

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGÔ THỊ LAN

**NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC VẬT LÝ GIỮA ĐIỆN TỬ TỰ DO VÀ
ĐIỆN TỬ ĐỊNH XÚ TRONG CÁC HỆ NANO CLUSTER HỢP KIM**

Au_9M^{2+} (M = Sc-Ni) và Ag_nCr (n = 2-12)

BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẬT ĐỘ

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Mã số: 9.44.01.23

Hà Nội – 2024

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

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Khi các nguyên tử liên kết với nhau theo một trật tự gần mà không bị ảnh hưởng bởi tương tác bên ngoài, chúng sẽ tạo thành cấu trúc có kích thước một vài nano mét hoặc nhỏ hơn, được gọi là nano cluster (cụm nguyên tử). Trải qua gần 80 năm phát triển, nano cluster là đối tượng đã và đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu do tiềm năng ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực như spintronic, xúc tác, tích trữ năng lượng, quang học. Ở kích thước này, các nano cluster sẽ xuất hiện hiệu ứng bề mặt và hiện tượng giam giữ lượng tử, vì vậy tính chất hóa lý của các nano cluster về cơ bản là khác với tính chất hóa lý của chính chúng ở dạng khối. Ví dụ, Au (vàng) ở dạng khối được biết đến là trơ về mặt hóa học, tuy nhiên ở dạng nano cluster chúng lại là một chất hoạt động hóa học mạnh và có khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng oxi hóa CO, khử NO, hấp phụ và lưu trữ H₂ (hydrogen). Một số kim loại ở dạng khối là các chất phi từ hay phản sắt từ nhưng ở kích thước nano cluster chúng lại thể hiện tính sắt từ tương ứng như Rh (rhodium) và Cr (chromium). Khả năng điều chỉnh các tính chất của nano cluster bằng cách thay đổi kích thước, hình dạng và thành phần mở ra cơ hội chưa từng có cho khoa học công nghệ khám phá các hiện tượng mới và tổng hợp các vật liệu mới. Do đó, ngày càng có nhiều nghiên cứu tìm kiếm, thiết kế những nano cluster có tính chất mới và bền vững về mặt nhiệt động học không chỉ ở cấu trúc hình học mà còn ở cả cấu trúc điện tử, từ đó có thể tổng hợp được dễ dàng bằng các phương pháp hóa cho các ứng dụng thực tiễn. Với sự ra đời của máy tính hiệu năng cao, các vấn đề trên đã và đang được giải quyết hiệu quả bằng kỹ thuật mô phỏng dựa trên giải gần đúng phương trình Schrodinger và phương pháp năng lượng Hamiltonian. Trong đó, các nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ có kết quả phù hợp với các kết quả thực nghiệm, có độ tin cậy cao và có thể đào sâu nghiên cứu nhiều vấn đề vật lý thú vị. Đồng thời, đây cũng là bước nghiên cứu quan trọng, song song và mang tính chất gợi mở cho các nghiên cứu thực nghiệm, giúp xác định nhanh hơn, chính xác hơn cấu trúc nano cluster và tính chất hóa lý của chúng phù hợp với mục đích ứng dụng.

Các kết quả nghiên cứu gần đây chỉ ra, các nano cluster hợp kim của kim loại quý (Au, Ag) pha tạp kim loại chuyển tiếp làm thay đổi độ bền của nano cluster hợp kim, tăng cường các đặc tính hóa lý như tính chất từ, tính chất quang hoặc biến đổi hoạt tính xúc tác theo mong muốn. Trong các hệ nano cluster này, các điện tử hóa trị lớp trong các nguyên tử kim loại quý thường chuyển động tự do trong khi các điện tử lớp ngoài cùng trong các nguyên tử kim loại chuyển tiếp chủ yếu chuyển động định xứ trên chính các nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Tùy vào tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ, một số điện tử định xứ trên các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có độ linh động mạnh hơn, trở thành điện tử tự do, tham gia vào đám mây điện tử tự do của nano cluster dẫn tới những biến đổi đáng kể về liên kết, cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của nano cluster. Khi đó, các điện tử tự do đóng vai trò hình thành lên lớp vỏ điện tử của cả nano cluster và quyết định một số tính chất cơ bản của nano cluster. Nano cluster có các điện tử tự do di chuyển lấp đầy các mức năng lượng lớp vỏ điện tử tương tự như trong nguyên tử khí trơ sẽ trở nên rất bền vững như một siêu nguyên tử. Ngoài ra, khi kết hợp các nguyên tử kim loại quý và kim loại chuyển tiếp với nhau sẽ tạo ra một trạng thái thú vị ở đó có sự đồng tồn tại của điện tử tự do và điện tử định xứ, là đối tượng lý tưởng để mở rộng những hiểu biết cơ bản về quy luật tương tác điện tử ở thang nguyên tử, phân tử. Các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp hoặc còn lại sau khi đóng góp

một phần vào sự hình thành lớp vỏ điện tử tự do, tùy thuộc vào từng orbital cụ thể sẽ tạo ra các tính chất từ, tính chất xúc tác khác thường.

Cho đến nay, đặc tính của các nano cluster đơn giản đang dần được khám phá, tuy nhiên còn rất ít thông tin về những tính chất của các hệ nano cluster hợp kim phức tạp đặc biệt là những hệ được tạo ra từ những kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Sự xuất hiện các điện tử phân lớp d của những kim loại này tạo ra rất nhiều đồng phân suy biến về năng lượng và cấu hình điện tử. Bài toán về tương tác giữa các quỹ đạo $s-d$ hay $d-d$ của các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp và các điện tử tự do của nano cluster vẫn còn nhiều câu hỏi và cần được nghiên cứu làm rõ. Ngoài ra, hiểu được rõ các tính chất hóa lý của các nano cluster hợp kim có thể được áp dụng để điều chỉnh ở thang nguyên tử một số tính chất của nano cluster, ví dụ như hấp phụ và lưu trữ H_2 phục vụ cho lĩnh vực năng lượng xanh, phát triển bền vững. Gần đây, trong luận án của TS. Nguyễn Thị Mai thuộc nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, độ bền của các hệ nano cluster bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp $Si_nMn_2^+$, nano cluster coban oxit $Co_nO_m^+$ và nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp M_nCr ($M = Au, Ag$ và Cu và $n = 2-20$); $Au_{19}M$ ($M = Sc-Ni$). Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả đã chỉ ra nano cluster coban oxit không hình thành cấu trúc điện tử, trong khi các nano cluster $Si_nMn_2^+$ và nano cluster M_nCr ($M = Au, Ag$ và Cu và $n = 2-20$), $Au_{19}M$ ($M = Sc-Ni$) đã hình thành cấu trúc điện tử với sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do của nano cluster và điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Đáng chú ý, nhóm tác giả đã chứng minh được nano cluster $Au_{19}Cr$ với cấu trúc hình học tứ diện đối xứng cao, cấu trúc điện tử điền đầy với 20 điện tử, cho thấy nano cluster này rất bền vững. Ngoài ra, nano cluster $Au_{19}Cr$ tồn tại 5 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều trên các orbital $3d$ của nguyên tử Cr , chứng minh nano cluster $Au_{19}Cr$ là một “siêu nguyên tử” có hoạt tính mạnh với 5 điện tử chưa ghép cặp. Tuy nhiên, luận án còn tồn tại một số hạn chế như chưa nghiên cứu và làm rõ khả năng xúc tác trên các hệ nano cluster trên, đặc biệt chưa nghiên cứu xác định các trạng thái động học trong phản ứng liên kết với hydrogen. Xuất phát từ nhu cầu mở rộng những hiểu biết cơ bản và tiềm năng ứng dụng của các nano cluster hợp kim nói trên, chúng tôi lựa chọn đối tượng nghiên cứu là các nano cluster hợp kim ở kích thước nhỏ hơn với kỳ vọng mang lại nhiều tính chất thú vị hơn. Do đó, tên của luận án được lựa chọn là “*Nghiên cứu tương tác vật lý giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc -Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*”.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Làm rõ tương tác giữa các điện tử tự do – điện tử định xứ trong các hệ nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc -Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$). Từ đó, thấy được ảnh hưởng của cấu trúc điện tử tới sự phát triển cấu trúc hình học bền, độ bền vững, các đặc tính như năng lượng liên kết, năng lượng phân ly và tác động của tương tác $s-d$ tới động học phản ứng với H_2 của nano cluster hợp kim trên.

3. Bố cục của luận án

Ngoài phần mở đầu, kết luận và danh mục tài liệu tham khảo, nội dung của luận án được trình bày trong 4 chương, cụ thể:

Chương 1. Tổng quan về nano cluster hợp kim.

Chương 2. Phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án.

Chương 3. Tương tác điện tử $s-d$ trong các hệ nano cluster hợp kim.

Chương 4. Ảnh hưởng của tương tác $s-d$ đến các tính chất của nano cluster hợp kim.

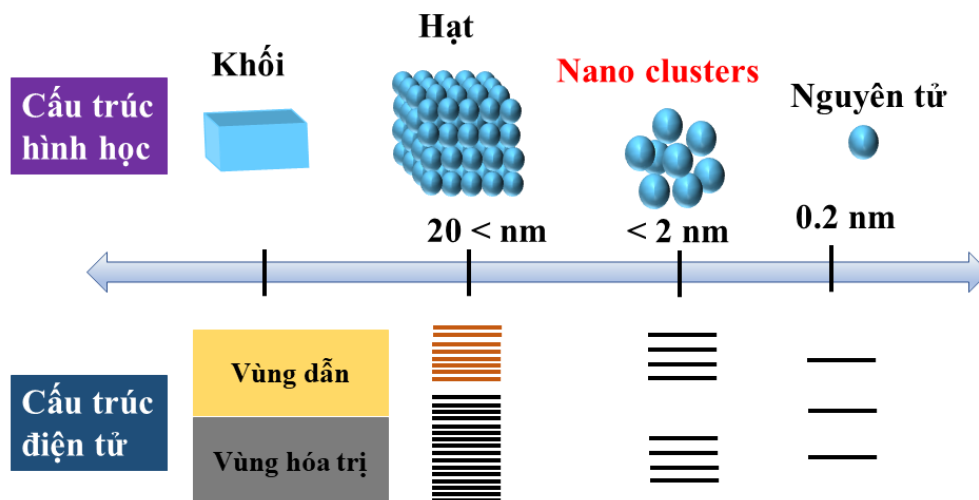
Các kết quả chính của luận án được công bố trên 03 bài báo được đăng trên các tạp chí khoa học thuộc danh mục SCIE và 05 bài báo trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NANO CLUSTER HỢP KIM

1.1. Tổng quan về nano cluster

Khi các nguyên tử sắp xếp theo một trật tự gần mà không bị ảnh hưởng bởi các tương tác bên ngoài, chúng sẽ tạo thành cấu trúc có kích thước khoảng vài tới vài chục nguyên nguyên tử, được gọi là nano cluster. Một nano cluster có thể đồng nhất, nghĩa là nó được tạo ra từ một loại nguyên tử hoặc có thể không đồng nhất, nghĩa là nó được tạo ra từ hai hay nhiều loại nguyên tử khác nhau. Các nano cluster không đồng nhất được tạo ra từ hai hay nhiều loại nguyên tử khác nhau được gọi là các nano cluster hợp kim.

Hầu hết các nghiên cứu thực nghiệm ban đầu về nano cluster liên quan đến các phân tử, các nguyên tử khí trơ và các kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp. Mục đích ban đầu là hiểu rõ về cấu trúc và các đặc tính chung của vật chất chẳng hạn như độ dẫn điện, màu sắc, từ tính phát triển như thế nào khi một số hữu hạn các nguyên tử kết hợp với nhau. Mặc dù, đã đạt được những tiến bộ đáng kể để trả lời một số câu hỏi cơ bản về nano cluster nhưng trong giai đoạn đầu, các nhà khoa học chưa lường trước được các đặc tính đa dạng và thú vị của nano cluster. Những kết quả ban đầu này đã mở đường cho sự ra đời của lĩnh vực khoa học về nano cluster phát triển theo cách chưa từng thấy ở các vật liệu tự nhiên.



Hình 1.1. Cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các vật liệu phụ thuộc theo kích thước.

Ở kích thước nano cluster, cấu trúc hình học, tính chất vật lý và hóa học của chúng có sự khác biệt lớn so với chính chúng ở dạng khối. Các nano cluster có những mức năng lượng rời rạc (Hình 1.1), các điện tử hóa trị trên từng nguyên tử trong nano cluster chuyển động tự do trong một trường thế tạo bởi hạt nhân và cũng hình thành lớp vỏ điện tử tương tự như trong nguyên tử. Trong quá trình liên kết, các điện tử hóa trị trong từng nguyên tử di chuyển tự do sang nguyên tử khác và tạo thành lớp vỏ điện tử chung cho cả nano cluster với các mức năng lượng khác với lớp vỏ điện tử của mỗi nguyên tử thành phần trong nano cluster. Chỉ cần thêm hoặc bớt một nguyên tử trong nano cluster dẫn đến tính chất vật lý của nano cluster thay đổi đột ngột và khó có thể tiên đoán được. Sự thay đổi đột ngột tính chất của nano cluster này được giải thích do số lượng lớn các nguyên tử bề mặt, do đó trong các nano cluster xuất hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử, là hiện tượng bước sóng của điện tử có thể được so sánh với kích thước hạt. Chính vì lý do trên, chỉ cần thay đổi nhỏ về kích

thước của nano cluster sẽ làm tính chất, sự ổn định, cấu trúc hình học của nano cluster thay đổi hoàn toàn khác với chính chúng ở dạng khối. Các vật liệu kích thước lớn hơn (hạt/cấu trúc nano hoặc dạng khối) thường có cấu trúc dải năng lượng liên tục hoặc năng lượng vùng cấm (BE eV) nhỏ, tương ứng với cấu trúc xếp chặt theo quy luật tối thiểu hóa diện tích bề mặt và tối đa hóa số lượng liên kết. Trái lại, ở kích thước nano cluster sự thay đổi theo kích thước rất khác so với chính chúng ở kích thước lớn hơn và khó dự đoán. Do đó, các nano cluster là đối tượng 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 tích chất hóa lý của vật chất từ cấp độ nguyên tử mà còn được kỳ vọng thiết kế các vật liệu có kích thước ngày càng nhỏ, thông minh hơn cho các ứng dụng khác nhau.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

L luận án sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ được nhúng trong phần mềm Gaussian 09. Ngoài ra phần mềm hỗ trợ Gaussview cũng được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và tính chất của các nano cluster hợp kim. Có nhiều phương pháp tính toán lượng tử, điển hình là phương pháp bán thực nghiệm, phương pháp tính toán ab-initio và phương pháp phiếm hàm mật độ. Các phương pháp phiếm hàm mật độ như: BLYP, B3LYP, B3P86, B3PW91, ... Tuy nhiên, để đánh giá độ tin cậy của các phương pháp chúng tôi thực hiện các tính toán nghiên cứu một số đặc tính vật lý của các nano cluster ở kích thước nhỏ (dimer, hệ hai nguyên tử) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Trong luận án này, cấu trúc điện tử, tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ, cấu trúc hình học của nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) được thực hiện nghiên cứu sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT cụ thể là chúng tôi lựa chọn phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp sử dụng cho Ag và cc-pVTZ sử dụng cho kim loại chuyển tiếp M. Động lực học của quá trình hấp phụ hydrogen trên các nano cluster này cũng được nghiên cứu với cùng phiếm hàm và bộ hàm cơ sở tương ứng sử dụng khi nghiên cứu với nguyên tử Ag và các nguyên tử kim loại chuyển tiếp M. Đối với nguyên tử H chúng tôi sử dụng cùng phiếm hàm kết hợp với bộ hàm cơ sở SDD.

CHƯƠNG 3. TƯƠNG TÁC ĐIỆN TỬ $s-d$ TRONG CÁC NANO CLUSTER HỢP KIM

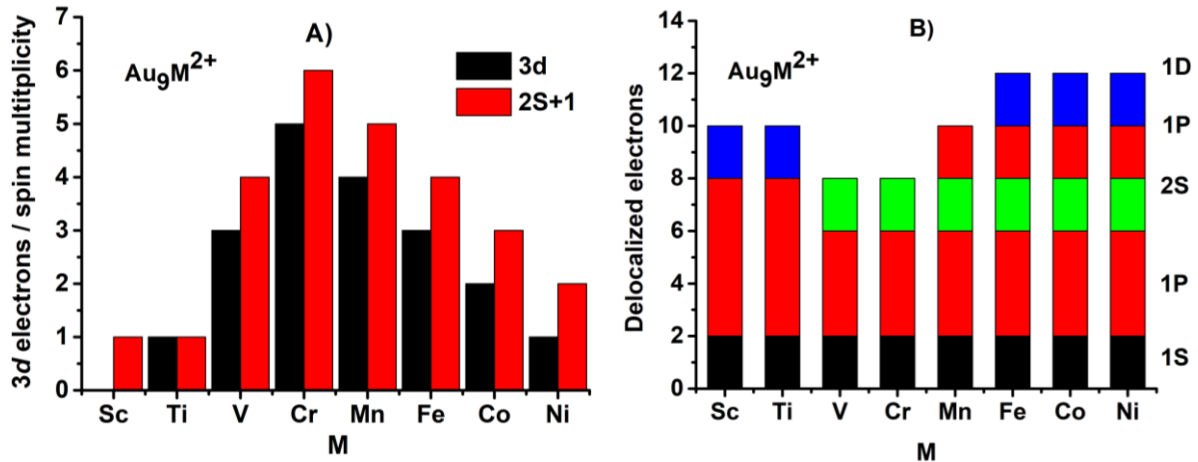
3.1. Tương tác điện tử $s-d$ trong các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)

3.1.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+}

Cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) được xác định thông qua phép tính toán tối ưu sử dụng phiếm hàm mật độ BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp và cc-pVTZ áp dụng lần lượt cho nguyên tử Au và các nguyên tử kim loại chuyển tiếp M. Kết quả phân tích trạng thái spin bền của các nano cluster Au_9M^{2+} dao động trong khoảng từ 1 (singlet) đến 6 (sextet) và phụ thuộc số điện tử hóa trị chưa ghép cặp còn lại trên orbital $3d$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp $M = Sc-Ni$. Trạng thái spin đạt trạng thái cao nhất đối với nano cluster Au_9Cr^{2+} (tương ứng với 5 điện tử hóa trị chưa ghép cặp trên orbital $3d$ của Cr) và thấp nhất đối với nano cluster Au_9Sc^{2+} .

Sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} tuân theo hai cơ chế rõ ràng: (i) đối với các nano cluster Au_9Sc^{2+} và Au_9Ti^{2+} , cấu trúc điện tử được hình thành theo mô hình quy tắc lớp vỏ đóng kín, dựa theo mô hình cấu trúc lớp vỏ điện tử đơn giản Jellium tương ứng với $1S^21P^61D^2$; (ii) đối với các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = V-Ni$), cấu trúc điện tử được hình thành tuân theo quy tắc

trường tứ diện với 20 điện tử. Khi đó, có sự hình thành phân lớp 1S trước khi hình thành phân lớp 1D trong cấu trúc điện tử của các nano cluster này.



Hình 3.1. Trạng thái spin bền (2S+1), điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital 3d của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M (A) và cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster Au_9M^{2+} (M = Sc-Ni).

3.1.1. Lai hóa orbital trên nano cluster Au_9M^{2+}

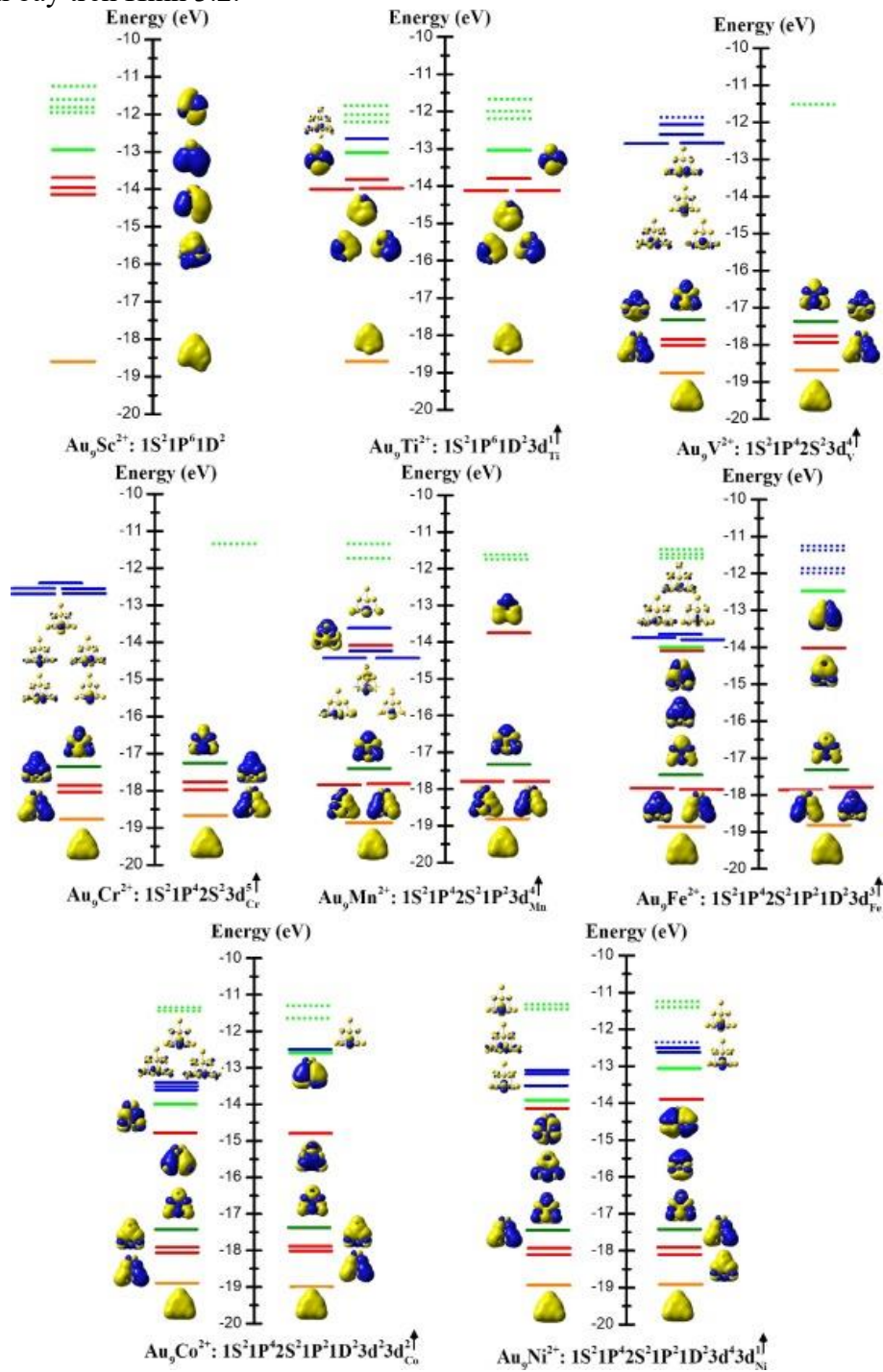
Quá trình pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp M = Sc-Ni vào nano cluster Au_{10}^{2+} dẫn đến sự lai hóa giữa các điện tử hóa trị của Au_n và điện tử hóa trị của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp M (sd -M và s -Au) hình thành lên cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} . Kết quả được biểu diễn trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Cấu trúc điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M và cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} (M = Sc -Ni).

Nano cluster	Điện tử hóa trị M	Cấu trúc điện tử	Thành phần cấu trúc điện tử
Au_9Sc^{2+}	$3d^14s^2$	$1S^21P^61D^2$	Sc: đóng góp 2 điện tử 4s và 1 điện tử 3d
Au_9Ti^{2+}	$3d^24s^2$	$1S^21P^61D^23d_{Ti}^{1\uparrow}$	Ti: đóng góp 2 điện tử 4s và 1 điện tử 3d
Au_9V^{2+}	$3d^34s^2$	$1S^21P^42S^23d_V^{4\uparrow}$	V: đóng góp 1 điện tử 4s, 1 điện tử 4s bị kích thích sang 3d
Au_9Cr^{2+}	$3d^54s^1$	$1S^21P^42S^23d_{Cr}^{5\uparrow}$	Cr: đóng góp 1 điện tử 4s
Au_9Mn^{2+}	$3d^54s^2$	$1S^21P^42S^21P^23d_{Mn}^{4\uparrow}$	Mn: đóng góp 2 điện tử 4s và 1 điện tử 3d
Au_9Fe^{2+}	$3d^64s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d_{Fe}^{3\uparrow}$	Fe: đóng góp 2 điện tử 4s và 3 điện tử 3d
Au_9Co^{2+}	$3d^74s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^23d_{Co}^{2\uparrow}$	Co: đóng góp 2 điện tử 4s và 3 điện tử 3d
Au_9Ni^{2+}	$3d^84s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^43d_{Ni}^{1\uparrow}$	Ni: đóng góp 2 điện tử 4s và 3 điện tử 3d

Để làm rõ quá trình lai hóa và sự hình thành cấu trúc điện tử trên từng nano cluster Au_9M^{2+} chúng tôi tiến hành xác định số lượng các điện tử hóa trị sd -M tham gia lai hóa với các điện tử hóa trị s -Au vào sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} (M = Sc-Ni). Từ đó, xây

dựng giản đồ phân mức năng lượng quỹ đạo phân tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$). Kết quả được trình bày trên Hình 3.2.



Hình 3.2. Giản đồ phân mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) với hình ảnh các orbital phân tử và orbital 3d định xứ trên nguyên tử M.

Có thể thấy sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} là kết quả của quá trình lai hóa giữa các điện tử hóa trị $sd\text{-M}$ và $s\text{-Au}$. Sự lai hóa giữa các điện tử hóa trị 6s của các nguyên tử nền Au và toàn bộ/một phần các điện tử hóa trị 3d, 4s của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M trong các nano cluster Au_9M^{2+} sẽ tạo thành hai loại trạng thái điện tử: các điện tử hóa trị dùng chung di chuyển tự do, hình thành lớp vỏ điện tử của cả nano cluster; và các điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham đóng góp vào sự hình thành cấu trúc vỏ điện tử tự

do sẽ định xứ, phân bố đều trên chính orbital $3d$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M . Số lượng các điện tử định xứ chưa ghép cặp trên các orbital $3d$ của kim loại chuyển tiếp M phụ thuộc vào từng nguyên tử pha tạp. Đối với nano cluster $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ toàn bộ 3 điện tử hóa trị của Sc (2 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$) tham gia đóng góp với 7 điện tử hóa trị của nano cluster Au_9^{2+} để hình thành cấu trúc điện tử $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^2$. Trái lại, chỉ có 1 điện tử hóa trị $4s$ của nguyên tử Cr tham gia đóng góp vào đám mây điện tử chuyển động tự do chung của nano cluster $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$, 5 điện tử hóa trị $3d$ còn lại không tham gia vào sự hình thành cấu trúc điện tử dùng chung được định xứ trên chính orbital $3d$ của nguyên tử Cr . Chính các điện tử định xứ này quyết định đến tính chất từ, khả năng xúc tác của các nano cluster Au_9M^{2+} . Như vậy, các nano cluster Au_9M^{2+} có cấu trúc điện tử ổn định và tiềm năng xúc tác mạnh.

3.1.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster Au_9M^{2+}

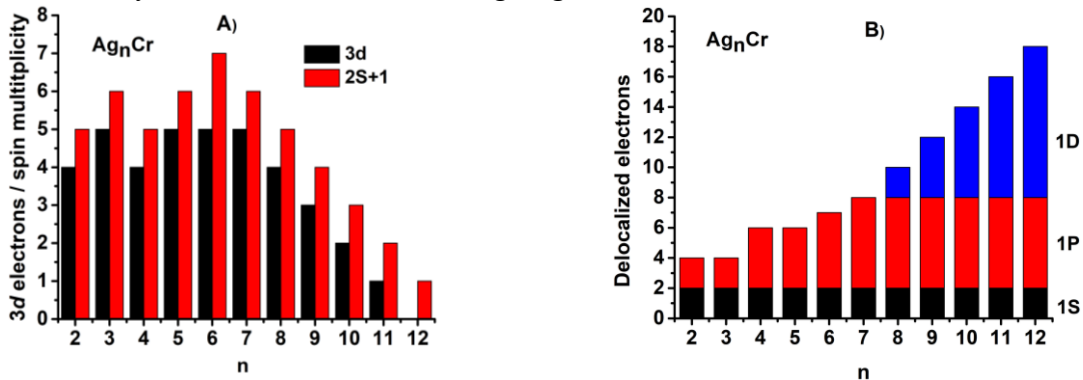
Để nghiên cứu cấu trúc điện tử tương ứng với các mức năng lượng cũng như sự hình thành liên kết trong các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$), chúng tôi phân tích và so sánh phân bố mật độ trạng thái toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái từng phần (pDOS) của các nano cluster này. Có thể thấy, sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do và các điện tử định xứ phân định ở các vị trí năng lượng khác nhau trong nano cluster Au_9M^{2+} là kết quả lai hóa giữa các điện tử sd - M và s - Au . Các phân lớp 1S , 2S , 1P và 1D định vị ở các vùng năng lượng tương ứng khác nhau và hình thành từ sự tương tác giữa các orbital sd - M và s - Au . HOMO của các nano cluster Au_9M^{2+} chứa các điện tử chưa ghép cặp, gợi ý các nano cluster này có tiềm năng cho các quá trình xúc tác.

3.2. Tương tác điện tử s - d trong các hệ nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2-12$)

3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr

Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr được xác định thông qua phép tính toán tối ưu sử dụng phiếm hàm mật độ BP86. Kết quả phân tích trạng thái spin bền của các nano cluster Ag_nCr dao động với hai trạng thái 5 (quintet) và 6 (sextet) đối với các nano cluster có kích thước nhỏ ($n \leq 5$) và phụ thuộc vào số lượng điện tử hóa trị $3d$ chưa ghép cặp trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr . Ngược lại, số lượng điện tử hóa trị $3d$ chưa ghép cặp của nano cluster Ag_nCr có xu hướng giảm ở kích thước lớn hơn $n = 6-12$, tương ứng trạng thái spin của Ag_nCr giảm từ 7 (septet) với $n = 6$ xuống 1 (singlet) với $n = 12$ (Hình 3.4A).

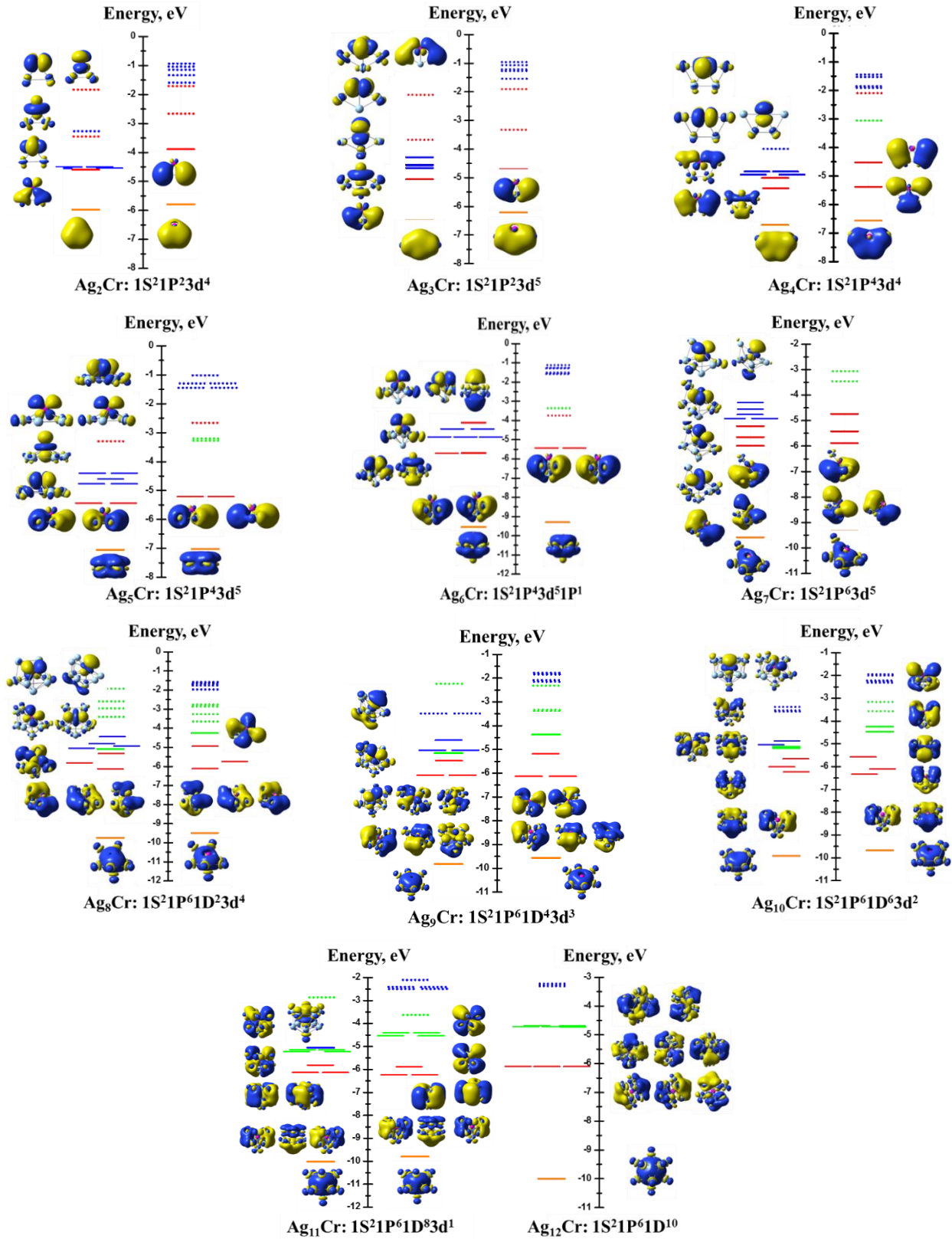
Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr được hình thành theo quy tắc 18 điện tử và đạt cấu hình điện tử điền đầy tại kích thước $n = 12$ tương ứng với $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ (Hình 3.4B).



Hình 3.4. Trạng thái spin bền ($2\text{S}+1$), điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital $3d$ của nguyên tử Cr (A) và cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).

3.2.2. Lai hóa orbital trên nano cluster Ag_nCr

Quá trình pha tạp Cr vào nano cluster Ag_n dẫn đến sự lai hóa giữa các điện tử $sd-M$ và $s-Ag$, hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr . Kết quả được trình bày trong Bảng 3.2 và Hình 3.5.



Hình 3.5. Giản đồ phân bố mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster Ag_nCr (n = 2-12) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital 3d định xứ.

Quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Ag_nCr trong Bảng 3.2 và Hình 3.5 cho thấy các điện tử hóa trị $5s^1$ của nguyên tử Ag và $4s^1$ của nguyên tử Cr có xu hướng di chuyển tự do, tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của các nano cluster Ag_nCr . Tùy thuộc vào kích thước của nano cluster mà các điện tử hóa trị $3d$ -Cr tham gia đóng góp một phần hoặc toàn phần vào lớp vỏ điện tử tự do của nano cluster. Các điện tử còn lại trên nguyên tử Cr có xu hướng không kết cặp và di chuyển cục bộ, định xứ trên orbital $3d$ của chính nó. Với cấu trúc điện tử có sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do của nano cluster và điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp cho thấy các nano cluster này có tiềm năng xúc tác.

Bảng 3.2. Cấu trúc điện tử của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).

Nano cluster	Cấu trúc điện tử của Ag_nCr	Thành phần cấu trúc điện tử
Ag_2Cr	$1S^21P^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
Ag_3Cr	$1S^21P^23d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
Ag_4Cr	$1S^21P^43d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
Ag_5Cr	$1S^21P^43d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
Ag_6Cr	$1S^21P^43d^5\uparrow 1P^1\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
Ag_7Cr	$1S^21P^63d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
Ag_8Cr	$1S^21P^61D^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
Ag_9Cr	$1S^21P^61D^43d^3\uparrow$	Cr: đóng góp 2 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{10}Cr$	$1S^21P^61D^63d^2\uparrow$	Cr: đóng góp 3 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{11}Cr$	$1S^21P^61D^83d^1\uparrow$	Cr: đóng góp 4 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{12}Cr$	$1S^21P^61D^{10}$	Cr: đóng góp 5 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$

3.2.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster Ag_nCr

Để hiểu rõ về cấu trúc điện tử cũng như có cái nhìn trực quan hơn về sự phân bố trạng thái điện tử cùng với các mức năng lượng, trạng thái liên kết trong từng nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$), chúng tôi tiến hành phân tích mật độ trạng thái toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái một phần (pDOS) tương ứng với mức năng lượng của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).

Đối với các nano cluster kích thước nhỏ $n \leq 5$, mật độ trạng thái toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái một phần (pDOS) được phân bố trong vùng năng lượng $-8 \div 0$ eV. Ngược lại, ở kích thước lớn hơn sự phân bố này nằm trong khoảng $-11 \div -2$ eV. Tùy thuộc vào kích thước của nano cluster và sự tương tác giữa các điện tử sd -Cr và s -Ag dẫn đến sự hình thành các phân lớp 1S, 1P và 1D, chúng được định vị ở các mức năng lượng khác nhau. Tại kích thước $n = 6$, phân lớp 1P có sự suy biến về năng lượng và nằm ở mức năng lượng thấp hơn so với các nano cluster ở kích thước nhỏ. Ngoài ra, phân tích phân bố trạng thái orbital cũng cho thấy các điện tử hóa trị $5s^1$ của Ag và $4s^1$ của Cr có xu hướng di chuyển tự do, tham gia hình thành lớp vỏ điện tử dùng chung cho cả nano cluster Ag_nCr . Trái lại, các điện tử $3d$ của nguyên tử pha tạp Cr, tùy theo kích thước của nano cluster mà chúng tham gia đóng góp một phần/toàn phần vào lớp vỏ điện tử di chuyển tự do của nano cluster. Chính sự tương tác giữa các orbital này đã tạo ra các trạng thái liên kết trong nano cluster làm ảnh hưởng đến cấu trúc hình học và độ bền của các nano cluster này. Các điện tử $3d$ còn lại trên nguyên tử

Cr không tham gia đóng góp vào đám mây điện tử dùng chung có xu hướng không kết cặp và phân bố ở trạng thái HOMO, ảnh hưởng đến tính chất khả năng xúc tác của các nano cluster Ag_nCr .

3.3. Kết luận Chương 3

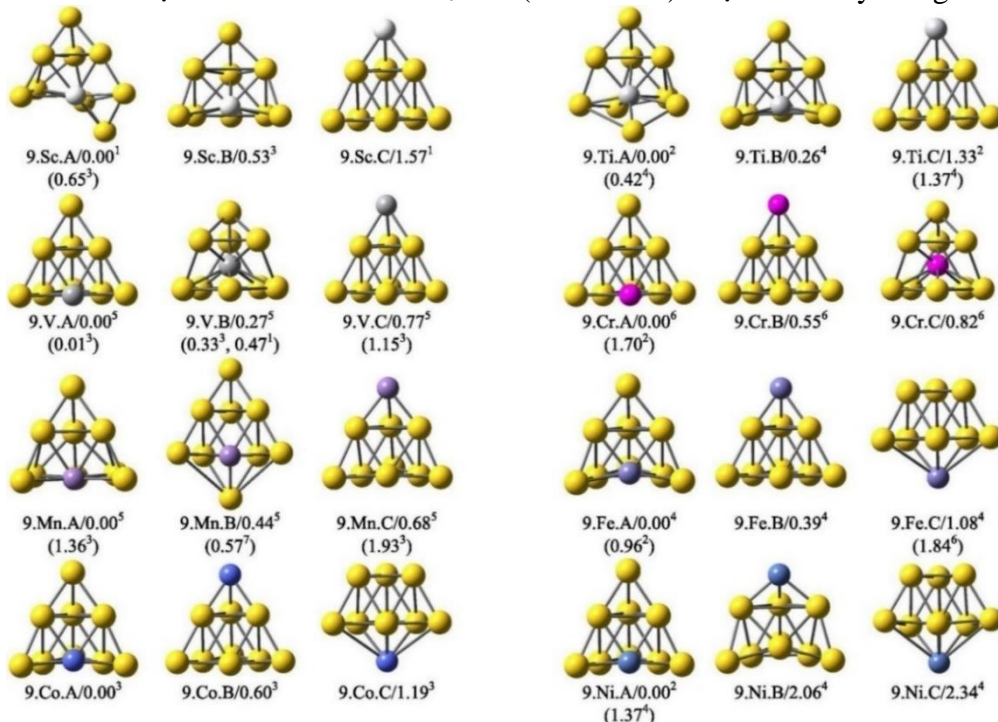
Kết quả phân tích tương tác vật lý giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong hai hệ nano cluster: i) giữ nguyên số lượng điện tử hóa trị s và điều chỉnh số lượng điện tử hóa trị bằng cách thay đổi nguyên tử pha tạp trong hệ nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$); ii) thay đổi kích thước của nano cluster nên dẫn đến thay đổi số lượng điện tử hóa trị s và giữ nguyên điện tử hóa trị của nguyên tử pha tạp Ag_nCr ($n = 2-12$) cho thấy: Tương tác điện tử $s-d$ phụ thuộc rất lớn vào kích thước và thành phần của nano cluster. Pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp vào các nano cluster kim loại quý tạo ra sự đồng tồn tại cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do của nano cluster và các điện tử chưa ghép cặp định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Các điện tử hóa trị còn lại của nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp vào đám mây điện tử chuyển động tự do của nano cluster, chúng không ghép cặp và định xứ trên chính orbital $3d$ của chính nó. Số lượng các điện tử hóa trị chưa ghép cặp định xứ trên orbital $3d$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp phụ thuộc vào thành phần và kích thước của nano cluster. Các điện tử chưa ghép cặp này hình thành môi trường tương tác lý tưởng cho các thông tin về tính chất điện tử ví dụ như chất xúc tác trong các nano cluster hợp kim. Ngoài ra, các kết quả nghiên cứu về tương tác điện tử $s-d$ cũng mang thông tin cho phép dự đoán về cấu trúc hình học, độ bền vững của các nano cluster nói trên.

CHƯƠNG 4. ẢNH HƯỞNG CỦA TƯƠNG TÁC $s-d$ ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CỦA NANO CLUSTER HỢP KIM

4.1. Nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$)

4.1.1. Cấu trúc hình học của các nano cluster Au_9M^{2+}

Cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$) được trình bày trong Hình 4.1.



Hình 4.1. Cấu trúc hình học bên của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$). Trong đó các màu trắng, xám, chì, hồng, tía, tím, xanh dương, xanh đậm và màu vàng tương ứng với các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Au.

Các kí hiệu a.M.b/n^m tương ứng với a là số nguyên tử vàng, M = Sc-Ni, b = A, B và C là thứ tự các đồng phân bên của nano cluster Au₉M²⁺, n là giá trị năng lượng tương đối của đồng phân so với đồng phân bên nhất (eV), m tương ứng với độ bội spin.

Cấu trúc hình học bên của các nano cluster Au₉M²⁺ (M = Sc, Ti) có dạng lồng với nguyên tử pha tạp được thay thế cho một nguyên tử Au tại vị trí có số phối trí cao. Ngược lại, đối với các nguyên tử pha tạp nặng hơn M = V-Ni, cấu trúc hình học bên nano cluster Au₉M²⁺ có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện của nano cluster Au₁₀²⁺. Khi đó, nguyên tử pha tạp được thay thế ở cạnh của cấu trúc này.

4.1.2. Độ bền vững của các nano cluster Au₉M²⁺

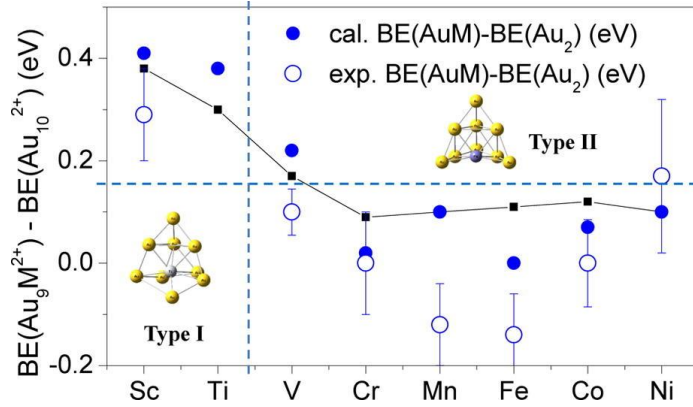
4.1.2.1. Năng lượng liên kết trung bình của các nano cluster Au₉M²⁺

Năng lượng liên kết trung bình (BE) của nano cluster Au₁₀²⁺ và Au₉M²⁺ xác định như sau :

$$BE(Au_n^{2+}) = \frac{1}{n} [(n-2)E(Au) + 2E(Au^+) - E(Au_n^{2+})] \quad (4.2)$$

$$BE(Au_{n-1}M^{2+}) = \frac{1}{n} [(n-3)E(Au) + 2E(Au^+) + E(M) - E(Au_{n-1}M^{2+})] \quad (4.3)$$

Trong đó: $E(Au)$, $E(Au^+)$, $E(Au_n^{2+})$, $E(M)$ và $E(Au_{n-1}M^{2+})$ lần lượt là tổng năng lượng của các nano cluster ở trạng thái cơ bản. Kết quả được biểu diễn trong Hình 4.3.



Hình 4.3. Sự chênh lệch năng lượng liên kết trung bình giữa các phân tử AuM và Au₂; Au₉M²⁺ và Au₁₀²⁺ (M = Sc-Ni).

Trong đó: $E(Au)$, $E(Au^+)$, $E(Au_n^{2+})$, $E(M)$ và $E(Au_{n-1}M^{2+})$ lần lượt là tổng năng lượng của các nano cluster ở trạng thái cơ bản. Kết quả phân tích BE cho thấy, giá trị BE của các nano cluster Au₉M²⁺ nhìn chung lớn hơn so với BE của nano cluster Au₁₀²⁺, cho thấy pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp làm tăng độ bền của các nano cluster.

4.1.2.2. Năng lượng phân ly của các nano cluster Au₉M²⁺

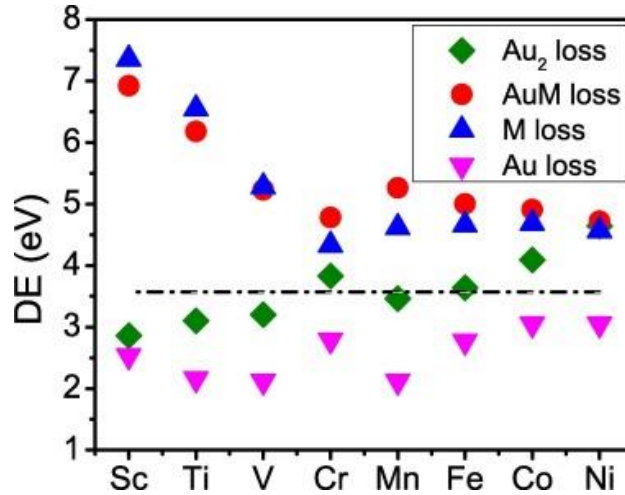
Năng lượng phân ly của các nano cluster Au₉M²⁺ (M = Sc-Ni) được xác định như sau:



Trong đó, M là nguyên tử kim loại chuyển tiếp (M = Sc-Ni). Kết quả được biểu diễn trong Hình 4.4.

Kết quả phân tích năng lượng phân ly cho thấy, hướng phân ly ra nguyên tử Au và phân tử Au₂ được ưu tiên về mặt năng lượng. Ngược lại, hướng phân ly ra nguyên tử kim loại chuyển tiếp M và phân tử AuM không được ưu tiên về mặt năng lượng. Đáng chú ý, giá trị năng lượng phân ly theo cả bốn hướng phân ly của nano cluster Au₉Cr²⁺ đều lớn, do đó nano cluster Au₉Cr²⁺ có độ bền

cao, tiên đoán một siêu nguyên tử tiềm năng, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng các kỹ thuật thực nghiệm.

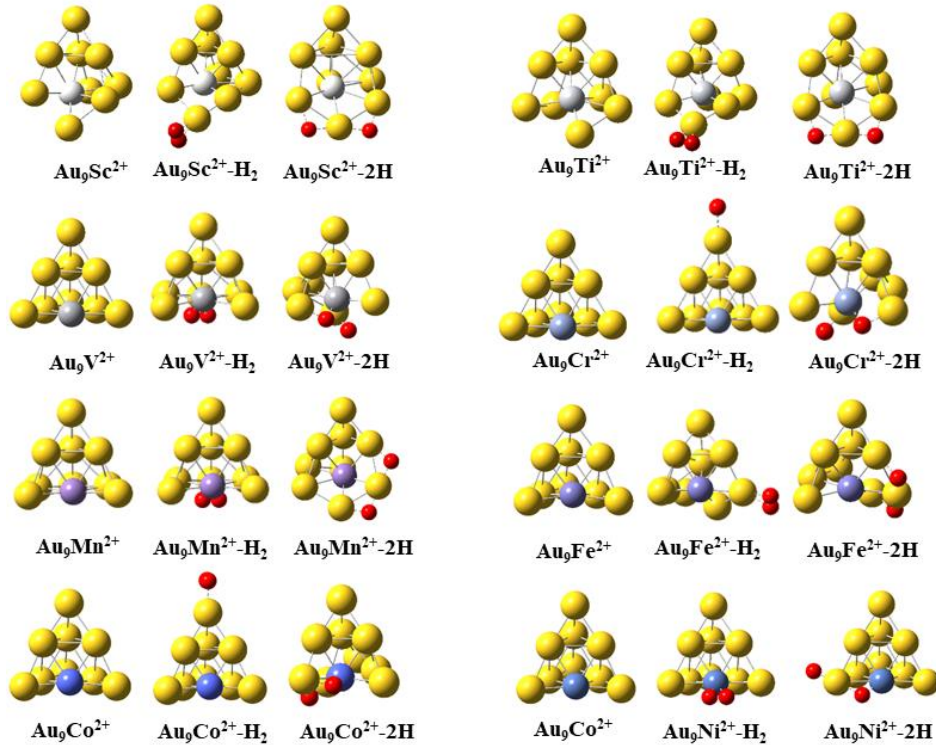


Hình 4.4. Năng lượng phân ly (DE , eV) của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) theo các kênh phân ly (4.4) \rightarrow (4.7).

4.1.3. Sự hấp phụ H_2 trên các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)

4.1.3.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $Au_9M^{2+}@H_2$

Kết quả tối ưu cấu trúc hình học bền của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) hấp phụ H_2 được trình bày trong Hình 4.5. Chúng tôi thu được hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử $Au_9M^{2+}-H_2$ và hấp phụ nguyên tử $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Ni$).



Hình 4.5. Cấu trúc hình học tối ưu của các nano cluster bền Au_9M^{2+} , $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Ni$). Màu vàng, màu đỏ biểu diễn các nguyên tử Au và H. Các màu trắng, xám, chì, màu đỏ tươi, tím, tím, xanh dương và màu xanh đậm tương ứng với các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni.

Phân tích cấu trúc hình học bền của các nano cluster $Au_9M^{2+}@H_2$ cho thấy vị trí hấp phụ phân tử H_2 của các nano cluster Au_9M^{2+} có thể được phân thành hai nhóm. Nhóm thứ nhất: với các

nano cluster Au_9V^{2+} và $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$, phân tử hydrogen có xu hướng hấp phụ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp bề mặt V và Ni. Nhóm thứ hai, phân tử hydrogen ưa thích hấp phụ với một nguyên tử Au ở đỉnh của cấu trúc tứ diện đối với các nguyên tử pha tạp $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ và Co . Đối với trường hợp hấp phụ phân ly, nhìn chung chúng tôi thấy hai vị trí hấp phụ phân ly H_2 : thứ nhất là các vị trí cầu nối giữa hai nguyên tử Au ở đỉnh, khi đó các nguyên tử pha tạp được bao bọc với các nguyên tử Au ($M = \text{Sc}, \text{Ti}$ và Mn); thứ hai là một vị trí Au-M và một vị trí Au-Au/ vị trí Au ở đỉnh đối với những vị trí có một nguyên tử pha tạp tại cạnh ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ và Ni). Đáng chú ý, đối với nano cluster $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}-2\text{H}$, nguyên tử pha tạp Fe cũng nằm ở vị trí tâm cạnh nhưng cả hai nguyên tử H liên kết tại các vị trí cầu nối Au-Au.

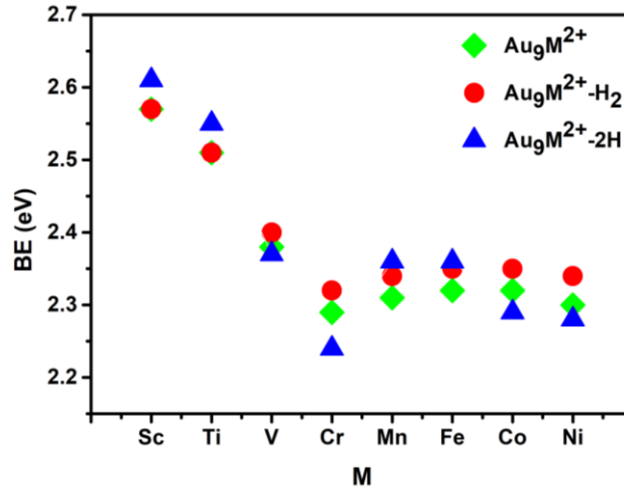
4.1.3.2. Độ bền vững của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}@\text{H}_2$

Độ bền vững của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}@\text{H}_2$ được xác định thông qua tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) dựa trên phương trình 4.8 và 4.9.

$$BE(\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{H}_2) = \frac{1}{12} [7E(\text{Au}) + 2E(\text{Au}^+) + E(M) + 2E(\text{H}) - E(\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{H}_2)] \quad (4.8)$$

$$BE(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - 2\text{H}) = \frac{1}{12} [7E(\text{Au}) + 2E(\text{Au}^+) + E(M) + 2E(\text{H}) - E(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - 2\text{H})] \quad (4.9)$$

Trong đó, E là tổng năng lượng của các nano cluster và các nguyên tử. Kết quả thu được trong Hình 4.6.



Hình 4.6. Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của các nano cluster Au_9M^{2+} , $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$ và $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$ ($M = \text{Sc-Ni}$).

4.1.3.3. Trạng thái động học của Au_9M^{2+} trong quá trình liên kết với H_2

Năng lượng hấp phụ và độ dài liên kết H-H cho hai quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen được xác định thông qua biểu thức 4.10 và 4.11.

$$E_{ads}(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - \text{H}_2) = E(\text{Au}_9\text{M}^{2+}) + E(\text{H}_2) - E(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - \text{H}_2) \quad (4.10)$$

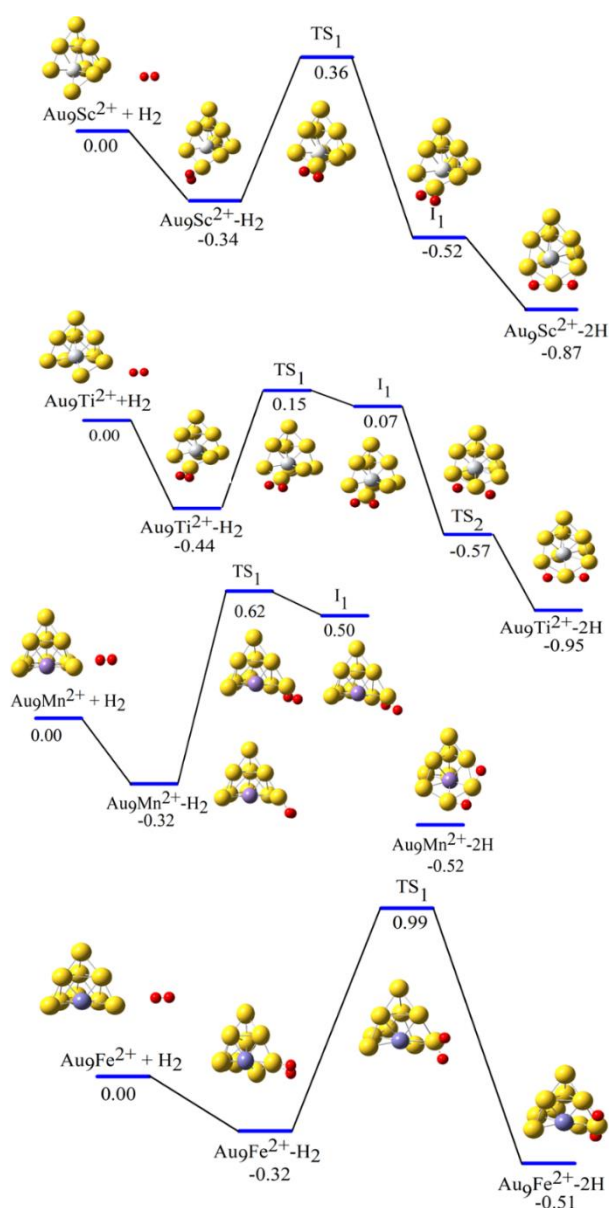
$$E_{ads}(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - 2\text{H}) = E(\text{Au}_9\text{M}^{2+}) + E(\text{H}_2) - E(\text{Au}_9\text{M}^{2+} - 2\text{H}) \quad (4.11)$$

Kết quả tính toán được biểu diễn trên Bảng 4.3.

Bảng 4.3 cho thấy, độ dài liên kết H-H ($d_{\text{H-H}}$) trong các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$ ($0.79 \text{ \AA} \div 0.82 \text{ \AA}$) đã bị kéo dài đáng kể so với độ dài liên kết của phân tử H_2 (0.75 \AA), cho thấy H_2 đã được kích hoạt khi hấp phụ. Trái lại, các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$, khoảng cách giữa hai nguyên tử hydrogen nằm trong khoảng $3.22 \text{ \AA} \div 3.60 \text{ \AA}$, cho thấy rằng sự phân ly hoàn toàn H_2 trên bề mặt của nano cluster. So sánh năng lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ phân ly có thể thấy rằng, sự hình thành $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$ được ưa thích hơn. Ngược lại, các nano cluster $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}-2\text{H}$, $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}-2\text{H}$ và $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}-2\text{H}$ có các giá trị E_{ads} âm, điều này cho thấy sự hấp phụ phân ly H_2 trên các nano cluster này là thu nhiệt và khó xảy ra.

Bảng 4.3. Năng hấp phụ (E_{ads} , eV) và độ dài liên kết H-H (d_{H-H} , Å) của các nano cluster $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ (M = Sc-Ni).

M	E_{ads}/eV		$d_{H-H}/\text{Å}$	
	$Au_9M^{2+}+H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$	$Au_9M^{2+}-H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$
Sc	0.34	0.87	0.79	3.50
Ti	0.44	0.95	0.79	3.50
V	0.41	0.04	0.82	3.22
Cr	0.32	-0.67	0.79	3.60
Mn	0.32	0.52	0.80	3.54
Fe	0.32	0.51	0.79	3.56
Co	0.34	-0.33	0.79	3.53
Ni	0.38	-0.33	0.81	3.41



Hình 4.9. Đường phản ứng được tính toán và năng lượng tự do tương đối (eV) với sự hấp phụ phân tử và hấp phụ phân ly H₂ trên các nano cluster Au₉Sc²⁺-2H, Au₉Ti²⁺-2H, Au₉Mn²⁺-2H và Au₉Fe²⁺-2H.

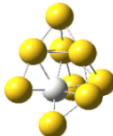
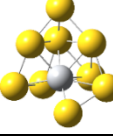
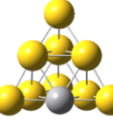
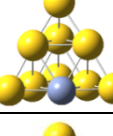
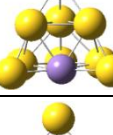
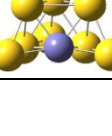
Nghiên cứu bản chất liên kết hydrogen được hấp phụ trên các nano cluster Au_9M^{2+} , chúng tôi tiến hành tính toán mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) và mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) của các nano cluster hấp phụ đối với cả hai dạng hấp phụ phân tử hydrogen $Au_9M^{2+}-H_2$ và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen $Au_9M^{2+}-2H$.

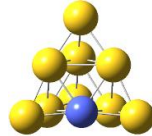

Để hiểu được sâu hơn về cơ chế hấp phụ phân ly của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc, Ti, Mn$ và Fe), chúng tôi xác định con đường tương tác của hydrogen với các nano cluster này. Hình 4.9 biểu diễn đường phản ứng được tính toán và năng lượng tự do tương đối (eV) với sự hấp phụ phân tử và phân ly H_2 trên các nano cluster $Au_9M^{2+}-2H$ với $M = Sc, Ti, Mn$, và Fe .

Kết quả phân tích trong Hình 4.9 cho thấy, mặc dù các sản phẩm cuối cùng của quá trình phân ly H_2 trên các nano cluster Au_9Sc^{2+} , Au_9Mn^{2+} và Au_9Fe^{2+} có năng lượng tương đối thấp lần lượt là -0.87 eV, -0.95 eV, -0.52 eV và -0.51 eV so với các kênh tương ứng của chúng, vẫn có các rào cản năng lượng kích hoạt lần lượt là 0.36 eV, 0.62 eV và 0.99 eV để xảy kích hoạt quá trình phân ly H_2 được hấp phụ phân tử trên các nano cluster. Điều này có thể kết luận sự hấp phụ phân tử H_2 là thuận lợi đối với các nano cluster, nhưng quá trình hấp phụ phân ly H_2 của chúng khó có thể xảy ra nếu không có các kích thích bên ngoài, đặc biệt là nano cluster Au_9Mn^{2+} và Au_9Fe^{2+} . Trái lại, nano clusters Au_9Ti^{2+} quá trình kích hoạt phân ly cần cung cấp 0.15 eV, tiềm năng tích trữ hydrogen.

Ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến cấu trúc hình học bền của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} được trình bày trong Bảng 4.4.

Bảng 4.4. Ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến cấu trúc hình học bền của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và tương tác với H_2 .

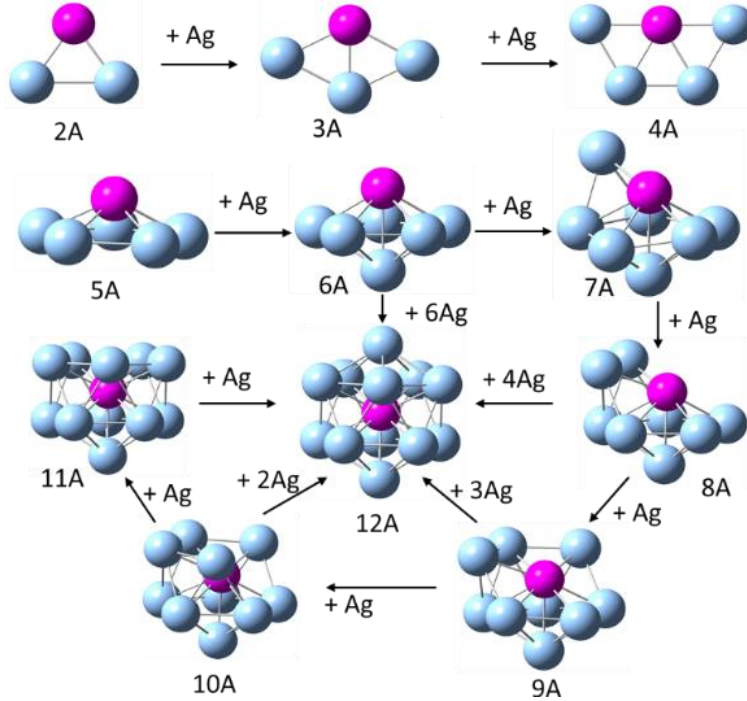
M	Điện tử hóa trị M	Cấu trúc điện tử Au_9M^{2+}	Thành phần cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+}	Cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+}	E_{ads} , eV		Rào cản kích hoạt, eV
					$Au_9M^{2+}-H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$	
Sc	$3d^14s^2$	$1S^21P^61D^2$	Sc: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$.		0.34	0.87	0.70
Ti	$3d^24s^2$	$1S^21P^61D^23d_{Ti}^{1\uparrow}$	Ti: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$.		0.44	0.95	0.59
V	$3d^34s^2$	$1S^21P^42S^23d_{V}^{4\uparrow}$	V: đóng góp 1 điện tử $4s$, 1 điện tử $4s$ bị kích thích sang $3d$.		0.41	0.04	-
Cr	$3d^54s^1$	$1S^21P^42S^23d_{Cr}^{5\uparrow}$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$.		0.32	-0.67	-
Mn	$3d^54s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{3dMn}^{4\uparrow}$	Mn: đóng góp 2 điện tử $4s$, 1 điện tử $3d$.		0.32	0.52	0.94
Fe	$3d^64s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{1D^23dFe}^{3\uparrow}$	Fe: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$.		0.32	0.51	1.31

Co	$3d^7 4s^2$	$1S^2 1P^4 2S^2 1P^2 1D^2 3d^2 3d_{Co}^{2\uparrow}$	Co: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$.		0.34	-0.33	-
Ni	$3d^8 4s^2$	$1S^2 1P^4 2S^2 1P^2 1D^2 3d^4 3d_{Ni}^{1\uparrow}$	Ni: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$.		0.38	-0.33	-

4.2. Nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2-12$)

4.2.1. Cấu trúc hình học của các nano cluster Ag_nCr

Cấu trúc hình học bền của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được tối ưu kèm theo các phép tính tần số dao động của các nano cluster Ag_nCr và so sánh với các kết quả nghiên cứu trước đó. Phức hợp BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp áp dụng cho Ag và cc-pVTZ áp dụng cho Cr được sử dụng cho suốt quá trình tính toán. Kết quả phân tích sự phát triển cấu trúc hình học bền của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được trình bày trong Hình 4.14.



Hình 4.14. Sự phát triển cấu trúc hình học bền của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).

Với các nano cluster có kích thước nhỏ $n \leq 5$, cấu trúc hình học bền của nano cluster Ag_nCr có cấu trúc dạng phẳng. Trái lại ở kích thước lớn hơn $n = 6-12$ cấu trúc hình học bền của nano cluster Ag_nCr có cấu trúc ba chiều. Sự chuyển đổi cấu trúc hình học từ 2D sang 3D xảy ra tại $n = 6$. Nguyên tử Cr được pha tạp vào các nano cluster kim loại quý có xu hướng chiếm giữ ở vị trí có số phối trí cao nhất, tạo nhiều liên kết với nano cluster Ag_n nền.

4.2.2. Độ bền vững của nano cluster Ag_nCr

Độ bền tương đối của nano cluster Ag_nCr được xác định thông qua việc phân tích năng lượng liên kết (BE , eV), sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV) và năng lượng phân ly (DE , eV).

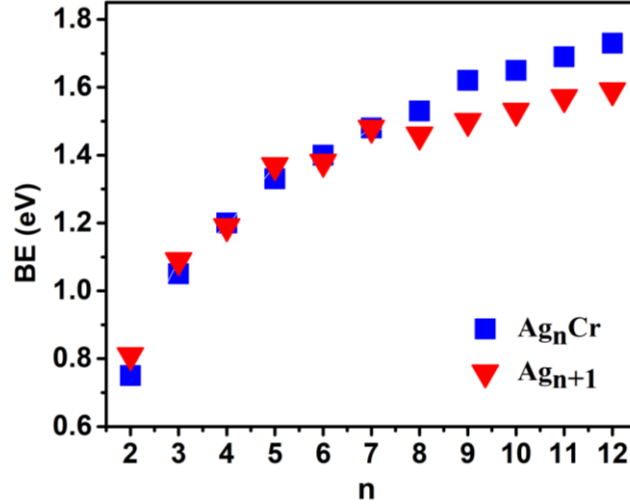
4.2.2.1. Năng lượng liên kết của nano cluster Ag_nCr

Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của nano cluster Ag_nCr được tính toán như sau:

$$BE(Ag_nCr) = \frac{1}{n+1}[(E(Cr) + nE(Ag)) - E(Ag_nCr)] \quad (4.12)$$

$$BE(Ag_{n+1}) = \frac{1}{n+1}[(n+1)E(Ag)) - E(Ag_{n+1})] \quad (4.13)$$

Trong đó, $E(Cr)$, $E(Ag)$, $E(Ag_nCr)$ và $E(Ag_{n+1})$ lần lượt là tổng năng lượng điện tử của nguyên tử và nano cluster Cr , Ag , Ag_nCr và Ag_{n+1} tương ứng. Kết quả được trình bày trong Hình 4.11.

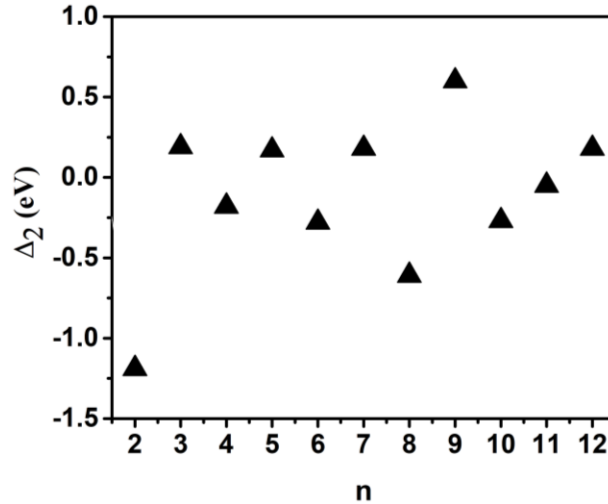


Hình 4.11. Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của các nano cluster Ag_nCr và Ag_{n+1} ($n = 2-12$).

Kết quả phân tích BE của nano cluster Ag_nCr có thể chia thành hai vùng rõ rệt. Đối với các nano cluster Ag_nCr ở kích thước nhỏ ($n \leq 7$), BE có giá trị nhỏ hơn so với BE của các nano cluster Ag_{n+1} . Ngược lại, ở kích thước lớn hơn $n = 8-12$, giá trị BE của các nano cluster Ag_nCr cao hơn đáng kể so hơn với nano cluster Ag_{n+1} , đặc biệt tại kích thước $n = 12$.

4.2.2.2. Sự chênh lệch năng lượng bậc hai

Δ_2E của nano cluster Ag_nCr được biểu diễn trong Hình 4.12.



Hình 4.12. Chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E) của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).

Kết quả tính chênh lệch năng lượng bậc hai cho thấy nano cluster Ag_9Cr bền vững hơn so với các nano cluster ở kích thước lân cận khác. Nano cluster Ag_2Cr kém bền nhất.

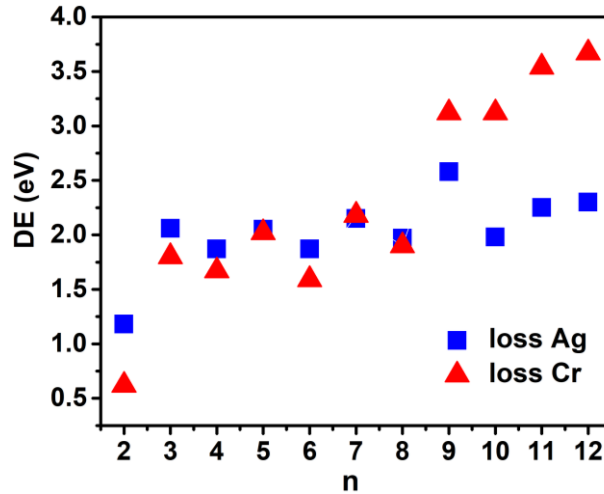
4.2.2.3. Năng lượng phân ly của nano cluster Ag_nCr

Giá trị DE theo hai kênh phân ly khả dĩ nêu trên được xác định như sau:

$$DE(Ag) = E(Ag_{n-1}Cr) + E(Ag) - E(M_nAg) \quad (4.15)$$

$$DE(Cr) = E(Ag_n) + E(Cr) - E(Ag_nCr) \quad (4.16)$$

Phân tích kết quả tính toán năng lượng phân ly của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) cho thấy, đối với các nano cluster ở kích nhỏ $n \leq 8$, kênh phân ly ra một nguyên tử Cr được ưu tiên hơn về mặt năng lượng. Trái lại, ở kích thước lớn hơn $n = 9-12$, kênh phân ly một nguyên tử Ag lại được ưu tiên hơn so với kênh phân ly một nguyên tử Cr. Nano cluster Ag_9Cr là bền vững nhất, năng lượng tối thiểu để phân ly một nguyên tử Ag là 2.58 eV, giá trị năng lượng phân ly này thậm chí còn cao hơn cả năng lượng phân ly của nano cluster thập nhị diện Ag_{12}Cr (2.30 eV).

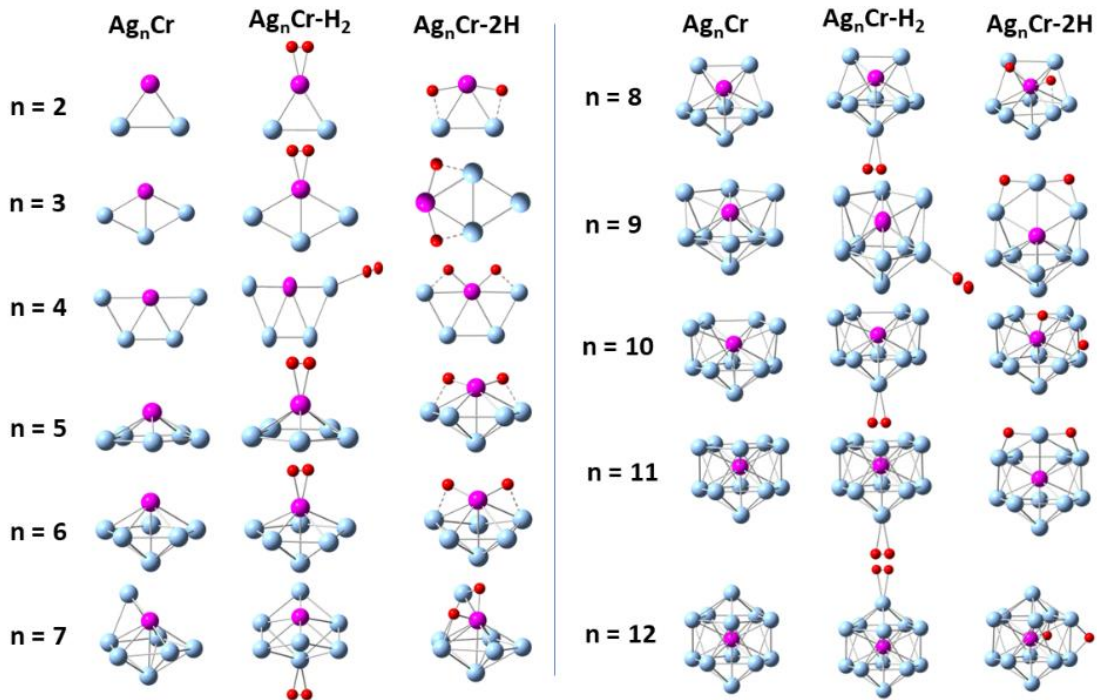


Hình 4.13. Năng lượng phân ly của các nano cluster Ag_nCr ($n = 1-12$).

Như vậy, kết quả tính toán năng lượng liên kết, chênh lệch năng lượng bậc hai và năng lượng phân ly cho thấy nano cluster Ag_9Cr có độ bền vững nhất trong số các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được nghiên cứu, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng kỹ thuật thực nghiệm.

4.2.3. Sự hấp phụ H_2 trên các nano cluster Ag_nCr

4.2.3.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}@H_2$



Hình 4.14. Cấu trúc hình học tối ưu của các nano cluster hợp kim Ag_nCr , $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$ và $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}_2$ ($n = 2-12$). Màu xanh nhạt, tím và đỏ tương ứng với các nguyên tử Ag, Cr và H.

Chúng tôi thu được hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử hydrogen Ag_nCr-H_2 và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen Ag_nCr-2H ($n = 2-12$). Kết quả thu được trình bày trong Hình 4.14.

Cấu trúc hình học của nano cluster Ag_nCr hầu như được giữ nguyên cấu trúc hình học trong cả hai trường hấp phụ phân tử và hấp phụ phân ly. Nghiên cứu của chúng tôi chỉ ra, sự phụ thuộc vào kích thước và thành phần của nano cluster có thể ảnh hưởng đến sự hấp phụ H_2 vào các vị trí khác nhau: vị trí nguyên tử Ag, vị trí cầu nối Ag-Ag, vị trí cầu nối Ag-Cr hoặc tại chính vị trí nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

4.2.3.2. Độ bền, liên kết của các nano cluster $Ag_nCr@H_2$

Đánh giá độ bền tương đối của các nano cluster $Ag_nCr@H_2$ được xác định thông qua:

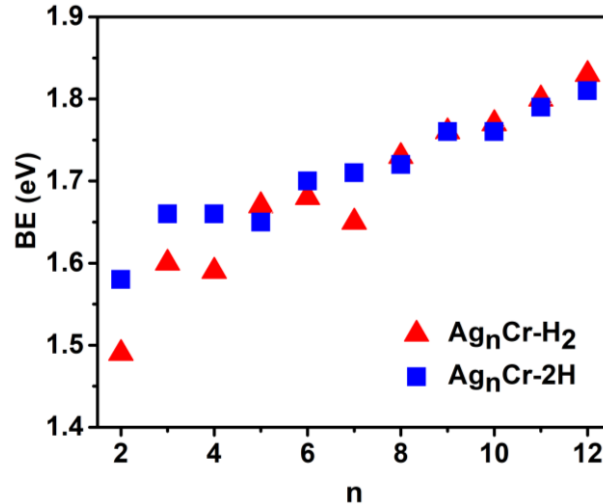
Năng lượng liên kết trung bình

Năng lượng liên kết trung bình của mỗi nguyên tử trong các nano cluster hấp phụ phân tử Ag_nCr-H_2 và hấp phụ phân ly Ag_nCr-2H ($n = 2-12$) được xác định thông qua biểu thức 4.17 và 4.18:

$$BE(Ag_nCr - H_2) = \frac{1}{n+3} [nE_{Ag} + E_{Cr} + 2E_H - E(Ag_nCr - H_2)] \quad (4.17)$$

$$BE(Ag_nCr - 2H) = \frac{1}{n+3} [nE_{Ag} + E_{Cr} + 2E_H - E(Ag_nCr - 2H)] \quad (4.18)$$

Trong đó: $E(Ag_nCr-H_2)$, $E(Ag_nCr-2H)$, $E(Ag)$, $E(Cr)$ và $E(H)$ là tổng năng lượng của các nano cluster Ag_nCr-H_2 , Ag_nCr-2H ($n = 2-12$), của các nguyên tử Ag, Cr và H.



Hình 4.15. Năng lượng liên kết trung bình (BE) của nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$).

Kết quả phân tích năng lượng liên kết trung bình cho thấy đỉnh cực đại xuất hiện tại các kích thước $n = 3, 6$ và 9 đối với nano cluster Ag_nCr-H_2 và $n = 3$ và 9 đối với Ag_nCr-2H . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với sự ổn định tương đối cao của các nano cluster Ag_3Cr , Ag_6Cr và Ag_9Cr .

Sự chênh lệch năng lượng bậc hai

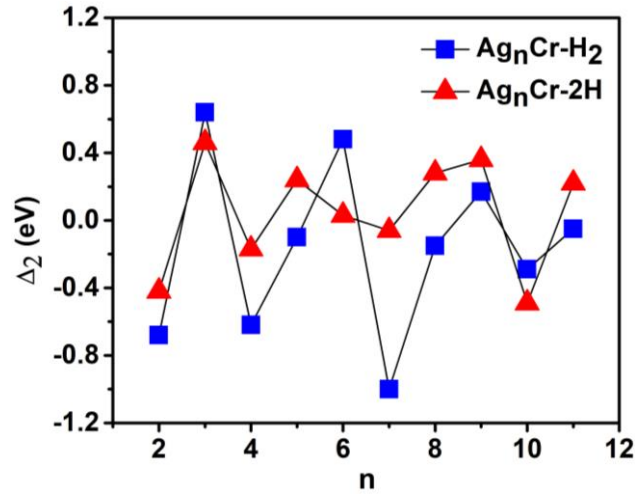
Sự khác biệt về năng lượng bậc hai được tính toán theo biểu thức 4.19 và 4.20.

$$\Delta_2 E[Ag_nCr-H_2] = E[Ag_{n-1}Cr-H_2] + E[Ag_{n+1}Cr-H_2] - 2E[Ag_nCr-H_2] \quad (4.19)$$

$$\Delta_2 E[Ag_nCr-2H] = E[Ag_{n-1}Cr-2H] + E[Ag_{n+1}Cr-2H] - 2E[Ag_nCr-2H] \quad (4.20)$$

Trong đó, E là tổng năng lượng của các nano cluster. Kết quả được trình bày trong Hình 4.16.

Kết quả phân tích năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) và năng lượng phân ly cho thấy ở kích thước $n = 3$ và 9 đối với cả hai nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H , cho thấy độ ổn định cao của chúng so với các kích thước lân cận.



Hình 4.16. Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$).

4.2.3.3. Trạng thái động học của Ag_nCr trong quá trình liên kết với H_2

Bảng 4.6. Năng lượng hấp phụ E_{ads} (eV) và độ dài liên kết H-H (d_{H-H} , Å) của các cụm Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$).

n	E_{ads}/eV		$d(H-H)/\text{Å}$	
	AgCrH ₂	AgCr-2H	AgCrH ₂	AgCr-2H
2	0.58	0.80	0.80	3.57
3	0.77	1.13	0.79	3.63
4	0.48	0.96	0.76	2.67
5	0.77	0.63	0.79	2.68
6	0.72	0.86	0.79	2.93
7	0.05	0.65	0.77	2.38
8	0.67	0.56	0.76	2.72
9	0.23	0.20	0.76	3.51
10	0.23	0.06	0.77	3.20
11	0.24	0.15	0.77	3.52
12	0.25	-0.04	0.77	3.97

Nghiên cứu khả năng hấp phụ H_2 trên các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$), năng lượng hấp phụ và độ dài liên kết H-H cho quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ nguyên tử được tính toán như sau:

$$E_{ads}(Ag_nCr - H_2) = E(Ag_nCr) + E(H_2) - E(Ag_nCr - H_2) \quad (4.9)$$

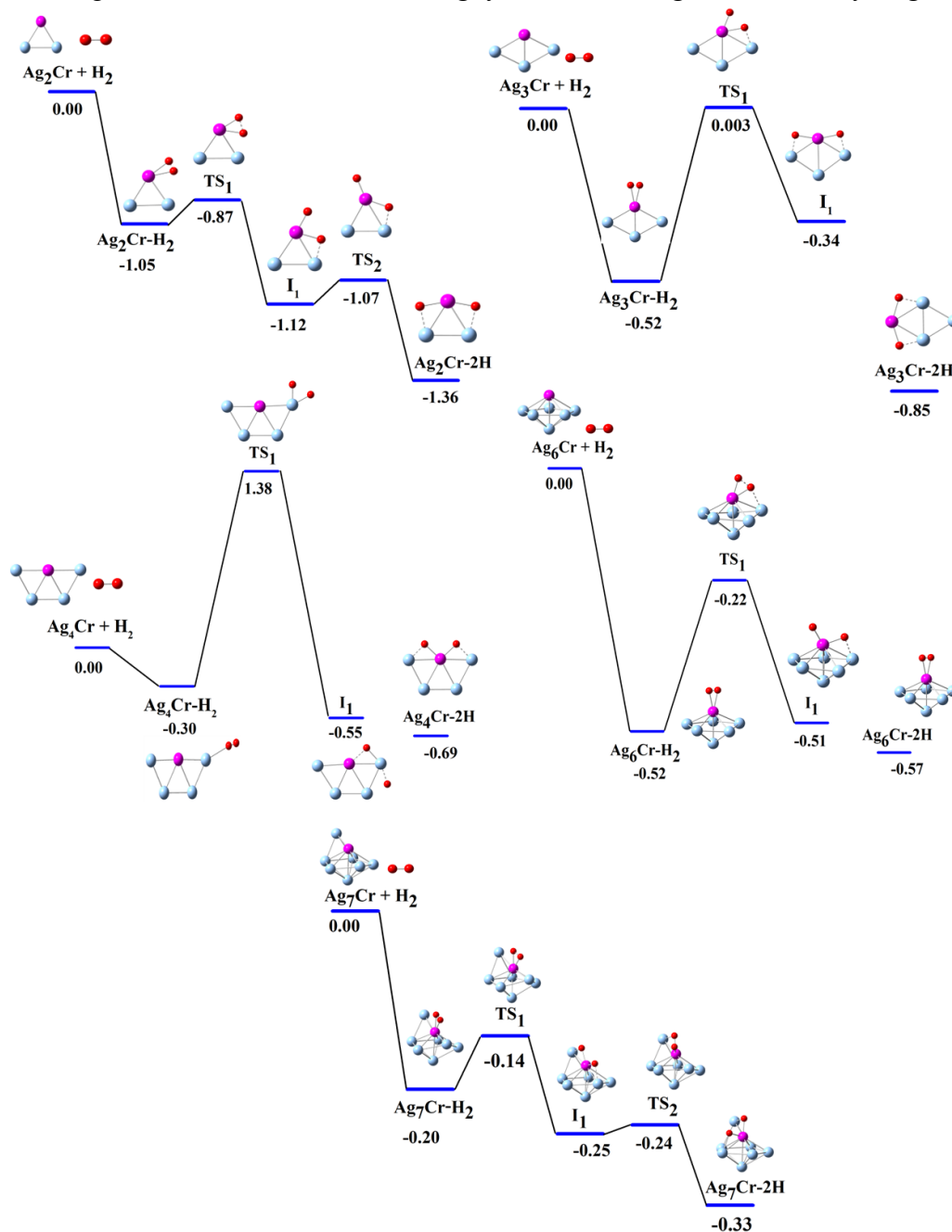
$$E_{ads}(Ag_nCr - 2H) = E(Ag_nCr) + E(H_2) - E(Ag_nCr - 2H) \quad (4.10)$$

Trong đó, E là tổng năng lượng của các nano cluster hợp kim và của phân tử H_2 . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.6.

Độ dài liên kết H-H (d_{H-H} , Å) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 tại $n = 2, 3, 5, 6$ được tìm thấy có độ dài nằm trong khoảng $0.79 \div 0.82$ Å, so với phân tử H_2 riêng lẻ (0.75 Å). Sự kéo dài độ dài liên kết H-H cho thấy phân tử H_2 dường như được kích hoạt sau khi hấp phụ vào bề mặt của nano cluster hợp kim Ag_nCr . Nghiên cứu năng lượng hấp phụ cho thấy, khả năng hấp phụ phân tử H_2 xảy ra đối với nano cluster Ag_nCr tại $n = 5$ và $8-12$. Trong khi đó, sau khi tiếp cận với bề mặt của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-4, 6$, và 7), H_2 trải qua quá trình hấp phụ phân tử và cuối cùng được phân ly tạo thành liên kết bền vững với nano cluster.

Nghiên cứu bản chất liên kết hydrogen được hấp phụ trên các nano cluster Ag_nCr , chúng tôi tiến hành tính toán mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) và mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) của các nano cluster hấp phụ đối với cả hai dạng hấp phụ phân tử hydrogen $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$ và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$.

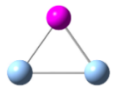
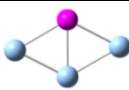
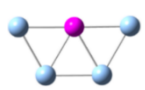
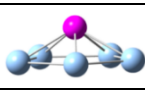
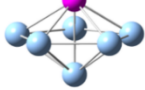
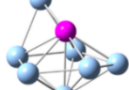
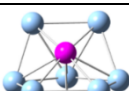

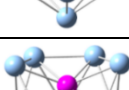

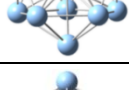
Quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster Ag_3Cr và Ag_6Cr chịu một rào cản năng lượng tương đối nhỏ (0.52 eV và 0.30 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen, do đó các nano cluster $\text{Ag}_3\text{Cr}-2\text{H}$ và $\text{Ag}_6\text{Cr}-2\text{H}$ được coi là các siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen.



Hình 4.20. Đường phản ứng được tính toán và năng lượng tự do tương đối (eV) với sự hấp phụ phân tử và phân ly H_2 trên các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-4, 6-7$).

Cơ chế về ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến cấu trúc hình học bên của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) và sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster này được trình bày trong Bảng 4.8.

Bảng 4.8. Ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến cấu trúc hình học bền của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và tương tác với H_2 .

Kích thước	Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr	Thành phần cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr	Cấu trúc hình học của nano cluster Ag_nCr	E_{ads}, eV		Rào cản kích hoạt, eV
				Ag_nCr-H_2	Ag_nCr-2H	
2	$1S^21P^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.58	0.80	0.18
3	$1S^21P^23d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$.		0.77	1.13	0.52
4	$1S^21P^43d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.48	0.96	1.68
5	$1S^21P^43d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$.		0.77	0.63	-
6	$1S^21P^43d^5\uparrow 1P^1\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$.		0.72	0.86	0.30
7	$1S^21P^63d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$.		0.05	0.65	0.06
8	$1S^21P^61D^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.67	0.56	-
9	$1S^21P^61D^43d^3\uparrow$	Cr: đóng góp 2 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.23	0.20	-
10	$1S^21P^61D^63d^2\uparrow$	Cr: đóng góp 3 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.23	0.06	-
11	$1S^21P^61D^83d^1\uparrow$	Cr: đóng góp 4 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.24	0.15	-
12	$1S^21P^61D^{10}$	Cr: đóng góp 5 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$.		0.25	-0.04	-

4.3. Kết luận Chương 4

Trong Chương 4, chúng tôi đã sử dụng phương pháp tính toán lượng tử dưới mức phiếm hàm BP86/cc-pVTZ-pp: Au, Ag; cc-pVTZ: M để nghiên cứu cấu trúc hình học, độ bền vững của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$). Từ đó, xác định động lực học phản ứng với hydrogen trên các nano cluster này.

Cấu trúc hình học bền của các nano cluster Au_9Sc^{2+} và Au_9Ti^{2+} có dạng lồng. Các nano cluster pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp nặng hơn $M = V-Ni$, cấu trúc hình học Au_9M^{2+} có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện Au_{10}^{2+} tương tự như cấu trúc hình học của nano cluster $Au_{19}M$ ($M = Cr-Ni$) và Au_{20} . Pha tạp V là điểm bắt đầu chuyển đổi cấu trúc từ dạng lồng sang cấu trúc tứ diện. Nano cluster Ag_nCr có xu hướng hình thành cấu trúc hai chiều ở các kích thước nhỏ ($n = 2-5$). Sự chuyển đổi cấu trúc hình học từ 2 chiều sang 3 chiều xảy ra tại $n = 6$.

Kết quả kiểm tra năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân ly và sự chênh lệch năng lượng bậc hai cho thấy các nano cluster Au_9Cr^{2+} và Ag_9Cr là bền vững hơn so với các nano cluster pha tạp khác. Do đó, hai nano cluster Au_9Cr^{2+} và Ag_9Cr rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng kỹ thuật thực nghiệm.

Kết quả khảo sát sự tương tác giữa các nano cluster Au_9M^{2+} với hydrogen cho thấy sự hấp phụ phân tử H_2 là thuận lợi đối với các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc, Mn$ và Fe), nhưng quá trình phân ly H_2 cần cung cấp một rào cản năng lượng tương đối cao (0,70 eV, 0,94 eV và 0, 1.31 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen. Trái lại, quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster Au_9Ti^{2+} chịu một rào cản năng lượng nhỏ (0.59 eV) để kích hoạt phân ly hydrogen, do đó nano cluster Au_9Ti^{2+} được coi là siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen. Đối với nano cluster Ag_nCr , tại các kích thước $n = 2, 3, 4, 6$ và 7 sự hấp phụ hai nguyên tử H được ưu tiên hơn về mặt động học so với quá trình hấp phụ phân tử H_2 . Đặc biệt, quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster Ag_3Cr và Ag_6Cr chịu một rào cản năng lượng tương đối nhỏ (0,52 eV và 0,30 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen, do đó các nano cluster Ag_3Cr-2H và Ag_6Cr-2H được coi là các siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen.

KẾT LUẬN

Trong luận án này, bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với các bộ hàm cơ sở thích hợp để nghiên cứu các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$). Luận án đạt được một số kết quả chính sau:

1. Đã xác định được tương tác *s-d* của các nano cluster kim loại quý (Au, Ag) pha tạp kim loại chuyển tiếp *3d* và vai trò của tương tác này trong hình thành cấu trúc hình học, độ bền của các nano cluster.
2. Đã nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác *s-d* đến khả năng hấp phụ và phân ly hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.
3. Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr là những nano cluster bền vững có khả năng hấp phụ và phân ly H_2 tạo thành hydrides ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng..

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Luận án đã xác định được cấu trúc hình học bền, cấu trúc điện tử tương ứng và động học phản ứng với H_2 của các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).

Luận án đã làm rõ được ảnh hưởng của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ tới sự biến đổi cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và phản ứng với H_2 của các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 1-12$).

KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Nghiên cứu tương tác vật lý giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong các nano cluster kim loại quý có chứa kim loại chuyển tiếp đóng vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu các vật liệu tiềm năng cho lĩnh vực xúc tác đặc biệt là hấp phụ hydrogen. Các kết quả nghiên cứu sự hấp phụ hydrogen cho các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) sử dụng phương pháp tính toán lượng tử bước đầu cho thấy là một cách tiếp cận hiệu quả làm rõ cơ chế hấp phụ hydrogen trên bề mặt các hệ nano cluster hợp kim này. Những hiểu biết trên là tiền đề để giúp các thí nghiệm chế tạo vật liệu tích trữ hydro một cách hiệu quả, có tính định hướng đúng đắn hơn, tiết kiệm chi phí hơn.

Ngoài ra, ảnh hưởng của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ đến tính chất từ của các nano cluster hợp kim nhằm ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu tiên tiến luôn được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Mặc dù, quy luật hình thành cấu trúc điện tử, mô men từ spin của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) đã được nghiên cứu trong luận án nhưng tính chất từ còn phụ thuộc vào tương tác spin-quỹ đạo trong các nano cluster. Do đó, các nghiên cứu tính toán về tương tác spin-quỹ đạo sẽ hoàn thiện bức tranh về tính chất từ của các nano cluster trên cũng như các siêu nguyên tử tiềm năng khác trong tương lai.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

Danh mục các công trình công bố thuộc danh mục SCIE

1. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Duong Duc La, Son Tung Ngo, Nguyen Minh Tam, Nguyen Van Dang, Nguyen Thanh Tung, “Exploring hydrogen adsorption on nanocluster systems: Insights from DFT calculations of Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)”, *Chemical Physics Letters*, (2023), 831, 140838.

2. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Ngo Tuan Cuong, Phung Thi Hong Van, Duong Duc La, Nguyen Minh Tam, Son Tung Ngo, and Nguyen Thanh Tung, “*Density Functional Study of Size-Dependent Hydrogen Adsorption on Ag_nCr ($n = 1-12$) Clusters*”, *ACS Omega* 2022, 7, 42, 37379–37387.

3. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Duong Duc La, Nguyen Minh Tam, Son Tung Ngo, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Van Dang, Thu Thi Phung, Nguyen Thanh Tung, “*DFT investigation of Au_9M^{2+} nanoclusters ($M = Sc-Ni$): The magnetic superatomic behavior of Au_9Cr^{2+}* ”, *Chemical Physics Letters*, 2022, 793, 139451.

Danh mục các công trình công bố thuộc danh mục quốc tế khác

4. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Nguyen Van Dang and Nguyen Thanh Tung, “*DFT investigation of pyramidal Au_9M^{2+} and $Au_{19}M$ ($M = Sc-Ni$): Similarities and differences of structural evolution, electronic and magnetic properties*”, *Communications in Physics*, 2023, 33, 1, 63-72.

Danh mục các công trình công bố trong nước

5. Nguyen Thi Mai, Ngo Thi Lan, Nguyen Thanh Tung, “*Geometries, stability and dissociation behavior of Ag_nCo clusters ($n = 1-12$): A theoretical investigation*”, *Journal of Military Science and Technology*, 2023, 86, 103-109.

6. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Bui Son Tung, Nguyen Van Dang, and Nguyen Thanh Tung, “*Structures, stabilities and infrared spectra of Ag_nCr clusters ($n=2-12$) by density functional theory calculation*”, *Journal of Military Science and Technology*, 2022, 77, 02.

7. Ngo Thi Lan, Nguyen Thi Mai, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thanh Tung, “*Co-existence of localized magnetic moment and delocalized electronic shell in sub-nanometer Kondo-like systems*”, *Journal of Military Science and Technology*, 2020, 68, 8.

8. Nguyen Thi Mai, Ngo Thi Lan, Phung Thi Thu, Nguyen Van Dang, and Nguyen Thanh Tung, “*A theoretical investigation on $CrCu_n$ ($n = 1-8$) clusters: geometry, stability, and magnetic properties*”, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2021)*, November 4-6th, 2021, Hanoi, Vietnam.