bé nhất  $\text{SiMn}_2^+$  đến  $\text{Si}_3\text{Mn}_2^+$ , 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 Mn. Ở kích thước  $n \geq 4$ , nguyên tử Mn nằm chủ yếu ở phía bên ngoài của cấu trúc  $\text{Si}_n$  và làm cầu nối giữa hai hoặc ba nguyên tử silicon để thuận tiện cho việc nhường điện tử cho cụm nguyên tử  $\text{Si}_n$ .

Các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  đều có số lượng điện tử chưa ghép cặp lớn, từ 7 đến 11 tùy theo kích thước. Các tính toán về cấu hình điện tử, biểu đồ phân mức năng lượng phân tử và sự phân bố điện tử trên từng nguyên tử trong cụm nguyên tử

cho thấy mật độ điện tử chưa ghép cặp chủ yếu nằm trên orbital 3d của hai nguyên tử Mn. Pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp Mn tạo ra sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử và điện tử chưa ghép cặp trên nguyên tử Mn. Các điện tử chưa ghép cặp này là hình thành môi trường tương tác điện tử lý tưởng cho các tính chất xúc tác của cụm nguyên tử  $Si_nMn_2^+$ .

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 cụm nguyên tử  $Si_5Mn_2^+$  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.

Các kết quả nói trên đã được công bố trên tạp chí: Computational and Theoretical Chemistry, “A theoretical investigation on  $Si_nMn_2^+$  Clusters ( $n = 1-10$ ): Geometry, stability, and magnetic properties”, **2017**, 1117, 124-129.

## CHƯƠNG 4. CỤM NGUYÊN TỬ OXIDE CỦA KIM LOẠI

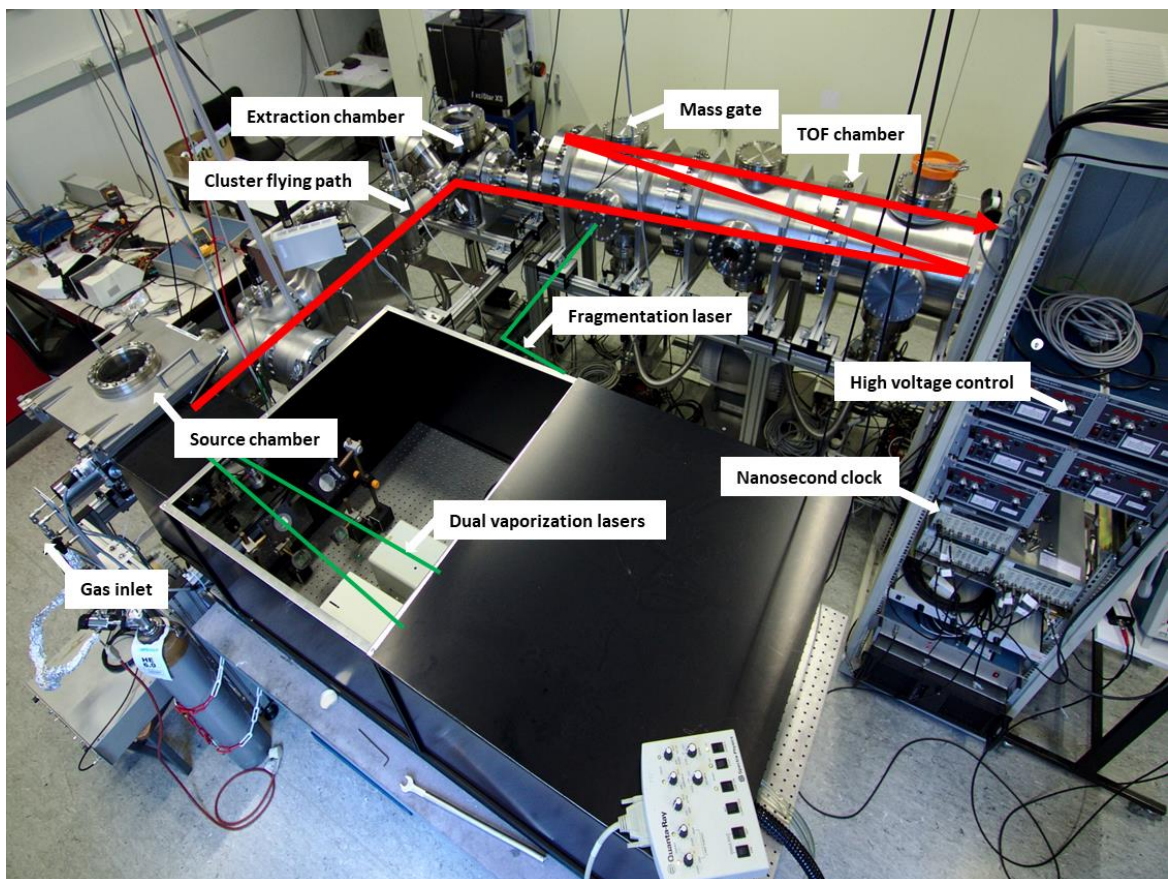
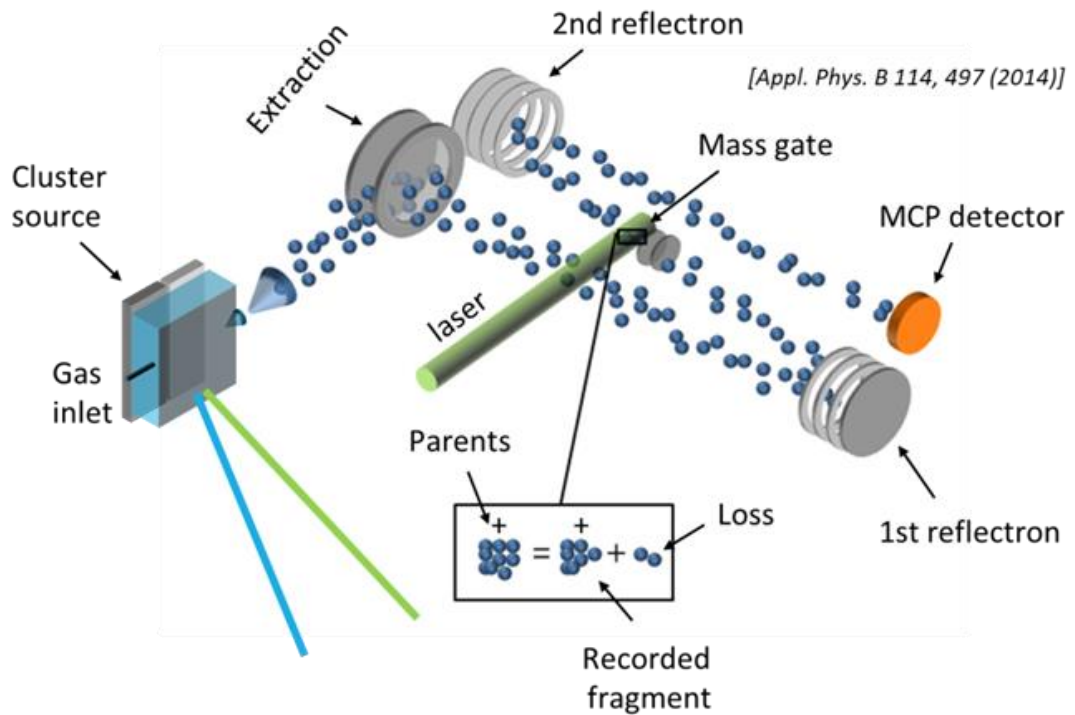
### CHUYÊN TIẾP $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

Trong Chương 4, chúng tôi nghiên cứu sự bền vững của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  bằng cách so sánh kết quả tính toán và thực nghiệm quá trình phân ly. Các thí nghiệm về quá trình phân ly của cụm nguyên tử cobalt oxide 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).

#### 4.1. Thí nghiệm quang phân ly của cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ ( $n = 5-9, n-2 \leq m \leq n+2$ )

Như giới thiệu trong Hình 4.1, các cụm nguyên tử cobalt oxide 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<sup>2</sup> 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 cobalt oxide. Bằng cách kiểm soát thời gian và áp suất dòng khí mang, các cụm nguyên tử cobalt oxide có thể hình thành với kích thước và nồng độ oxy khác nhau.

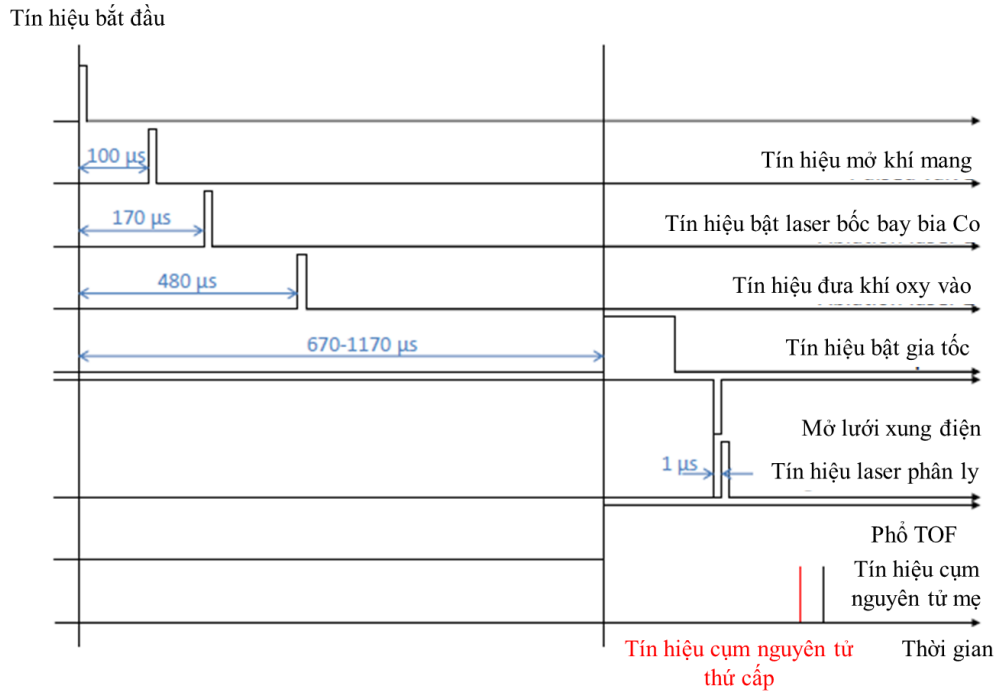
Các cụm nguyên tử này tiếp tục được đẩy vào buồng gia tốc 15 kV (extraction) dưới dạng chùm phân tử do chênh lệch áp suất (supersonic expansion). Bằng cách phối hợp giữa thời gian gia tốc và chùm laser ion hóa, các cụm nguyên tử cobalt oxide trung hòa điện tích, hoặc mang điện tích âm/dương sẽ được chọn lọc để gia tốc vào khối phổ kế thời gian bay (TOF-MS). Ở đây, chúng tôi lựa chọn các cụm nguyên tử cobalt oxide mang điện tích dương  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  để gia tốc vào TOF-MS.



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.

Trong TOF-MS, các cụm nguyên tử có khối lượng lớn hơn sẽ bay với vận tốc nhỏ hơn và ngược lại. Bằng cách đo thời gian bay trong TOF-MS, chúng ta có thể biết

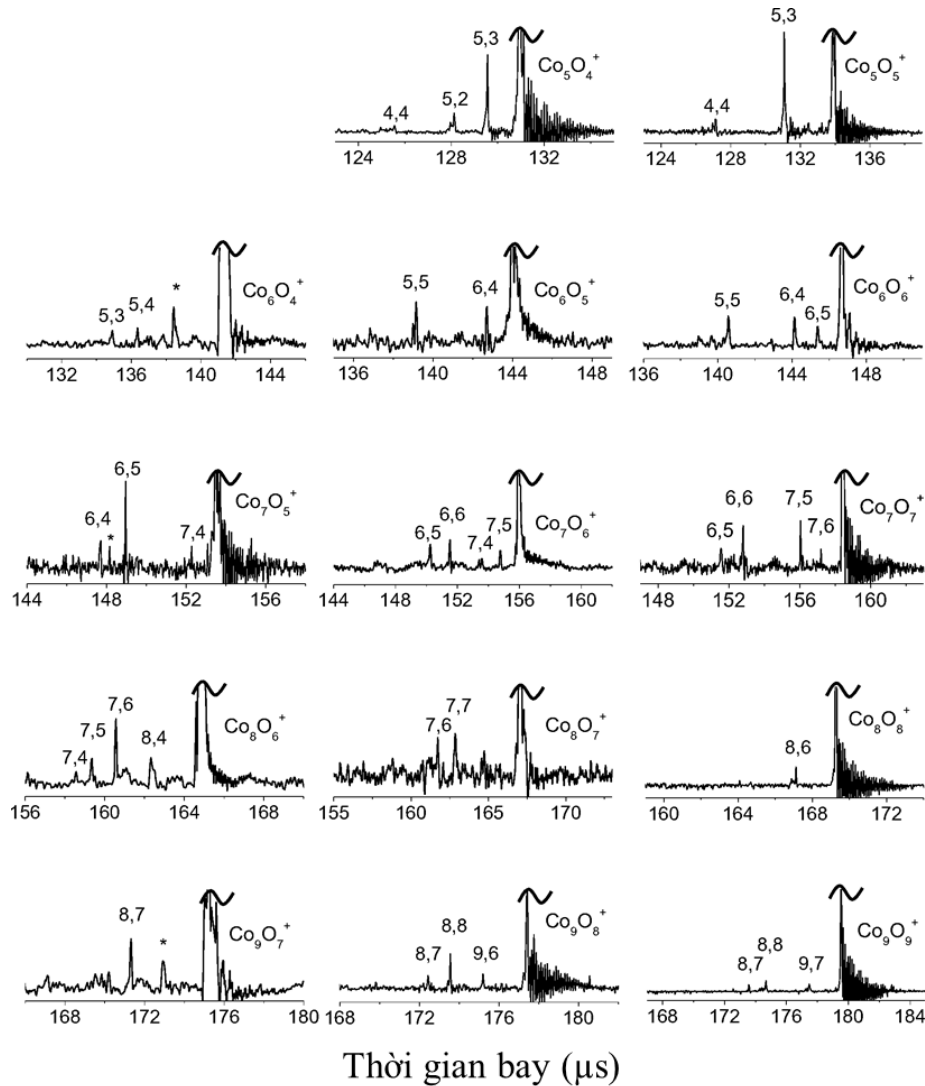
được khối lượng để từ đó tính toán được kích thước của cụm nguyên tử. Để nâng cao độ phân giải thời gian của TOF-MS, hai gương điện trường (reflectron) được đặt trong TOF-MS để chuẩn hóa tốc độ bay của các cụm nguyên tử.



*Hình 4.2.* Biểu đồ mô tả thời gian tương đối giữa các quá trình của thí nghiệm chế tạo cụm nguyên tử bằng laser và quá trình quang phân ly của chúng trong khối phổ kế TOF

Các cụm nguyên tử được chọn lọc theo khối lượng (kích thước) bằng một lưới xung điện (mass gate) có thời gian đóng mở cỡ ns. Lưới xung điện này được đặt tại tiêu điểm của gương phản xạ thứ nhất, nằm giữa gương phản xạ thứ nhất và thứ hai. Một chùm tia laser xung 10 Hz ở bước sóng 355 nm được chiếu vuông góc với đường bay của các cụm nguyên tử trong TOF-MS thông qua một cửa sổ trong suốt để bắn phá các cụm nguyên tử. Chiều dài chùm  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  được xác định bằng tốc độ bay của các cụm nguyên tử kết hợp với thời gian mở lưới xung điện (dài khoảng 14 mm và đường kính khoảng 15 mm). Tia laser 355 nm có mật độ năng lượng 10-80  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  được thiết kế phân kỳ nhẹ để tiếp xúc với khoảng 75% chùm  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ . Sau khi hấp thụ các photon 355 nm, các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  bị kích thích và xảy ra quá trình phân mảnh thành các nguyên tử, phân tử nhỏ và cụm nguyên tử thứ cấp. Do các nguyên tử và phân tử nhỏ có năng lượng ion hóa lớn, điện tích dương sẽ nằm trên các cụm nguyên tử thứ cấp. Các cụm nguyên tử mẹ còn

sốt lại sau quá trình phân ly chưa hoàn toàn và các cụm nguyên tử thứ cấp tiếp tục bay đến gương điện trường thứ hai và phản xạ một lần nữa trước khi đến bộ đếm điện tích (detector) ở cuối TOF-MS. Thời gian của tất cả các quá trình này được đồng bộ và điều khiển bởi hệ đồng hồ Stanford DG535 (xem Hình 4.2).



Hình 4.3. Phổ quang phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-9$ ,  $n-2 \leq m \leq n$ ) sử dụng laser 355 nm với mật độ năng lượng  $80 \text{ mJ/cm}^2$ .

Mỗi phổ khối được tích lũy trong 3 phút (1800 lần lấy mẫu) để thu được tỷ lệ tín hiệu/nhiều tốt. 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 trình bày ở Hình 4.3 và tổng hợp ở Hình 4.4. Các sản phẩm còn lại của quá trình phân ly dưới nguyên tử, phân tử nhỏ trung hòa về điện sẽ không được phản xạ trong gương điện trường và bị mất trong TOF-MS.



Các cụm nguyên tử có độ bền nhiệt động lực học cao hơn thường khó phân ly hơn và được đặc trưng bởi giá trị năng lượng phân ly lớn hơn các cụm nguyên tử khác. Trong số tất cả các khả năng phân ly có thể xảy ra, kênh phân ly có năng lượng phân ly nhỏ nhất là kênh xảy ra thuận lợi nhất, đặc trưng bởi cường độ tín hiệu cao của cụm nguyên tử thứ cấp trong phổ quang phân ly. Trong số các kênh phân ly có thể xảy ra, quá trình phân ly có xu hướng dừng lại ở kênh mà các cụm nguyên tử thứ cấp có độ bền vững cao hơn do tốn ít năng lượng hơn. Do đó các cụm nguyên tử thứ cấp thường xuyên xuất hiện trong các phản ứng phân ly của các cụm nguyên tử mẹ khác nhau là cụm nguyên tử có độ bền cao. Có thể nói, việc sử dụng phổ quang phân ly để xác định sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử là một phương pháp tin cậy, cho phép xác định nhiều thông tin về đặc tính phân ly và độ bền vững của cụm nguyên tử. Tín hiệu của cụm nguyên tử mẹ được cắt bớt để quan sát rõ hơn tín hiệu của cụm nguyên tử thứ cấp. Các đỉnh tín hiệu tương ứng với các cụm nguyên tử có kích thước khác nhau, được kí hiệu (n, m). Đỉnh nhiễu không thuộc về cụm nguyên tử nào được đánh dấu \* [151].

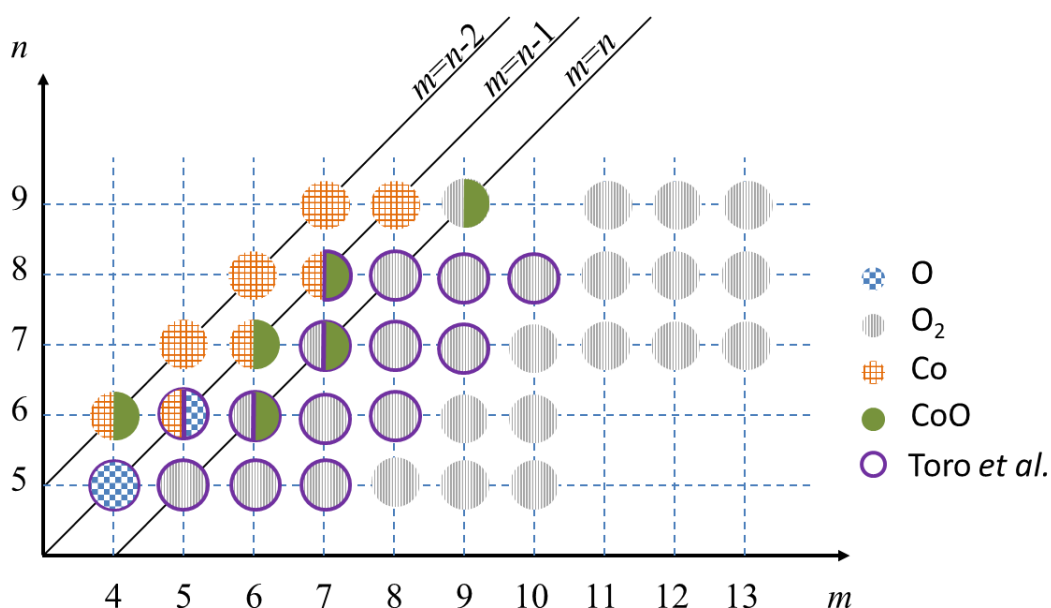
**Với m = n-2:** Quan sát cột trái của Hình 4.3, các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  (n = 7-9) có xu hướng phân ly giống nhau. Kênh phân ly chính (có tín hiệu cao nhất) của những cụm nguyên tử này là tách ra một nguyên tử Co. Các kênh phân ly khác bao gồm quá trình tách ra một phân tử  $\text{O}_2$  (hoặc hai nguyên tử O liên tiếp) từ các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ , sự phân ly ra một phân tử CoO (hoặc một nguyên tử Co và một nguyên tử O) đối với các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$  và  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$ , và phân ly một nguyên tử O đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$ . Cụm nguyên tử  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  có cường độ tín hiệu phân ly một nguyên tử Co thành  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  thấp hơn so với tín hiệu này của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$  và  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$ . Đặc biệt, cường độ tín hiệu tương ứng với quá trình phân ly một phân tử CoO hoặc phân ly liên tiếp một nguyên tử Co và một nguyên tử O từ  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  trở nên rõ ràng hơn và có thể so sánh với quá trình phân mảnh ra một nguyên tử Co. Hiện tượng cường độ tín hiệu phân ly một nguyên tử Co từ  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  thành  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  thấp có thể được lý giải rằng bằng khả năng sự hấp thụ photon tạo ra năng lượng dư thừa, từ đó xảy ra quá trình phân ly chuỗi từ  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  thành  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  và tiếp tục thành  $\text{Co}_5\text{O}_3^+$ .

**Với m = n-1:** Các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  (n = 7-9) thể hiện xu hướng phân ly giống như đối với các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  (cột giữa Hình 4.3). Các cụm



nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_8\text{O}_7^+$ , và  $\text{Co}_9\text{O}_8^+$  có cường độ phân ly lớn nhất ứng với sự tách ra của một nguyên tử Co, để trở về dạng  $\text{Co}_n\text{O}_n^+$  cho thấy sự bền vững ở kích thước  $n = m$  của các cụm nguyên tử này. Các kênh phân ly khác có cường độ thấp hơn được hình thành từ sự phân ly ra một phân tử CoO (hoặc chuỗi nối tiếp một nguyên tử Co và một nguyên tử O) đối với các cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_8\text{O}_7^+$  và  $\text{Co}_9\text{O}_8^+$ , phân ly một phân tử  $\text{O}_2$  đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_9\text{O}_8^+$ , và phân ly một nguyên tử O ứng với cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$ . Các cụm nguyên tử với kích thước  $n \leq 6$  có xu hướng phân ly tương đối khác. Quan sát phổ quang phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Co}_6\text{O}_5^+$  cho thấy sự cạnh tranh giữa hai kênh phân ly song song: làm bay hơi một nguyên tử Co hoặc tách ra một nguyên tử O tương ứng tạo thành  $\text{Co}_5\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$ . Cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  phân ly chủ yếu thông qua kênh bay hơi một nguyên tử O tạo ra cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_3^+$ . Đây cũng là kênh phân ly có có cường độ tín hiệu lớn nhất. Các kênh phân ly tạo thành các cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_2^+$  và  $\text{Co}_4\text{O}_4^+$ , tương ứng với sự phân ly ra một phân tử  $\text{O}_2$  hoặc một nguyên tử Co, có tín hiệu thấp.

**Với  $m = n$ :** Hướng phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_n^+$  ( $n = 5-9$ ) được trình bày trong cột phải của Hình 4.3. Kết quả cho thấy kênh phân ly ra một phân tử  $\text{O}_2$  là kênh ưu tiên nhất. Các kênh phân ly với cường độ thấp hơn để tạo thành các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  (với  $n = 6$  và  $7$ ), và  $\text{Co}_{n-1}\text{O}_{n-2}^+$  (với  $n = 7$  và  $9$ ) tương ứng với sự phân ly một nguyên tử O và một phân tử  $\text{CoO}_2$ . Đối với các cụm nguyên tử có  $n = 6, 7$ , và  $9$ , xu hướng tách ra phân tử CoO tạo thành các cụm nguyên tử  $\text{Co}_{n-1}\text{O}_{n-1}^+$  có cường độ tín hiệu tương đương với kênh phân ly ưu tiên nhất tạo thành các phân tử  $\text{O}_2$ .



Hình 4.4. Tổng hợp các kênh phân ly chính của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n-2 \leq m \leq n+2$ ) [151].

Các hình tròn tương ứng với các kênh phân ly O, O<sub>2</sub>, 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 [147].

**Với  $m = n+1$  và  $m = n+2$ :** Hướng phân ly của các cụm nguyên tử thừa oxy được tổng hợp trong Hình 4.4. Kết quả cho thấy kênh phân ly ra một phân tử O<sub>2</sub> là kênh ưu tiên nhất đối với các cụm nguyên tử này, hoàn toàn phù hợp với kết quả báo cáo trong nghiên cứu trước đây của Toro và các cộng sự [147]. Có thể nhận định rằng các liên kết Co-O đã bão hòa từ khi  $m = n$ , khi tiếp tục tăng số nguyên tử oxy, các liên kết Co-O không tăng mà chủ yếu hình thành các liên kết phân tử O<sub>2</sub> với khung Co-O. Kết luận này tương tự như đối với các cụm nguyên tử cobalt oxide kích thước nhỏ hơn [116], càng chứng tỏ độ tin cậy của các kết quả thực nghiệm.

## 4.2. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

### 4.2.1. Khảo sát xác định điểm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

Tương tự như đối với cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và silicon, tất cả các thuật toán tối ưu hóa cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  được thực hiện dựa trên phần mềm Gaussian 09 và phần mềm hỗ trợ là Gaussview.

Chúng tôi tiến hành khảo sát các quá trình phân ly và thảo luận về cơ chế phát triển của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-9$ ,  $m < n$ ). Các cụm nguyên tử thiếu oxy, cân bằng oxy và giàu oxy được tạo ra trong pha khí và được lựa chọn hàng loạt trước khi chiếu tia laser phân mảnh. Các kênh ghi lại, khả năng phân ly và sự bền vững tương đối, cũng như các cấu trúc có thể có thông tin được phân tích, thảo luận và so sánh với các nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết về khả năng quang phân ly của các cụm nguyên tử cobalt oxide trên cùng một phạm vi kích thước [116] [147].

*Bảng 4.1.* Năng lượng phân ly (DE, eV) của cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  tính ở các mức lý thuyết khác nhau, và các hướng phân ly liệt kê theo kết quả thực nghiệm.

	B3LYP/Bộ hàm cơ sở	DE (eV)			Kênh phân ly thực nghiệm [116] [147]
		Phân ly nguyên tử O	Phân ly phân tử $\text{O}_2$	Phân ly nguyên tử Co	
$\text{Co}_5\text{O}_4^+$	6-31+G(d)	4,08	4,84	2,49	Co
	6-311+G(d)	16,19	11,17	3,18	Co
$\text{Co}_6\text{O}_4^+$	6-31+G(d)	5,51	6,37	3,77	Co
	6-311+G(d)	16,46	7,23	4,40	Co

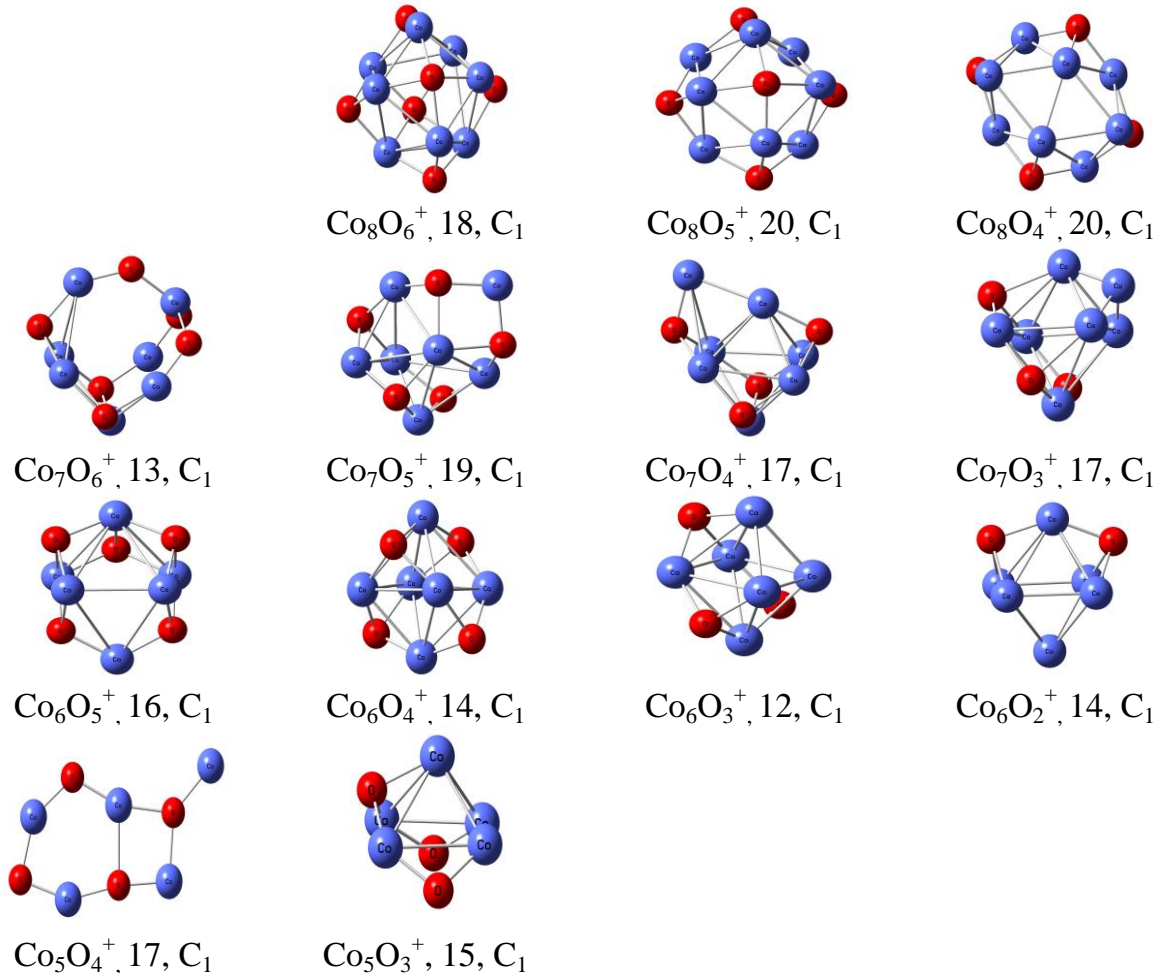
Từ các kết quả trình bày trong Bảng 4.1, có thể nhận thấy rằng, có một số khác biệt tương đối ở giá trị năng lượng phân ly khi so sánh ở các mức lý thuyết khác nhau. Để so sánh có hệ thống tất cả các sai lệch so với tính toán ở các mức lý thuyết khác nhau chúng tôi so sánh các kết quả thu được với các giá trị thực nghiệm. Các giá trị này so sánh và cho kết quả phù hợp với phổ thực nghiệm của C. J. Dible và các cộng sự năm 2012 về quá trình phân ly của  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  [116]. Năm 2014, R. H. Aguilera-del-Toro và các cộng sự cho kết quả tính toán năng lượng phân ly của  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  theo hướng phân ly tiềm năng là  $\text{Co}_5\text{O}_4^+ \rightarrow \text{Co}_4\text{O}_4^+ + \text{Co}$  [147]. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  thu được là phù hợp với các nghiên cứu tính toán trước đó. Đồng thời, mô hình phân mảnh của cụm nguyên tử này cũng đã được so sánh với phổ thực nghiệm của nhóm chúng tôi và thu được kết quả rất phù hợp. Như vậy, trong thực hiện tính toán đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ở các mức lý thuyết đã thực hiện ở trên đều cho kết quả tốt. Tuy nhiên hiệu suất hoạt động tốt nhất là ở mức lý thuyết B3LYP với bộ hàm cơ sở là 6-31+G(d).

#### 4.2.2. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

Để so sánh và hiểu rõ hơn các kết quả thực nghiệm ở trên, đặc biệt đối với các cụm nguyên tử thiếu oxy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc hình học bên của một số cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m < n$ ) và các cụm nguyên tử thứ cấp theo quy trình đã trình bày trong Chương 2. Trước hết chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussview để xây dựng các cấu trúc hình học có khả năng xảy ra của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n$ . Sau khi tối ưu hình học được các cấu trúc bên của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n$ , chúng tôi tiến hành gắn các nguyên tử O ở các vị trí khác nhau vào các cấu trúc bên nhất của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n$  để được các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  dùng làm cấu trúc đầu vào. Sau đó chúng tôi tối ưu lại cấu trúc hình học và tính tần số dao động cho các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ . Chúng tôi đã sử dụng phiếm hàm 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  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m < n$ ). Các tham số về cấu trúc hình học, trạng thái spin và nhóm điểm đối xứng của các cụm nguyên tử được trình bày ở Hình 4.5. Từ những tính toán bước đầu về cấu trúc hình học, các giá trị năng lượng điện tử, năng lượng dao động điểm không, thông số nhiệt động học và cấu trúc hình học của các đồng phân đó đã được xác định. Nhóm đồng phân có năng lượng thấp được phân tích kỹ càng để từ đó xác định được cấu trúc bên tương ứng của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m < n$ ).

Cấu trúc hình tháp được xác định là tối ưu đối với các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_8\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_8\text{O}_4^+$ , trong đó các nguyên tử O có xu hướng liên kết với các mặt của tháp  $\text{Co}_8$ . Các cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_n^+$  ( $n = 3-6$ ) và  $\text{Co}_6\text{O}_n^+$  ( $n = 2-5$ ) bền vững nhất ở dạng lõi lưỡng tháp  $\text{Co}_7$  và  $\text{Co}_6$  tương ứng. Các nguyên tử oxy 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. Điều này có lẽ là do xu hướng tối đa hóa số lượng liên kết kim loại-oxy có năng lượng liên kết mạnh [38]. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  bao gồm một chuỗi liên kết Co-O-Co dạng thang với khung là cụm nguyên tử  $\text{Co}_4\text{O}_4^+$  và được giới hạn bởi một nguyên tử Co. Trong khi đó cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_3^+$  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. Tất cả các cấu trúc tối ưu này đều có hình dạng giống với các cấu trúc đã được nghiên cứu bởi Toro và các cộng sự [147], ngoại trừ trường hợp của cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$ . Trong luận án này, chúng tôi nhận thấy cụm

nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  có cấu trúc giống bậc thang với một nguyên tử Co ở cạnh ngoài có sự bền vững vượt trội so với cấu trúc kim tự tháp vuông tiên đoán bởi Toro. Kết quả này của chúng tôi cũng phù hợp so với kết quả thực nghiệm trước đó của Ota và các cộng sự [113].



Hình 4.5. Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m < n$ ), quả cầu màu đỏ và xanh lần lượt là nguyên tử O và Co.

### 4.3. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

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  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  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, tạo tối đa số lượng liên kết cộng hóa trị kim loại-oxy có năng lượng liên kết mạnh. Các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  bền ở các độ bội spin

cao chủ yếu ở khoảng 13-20 (Bảng 4.2), được đặc trưng bởi số lượng lớn các điện tử chưa ghép cặp, có tiềm năng trở thành vật liệu với hoạt tính xúc tác mạnh.

#### 4.4. Vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

Vùng cấm HOMO-LUMO, năng lượng liên kết và năng lượng phân ly là một chỉ số hữu ích khi xét đến độ bền động học của một cụm nguyên tử. Các cụm nguyên tử có vùng cấm HOMO-LUMO cũng như năng lượng liên kết càng cao thì càng bền và ngược lại. Đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  đang xét, chúng tôi cũng tính các năng lượng của HOMO và LUMO, từ đó tính vùng cấm HOMO-LUMO theo công thức sau:

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

*Bảng 4.2.* Spin, năng lượng điện tử, năng lượng liên kết, vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$

Cụm nguyên tử	Spin	HF (a.u)	BE (eV)	$E_g$ (eV)
$\text{Co}_8\text{O}_6^+$	18	-11513,6	2,81	3,37
$\text{Co}_8\text{O}_5^+$	20	-11438,4	2,75	3,50
$\text{Co}_8\text{O}_4^+$	20	-11363,1	2,45	2,75
$\text{Co}_7\text{O}_6^+$	13	-10130,8	2,84	3,98
$\text{Co}_7\text{O}_5^+$	19	-10055,6	2,76	3,94
$\text{Co}_7\text{O}_4^+$	17	-9980,3	2,45	2,48
$\text{Co}_7\text{O}_3^+$	17	-9905,0	2,20	3,67
$\text{Co}_6\text{O}_5^+$	16	-8672,7	2,62	3,05
$\text{Co}_6\text{O}_4^+$	14	-8597,5	2,45	2,23
$\text{Co}_6\text{O}_3^+$	12	-8522,2	2,11	2,50
$\text{Co}_6\text{O}_2^+$	14	-8446,9	1,63	2,35
$\text{Co}_5\text{O}_4^+$	17	-7214,6	2,30	2,34
$\text{Co}_5\text{O}_3^+$	15	-7139,4	2,08	3,72

Kết quả được dẫn ra ở Bảng 4.2 cho thấy, vùng cấm HOMO-LUMO của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  khá lớn, nằm trong khoảng từ 2,23 đến 3,98 eV, điều này chứng tỏ các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  nghiên cứu khá bền vững. Năng lượng liên kết là giá trị trung bình của năng lượng phân ly liên kết trong pha khí cho tất cả các liên kết cùng loại trong cùng loại hợp chất. Giá trị năng lượng liên kết càng cao thì cụm nguyên tử càng bền vững.

Kết quả thu được trong Bảng 4.2 cho thấy rằng các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$  và  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  đều có năng lượng liên kết tương đối cao, tương ứng 2,81; 2,84 và 2,76 eV, điều đó chứng tỏ các cụm nguyên tử này tương đối bền vững so với các cụm nguyên tử còn lại. Các cụm nguyên tử khác là sản phẩm từ các quá trình phân ly nguyên tử O, Co,  $\text{O}_2$  và CoO có giá trị năng lượng liên kết trong khoảng từ  $1,63 \div 2,84$  eV là những cụm nguyên tử có độ bền tương đối cao. Trong đó cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$  có vùng cấm lớn nhất là 3,98 eV với năng lượng liên kết tương ứng là 2,84 eV, đây được xem là cụm nguyên tử bền vững nhất.

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

Để có thể so sánh các kết quả tính toán với kết quả quan sát thí nghiệm quang phân ly, cần phải hiểu rõ về quá trình quang phân ly. Thông thường, quá trình quang phân ly có thể chia làm 3 giai đoạn [152]. Trong giai đoạn đầu, các cụm nguyên tử hấp thụ một hoặc nhiều photon tùy theo mật độ năng lượng laser và chuyển lên trạng thái kích thích. Quá trình này thường là trạng thái kích thích điện tử, nhưng có thể chuyển thành trạng thái kích thích các dao động liên kết khi cụm nguyên tử hấp thụ photon có năng lượng lớn hoặc hấp thụ nhiều photon. Ở giai đoạn thứ hai, quá trình kích thích các dao động rung, dao động tịnh tiến, dao động quay và dao động điện tử của các nguyên tử trong cụm nguyên tử xảy ra mạnh mẽ, cấu trúc của cụm nguyên tử có sự dịch chuyển và thay đổi trải qua một loạt các trạng thái chuyển tiếp (transition states). Giai đoạn này còn gọi là giai đoạn tiền phân ly (predissociation) là quá trình rất phức tạp, có thể diễn ra rất nhanh (phân ly trực tiếp) hoặc kéo dài qua nhiều trạng thái chuyển tiếp (phân ly gián tiếp). Có thể chia quá trình tiền phân ly làm ba trường hợp: i) Một là tiền phân ly dao động rung (vibrational predissociation). Trong trường hợp này, trên cụm nguyên tử bị kích thích chủ yếu xảy ra các dao động rung đoạn nhiệt (cô lập về nhiệt) và chưa xảy ra phân ly cho đến khi vượt qua một rào thế nhất định hoặc chuyển sang một trạng thái chuyển tiếp có các dao động rung mức năng lượng thấp hơn. Phần năng lượng chênh lệch được sử dụng để thực hiện quá trình phân ly. ii) Trường hợp thứ hai là tiền phân ly dao động quay (rotational predissociation) với các cụm nguyên tử chủ yếu ở trạng thái kích thích với các dao động quay đoạn nhiệt. Quá trình tiếp theo xảy ra tương tự như trường hợp tiền phân ly dao động rung. iii) Trường hợp thứ ba có tên gọi tiền phân ly điện tử (electronic predissociation) với các cụm nguyên tử ở trạng thái kích thích điện tử nhưng không xảy ra phân ly. Để có thể phân ly, cụm nguyên tử phải

chuyển sang một trạng thái chuyển tiếp phù hợp thông qua sự kết hợp giữa chuyển động của hạt nhân và điện tử và phá vỡ sự gần đúng Born-Oppenheimer. Đến cuối cùng, ở giai đoạn thứ ba, cụm nguyên tử chọn được một cấu trúc thuận lợi nhất về hình học và điện tử để xảy ra sự phân ly thông qua sự bay hơi của các nguyên tử, phân tử nhỏ và cụm nguyên tử thứ cấp.

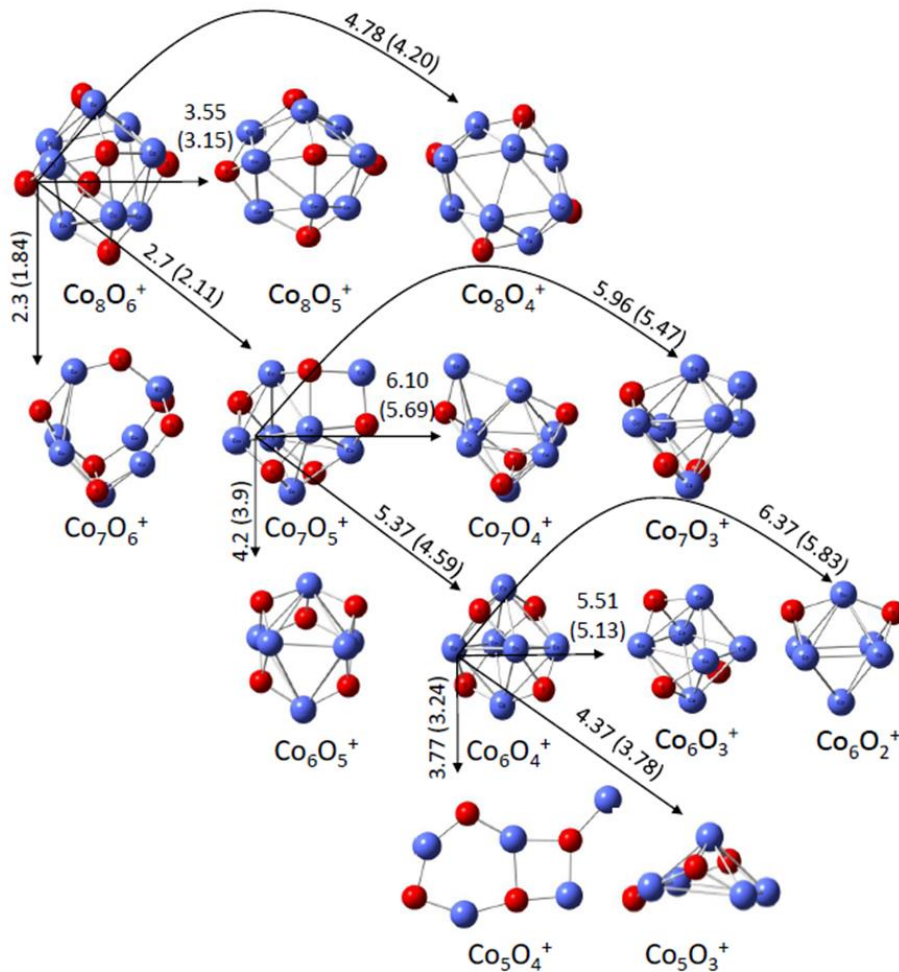
Sự bền vững và đặc trưng phân ly của các cụm nguyên tử không chỉ được quan sát trong thí nghiệm quang phân ly mà còn có thể được phản ánh thông qua giá trị năng lượng phân ly của chúng. Các cụm nguyên tử bền hơn là các cụm nguyên tử có năng lượng phân ly tối thiểu lớn hơn giá trị này của các cụm nguyên tử khác. Tính toán năng lượng phân ly theo các kênh phân ly có khả năng xảy ra của các cụm nguyên tử và so sánh với các quan sát từ thí nghiệm quang phân ly cho phép các nhà khoa học có thể hiểu về hành vi cũng như xác định sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử.

So sánh phổ quang phân ly thu được từ thực nghiệm (Hình 4.3) với kết quả tính toán năng lượng theo các kênh phân ly khác nhau của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  (Hình 4.6) cho thấy sự phù hợp với các tính toán lý thuyết. Có thể thấy, các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  ( $n = 6-8$ ) có xu hướng phân ly thành các kênh tương tự nhau. Hướng phân ly chính của các cụm nguyên tử này là tách ra một nguyên tử Co. Các kênh phân ly khác bao gồm tách ra một phân tử  $\text{O}_2$  (hoặc 2 nguyên tử O liên tiếp) đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ . Các cụm nguyên tử giàu oxy ( $m > n$ ) ưa thích sự phân ly thành các phân tử  $\text{O}_2$ .

Các hướng phân mảnh của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_6\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_8\text{O}_7^+$  rất phù hợp với các tính toán của Aguilera-del-Toro và các cộng sự [147]. Cụm nguyên tử  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$  ưu tiên hai kênh phân ly có cường độ lớn hơn là quá trình phân ly thành phân tử CoO và Co, kết quả này khác phép tính của Toro với tiên đoán cho sự phân ly thành phân tử  $\text{O}_2$  và  $\text{CoO}_2$  là mạnh nhất. Đối với cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$ , Dible và cộng sự đã chứng minh kênh phân ly ưu tiên nhất là tách ra một nguyên tử Co [116], trong khi quang phổ phân ly (Hình 4.4) cho thấy sự hình thành cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_3^+$  có cường độ mạnh nhất và sự bay hơi một nguyên tử Co tạo thành  $\text{Co}_4\text{O}_4^+$  có cường độ phân ly thấp hơn tương đối nhiều. Có thể thấy rằng, kênh phân ly mạnh nhất của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  là tạo ra cụm nguyên tử

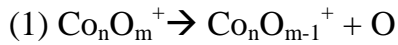


$\text{Co}_5\text{O}_3^+$ , điều đó một lần nữa khẳng định rằng cụm nguyên tử  $\text{Co}_5\text{O}_3^+$  có độ bền tương đối cao hơn so với cụm nguyên tử  $\text{Co}_4\text{O}_4^+$ .



Hình 4.6. Biểu diễn các kênh phân ly có thể xảy ra của  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  cùng kết quả tính toán năng lượng phân ly (eV) tương ứng với sự bay hơi của O,  $\text{O}_2$ , Co và CoO. Giá trị trong ngoặc là kết quả tính toán biến thiên năng lượng tự do Gibbs  $\Delta G$  (eV) tại 300K. Quả cầu màu đỏ và xanh lần lượt là nguyên tử O và Co.

Trong nội dung này, chúng tôi đặc biệt quan tâm tới các cụm nguyên tử thiếu 2 oxy  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  do chúng chưa được nghiên cứu làm rõ trong các nghiên cứu trước đó [113, 116, 147]. Hiểu biết của các nhà khoa học về quá trình phân ly của các cấu trúc cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  ( $n = 6-8$ ) so với các cấu trúc cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-1}^+$  và  $\text{Co}_n\text{O}_n^+$  còn nhiều điểm chưa sáng tỏ. Để nghiên cứu độ bền và giải thích những quan sát thực nghiệm nói trên, chúng tôi sử dụng các giá trị năng lượng điện tử của các cấu trúc bền vững nhất đã tối ưu để tính toán các năng lượng phân ly (DE) của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  ( $n = 6-8$ ) đối với 4 kênh phân ly đã chọn như sau:



Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  ( $n = 6-8$ ) theo các kênh phân ly tính ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d) được thể hiện trong Hình 4.6. Trong tính toán này chúng tôi bỏ qua các rào thế thuận nghịch có thể xảy ra trong quá trình phân ly. Thông thường, các cụm nguyên tử có năng lượng phân ly tối thiểu càng cao thì cụm nguyên tử đó càng bền. Ngoài ra, giả sử các phản ứng phân ly có thể diễn ra một cách tự do (không có hàng rào thế năng), hằng số tốc độ bay hơi càng cao khi năng lượng phân ly càng nhỏ và do đó kênh phân ly có năng lượng nhỏ nhất sẽ là kênh có tốc độ bay hơi nhanh nhất và có tín hiệu quan sát thấy mạnh nhất. Kết quả cho thấy các tính toán lượng tử đã khẳng định một lần nữa các quan sát thực nghiệm: các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  ( $n = 6-8$ ) phân ly thuận lợi nhất theo kênh tách một nguyên tử Co. Các kênh phân ly khác bao gồm quá trình tách một phân tử  $\text{O}_2$ , một phân tử CoO hay một nguyên tử O yêu cầu năng lượng phân ly lớn hơn. Các cụm nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$  được xem như kém bền vững nhất khi quá trình phân ly chỉ cần kích thích bởi 2,3 eV và 3,77 eV so với 4,20 eV của  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$ . Kênh phân ly ưu tiên thứ hai về mặt năng lượng có thể thấy đó là quá trình 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 nguyên tử  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_6\text{O}_4^+$ . Những kết quả này hoàn toàn khớp với kết quả quan sát từ phổ quang phân ly ở Hình 4.3.

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

Trong trường hợp hai kênh phân ly có năng lượng phân ly gần bằng nhau, cần phải xem xét giá trị nhiệt động lực entropy  $S$ . Trong nhiệt động lực học, entropy là một đơn vị đo nhiệt năng  $Q$  phát tán, hấp thụ khi một hệ vật lý chuyển trạng thái, trong trường hợp này là quá trình phân ly, tại một nhiệt độ tuyệt đối xác định  $T$ . Theo định luật thứ hai của nhiệt động lực học, một quá trình (ở đây là quá trình phân ly) chỉ có thể xảy ra mà không cần thêm bất cứ năng lượng nào khác, khi nó làm tăng entropy của cả hệ. Điều đó có nghĩa kênh phân ly có biến thiên entropy ( $\Delta S = \Delta Q/T$ ) lớn hơn dễ dàng xảy ra hơn. Về bản chất, quá trình phân ly dẫn tới sự bay hơi của các phân tử gồm hai nguyên tử sẽ tạo ra sự hỗn loạn lớn hơn (dao động rung, dao động tịnh tiến, dao động quay) so với các kênh phân ly chỉ có sự bay hơi

của một nguyên tử (vốn chỉ có 3 bậc tự do tham gia vào quá trình nhiệt động lực học), do đó có sự biến thiên entropy lớn hơn và có ưu thế xảy ra hơn. Ví dụ, nếu hai kênh phân ly làm bay hơi CoO và bay hơi Co có năng lượng phân ly tương đương nhau, kênh phân ly làm bay hơi CoO sẽ xảy ra dễ dàng hơn về mặt nhiệt động học do kênh phân ly CoO tạo ra sự biến thiên entropy (độ hỗn loạn) lớn hơn. Cần lưu ý rằng sự biến thiên entropy phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ tại thời điểm xảy ra quá trình phân ly. Tại thời điểm trước khi xảy ra sự phân ly, cụm nguyên tử hấp thụ năng lượng photon từ laser và nhảy lên trạng thái kích thích với nhiệt độ tăng nhanh. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, nhiệt độ tức thời của các cụm nguyên tử tại thời điểm xảy ra phân ly là chưa rõ ràng, phụ thuộc nhiều vào đặc điểm của quá trình phân ly nói ở trên. Mặc dù vậy, về mặt nguyên lý, nhiệt độ của cụm nguyên tử càng cao thì kênh phân ly có sự biến thiên entropy  $\Delta S$  lớn hơn càng xảy ra thuận lợi hơn.

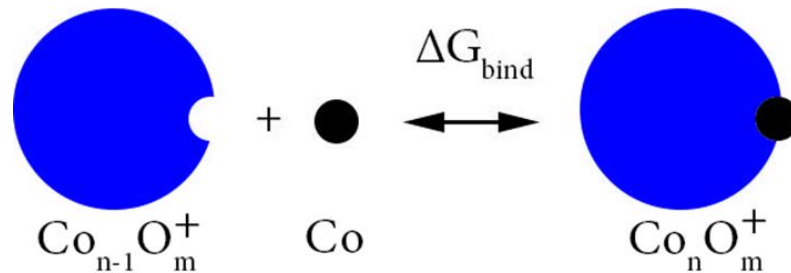
Tuy nhiên, để xác định kênh phân ly thuận lợi nhất, cần xem xét entropy trong mối tương quan với nội năng của cụm nguyên tử. Do đó, chúng tôi tính toán một đại lượng mang tính tổng quát hơn đó là năng lượng tự do Gibbs (G). Năng lượng tự do Gibbs là năng lượng có thể sử dụng được của một cụm nguyên tử. Khi xảy ra quá trình phân ly, có sự thay đổi trạng thái từ cụm nguyên tử mẹ tới cụm nguyên tử thứ cấp và sự bay hơi của các nguyên tử/phân tử nhỏ, dẫn đến sự biến thiên năng lượng tự do Gibbs ( $\Delta G$ ). Giá trị  $\Delta G$  cho chúng ta biết năng lượng tối đa có thể sử dụng được hấp thụ hoặc giải phóng khi cụm nguyên tử đi từ đầu đến cuối quá trình phân ly. Sự biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các liên kết trong cụm nguyên tử được xác định bằng hiệu số giữa biến thiên enthalpy và biến thiên entropy tại nhiệt độ nhất định, thông qua công thức như sau:

$$\Delta G_{\text{bind}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{bind}} \quad (4.1)$$

$\Delta H$  là biến thiên enthalpy của hệ, liên quan đến năng lượng được tích trữ trong các liên kết.  $\Delta H$  là sự thay đổi trong năng lượng liên kết của cụm nguyên tử mẹ và các sản phẩm tạo thành của quá trình phân ly. Giá trị  $\Delta H < 0$  có nghĩa nhiệt tỏa ra trong khi giá trị  $\Delta H > 0$  chứng tỏ nhiệt bị hấp thụ trong quá trình phân ly. Sự đóng góp của entropy  $-T\Delta S_{\text{bind}}$  vào quá trình liên kết được xác định thông qua entropy của các cụm nguyên tử mẹ, cụm nguyên tử thứ cấp và sản phẩm phân ly. Ví dụ xác định  $-T\Delta S_{\text{bind}}$  của kênh phân ly  $\text{Co}_n\text{O}_m^+ \rightarrow \text{Co}_{n-1}\text{O}_m^+ + \text{Co}$  với công thức như sau :

$$-T\Delta S_{\text{bind}} = -TS(\text{Co}_n\text{O}_m^+) - (-TS(\text{Co}_{n-1}\text{O}_m^+)) - (-TS(\text{Co}))$$

Như đã nói ở trên,  $\Delta S$  là biến thiên entropy của hệ trong quá trình phân ly. Giá trị  $\Delta S > 0$  cho thấy hệ trở nên hỗn loạn hơn trong quá trình phân ly. Trường hợp  $\Delta S < 0$  có nghĩa hệ trở nên trật tự hơn. Cần lưu ý nhiệt độ  $T$  có ảnh hưởng tương đối quan trọng trong xác định  $\Delta G$  của cả hệ. Nhiệt độ càng cao thì số hạng  $T\Delta S$  càng lớn hơn  $\Delta H$ . Biểu đồ nhiệt động lực học được sử dụng để tính toán năng lượng liên kết tự do Gibbs của một nguyên tử Co với cụm nguyên tử Cobalt oxide thể hiện trong Hình 4.7.



Hình 4.7. Sơ đồ phản ứng được sử dụng để tính toán năng lượng tự do Gibbs của một nguyên tử Co với cụm nguyên tử Cobalt oxide.

Một cách tổng quát, cả biến thiên nội năng và biến thiên entropy đều tham gia vào sự thay đổi dấu và độ lớn của  $\Delta G$ . Khi quá trình phân ly sinh ra nhiệt ( $\Delta H < 0$ ) hoặc tăng mức độ hỗn loạn của hệ ( $\Delta S > 0$ ),  $\Delta G$  sẽ có giá trị âm lớn. Mặt khác, khi quá trình phân ly hấp thụ nhiệt hoặc giảm mức độ hỗn loạn của hệ sẽ tạo ra  $\Delta G > 0$ . Quá trình phân ly có  $\Delta G < 0$  là quá trình thoát nhiệt (exergonic process). Khi ấy hệ ở trạng thái ban đầu (cụm nguyên tử mẹ) có năng lượng tự do cao hơn hệ ở trạng thái cuối (cụm nguyên tử thứ cấp và nguyên tử/phân tử bay hơi), do đó quá trình phân ly sẽ xảy ra một cách tự phát, không cần năng lượng kích thích. Ngược lại, quá trình phân ly có  $\Delta G > 0$  cần một năng lượng kích thích nhất định để có thể xảy ra, còn gọi là quá trình thu nhiệt (endergonic process). Khi đó hệ ở trạng thái ban đầu (cụm nguyên tử mẹ) có năng lượng tự do thấp hơn hệ ở trạng thái cuối (cụm nguyên tử thứ cấp và nguyên tử/phân tử bay hơi), vì vậy quá trình phân ly sẽ chỉ xảy ra khi có đủ năng lượng kích thích.

Kết quả tính toán biến thiên entropy  $\Delta S$  theo một số kênh phân ly nguyên tử và phân tử khác nhau được thể hiện trong Bảng 4.3. Có thể thấy rõ sự gia tăng entropy theo các kênh phân ly làm bay hơi một phân tử ( $\text{O}_2$  hoặc  $\text{CoO}$ ) là lớn hơn so với các kênh liên quan đến sự phân ly làm bay hơi một nguyên tử ( $\text{O}$  hoặc  $\text{Co}$ ). 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  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  có sự gia tăng nhiệt độ 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  $\text{O}_2$  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 độ entropy lớn hơn và do đó  $\Delta G$  nhỏ hơn.

*Bảng 4.3.* Biến thiên entropy  $\Delta S$  trên một đơn vị nhiệt độ (eV/K) trong phản ứng phân ly bay hơi một nguyên tử hoặc một phân tử ra khỏi cụm nguyên tử Cobalt oxide.

Cụm nguyên tử	Phân ly nguyên tử O	Phân ly nguyên tử Co	Phân ly phân tử $\text{O}_2$	Phân ly phân tử CoO
$\text{Co}_8\text{O}_6^+$	0,00152	0,00182	0,002126	0,002054
$\text{Co}_7\text{O}_5^+$	0,00151	0,00129	0,001756	0,001754
$\text{Co}_6\text{O}_4^+$	0,00138	0,00190	0,001977	0,002031
Trung bình	0,00147	0,00167	0,001950	0,001950

Từ các giá trị  $\Delta S$  thu được, chúng tôi tính toán biến thiên năng lượng tự do Gibbs  $\Delta G$  (các giá trị trong ngoặc ở Hình 4.6). Do không có thông tin về nhiệt độ của các cụm nguyên tử tại thời điểm phân ly, các giá trị này được tính ở nhiệt độ phòng (300K). Chúng tôi nhận thấy các kênh phân ly làm bay hơi Co có giá trị  $\Delta G$  nhỏ nhất trong số các kênh phân ly được khảo sát, chứng tỏ bay hơi Co là kênh phân ly xảy ra thuận lợi nhất về mặt nhiệt động lực học và phù hợp với các tính toán về năng lượng phân ly ở trên. Cần lưu ý rằng nhiệt độ thực tế của cụm nguyên tử thường cao hơn nhiều so với nhiệt độ phòng và biến thiên năng lượng tự do Gibbs  $\Delta G$  của kênh phân ly làm bay hơi Co sẽ nhỏ hơn và thậm chí có giá trị âm, quá trình phân ly trở thành thoát nhiệt và xảy ra một cách tự phát như thảo luận ở trên.

#### 4.7. Kết luận chương 4

Trong Chương 4, chúng tôi đã sử dụng phương pháp tính toán lượng tử dùng phiếm hàm mật độ với phiếm hàm/bộ hàm cơ sở B3LYP/6-31+G(d) để tính toán cấu trúc, năng lượng phân ly, các thông số nhiệt động học cho cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m < n$ ).

Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-8$ ,  $m = m < n$ ) đã được xác định, chúng đều có cấu trúc ba chiều. Các cụm nguyên tử này không hình thành cấu trúc điện tử, bền ở các độ bội spin cao chủ yếu ở khoảng 13-20, có tiềm năng trở thành vật liệu có hoạt tính xúc tác mạnh.

Đã tính được giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử ở các kích thước khác nhau, và năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử tương ứng. Vùng cấm HOMO-LUMO của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  khá lớn, nằm trong khoảng từ 2,23 đến 3,98 eV và năng lượng liên kết  $\text{BE} = 1,63 \div 2,84$  eV cao, điều này chứng tỏ các cụm nguyên tử nghiên cứu tương đối bền.

Năng lượng phân ly, biến thiên entropy và biến thiên năng lượng tự do Gibbs của các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  thành các nguyên tử và cụm nguyên tử nhỏ hơn đã được xác định. Kết quả cho thấy cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  ưu tiên phân ly thành nguyên tử Co cùng với các cụm nguyên tử nhỏ hơn, phù hợp với giá trị thu được từ thực nghiệm. Đặc biệt  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  là cụm nguyên tử có giá trị năng lượng phân ly theo kênh ưu tiên nhất là lớn nhất (4,2 eV) chứng minh đây là cụm nguyên tử bền nhất trong số các cụm nguyên tử  $\text{Co}_n\text{O}_{n-2}^+$  được khảo sát.

Các kết quả nói trên đã được công bố trên tạp chí: *Journal of Physical Chemistry A*, “*Photofragmentation Patterns of Cobalt Oxide Cations  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 5-9$ ,  $m = 4-13$ ): From Oxygen-Deficient to Oxygen-Rich Species*”, **2020**, 124, 7333-7339 và được Tổng biên tập tạp chí *Journal of Physical Chemistry A* lựa chọn giới thiệu trên trang bìa của số 37, tập 124.

## CHƯƠNG 5. CỤM NGUYÊN TỬ CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VÀ KIM LOẠI QUÝ $Au_{19}TM, M_nCr$

### 5.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý

Đối với cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý, chúng tôi cũng sử dụng các phiếm hàm mật độ và bộ hàm cơ sở khác nhau để tối ưu hình học kèm theo các phép tính tần số dao động. Các kết quả tính độ bội spin, độ dài liên kết, năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử thu được dưới các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau được trình bày ở Bảng 5.1.

*Bảng 5.1.* Độ bội, độ dài liên kết (R, Å), năng lượng phân ly (DE, eV) của cụm nguyên tử MCr (M = Cu, Ag, Au) tính ở các mức lý thuyết khác nhau.

Cụm nguyên tử	Phiếm hàm	Bộ hàm cơ sở	Độ bội	R (Å)	DE (eV)
CuCr	B3P86	Cu: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,40	1,56
		6-311+G(d)	6	2,44	1,33
		LanL2DZ	6	2,44	1,43
	B3LYP	Cu: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,41	1,62
		6-311+G(d)	6	2,46	1,37
		LanL2DZ	6	2,45	1,48
	BP86	Cu: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,35	1,90
		6-311+G(d)	6	2,40	1,57
		LanL2Dz	6	2,40	1,68
AgCr	B3P86	Ag: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,59	1,30
		LanL2DZ	6	2,61	1,29
	B3LYP	Ag: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,60	1,33
		LanL2DZ	6	2,63	1,32
	BP86	Ag: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,56	1,47
		LanL2DZ	6	2,58	1,44
AuCr	B3P86	Au: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,50	2,04

		LanL2DZ	6	2,53	2,10
	B3LYP	Au: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,53	2,03
		LanL2DZ	6	2,55	2,06
	BP86	Au: cc-pvtz-pp Cr: cc-pvtz	6	2,48	2,27
		LanL2DZ	6	2,50	2,33
<b>Kết quả thực nghiệm</b>				<b>2,47</b>	<b>2,29</b>

Từ các kết quả trình bày trong bảng 5.1, có thể nhận thấy rằng, có một số khác biệt tương đối ở giá trị độ dài liên kết và năng lượng phân ly khi so sánh ở các mức lý thuyết khác nhau. Tuy nhiên, ở tất cả các mức lý thuyết thì độ bội của các cấu trúc bền là không thay đổi. Để so sánh có hệ thống tất cả các sai lệch so với tính toán ở các mức lý thuyết khác nhau chúng tôi so sánh các kết quả thu được với các giá trị thực nghiệm. Cụ thể, chúng tôi tiến hành so sánh với kết quả thực nghiệm của L. Xiao và các cộng sự năm 2006 về năng lượng phân ly của Au-Cr là 2,29 eV và độ dài liên kết Au-Cr là 2,47 Å [148] [149]. Kết quả tính toán cho thấy liên kết Cu-Cr có độ dài liên kết tương ứng trong khoảng 2,35 ÷ 2,46 Å, các giá trị này so sánh với kết quả tính toán trên hệ  $Cu_nFe$  của W. Ling và các cộng sự năm 2015 về độ dài liên kết của Cu-Fe là 2,35 Å [150]. Với cấu trúc Ag-Cr, kết quả tính toán cho thấy năng lượng phân ly tương ứng trong khoảng 1,29 ÷ 1,47 eV.

Như vậy, trong thực hiện tính toán đối với cụm nguyên tử kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp ở các mức lý thuyết đã thực hiện ở trên đều cho kết quả tốt. Tuy nhiên 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.

## 5.2. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $Au_{19}TM$

### 5.2.1. Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $Au_{19}TM$ ( $TM = Sc-Cu$ )

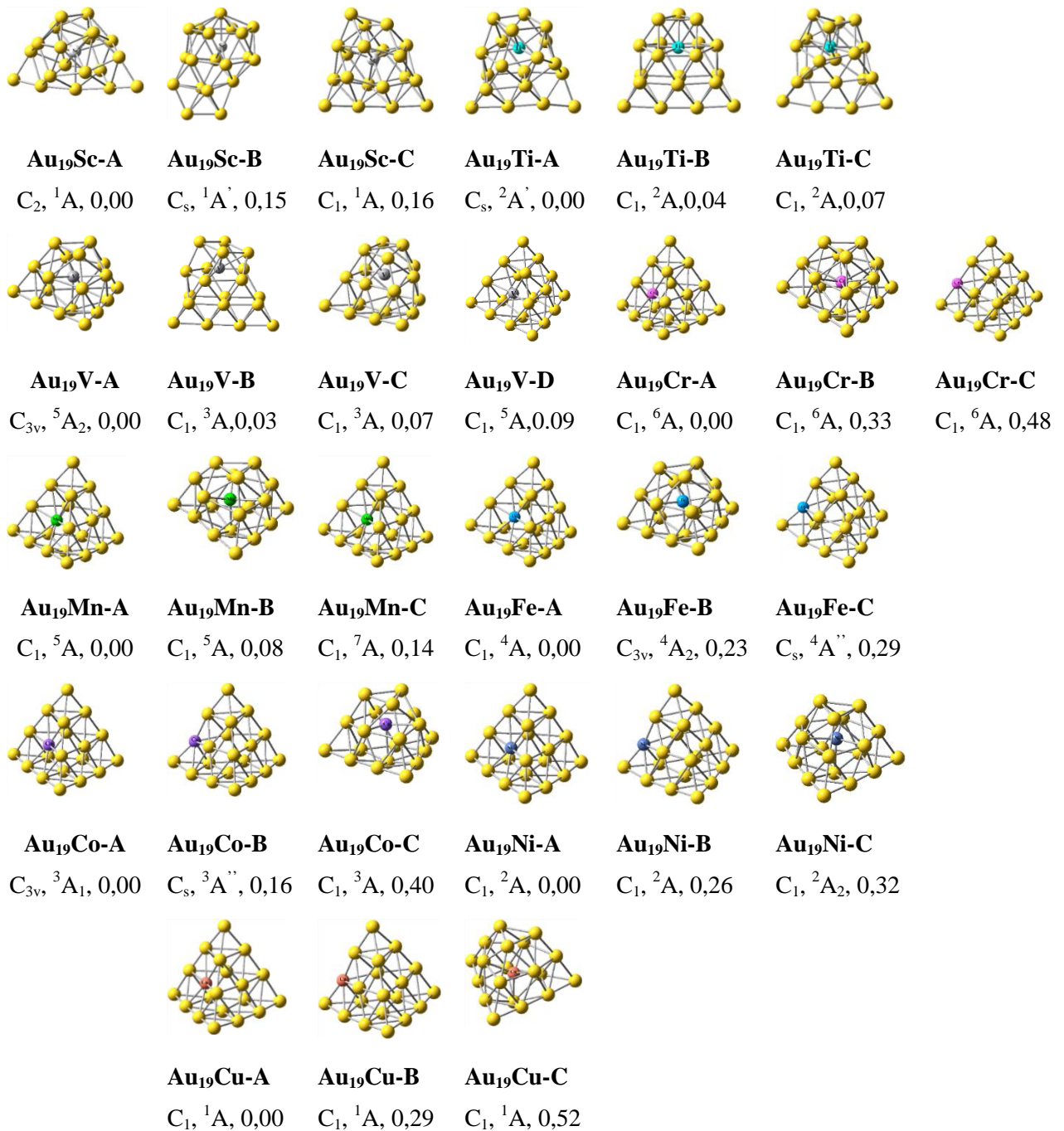
Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  ( $TM = Sc-Cu$ ) được xác định như sau: Đầu tiên chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm BP86 cùng bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp để tối ưu cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $Au_{20}$ , với mỗi dạng cấu trúc xác định độ bội spin phù hợp với năng lượng thấp nhất. Cấu trúc bền của cụm nguyên tử  $Au_{20}$  tương ứng thu được không



có giá trị tần số ảo tại trạng thái spin có năng lượng thấp nhất. Kết quả tối ưu cấu trúc hình học cho thấy cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}$  bền vững có dạng cấu trúc tứ diện đối xứng cao. Sau đó, chúng tôi thay thế lần lượt từng nguyên tử kim loại chuyển tiếp (TM = Sc-Cu) vào tất cả các vị trí có khả năng xảy ra của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}$ . Các cấu trúc này được sử dụng làm cấu trúc đầu vào cho phép tối ưu hóa hình học của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$ . Hàm mật độ BP86 vẫn được chúng tôi lựa chọn sử dụng cùng với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-pp và cc-pVDZ áp dụng lần lượt cho nguyên tử Au và nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3d (TM = Sc-Cu) để tối ưu cấu trúc hình học kèm theo các phép tính tần số dao động của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$ . Các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sau đó được tiếp tục tối ưu với cùng mức độ lý thuyết BP86 kết hợp bộ hàm cơ sở cc-pVTZ và cc-pVTZ-pp áp dụng lần lượt cho kim loại chuyển tiếp và nguyên tử Au. Từ đó thu được các giá trị năng lượng điện tử, năng lượng dao động điểm không, độ bội spin, cấu trúc hình học bền, các đồng phân bền của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$ . Kết quả thu được trình bày trong Hình 5.1.

Đối với các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Ti}$ , trạng thái cơ bản của chúng có cấu trúc dạng lồng trong đó các nguyên tử kim loại chuyển tiếp nằm ở vị trí trung tâm phía bên trong lồng  $\text{Au}_{19}$ . Các cấu trúc lăng kính hình lục giác giống như lồng được tìm thấy tương ứng với các đồng phân lân cận, điều đó khẳng định sự bền vững của mô hình cấu trúc dạng lồng đối với các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Ti}$ . Do sự giống nhau về cấu trúc giữa các đồng phân này, nên sự chênh lệch năng lượng tương đối của chúng là tương đối thấp, khoảng 0,2 eV đối với  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  và 0,1 eV đối với  $\text{Au}_{19}\text{Ti}$ . Đáng chú ý là trường hợp của  $\text{Au}_{19}\text{V}$ , với bốn dạng cấu trúc bền ở trạng thái cơ bản. Đầu tiên là một kim tự tháp lệch, khuyết đỉnh, với một nguyên tử V nằm ở vị trí trung tâm kim tự tháp được xác định là cấu trúc bền vững nhất ( $\text{Au}_{19}\text{V-A}$ , 0,00 eV). Đồng phân  $\text{Au}_{19}\text{V-B}$  có cấu trúc hình học dạng lồng tương tự như cấu trúc hình học của  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Ti}$  ở trạng thái cơ bản, với năng lượng tương đối so với đồng phân  $\text{Au}_{19}\text{V-A}$  là 0,03 eV. Đồng phân thứ ba ( $\text{Au}_{19}\text{V-C}$ , +0,07 eV) là đồng phân có độ bội spin cao ở trạng thái quintet. Đặc biệt, đồng phân thứ tư với năng lượng tương đối cao hơn 0,09 eV ( $\text{Au}_{19}\text{V-D}$ ) có cấu trúc hình học dạng tứ diện đối xứng với một nguyên tử V nằm ở vị trí tâm mặt của tứ diện  $\text{Au}_{20}$ ,

cấu trúc này tương tự cấu trúc của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ ,  $\text{Au}_{19}\text{Mn}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Fe}$  đã nghiên cứu trước đó [41].

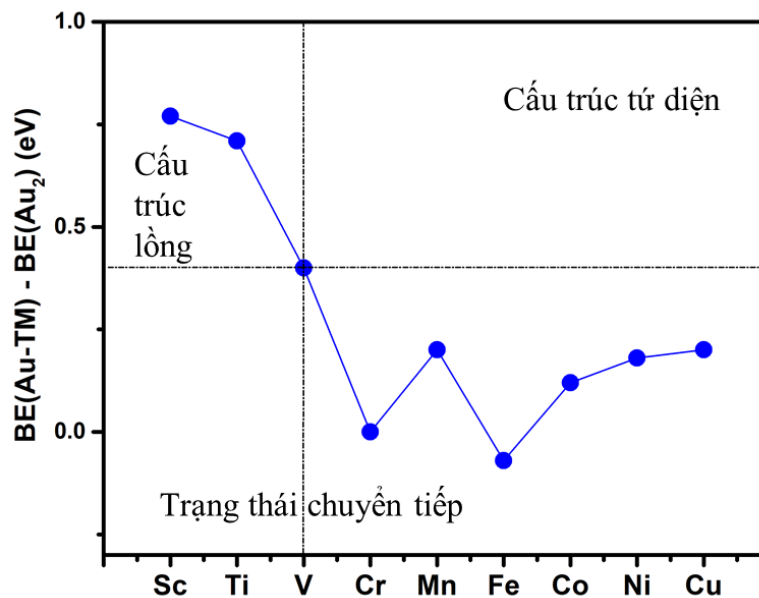


*Hình 5.1.* Cấu trúc hình học, độ bội spin và năng lượng tương đối (eV) của các đồng phân bền nhất của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  (TM = Sc-Cu).

Từ các đặc điểm hình học được mô tả ở trên, chúng ta có thể thấy rõ quy luật biến đổi cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  khi thay thế một nguyên tử vàng bằng một nguyên tử kim loại chuyển tiếp (TM = Sc-Cu). Trường hợp pha tạp các nguyên tố nhẹ, đứng đầu dãy 3d như Sc và Ti, cấu trúc hình học bền của các

cụm nguyên tử này có dạng lồng. Nguyên tử Sc và Ti thay thế nguyên tử Au vào vị trí trung tâm bên trong để tạo số phối trí tối đa với các nguyên tử vàng. Đối với các nguyên tử pha tạp nặng hơn  $TM = Cr-Cu$ , cấu trúc hình học có xu hướng giữ nguyên dạng cấu trúc tứ diện  $Au_{20}$  với các nguyên tử pha tạp nằm tại vị trí tâm mặt của tứ diện  $Au_{20}$ . Một sự cạnh tranh cấu trúc xuất hiện tại cụm nguyên tử  $Au_{19}V$ , cấu trúc kim tự tháp là cấu trúc có năng lượng thấp nhất nhưng cấu trúc lồng và tứ diện với nguyên tử pha tạp V thay thế nguyên tử Au ở vị trí tâm mặt của tứ diện cũng rất bền vững, tương ứng với các mức năng lượng +0,03 và +0,09 eV so với đồng phân  $Au_{19}V-A$ . Như vậy, cụm nguyên tử  $Au_{19}V$  được coi là trạng thái chuyển tiếp cấu trúc hình học, tại đây cấu trúc của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  bắt đầu chuyển từ dạng lồng sang dạng tứ diện. Hiện tượng này được giải thích dựa trên giá trị năng lượng liên kết của chúng, phản ánh độ bền tương đối của các liên kết Au-Au và Au-TM. Năng lượng liên kết trên mỗi nguyên tử ( $BE$ ) của cụm nguyên tử được xác định là sự khác biệt trung bình giữa tổng năng lượng của cả cụm nguyên tử và tổng năng lượng của tất cả các nguyên tử tự do cấu thành cụm nguyên tử như sau:

$$BE = \frac{BE}{2} = \frac{E_{Au} + E_{TM} - E_{AuTM}}{2} \quad (5.1)$$

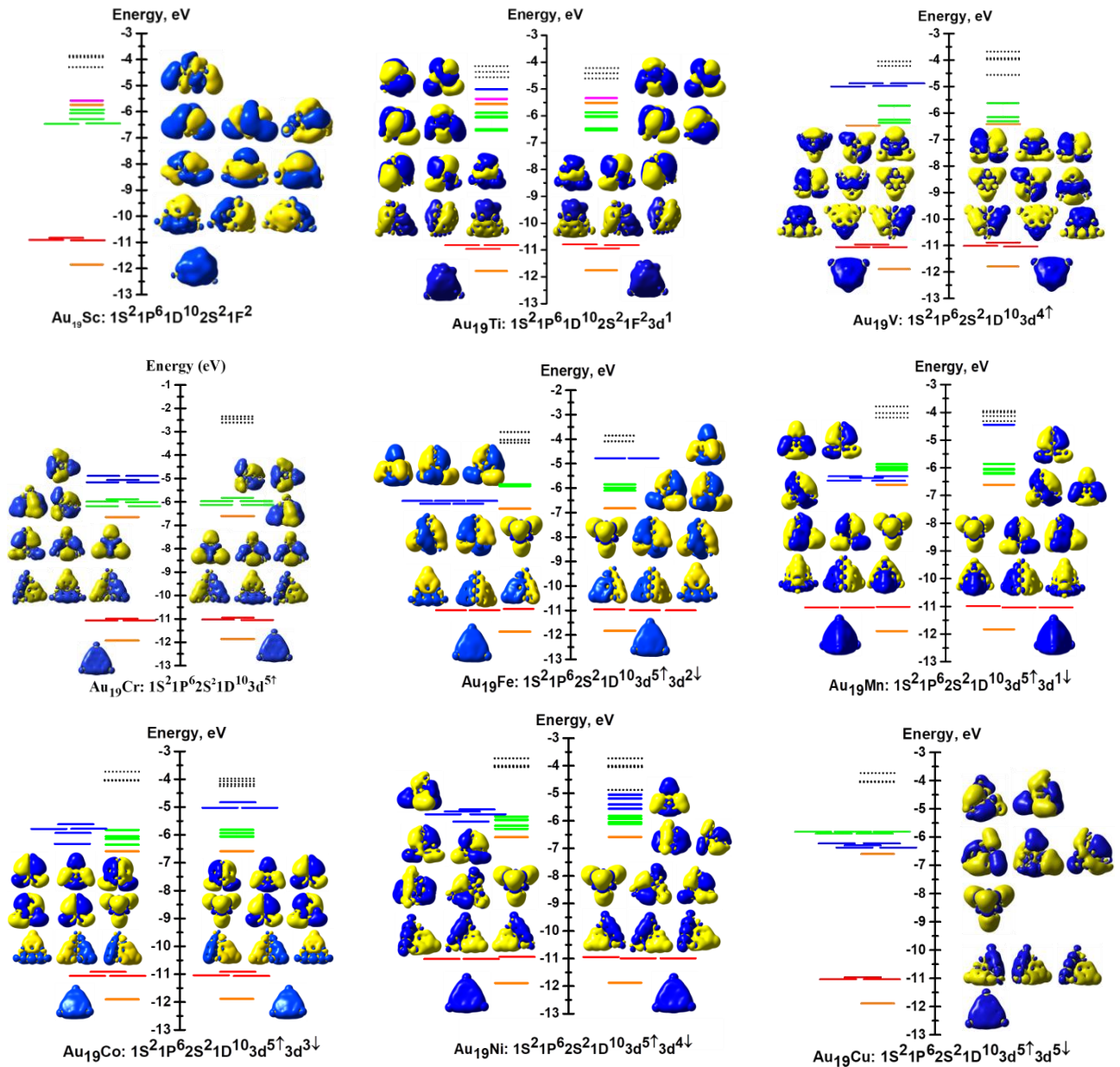


Hình 5.2. Năng lượng liên kết ( $BE$ , eV) của các cụm nguyên tử  $AuTM$  ( $TM = Sc-Cu$ ) và  $Au_2$ .

Hình 5.2 hiển thị năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử AuTM so với phân tử Au<sub>2</sub>. Kết quả tính toán của chúng tôi cho thấy, năng lượng liên kết giữa nguyên tử Au-Sc và Au-Ti lớn hơn so với năng lượng liên kết giữa Au và các nguyên tử khác trong dãy kim loại chuyển tiếp 3d. Do đó, sự thay thế một nguyên tử Au bằng một nguyên tử Sc/Ti làm biến dạng đáng kể cấu trúc tứ diện của cụm nguyên tử Au<sub>20</sub>, dẫn đến cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Sc và Au<sub>19</sub>Ti có dạng lồng. Do năng lượng liên kết Au-Sc (3,04 eV) và Au-Ti (2,98 eV) lớn hơn đáng kể so với năng lượng liên kết Au-Au (2,27 eV) nên nguyên tử pha tạp có xu hướng chiếm giữ vị trí có số phối trí cao, làm tăng độ bền vững của các cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Sc và Au<sub>19</sub>Ti. Đối với TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Cu, tương tác trong phân tử Au-TM vẽ ra một bức tranh đối lập, năng lượng liên kết Au-TM có thể so sánh với năng lượng của Au-Au (với chênh lệch nhỏ hơn ± 0,2 eV). Do đó, pha tạp thay thế các nguyên tử kim loại chuyển tiếp này không làm biến dạng cấu trúc tứ diện Au<sub>20</sub>.

### 5.2.2. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM

Quá trình pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3d-TM vào cụm nguyên tử Au<sub>20</sub> xảy ra sự lai hóa giữa các điện tử hóa trị của các nguyên tử kim loại quý và điện tử hóa trị của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp, hình thành lên lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM. Để nghiên cứu quy luật hình thành và biến đổi cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM (TM = Sc-Cu), chúng tôi tiến hành xác định, làm rõ cấu trúc điện tử của từng cụm nguyên tử. Nguyên tử vàng với cấu hình điện tử lớp ngoài cùng 6s<sup>1</sup> có tối đa 1 điện tử hóa trị trong khi các nguyên tử kim loại chuyển tiếp với cấu hình điện tử đa dạng khác nhau sẽ có tác động riêng đến sự hình thành cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM. Khi các điện tử hóa trị của Au và nguyên tử kim loại chuyển tiếp tham gia một phần hoặc toàn bộ vào lớp vỏ điện tử, các điện tử này sẽ lần lượt được lấp đầy các mức năng lượng của lớp vỏ điện tử. Kết quả chi tiết được trình bày ở Hình 5.3.



Hình 5.3. Giải đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  (TM = Sc-Cu) với hình ảnh của các orbital phân tử.

Các vạch cam, đỏ, xanh lá và cam đậm biểu thị các orbital tương ứng với các lớp vỏ 1S, 1P, 1D, và 2S. Các đường màu xanh lam đại diện cho các orbital 3d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Các đường nét đứt màu đen biểu thị các LUMO.

**$\text{Au}_{19}\text{Sc}$ :** Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  có bội spin là 1 (singlet). Điều đó có nghĩa là 19 điện tử hóa trị  $6s^1$  của cụm  $\text{Au}_{19}$  và ba điện tử hóa trị  $3d^14s^2$  của nguyên tử Sc tham gia đóng góp hoàn toàn vào lớp vỏ điện tử chung của cụm nguyên tử, hình thành lớp vỏ điện tử đóng kín với 22 điện tử  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}2\text{S}^21\text{F}^2$ .



**Au<sub>19</sub>Ti:** Trạng thái cơ bản của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Ti có độ bội spin là doublet, được đặc trưng bởi 1 điện tử chưa ghép cặp. Cụm nguyên tử này có tổng cộng 23 điện tử hóa trị, tuy nhiên nguyên tử Ti chỉ đóng góp hai điện tử thuộc orbital 4s và một điện tử thuộc orbital 3d vào lớp vỏ điện tử chung của cụm nguyên tử tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^2$ . Biểu đồ MO trong hình 5.3 cho thấy 1 điện tử hóa trị còn lại chiếm vị trí orbital d của nguyên tử Ti. Như vậy cấu hình điện tử của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Ti được viết như sau  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^23d^{1\uparrow}$ .

**Au<sub>19</sub>V:** Cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>V bền với độ bội spin là quintet, được đặc trưng bởi 4 điện tử chưa ghép cặp. Kết quả tính toán cho thấy, 1 điện tử hóa trị ở phân lớp 4s<sup>1</sup> của nguyên tử V kết hợp với 19 điện tử hóa trị 6s<sup>1</sup> của các nguyên tử vàng tạo thành lớp điện tử tự do của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>V, tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Trong khi đó, 4 điện tử chưa ghép cặp còn lại phân bố đều vào 4 orbital 3d trên nguyên tử V. Như vậy, cấu hình điện tử của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>V được viết dưới dạng  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{4\uparrow}$ .

**Au<sub>19</sub>Cr:** Đồng phân bền nhất của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Cr có tổng cộng 25 điện tử hóa trị, 20 điện tử trong số đó chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Từ biểu đồ MO trong Hình 5.3 có thể thấy rằng, 5 điện tử chưa ghép đôi phân bố đều vào vị trí các orbital d của nguyên tử Cr. Có nghĩa, nguyên tử Cr chỉ đóng góp 1 điện tử hóa trị 4s<sup>1</sup> của mình vào hình thành lên cấu trúc điện tử của cả cụm nguyên tử, các điện tử hóa trị còn lại (3d<sup>5</sup>) định xứ trên các orbital d của nguyên tử Cr, tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}$ .

**Au<sub>19</sub>Mn:** Cụm nguyên tử này có tổng cộng 26 điện tử hóa trị, được đặc trưng bởi 4 điện tử chưa ghép cặp, tương ứng với trạng thái spin quintet. Tương tự như cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Cr, các trạng thái điện tử của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Mn phân định tạo thành lớp vỏ điện tử tự do đóng kín với 20 điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$ , các điện tử chưa ghép cặp còn lại phân bố đều trên các orbital 3d-Mn. Theo các mức năng lượng trong biểu đồ MO, cấu hình điện tử của các cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>Mn có thể được viết là  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}3d^{1\downarrow}$ .

**Au<sub>19</sub>Fe:** Cụm nguyên tử này có tổng cộng 27 điện tử hóa trị, trong đó 20 điện tử hóa trị chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử chung của cụm nguyên tử

này, tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Tương tự như cụm nguyên tử  $Au_{19}Mn$ , 7 điện tử hóa trị còn lại của cụm nguyên tử  $Au_{19}Fe$  nằm trên các orbital d của nguyên tử Fe, trong đó đặc trưng bởi 3 điện tử chưa ghép đôi, tương ứng với độ bội spin quartet. Cấu hình điện tử của cả cụm nguyên tử có thể biểu diễn dưới dạng  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}3d^{2\downarrow}$ .

**$Au_{19}Co$ :** Sự xác định cấu hình điện tử của cụm nguyên tử  $Au_{19}Co$  tương tự như với các cụm nguyên tử  $Au_{19}Mn$  và  $Au_{19}Fe$ . Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này gồm 28 điện tử tự do, trong đó 20 điện tử tự do tham gia vào lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử, được biểu diễn dưới dạng  $1S^21P^62S^21D^{10}$ , 8 điện tử dự do còn lại phân bố trên các orbital d của nguyên tử Co, trong đó có 2 điện tử chưa ghép đôi. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này được viết như sau:  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}3d^{3\downarrow}$ .

**$Au_{19}Ni$ :** Cụm nguyên tử này có cấu trúc bao gồm 29 điện tử hóa trị, trong đó chỉ 20 điện tử hóa trị tham gia hình thành lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử và 9 điện tử hóa trị còn lại nằm trên orbital 3d của nguyên tử Ni. Trong 9 điện tử hóa trị này có 8 điện tử đã kết cặp nhưng không tham gia vào lớp vỏ điện tử của cả cụm nguyên tử và 1 điện tử chưa kết cặp tạo ra cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}3d^{4\downarrow}$ .

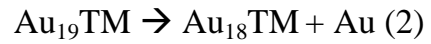
**$Au_{19}Cu$ :** Cụm nguyên tử này có tổng cộng 30 điện tử hóa trị, 20 điện tử trong số đó chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử này, tương ứng với cấu hình điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Toàn bộ 10 điện tử hóa trị còn lại đều kết cặp và nằm ở vị trí các orbital d của nguyên tử Cu. Như vậy, cấu hình điện tử của cụm nguyên tử  $Au_{19}Cu$  có thể viết thành  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^{5\uparrow}3d^{5\downarrow}$ .

Như vậy, tương tự như kim tự tháp  $Au_{20}$ , 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 nguyên tử  $Au_{19}TM$ . Với cấu trúc thiên về dạng tứ diện của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  làm cho năng lượng của các orbital 2S giảm mạnh, tạo ra một lớp vỏ điện tử tự do ghép cặp hoàn toàn  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Trong khi đó với cấu trúc lồng, các cụm nguyên tử  $Au_{19}Sc$  và  $Au_{19}Ti$  hình thành lớp vỏ điện tử tự do với các mức năng lượng tương ứng với cấu hình  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^2$ . Đáng chú ý, cụm nguyên tử  $Au_{19}Cr$  có cấu trúc với 20 điện tử đóng kín  $1S^21P^62S^21D^{10}$  có nghĩa cụm nguyên tử này rất bền vững, bên cạnh đó 5 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều vào các orbital 3d của nguyên tử

Cr. Điều đó chứng minh rằng,  $Au_{19}Cr$  là một cụm nguyên tử có tiềm năng xúc tác mạnh với tâm xúc tác nằm trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr

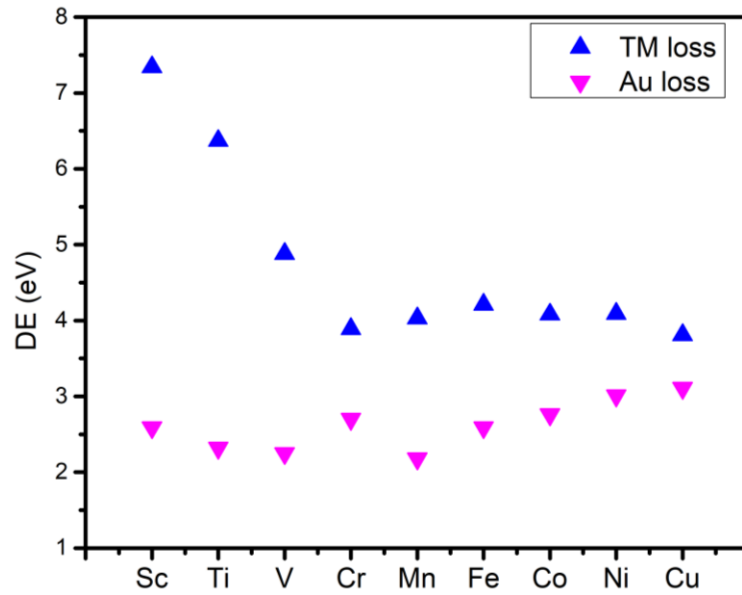
### 5.2.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $Au_{19}TM$

Để xác định tính bền vững của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  chúng tôi tính toán giá trị năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  theo một số hướng phân ly chính sau:



Kết quả tính năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  theo các kênh phân ly được thể hiện trên Hình 5.4. Có thể thấy rằng các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$ , xu hướng phân ly một nguyên tử Au để tạo thành cụm nguyên tử  $Au_{18}TM$  là kênh phân ly được ưu tiên về mặt năng lượng nhất. Trong đó, cụm nguyên tử  $Au_{19}Mn$  có năng lượng phân ly thấp nhất, các cụm nguyên tử với các nguyên tử pha tạp nặng hơn ( $TM = Cr, Fe, Co, Ni$  và  $Cu$ ) có năng lượng phân ly lớn hơn hoặc tương đương với những cụm pha tạp nguyên tử kim loại nhẹ hơn ( $TM = Sc, Ti$ , và  $V$ ). Năng lượng cần thiết để cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  phân ly thành  $Au_{19}$  và một nguyên tử kim loại chuyển tiếp tương đối lớn, đặc biệt với các cụm nguyên tử pha tạp  $Sc, Ti$  và  $V$ . Đối với các cụm nguyên tử  $Au_{19}Sc$  và  $Au_{19}Ti$ , năng lượng liên kết giữa Au với  $Sc/Ti$  là tương đối lớn. Dẫn tới, năng lượng tối thiểu để phân ly ra nguyên tử  $Sc$  và  $Ti$  tương ứng là 7,34 eV và 6,37 eV. Điều này, hoàn toàn trùng khớp với các phân tích ở trên về cấu trúc hình học dạng lồng của  $Au_{19}Sc$  và  $Au_{19}Ti$ , với nguyên tử  $Sc$  và  $Ti$  chiếm giữ ở vị trí có số phối trí cao, việc tách ra nguyên tử  $Sc/Ti$  trở nên khó khăn hơn. Trong số các cụm nguyên tử đã nghiên cứu,  $Au_{19}Cr$ ,  $Au_{19}Co$ ,  $Au_{19}Ni$  và  $Au_{19}Cu$  có sự bền vững hơn với năng lượng tối thiểu cần để phân ly ra một nguyên tử Au lần lượt là 2,70; 2,76; 3,01 và 3,11 eV. Cụm nguyên tử kém bền nhất là  $Au_{19}Mn$  với chỉ 2,18 eV có thể phân ly thành  $Au_{18}Mn$  và một nguyên tử Au.





Hình 5.4. Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM (TM = Sc-Cu).

Tính bền vững của các cụm nguyên tử Au<sub>19</sub>TM có thể được đánh giá dựa trên giá trị năng lượng vùng cấm (HOMO-LUMO), được tính như sau:

$$\delta_1 = -(\varepsilon_{HOMO}^{\alpha} - \varepsilon_{LUMO}^{\beta}) \quad (5.2)$$

$$\delta_2 = -(\varepsilon_{HOMO}^{\beta} - \varepsilon_{LUMO}^{\alpha}) \quad (5.3)$$

Đối với các cụm nguyên tử có lớp vỏ điện tử đã ghép đôi hoàn toàn, giá trị  $\delta_1$  và  $\delta_2$  là bằng nhau và bằng vùng cấm HOMO-LUMO. Kết quả cụ thể được trình bày trong Bảng 5.2.

Bảng 5.2. Vùng cấm HOMO-LUMO (eV) và giá trị tương ứng của  $\delta_1$  và  $\delta_2$  (eV).

Cụm nguyên tử	$\varepsilon_{HOMO}^{\alpha}$	$\varepsilon_{HOMO}^{\beta}$	$\varepsilon_{LUMO}^{\alpha}$	$\varepsilon_{LUMO}^{\beta}$	$\delta_1$	$\delta_2$
Au <sub>19</sub> Sc	-5,57	-5,57	-4,31	-4,31	1,26	1,26
Au <sub>19</sub> Ti	-4,99	-5,41	-4,49	-4,58	0,41	0,92
Au <sub>19</sub> V	-4,86	-5,62	-4,22	-4,56	0,30	1,40
Au <sub>19</sub> Cr	-4,83	-5,79	-4,06	-4,05	0,78	1,73
Au <sub>19</sub> Mn	-5,86	-4,44	-4,18	-4,31	1,55	0,26
Au <sub>19</sub> Fe	-5,84	-4,66	-4,08	-4,10	1,74	0,58
Au <sub>19</sub> Co	-5,60	-4,84	-4,10	-4,22	1,38	0,74
Au <sub>19</sub> Ni	-5,60	-5,05	-4,06	-4,89	0,71	0,99
Au <sub>19</sub> Cu	-5,81	-5,81	-4,05	-4,05	1,76	1,76

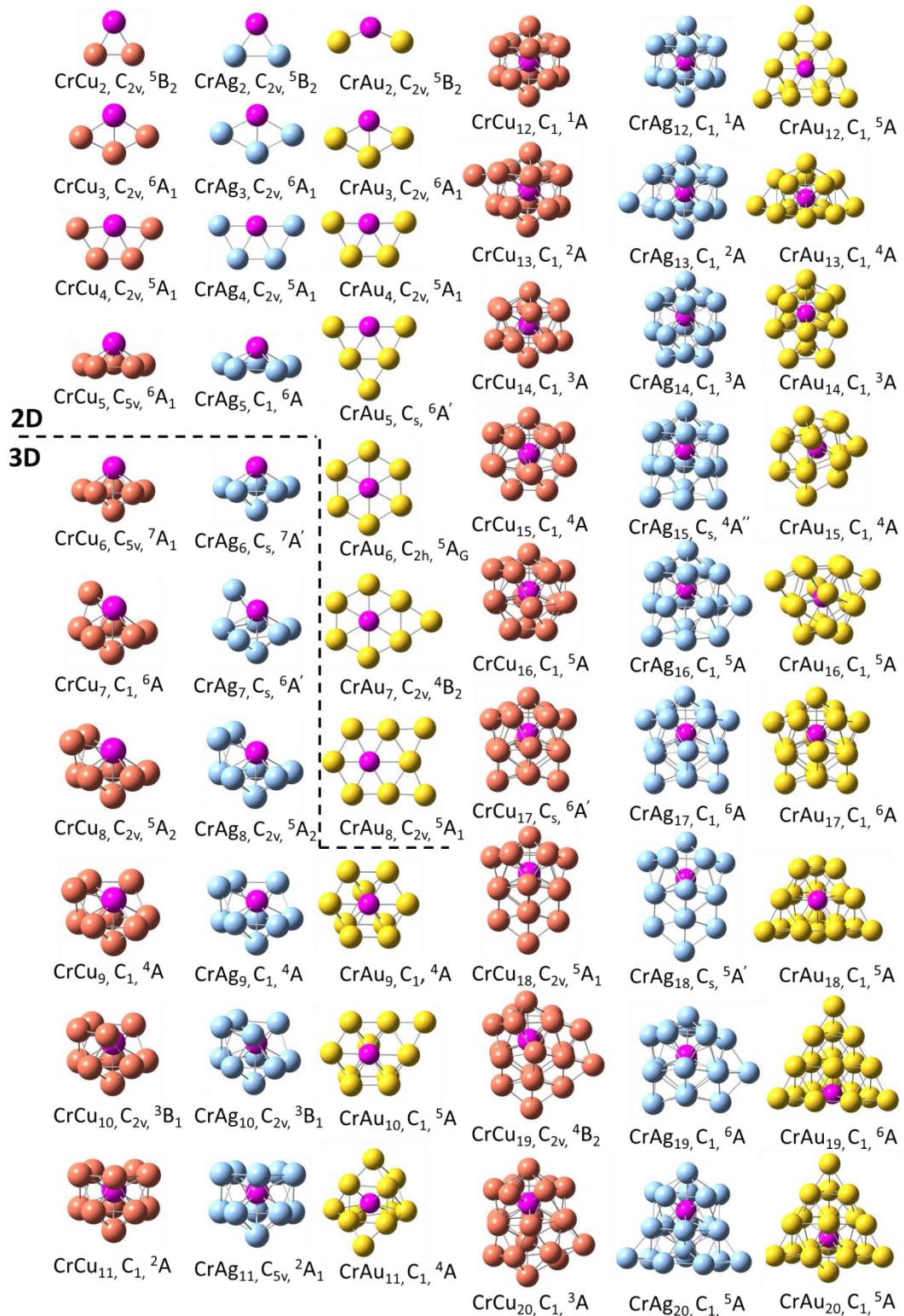
Vùng cấm (HOMO-LUMO) của tứ diện Au<sub>20</sub> đã được tính toán có giá trị 1,80 eV, nó rất phù hợp với giá trị thực nghiệm (1,77 eV) [126]. Với vùng cấm HOMO-LUMO rất lớn 1,76 eV và giá trị năng lượng phân ly cao 3,11 eV, có thể

kết luận rằng tứ diện  $\text{Au}_{19}\text{Cu}$  là cực kỳ bền và sự bền vững này có thể được so sánh với sự bền vững của kim tự tháp  $\text{Au}_{20}$ . Cụm nguyên tử với lớp vỏ điện tử đóng kín  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  có vùng cấm HOMO-LUMO nhỏ hơn (1,26 eV), nhưng giá trị này vẫn đáng chú ý, cho thấy rằng  $\text{Au}_{19}\text{Sc}$  bền và ít phản ứng hơn. Đối với các cụm nguyên tử có lớp vỏ điện tử chưa điền đầy, có vùng cấm với mức năng lượng  $\delta_1$  và  $\delta_2$  đều có giá trị dương, cho thấy chúng tương đối bền vững về mặt hóa học. Năng lượng vùng cấm của  $\text{Au}_{19}\text{Mn}$  và  $\text{Au}_{19}\text{V}$  là nhỏ nhất (tương ứng 0,26 và 0,30 eV), cho thấy các cụm nguyên tử này có khả năng phản ứng tốt hơn các cụm nguyên tử khác trong khi  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  ít phản ứng nhất với năng lượng vùng cấm cao nhất (0,78 eV).

### **5.3. Cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $\text{M}_n\text{Cr}$**

#### ***5.3.1. Cấu trúc hình học của cụm nguyên tử kim loại chuyển tiếp và kim loại quý $\text{M}_n\text{Cr}$***

Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $\text{M}_n\text{Cr}$  được tối ưu hóa bằng cách sử dụng phiếm hàm 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. Từ các kết quả thu được, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu các đồng phân có năng lượng thấp, từ đó xác định được các cấu trúc bền tương ứng của cụm nguyên tử  $\text{M}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-20$ ).



Hình 5.5. Cấu trúc hình học bền vững nhất của cụm nguyên tử  $M_n\text{Cr}$  ( $n = 2-20$ ), trong đó nguyên tử Cr, Cu, Ag và Au lần lượt có màu hồng, cam, xanh và vàng.

Quan sát cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $M_n\text{Cr}$  từ Hình 5.5, chúng ta có thể thấy rõ quy luật biến đổi cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $M_n\text{Cr}$ . Đối với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ở kích thước nhỏ ( $n \leq 5$ ) ưa thích cấu trúc phẳng, các cụm nguyên tử có kích thước lớn hơn có cấu trúc hình học ba chiều.

Khác với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ , cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$  trải qua quá trình chuyển đổi cấu trúc từ hai chiều sang ba chiều ở kích thước  $n = 9$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về xu hướng biến đổi cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $\text{Au}_n$  được công bố trước đó [149]. Nguyên tử Cr pha tạp vào các cụm nguyên tử kim loại quý này có xu hướng chiếm vị trí có số phối trí cao nhất và được bao bọc ở vị trí trung tâm của các cụm nguyên tử có kích thước lớn.

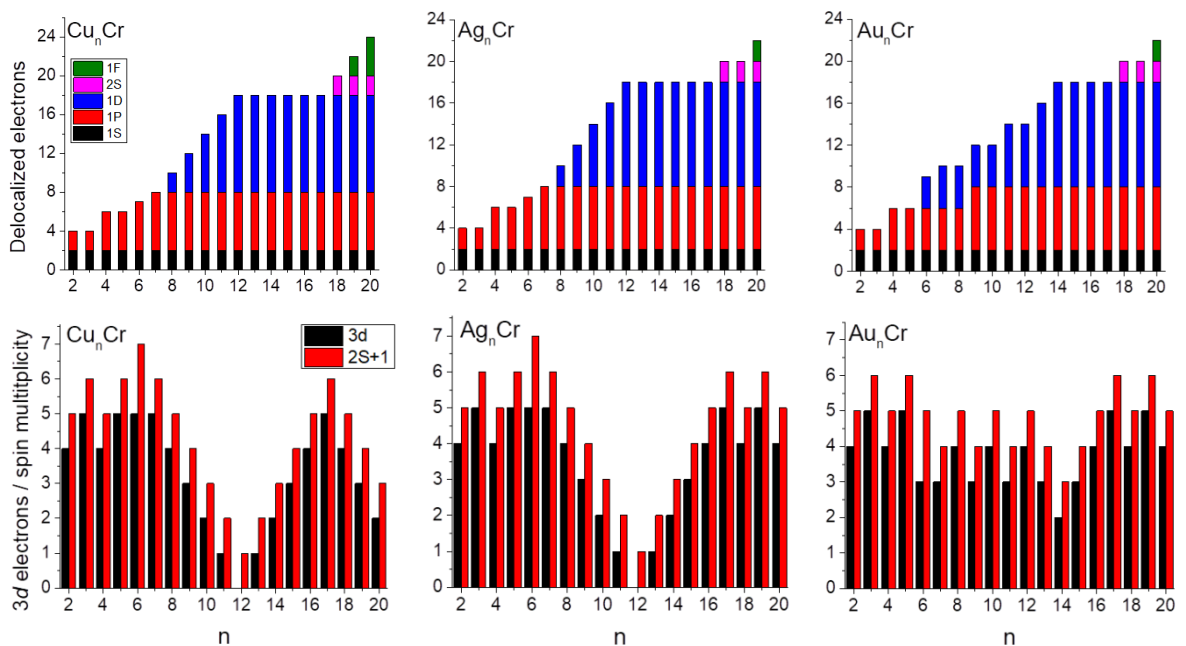
Đáng chú ý, các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  có xu hướng phát triển cấu trúc hình học tương tự nhau. Chúng phát triển và hình thành một kim tự tháp ngũ giác tại kích thước  $n = 5$  và trải qua quá trình chuyển đổi 2D sang 3D bằng cách thiết lập một lưỡng tháp hình ngũ giác tại kích thước  $n = 6$ . Ở các kích thước lớn hơn ( $n = 7-12$ ), các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  có xu hướng xây dựng lên lưỡng tháp ngũ giác thứ hai, tạo thành một khối nhị thập diện đối xứng với nguyên tử pha tạp Cr nằm tại vị trí trung tâm. Đồng phân bền nhất của các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  tại kích thước  $n = 13$  và  $14$  được tạo ra bằng cách gắn thêm lần lượt một và hai nguyên tử Cu và Ag vào lõi nhị thập diện  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_{12}\text{Cr}$ , tạo thành một cấu trúc lăng trụ phản lục giác. Sự phát triển cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử ở kích thước lớn hơn được hình thành bằng cách gắn thêm lần lượt từng nguyên tử Cu và Ag vào lăng trụ phản lục giác.

Đối với các cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$ , cấu trúc hình học tăng trưởng theo một xu hướng khác. Cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$  ưa thích dạng hình học phẳng ở kích thước nhỏ ( $n \leq 8$ ), quá trình chuyển đổi cấu trúc từ 2D sang 3D xảy ra tại kích thước  $n = 9$  với cấu trúc dạng lớp. Mô hình cấu trúc kiểu lớp ổn định đến kích thước  $n = 12$ . Ở kích thước lớn hơn ( $n = 13-19$ ), cấu trúc tứ diện là một khuôn hình cơ bản cho quá trình phát triển của cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$ , điển hình là cấu trúc tứ diện đối xứng  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ , như thể hiện trong Hình 5.5. Cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}\text{Cr}$  có cấu trúc tứ diện lệch trong đó nguyên tử Cr được bao bọc tại tâm của hình tứ diện  $\text{Au}_{20}$ .

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  $\text{M}_n\text{Cr}$ . Các cụm nguyên tử  $\text{M}_n\text{Cr}$  có kích thước nhỏ ( $n \leq 5$  với  $M = \text{Cu}, \text{Ag}$  và  $n \leq 8$  với  $M = \text{Au}$ ) 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

trường hình học của cụm nguyên tử  $Au_nCr$ . Sự thay thế một nguyên tử Au trong cụm nguyên tử  $Au_{n+1}$  bằng một nguyên tử Cr để tạo thành cụm nguyên tử  $Au_nCr$  dẫn đến một sự sắp xếp lại cấu trúc đáng kể. Ngoại trừ các cụm nguyên tử với cấu trúc dạng phẳng ( $n = 2-8$ ) thay thế một nguyên tử Cr vẫn giữ nguyên cấu trúc hình học của cụm nguyên tử  $Au_{n+1}$  thuần khiết. Trái lại, ở kích thước lớn hơn, cấu trúc hình học bên của các cụm nguyên tử  $Au_nCr$  pha tạp hoàn toàn khác với cấu trúc hình học bên của các cụm nguyên tử  $Au_{n+1}$ . Trong khi đó, các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  có quy luật tăng trưởng hình học 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 tứ lưỡng tháp hình ngũ giác ( $n = 6$ ). Sự phát triển cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  ở các kích thước lớn hơn dựa trên khung hình lăng trụ phản lục giác.

### 5.3.2. Cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử $M_nCr$



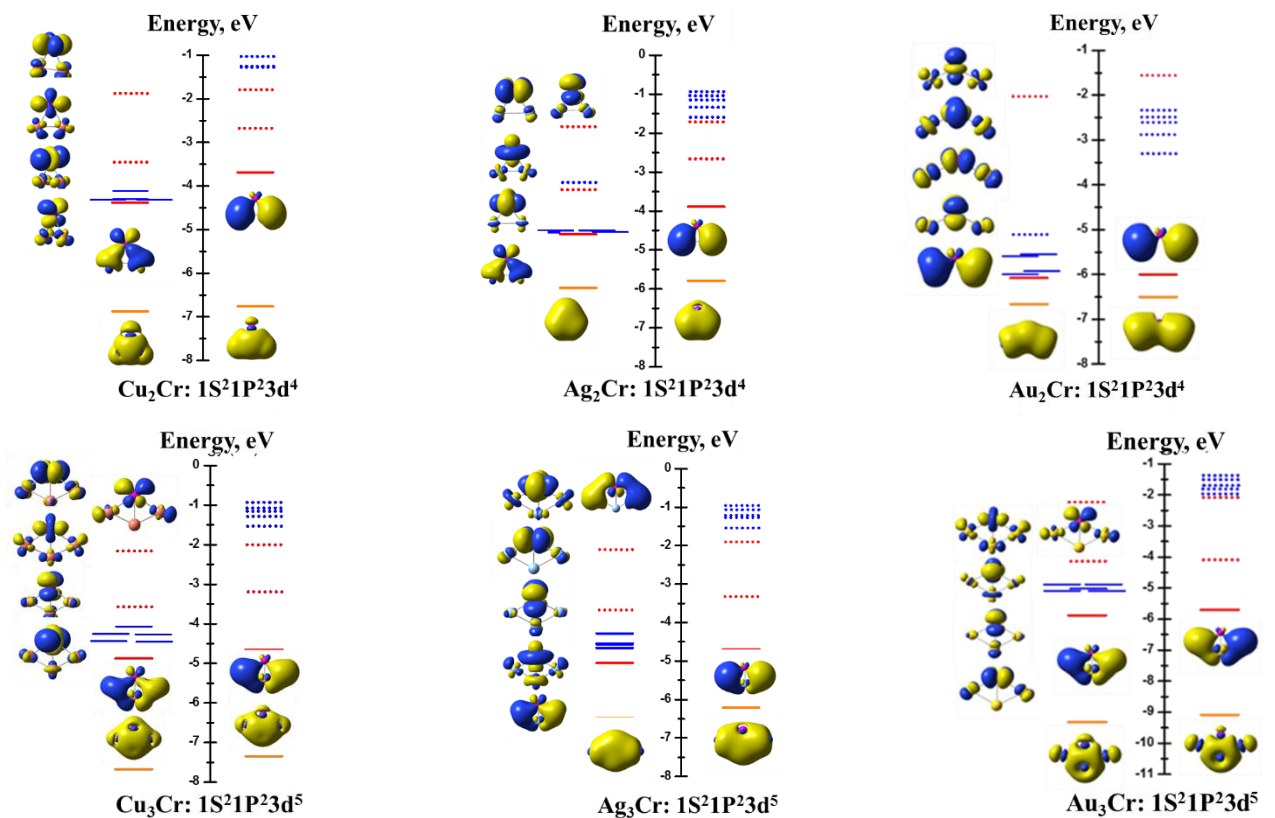
Hình 5.6. Cấu hình điện tử, cấu hình trên orbital 3d-Cr và độ bội spin của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 2-20$ )

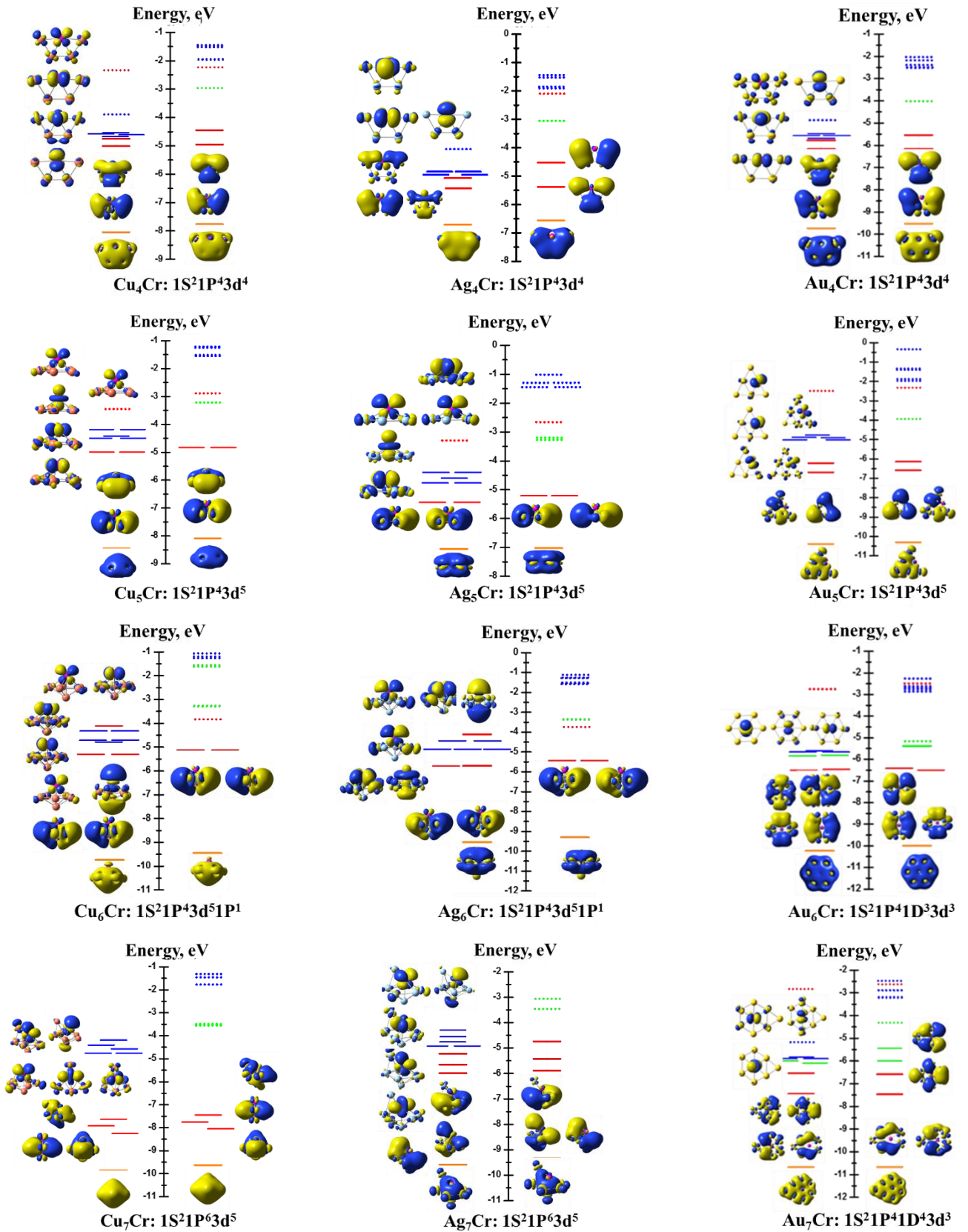
Hình 5.6 hiển thị các trạng thái spin của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$ ,  $Ag_nCr$ ,  $Au_nCr$  tại các kích thước khác nhau. Kết quả cho thấy, ở cùng kích thước, độ bội spin của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  biến đổi gần như giống nhau. Trong đó các cụm nguyên tử có độ bội spin với hai trạng 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  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  giảm từ 6 xuống 0 khi kích thước  $n$  tăng từ 6 đến 12, sau đó chúng lại tăng từ

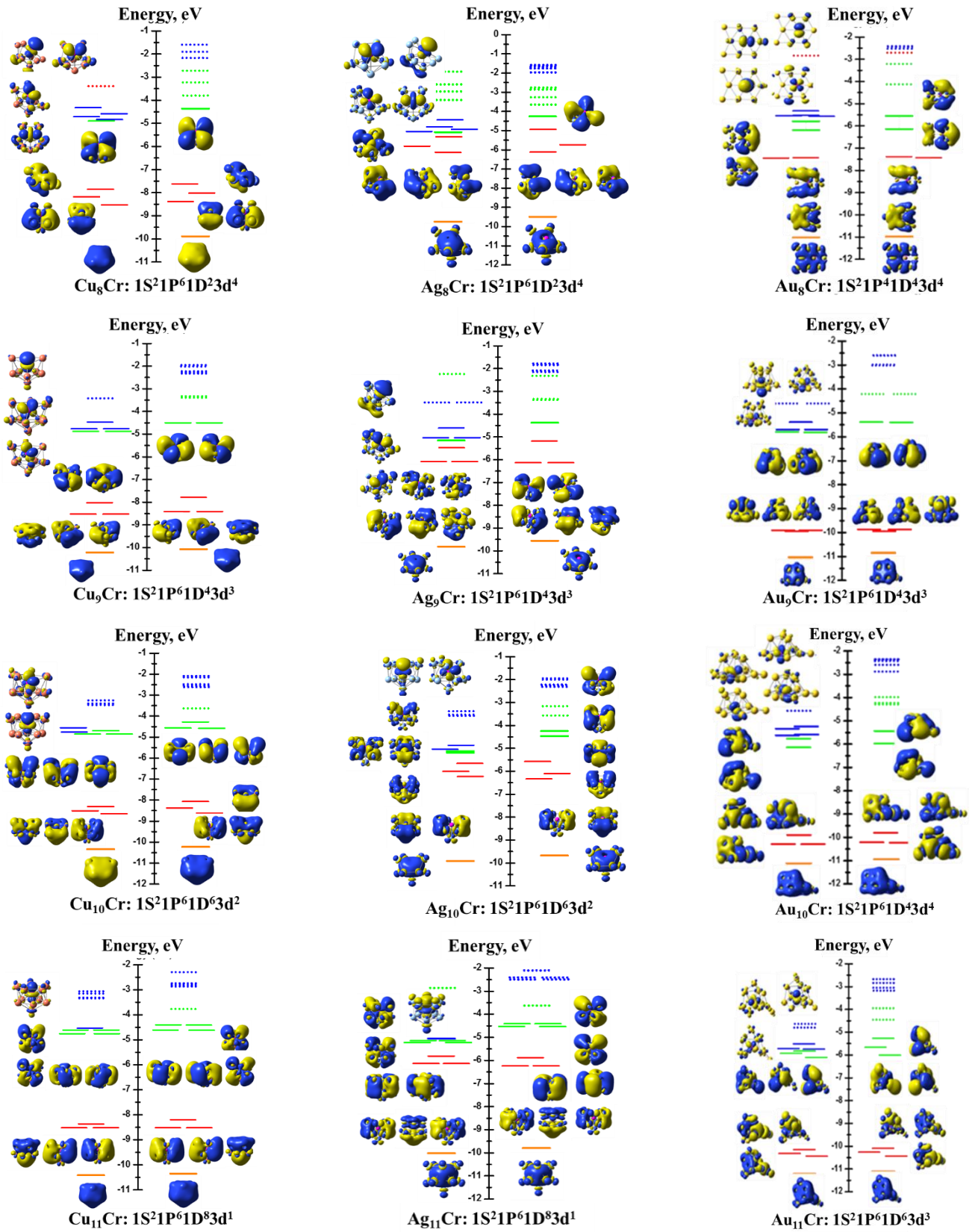


0 đến 5 khi kích thước  $n$  tăng từ 12 đến 17 nguyên tử. Ở kích thước 17 đến 20 nguyên tử số điện tử chưa ghép cặp trên orbital 3d của nguyên tử Cr dao động từ 2 đến 5 điện tử. Các điện tử hóa trị trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr và các nguyên tử kim loại quý tổ hợp lai hóa với nhau tạo thành cấu hình điện tử tự do của các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$ ,  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  và  $\text{Au}_n\text{Cr}$  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  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

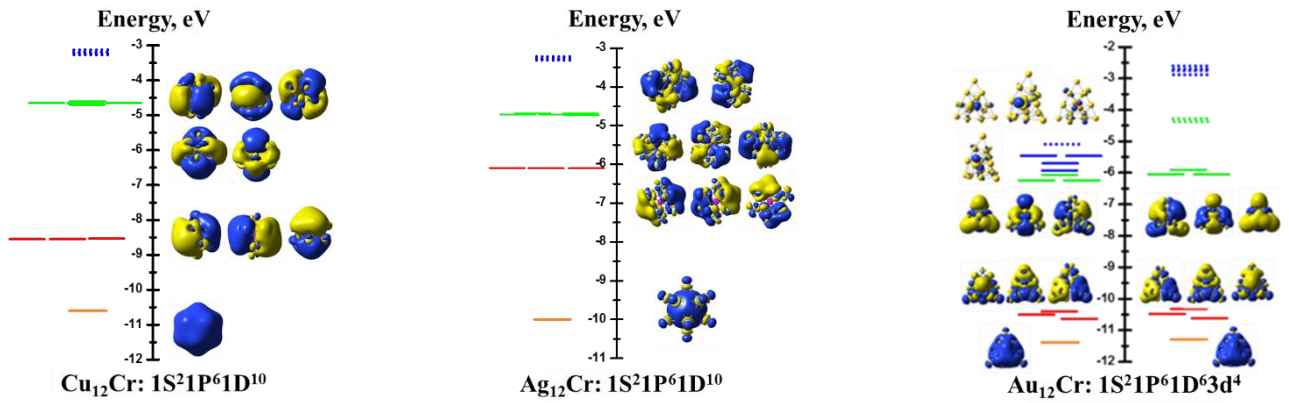
Để hiểu rõ về cấu trúc điện tử, cũng như để có được cái nhìn sâu sắc về sự phân bố các điện tử trong từng cụm nguyên tử, chúng tôi đi phân tích năng lượng và đặc tính của từng orbital, từ đó xây dựng giản đồ phân mức năng lượng quỹ đạo phân tử của các cụm nguyên tử  $\text{M}_n\text{Cr}$ .











Hình 5.7. Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $n = 2-12$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital 3d cục bộ.

Các vạch cam, đỏ, xanh lá và cam đậm biểu thị các orbital tương ứng với các lớp vỏ 1S, 1P, 1D, và 2S. Các đường màu xanh lam đại diện cho các orbital 3d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Các đường được tô nét đứt biểu thị các LUMO.

Các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  kích thước nhỏ ( $n \leq 5$ ) ưa thích dạng hình học phẳng hơn, hình thành các cấu trúc điện tử lần lượt như sau:  $1S^2 1P_x^2 3d^{4\uparrow}$  ( $n = 2$ ),  $1S^2 1P_x^2 3d^{5\uparrow}$  ( $n = 3$ ),  $1S^2 1P_x^2 1P_y^2 3d^{4\uparrow}$  ( $n = 4$ ), và  $1S^2 1P_x^2 1P_y^2 3d^{5\uparrow}$  ( $n = 5$ ).  $Cu_6Cr$  và  $Ag_6Cr$  bền với cấu trúc dạng kim tự tháp hình ngũ giác, sự chuyển đổi hình học này làm giảm mức năng lượng của orbital  $1P_z$ , tuy nhiên chúng chỉ được lấp đầy một phần. Nguyên tử Cr chỉ đóng góp 1 điện tử hóa trị  $4s^1$  vào lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử, 5 điện tử chưa ghép cặp đều nằm ở vị trí các orbital d của chính nó, tạo thành cấu trúc điện tử  $1S^2 1P_x^2 1P_y^2 3d^{5\uparrow} 1P_z^{1\uparrow}$ . Cụm nguyên tử  $Cu_7Cr$  và  $Ag_7Cr$ , các orbital  $1S^2$ ,  $1P_x^2$ ,  $1P_y^2$  và  $1P_z^2$  đã được điền đầy. Tuy nhiên, các điện tử hóa trị  $3d^5 4s^1$  của nguyên tử Cr không tổ hợp hoàn toàn với các orbital s của các nguyên tử kim loại quý Cu và Ag, mà nó hoàn toàn phân định vị trí để tạo nên lớp vỏ điện tử với cấu hình  $1S^2 1P^6 3d^{5\uparrow}$ . Tại kích thước  $n = 8$ , cấu hình điện tử của các cụm nguyên tử  $Cu_8Cr$  và  $Ag_8Cr$  bắt đầu hình thành orbital  $1D^2$ . Điều này cho thấy tại kích thước  $n = 8$  các điện tử hóa trị trên orbital 3d của nguyên tử crom bắt đầu đóng góp một phần điện tử của mình vào lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử, hình thành các liên kết kim loại với các nguyên tử Cu và Ag tương ứng.

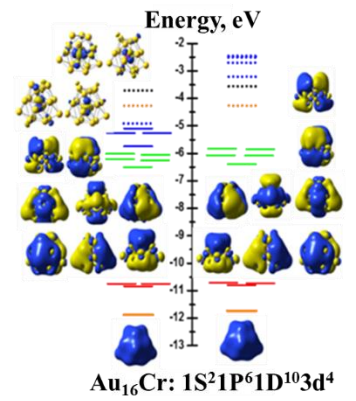
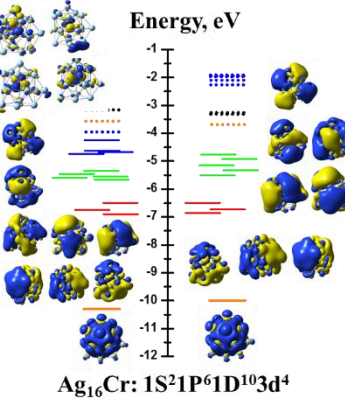
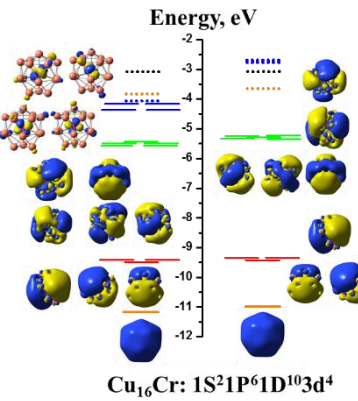
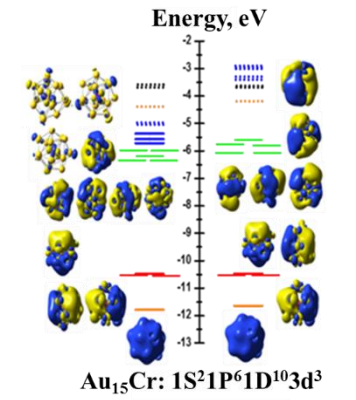
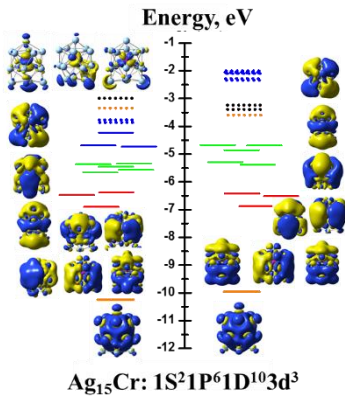
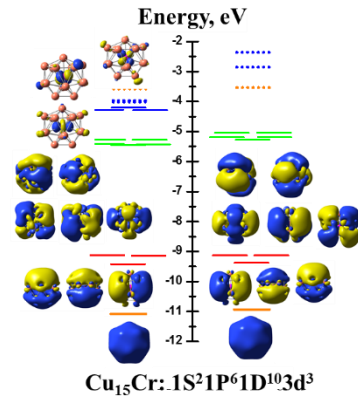
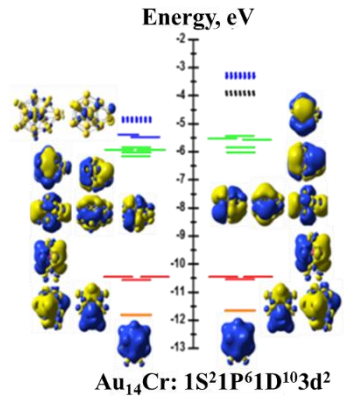
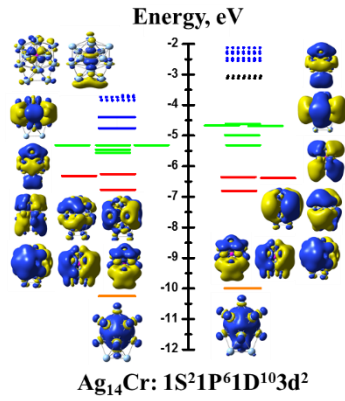
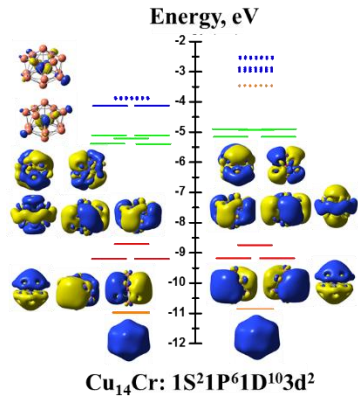
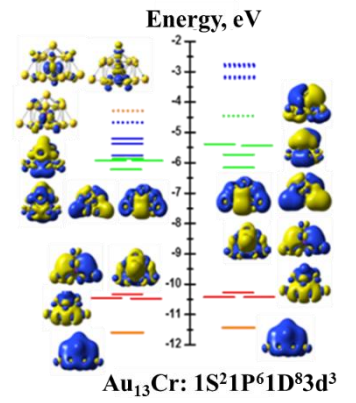
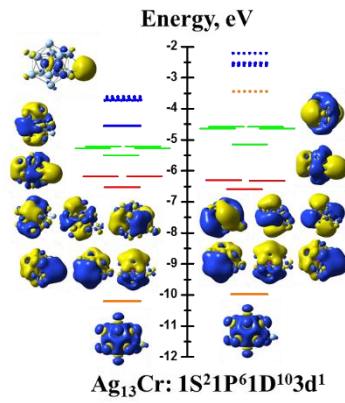
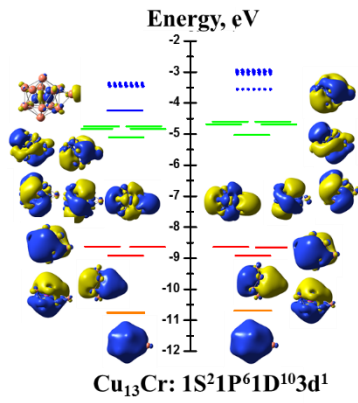
Đối với các cụm nguyên tử  $Au_nCr$  ở kích thước nhỏ ( $n \leq 8$ ), cấu hình điện tử phát triển theo một xu hướng khác so với các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$ . Các orbital 1D bắt đầu được hình thành từ rất sớm, ở kích thước  $n = 6$ .  $Au_6Cr$  có cấu trúc

hình học phẳng, nguyên tử Cr đóng góp 3 điện tử hóa trị 3d cho sự hình thành cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử. Các điện tử hóa trị 3d-Cr này tham gia vào hình thành liên kết kim loại với các nguyên tử Au, được đặc trưng bởi cấu hình  $1S^2 1P^4 1D^{2\uparrow} 1D^{1\downarrow} 3d^{3\uparrow}$ . Quan sát sự phát triển của cấu trúc hình học, cấu trúc hình học chuyển đổi từ hai chiều sang ba chiều diễn ra ở kích thước  $n = 5$  đối với nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$ ,  $n = 9$  đối với cụm nguyên tử  $Au_nCr$ . Quá trình chuyển đổi hình học này làm suy biến năng lượng orbital  $1P_z^2$ , tạo thành lớp vỏ đóng kín  $1S^2 1P^6$ .

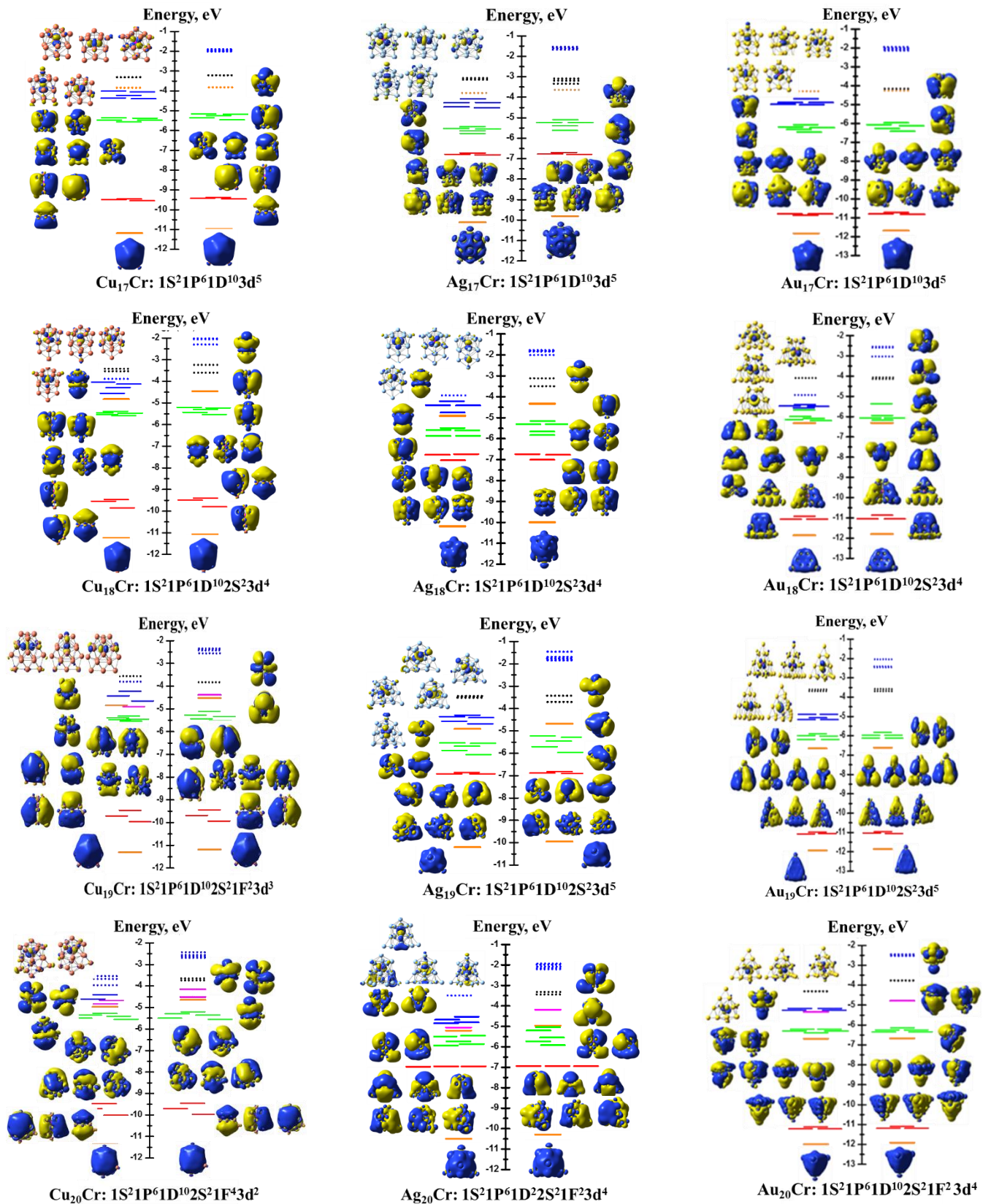
Cụm nguyên tử  $Au_8Cr$  bền nhất với cấu trúc dạng hai chiều, liên kết giữa các nguyên tử Cr và Au được tăng cường, các orbital 1D được điền vào 4 điện tử tự do. Đồng phân bền nhất của cụm nguyên tử  $Au_8Cr$  đặc trưng bởi 4 điện tử chưa ghép cặp nằm trên orbital 3d của nguyên tử Cr tương ứng với cấu hình  $1S^2 1P^4 1D^4 3d^{4\uparrow}$ .

Cụm nguyên tử  $CAu_9$  bền vững nhất có độ bội spin là 4 (quartet), đặc trưng bởi 3 điện tử chưa ghép cặp. Cụm nguyên tử này có tổng cộng 15 điện tử hóa trị, trong đó 12 điện tử hóa trị di chuyển tự do để hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử. Biểu đồ MO trong Hình 5.7 cho thấy các điện tử chưa ghép cặp trong cụm nguyên tử  $Au_9Cr$  nằm trên các orbital d của nguyên tử Cr. Như vậy, cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $Au_9Cr$  có thể viết thành  $1S^2 1P^6 1D^4 3d^{3\uparrow}$ .

Đặc biệt, phát hiện quan trọng của chúng tôi trong nội dung nghiên cứu này đó là quan sát thấy sự hình thành của hiệu ứng Kondo đối với các cụm nguyên tử  $Cu_{12}Cr$  và  $Ag_{12}Cr$ . Cấu trúc nhị thập diện  $Cu_{12}Cr$  và  $Ag_{12}Cr$  độ bội spin là singlet. Các cụm nguyên tử này có tổng cộng 18 điện tử hóa trị, có nghĩa các nguyên tử kim loại quý và kim loại chuyển tiếp đã đóng góp toàn bộ số điện tử hóa trị của mình vào các orbital dùng chung để hình thành lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử, gây ra hiện tượng dập tắt từ tính của tạp từ Cr trong cấu trúc cụm nguyên tử. Cấu hình điện tử của cụm nguyên tử  $Cu_{12}Cr$  và  $Ag_{12}Cr$  với các điện tử đã ghép cặp hoàn toàn được biểu diễn dưới dạng  $1S^2 1P^6 1D^{10}$ .







Hình 5.8. Giản đồ orbital phân tử của cụm nguyên tử  $\text{M}_n\text{Cr}$  ( $n = 13-20$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital 3d cục bộ.

Các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 13-17$ ) bền vững với cấu trúc 18 điện tử điền đầy  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ . Nguyên tử Cr tham gia đóng góp một phần điện tử hóa

trị 3d vào hình thành lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử và các điện tử cục bộ trên nguyên tử Cr còn lại tăng từ 1 đến 5 khi kích thước cụm nguyên tử tăng từ 13 đến 17 nguyên tử Cu và Ag. Riêng cụm nguyên tử  $Au_nCr$ , quá trình lấp đầy các orbital 1D kéo dài hơn so với các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$ , chúng xảy ra ở kích thước  $Au_{14}Cr$  với cấu hình điện tử  $1S^21P^61D^{10}3d^{2\uparrow}$ .

Ở kích thước  $n = 18$ , cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử  $Cu_{18}Cr$ ,  $Ag_{18}Cr$  và  $Au_{18}Cr$  bắt đầu xuất hiện phân lớp 2S. Cấu hình điện tử của các cụm nguyên tử  $M_{18}Cr$  gồm 24 điện tử hóa trị, trong đó 20 điện tử tham gia vào lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử, được biểu diễn như sau  $1S^21P^61D^{10}2S^2$ . Trong đó 4 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều trên các orbital d của nguyên tử Cr. Cấu hình điện tử của các cụm nguyên tử này được viết như sau  $1S^21P^61D^{10}2S^23d^{4\uparrow}$ . Kết quả phân tích cấu trúc điện tử cho thấy các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$ ,  $Ag_nCr$  và  $Au_nCr$  với  $n = 14-18$ , có cùng sự biến đổi về bội spin, đồng thời có xu hướng hình thành cấu trúc điện tử giống nhau, không chỉ lớp vỏ điện tử tự do của cả cụm nguyên tử mà còn tương đồng cả số điện tử định xứ trên orbital 3d của nguyên tử pha tạp Cr. Điều này khẳng định sự bền vững của trạng thái lớp vỏ điện tử tự do được điền đầy trong các cụm nguyên tử.

Cụm nguyên tử  $Cu_{19}Cr$  có tổng cộng 25 điện tử hóa trị, với 3 điện tử chưa ghép cặp phân bố trên nguyên tử Cr. Đặc biệt, tại kích thước này, cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $Cu_{19}Cr$  xuất hiện phân lớp 1F, do đó, cấu hình điện tử của cụm nguyên tử này được xác định dưới dạng  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^23d^{3\uparrow}$ .

Cũng với 25 điện tử hóa trị nhưng cụm nguyên tử  $Ag_{19}Cr$  lại hình thành một cấu trúc điện tử khác so với cụm nguyên tử  $Cu_{19}Cr$ . Đồng phân bền nhất của cụm nguyên tử  $Ag_{19}Cr$  có độ bội spin bằng 6 (sextet), được đặc trưng bởi 5 điện tử chưa ghép cặp. Quan sát giản đồ MO Hình 5.8 có thể thấy 5 điện tử chưa ghép cặp của cụm nguyên tử này phân bố đều trên các orbital 3d của nguyên tử Cr. Như vậy, cấu hình điện tử của cụm nguyên tử  $Ag_{19}Cr$  được viết dưới dạng  $1S^21P^61D^{10}2S^23d^5$ .

Cụm nguyên tử  $Au_{19}Cr$  hình thành cấu trúc điện tử tương tự như cụm nguyên tử  $Ag_{19}Cr$ . Với trạng thái spin bằng 6, đặc trưng bởi 5 điện tử chưa ghép cặp, toàn bộ các điện tử này nằm trên orbital 3d của nguyên tử Cr. Tuy nhiên, với cấu trúc hình học tứ diện đối xứng cao của cụm nguyên tử  $Au_{19}Cr$  dẫn tới năng lượng các orbital 2S của cụm nguyên tử này giảm mạnh, tạo ra một lớp vỏ điện tử tự do điền

đầy hoàn toàn. Khi đó, cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử được xác định dưới dạng  $1S^21P^62S^21D^{10}3d^5$ .

Quy luật tiến hóa cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $Cu_{20}Cr$  tiếp tục diễn ra, so với cụm nguyên tử  $Cu_{19}Cr$ , phân lớp 1F tiếp tục được điền đầy thêm 2 điện tử. Đồng thời, 2 điện tử chưa ghép cặp vẫn nằm ở các vị trí orbital d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr. Cấu hình điện tử của cả cụm nguyên tử khi đó được viết dưới dạng  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^43d^{2\uparrow}$ . Quan sát giản đồ MO (Hình 5.8) có thể thấy, cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử  $Ag_{20}Cr$  và  $Au_{20}Cr$  bắt đầu xuất hiện phân lớp 1F. Cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử này có chứa tổng cộng 26 điện tử hóa trị, trong đó có 22 điện tử tham gia hình thành lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử và 4 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều trên các orbital 3d của nguyên tử Cr. Như vậy, cấu trúc điện tử của cụm nguyên tử  $Ag_{20}Cr$  và  $Au_{20}Cr$  có thể viết thành  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^23d^4$ .

Có thể thấy trong quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử  $M_nCr$ , 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. Các điện tử 3d-Cr tham gia đóng góp một phần vào lớp vỏ điện tử tự do của các 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 lớp vỏ điện tử tự do và các điện tử chưa ghép cặp 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.

### 5.3.3. Sự bền vững và năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $M_nCr$

Trong nghiên cứu về độ bền của cụm nguyên tử  $M_nCr$ , tính vững tương đối của các cụm nguyên tử được xác định thông qua việc phân tích năng lượng liên kết trung bình, sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai, và năng lượng phân ly.

#### 5.3.3.1. Năng lượng liên kết của cụm nguyên tử $M_nCr$

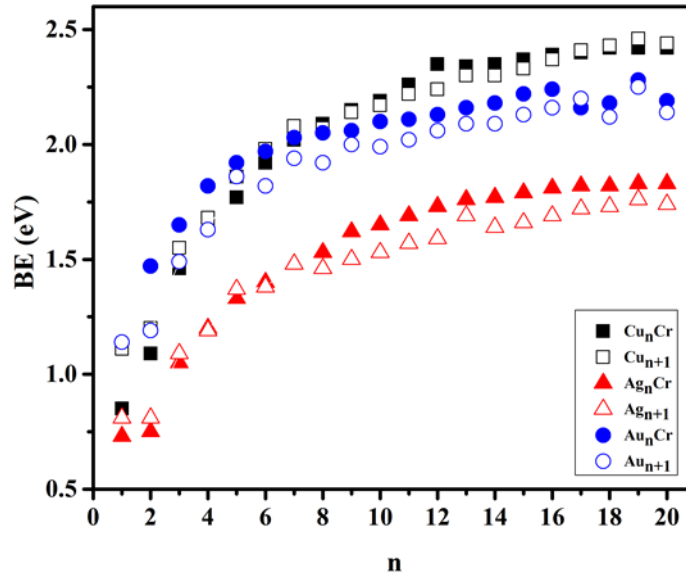
Để hiểu rõ sự ảnh hưởng của việc pha tạp nguyên tử Cr đến sự bền vững của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $M = Cu, Ag, Au$ , và  $n = 2-20$ ), đầu tiên chúng tôi phân tích năng lượng liên kết ( $BE$ ) của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  và  $M_{n+1}$ .

Giá trị  $BE$  được xác định theo công thức sau:

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

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

Trong đó,  $E(Cr)$ ,  $E(M)$ ,  $E(M_nCr)$  và  $E(M_{n+1})$  lần lượt là tổng năng lượng điện tử của nguyên tử và cụm nguyên tử  $Cr$ ,  $M$ ,  $M_nCr$  và  $M_{n+1}$ . Năng lượng liên kết 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.



Hình 5.9. Năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  và  $M_{n+1}$  [153]

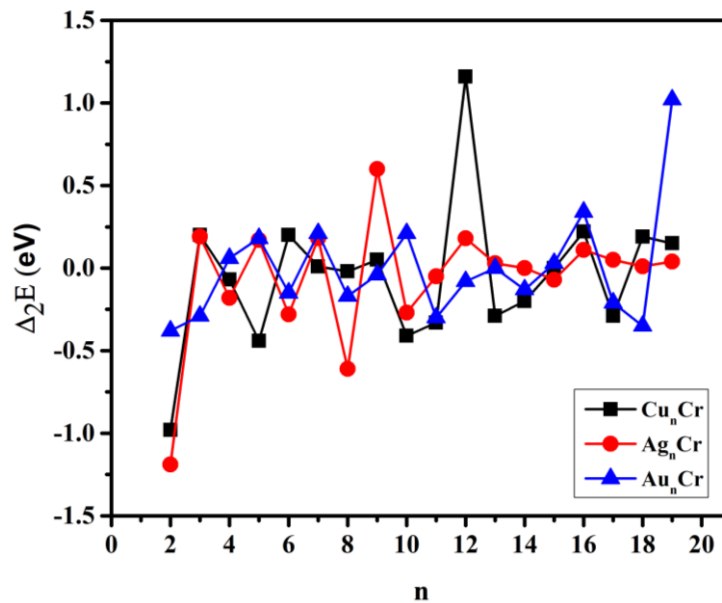
Kết quả phân tích năng lượng liên kết ở Hình 5.9 cho thấy rõ ràng  $BE$  của cụm nguyên tử  $M_nCr$  là một hàm đồng biến bậc nhất theo kích thước cụm nguyên tử. Năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  trải qua hai quá trình chuyển đổi. Ở kích thước nhỏ ( $n \leq 7$ )  $BE$  của  $Cu_nCr$  nhỏ hơn so với  $BE$  của  $Cu_{n+1}$ . Sự chuyển đổi  $BE$  của cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  xuất hiện ở kích thước  $n = 8$ , giá trị  $BE$  của cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  cao hơn đáng kể so với  $Cu_{n+1}$  tại  $n = 8-16$ , đặc biệt tại kích thước  $n = 12$ . Đối với các cụm nguyên tử có kích thước lớn hơn, sự khác biệt  $BE$  giữa  $Cu_{n+1}$  và  $Cu_nCr$  là không đáng kể. Xu hướng tương tự được quan sát thấy đối với các cụm nguyên tử  $Ag_nCr$ , cụ thể quá trình chuyển đổi năng lượng  $BE$  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 hình học đáng kể của các cụm nguyên tử  $Cu_n$ ,  $Ag_n$ , sơ đồ phát triển của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  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 nguyên tử có kích thước lớn hơn.

Khác với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ , tại hầu hết các kích thước,  $BE$  của cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$  đều lớn hơn so với giá trị  $BE$  của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{n+1}$  (ngoại trừ cụm nguyên tử  $\text{Au}_{17}\text{Cr}$ ). Điều đó cho thấy rằng việc thay thế một nguyên tử Au trong cụm nguyên tử  $\text{Au}_n$  bằng một nguyên tử Cr làm tăng sự bền vững của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_n$  thuần khiết. Đáng chú ý là cả cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{20}$  đều có giá trị  $BE$  cao hơn so với các kích thước lân cận, và sự khác biệt giá trị  $BE$  không đáng kể giữa hai cụm nguyên tử này khẳng định một lần nữa sự bền vững tương đối cao của cấu trúc tứ diện với 20 nguyên tử.

### 5.3.3.2. 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 ( $\Delta_2E$ ), như sau:

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



Hình 5.10. Chênh lệch năng lượng bậc hai của cụm nguyên tử  $M_n\text{Cr}$  [153]

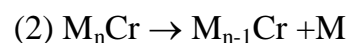
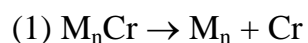
Kết quả tính giá trị  $\Delta_2E$  hiển thị trên hình 5.10 cho thấy đối với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$ , giá trị  $\Delta_2E$  lớn nhất được xác định ở kích thước  $n = 12$  với  $\Delta_2E = 1,16$  eV, kết quả này rất phù hợp với sự bền vững cao của cụm nguyên tử  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  so với các cụm nguyên tử lân cận. Giá trị  $\Delta_2E$  của cụm nguyên tử  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  đạt cực đại tại  $n = 9$  với  $\Delta_2E = 0,6$  eV, điều này cho thấy rằng cụm nguyên tử  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  bền vững hơn so với các cụm nguyên tử ở kích thước khác. Ngoại trừ cụm nguyên tử  $\text{Ag}_2\text{Cr}$  có giá trị  $\Delta_2E$  nhỏ nhất, sự biến thiên bậc hai năng lượng liên kết của các cụm nguyên tử khác gần như không đổi. Đối với cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$ , giá trị  $\Delta_2E$  cực đại được



xác định tại  $n = 19$  với  $\Delta_2E = 1,02$  eV, cho thấy rằng cụm nguyên tử  $Au_{19}Cr$  là bền nhất so với các kích thước lân cận khác.

### 5.3.3.3. Năng lượng phân ly của cụm nguyên tử $M_nCr$

Dựa trên giá trị năng lượng điện tử thu được của các cấu trúc bền vững nhất, có kể đến năng lượng dao động điểm không, chúng tôi tính giá trị năng lượng phân ly (DE) của các cụm nguyên tử nghiên cứu thành các cụm nguyên tử nhỏ hơn theo các hướng phân ly tiềm năng dưới đây:



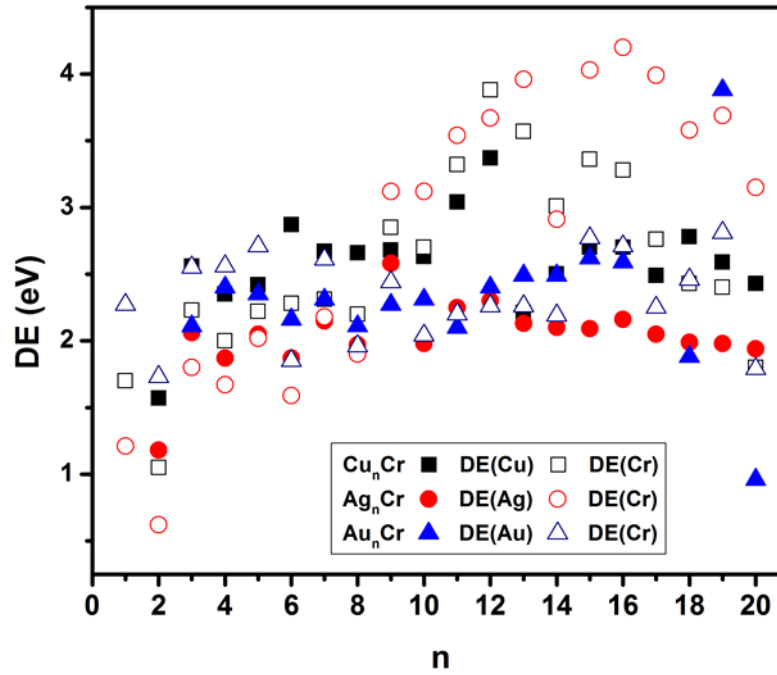
Năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử được tính bằng tổng năng lượng điện tử của các cụm nguyên tử con trừ đi năng lượng điện tử của các cụm nguyên tử mẹ. Giá trị năng lượng điện tử được hiệu chỉnh với năng lượng dao động điểm không.

*Bảng 5.3.* Năng lượng phân ly của các cụm nguyên tử  $M_nCr$  ( $M = Cu, Ag, Au$  và  $n = 2-20$ )

n	DE (eV)					
	$Cu_nCr$		$Ag_nCr$		$Au_nCr$	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1	1,70	1,70	1,21	1,21	2,27	2,27
2	1,57	1,05	1,18	0,62	1,73	1,73
3	2,56	2,23	2,06	1,80	2,11	2,55
4	2,35	2,00	1,87	1,67	2,40	2,56
5	2,42	2,22	2,05	2,02	2,35	2,71
6	2,87	2,28	1,87	1,59	2,16	1,85
7	2,67	2,31	2,15	2,18	2,31	2,61
8	2,66	2,20	1,97	1,90	2,11	1,96
9	2,68	2,85	2,58	3,12	2,27	2,44
10	2,63	2,70	1,98	3,12	2,31	2,04
11	3,04	3,32	2,25	3,54	2,10	2,20
12	3,37	3,88	2,30	3,67	2,40	2,26
13	2,21	3,57	2,13	3,96	2,49	2,26
14	2,50	3,01	2,10	2,91	2,49	2,19
15	2,70	3,36	2,09	4,03	2,62	2,77
16	2,70	3,28	2,16	4,20	2,59	2,71
17	2,49	2,76	2,05	3,99	2,25	2,25
18	2,78	2,43	1,99	3,58	1,88	2,46
19	2,59	2,40	1,98	3,69	3,88	2,81
20	2,43	1,80	1,94	3,15	0,96	1,79

Kết quả tính toán thu được trong Bảng 5.3 và Hình 5.11 cho thấy rằng, xu hướng phân ly một nguyên tử Cr là kênh phân ly dễ dàng nhất đối với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  ở kích thước ( $n \leq 8$  và  $n = 18-20$ ). Tại các kích thước lớn hơn ( $n = 9-17$ ), sự phân ly một nguyên tử Cu được ưu tiên hơn về mặt năng lượng. Nhị thập diện  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  thể hiện sự bền vững vượt trội so với các kích thước khác bởi cần ít nhất 3,37 eV để tách một nguyên tử Cu hoặc 3,88 eV để giải phóng ra một nguyên tử Cr. Tương tự các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$ , cụm nguyên tử  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  cũng có xu hướng phân ly một nguyên tử Cr tại kích thước  $n \leq 8$  và một nguyên tử Ag từ kích thước  $n \geq 9$ . Trong đó,  $\text{Ag}_2\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_6\text{Cr}$  là những cụm nguyên tử kém bền nhất, chỉ với 0,62 và 1,59 eV là có thể lần lượt phân ly chúng thành các cụm nguyên tử  $\text{Ag}_2$  và  $\text{Ag}_6$ . Kết quả tính toán năng lượng phân ly chỉ ra rằng  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  là cụm nguyên tử bền vững nhất trong số tất cả các kích thước nghiên cứu của cụm nguyên tử  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-20$ ). Năng lượng tối thiểu để phân ly cụm nguyên tử  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  là 2,58 eV, thậm chí còn cao hơn năng lượng phân ly của nhị thập diện  $\text{Ag}_{12}\text{Cr}$  (2,30 eV). Kết quả này phù hợp với giá trị tính toán sự chênh lệch năng lượng bậc hai phía trên. Khác với các cụm nguyên tử  $\text{Cu}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ , xu hướng phân ly của các cụm nguyên tử  $\text{Au}_n\text{Cr}$  phụ thuộc vào kích thước cụm nguyên tử. Trong đó, cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  có sự bền vững cao nhất, cần ít nhất 3,88 và 2,81 eV để tách một nguyên tử Cr hoặc một nguyên tử Au tương ứng ra khỏi cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ . Đồng thời có thể thấy rằng, sự hình thành cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  là khá đơn giản, bởi chỉ cần 0,96 eV thì cụm nguyên tử  $\text{Au}_{20}\text{Cr}$  có thể phân ly thành cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  bền vững và một nguyên tử Au.

Như vậy, kết quả tính toán các giá trị năng lượng liên kết, sự biến thiên bậc hai năng lượng liên kết và năng lượng phân ly cho thấy các cụm nguyên tử  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  có sự bền vững cao hơn so với các cụm nguyên tử khác trong giới hạn kích thước nghiên cứu, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng các kỹ thuật thực nghiệm.



Hình 5.11. Năng lượng phân ly theo các kênh của cụm nguyên tử  $M_nCr$  [153]

#### 5. 4. Kết luận chương 5

Trong chương 5 chúng tôi đã thực hiện các tính toán lượng tử sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm 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 để xác định cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, đặc tính bền vững của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  ( $TM = Sc-Cu$ ) và  $M_nCr$  ( $M = Cu, Ag, Au, n = 2-20$ ).

Cấu trúc hình học bền của các cụm nguyên tử  $Au_{19}Sc$  và  $Au_{19}Ti$  có dạng lồng. Các cụm nguyên tử pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp nặng hơn  $TM = Cr - Cu$ , cấu trúc hình học có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện  $Au_{20}$  với các nguyên tử pha tạp nằm tại tâm các mặt của tứ diện.  $Au_{19}V$  có thể được coi là điểm chuyển tiếp trạng thái hình học, tại đây cấu trúc của các cụm nguyên tử  $Au_{19}TM$  bắt đầu chuyển từ dạng lồng sang dạng hình tứ diện. Các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  có xu hướng hình thành lên các cấu trúc hai chiều ở các kích thước nhỏ ( $n = 2-4$ ). Tại kích thước  $n = 5$ , cấu trúc năng lượng thấp nhất của các cụm nguyên tử  $Cu_nCr$  và  $Ag_nCr$  có sự chuyển đổi cấu trúc từ 2D sang 3D. Trong khi đó  $Au_nCr$  ưu tiên hình thành các cấu trúc dạng phẳng ở kích thước  $n \leq 8$ . Cụm  $Au_nCr$  trải qua quá trình chuyển đổi cấu trúc từ hai chiều sang ba chiều tại kích thước  $n = 9$ .

Các tính toán về cấu hình điện tử, biểu đồ phân mức năng lượng orbital phân tử cho thấy các điện tử chưa ghép cặp chủ yếu nằm trên orbital 3d của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp tạo ra sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử tự do của cụm nguyên tử và điện tử chưa ghép cặp định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Đặc biệt,  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  có cấu trúc 20 điện tử đóng kín  $1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}$  rất bền vững, đồng thời tồn tại song song 5 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều vào các orbital 3d của nguyên tử Cr. Các điện tử chưa ghép cặp này hình thành môi trường tương tác điện tử lý tưởng cho các tính chất xúc tác của cụm nguyên tử  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ . Có thể kỳ vọng  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  là một siêu nguyên tử có tiềm năng xúc tác với tâm xúc tác nằm trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr.

Kết quả kiểm tra năng lượng liên kết, sự biến thiên bậc hai năng lượng liên kết và năng lượng phân ly cho thấy các cụm nguyên tử  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  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.

Các kết quả nói trên đã được công bố trên tạp chí *Journal of Physical Chemistry C*, “*Ultimate Manipulation of Magnetic Moments in the Golden Tetrahedron  $\text{Au}_{20}$  with a Substitutional 3d Impurity*”, **2018**, 122, 28, 16256-16264 và *ACS Omega*, “*Systematic Investigation of the Structure, Stability, and Spin Magnetic Moment of  $\text{CrM}_n$  Clusters ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ , and  $n = 2-20$ ) by DFT Calculations*”, **2021**, 6, 31, 20341-20350. Kết quả này đã được Tổng biên tập tạp chí *ACS Omega* lựa chọn giới thiệu trên trang bìa của số 31, tập 6.

## KẾT LUẬN CHUNG

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. 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  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  ( $n = 3$ ) so với các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý  $\text{M}_n\text{Cr}$  ( $n = 7$ ). Cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  có xu hướng hình thành khung  $[-\text{Co}-\text{O}-]_n$  gắn với các nguyên tử/phân tử oxy quá bão hòa.

2. Có sự hình thành cấu trúc điện tử trong các cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và silicon  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ , và cụm nguyên tử của kim loại chuyển tiếp và kim loại quý  $\text{M}_n\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{TM}$ . Trong khi đó, cụm nguyên tử oxide của kim loại chuyển tiếp  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$  không hình thành cấu trúc điện tử. Các cụm nguyên tử  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$  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  $\text{M}_n\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{TM}$  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  $\text{Si}_n\text{Mn}_2^+$ , điện tử tự do chủ yếu nằm trên orbital 3d của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

3. Kết quả kiểm tra năng lượng liên kết, sự biến thiên bậc hai năng lượng liên kết 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  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ .

4. Phân tích, làm rõ bản chất nhiệt động lực học của quá trình phân ly đối với các cụm nguyên tử oxide kim loại chuyển tiếp  $\text{Co}_n\text{O}_m^+$ . 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.

5.  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  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 chưa ghép cặp phân bố đều vào các orbital 3d của nguyên tử Cr. Các điện tử chưa ghép cặp 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  $Au_{19}Cr$ .

## KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Nghiên cứu quy luật tiến hóa cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các cụm có chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp có vai trò rất quan trọng trong việc hình thành những “siêu nguyên tử” có các tính chất đặc biệt làm nền tảng cho vật liệu nano tiên tiến trong tương lai. Các siêu nguyên tử tiềm năng như  $\text{Si}_5\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  và đặc biệt là  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  cần được tiếp tục nghiên cứu một cách hệ thống nhưng tập trung cụ thể vào một số hướng như:

- **Khả năng hấp phụ/hấp thụ  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  ứng dụng trong vật liệu xúc tác và tích trữ năng lượng mới.** Hiện nay lĩnh vực năng lượng xanh hydro và giảm phát thải carbon đang được chính phủ và các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Các cụm nguyên tử có lợi thế về khả năng hoạt động ở cấp độ phân tử, nguyên tử với hiệu suất cao, chi phí về mặt vật liệu thấp, rất phù hợp làm các vật liệu hấp phụ/hấp thụ xúc tác và tích trữ hydro và  $\text{CO}_2$ . Tuy nhiên cơ chế của các quá trình hấp phụ/hấp thụ ở cấp độ nguyên tử, phân tử còn nhiều câu hỏi cần phải được nghiên cứu, so sánh với các kết quả thực nghiệm tương ứng sử dụng buồng phản ứng (reaction cell) trong hệ chùm phân tử trong pha khí (gas-phase molecular beam).

- **Vai trò của tương tác spin-quỹ đạo lên tính chất từ của cụm nguyên tử.** Tìm kiếm những siêu nguyên tử của các nguyên tố phi từ (Cu, Ag, Au, Si, Cr ...) nhưng có mô men từ cao nhằm ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu từ tiên tiến luôn là hướng nghiên cứu thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Mặc dù cấu trúc điện tử và mô men từ spin của các cụm nguyên tử đã được nghiên cứu trong luận án, nhưng tính chất từ còn phụ thuộc vào tương tác spin-quỹ đạo trong cụm nguyên tử - đối tượng nghiên cứu thú vị nhưng nhiều thách thức cần được tiếp tục làm rõ. Các kết quả tính toán tương tác spin-quỹ đạo sẽ hoàn thiện bức tranh về tính chất từ của một số siêu nguyên tử tiềm năng, và làm tiền đề để so sánh hoặc gợi ý cho các thí nghiệm đo độ lệch từ (magnetic deflection) sử dụng hiệu ứng Stern-Gerlach của cụm nguyên tử.

- **Các quá trình động học của chất xúc tác trong phản ứng dựa trên mô hình cụm nguyên tử.** Hiểu biết đầy đủ về các quá trình động học của chất xúc tác trong các phản ứng, ví dụ phản ứng tách nước, có vai trò quan trọng trong việc thiết

kế các chất xúc tác tiên tiến, hiệu quả và kinh tế. Cụm nguyên tử là mô hình lý tưởng để nghiên cứu, giải mã những bài toán liên quan đến quá trình động học ở cấp độ phân tử, nguyên tử. Trong hướng nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành một số tính toán thăm dò đối với cụm nguyên tử  $\text{Mo}_3\text{Se}_{13}^{2-}$ , kết quả cho thấy mô hình cụm nguyên tử có thể mô tả chính xác các đặc tính điện tử và liên kết của vật liệu vô định hình MoSe [154]. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ sử dụng mô hình của nguyên tử  $\text{Mo}_3\text{Se}_{13}^{2-}$  để tiến hành nghiên cứu khảo - sát sự thay đổi hoạt tính xúc tác khi có thêm các tâm xúc tác 3d, 4d ở các vị trí khác nhau trong cấu trúc cụm nguyên tử, từ đó làm rõ vai trò, cơ chế của quá trình động học của phản ứng khi có mặt chất xúc tác.



**DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ  
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

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 **1117**, 124-129 (2017).
2. **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”, Journal of Physical Chemistry A **124**, 7333 (2020).
3. **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 ( $M = Cu, Ag, Au, \text{ and } n = 2-20$ ) by DFT Calculations”, ACS Omega **6**, 20341 (2021).
4. 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”, Journal of Physical Chemistry C **122**, 16256 (2018).
5. **Nguyen Thi Mai**, Nguyen Thanh Tung, Ngo Tuan Cuong, “Stability and magnetic properties of isomorphous substituted  $Si_{7-x}Mn_x^+$ ”, Vietnam Journal of Science and Technology **56**, 64 (2018).
6. **Nguyen Thi Mai**, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thanh Tung, “A theoretical investigation on vibrational infrared spectra of  $Si_nMn_2^+$  atomic clusters ( $n = 5-9$ )”, Vietnam Journal of Science and Technology **56**, 33 (2018).
7. **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”, Vietnam Journal of Science and Technology **58**, 31 (2020).
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 **51**, 119 (2017).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Haberland, *Clusters of atoms and molecules: theory, experiment, and clusters of atoms*, Springer Science & Business Media, 2013, 52.
2. U. Näher, U. Zimmermann, and T. Martin, *Geometrical shell structure of clusters*, The Journal of chemical physics, 1993, **99**, 2256-2260.
3. D. Cox, M. Zakin, and A. Kaldor, *Metal Clusters: Size Dependent Chemical and Electronic Properties*, Physics and Chemistry of Small Clusters, 1987, 741-754.
4. E.J. Robbins, R. Leckenby, and P. Willis, *The ionization potentials of clustered sodium atoms*, Advances in Physics, 1967, **16**(64), 739-744.
5. W.D. Knight, Keith Clemenger, Walt A. de Heer, Winston A. Saunders, M.Y. Chou, and Marvin Cohen, *Electronic shell structure and abundances of sodium clusters*, Physical review letters, 1984, **52** (24), 2141.
6. K. Clemenger, *Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters*, Physical Review B, 1985, **32**(2), 1359.
7. W.A. De Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Reviews of Modern Physics, 1993, **65**(3), 611.
8. S. Neukermans, *Physical properties of stable dopant encapsulated binary clusters*, in *KU Leuven*, 2004.
9. H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, Roger E. Silverans, and P. Lievens,  *$\sigma$  Aromaticity of the bimetallic  $Au_5Zn^+$  cluster*, Journal of the American Chemical Society, 2003, **125**(10), 2862-2863.
10. S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans, P. Lievens, *Element- and Size-Dependent Electron Delocalization in  $Au_NX^+$  Clusters ( $X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )*, Physical review letters, 2003, **90**(3), 033401.
11. E. Janssens, S. Neukermans, H.M.T. Nguyen, M.T. Nguyen, and P. Lievens, *Quenching of the magnetic moment of a transition metal dopant in silver clusters*, Physical review letters, 2005, **94**(11), 113401.
12. E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R.E. Silverans, and P. Lievens, *Electron delocalization in  $Au_NX_M$  ( $X = Sc, Ti, Cr, Fe$ ) clusters: A density functional theory and photofragmentation study*. Physical Review B, 2004, **69**(8), 085402.

13. E. Janssens, *Electronic and geometric structure of transition metal doped silver and gold clusters*, Phd thesis Katholieke Universiteit Leuven, 2004.
14. P. Claes, P. Lievens, E. Janssens, *Physical properties of transition metal doped gold and silicon clusters studied with mass spectrometry and action spectroscopy*, Libraries KU Leuven, 2012 (<https://lirias.kuleuven.be/1760335?limo=0>).
15. D. Grandjean, E. Coutiño-Gonzalez, N.T Cuong, E. Fron, W. Baekelant, S. Aghakhani, P. Schlexer, F. D'Acapito, D. Banerjee, M.B. J. Roeffaers, N.M. Tho, J. Hofkens, P. Lievens, *Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites*, *Science*, 2018, **361**(6403), 686-690.
16. P. Claes, Vu Thi Ngan, M. Haertelt, J.T. Lyon, A. Fielicke, N.M. Tho, P. Lievens, E. Janssens *The structures of neutral transition metal doped silicon clusters,  $Si_nX$  ( $n = 6-9$ ;  $X = V, Mn$ )*, *The Journal of Chemical Physics*, 2013, **138**(19), 194301.
17. V.T. Ngan, P. Gruene, P. Claes, E. Janssens, A. Fielicke, N.M. Tho, and P. Lievens, *Disparate effects of Cu and V on structures of exohedral transition metal-doped silicon clusters: a combined far-infrared spectroscopic and computational study*, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(44), 15589-15602.
18. V.T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, A. Fielicke, N.M. Tho, P. Lievens, *Nature of the interaction between rare gas atoms and transition metal doped silicon clusters: the role of shielding effects*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(27), 17584-17591.
19. V.T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J.T. Lyon, A. Fielicke, N.M. Tho, P. Lievens, *High Magnetic Moments in Manganese-Doped Silicon Clusters*, *Chemistry–A European Journal*, 2012, **18**(49), 15788-15793.
20. Pham Dang Cam Tu, Nguyen Quoc Cuong, Vu Thi Ngan, Duong Tuan Quang, Nguyen Tien Trung, *A theoretical study on chemical bonding and infrared spectra of  $Si_nM$  ( $M = Sc, Y$ ;  $n = 1-10$ ) clusters*, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2016, **54**(4), 517.

21. Nguyen Minh Tam and My-Phuong Pham-Ho, *Structure, stability, and electronic properties of singly and doubly transition-metal-doped boron clusters  $B_{14}M$* . Hue University Journal of Science: Natural Science, 2019, **128**(1B), 49-55.
22. Nguyen Minh Tam, Long Van Duong, Hung Tan Pham, Minh Tho Nguyen, and My Phuong Pham-Ho, *Effects of single and double nickel doping on boron clusters: stabilization of tubular structures in  $B_nNi_m$ ,  $n = 2-22$ ,  $m = 1, 2$* , Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, **21**(16), 8365-8375.
23. Dang Thi Tuyet Mai, Nguyen Minh Tam, Nguyen Minh Tho, Pham Tan Hung, *Geometry and bonding of small binary boron-aluminum clusters  $B_nAl_n$  ( $n = 1-7$ ): Electron donation and interlocking aromaticity*, Chemical Physics Letters, 2019, **714**, 87-93.
24. Long Van Duong, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Phi Hung, Minh Tho Nguyen, *Boron Silicon  $B_2Si_3^q$  and  $B_3Si_2^p$  Clusters: The Smallest Aromatic Ribbons*, The Journal of Physical Chemistry A, 2022, **126**(20), 3101-3109.
25. Hung Tan Pham, Thi Tuyet Mai Dang, Long Van Duong, Nguyen Minh Tam, Minh Tho Nguyen,  *$B_3@Si_{12}^+$ : strong stabilizing effects of a triatomic cyclic boron unit on tubular silicon clusters*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, **20**(11), 7588-7592.
26. Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Mai, Nguyen Thanh Tung, Ngo Thi Lan, Long Van Duong, Minh Tho Nguyen, and Nguyen Minh Tam, *The binary aluminum scandium clusters  $Al_xSc_y$  with  $x + y = 13$ : when is the icosahedron retained?* RSC Advances, 2021, **11**(63), 40072-40084.
27. Nguyen Minh Tam, Long Van Duong, Ngo Tuan Cuong, and Minh Tho Nguyen, *Structure, stability, absorption spectra and aromaticity of the singly and doubly silicon doped aluminum clusters  $Al_nSi_m^{0/+}$  with  $n = 3-16$  and  $m = 1, 2$* , RSC Advances, 2019, **9**(47), 27208-27223.
28. Tran Van Tan, *Geometric and electronic structures of  $CrSi_n^{-/0/+}$  ( $n = 1-3$ ) clusters from DMRG-CASPT2 calculations*, Chemical Physics Letters, 2021, **785**, 139166.

29. Tran Van Tan, *Electronic States of  $\text{CoSi}_n^{-/0/+}$  ( $n = 1-3$ ) Clusters from Density Matrix Renormalization Group-CASPT2 Calculations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2021, **125**(26), 5800-5810.
30. Tran Van Tan and Tran Quoc Tri, *A density matrix renormalization group investigation on the electronic states of  $\text{MnGe}_n^{-/0/+}$  ( $n = 1-3$ ) clusters*, International Journal of Quantum Chemistry, 2021, **121**(10), e26619.
31. Tran Van Tan and Tran Quoc Tri, *Electronic structures of  $\text{NbGe}_n^{-/0/+}$  ( $n = 1-3$ ) clusters from multiconfigurational CASPT2 and density matrix renormalization group-CASPT2 calculations*, Journal of Computational Chemistry, 2020, **41**(31), 2641-2652.
32. Pham Vu Nhat, Nguyen Thanh Si, Vitaly G. Kiselev, André Fielicke, Hung Tan Pham, and Nguyen Minh Tho, *Unexpected structures of the  $\text{Au}_{17}$  gold cluster: the stars are shining*, Chemical Communications, 2022, **58**(38), 5785-5788.
33. Pham Vu Nhat, Nguyen Thanh Si, Vitaly G. Kiselev, Minh Tho Nguyen, *Another look at energetically quasi-degenerate structures of the gold cluster  $\text{Au}_{27}^q$  with  $q = 1, 0, -1$* , Journal of Computational Chemistry, 2021, **42**(30), 2145-2153.
34. Pham Vu Nhat, Nguyen Thanh Si, Nguyen Thi Nhat Hang, and Minh Tho Nguyen, *The lowest-energy structure of the gold cluster  $\text{Au}_{10}$ : planar vs. nonplanar?*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, **24**(1), 42-47.
35. Hung Tan Pham, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Minh Tam, and Nguyen Thanh Tung, *A systematic investigation on  $\text{CrCu}_n$  clusters with  $n = 9-16$ : Noble gas and tunable magnetic property*, The Journal of Physical Chemistry A, 2016, **120**(37), 7335-7343.
36. N. T. Tung, E. Janssens, and P. Lievens, *Dopant dependent stability of  $\text{Co}_n\text{TM}^+$  ( $\text{TM} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{and Mn}$ ) clusters*, Applied Physics B, 2014, **114**, 497-502.
37. N. T. Tung, Ewald Janssens, Soumen Bhattacharyya, Peter Lievens, *Photofragmentation of mass-selected vanadium doped cobalt cluster cations*, The European Physical Journal D, 2013, **67**(2), 1-6.

38. Nguyen Thanh Tung, Nguyen Minh Tam, Minh Tho Nguyen, Leter Lievens, and Ewald Janssens, *Influence of Cr doping on the stability and structure of small cobalt oxide clusters*, The Journal of Chemical Physics, 2014, **141**(4), 044311.
39. H. De Gerssem, B. Masschaele, T. Roggen, E. Janssens, N.T. Tung, *Improved field post-processing for a Stern–Gerlach magnetic deflection magnet*, International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields, 2014, **27**(3), 472-484.
40. N. T. Tung, *Stability of bimetallic clusters and development of a magnetic deflection setup*, Phd thesis Nguyen Thanh Tung, Universiteit Leuven, 2014.
41. N.M. Tam, N.T. Cuong, P.T. Hung, N.T. Tung, *Au<sub>19</sub>M (M = Cr, Mn, and Fe) as magnetic copies of the golden pyramid*, Scientific reports, 2017, **7**(1), 1-7.
42. N.M. Tam, N.T. Mai, P.T. Hung, N.T. Cuong, and N.T. Tung, *Ultimate Manipulation of Magnetic Moments in the Golden Tetrahedron Au<sub>20</sub> with a Substitutional 3d Impurity*, The Journal of Physical Chemistry C, 2018, **122**(28), 16256-16264.
43. J. Wang, *Structural, electronic, and magnetic properties of Sc<sub>n</sub> (n = 2-18) clusters from density functional calculations*, Physical Review B, 2007, **75**(15), 155422.
44. Jin Lv, Jiang-Yan Zhang, Rui-Rui Liang, and Hai-Shun Wu, *Structures, stabilities, and magnetic properties of the Fe<sub>n</sub>Au (n = 1-12) clusters*, Chinese Physics B, 2016, **25**(6), 063103.
45. Soumen Bhattacharyya, Nguyen Thanh Tung, Jorg De Haeck, Klavs Hansen, Peter Lievens, Ewald Janssens, *Mass-selected photodissociation studies of ALPb<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters (n = 7-16): Evidence for the extraordinary stability of ALPb<sub>10</sub><sup>+</sup> and ALPb<sub>12</sub><sup>+</sup>*, Physical Review B, 2013, **87**(5), 054103.
46. P. A. Clayborne, *Density functional studies of the stability of clusters*, Virginia Commonwealth University, 2009, <https://doi.org/10.25772/FGT2-WQ66>.
47. H. A. Jahn, and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate diêntric states-I-Orbital degeneracy*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1937, **161**(905), 220-235.
48. T. P. Martin, *Shells of atoms*, Physics Reports, 1996, **273**(4), 199-241.

49. W. Miehle, O. Kandler, and T. Leisner, *Mass spectrometric evidence for icosahedral structure in large rare gas clusters: Ar, Kr, Xe*, The Journal of chemical physics, 1989, **91**(10), 5940-5952.
50. M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, and K. Suzuki, *Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry*, The Journal of chemical physics, 1999, **111**(1), 235-238.
51. Joe Ho, Kent M. Ervin, and W. C. Lineberger, *Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions:  $Cu^-_n$ ,  $Ag^-_n$ , and  $Au^-_n$* , The Journal of chemical physics, 1990, **93**(10), 6987-7002.
52. C.L. Pettiette, S.H. Yang, M.J. Craycraft, J. Conceicao, R.T. Laaksonen, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley, *Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters*, The Journal of chemical physics, 1988, **88**(9), 5377-5382.
53. M. Kabir, *Electronic and magnetic properties of metal clusters*. 2006.
54. Yi Gao, Nan Shao, Yong Pei, Zhongfang Chen, and Xiao Cheng Zeng, *Catalytic activities of subnanometer gold clusters ( $Au_{16}$ - $Au_{18}$ ,  $Au_{20}$ , and  $Au_{27}$ - $Au_{35}$ ) for CO oxidation*, ACS nano, 2011, **5**(10), 7818-7829.
55. J. Vanbuel, E.M. Fernández, Mei-Ye Jia, Piero Ferrari, W. W. Schöllkopf, Carlos Balbás, Minh Tho Nguyen, André Fielicke, Ewald Janssens, *Hydrogen Chemisorption on Doubly Vanadium Doped Aluminum Clusters*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2019, **233**(6), 799-812.
56. T. H. Upton, D.M. Cox, and A. Kaldor, *Activation and Chemisorption of Hydrogen on Aluminum Clusters*, Physics and Chemistry of Small Clusters, 1987, 755-768.
57. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C*, Chemistry Letters, 1987, **16**(2), 405-408.
58. E. C. Tyo and S. Vajda, *Catalysis by clusters with precise numbers of atoms*, Nature nanotechnology, 2015, **10**(7), 577-588.
59. W. E. Kaden, Tianpin Wu, William A Kunkel, Scott L Anderson, *Electronic structure controls reactivity of size-selected Pd clusters adsorbed on  $TiO_2$  surfaces*, Science, 2009, **326**(5954), 826-829.

60. Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R.E. Winans, J.W. Elam, R.J. Meyer, P.C. Redfern, D. Teschner, R. Schlögl, M.J. Pellin, L.A. Curtiss, S. Vajda, *Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects*, *Science*, 2010, **328**(5975), 224-8.
61. S. M. Lang, and T.M. Bernhardt, *Chemical Reactivity and Catalytic Properties of Binary Gold Clusters: Atom by Atom Tuning in a Gas Phase Approach*, *Clusters*, 2017, 325-359.
62. Piero Ferrari, Jan Vanbuel, Nguyen Minh Tam, Minh Tho Nguyen, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, André Fielicke, Ewald Janssens, *Effects of Charge Transfer on the Adsorption of CO on Small Molybdenum-Doped Platinum Clusters*, *Chemistry – A European Journal*, 2017, **23**(17), 4120-4127.
63. Piero Ferrari, Luis M. Molina, Vladimir E. Kaydashev, Julio A. Alonso, Peter Lievens, Ewald Janssens, *Controlling the Adsorption of Carbon Monoxide on Platinum Clusters by Dopant-Induced Electronic Structure Modification*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(37), 11059-11063.
64. M.F. Jarrold, and J.E. Bower, *Chemisorption on size-selected metal clusters: activation barriers and chemical reactions for deuterium on aluminum cluster ions*, *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**(1), 70-78.
65. D. M. Cox, P. Fayet, R. Brickman, M.Y. Hahn, and A. Kaldor, *Abnormally large deuterium uptake on small transition metal clusters*, *Catalysis Letters*, 1990. **4**(4), 271-278.
66. I. M. Billas, A. Chatelain, and W.A. de Heer, *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*, *Science*, 1994, **265**(5179), 1682-1684.
67. B. Rao, P. Jena, and M. Manninen, *Relationship between topological and magnetic order in small metal clusters*, *Physical Review B*, 1985, **32**(1), 477.
68. M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and Uzi Landman, *Structure and magnetism of neutral and anionic palladium clusters*, *Physical review letters*, 2001, **86**(12), 2545.
69. M. B. Knickelbein, *Experimental observation of superparamagnetism in manganese clusters*, *Physical review letters*, 2001, **86**(23), 5255.



70. Shuangye Yin, Ramiro Moro, Xiaoshan Xu, and Walter A. de Heer, *Magnetic Enhancement in Cobalt-Manganese Alloy Clusters*. Physical Review Letters, 2007, **98**(11), 113401.
71. Vladimir Kaydashev, Piero Ferrari, Christopher Heard, Ewald Janssens, Roy L. Johnston, Peter Lievens, *Optical Absorption of Small Palladium-Doped Gold Clusters*, Particle & Particle Systems Characterization, 2016, **33**(7), 364-372.
72. Yejun Li, Nguyen Minh Tam, Alex P. Woodham, Jonathan T. Lyon, Zhe Li, Peter Lievens, André Fielicke, Minh Tho Nguyen, and Ewald Janssens, *Structure dependent magnetic coupling in cobalt-doped silicon clusters*, The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(34), 19454-19460.
73. Kai-Ming Ho, Alexandre Shvartsburg, Bicaï Pan, Zhong-Yi Lu, Cai-Zhuang Wang, Jacob G. Wacker, James Fye, Martin F. Jarrold, *Structures of medium-sized silicon clusters*, Nature, 1998, **392**(6676), 582-585.
74. M. F. Jarrold, and V. A. Constant, *Silicon cluster ions: evidence for a structural transition*, Physical review letters, 1991, **67**(21), 2994.
75. U. Röthlisberger, W. Andreoni, and M. Parrinello, *Structure of nanoscale silicon clusters*, Physical review letters, 1994, **72**(5), 665.
76. M. A. Duncan, *Invited review article: laser vaporization cluster sources*, Review of Scientific Instruments, 2012, **83**(4), 041101.
77. L. Bloomfield, R. Freeman, and W. Brown, *Photofragmentation of Mass-Resolved  $Si_{2-12}^+$  Clusters*, Physical review letters, 1985, **54**(20), 2246.
78. Y. Liu, Q.L. Zhang, F.K. Tittel, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions*, The Journal of chemical physics, 1986, **85**(12), 7434-7441.
79. Q.L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, and R. E. Smalley, *Photodissociation of semiconductor positive cluster ions*, The Journal of chemical physics, 1988, **88**(3), 1670-1677.
80. Wei Qin, Wen-Cai Lu, Li-Zhen Zhao, Qing-Jun Zang, C Z Wang and K M Ho, *Stabilities and fragmentation energies of  $Si_n$  clusters ( $n = 2-33$ )*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, **21**(45), 455501.
81. Kai Wang, Ze-Zhao Jia, Zheng Fan, Hong-Yuan Zhao, Guang-Jia Yin, Ramiro Moro, Bernd von Issendorff and Lei Ma, *Structures and*

- electronic properties of  $VSi_n^-$  ( $n = 14-20$ ) clusters: a combined experimental and density functional theory study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, **24**(15), 8839-8845.
82. Sheng-Jie Lu, Xi-Ling Xu, Hong-Guang Xu, and Wei-Jun Zheng, *Structural evolution and bonding properties of  $Au_2Si_n^{-/0}$  ( $n = 1-7$ ) clusters: Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations*, The Journal of Chemical Physics, 2018, **148**(24), 244306.
  83. Kai Wang, Hong-Yuan Zhao, Lin Miao, Ze-Zhao Jia, Guang-Jia Yin, Xiao-Dong Zhu, Ramiro Moro, Bernd von Issendorff, and Lei Ma, *Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Investigation of the Structural Evolution, Electronic, and Magnetic Properties of  $CrSi_n^-$  ( $n = 14-18$ ) Clusters*, The Journal of Physical Chemistry A, 2022, **126**(8), 1329-1335.
  84. Bin Yang, Xi-Ling Xu, Wei-Jun Zheng, and Hong-Guang Xu, *Structural Evolution and Bonding Properties of  $Cr_2Si_n^-$  ( $n = 1-12$ ) Clusters: Mass-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2022, **126**(7), 1182-1193.
  85. Xiang-Yu Kong, Xiao-Jiao Deng, Hong-Guang Xu, Zheng Yang, Xiling Xu, Wei-Jun Zheng, *Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of  $AgSi_n^-$  ( $n = 3-12$ ) clusters*, The Journal of Chemical Physics, 2013, **138**(24), 244312.
  86. X. Jin, V. Arcisauskaite, and J. E. McGrady, *The structural landscape in 14-vertex clusters of silicon,  $M@Si_{14}$ : when two bonding paradigms collide*, Dalton Transactions, 2017, **46**(35), 11636-11644.
  87. Nguyen Minh Thao, Tran Quoc Tri, Tran Van Tan, *The ground and excited low-lying states of  $VSi_2^{0/-/+}$  clusters from CASSCF/CASPT2 calculations*, Chemical Physics Letters, 2019, **721**, 111-116.
  88. Xiaoming Huang, Hong-Guang Xu, Shengjie Lu, Yan Su, R. B. King, Jijun Zhao and Weijun Zheng, *Discovery of a silicon-based ferrimagnetic wheel structure in  $V_xSi_{12}^-$  ( $x = 1-3$ ) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional theory investigation*, Nanoscale, 2014, **6**(24), 14617-14621.

89. J. Jaeger, T. Jaeger, and M. Duncan, *Photodissociation of Metal–Silicon Clusters: Encapsulated versus Surface-Bound Metal*, The Journal of Physical Chemistry A, 2006, **110**(30), 9310-9314.
90. E. Janssens, P. Gruene, G. Meijer, L. Wöste, P. Lievens, André Fielicke, *Argon physisorption as structural probe for endohedrally doped silicon clusters*, Physical review letters, 2007, **99**(6), 063401.
91. Van Tan Tran, Xuan Mai Thi Tran, Minh Thao Nguyen, Huu Tho Nguyen, Quoc Tri Tran, *A new interpretation of the photoelectron spectrum of  $VSi_4^-$  cluster by density functional theory and multiconfigurational CASSCF/CASPT2 calculations*, Chemical Physics Letters, 2017, **690**, 140-146.
92. Li-Juan Zhang, Bin Yang, Da-Zhi Li, Umar Farooq, Xi-Ling Xu, Wei-Jun Zheng and Hong-Guang Xu, *Appearance of V-encapsulated tetragonal prism motifs in  $VSi_{10}^-$  and  $VSi_{11}^-$  clusters*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, **22**(40), 22989-22996.
93. Xiaojun Li, Pieterjan Claes, Marko Haertelt, Peter Lievens, Ewald Janssens and André Fielicke, *Structural determination of niobium-doped silicon clusters by far-infrared spectroscopy and theory*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, **18**(8), 6291-6300.
94. Pieterjan Claes, Vu Thi Ngan, Marko Haertelt, Jonathan T. Lyon, André Fielicke, Minh Tho Nguyen, Peter Lievens, and Ewald Janssens, *The structures of neutral transition metal doped silicon clusters,  $Si_nX$  ( $n = 6-9$ ;  $X = V, Mn$ )*, Journal of Chemical Physics, 2013, **138**, 194301.
95. V. T. Ngan, K. Pierloot, and M. T. Nguyen,  *$Mn@Si_{14}^+$ : a singlet fullerene-like endohedrally doped silicon cluster*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**(15), 5493-5498.
96. V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. v. Issendorff, S. Kümmel, and J. T. Lau, *Coordination-driven magnetic-to-nonmagnetic transition in manganese-doped silicon clusters*, Physical Review B, 2013, **88**, 115425.

97. Jian-rong Li, Guang-hou Wang, Chang-hong Yao, Yue-wen Mu, Jian-guo Wan, and Min Han, *Structures and magnetic properties of  $Si_nMn$  ( $n = 1-15$ ) clusters*, The Journal of Chemical Physics, 2009, **130**(16), 164514.
98. J. M. Goicoechea, and J. E. McGrady, *On the structural landscape in endohedral silicon and germanium clusters,  $M@Si_{12}$  and  $M@Ge_{12}$* , Dalton Transactions, 2015, **44**(15), 6755-6766.
99. Hung Tan Pham, Thu Thuy Phan, Tam Minh Nguyen, Long Duong, My-Phuong Pham-Ho, Minh Tho Nguyen,  *$Mn_2@Si_{15}$ : the smallest triple ring tubular silicon cluster*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, **17**(27), 17566-17570.
100. W. Ji, and C. Luo, *Structures, magnetic properties, and electronic counting rule of metals-encapsulated cage-like  $M_2Si_{18}$  ( $M = Ti-Zn$ ) clusters*, International Journal of Quantum Chemistry, 2012, **112**(12), 2525-2531.
101. N.T. Mai, N.T. Tung, P.T. Thuy, N.T.M. Hue, N.T. 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.
102. M. Hervieu, *The Surface Science of Metal Oxides*. Advanced Materials, 1995, **7**(1), 91-92.
103. G. A. Somorjai, and A.S. Mujumdar, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Drying Technology, 1994, **13**, 507-508.
104. P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon, Oxford, 1992.
105. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature, 2006, **442**(7104), 759-765.
106. Hua-Jin Zhai, Xin Huang, Tom Waters, Xue-Bin Wang, Richard A. J. O'Hair, Anthony G. Wedd, Lai-Sheng Wang, *Photoelectron Spectroscopy of Doubly and Singly Charged Group VIB Dimetalate Anions:  $M_2O_7^{2-}$ ,  $MM'O_7^{2-}$ , and  $M_2O_7^-$  ( $M, M' = Cr, Mo, W$ )*, The Journal of Physical Chemistry A, 2005, **109**(46), 10512-10520.
107. E Janssens, G Santambrogio, M Brümmer, L Wöste, P Lievens, J Sauer, G Meijer, K R Asmis, *Isomorphous Substitution in Bimetallic Oxide Clusters*, Physical Review Letters, 2006, **96**(23), 233401.

108. Jennifer E Mann, David W Rothgeb, Sarah E Waller, Caroline Chick Jarrold, *Study of  $MoVO_{(y)}$  ( $y = 2-5$ ) anion and neutral clusters using anion photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations*, J Phys Chem A, 2010, **114**(42), 11312-21.
109. Jennifer E Mann, Sarah E Waller, David W Rothgeb, Caroline Chick Jarrold, *Study of  $Nb_2O_{(y)}$  ( $y = 2-5$ ) anion and neutral clusters using anion photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations*, J Chem Phys, 2011, **135**(10), 104317.
110. B. J. Aylett, *Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxide*, Applied Organometallic Chemistry, 1999. **13**(6): p. 476-477.
111. Evgueni Antipov, *Transition Metal Oxides*, Advanced Materials, 1997, **9**(3), 274-274.
112. Yong-Zhao Wang, Y.-X.Z., Chun-Guang Gao & Dian-Sheng Liu *Preparation and catalytic performance of  $Co_3O_4$  catalysts for low-temperature CO oxidation*, Catalysis Letters, 2007, **116**, 136.
113. Kosuke Ota, Kiichirou Koyasu, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu, *Structures of cobalt oxide cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry*, Chemical Physics Letters, 2013, **588**, 63-67.
114. Grant E Johnson, J Ulises Reveles, Nelly M Reilly, Eric C Tyo, Shiv N Khanna, A W Castleman Jr, *Influence of Stoichiometry and Charge State on the Structure and Reactivity of Cobalt Oxide Clusters with CO*, The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(45), 11330-11340.
115. Royal B. Freas and Brett I. Dunlap, *The role of cluster ion structure in reactivity and collision-induced dissociation: Application to cobalt/oxygen cluster ions in the gas phase*, The Journal of Chemical Physics, 1987, **86**(3), 1276-1288.
116. C.J. Dibble, S.T. Akin, S. Ard, C.P. Fowler, and M.A. Duncan, *Photodissociation of Cobalt and Nickel Oxide Cluster Cations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2012, **116**(22), 5398-5404.
117. Vassil Skumryev, S.S., Yong Zhang, George Hadjipanayis, Dominique Givord & Josep Nogués, *Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*, Nature, 2003, **423**, 850.

118. Y. Xie, *Oxidation reactions on neutral cobalt oxide clusters: experimental and theoretical studies*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, **12**(4), 947-959.
119. N. Chris van Dijk, D.R.R., André Fielicke, Theo Rasing, Arthur C. Reber, Shiv N. Khanna & Andrei Kirilyuk, *Structure investigation of  $Co_xO^+_y$  ( $x = 3-6$ ,  $y = 3-8$ ) clusters by IR vibrational spectroscopy and DFT calculations*, The European Physical Journal D, 2014, **68**, 357.
120. K.S. Molek, Z.D. Reed, A.M. Ricks, and M.A. Duncan, *Photodissociation of Chromium Oxide Cluster Cations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2007, **111**(33), 8080-8089.
121. K. S. Molek, C. Anfuso-Cleary, and M. A. Duncan, *Photodissociation of Iron Oxide Cluster Cations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(39), 9238-9247.
122. S.T. Akin, S.G. Ard, B.E. Dye, H.F. Schaefer, and M.A. Duncan, *Photodissociation of Cerium Oxide Nanocluster Cations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2016, **120**(15), 2313-2319.
123. J. H. Marks, T. B. Ward, and M. A. Duncan, *Photodissociation of Manganese Oxide Cluster Cations*, The Journal of Physical Chemistry A, 2018, **122**(13), 3383-3390.
124. Denis E. Bergeron, A. Welford Castleman, Jr., Tsuguo Morisato, and Shiv N. Khanna, *Formation of  $Al_{13}I$ : Evidence for the Superhalogen Character of  $Al_{13}$* , Science, 2004, **304**(5667), 84-87.
125. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley,  *$C_{60}$ : Buckminsterfullerene*. Nature, 1985, **318**(6042), 162-163.
126. Jun Li, Xi Li, Hua-Jin Zhai, Lai-Sheng Wang,  *$Au_{20}$ : a tetrahedral cluster*, Science, 2003, **299**(5608), 864-7.
127. Xi Li, Hongbin Wu, Xue-Bin Wang, and Lai-Sheng Wang, *s-p Hybridization and Electron Shell Structures in Aluminum Clusters: A Photoelectron Spectroscopy Study*, Physical Review Letters, 1998, **81**(9), 1909-1912.
128. D.E. Bergeron, P.J. Roach, A.W. Castleman, Jr., N.O. Jones, and S.N. Khanna, *Al Cluster Superatoms as Halogens in Polyhalides and as Alkaline Earths in Iodide Salts*, Science, 2005, **307**(5707), 231-235.

129. Xinxing Zhang, Yi Wang, Haopeng Wang, Alane Lim, Gerd Gantefoer, Kit H. Bowen, J. Ulises Reveles, and Shiv N. Khanna, *On the Existence of Designer Magnetic Superatoms*, Journal of the American Chemical Society, 2013, **135**(12), 4856-4861.
130. Victor M. Medel, Jose Ulises Reveles, Shiv N. Khanna, Vikas Chauhan, Prasenjit Sen, and A. Welford Castleman, *Hund's rule in superatoms with transition metal impurities*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, **108**(25), 10062-10066.
131. Vikas Chauhan, Victor M. Medel, J. Ulises Reveles, Shiv N. Khanna, Prasenjit Sen, *Shell magnetism in transition metal doped calcium superatom*, Chemical Physics Letters, 2012, **528**, 39-43.
132. V. Chauhan, and P. Sen, *Electronic and magnetic properties of 3d transition metal-doped strontium clusters: Prospective magnetic superatoms*, Chemical Physics, 2013, **417**, 37-44.
133. A. Lebon, A. Aguado, and A. Vega, *A new magnetic superatom: Cr@Zn<sub>17</sub>*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, **17**(42), 28033-28043.
134. A. Lebon, A. Aguado, and A. Vega, *Zn<sub>17</sub> Superatom Cage Doped with 3d Transition-Metal (TM) Impurities (TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu)*, The Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119**(49), 27838-27847.
135. Longjiu Cheng, Xiuzhen Zhang, Baokang Jin and Jinlong Yang, *Superatom-atom super-bonding in metallic clusters: A new look to the mystery of an Au<sub>20</sub> pyramid*, Nanoscale, 2014, **6**(21), 12440-12444.
136. K. Mondal, T.K. Ghanty, A. Banerjee, A. Chakrabarti, K. Chinnathambi, *Density functional investigation on the structures and properties of Li atom doped Au<sub>20</sub> cluster*, Molecular Physics, 2013, **111**(6), 725-734.
137. K. Mondal, D. Manna, T.K. Ghanty, A. Banerjee, *Significant modulation of CO adsorption on bimetallic Au<sub>19</sub>Li cluster*, Chemical Physics, 2014, **428**, 75-81.
138. Xiao-Dong Zhang, Mei-Li Guo, Di Wu, Pei-Xun Liu, Yuan-Ming Sun, Liang-An Zhang, Yi She, Qing-Fen Liu, Fei-Yue Fan, *First-principles investigation of Ag-doped gold nanoclusters*, Int. J. Mol. Sci., 2011, **12**(5), 2972-81.

139. Y. G. Polynskaya, D. A. Pichugina, and N. E. Kuz'menko, *Correlation between electronic properties and reactivity toward oxygen of tetrahedral gold–silver clusters*, Computational and Theoretical Chemistry, 2015, **1055**, 61-67.
140. D. Cortés-Arriagada, and A. Toro-Labbé, *Insights into the use of Au<sub>19</sub>Cu and Au<sub>19</sub>Pd clusters for adsorption of trivalent arsenic*, Theoretical Chemistry Accounts, 2016, **135**(3), 52.
141. P. M. Petrar, M. B. Sárosi, and R. B. King, *Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>: A Tetrahedral Cluster Exhibiting Spherical Aromaticity*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, **3**(22), 3335-3337.
142. N. T. Lan, N.T. Mai, L.D. Duong, N.M. Tam, N.S. Tung, N.T. Cuong, N.V. Dang, P.T. Thu, N.T. Tung, *DFT investigation of Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> nanoclusters (M = Sc-Ni): The magnetic superatomic behavior of Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>*, Chemical Physics Letters, 2022, **793**, 139451.
143. M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision B. 01*. Gaussian, Inc., Wallingford., 2009.
144. J. E. Kingcade, and K. A. Gingerich, *Thermodynamic stability of gaseous scandium silicides and germanides*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1989, **85**(3), 195-200.
145. G. Riekert, P. Lamparter, and S. Steeb, *The Determination of Thermodynamic Properties of melts from the Cu-Si-System by Mass Spectrometry*, Zeitschrift für Naturforschung A, 1981, **36**(5), 447-453.
146. A. Vander Auwera-Mahieu, N. S. McIntyre, and J. Drowart, *Mass spectrometric determination of the dissociation energies of the gaseous molecules FeSi, CoSi and NiSi*, Chemical Physics Letters, 1969, **4**(4), 198-200.
147. R.H. Aguilera-del-Toro, F. Aguilera-Granja, A. Vega, and L. C. Balbás, *Structure, fragmentation patterns, and magnetic properties of small cobalt oxide clusters*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, **16**(39), 21732-21741.
148. Li Xiao, Bethany Tollberg, Xiankui Hu, and Lichang Wang, *Structural study of gold clusters*, The Journal of Chemical Physics, 2006, **124**(11), 114309.



149. Die Dong, Kuang Xiao-Yu, Guo Jian-Jun, Zheng Ben-Xia, *Geometries, stabilities, and magnetic properties of Cr@Au<sub>n</sub> (n = 1–8) clusters: Density functional theory study*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2010, **389**(22), 5216-5222.
150. Wang Ling, Die Dong, Wang Shi-Jian, Zhao Zheng-Quan, *Geometrical, electronic, and magnetic properties of Cu<sub>n</sub>Fe (n = 1–12) clusters: A density functional study*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015, **76**, 10-16.
151. N. T. Mai, N.S. Tung, P. Lievens, E. Janssens, and N.T. Tung, *Photofragmentation Patterns of Cobalt Oxide Cations Co<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup> (n = 5–9, m = 4–13): From Oxygen-Deficient to Oxygen-Rich Species*, The Journal of Physical Chemistry A, 2020, **124**(37), 7333-7339.
152. Gordon W. Drake, *Atomic, molecular, and optical*, Physics Handbook, 1996.
153. 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<sub>n</sub> Clusters (M = Cu, Ag, Au, and n = 2-20) by DFT Calculations*”, ACS Omega, 2021, 6, 20341.
154. Chuc T. Nguyen, Tuan M. Duong, Mai Nguyen, Quyen T. Nguyen, Nguyen Duc Anh, Ung Thi Dieu Thuy, Quang Duc Truong, Tung T. Nguyen, Nguyen Quang Liem, Phong D Tran, *Structure and electrochemical property of amorphous molybdenum selenide H<sub>2</sub>-evolving catalysts prepared by a solvothermal synthesis*, Int. J. Hydrogen Energy, 2019, **44**, 13273.