

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 PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Hà Nội – 2024

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 PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Mã số: 9440123

Xác nhận của Học viện

Khoa học và Công  
nghệ

Người hướng dẫn 1

(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2

(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

Hà Nội – 2024

**LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận án: "*Nghiên cứu tương tác vật lý giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim  $Au_nM^{2+}$  ( $M = Sc - Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Hà nội, ngày ..... tháng .....năm 2024*

**Tác giả luận án**

*(Ký và ghi rõ họ tên)*

**Ngô Thị Lan**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới tập thể hướng dẫn là PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng và PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng. Tôi là một nghiên cứu sinh may mắn khi có tập thể thầy hướng dẫn đều là những nhà khoa học đầy đam mê và nhiệt huyết với nghiên cứu khoa học cũng như giảng dạy và đào tạo. Các Thầy đã định hướng cho tôi trong tư duy khoa học, truyền lửa đam mê nghiên cứu và tận tình chỉ bảo, tạo rất nhiều thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới các cán bộ, giảng viên và các anh chị em đồng nghiệp tại viện Khoa học và Công nghệ, trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên – 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 tới các Thầy giáo, Cô giáo và các anh chị, các em tại phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, phòng Công nghệ Plasma, Viện Khoa học vật liệu - nơi tôi học tập và nghiên cứu 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 tới TS. Ngô Sơn Tùng phòng thí nghiệm Vật lý sinh học – Lý thuyết và Tính toán, Trường Đại học Tôn Đức Thắng, TS. Nguyễn Minh Tâm, khoa Cơ bản, Trường Đại học Phan Thiết và PGS.TS. Ngô Tuấn Cường, khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội về những hợp tác nghiên cứu và những bài luận quý báu trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành đến các Thầy cô giáo thuộc 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 được gửi lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Thị Mai, ThS. Lê Thị Hồng Phong, ThS. Tạ Ngọc Bách, TS. Phùng Thị Thu – phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn và phòng Hiện vi điện tử – Viện Khoa học vật liệu đã có những lời động viên, khích lệ tinh thần và sự giúp đỡ nhiệt tình trong suốt thời gian tôi thực hiện luận án. Những lời động viên đã giúp tôi có thêm nhiều động lực, vượt qua những giai đoạn khó khăn để hoàn thành chương trình học nghiên cứu sinh.

Tôi xin chân 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 trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Luận án này được hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số: B2020-TNA-16, đề tài khoa học công nghệ cấp Viện Hàn lâm Việt Nam, mã số: VAST03.03/21-22 và TĐHYD0.04/22-24.

Lời cảm ơn sau cùng xin được dành cho những yêu thương, sự mong đợi của chồng, hai con và sự hỗ trợ, cổ vũ của tất cả những người thân yêu trong gia đình nội, ngoại cùng bạn bè thân thiết. Những nguồn lực tinh thần lớn lao đó đã giúp con/em/chị/mẹ có thêm nhiều động lực để hoàn thành bản luận án này.

*Hà nội, ngày ..... tháng .....năm 2024*

**Tác giả luận án**

*(Ký và ghi rõ họ tên)*

**Ngô Thị Lan**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN .....	II
LỜI CẢM ƠN .....	II
MỤC LỤC.....	IV
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU .....	VI
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU .....	VIII
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ .....	IIX
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NANO CLUSTER HỢP KIM .....	5
1.1. Tổng quan nano cluster.....	5
1.1.1. Khái niệm nano cluster.....	5
1.1.2. Lý thuyết vỏ điện tử .....	6
1.1.3. Lý thuyết vỏ hình học.....	11
1.1.4. Tiềm năng ứng dụng của nano cluster .....	13
1.2. Nano cluster hợp kim.....	15
1.2.1. Tính ổn định, bền vững .....	15
1.2.2. Tính chất từ.....	18
1.2.3. Tính xúc tác .....	21
1.3. Tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim .....	27
1.3.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới .....	28
1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước .....	32
1.3.3. Một số vấn đề nghiên cứu .....	35
1.4. Kết luận Chương 1 .....	37
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	38
2.1. Đối tượng nghiên cứu .....	38
2.2. Phương pháp nghiên cứu .....	38
2.2.1. Các phương pháp tính toán lượng tử.....	38
2.2.2. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) .....	39
2.3. Bộ hàm cơ sở .....	43
2.4. Phần mềm tính toán .....	45
2.5. Phương pháp tính toán.....	46

2.5.1. Xây dựng quy trình tính toán .....	46
2.5.2. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp tính toán với số liệu thực nghiệm	48
2.6. Kết luận Chương 2.....	61
CHƯƠNG 3. TƯƠNG TÁC ĐIỆN TỬ <i>S-D</i> TRONG CÁC HỆ NANO CLUSTER HỢP KIM.....	62
3.1. Tương tác điện tử <i>s-d</i> trong các hệ nano cluster hợp kim $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ) ...	62
3.1.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	62
3.1.2. Lai hóa orbital trên nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	64
3.1.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	70
3.2. Tương tác điện tử <i>s-d</i> trong các hệ nano cluster hợp kim $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ) ....	75
3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster $Ag_nCr$ .....	75
3.2.2. Lai hóa orbital trên nano cluster $Ag_nCr$ .....	77
3.2.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster $Ag_nCr$ .....	82
3.3. Kết luận Chương 3.....	88
CHƯƠNG 4. ẢNH HƯỞNG CỦA TƯƠNG TÁC <i>S-D</i> ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CỦA NANO CLUSTER HỢP KIM .....	89
4.1. Nano cluster hợp kim $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ) .....	89
4.1.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	89
4.1.2. Độ bền vững của nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	95
4.1.3. Tương tác của nano cluster $Au_9M^{2+}$ với $H_2$ .....	98
4.2. Nano cluster hợp kim $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ) .....	112
4.2.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $Ag_nCr$ .....	112
4.2.2. Độ bền vững của nano cluster $Ag_nCr$ .....	114
4.2.3. Tương tác của nano cluster $Ag_nCr$ với $H_2$ .....	117
4.3. Kết luận Chương 4.....	133
KẾT LUẬN CHUNG.....	134
KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO .....	135
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN.....	136
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ..	136
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	137

## 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
$E_{\text{ads}}$	Năng lượng hấp phụ
$E_g$	Năng lượng vùng cấm
$E_{\text{XC}}$	Năng lượng tương quan trao đổi
$\hat{H}$	Toán tử Hamilton
n	Số nguyên tử
T	Nhiệt độ
$\Delta_2 E$	Chênh lệch năng lượng bậc hai
$\Psi$	Hàm sóng
$\omega_0$	Tần số dao động
$\mu_B$	Magnetron Bohr
$\hat{T}$	Động năng
$\hat{V}$	Thế năng tương tác
$\rho$	Mật độ electron
p	Toán tử động lượng
$\vec{r}$	Tọa độ electron
U	Độ dịch chuyển
$\hbar$	Hằng số Planck rút gọn
$E_n$	Trị riêng
$l$	Toán tử mô men động lượng



## 2. Danh mục chữ viết tắt

Viết tắt	Nguyên bản tiếng Anh	Tiếng Việt
<i>BE</i>	Binding energy	Năng lượng liên kết
<i>BL</i>	Bond length	Độ dài liên kết
DOS	Density of state	Mật độ trạng thái
<i>DE</i>	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
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate	Tọa độ phản ứng nội tại
IS	Intermediate State	Trạng thái trung gian
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
LC	Long-range correction	Hiệu chỉnh tương tác xa
MO	Molecular orbital	Orbital phân tử
MP	Moller-Plesset	Lý thuyết nhiễu loạn
STO-3G	Slater type orbital	Bộ hàm cơ sở STO-3G
PES	Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử
TS	Transition state	Trạng thái chuyển tiếp
TOF	Time-of-flight	Thời gian bay

## DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

<i>Bảng 2.1.</i> Độ bội spin, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $Au_2$ và $AuM$ ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ và $Ni$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm khác nhau. ....	49
<i>Bảng 2.2.</i> Độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $AuH$ và $MH$ ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm khác nhau. ....	55
<i>Bảng 2.3.</i> Cấu trúc hình học bền, độ bội spin và khoảng cách giữa nguyên tử H với nano cluster ( $d_{H-AuM}$ , Å) $AuM-H_2$ và $AuM-2H$ ( $M = Sc-Ni$ ) được tính toán sử dụng phương pháp BP86 và phương pháp có hiệu chỉnh tương tác xa LC-BP86. ....	58
<i>Bảng 2.4.</i> Độ bội spin, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster $Ag_2$ , $Cr_2$ và $AgCr$ tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. ....	59
<i>Bảng 3.1.</i> Cấu trúc điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M và cấu trúc điện tử của các nano cluster $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ). ....	65
<i>Bảng 3.2.</i> Cấu trúc điện tử của các nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ). ....	77
<i>Bảng 4.1.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $Au_{10}^{2+}$ và $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ) theo các kênh phân ly 4.4; 4.5; 4.6; 4.7; 4.8 và 4.9. ....	96
<i>Bảng 4.2.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Sc-Ni$ ). ....	103
<i>Bảng 4.3.</i> 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 $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Sc-Ni$ ). ....	105
<i>Bảng 4.4.</i> 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 $H_2$ . ....	111
<i>Bảng 4.5.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ). ....	116
<i>Bảng 4.6.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) và giá trị chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-12$ ). ....	122
<i>Bảng 4.7.</i> Năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ , eV) và độ dài liên kết H-H ( $d_{H-H}$ , Å) của các nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-12$ ). ....	124
<i>Bảng 4.8.</i> 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 $H_2$ . ....	131

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

<i>Hình 1.1.</i> Cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các vật liệu phụ thuộc theo kích thước .....	5
<i>Hình 1.2.</i> Phổ khối của nano cluster $\text{Na}_N$ ( $N = 4-92$ ).....	7
<i>Hình 1.3.</i> Mô hình Jellium. ....	7
<i>Hình 1.4.</i> Mức năng lượng và số lượng điện tử chiếm giữ tối đa tương ứng của các orbital trong các giếng thế hình cầu, hình trung gian và hình vuông. ....	8
<i>Hình 1.5.</i> Sơ đồ điền đầy các mức năng lượng của nano cluster $\text{Na}_{40}$ theo mô hình cấu trúc vỏ điện tử. ....	9
<i>Hình 1.6.</i> Sơ đồ phân bố mức năng lượng lớp vỏ điện tử của các nano cluster phụ thuộc theo phương biến dạng; các phương biến dạng oblate (trái) và prolate (phải) lần lượt tương ứng với biến dạng nén và biến kéo dãn....	10
<i>Hình 1.7.</i> Phổ khối của nano cluster $\text{Ti}_N^+$ (trái). Cấu trúc hình học bền của các nano cluster kim loại chuyển tiếp được tiên đoán bằng lý thuyết vỏ nguyên tử (phải): lưỡng tháp ngũ giác ( $N = 7$ ), nhị thập diện ( $N = 13$ ), BCC ( $N = 15$ ) và hai nhị thập diện chồng khít ( $N = 19$ ). ....	12
<i>Hình 1.8.</i> Ảnh hưởng của cấu trúc điện tử tới cấu trúc hình học bền, sự bền vững và các tính chất của nano cluster. ....	14
<i>Hình 1.9.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster $\text{Au}_{n+1}$ và $\text{PdMg}_n$ ( $n = 2-20$ ). ....	17
<i>Hình 1.10.</i> Năng lượng phân ly (trái) và phổ quang phân ly (phải) của nano cluster $\text{Co}_m\text{O}_n^+$ . ....	18
<i>Hình 1.11.</i> Mô men từ của các nano cluster phụ thuộc vào kích thước. Ở kích thước nhỏ, mô men từ trên mỗi nguyên tử tương đương với $1 \mu_B$ , $2 \mu_B$ và $3 \mu_B$ : (A) Ni, (B) Co, (C) Fe.....	19
<i>Hình 1.12.</i> Tổng mô men từ biến đổi theo cấu trúc của nano cluster $\text{Co}_{11}\text{Mn}_2$ . (1), (2), (3) và (4) tương ứng với các vị trí nguyên tử Mn thay thế cho nguyên tử Co .....	20
<i>Hình 1.13.</i> Nano cluster $\text{Au}_n$ phụ thuộc theo kích thước trong phản ứng tách nước ...	22
<i>Hình 1.14.</i> Hoạt tính xúc tác của các nano cluster $\text{Ag}_{44}$ và $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$ .....	23
<i>Hình 1.15.</i> Phổ hồng ngoại thực nghiệm và mô phỏng của nano cluster hợp kim $\text{Al}_n\text{V}_2\text{H}_2^+$ ( $n = 2, 3, 6, 8-12$ ) phụ thuộc theo kích thước.....	25

<i>Hình 1.16.</i> Một số siêu nguyên tử điển hình.....	29
<i>Hình 1.17.</i> Các mức năng lượng của một electron và mật độ phân bố điện tích trong nano cluster $\text{Na}_8\text{V}$ .....	30
<i>Hình 1.18.</i> Sự biến đổi cấu trúc hình học và độ bội spin của nano cluster $\text{Au}_{20}$ khi pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp $3d$ .....	34
<i>Hình 1.19.</i> Biểu đồ quỹ đạo phân tử với hình ảnh của các orbital phân tử và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster $\text{Au}_{19}\text{Cr}$ .....	35
<i>Hình 1.20.</i> Cấu trúc hình học và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster $\text{Au}_{10}^{2+}$ .....	36
<i>Hình 2.1.</i> Biểu đồ quy trình tối ưu hóa năng lượng, tương tác với hydrogen của các nano cluster hợp kim.....	47
<i>Hình 2.2.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $\text{Au}_2$ , $\text{AuM}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. ....	54
<i>Hình 2.3.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $\text{AuH}$ và $\text{MH}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.....	56
<i>Hình 2.4.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster $\text{Ag}_2$ , $\text{Cr}_2$ và tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. ....	60
<i>Hình 3.1.</i> Trạng thái spin bền ( $2S+1$ ) và điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital $3d$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp $M$ (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ ). ....	63
<i>Hình 3.2.</i> Biểu đồ phân mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) với hình ảnh các orbital phân tử và orbital $3d$ định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp $M$ .....	68
<i>Hình 3.3.</i> Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ ). ....	72
<i>Hình 3.4.</i> Trạng thái spin bền ( $2S+1$ ) và điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital $3d$ của nguyên tử $\text{Cr}$ (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$ ( $n = 2-12$ ). ....	76
<i>Hình 3.5.</i> Biểu đồ phân bố mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$ ( $n = 2-12$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital $3d$ định xứ...	79

<i>Hình 3.6.</i> Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền $Ag_nCr$ ( $n = 2-7$ ). ...	83
<i>Hình 3.7.</i> Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền $Ag_nCr$ ( $n = 8-12$ ). .	86
<i>Hình 4.1.</i> Cấu trúc hình học bền của nano cluster $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ). Trong đó các màu trắng, xám, chì, hồng, tím, xanh dương, xanh đậm và màu vàng tương ứng với các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Au.....	90
<i>Hình 4.2.</i> Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của nano cluster $Au_9M^{2+}$ .....	93
<i>Hình 4.3.</i> Sự chênh lệch năng lượng liên kết trung bình giữa các nano cluster $AuM$ và $Au_2$ ; $Au_9M^{2+}$ và $Au_{10}^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ).....	93
<i>Hình 4.4.</i> Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ ) theo các kênh phân ly (4.4) $\rightarrow$ (4.9). .....	98
<i>Hình 4.5.</i> Cấu trúc hình học bền của các nano cluster $Au_9M^{2+}$ , $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Sc-Ni$ ). Màu vàng, màu đỏ đại diện cho các nguyên tử Au và H. Các màu trắng, xám, chì, màu đỏ tươi, tím, xanh dương và màu xanh đậm biểu diễn các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni.....	99
<i>Hình 4.6.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster $Au_9M^{2+}$ , $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Sc-Ni$ ). .....	102
<i>Hình 4.7.</i> Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Sc-Cr$ ). .....	106
<i>Hình 4.8.</i> Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ( $M = Mn-Ni$ ).....	107
<i>Hình 4.9.</i> 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 $H_2$ trên các nano cluster $Au_9Sc^{2+}$ , $Au_9Ti^{2+}$ , $Au_9Mn^{2+}$ và $Au_9Fe^{2+}$ .....	109
<i>Hình 4.10.</i> Sự phát triển cấu trúc hình học bền của nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ )...	113
<i>Hình 4.11.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr$ và $Ag_{n+1}$ ( $n = 2-12$ ).....	114
<i>Hình 4.12.</i> Chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ).....	115

<i>Hình 4.13.</i> Năng lượng phân ly của các nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 1-12$ ).....	117
<i>Hình 4.14.</i> Cấu trúc hình học bền của các nano cluster hợp kim $Ag_nCr$ , $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-12$ ). Màu xanh nhạt, tím và đỏ tương ứng với các nguyên tử Ag, Cr và H.....	118
<i>Hình 4.15.</i> Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-12$ ).....	121
<i>Hình 4.16.</i> Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-12$ ).....	123
<i>Hình 4.17.</i> Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 2-5$ ).....	126
<i>Hình 4.18.</i> Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 6-9$ ).....	127
<i>Hình 4.19.</i> Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster $Ag_nCr-H_2$ và $Ag_nCr-2H$ ( $n = 10-12$ ).....	128
<i>Hình 4.20.</i> 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 $Ag_nCr$ ( $n = 2-4, 6-7$ ).....	129

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

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) [1]. 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 [2, 3]. Ở kích thước này, các nano cluster sẽ xuất hiện hiệu ứng bề mặt và hiện tượng giam giữ lượng tử, vì vậy cấu trúc và tính chất của các nano cluster về cơ bản khác với cấu trúc và tính chất của chính chúng ở dạng khối. Ví dụ, Au (vàng) ở dạng khối được biết đến trở về mặt hóa học, tuy nhiên ở dạng nano cluster chúng lại hoạt động hóa học mạnh và có khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng oxi hóa CO, khử NO, hấp phụ lưu trữ H<sub>2</sub> (hydrogen) [4-6]. 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) [7, 8]. Khả năng điều chỉnh các đặc tính 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 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, giá thành rẻ 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 rằng, các nano cluster hợp kim của kim loại quý (Au, Ag) pha tạp kim loại chuyển tiếp có thể 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 [9] 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 của luận án

Làm rõ tương tác giữa các điện tử tự do - điện tử định xứ trong các hệ nano cluster của kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc - Ni$ ) 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. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Các nano cluster hợp kim được nghiên cứu trong luận án bao gồm:

- Nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc - Ni$ ).
- Nano cluster hợp kim  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

## 4. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp tính toán lượng tử phiếm hàm mật độ (Density functional theory: DFT) được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 kết hợp với phần mềm hỗ trợ Gaussview.

- Lý thuyết lớp vỏ hình học và vỏ điện tử của nano cluster.

## 5. Ý nghĩa khoa học của luận án

*Luận án góp phần làm rõ:*

- Làm rõ ảnh hưởng của tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ tới sự hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học bền, độ bền vững trong các hệ

nano cluster hợp kim của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

- Nâng cao hiểu biết về quy luật biến đổi cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và tính chất của nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

- Góp phần hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng động học phản ứng với  $H_2$  của các nano cluster hợp kim. Làm rõ được quá trình động học phản ứng với  $H_2$  của các hệ nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

## **6. Những điểm mới của luận án**

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

## **Bố cục của luận án**

Luận án được trình bày trong 149 trang bao gồm: phần mở đầu, 4 chương nội dung và kết quả cụ thể như sau:

**Mở đầu:**

**Chương 1: Tổng quan về nano cluster hợp kim.**

**Chương 2: Phương pháp nghiên cứu.**

**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.**

Luận án này được thực hiện bởi 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 Tôn Đức Thắng.

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.

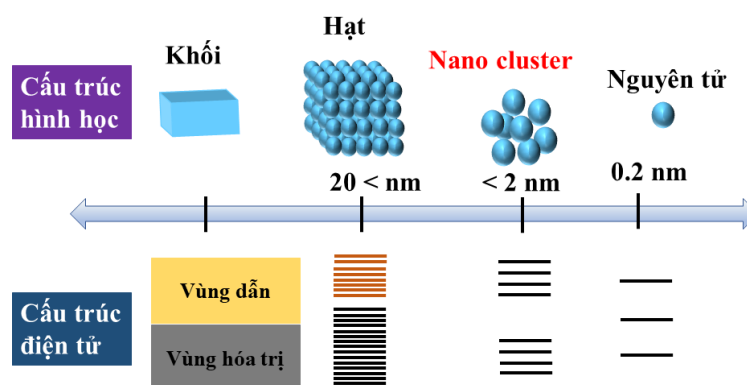
## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NANO CLUSTER HỢP KIM

### 1.1. Tổng quan nano cluster

#### 1.1.1. Khái niệm 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 tử, được gọi là nano cluster [1]. Nano cluster có cấu trúc điện tử với các đặc điểm đại diện cho trạng thái trung gian của vật chất giữa kích thước nguyên tử và các hạt/cấu trúc nano có kích thước vài chục tới vài trăm nano mét. 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 kim loại khác nhau được gọi là các nano cluster hợp kim.

Nano cluster được nghiên cứu và phát triển từ rất sớm, ngay từ những năm 1967 [10], tuy nhiên 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. Các nhà khoa học tiếp cận nano cluster với 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 [11]. Mặc dù, các nghiên cứu 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 lĩnh vực khoa học về nano cluster phát triển theo cách chưa từng thấy ở các vật liệu tự nhiên.



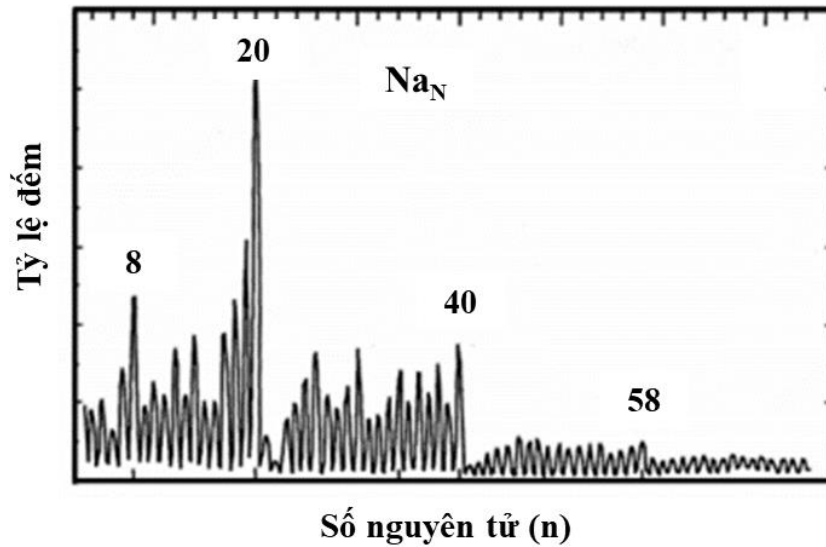
Hình 1.1. Cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các vật liệu phụ thuộc theo kích thước.

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 ứng với các mức năng lượng khác với lớp vỏ điện tử của mỗi nguyên tử thành phần trong nano cluster. Chỉ cần thêm, 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 [12]. 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 ( $E_g$ , 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.

### ***1.1.2. Lý thuyết vỏ điện tử***

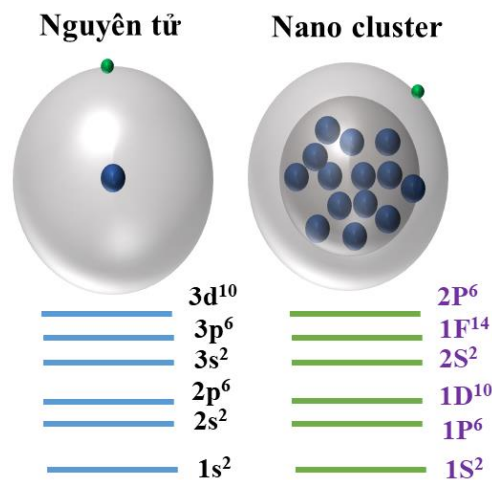
#### ***1.1.2.1. Mô hình cấu trúc lớp vỏ điện tử đơn giản Jellium***

Cấu trúc điện tử của các nano cluster được biết đến rộng rãi với khả năng biến đổi mạnh phụ thuộc vào số lượng nguyên tử. Mối quan hệ giữa cấu trúc điện tử và kích thước nano cluster đã được phát hiện lần đầu tiên trên các nano cluster  $\text{Na}_N$ . Bằng quan sát phổ khối vào năm 1984, nhóm nghiên cứu của Knight và cộng sự [13] đã quan sát thấy các nano cluster  $\text{Na}_N$  tại  $N = 8, 20, 40, 58$  và  $92$  nguyên tử có tín hiệu phổ khối tăng bất thường so với các kích thước lân cận khác (Hình 1.2).



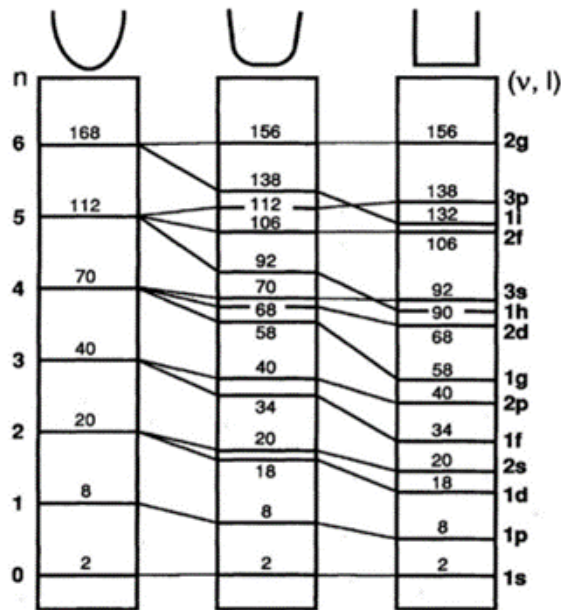
Hình 1.2. Phổ khối của nano cluster  $\text{Na}_N$  ( $N = 4-92$ ) [13]

Điều này được giải thích bằng sự hình thành và biến đổi lớp vỏ điện tử của nano cluster  $\text{Na}_N$  theo số lượng các nguyên tử dựa trên mô hình Jellium với giả thuyết các điện tích hạt nhân trong nano cluster  $\text{Na}_N$  phân bố đồng đều trong một khối hình cầu sao cho các điện tử hóa trị  $3s$  của mỗi nguyên tử Na di chuyển tự do xung quanh theo các quỹ đạo khác nhau. Khi đó, các điện tích dương được định xứ bên trong hạt nhân còn các điện tử hóa trị chuyển động tự do xung quanh hạt nhân tương tự như trong nguyên tử (Hình 1.3) [14]. Ở những kích thước nhất định, số lượng các điện tử hóa trị điền đầy một mức mức năng lượng nào đó thì độ ổn định của các nano cluster này sẽ được tăng cường. Đối với nano cluster  $\text{Na}_N$ , sự tăng cường độ ổn định được ghi nhận tương ứng với kích thước có số điện tử là 2, 8, 20, 34, 40... Các giá trị này tương ứng với sự điền đầy lớp vỏ điện tử  $1S/1P/1D/2S/1F/\dots$



Hình 1.3. Mô hình Jellium [14].

Như vậy, mô hình cấu trúc lớp vỏ hình cầu có thể giải thích các hiệu ứng định tính lớp vỏ điện tử trong các đặc tính phụ thuộc vào kích thước của các nano cluster kim loại đơn giản, trong đó các điện tử hóa trị của các nguyên tử cấu thành có thể được coi là chuyển động tự do trong trường thế tạo bởi ion dương. Tuy nhiên, mô hình đơn giản này không thể chứng minh hiện tượng này có thể được mở rộng cho các nano cluster không đồng nhất được tạo ra từ hai hay nhiều nguyên tử khác nhau. Mật độ điện tử, ái lực điện tử và năng lượng ion hóa khác nhau của nguyên tử pha tạp làm xáo trộn điện thế hiệu dụng của các điện tử hóa trị. Khi đó, thứ tự các mức năng lượng điện tử và hành vi phân chia điện tử cũng bị ảnh hưởng bởi điện thế thay đổi này, dẫn đến cấu trúc hình học của các nano cluster thay đổi, tạo ra các giếng thế cùng với các lớp vỏ điện tử khác nhau. Mô hình Jellium do đó có thể dựa trên giếng thế hình cầu, hình trung gian hoặc hình vuông để mô tả các nano cluster phức tạp (Hình 1.4) [13].



Hình 1.4. Mức năng lượng và số lượng điện tử chiếm giữ tối đa tương ứng của các orbital trong các giếng thế hình cầu, hình trung gian và hình vuông [13].

Để xác định cấu hình điện tử tương ứng với mỗi giếng thế năng khác nhau, chúng tôi xem xét phương trình toán tử Hamiltonian của hệ đơn hạt với khối lượng  $m$  chuyển động trong giếng thế năng đẳng hướng ba chiều có dạng [15]:

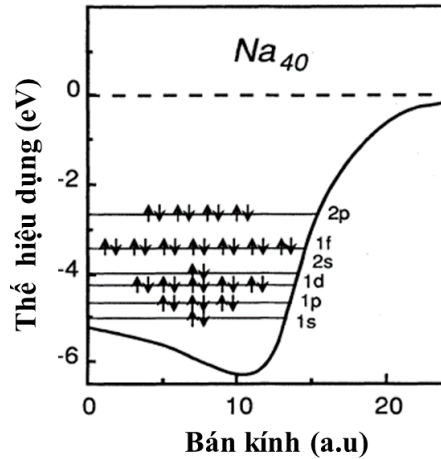
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 r^2}{2} - U\hbar\omega_0 \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{2} \right] \quad (1.1)$$

Trong đó  $p$  và  $r$  là toán tử động lượng và tọa độ electron chưa ghép cặp,  $\omega_0$  là tần số dao động,  $l$  là toán tử mô men động lượng và  $n$  là số vỏ. Hằng số  $U$  (độ dịch chuyển) được điều chỉnh để phù hợp với các giá trị thực nghiệm. Số hạng  $\frac{p^2}{2m}$  biểu thị động năng của electron. Số hạng  $\frac{m\omega_0^2 r^2}{2}$  là thế năng tương tác giữa hạt nhân và điện tử. Số hạng  $U\hbar\omega_0 \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{2} \right]$  mô tả sự thay đổi hình dạng của giếng thế trong khi năng lượng trung bình của lớp vỏ là không đổi.

Giải phương trình 1.1 ta thu được các giá trị về trị riêng:

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{3}{2} \right) - U \left[ l^2 - \frac{n(n+3)}{6} \right] \quad (1.2)$$

Hình 1.4 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 phẳng đáy giếng thế một cách hiệu quả.



Hình 1.5. Sơ đồ điền đầy các mức năng lượng của nano cluster  $Na_{40}$  theo mô hình cấu trúc vỏ điện tử [16].

Đối với một giếng thế hình vuông, cấu hình vỏ điện tử được phát triển theo trình tự như sau:

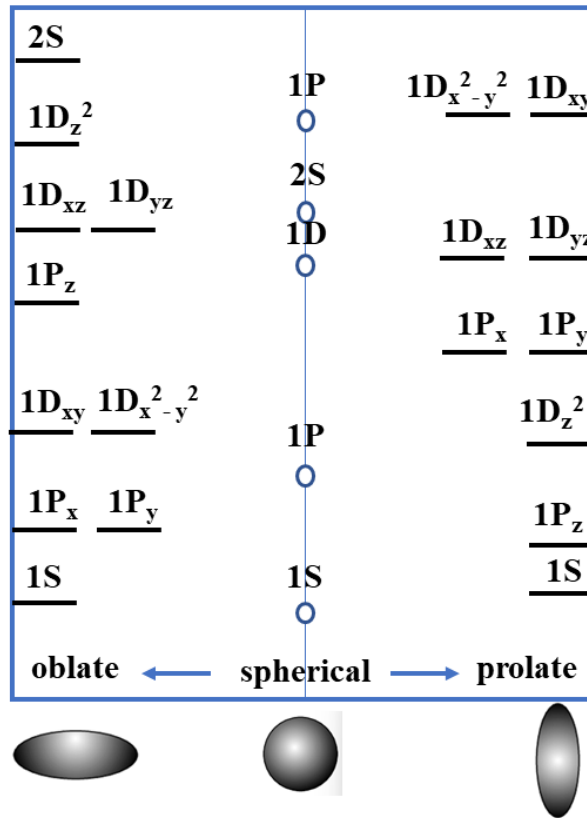
$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^4 1i^{26} 3p^6 \dots \quad (1.3)$$

Ứng với mỗi cấu hình điện tử của nguyên tử thường tồn tại các trạng thái điện tử có năng lượng khác nhau. Chỉ số trên cho biết mức độ suy biến của mỗi mức năng lượng. Cấu hình vỏ điện tử trong giếng thế hình vuông phù hợp với các đặc điểm chính của nano cluster kim loại  $Na_N$ . Khi các lớp vỏ này được lấp đầy, các nano cluster chứa 2, 8, 20, 40, ... tương ứng với  $1s^2 / 1p^6 / 1d^{10} 2s^2 / 1f^4 2p^6$  trở nên rất ổn

định. Trên thực tế, giếng thế có  $U = 0$  là mô hình gần đúng ứng với hầu hết các nano cluster dạng cầu có kích thước nhỏ, chứa ít hơn 20 nguyên tử.

### 1.1.2.2. Mô hình vỏ elip Clemanger-Nilsson

Một hạn chế của mô hình cấu trúc điện tử đơn giản của nano cluster là chỉ có thể mô tả gần đúng với các nano cluster nhỏ có cấu trúc đối xứng và lớp vỏ điện tử điền đầy. Trong đó, các nano cluster có cấu trúc lớp vỏ điện tử không điền đầy thường xuất hiện hiệu ứng Jahn-Teller liên quan đến sự biến dạng cấu trúc tạo bởi lớp vỏ điện tử mở [17]. Khi đó mô hình cấu trúc vỏ điện tử đơn giản Jellium không cho kết quả phù hợp với các đặc điểm cấu trúc quan sát thấy trong phổ khối của nano cluster  $\text{Na}_N$  (Hình 1.2) [13, 18].



Hình 1.6. Sơ đồ phân bố mức năng lượng lớp vỏ điện tử của các nano cluster phụ thuộc theo phương biến dạng; các phương biến dạng oblate (trái) và prolate (phải) lần lượt tương ứng với biến dạng nén và biến kéo dãn [19].

Để khắc phục những hạn chế của mô hình Jellium hình cầu, Clemanger-Nilsson đã phát triển mô hình vỏ elip do sự biến dạng của trường thế gây ra bởi lõi điện tích dương [18]. Mô hình Clemanger-Nilsson cho phép giải thích các đặc điểm của phổ khối quan sát thấy trên các nano cluster có lớp vỏ điện tử lấp đầy một phần.



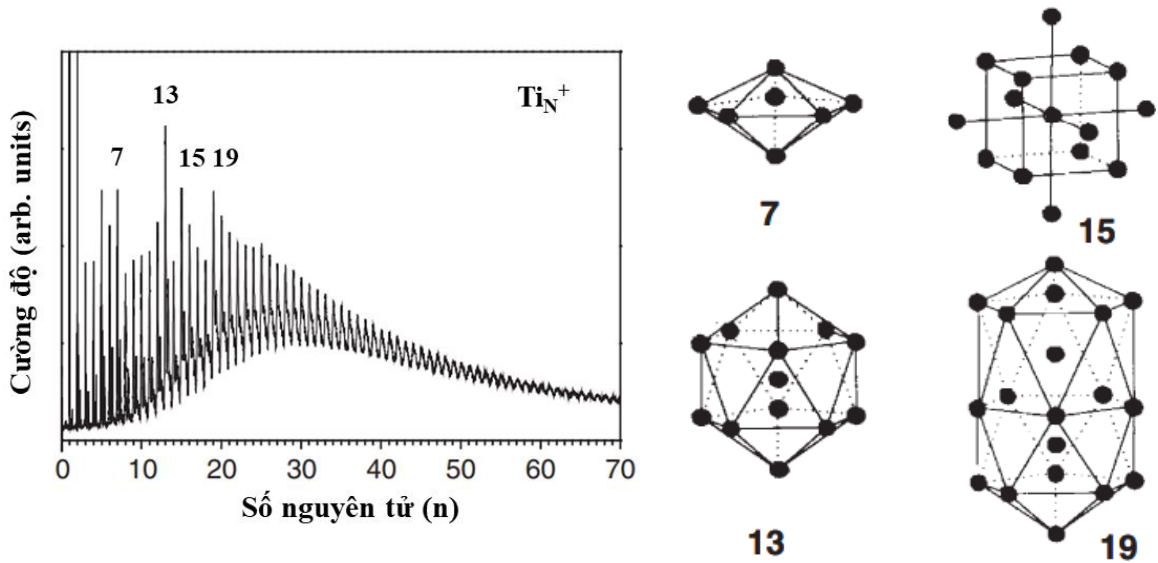
Cấu trúc hình học có sự giảm tính đối xứng dẫn đến sự mất đi tính suy biến ( $2l+1$ ) của mỗi lớp vỏ  $nl$  Jellium, các quỹ đạo  $2l+1$  tách thành cặp số lượng tử chính  $l$  cộng với một trạng thái. Tùy theo phương biến dạng mà xuất hiện các loại biến dạng khác nhau. Hình 1.6 cho thấy có hai loại biến dạng elip tương ứng với biến dạng nén và biến dạng kéo dãn. Tùy vào từng loại biến dạng mà thứ tự các mức năng lượng có sự sắp xếp khác nhau giữa các phân lớp trong cấu trúc điện tử là khác nhau. Trong mô hình elip biến dạng dài, độ dài hai trục ngắn ( $x$  và  $y$ ) bằng nhau và một trục dài hơn ( $z$ ). Đối với các hệ hạt đơn giản trong mô hình hộp, chiều dài hộp càng ngắn tương ứng với mức năng lượng càng cao. Điều này dẫn đến năng lượng của các quỹ đạo Jellium cao nhất đối với những quỹ đạo có biên độ lớn nhất song song với trục  $x$  và  $y$ . Ngược lại, đối với biến dạng elip dẹt, có hai trục dài bằng nhau ( $x, y$ ) và một trục ngắn hơn ( $z$ ). Sự phân tách quỹ đạo gây ra bởi sự biến dạng hình học của nano cluster được sử dụng để giải thích dựa trên cấu trúc lớp vỏ điện tử. Các nano cluster có cấu trúc lớp vỏ điện tử được điền đầy hơn một nửa thường có biến dạng nén. Một nano cluster có cấu trúc điện tử lấp đầy hoàn toàn có dạng hình cầu.

### 1.1.3. Lý thuyết vỏ hình học

Lý thuyết vỏ điện tử có thể mô tả độ bền của nano cluster dựa trên cấu trúc điện tử điền đầy của chúng. Cấu trúc vỏ điện tử điền đầy của các nano cluster kim loại đơn giản đã được giải thích thông qua mô hình Jellium. Khi lớp vỏ điện tử không hoàn toàn điền đầy, mật độ điện tử cũng không còn tuân theo quy luật hình cầu, dẫn đến sự biến dạng trên nền ion tương tự như biến dạng Jahn-Teller trong cấu trúc tinh thể và cấu trúc vỏ điện tử của nano cluster được mô tả bằng mô hình Clemenger-Nilsson [13, 20]. Các nano cluster của 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) các orbital hóa trị ( $sp$ ) được ngăn cách bởi một khoảng trống năng lượng tương đối lớn.

Trong khi các kim loại đơn giản tồn tại các điện tử tự do và hình thành lớp vỏ điện tử như trong các nguyên tử thì các điện tử trong kim loại chuyển tiếp và kim loại đất hiếm là các điện tử cục bộ phân lớp  $d$ . Sự xuất hiện các điện tử phân lớp  $d$  chưa ghép cặp đã làm thay đổi hoàn toàn bức tranh này do số lượng điện tử hóa trị ở phân lớp  $d$  của các nguyên tử này có tính cục bộ cao, chúng không tạo thành lớp vỏ điện tử và tính chất của các nano cluster có chứa kim loại chuyển tiếp biến đổi rất phức

tạp theo thành phần và kích thước nano cluster. Các điện tử hóa trị  $d$  khá cục bộ, làm cản trở sự quan sát cấu trúc vỏ điện tử đơn lẻ trong các nano cluster kim loại chuyển tiếp. Khi đó các nano cluster với độ bền cao thường có cấu trúc vỏ xếp khít giống như các nano cluster khí hiếm. Cho đến nay, chưa có kỹ thuật thực nghiệm nào có thể xác định một cách trực tiếp hình dạng cấu trúc hình học của các nano cluster trong pha khí, bao gồm cả độ dài liên kết và góc liên kết. Các thông tin về cấu trúc hình học của nano cluster bước đầu được đưa ra gián tiếp dựa trên các kỹ thuật thực nghiệm như độ linh động của ion, nhiễu xạ điện tử, quang phổ Raman và quang phổ hồng ngoại. Các dao động tuần hoàn trong phổ khối của các nano cluster đơn giản có kích thước lớn thường được dùng để gián tiếp chỉ ra sự tồn tại của cấu trúc hình học. Các kỹ thuật này đã được sử dụng để quan sát các nano cluster kim loại chuyển tiếp. Kết quả cho thấy rằng nano cluster chứa 13 nguyên tử có độ bền cao trong hầu hết các trường hợp nghiên cứu [21-23].



Hình 1.7. Phổ khối của nano cluster  $Ti_N^+$  (trái) [24]. Cấu trúc hình học bên của các nano cluster kim loại chuyển tiếp được tiên đoán bằng lý thuyết vỏ nguyên tử (phải): lưỡng tháp ngũ giác ( $N = 7$ ), nhị thập diện ( $N = 13$ ), BCC ( $N = 15$ ) và hai nhị thập diện chồng khít ( $N = 19$ ) [24].

Phổ khối thời gian bay (Time-of-flight: TOF) của nano cluster kim loại chuyển tiếp  $Ti_N^+$  theo kích thước cho thấy những đỉnh phổ tăng bất thường tại các kích thước 7, 13, 15 và 19 nguyên tử tương ứng với các dạng cấu trúc hình học đối xứng khác nhau (Hình 1.7). Các đỉnh phổ tăng bất thường này được giải thích liên quan đến cấu trúc thập nhị diện tương ứng với các nano cluster có kích thước với  $N_i = 1 +$

$\sum_{k=1}^i (10k^2 + 2)$  với  $(k \in N)$  nguyên tử. Một số mô hình cấu trúc bền vững của các nano cluster kim loại chuyển tiếp theo lý thuyết vỏ hình học được biểu diễn Hình 1.7. Tính hiệu phổ khối của nano cluster  $Ti_N^+$  tăng bất thường của các nano cluster có kích thước 13 nguyên tử được cho là do chúng có cấu trúc thập nhị diện đối xứng cao, trong khi các nano cluster với kích thước 15 nguyên tử lại tạo thành cấu trúc lập phương tâm mặt (BCC) bền vững về mặt hình học. Cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác được xác định với nano cluster chứa 7 nguyên tử. Với nano cluster 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. Một nano cluster có độ bền vượt trội khi có sự kết hợp đồng thời giữa cấu trúc có lớp vỏ điện tử điền đầy và cấu trúc vỏ hình học đối xứng cao.

#### ***1.1.4. Tiềm năng ứng dụng của nano cluster***

Khác với các vật liệu ở dạng khối, các nano cluster với các tính chất thú vị, vượt trội có thể điều chỉnh theo kích thước và thành phần hứa hẹn nhiều tiềm năng ứng dụng trong việc thu nhỏ các thiết bị điện tử và đặc biệt sẽ là một bước nhảy vọt trong thế giới công nghệ mới. Tùy thuộc vào kích thước và thành phần của nano cluster mà quy luật vận động, phát triển của chúng tuân theo các quy luật cấu trúc lớp vỏ điện tử hoặc cấu trúc lớp vỏ hình học. Các nano cluster của nguyên tử kim loại quý và kim loại điển hình tuân theo quy luật biến đổi cấu trúc vỏ điện tử. Trái lại, các nano cluster của nguyên tử kim loại chuyển tiếp lại có xu hướng phù hợp với quy luật cấu trúc vỏ hình học. Nano cluster chứa đồng thời cả hai loại nguyên tố trên thường có quy luật vận động và phát triển phức tạp, thể hiện sự đan xen của hai loại mô hình trên. Đáng chú ý, ở kích thước vài nano mét hoặc nhỏ hơn, các nano cluster có những mức năng lượng rời rạc, các điện tử hóa trị trên từng nguyên tử trong nano cluster chuyển động tự do trong một trong một trường thế tạo bởi lõi ion dương 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 nhất định. Trong khi lớp vỏ điện tử chung của nano cluster đóng vai trò quan trọng đến sự hình thành cấu trúc hình học, tính bền vững của nano cluster thì các điện tử định xứ lại có vai trò quan trọng trong quyết định đến tính chất của nano cluster như tính chất từ, tính xúc tác, ...[25-27].

Trong lĩnh vực từ học, các nano cluster hợp kim càng trở nên đặc biệt do tương tác liên kết yếu giữa các điện tử định xứ và điện tử tự do, các trạng thái từ của nano cluster có thể thay đổi chỉ bằng cách tác động lên nano cluster một năng lượng nhỏ. Khả năng biến đổi tính chất từ dưới tác dụng của năng lượng kích thích giúp cho nano cluster được kỳ vọng có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực nano spintronic trong tương lai. Trong lĩnh vực xúc tác, các nano cluster trở thành đối tượng được đặc biệt quan tâm nghiên cứu do tỷ lệ diện tích bề mặt so với thể tích tương đối lớn. Mỗi nano cluster khi đó có đóng vai trò là một tâm xúc tác nhân tạo trong quá trình phản ứng. Hoạt tính xúc tác của nano cluster có thể thay đổi theo những chủ đích bên ngoài bằng cách thêm hoặc thay thế vào nano cluster các nguyên tố mới đóng vai trò như những tâm xúc tác mới, dẫn đến sự thay đổi cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, phân bố điện tử của nano cluster. Như vậy, với khả năng điều chỉnh tính chất điện tử ở thang nguyên tử cho thấy các nano cluster hứa hẹn sẽ mang lại những tính chất mới lạ, bất ngờ mà tại đó có thể thay đổi khả năng xúc tác của các vật liệu theo chủ đích. Nhờ vào quy luật vật động và phát triển trên nên nghiên cứu các nano cluster là lĩnh vực nghiên cứu tiềm năng, có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.



Hình 1.8. Ảnh hưởng của cấu trúc điện tử tới cấu trúc hình học bền, sự bền vững và các tính chất của nano cluster.

Ví dụ, nano cluster  $\text{Cu}_{12}\text{Cr}$  có độ bền vững lớn có thể coi là một siêu nguyên tử khí trơ có cấu trúc điện tử điền đầy theo quy tắc hình cầu với 18 điện tử tương ứng với cấu trúc thập nhị diện hoàn hảo, trong đó nguyên tử pha tạp bị nhốt ở chính giữa. Trong khi, nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  có 20 trong 25 điện tử hóa trị tham đóng góp vào sự

hình thành cấu trúc vỏ điện tử điền đầy theo quy tắc trường tứ diện với 20 điện tử  $1S^21P^62S^21D^{10}$  tương ứng với cấu trúc hình học có dạng tứ diện đối xứng cao. Số điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử Cr là nguồn gốc gây ra từ tính và tiềm năng xúc tác cho nano cluster này [28].

## 1.2. Nano cluster hợp kim

Nano cluster được tạo ra từ hai hay nhiều loại nguyên tử kim loại khác nhau có trật tự hóa học và cấu trúc hình học nhất định thực hiện một chức năng cụ thể được gọi là nano cluster hợp kim [29]. Sự kết hợp của các nguyên tử kim loại khác nhau này không chỉ làm tăng cường các thuộc tính liên quan đến các nguyên tử kim loại đơn lẻ của chúng mà còn làm xuất hiện nhiều thuộc tính thú vị, mở ra cơ hội cho nhiều ứng dụng tiềm năng. Các nano cluster có thể chứa các nguyên tố kim loại chuyển tiếp khác nhau, các nguyên tố kim loại quý khác nhau hay cả nguyên tố kim loại điển hình, kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Khi đó, sự hình thành và phát triển cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, cơ chế vật lý, hóa học của các nano cluster hợp kim trở nên rất phức tạp. Một trong những cách trực tiếp để tạo ra nano cluster hợp kim mà tại đó có thể điều khiển chính xác kích thước và thành phần là pha tạp các nguyên tố kim loại lại với nhau. Việc đưa các nguyên tố kim loại pha tạp có chủ đích vào nano cluster kim loại sẽ làm biến đổi cấu trúc hình học hoặc thay đổi cấu trúc lớp vỏ điện tử của nano clusters nên, từ đó làm thay đổi các đặc tính hóa học/vật lý của chúng. Tùy vào mục đích nghiên cứu mà sự pha tạp các loại nguyên tố khác nhau sẽ tạo ra các nano cluster hợp kim có đặc trưng hóa lý khác nhau.

### 1.2.1. Tính ổn định, bền vững

Tính ổn định và sự bền vững của các nano cluster là yếu tố quan trọng, quyết định đến sự tồn tại và khả năng ứng dụng của một nano cluster [30]. Do đó, khảo sát tính bền vững của các nano cluster là tiền đề trước khi khảo sát các tính chất vật lý trong nghiên cứu nano cluster. Sự bền vững của nano cluster không chỉ phụ thuộc vào trạng thái điện tích, kích thước và thành phần của nano cluster [31-33]. Sự bền vững của các nano cluster được đánh giá thông qua trạng thái tĩnh và trạng thái nhiệt động lực học của các nano cluster. Sự bền vững của các nano cluster ở trạng thái tĩnh được đánh giá thông qua năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) giữa các nguyên tử và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster [34, 35]. Sự bền

vững của các nano cluster còn được đánh giá thông qua độ bền nhiệt động lực học của các nano cluster dựa vào năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) [36].

*Năng lượng liên kết trung bình và chênh lệch năng lượng bậc hai*

Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của một nano cluster được định nghĩa là sự chênh lệch giữa tổng năng lượng của tất cả các nguyên tử tự do cấu thành nano cluster và tổng năng lượng của nano cluster.  $BE$  của nano cluster trung hòa điện tích  $A_nB_m$  và nano cluster mang điện tích  $A_nB_m^+$  được xác định thông qua biểu thức sau [37]:

$$BE_{A_nB_m} = \frac{BE}{n+m} = \frac{nE_A + mE_B - E_{A_nB_m}}{n+m} \quad (1.4)$$

$$BE_{A_nB_m^+} = \frac{BE}{n+m} = \frac{nE_A + E_B^+ + (m-1)E_B + E_{A_nB_m^+}}{n+m} \quad (1.5)$$

Trong đó:  $BE$  là năng lượng liên kết trung bình (eV),  $E_A$ ,  $E_B$  và  $E_B^+$  là năng lượng của các nguyên tử tự do ở trạng thái trung hòa và trạng thái mang điện tích cấu thành nano cluster;  $m$ ,  $n$  là số nguyên tử  $A$ ,  $B$ .  $E_{A_nB_m}$ ,  $E_{A_nB_m^+}$  là tổng năng lượng của nano cluster trung hòa và nano cluster mang điện tích ở trạng thái cơ bản.

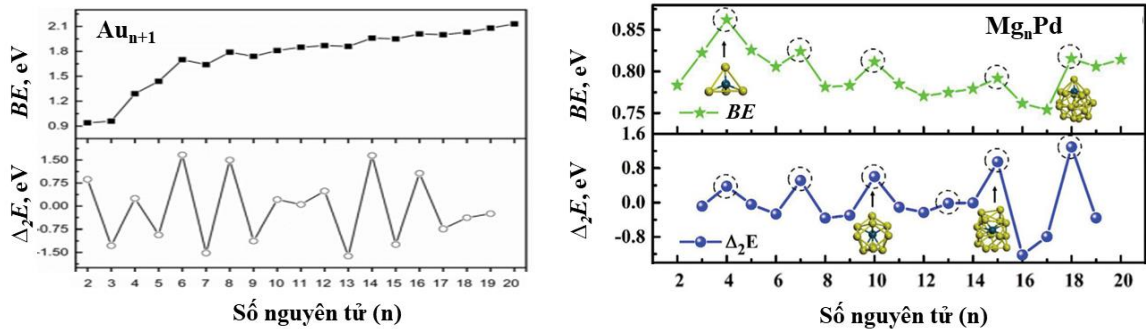
Ngoài ra, độ bền tương đối giữa các nano cluster phụ thuộc vào kích thước được kiểm tra thông qua xác định giá trị chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV). Chênh lệch năng lượng bậc hai của các nano cluster đơn nguyên tử và nano cluster hợp kim được xác định như sau [37]:

$$\Delta_2E(A_n) = E(A_{n+1}) + E(A_{n-1}) - 2E(A_n) \quad (1.6)$$

$$\Delta_2E(A_nB) = E(A_{n+1}B) + E(A_{n-1}B) - 2E(A_nB) \quad (1.7)$$

Trong đó,  $E$  là tổng năng lượng của các nano cluster tương ứng. Ví dụ, độ bền của các nano cluster  $Au_n$  [38] và  $Mg_nPd$  ( $n = 2-20$ ) [39] xác định thông qua  $BE$  được tính toán dựa trên biểu thức (1.4 và 1.5) và  $\Delta_2E$  thông qua các biểu thức (1.6 và 1.7). Kết quả được hiển thị trong Hình 1.9. Đối với nano cluster  $Au_n$ ,  $BE$  thay đổi mạnh phụ thuộc theo kích thước của nano cluster. Tính toán  $\Delta_2E$  của nano cluster  $Au_n$  cho thấy giá trị  $\Delta_2E$  của các nano cluster với số nguyên tử chẵn lớn hơn các nano cluster có số nguyên tử lẻ tương ứng. Các cực đại  $\Delta_2E$  xuất hiện ở kích thước  $n = 6, 8$  và  $14$  nguyên tử tương ứng với giá trị  $\Delta_2E$  lớn ( $1,50 - 1,67$  eV). Cho thấy các nano cluster  $Au_6$ ,  $Au_8$  và  $Au_{14}$  có độ bền tương đối cao hơn so với các kích thước lân cận. Ngược lại, nano cluster  $Au_{13}$  kém bền nhất với giá trị  $\Delta_2E$  nhỏ ( $-1,62$  eV). Kết quả tính toán  $BE$  trên các nano cluster  $Mg_nPd$  cho thấy xuất hiện các đỉnh tại kích thước  $n = 4, 7$ ,

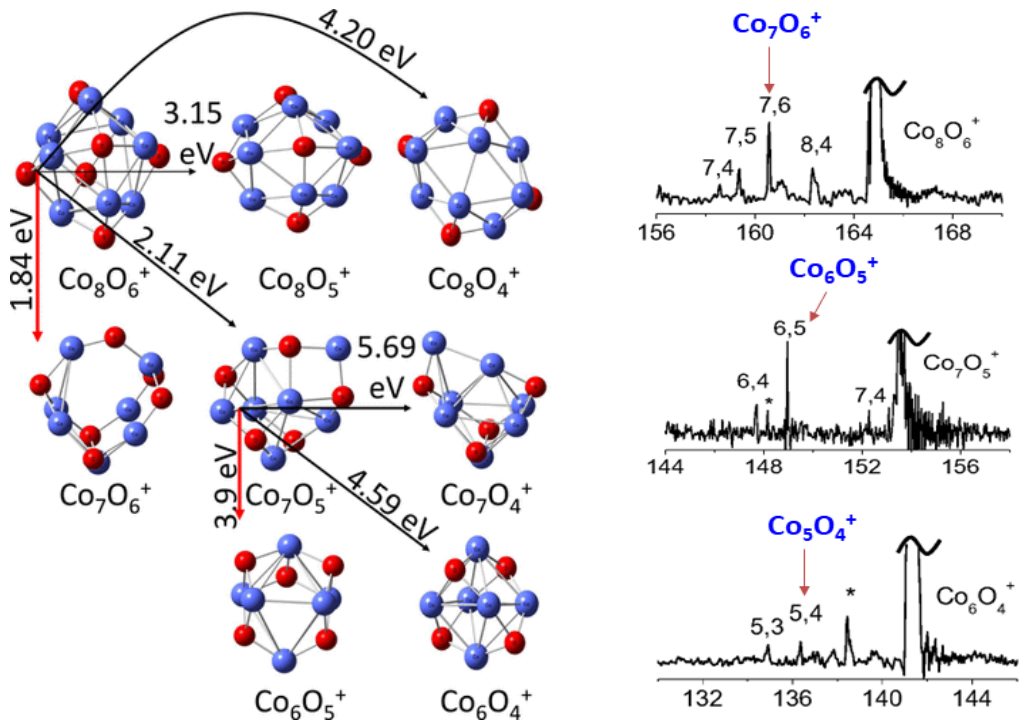
10, 15 và 18, trong đó nano cluster  $Mg_4Pd$  có giá trị  $BE$  lớn nhất (0,86 eV) và giá trị  $BE$  nhỏ nhất tương ứng với nano cluster  $Mg_{17}Pd$  (0,75 eV). Phân tích  $\Delta_2E$  của các nano cluster này chỉ ra các đỉnh cực đại tương ứng với các nano cluster  $Mg_4Pd$ ,  $Mg_7Pd$ ,  $Mg_{10}Pd$ ,  $Mg_{13}Pd$  và  $Mg_{18}Pd$ , gợi ý các nano cluster này có độ ổn định hơn các kích thước lân cận khác. Qua các kết quả tính toán trên, có thể thấy sự phù hợp hoàn hảo giữa các đỉnh của đường cong về sự chênh lệch năng lượng bậc hai và năng lượng liên kết trung bình của nano cluster  $Mg_nPd$  ( $n = 2-20$ ), ngoại trừ  $Mg_{13}Pd$  có giá trị  $BE$  là nhỏ. Như vậy, độ bền tương đối về mặt năng lượng của các nano cluster được xác định thông qua năng lượng liên kết trung bình. Ngoài ra, độ bền tương đối phụ thuộc theo kích thước còn được xác định thông qua tính toán  $\Delta_2E$  của các nano cluster.



Hình 1.9. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) và chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster  $Au_{n+1}$  [38] và  $PdMg_n$  ( $n = 2-20$ ) [39].

### Năng lượng phân ly

Độ bền nhiệt động lực học của một nano cluster được phản ánh thông qua giá trị năng lượng phân ly ( $DE$ , eV). Nano cluster có độ bền cao thường khó phân ly hơn, nghĩa là năng lượng tối thiểu cần cung cấp để xảy ra quá trình phân ly lớn. 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 được ưu tiên về mặt năng lượng nhất và được đặc trưng bởi cường độ tín hiệu cao của nano cluster thứ cấp trong phổ quang phân ly. Năng lượng phân ly được định nghĩa là năng lượng cần thiết của một quá trình thu nhiệt để phá vỡ một liên kết và hình thành hai phân mảnh là nguyên tử, phân tử hoặc là nano cluster con. Trong đó, các năng lượng điện tử được hiệu chỉnh với năng lượng dao động điểm không là năng lượng dao động của nano cluster thu được ở nhiệt độ không tuyệt đối. Ví dụ, sự bền vững của các nano cluster  $Co_nO_m^+$  được kiểm tra bằng quang phổ phân ly kết hợp với tính toán năng lượng phân ly của chúng [40].



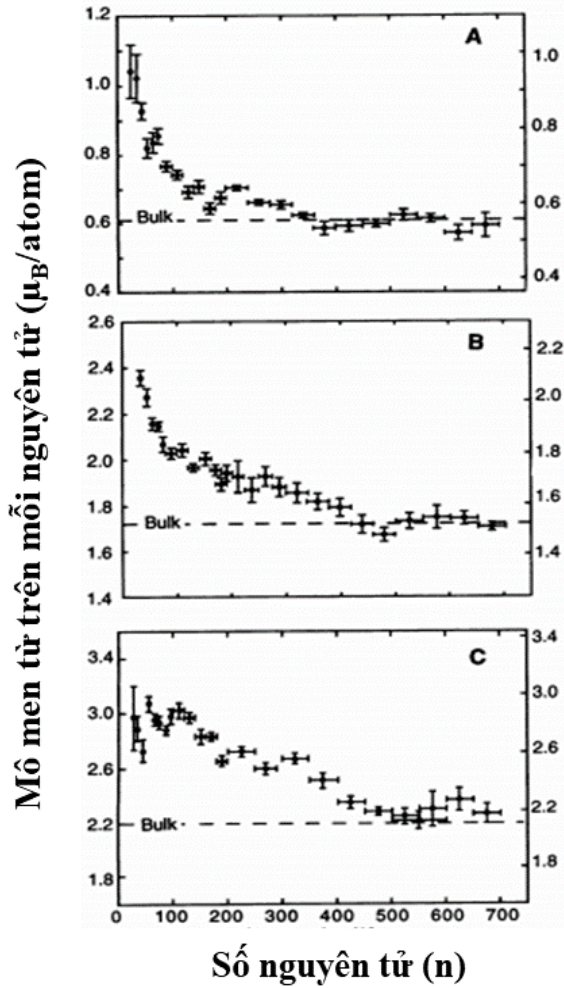
Hình 1.10. Năng lượng phân ly (trái) và phổ quang phân ly (phải) của nano cluster  $\text{Co}_m\text{O}_n^+$  [40].

Kết quả tính toán *DE* của các nano cluster  $\text{Co}_8\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_7\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  cho thấy kênh phân ly tạo thành một nguyên tử Co được ưu tiên về mặt năng lượng. Xu hướng phân ly này hoàn toàn phù hợp với kết quả quan sát được từ phổ quang phân ly trong Hình 1.10. Các nano cluster  $\text{Co}_7\text{O}_6^+$ ,  $\text{Co}_6\text{O}_5^+$  và  $\text{Co}_5\text{O}_4^+$  là sản phẩm thường xuyên của quá trình quang phân ly của các nano cluster có kích thước lớn hơn, khẳng định các nano cluster này là rất bền vững.

### 1.2.2. Tính chất từ

Từ tính là một trong những tính chất được nghiên cứu ở vật liệu khối từ rất sớm. Các vật liệu từ với mô men từ lớn là kết quả của sự liên kết lẫn nhau của các spin điện tử và spin quỹ đạo. Tuy nhiên, hiểu rõ hơn về tính chất từ đặc biệt là các vật liệu có kích thước nhỏ (kích thước nano mét hoặc nhỏ hơn) đóng vai trò quan trọng trong vật lý hiện đại nhờ vào khả năng ứng dụng của nó trong công nghiệp và công nghệ nano. Các nghiên cứu lý thuyết đã sớm chỉ ra rằng tính chất từ của một nano cluster phụ thuộc mạnh vào kích thước [41]. Ví dụ, trong tự nhiên, các nguyên tố Fe, Co và Ni được biết đến với tính chất sắt từ nội tại của nó. Đáng chú ý, tính sắt từ của các nguyên tố này ở kích thước nano cluster thể hiện lớn hơn rất nhiều so với chính chúng ở dạng khối (Hình 1.11) [42].



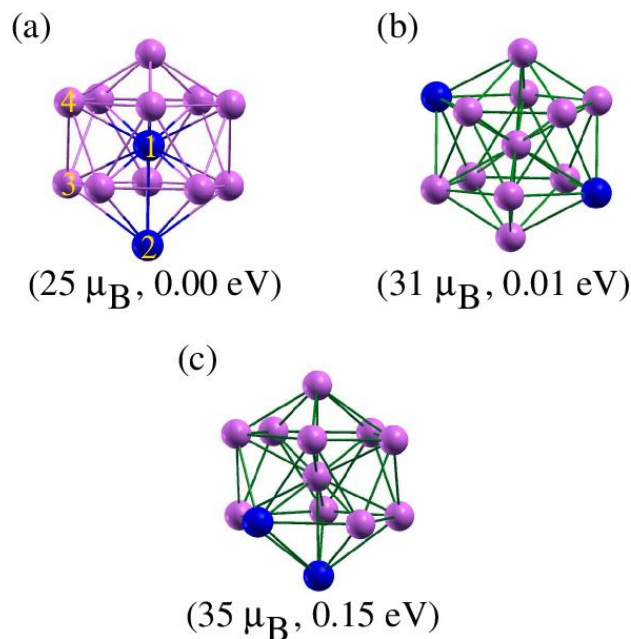


Hình 1.11. Mô men từ của các nano cluster phụ thuộc vào kích thước. Ở kích thước nhỏ, mô men từ trên mỗi nguyên tử tương đương với  $1 \mu_B$ ,  $2 \mu_B$  và  $3 \mu_B$ :

(A) Ni, (B) Co, (C) Fe [42].

Kết quả phân tích sự biến đổi mô men từ phụ thuộc theo kích thước của các nano cluster  $Fe_n$ ,  $Co_n$  và Ni trong Hình 1.11 cho thấy, ở kích thước nhỏ hơn 30 nguyên tử, mô men từ trên mỗi nguyên tử Fe, Co và Ni tương đối lớn. Khi kích thước nano cluster tăng tới 700 nguyên tử, mô men từ của nano cluster giảm dần đến giá trị tới hạn tương ứng với mô men từ ở dạng khối. Sự giảm mô men từ trên mỗi nguyên tử theo kích thước không đơn điệu, nó phụ thuộc vào kích thước nano cluster. Sự thay đổi mô men từ này có thể được gây ra bởi cấu trúc vỏ hình học của nano cluster, được giải thích do sự gia tăng mô men từ gây ra bởi diện tích bề mặt trong nano cluster. Khi đó, mô men từ ở bề mặt sắt từ được tăng cường. Ngoài ra, một số kim loại ở dạng khối là các chất phản sắt từ, thuận từ nhưng ở kích thước nano cluster chúng lại thể hiện tính sắt từ như Mn [43]. Ở dạng khối Cr thể hiện tính phản sắt từ, tuy nhiên ở kích thước nano cluster Cr lại mang tính sắt từ [7].

Bên cạnh tính chất từ biến đổi phụ thuộc theo kích thước, mô men từ của nano clusters còn phụ vào cấu trúc hình học của nó [44]. Chẳng hạn như, cấu trúc hình học bèn của  $\text{Li}_4$  ở dạng phẳng có mô men từ spin bằng  $0 \mu_B$ , trong khi đồng phân tứ diện có mô men từ spin  $3 \mu_B$ . Bản chất của sự thay đổi này được giải thích do sự biến đổi của các mức năng lượng điện tử chuyển động trong trường thế tạo bởi các cấu trúc hình học khác nhau. Mô men từ của nano cluster còn phụ thuộc vào thành phần của các nano cluster. Ví dụ, có sự sắp xếp lại trật tự từ đáng kể trong các nano cluster chứa hai hay nhiều kim loại chuyển tiếp khác nhau. Trật tự từ (sắt từ, ferri từ) trong nano cluster  $\text{Fe}_n\text{M}$  ( $n = 1-12$ ,  $\text{M} = \text{Mn}$  và  $\text{Ni}$ ) thay đổi phụ thuộc cấu trúc hình học, vị trí của nguyên tử  $\text{M}$  pha tạp, dẫn đến tổng mô men từ của nano cluster  $\text{Fe}_n\text{M}$  thay đổi đáng kể so với nano cluster  $\text{Fe}_n$  tinh khiết [44, 45]. Ảnh hưởng giữa cấu trúc hình học, kích thước và thành phần tới mô men từ của nano cluster đã thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu, tìm kiếm các nano cluster đặc biệt ở đó tính chất từ của chúng có thể được điều khiển bằng các chủ đích bên ngoài [46, 47].



Hình 1.12. Tổng mô men từ biến đổi theo cấu trúc của nano cluster  $\text{Co}_{11}\text{Mn}_2$ . (1), (2), (3) và (4) tương ứng với các vị trí nguyên tử  $\text{Mn}$  thay thế cho nguyên tử  $\text{Co}$  [48].

Kết quả phân tích mô men từ trên nano cluster  $\text{Co}_{11}\text{Mn}_2$  trong Hình 1.12 cho thấy cùng có cấu trúc thập nhị diện đối xứng hoàn hảo, tuy nhiên mô men từ của nano cluster  $\text{Co}_{11}\text{Mn}_2$  lại phụ thuộc rất lớn vào vị trí hai nguyên tử  $\text{Mn}$  pha tạp và lớn hơn so với các nano cluster có cấu trúc thập nhị diện  $\text{Co}_{13}$  tinh khiết. Cấu trúc hình học bèn của nano cluster này có mô men từ spin tương ứng là  $25 \mu_B$ , trong khi đồng phân

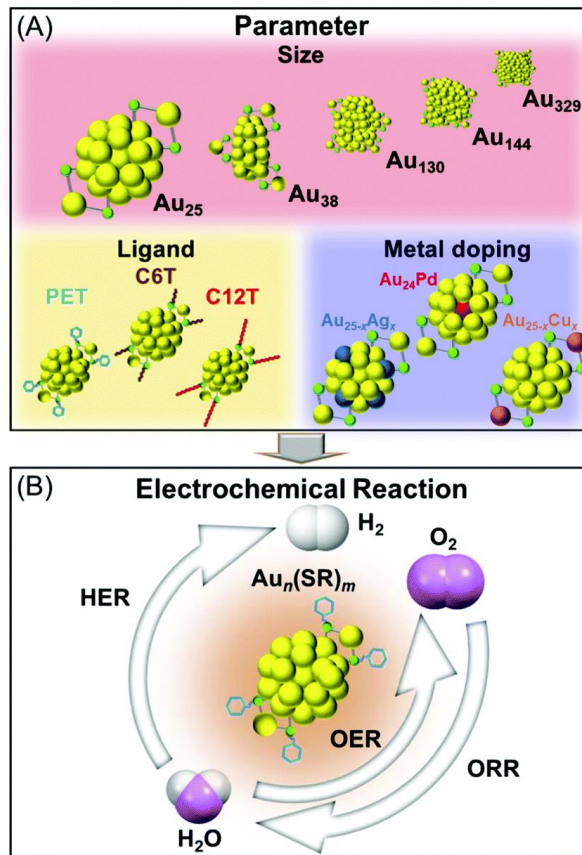
có năng lượng tương đối 0,01 eV tương ứng với mô men từ là  $31 \mu_B$ . Đồng phân kém bền hơn với năng lượng tương đối 0,15 eV lại có mô men từ lớn nhất tương ứng  $35 \mu_B$  [48].

Như vậy, các nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp  $3d$ ,  $4d$  và  $5d$  được kỳ vọng có thể tạo ra các siêu nguyên tử từ bền vững tương tự như khí trơ nhưng lại có tính chất từ như nano cluster của các nguyên tố Fe, Co và Ni. Tuy nhiên, sự bền vững của nano cluster được quyết định từ cấu trúc lớp vỏ điện tử điền đầy của chính nó. Khó khăn lớn nhất là nano cluster bền vững có cấu trúc điện tử lớp vỏ điền đầy thường bị giới hạn, khi đó trong các nano cluster các điện tử đã ghép cặp hoàn toàn và không tồn tại các điện tử chưa ghép cặp, do đó chúng không có từ tính. Chính vì lý do trên, các nhà khoa học tập trung nghiên cứu, thiết kế các nano cluster mà tại đó đồng tồn tại cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do điền đầy và các điện tử định xứ chưa ghép cặp. Các điện tử định xứ chưa ghép cặp là nguyên nhân tạo thành các mô men từ spin, làm tăng hoạt tính xúc tác của nano cluster. Do đó, nghiên cứu các nano cluster hợp kim có chứa nguyên tử kim loại quý và kim loại chuyển tiếp là một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng và là lời giải đáp cho những khó khăn trên. Các nguyên tử kim loại quý được đặc trưng bởi các điện tử tự do trong khi các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có chứa các điện tử phân lớp  $d$  chưa bão hòa và được biết đến với tính định xứ cao. Do đó, sự kết hợp giữa hai loại nguyên tử trong các nano cluster sẽ xảy ra sự tương tác giữa các điện tử tự do được gây ra bởi các nguyên tố kim loại quý và các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Do đó, cấu trúc điện tử được hình thành với sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do của nano cluster và điện tử định xứ chưa ghép cặp trên orbital  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp.

### **1.2.3. Tính xúc tác**

Trong lĩnh vực xúc tác, các nano cluster chứa từ vài tới vài chục nguyên tử được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do tỷ lệ diện tích bề mặt so với thể tích tương đối lớn, khác với chính chúng ở dạng khối. Ở kích thước này, các nano cluster còn xuất hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử, dẫn đến sự hình thành lớp vỏ điện tử tương tự như trong nguyên tử thay vì các dải năng lượng liên tục. Mỗi nano cluster khi đó đóng vai trò là một đơn xúc tác nhân tạo trong quá trình xúc tác. Vàng là một ví dụ điển hình, ở dạng khối Au được biết đến trơ về mặt hóa học, tuy nhiên ở kích thước

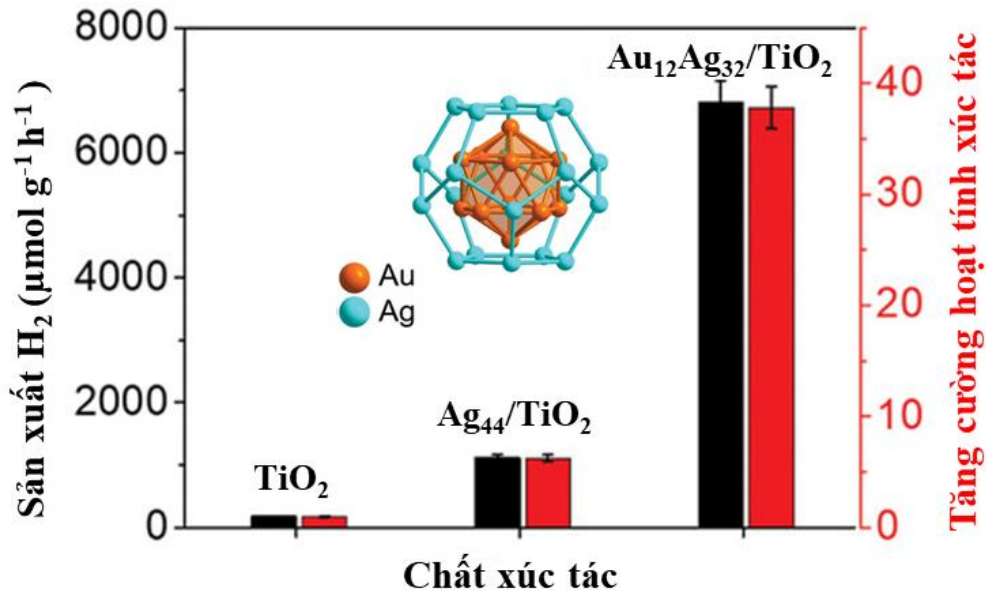
nano mét, nano cluster  $Au_n$  lại thể hiện hoạt tính xúc tác cao. Ví dụ, nano cluster  $Au_n$  đóng vai trò quan trọng trong phản ứng phân tách nước (Hình 1.13) [49].



Hình 1.13. Nano cluster  $Au_n$  phụ thuộc theo kích thước trong phản ứng tách nước [49].

Tương tự như các nano cluster mang từ tính, khả năng xúc tác của các nano cluster còn phụ thuộc vào cấu trúc điện tử và cấu trúc hình học của chúng. Ví dụ, hoạt tính xúc tác đối với quá trình sản xuất  $H_2$  của các nano cluster  $Au_{12}Ag_{32}$  và  $Ag_{44}$  đã được M. S. Bootharaju và đồng nghiệp nghiên cứu gần đây [50]. Nano cluster  $Au_{12}Ag_{32}$  có cấu trúc hình học dạng lõi-vỏ, trong đó lõi hai mươi mốt vàng  $Au_{12}$  được bao bọc trong khối mười hai mặt bạc  $Ag_{32}$ . Sự xuất hiện lõi vàng  $Au_{12}$  đã làm biến đổi mạnh cấu trúc điện tử của nano cluster  $Au_{12}Ag_{32}$ , mang lại độ bền vững cao và khả năng phát quang vùng cận hồng ngoại II. Nghiên cứu cũng chỉ ra, nano cluster  $Au_{12}Ag_{32}$  và  $Ag_{44}$  có sự tương tác mạnh với các chỗ trống oxy của  $TiO_2$ , tạo điều kiện thuận lợi cho việc truyền điện tích bề mặt cho quá trình quang xúc tác. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra khả năng sản xuất  $H_2$  từ năng lượng mặt trời của nano cluster  $Au_{12}Ag_{32}/TiO_2$  tăng cao và cao hơn lần lượt là  $\approx 6,2$  và  $\approx 37,8$  lần so với  $Ag_{44}/TiO_2$  và  $TiO_2$ . Như vậy, các nghiên cứu thực nghiệm và tính toán cho thấy nano cluster

$\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$  hoạt động như một chất đồng xúc tác hiệu quả bằng cách sở hữu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử thuận lợi, phù hợp tốt với các dải  $\text{TiO}_2$  để tăng cường khả năng phân tách các chất mang điện quang do lõi  $\text{Au}_{12}$  tích điện âm. Những hiểu biết sâu sắc cùng các kết quả của các nhóm nghiên cứu khác đã khẳng định tiềm năng của các nano cluster vàng trong vai trò xúc tác, từ đó thúc đẩy các nhà khoa học khám phá mối quan hệ hoạt động xúc tác - cấu trúc của các nano cluster mà có thể tổng hợp trong dung dịch bằng phương pháp hóa.



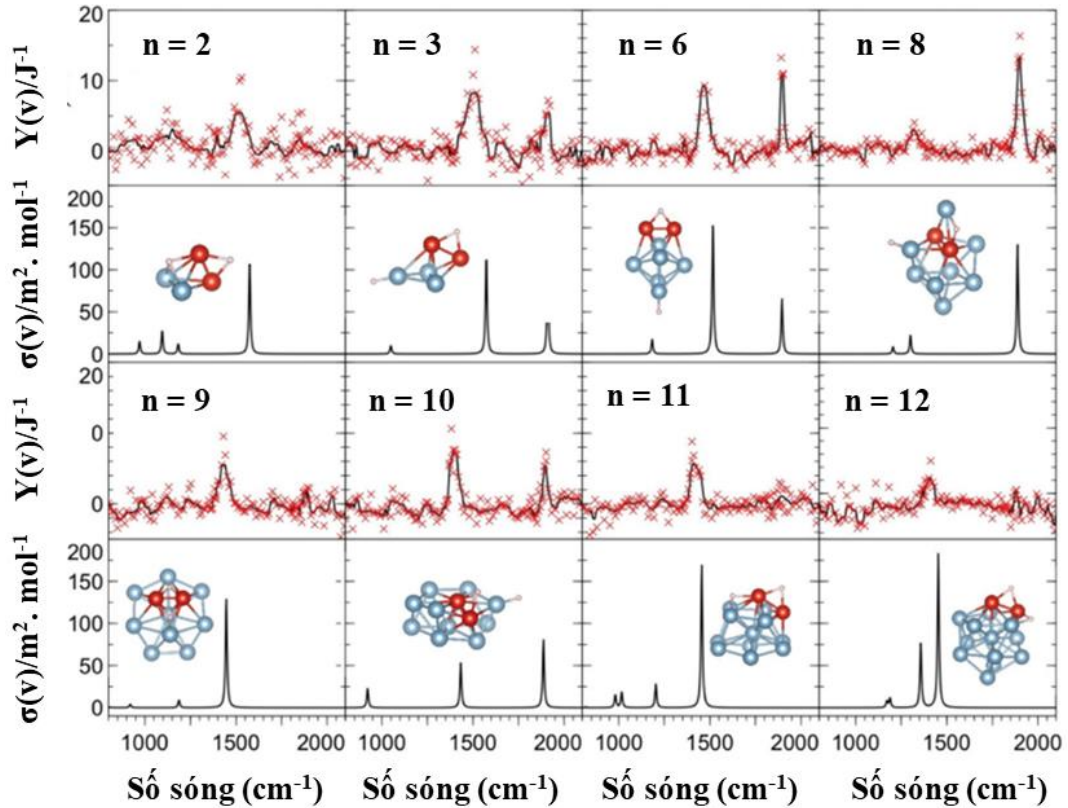
Hình 1.14. Hoạt tính xúc tác của các nano cluster  $\text{Ag}_{44}$  và  $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$  [50].

Trong khi kích thước, cấu trúc hình học của nano cluster được biết đến là một thông số hiệu quả để thay đổi số lượng các điện tử chưa ghép cặp do đó thay đổi hoạt tính xúc tác của chúng. Hoạt tính xúc tác của nano cluster có thể được kỳ vọng thay đổi theo những chủ đích bên ngoài bằng cách thêm hoặc thay thế vào nano cluster các nguyên tố mới đóng vai trò như những tâm xúc tác mới, dẫn đến sự thay đổi cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, phân bố điện tử của nano cluster. Trong lĩnh vực xúc tác, hướng nghiên cứu khả năng hấp phụ hydrogen trên bề mặt các nano cluster được đặc biệt quan tâm do có nhiều ưu điểm như khả năng hấp thụ và giải phóng hydrogen ở nhiệt độ phòng, hệ số khuếch tán hydrogen cao, khả năng tích trữ lớn trong thể tích nhỏ mà vẫn đảm bảo được tính an toàn, đáp ứng nhu cầu cấp phát năng lượng trong thực tiễn [51]. Đáng chú ý, khả năng hấp phụ và lưu trữ hydrogen liên quan chặt chẽ đến diện tích bề mặt mà các hydrogen có thể tiếp cận được trên vật liệu. Mặc dù các vật liệu tích trữ hydrogen rắn thường được sử dụng ở dạng khối, nhưng các phản ứng

hấp phụ hydrogen thực tế lại xảy ra ở thang phân tử/nguyên tử [52]. Do đó, các hệ nano cluster có kích thước dưới nano mét là một mô hình lý tưởng để nghiên cứu quá trình hấp phụ hydrogen, ví dụ sự hình thành các tâm hấp phụ trên bề mặt kim loại/hợp kim hay các quá trình tương tác ở cấp độ phân tử với hydrogen. Bên cạnh đó, để tạo ra các vật liệu tiên tiến có khả năng tích trữ hydrogen hiệu suất cao, một trong những nhiệm vụ đầu tiên là nghiên cứu mở rộng hiểu biết về hành vi và quy luật hấp phụ  $H_2$  trong các hệ nano cluster nhân tạo. Dựa trên những hiểu biết đó, chúng ta có thể thay đổi tính chất tự nhiên của các hệ nano cluster bằng cách thay đổi kích thước và thành phần bằng cách pha tạp, thậm chí có thể tạo ra những trạng thái cấu trúc-điện tử dị thường nhằm thúc đẩy quá trình hấp phụ mong muốn. Những hệ nguyên tử có tính chất tối ưu và bền vững về mặt hóa học sẽ được tổng hợp để sản xuất thành các vật liệu nano có tính ứng dụng cao. Một trong những đối tượng nghiên cứu đó là các hệ nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp. Các nano cluster hợp kim này ngoài hiệu ứng bề mặt lớn, đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do và chứa các điện tử phân lớp  $d$  chưa ghép cặp cục bộ, không tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster, tiềm năng cho quá trình xúc tác.

Ví dụ, các nano cluster hợp kim của nhôm đã thu hút nhiều chú ý do tính chất vật lý hấp dẫn hứa hẹn của chúng trong các ứng dụng công nghệ mới như vật liệu từ, khả năng xúc tác. Nhôm là một nguyên tử kim loại nhẹ phổ biến nhất trong vỏ Trái Đất, trữ lượng chiếm khoảng 17% khối lượng lớp rắn của Trái Đất. Do đó, nghiên cứu cơ chế xúc tác của các nano cluster nhôm được xem là cách tiếp cận lý tưởng để hiểu rõ cơ chế hấp thụ trong ứng dụng tích trữ hydrogen. Nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng nano cluster nhôm tinh khiết cần một năng lượng kích hoạt lớn để phân ly phân tử hydrogen [53]. Trái lại, bằng việc pha tạp một nguyên tử kim loại chuyển tiếp V vào nano cluster  $Al_n$  đã làm giảm đáng kể năng lượng kích hoạt để có thể phân ly phân tử hydrogen [54]. Tiếp theo đó, ảnh hưởng của pha tạp hai nguyên tử kim loại chuyển tiếp V tới sự tương tác của hydrogen với nano cluster  $Al_n$  cũng được nhóm nghiên cứu của J. Vanbuel làm rõ cả bằng nghiên cứu lý thuyết và nghiên cứu thực nghiệm [55]. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ  $H_2$  ở cả dạng phân tử và nguyên tử theo các cơ chế tương tác điện tử khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của nano cluster (Hình 1.15). Ở các kích thước  $n = 4, 5$  và  $7$  không quan

sát thấy sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster này, tín hiệu phổ hồng ngoại không đủ lớn để phân biệt rõ ràng về các đỉnh hấp phụ.



Hình 1.15. Phổ hồng ngoại thực nghiệm và mô phỏng của nano cluster hợp kim  $\text{Al}_n\text{V}_2\text{H}_2^+$  ( $n = 2, 3, 6, 8-12$ ) phụ thuộc theo kích thước [55].

Bên cạnh các nano cluster hợp kim  $\text{Al}_n\text{M}$ , nano cluster Mg cũng được quan tâm nghiên cứu là vật liệu tiềm năng trong lưu trữ hydrogen. Giống như nhôm, Mg là nguyên tố kim loại nhẹ, có trữ lượng lớn, phong phú trên trái đất. Mg được coi là một trong những đối tượng đầy triển vọng cho nghiên cứu tích trữ hydrogen vì khả năng chứa hydrogen theo khối lượng lớn ( $\sim 7,6$  wt %) và gấp 2 lần tích trữ thể tích so với hydrogen lỏng [56]. Tuy nhiên, quá trình động học của phản ứng hấp phụ và phân ly  $\text{H}_2$  của  $\text{MgH}_2$  thành Mg xảy ra rất chậm và ở nhiệt độ cao ( $350 - 400^\circ\text{C}$ ) với áp suất lớn 3 Mpa, do đó khó khăn trong việc đưa vào ứng dụng trong thực tế [57, 58]. Một trong những cách làm giảm độ ổn định nhiệt và rào cản động học của Mg-H là giảm kích thước của Mg tới kích thước nano mét. Thực nghiệm đã chỉ ra rằng  $\text{MgH}_2$  ở kích thước nano mét đã vượt qua rào cản ổn định nhiệt động lực học và động học phản ứng do độ dài đường khuếch tán trạng thái rắn đối với hydrogen giảm [59]. Tuy nhiên, các nghiên cứu của S. Liang và đồng nghiệp [60] đã sớm chỉ ra rằng khả năng hấp phụ hydrogen của các nano cluster  $\text{MgH}_2\text{-M}$  tăng đáng kể khi có sự xuất

hiện của kim loại chuyển tiếp  $M = \text{Ti, V, Mn, Fe}$  và  $\text{Ni}$ . Sự hấp phụ và phân ly hydrogen trên nano cluster  $\text{Mg}_{55}$  tinh khiết và nano cluster pha tạp  $\text{Ti, Nb}$  được X. Ma và cộng sự nghiên cứu một cách hệ thống sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ [61]. Nghiên cứu đã chỉ ra việc đưa các nguyên tử  $\text{Ti}$  và  $\text{Nb}$  vào nano cluster  $\text{Mg}_{55}$  đã làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Mg}_{55}$  và tăng cường độ bền của nano cluster. Kết quả cũng cho thấy hàng rào kích hoạt năng lượng quá trình phân ly  $\text{H}_2$  trên các nano cluster  $\text{Mg}_{54}\text{M}$  giảm đáng kể so với nano cluster  $\text{Mg}_{55}$ .

Có thể thấy rằng, sự xuất hiện kim loại chuyển tiếp đóng vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác do có nhiều điện tử chưa ghép cặp trên các orbital  $d$ , chúng tham gia điều chỉnh cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và làm biến đổi khả năng liên kết với  $\text{H}_2$  của vật liệu. Do đó, pha tạp các nguyên tố kim loại chuyển tiếp vào các nano cluster nên hứa hẹn tiềm năng trong việc cải thiện đáng kể động học hấp phụ/khử hydrogen của các nano cluster hợp kim. Trong khi các nano cluster của các nguyên tố nhẹ như  $\text{Al, Mg}$  ... và hợp kim của chúng thường được quan tâm phát triển trong các ứng dụng tích trữ hydrogen cơ động, các hệ nano cluster của nguyên tố nặng hơn như kim loại quý ( $\text{Au, Ag}$ ) và hợp kim của chúng có thể được sử dụng để tích trữ hydrogen trong các ứng dụng cố định hay các trạm thu năng lượng  $\text{H}_2$  [62]. Trong hướng nghiên cứu này, Phala và các cộng sự đã nghiên cứu bản chất tương tác và loại liên kết ưu tiên của hệ nano cluster vàng và nguyên tử hydrogen [63]. Bằng kỹ thuật phổ quang điện tử và phổ khối bẫy ion, nhóm nghiên cứu của Buckart và nhóm nghiên cứu của Lang đã độc lập chứng minh các hệ nano cluster vàng có số nguyên tử chẵn hấp phụ hydrogen mạnh hơn hệ có số nguyên tử lẻ [64, 65]. Sự hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$  trên nano cluster  $\text{Au}_n\text{Pt}$  ( $n = 1-12$ ) được Fang và Kuang nghiên cứu, kết quả cho thấy nguyên tử pha tạp  $\text{Pt}$  có tác động rõ rệt tới cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_n$  và làm thay đổi đặc tính hấp phụ hydrogen của hệ nguyên tử này [66]. Hiệu ứng này được nhóm của Mondal và Li cùng các cộng sự nghiên cứu mở rộng cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của các hệ nano cluster vàng pha tạp nguyên tử kiềm [67, 68]. Nghiên cứu sự hấp phụ hydrogen trên các hệ nano cluster bạc với các trạng thái điện tích khác nhau (trạng thái điện tích dương, trạng thái điện tích âm hay trạng thái trung hòa điện)  $\text{Ag}_n\text{H}$  ( $n = 1-7$ ) cho thấy vị trí hấp phụ ưu tiên thay đổi theo kích thước và trạng thái mang điện của hệ nano cluster [69, 70]. Đáng chú ý, Perera và nhóm nghiên



cứ đã chứng minh khả năng hấp phụ hydrogen của hệ nano cluster  $Ag_n$  không chỉ bị biến đổi khi kích thước hệ giảm mà còn bị ảnh hưởng bởi các nguyên tử pha tạp [71].

Do đó, nghiên cứu các hệ nano cluster hợp kim của kim loại quý có chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp ( $Au_9M^{2+}$  và  $Ag_nCr$ ) là một trong những hướng nghiên cứu được quan tâm gần đây. Các nguyên tử kim loại quý thuộc nhóm IB trong bảng hệ thống tuần hoàn có chứa một điện tử tự do phân lớp  $s$  tương ứng với cấu trúc điện tử lớp ngoài cùng Ag:  $[Kr] 4d^{10}5s^1$  và Au:  $[Xe] 5d^{10}6s^1$ . Chúng được biết đến với hiệu ứng plasmon bề mặt ở kích thước nano mét, do đó trong các phản ứng hóa học mỗi nguyên tử vàng, bạc có thể đóng vai trò như các tâm xúc tác. Trong khi đó, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp là một trong những đối tượng được lựa chọn làm chất pha tạp trong các nano cluster. Các kim loại chuyển tiếp có chứa nhiều điện tử hóa trị chưa bão hòa. Sự kết hợp của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp để tạo nên các nano cluster hợp kim sẽ hình thành môi trường điện tử - tạp lý tưởng để nghiên cứu. Các điện tử hóa trị của kim loại chuyển tiếp có tính cục bộ cao, không tham gia/tham gia một phần vào sự hình thành vào lớp vỏ điện tử của nano cluster. Ngoài ra, các điện tử này khá linh động, tồn tại nhiều trạng thái oxi hóa, do đó dễ dàng cho và nhận các điện tử trong quá trình phản ứng hóa học. Các điện tử tự do tham gia hình thành cấu trúc điện tử của cả nano cluster, đóng góp vào độ bền của nano cluster. Trái lại, các điện tử xử lại quyết định đến khả năng xúc tác của cả nano cluster này. Những hệ nano cluster có tính chất thú vị vượt trội và bền vững về mặt hóa học sẽ được tổng hợp để sản xuất thành các vật liệu nano có tính ứng dụng cao.

### **1.3. Tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim**

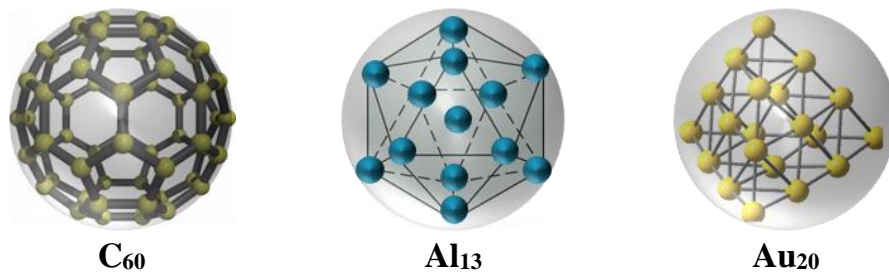
Nghiên cứu nano cluster một mặt để mở rộng những hiểu biết mới về vật liệu ở cấu trúc cỡ một vài nano mét, một mặt dựa trên những hiểu biết thu được để tìm ra và chủ động thiết kế những vật liệu cơ sở mới với các tính chất hóa lý vượt trội có thể thay thế các nguyên tố truyền thống trong bảng hệ thống tuần hoàn. Nano cluster với lớp vỏ điện tử điền đầy kết hợp với cấu trúc hình học đối xứng cao và có độ rộng vùng cấm giữa HOMO (orbital phân tử bị chiếm ở vị trí có năng lượng cao nhất) – LUMO (orbital phân tử chưa bị chiếm ở vị trí có năng lượng thấp nhất) lớn thể hiện đặc tính bền vững cao và có thể tổng hợp bằng phương pháp hóa là ứng viên tiềm năng cho những siêu nguyên tử mới. Tuy nhiên, những nghiên cứu của các nhà khoa

học không chỉ dừng lại với các nano cluster đơn nguyên tử (chứa một loại nguyên tử), sự xuất hiện nguyên tử thứ hai trong nano cluster, đặc biệt là nguyên tử kim loại chuyển tiếp đã làm cho bài toán trở nên thú vị nhưng cũng phức tạp hơn. Các nghiên cứu về nano cluster kim loại quý có chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp được kỳ vọng có thể tạo ra các siêu nguyên tử tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như spintronics, thông tin lượng tử, xúc tác. Bằng cách lựa chọn cấu trúc nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp phù hợp các nhà khoa học có thể tạo ra một môi trường nghiên cứu lý tưởng mà tại đó sự tương tác giữa điện tử orbital  $s$  của nguyên tử kim loại quý và các điện tử orbital  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp được kiểm soát một cách hệ thống tới từng điện tử. Tùy theo cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và thuộc tính của từng nano cluster các điện tử  $s$  sẽ chuyển động tự do, ghép đôi và hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster. Một số điện tử  $d$  sẽ tham gia tương tác vào quá trình ghép cặp, hình thành lớp vỏ điện tử. Số còn lại ở trạng thái định xứ và suy biến thành các trạng thái không bị ghép cặp. Tính chất từ, tính xúc tác của nano cluster xuất phát từ các điện tử định xứ, trong khi các điện tử tự do lại đóng vai trò quan trọng trong sự hình thành lớp vỏ điện tử của cả nano cluster, quyết định đến độ bền vững của nano cluster. Hiểu được quy luật tương tác điện tử trong các nano cluster hợp kim của nguyên tử kim loại quý và nguyên tử kim loại chuyển tiếp cho phép thiết kế các nano cluster hợp kim bền vững chứa các điện tử định xứ chưa ghép cặp, như là các siêu nguyên tử tiềm năng với các tính chất điện tử vượt trội.

### ***1.3.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới***

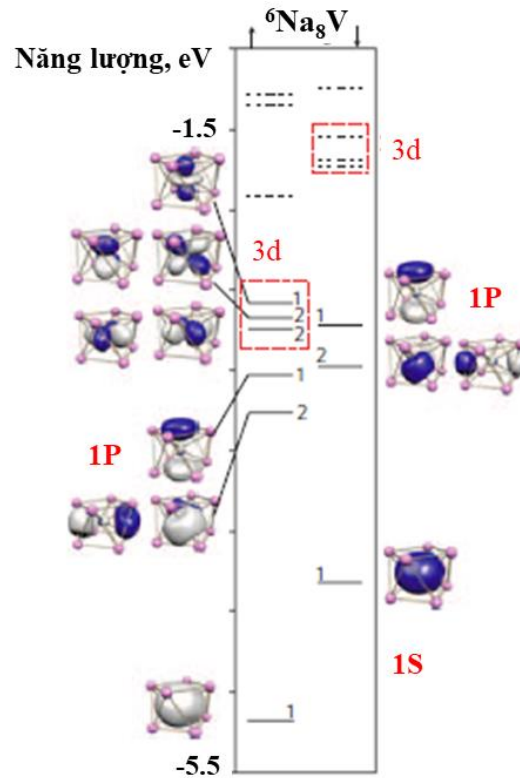
Trên thế giới, các nano cluster gồm vài nguyên tử đầu tiên được tạo ra trong pha khí bởi Robbins và cộng sự vào năm 1967 [10]. Tuy nhiên, phải mất gần 20 năm sau đó sự hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster biến đổi theo kích thước mới được Knight và cộng sự quan sát đối với nguyên tử kim loại kiềm  $\text{Na}_N$  bằng kỹ thuật khối phổ kế [13]. Tiếp sau đó, nhiều nhóm nghiên cứu khác đã tiến hành các thí nghiệm độc lập khẳng định sự tồn tại lớp vỏ điện tử của nano cluster không chỉ đúng cho nguyên tử kim loại kiềm mà còn mở rộng cho nhiều nguyên tử kim loại đơn giản, kim loại quý khác [18]. Những kết quả này đã góp phần củng cố cho sự ra đời về lý thuyết lớp vỏ điện tử của nano cluster kim loại, từ đó cho phép các nhà khoa học tiên đoán và giải thích tính chất của các nano cluster một cách hệ thống [16]. Nhờ vào

những hiểu biết về quy luật hình thành và bản chất liên kết cho phép các nhà khoa học thiết kế ra các nano cluster bền vững cả về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử, có thể coi là các siêu nguyên tử tiềm năng. Trong số các nano cluster phải kể đến sự phát hiện siêu nguyên tử fullerence  $C_{60}$  của nhóm Kroto vào năm 1985 [72]. Fullerence  $C_{60}$  có cấu trúc hình học đối xứng cao, độ rộng vùng cấm lớn cỡ 1,8 eV. Một ví dụ khác phải nhắc đến đó là sự phát hiện siêu nguyên tử  $Al_{13}$  vào năm 1990 bởi Harms và các cộng sự. Nano cluster  $Al_{13}$  có cấu trúc nhị thập diện icosahedron bền vững và ái lực electron cao giống như một nguyên tử halogen [73]. Tiếp theo, năm 2003, bằng phương pháp hóa học J. Li cùng đồng nghiệp đã tổng hợp thành công siêu nguyên tử vàng với 20 nguyên tử có cấu trúc tứ diện đối xứng cao  $T_d$ , độ rộng vùng cấm lớn 1,7 eV [74]. Nano cluster  $Au_{20}$  bao gồm 20 điện tử hóa trị tương ứng với cấu trúc lớp vỏ điện tử điền đầy  $1S^21P^62S^21D^{10}$ . Do đó, nano cluster  $Au_{20}$  được coi như một siêu nguyên tử bền vững. Những phát hiện này thu hút sự chú ý đặc biệt từ các nhà khoa học và giúp củng cố vững chắc về hướng nghiên cứu tìm kiếm các siêu nguyên tử trong lĩnh vực nghiên cứu nano cluster.



*Hình 1.16.* Một số siêu nguyên tử điển hình [72-74].

Sự tồn tại của các siêu nguyên tử không chỉ bị giới hạn đối với các nano cluster với một loại nguyên tử cấu thành. Các siêu nguyên tử của nhiều loại nguyên tố đã được triển khai nghiên cứu cả bằng lý thuyết và thực nghiệm, kết quả cho thấy khả năng thay đổi cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và tính chất hóa-lý của chúng bằng cách phối hợp giữa kích thước và thành phần theo những mục đích khác nhau. Năm 2003, Kumar và cộng sự [75] lần đầu tiên chứng minh sự tồn tại của các siêu nguyên tử dựa trên kết quả nghiên cứu các nano cluster  $X_nM$  ( $X=Si, Ge$  và  $M=Be, Mg, Zn, Cd$  và  $Mn$  với  $n = 8-14$ ). Cụ thể, nano cluster  $M@X_{12}$  với cấu trúc thập nhị diện đối xứng bền vững có mô men từ khá lớn cỡ  $5 \mu_B$ , định xứ chủ yếu trên nguyên tố kim loại pha tạp M.



Hình 1.17. Các mức năng lượng của một electron và mật độ phân bố điện tích trong nano cluster  $\text{Na}_8\text{V}$  [76].

Quy luật về sự tồn tại từ tính trong các siêu nguyên tử bền vững sau đó được Reveles và các cộng sự [76] tổng quát hóa bằng việc chỉ ra sự đồng tồn tại lớp vỏ điện tử hóa trị điền đầy và lớp vỏ từ tính tạo bởi các điện tử định xứ trong nano cluster hợp kim của kim loại kiềm ( $\text{Na}_n$ ) và kim loại chuyển tiếp (V). Ở những điều kiện nhất định các nguyên tử tạp có thể không đóng góp toàn phần hoặc đóng góp một phần các điện tử hóa trị của nó vào đám mây điện tử tự do của nano cluster làm xuất hiện trạng thái đồng tồn tại các điện tử tự do và các điện tử định xứ bên trong các nano cluster. Nghiên cứu của Reveles và các cộng sự cũng gợi ý rằng, tùy theo tương tác điện tử của nguyên tử pha tạp và điện tử của các nano cluster mà các đám mây điện tử tự do sẽ có hình dạng khác nhau, tạo thành các trường thế với các mức năng lượng tương ứng khác nhau mà các điện tử tự do sẽ điền đầy từ thấp đến cao. Khi các mức năng lượng của lớp vỏ điện tử được điền đầy, nano cluster sẽ có cấu hình điện tử đóng kín bền vững và nếu được kết hợp với cấu trúc hình học đối xứng cao sẽ trở thành một siêu nguyên tử tiềm năng. Trong khi đó, các điện tử định xứ nếu ở trạng thái orbital thích hợp, ví dụ như orbital  $d$ , sẽ không kết cặp và tạo ra mô men từ spin lớn (Hình 1.17). Thú vị hơn nữa, nano cluster  $\text{Na}_8\text{V}$  có thể được kích thích để chuyển

sang trạng thái điện tử có mô men từ spin lớn sang trạng thái điện tử có mô men từ spin nhỏ bằng một năng lượng thích hợp. Lý thuyết của Reveles về vai trò của tương tác điện tử  $s-d$  không chỉ đóng vai trò quan trọng làm tiền đề cho các nghiên cứu, thiết kế và tổng hợp các “siêu nguyên tử” thay thế cho các nguyên tố truyền thống mà còn mở ra thế hệ vật liệu tiên tiến có thể biến đổi trạng thái từ của chúng bằng những kích thích chủ đích bên ngoài nhằm phục vụ cho các ứng dụng trong lĩnh vực spintronic và thông tin lượng tử.

Cho đến nay, đã có rất nhiều nghiên cứu được thực hiện đặc biệt là nano cluster kim loại quý (Au, Ag) pha tạp kim loại chuyển tiếp với kỳ vọng là mô hình lý tưởng để nghiên cứu tương tác giữa các điện tử định xứ của chất pha tạp và các điện tử tự do. Trong khi các nguyên tử kim loại quý được đặc trưng với điện tử phân lớp  $s$  có độ linh động cao phù hợp để tạo thành đám mây điện tử tự do thì nguyên tử kim loại chuyển tiếp có cấu hình điện tử ngoài cùng gồm các điện tử phân lớp  $d$  có tính định xứ cao. Dựa trên cách tiếp cận đó, năm 2005, Li và cộng sự [77] đã dùng kỹ thuật bay hơi bằng laser để tạo ra các nano cluster  $M@Au_6$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) ở trạng thái trung hòa trong pha khí và sử dụng excimer laser năng lượng cao để ion hóa và đo phổ quang điện tử (Photoelectron spectroscopy - PES) của chúng trong gia tốc kế. Kết quả thực nghiệm thu được kết hợp với phép tính toán lý thuyết khẳng định khi thay đổi nguyên tử pha tạp thì số lượng các điện tử định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử pha tạp cũng thay đổi tương ứng với mô men từ spin của nano cluster  $M@Au_6$  từ  $2 \mu_B$  đến  $4 \mu_B$ . Nghiên cứu khối phổ quang phân ly của các nano cluster  $Au_n$  pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $3d$  đã chứng minh rằng các chất pha tạp nhẹ nằm ở đầu dãy  $3d$  (Sc, Ti) đóng góp cả các điện tử hóa trị  $4s$  và  $3d$  của chúng vào đám mây điện tử chuyển động, trong khi đối với các nguyên tố kim loại nặng (Cr, Mn, Fe, Co và Ni) chỉ có các điện tử hóa trị  $4s$  tham gia đóng góp với các điện tử tự do của nano cluster, hình thành cấu trúc điện tử của cả nano cluster. Đáng chú ý, các điện tử hóa trị còn lại của nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp vào lớp vỏ điện tử dùng chung được định xứ trên chính orbital  $3d$  của chúng, quyết định đến mô men từ của nano cluster [78, 79]. Ngoài ra, mối liên hệ giữa cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học, tính chất từ của nano cluster  $Au_{24}M$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$  và Ni) và số lượng điện tử hóa trị cục bộ chưa ghép cặp trên nguyên tử  $M$  cũng được các nhà khoa học nghiên cứu làm rõ [80]. Kết quả hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do của nano

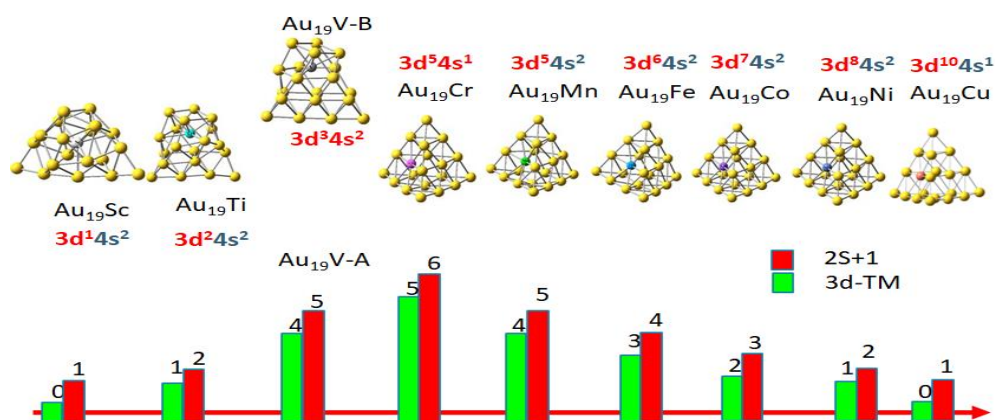
cluster  $Au_{24}M$  được giải thích dựa trên sự tương tác giữa các điện tử hóa trị  $4s$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp với 24 điện tử hóa trị  $6s$  của các nguyên tử Au. Các điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp vào lớp vỏ điện tử chung của nano cluster mà có xu hướng định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M, hình thành mô men từ spin tương ứng 3, 6, 5, 4, 3 và  $2 \mu_B$  lần lượt tương ứng với các nguyên tử pha tạp  $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$  và Ni. Sự hình thành mô men từ spin phụ thuộc vào số lượng điện tử hóa trị chưa ghép cặp định xứ trên orbital  $3d$  của V cũng được nghiên cứu làm rõ trên các nano cluster kim loại quý Au, Ag và Cu pha tạp [81]. Trong một báo cáo khác, bằng phương pháp tính toán lý thuyết, Cao và đồng nghiệp [82] đã nghiên cứu ảnh hưởng của tương tác  $s-d$  đến sự biến đổi cấu trúc hình học, trạng thái bền vững và cấu trúc điện tử của nano cluster  $Au_nMo$  ( $n = 1-10$ ). Từ sự biến đổi cấu trúc điện tử dẫn đến mô men từ của nano cluster  $Au_{n+1}$  cũng được tăng cường khi thay thế một nguyên tử Au bằng nguyên tử Mo. Liên kết cộng hóa trị và quá trình trao đổi điện tích hay phổ hồng ngoại của nano cluster vàng pha tạp yttrium cũng đã được nghiên cứu [83].

### ***1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước***

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu mô hình hóa và mô phỏng các tính chất của các nano cluster khác nhau đã được triển khai nghiên cứu trong vài năm gần đây tại nhiều cơ sở nghiên cứu uy tín trên cả nước. Các nghiên cứu của họ đã nhận được nhiều kết quả có giá trị và được công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước và quốc tế uy tín và được cộng đồng khoa học đánh giá cao. Các tính chất hóa học (quá trình động học, quá trình oxy hóa, hình thành nhiệt và cơ chế phản ứng) của những cấu trúc phân tử tự nhiên trong pha khí đã được nghiên cứu bởi nhóm của PGS. TS. Nguyễn Thị Minh Huệ tại Trung tâm Khoa học tính toán, Đại học Sư phạm Hà Nội [84, 85]. Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của nano cluster Ag (bạc) và Si (silic) được nghiên cứu bởi PGS. TS. Ngô Tuấn Cường tại trường Đại học Sư phạm Hà Nội [86]. Các tính chất, đặc trưng phản ứng của các nano cluster  $Si_n$  được nghiên cứu bởi PGS. TS. Vũ Thị Ngân tại trường Đại học Quy Nhơn [87]. Tính chất hóa học và đặc trưng phản ứng hóa học của các nano cluster Si pha tạp các kim loại quý như Au, Ag và Cu được nghiên cứu bởi PGS. TS. Phạm Cẩm Nam tại trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng [88]. Sự tương tác giữa nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong các nano cluster hợp của Si và Ge được nghiên cứu bởi PGS.TS. Trần Văn Tân tại

trường Đại học Đồng Tháp [89, 90]. Nghiên cứu cấu trúc và liên kết hóa học của nano cluster B (boron) pha tạp bởi kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu tại trường Đại học Phan Thiết bởi TS. Nguyễn Minh Tâm [91]. Gần đây, PGS. TS. Phạm Vũ Nhật tại trường Đại học Cần Thơ đã nghiên cứu cấu trúc bền vững của nano cluster vàng, bạc kết hợp với phổ hấp thụ hồng ngoại để xác định chính xác khả năng tồn tại của một số đồng phân năng lượng thấp [92].

Bên cạnh đó, hướng nghiên cứu vật liệu nano tiên tiến dựa trên các nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp đã được phát triển trong một dự án hợp tác khoa học giữa nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa học vật liệu (IMS), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Phòng thí nghiệm về laser và phân tử tại đại học KU Leuven, Vương quốc Bỉ. Theo đó, những nano cluster siêu nhỏ gồm vài nguyên tử được tạo ra trong pha khí và được kiểm tra độ bền vững bằng phổ laser [15, 93, 94]. Một hệ thí nghiệm độ lệch từ lượng tử Stern-Gerlach đã được phát triển để xác định từ tính của những nano cluster vô cùng nhỏ [95]. Các nghiên cứu lý thuyết về nano cluster có chứa kim loại chuyển tiếp tại nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học vật liệu bước đầu cho thấy một số nano cluster kim loại là những siêu nguyên tử tiềm năng. 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 mô men từ, khả năng xúc tác của nano cluster lõi - vỏ mà không thay đổi tính bền vững của chúng. Xuất phát từ cấu trúc tứ diện của siêu nguyên tử  $Au_{20}$ , nhóm nghiên cứu tại Viện khoa học vật liệu đã tiến hành thay thế một nguyên tử vàng trong nano cluster  $Au_{20}$  bằng một nguyên tố kim loại chuyển tiếp  $3d$   $M = Cr, Mn$  và  $Fe$  [96]. Kết quả cho thấy các nguyên tố kim loại chuyển tiếp  $M$  đã tham gia điều chỉnh cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học của nano cluster  $Au_{20}$ . Cấu trúc hình học của các nano cluster pha tạp  $Au_{19}M$  có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện của  $Au_{20}$ , trong đó nguyên tố kim loại chuyển tiếp được thay thế cho một nguyên tử vàng ở tâm bề mặt  $Au_{20}$ . Nhóm nghiên cứu cũng chỉ ra có sự đồng tồn tại của lớp vỏ điện tử điền đầy và các điện tử định xứ chưa bão hòa. Với cấu trúc lớp vỏ điện tử điền đầy giúp các nano cluster này duy trì tính bền vững. Ngoài ra, số lượng điện tử chưa ghép cặp thay đổi phụ thuộc vào nguyên tử pha tạp, chính các điện tử định xứ này đã tham gia vào hình thành mô men từ, làm tăng hoạt tính xúc tác của nano cluster.



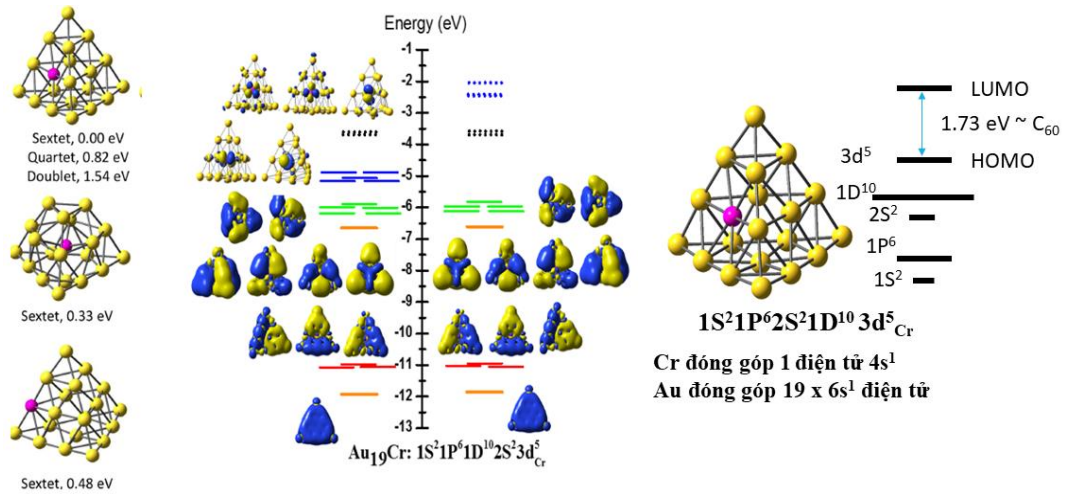
Hình 1.18. Sự biến đổi cấu trúc hình học và độ bội spin của nano cluster  $Au_{20}$  khi pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $3d$  [9].

Gần đây, trong luận án của tiến sĩ Nguyễn Thị Mai [9] thuộc nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và độ bền của các nano cluster bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp  $Si_nMn_2^+$  [97], nano cluster của coban oxit  $Co_nO_m^+$  [40], nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp  $CrM_n$  ( $M = Au, Ag, Cu; n = 2-20$ ) [28] và  $Au_{19}M$  ( $M = Sc-Ni$ ) [46]. Kết quả của nhóm nghiên cứu chúng tôi cho thấy nano cluster  $Co_nO_m^+$  không hình thành cấu trúc điện tử, trong khi đó các nano cluster  $Si_nMn_2^+$ ,  $CrM_n$  ( $M = Au, Ag, Cu; n = 2-20$ ) và  $Au_{19}M$  ( $M = Sc-Ni$ ) đã hình thành cấu trúc điện tử và có sự đồng tồn tại lớp vỏ điện tử tự do của nano cluster và các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp ở các nano cluster này. Ngoài ra, luận án cho thấy bằng việc pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $3d$  vào nano cluster  $Au_{20}$  có thể điều chỉnh được cấu trúc điện tử, số lượng các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp phụ thuộc vào nguyên tố pha tạp theo chủ đích bên ngoài (Hình 1.18).

Đáng chú ý, nhóm tác giả cũng chứng minh được nano cluster  $Au_{19}Cr$  với cấu trúc tứ diện đối xứng cao kết hợp với cấu trúc 20 điện tử điền đầy tương ứng với cấu hình  $1S^21P^62S^21D^{10}$ , điều đó 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 (Hình 1.19), chứng minh nano cluster  $Au_{19}Cr$  là một “siêu nguyên tử” có hoạt tính mạnh với 5 điện tử chưa ghép cặp. Mặc dù các kết quả của luận án đã cho thấy bức tranh tổng thể về các tính chất vật lý của các nano cluster có chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp. 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



ngiên cứu tính toán xác định các trạng thái động học trong các phản ứng liên kết với hydrogen.



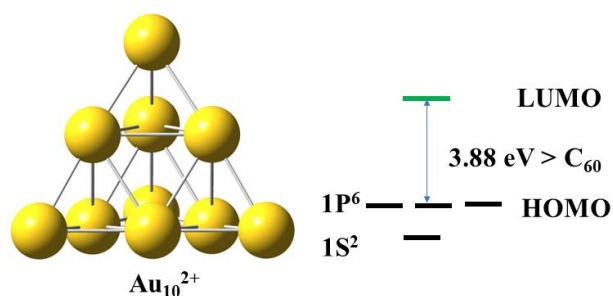
Hình 1.19. Giải đồ quỹ đạo phân tử với hình ảnh của các orbital phân tử và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{Cr}$  [9].

### 1.3.3. Một số vấn đề nghiên cứu

Trong xu thế nghiên cứu tương tác điện tử  $s-d$  trong các nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp, nano cluster của Ag pha tạp Cr hứa hẹn nhiều kết quả thú vị. Nguyên tố Ag được biết đến với ưu điểm thân thiện về mặt sinh học, phổ biến và kinh tế hơn so với Au hay Pd và bền hơn so với Cu. Trong khi đó, nguyên tố Cr là kim loại chuyển tiếp có số điện tử không kết cặp nhiều nhất trong nhóm  $3d$  [ $4s^1 3d^5$ ]. Pha tạp Cr vào nano cluster Ag với các kích thước nano cluster khác nhau cho phép tạo ra môi trường tương tác  $s-d$  đa dạng và hứa hẹn nhiều tính chất thú vị có thể quan sát được. Trong khi nano cluster của Au và Cu pha tạp Cr đã được nghiên cứu khá kỹ lưỡng [98-101], quan sát tương tác điện tử  $s-d$  đối với cấu hình [ $4s^1 3d^5$ ] trong khi thay đổi số lượng điện tử  $s$  của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  vẫn còn nhiều điểm chưa được làm rõ một cách hệ thống.

Một cấu trúc nano cluster khác, nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  cũng đang là đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  có cấu trúc hình học bền dạng tứ diện hoàn hảo đối xứng cao ( $T_d$ ) tương tự như cấu trúc tứ diện nano cluster vàng ở trạng thái trung hòa với 20 nguyên tử  $\text{Au}_{20}$ . Những nghiên cứu của P. M. Petrar và Alvaro Muñoz-Castro [98, 102] đã chỉ ra rằng, cấu trúc tứ diện nhỏ nhất  $\text{Au}_{10}^{2+}$  được hình thành từ sáu nguyên tử vàng bên trong tạo thành một khung hình bát diện và được bao phủ bởi bốn nguyên tử vàng ở bốn đỉnh của tứ diện (Hình 1.20).

Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  tương đối lớn (3,88 eV). Giá trị này cao hơn cả giá trị vùng cấm của nano cluster  $\text{Au}_{20}$  (1,77 eV) và fulllence  $\text{C}_{60}$  (1,8 eV). Cũng tương tự như  $\text{Au}_{20}$ , nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  bao gồm 8 điện tử hóa trị, điền đầy cấu trúc vỏ điện tử tương ứng  $1\text{S}^21\text{P}^6$ . Các đặc tính thú vị trên của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  có thể coi nano cluster này như một “siêu nguyên tử” tiềm năng, có khả năng bền vững hơn rất nhiều so với các cấu hình trung hòa điện tích hoặc điện tích khác của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$ . Mặc dù cấu hình điện tử điền đầy của  $\text{Au}_{10}^{2+}$  góp phần giúp nano cluster này trở nên bền vững nhưng cũng là điểm hạn chế khiến cho  $\text{Au}_{10}^{2+}$  không có các tính chất điện tử mong muốn. Dưới cách tiếp cận của mô hình đồng tồn tại lớp vỏ điện tử tự do và vỏ điện tử định xứ, thay thế một nguyên tử vàng bằng một nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các cấu hình khác nhau, tạo ra nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  (M là nguyên tử kim loại chuyển tiếp) đem lại khả năng tạo ra các siêu nguyên tử có các tính chất điện tử mới mà vẫn giữ được đặc tính bền vững vốn có của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$ . Do đó, những câu hỏi liên quan đến *sự hình thành và biến đổi của tương tác điện tử s-d theo kích thước trong nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) và theo cấu hình điện tử của kim loại chuyển tiếp trong các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) cũng như ảnh hưởng của chúng lên cấu trúc hình học, đặc tính bền vững hay các tính chất điện tử trong các nano cluster này là những câu hỏi mới, thú vị, cần được các nhà khoa học nghiên cứu và làm rõ.*



Hình 1.20. Cấu trúc hình học và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  [98, 102].

#### 1.4. Kết luận Chương 1

Như vậy nguyên tử kim loại chuyển tiếp với các điện tử chưa ghép cặp phân lớp  $d$  nếu được pha tạp một cách thích hợp vào các nano cluster kim loại quý có thể điều chỉnh cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và tạo ra nhiều tính chất thú vị, vượt trội hơn so với các nguyên tố truyền thống trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Sự ảnh hưởng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong các nano cluster hợp kim đã và đang là một trong những chủ đề được các nhà khoa học nghiên cứu bằng nhiều phương pháp thực nghiệm và tính toán khác nhau. Trong đó, phương pháp tính toán lượng tử dựa trên sự ra đời máy tính hiệu năng cao là một cách tiếp cận hiệu quả do có nhiều ưu điểm như cho kết quả phù hợp với thực nghiệm, có độ tin cậy cao, giá thành rẻ có thể đào sâu nghiên cứu làm tiền đề cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.

Trong chương này, nghiên cứu sinh đã trình bày tổng quan về các đặc trưng cơ bản của nano cluster, một số tính chất của nano cluster hợp kim như tính bền vững, tính chất từ, tính chất xúc tác. Mặt khác, nghiên cứu sinh giới thiệu một số kết quả nghiên cứu về tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ (tương tác  $s-d$ ) trong nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp định hướng trong vật liệu từ và khả năng xúc tác. Qua đó, nghiên cứu sinh đã thu được hiểu biết nhất định về những tiến bộ và tồn tại trong nghiên cứu về các hệ nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp. Từ đó là cơ sở để xác định được đối tượng và mục tiêu của luận án, góp phần nâng cao hiểu biết về tương tác điện tử  $s-d$  trong các hệ nano cluster hợp kim, cụ thể: luận án tiến hành làm rõ tương tác  $s-d$  trong các nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  với  $M = Sc-Ni$  và  $Ag_nCr$  với  $n = 2-12$ . Hai hệ nano cluster này đặc trưng cho hai cách tiếp cận:

i) Đối với các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ , tương tác điện tử  $s-d$  được khảo sát dựa theo sự thay đổi của cấu hình điện tử  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp trong khi số lượng điện tử  $s$  giữ nguyên.

ii) Đối với các nano cluster  $Ag_nCr$ , tương tác điện tử  $s-d$  được khảo sát theo sự thay đổi của số lượng điện tử  $s$  trong khi cấu hình điện tử  $d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp giữ nguyên.

Từ đó, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của tương tác điện tử này tới các tính chất của nano cluster hợp kim như cấu trúc hình học, độ bền vững và cơ chế phản ứng với hydrogen ở cấp độ phân tử.

## CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Luận án này tập trung nghiên cứu cấu trúc hình học bền, cấu trúc điện tử, năng lượng liên kết, năng lượng phân ly, tương tác điện tử  $s-d$ , ảnh hưởng của tương tác điện tử  $s-d$  lên mật độ trạng thái điện tử và các trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng với hydrogen của các hệ nano cluster hợp kim:

- Nano cluster vàng pha tạp kim loại chuyển tiếp  $3d$   $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ).
- Nano cluster hợp kim bạc pha tạp kim loại chuyển tiếp  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Các phương pháp tính toán lượng tử

Phương trình Schrodinger là một phương trình cơ bản trong cơ học lượng tử mô tả sự biến đổi trạng thái của một hệ lượng tử. Phương trình được nhà Vật lý Schrodinger thiết lập vào năm 1926 có dạng:

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

Phương trình Schrodinger 2.1 là phương trình vi phân hay đạo hàm riêng cấp hai. Giải phương trình sẽ thu được hai kết quả quan trọng là trị riêng năng lượng  $E$  và hàm riêng  $\Psi$  của toán tử  $\hat{H}$ . Đó là công việc phức tạp, nhưng lời giải thu được là thông tin quý giá về hệ thống nguyên tử, phân tử được khảo sát. Tuy nhiên, việc giải chính xác phương trình Schrodinger chỉ có thể thực hiện cho những hệ lượng tử đơn giản mà có một electron và một hạt nhân như nguyên tử H và các ion giống nó.

Phương trình Schrodinger cho hệ nhiều hạt có dạng:

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

Đối với hệ nhiều electron thì việc giải phương trình Schrodinger là rất phức tạp và không thể giải được chính xác, do đó nó phải được giải bằng các phương pháp gần đúng. Có nhiều phương pháp gần đúng khác nhau được dùng để giải phương trình Schrodinger cho hệ nhiều electron như:

*Phương pháp bán thực nghiệm:* một số phương pháp bán thực nghiệm bao gồm phương pháp: CNDO, INDO, NDDO, MINDO, MNDO, AM1, PM3,... Ưu điểm của các phương pháp này là yêu cầu rất thấp về sức máy vi tính, tính toán nhanh, dễ sử dụng, tuy nhiên độ chính xác tương đối thấp. Phương pháp bán kinh nghiệm vẫn

được sử dụng nghiên cứu kích thước từ một vài nguyên tử đến hàng trăm nguyên tử như các hệ phân tử protein trong y sinh.

*Phương pháp tính từ đầu (ab-initio):* phương pháp Hartree Fock (HF) là phương pháp nền tảng để giải phương trình Schrodinger cho hệ nhiều electron. So với phương pháp bán kinh nghiệm thì phương pháp HF cho kết quả tốt hơn. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là chưa tính đến năng lượng tương quan electron. Để loại bỏ sai số này, lý thuyết nhiễu loạn (MP), phương pháp tương tác cấu hình (CI) và phương pháp chùm tương tác (CC) đã xử lý thêm phần hiệu chỉnh tương quan cho phương pháp HF. Kết quả tính theo phương pháp này rất tốt, tuy nhiên sự gia tăng nhanh chóng về số lượng phép tính cần thực hiện đòi hỏi thời gian tính toán lớn cũng như sức máy vi tính đủ mạnh. Vì vậy, sử dụng phương pháp HF cho các hệ nghiên cứu lớn như kim loại chuyển tiếp hoặc các nano cluster hợp kim của kim loại gặp nhiều khó khăn.

*Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT):* lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density functional theory) là một lý thuyết được dùng để mô tả các tính chất của hệ electron trong nguyên tử, phân tử, vật rắn, ... Đó là một công cụ tính toán tương đối hiệu quả khi tính các trạng thái năng lượng cơ bản trong các mô hình thực tế của vật liệu trong khuôn khổ của lý thuyết lượng tử. Trong lý thuyết này, các tính chất của hệ  $N$  electron được biểu diễn qua hàm mật độ electron của toàn bộ hệ (là hàm của 3 biến tọa độ không gian) thay vì hàm sóng. Khi đó mật độ electron chỉ phụ thuộc vào ba biến tọa độ không gian mà không phụ thuộc vào số electron trong hệ [103]. Vì vậy, lý thuyết phiếm hàm mật độ có ưu điểm lớn và được sử dụng nhiều nhất trong việc tính toán các tính chất vật lý cho các hệ, đặc biệt là các hệ của nguyên tử kim loại quý và kim loại chuyển tiếp [104].

## **2.2.2. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT)**

### **2.2.2.1. Mật độ electron**

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) là phương pháp được sử dụng để tính năng lượng của phân tử dựa vào mật độ của electron mà không dựa vào hàm sóng. Việc sử dụng mật độ electron để tính năng lượng của phân tử xuất phát từ những khó khăn khi giải phương trình Schrodinger để thu được năng lượng và hàm sóng của phân tử. Biểu thức của mật độ electron được định nghĩa như sau:

$$\rho(\mathbf{r}_i) = N \int \dots \int |\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.3)$$

Đối với hệ có N electron, hàm sóng là một hàm của 4N biến số  $\Psi_{nlm_l m_s}$ . Trong đó mỗi electron đóng góp ba biến số liên quan đến chuyển động trong không gian và một số biến số liên quan đến chuyển động spin. Hàm sóng với nhiều biến số như vậy sẽ làm cho việc giải gần đúng phương trình Schrodinger gặp nhiều trở ngại. Đặc biệt là đối với các phương pháp tính tương quan electron, số lượng hàm sóng được tạo ra trong quá trình kích thích electron từ các orbital bị chiếm lên các orbital ảo là rất lớn. Đó là lí do mà các phương pháp tương quan electron thường có yêu cầu rất lớn về sức mạnh của máy tính, việc giải phương trình Schrodinger trở lên vô cùng phức tạp.

Để thuận lợi hơn cho việc tính năng lượng của phân tử, hàm sóng nhiều electron phải được thay thế bằng mật độ electron  $\rho_0(\vec{\mathbf{r}})$  của phân tử, việc tính năng lượng của phân tử thông qua hàm sóng của các electron được thay thế bằng mật độ electron của phân tử. Do đó, năng lượng của hệ các electron  $E[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]$  là một phiếm hàm đơn trị của mật độ electron.

#### 2.2.2.2. Hai định lý Hohenberg-Kohn

*Định lý 1:* mật độ electron  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  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 electron ở trạng thái cơ bản:

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = F[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (2.4)$$

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

*Định lý 2:* đối với một mật độ thử có giá trị dương bất kì  $\rho_t(\mathbf{r})$  và được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \text{ thì } E(\rho) \geq E_0 \quad (2.5)$$

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

#### 2.2.2.3. Năng lượng của các electron và phiếm hàm tương quan trao đổi

Trong lý thuyết phiếm hàm mật độ, năng lượng của các electron được phân tách thành động năng của các electron  $\hat{T}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]$ , thế năng tương tác giữa các hạt nhân với các electron  $\widehat{V}_{ne}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]$  và thế năng tương tác giữa các electron  $\widehat{V}_{ee}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]$ :

$$E_0[\rho_0(\vec{r})] = \widehat{T}[\rho_0(\vec{r})] + \widehat{V}_{ne}[\rho_0(\vec{r})] + \widehat{V}_{ee}[\rho_0(\vec{r})] \quad (2.6)$$

Đối với phân tử nhiều electron, thế năng tương tác giữa các hạt nhân và các electron được tính như sau:

$$\widehat{V}_{ee}[\rho_0(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d(\vec{r}) = -\sum_A^M Z_A \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 \quad (2.7)$$

Với  $v(\vec{r})$  là thế ngoài sinh ra bởi các hạt nhân. Động năng của các electron  $\widehat{T}[\rho_0(\vec{r})]$  và thế năng tương tác giữa các electron  $\widehat{V}_{ee}[\rho_0(\vec{r})]$  không được biết chính xác. Do đó, không thể sử dụng trực tiếp biểu thức (2.6) để tính năng lượng của các electron trong phân tử.

Việc tính năng lượng các electron của phân tử theo biểu thức (2.6) có thể thực hiện một cách gián tiếp thông qua các mô hình, các hệ electron không tương tác với nhau và có cùng mật độ electron với trạng thái cơ bản của phân tử cần nghiên cứu ( $\rho_r = \rho_0$ ). Năng lượng của hệ các electron không tương tác với nhau được tính một cách chính xác qua biểu thức:

$$E_r[\rho_0(\vec{r})] = \langle \Psi_r | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi_r \rangle - \sum_A^M Z_A \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.8)$$

Với  $\Psi_r$  là hàm sóng mô tả chuyển động của hệ các electron không tương tác với nhau. Năng lượng của phân tử sẽ bằng tổng năng lượng của hệ electron không tương tác  $E_r$  và năng lượng tương quan trao đổi  $E_{XC}[\rho_0(\vec{r})]$ :

$$E_0[\rho_0(\vec{r})] = E_r[\rho_0(\vec{r})] + E_{XC}[\rho_0(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Trên thực tế việc xác định phiếm hàm tương quan trao đổi  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  là rất phức tạp nên năng lượng electron của phân tử được tính một cách gần đúng với những phiếm hàm tương quan trao đổi gần đúng.

Có nhiều mô hình gần đúng được áp dụng để tìm kiếm các phiếm hàm tương quan – trao đổi như sự gần đúng LDA (local density approximation), sự gần đúng LSDA (local spin density approximate), sự gần đúng GGA (generalized-gradient approximate).

#### 2.2.2.4. Các phương trình Kohn-Sham

Phương trình Kohn-Sham có dạng:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.10)$$

Trong đó:

$\Psi_i(\vec{r})$  là hàm không gian một electron, còn gọi là orbital Kohn-Sham.

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

$\varepsilon_i$  là năng lượng orbital Kohn-Sham.

$V_{XC}$  là thế tương quan - trao đổi, được xác định bằng cách lấy đạo hàm của năng lượng tương quan - trao đổi theo mật độ electron:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.11)$$

Việc giải phương trình Kohn-Sham được thực hiện theo cách tương tự việc giải các phương trình Hartree-Fock. Năng lượng của phân tử  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  là chính xác nếu năng lượng tương quan - trao đổi  $E_{XC}[\rho_0(\vec{r})]$  và mật độ electron  $\rho_0(\vec{r})$  là chính xác. Do đó, vấn đề chính của phương pháp DFT là xây dựng phiếm hàm tương quan - trao đổi. Các phiếm hàm thường được xây dựng dựa vào một tính chất hữu hạn nào đó và làm đồng nhất các thông số với các dữ liệu so sánh đã có. Phiếm hàm được cho là tốt nhất khi mà nó cung cấp những kết quả phù hợp với thực nghiệm hoặc kết quả tính theo phương pháp MO ở mức lý thuyết cao.

Thông thường, năng lượng tương quan - trao đổi  $E_{XC}$  được tách thành hai phần: năng lượng tương quan  $E_X$  và năng lượng trao đổi  $E_C$ . Những năng lượng này thường được viết dưới dạng năng lượng một hạt tương ứng  $\varepsilon_X, \varepsilon_C$ :

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

#### 2.2.2.5. Một số phương pháp phiếm hàm mật độ DFT

Có rất nhiều phương pháp phiếm hàm mật độ DFT khác nhau, tùy vào mục đích và đối tượng nghiên cứu mà việc lựa chọn phương pháp tính toán phù hợp.

##### *Phương pháp hỗn hợp*

Phương pháp hỗn hợp là phương pháp bao gồm cả phần năng lượng trao đổi Hartree-Fock và phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi DFT thuần khiết. Ví dụ:

- Phiếm hàm Half - 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:

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2} E_x^{HF} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (2.13)$$

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

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b E_x^B + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad (2.14)$$

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



### *Phương pháp BP86*

Phương pháp BP86 là phương pháp được sử dụng phổ biến nghiên cứu cấu trúc, tính chất các kim loại chuyển tiếp. Phiếm hàm BP86 nằm trong sự gần đúng GGA, nó bao gồm LDAX + B88X + VWN-5 + P86 [105] trong đó:

- LDAX: phần trao đổi theo Diac trong sự gần đúng mật độ địa phương.
- B88X: phần trao đổi theo Becke xây dựng năm 1988 (dùng để hiệu chỉnh sai số tính theo LDA) [106].
- VWN-5: phần tương quan trong sự gần đúng mật độ địa phương được xây dựng bởi 3 nhà khoa học Vosko-Wilk-Nusair.
- P86: phần tương quan không cục bộ (non-local correlation) theo Perdew xây dựng năm 1986 [107].

### *Phương pháp B3P86*

Phương pháp B3P86 là phương pháp DFT thuần khiết, chứa phiếm hàm trao đổi B3 dùng để tính năng lượng tương quan giữa các electron, trong đó phiếm hàm tương quan LSDA là phiếm hàm P86 được cung cấp bởi Perdew 86 [105].

### *Phương pháp BLYP*

Phương pháp BLYP là một phương pháp DFT thuần khiết, 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 [105].

### *Phương pháp B3LYP*

Phương pháp B3LYP bao gồm phiếm hàm hỗn hợp B3, trong đó phiếm hàm tương quan GGA là phiếm hàm LYP [108], ta có biểu thức:

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^B + E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.15)$$

Phương pháp này rất hay được sử dụng để tính cấu trúc hình học, năng lượng dao động điểm không ZPE, ... với ưu điểm độ chính xác cao, có thể áp dụng cho phân tử lớn.

## **2.3. Bộ hàm cơ sở**

Độ chính xác của việc giải phương trình Schrodinger phụ thuộc đồng thời vào việc lựa chọn phương pháp tính toán và chất lượng của bộ hàm cơ sở. Đối với các bộ hàm cơ sở có kích thước càng lớn, tức là nó có chứa nhiều hàm cơ sở thì độ chính xác của phép tính càng cao, tuy nhiên yêu cầu về thời gian tính và nguồn tài nguyên

máy tính lại rất lớn. Do đó, trong các phép tính 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. Bộ hàm cơ sở là một tập hợp các hàm cơ sở của các nguyên tử được sử dụng để khai triển các orbital phân tử. Các hàm này được xây dựng trên các hàm sóng  $s, p, d, \dots$  đã được giải chính xác của nguyên tử hydrogen có điều chỉnh lại để phù hợp với từng nguyên tử khác. Có hai loại hàm chính hay được sử dụng là hàm Slater và hàm Gauss.

Hàm Slater (STO hay Slater-type orbital):

$$f_i(\mathbf{r}) = N_i r^{n-1} \exp(-\zeta_i r) \quad (2.16)$$

Hàm Gauss (GTO hay Gaussian-type orbital):

$$f_i(\mathbf{r}) = N_i r^{2n-2-l} \exp(-\zeta_i r^2) \quad (2.17)$$

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. Hàm cơ sở kiểu Slater có thể mô tả tốt hàm sóng kiểu nguyên tử H nhưng việc tính các tích phân liên quan đến hàm cơ sở này thường tiêu tốn thời gian và khó xử lý bằng máy tính. Mặt khác, hàm cơ sở Gauss mô tả các orbital nguyên tử kiểu nguyên tử H kém chính xác hơn hàm Slater nhưng phân tích của các hàm Gauss thường dễ tính hơn tích phân của hàm Slater vì tích của hai hàm Gauss cũng là một hàm Gauss. Do đó, đa số các bộ hàm cơ sở hiện nay đều sử dụng hàm cơ sở Gauss.

Để khắc phục nhược điểm của hàm Gauss thay vì dùng một hàm Slater người ta xây dựng một hàm kiểu Slater bằng cách tổ hợp nhiều hàm Gauss.

Hiện nay có rất nhiều bộ hàm cơ sở được xây dựng cho mục đích tính toán khác nhau và chúng được lập thành ngân hàng lưu trữ có sẵn tại website [basisetexchange.org](http://basisetexchange.org).

- Bộ hàm cơ sở nhỏ nhất (Minimal STO-3G basis set).

STO-3G là viết tắt từ Slater Type Orbital, mỗi hàm được xây dựng từ 3 hàm Gauss. Đây là bộ hàm cơ sở tối thiểu nhỏ nhất. STO-3G chỉ gồm 1 hàm ( $1s$ ) cho các nguyên tố chu kỳ 1 (He, H), 5 hàm cho nguyên tố chu kỳ 2 ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ), 9 hàm cho nguyên tố chu kỳ 3 ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$ ).

- Bộ hàm cơ sở có vỏ hóa trị được tách ra (Split valence basis set):

Đối với bộ hàm cơ sở này các orbital của lớp bên trong và orbital hóa trị được biểu diễn khác nhau. Orbital lớp lõi biểu diễn bằng một hàm do 3 hoặc 6 hàm Gauss

tổ hợp lại, các orbital hóa trị được biểu diễn tách ra thành hai hàm: một do 3 hàm Gauss tổ hợp hoặc một chỉ bao gồm 1 hàm Gauss duy nhất. Từ đó hình thành nên các bộ hàm phân tách vỏ hóa trị thường dùng với các tên gọi 3-21G, 6-31G và 6-311G. Đối với những hệ có electron liên kết lỏng lẻo với hạt nhân để tính toán cho độ chính xác cao người ta đưa thêm thành phần khuếch tán 6-311+G, 6-311++G. Bộ hàm cơ sở có vỏ hóa trị được phân tách cho kết quả tốt hơn bộ hàm cơ sở nhỏ nhất.

- Bộ hàm cơ sở Double zeta

Trong bộ hàm cơ sở kiểu double zeta basis set, tất cả các hàm cơ sở của bộ cơ sở tối thiểu đều được biểu diễn tách ra thành hai hàm. Tương tự trong triple zeta basis set, tất cả các orbital đều được biểu diễn tách ra thành 3 hàm.

- Bộ hàm cơ sở khuếch tán

Để mô tả hàm sóng của các ion âm hoặc của các phân tử lớn có các electron nằm xa bên ngoài hạt nhân, người ta đưa thêm vào các hàm khuếch tán, thông thường là những hàm Gauss có số mũ nhỏ. Ký hiệu của loại basis set này như sau: 6-311+G là thêm một bộ các hàm khuếch kiểu orbital  $s$  và  $p$  cho các nguyên tử chu kỳ II và III (Li – Cl), 6-311++G là thêm một hàm khuếch tán  $s$  và  $p$  cho các nguyên tử chu kỳ II, III và một hàm khuếch tán  $s$  cho hydrogen.

- Bộ hàm cơ sở tương thích với sự tương quan của electron

Dunining và cộng sự [109] đã đưa ra bộ hàm cơ sở GTO nhỏ hơn nhưng cho những kết quả chính xác cao sử dụng các phương pháp có xử lý vấn đề tương quan của electron, 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 electron 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  $6$ ). Mật độ hàm khuếch toán của các loại  $s, p, d, f, \dots$  có thể được thêm vào như AUG-cc-pVDZ.

## 2.4. Phần mềm tính toán

Để nghiên cứu các nano cluster hợp kim của kim loại quý (Au, Ag) có chứa kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp tính toán lượng tử chúng tôi sử dụng phần mềm tính toán Gaussian 09 [110, 111]. Phần mềm Gaussian là gói chương trình được sử dụng rộng rãi hiện nay trong các bài toán tính toán lượng tử. Phần mềm hoạt động

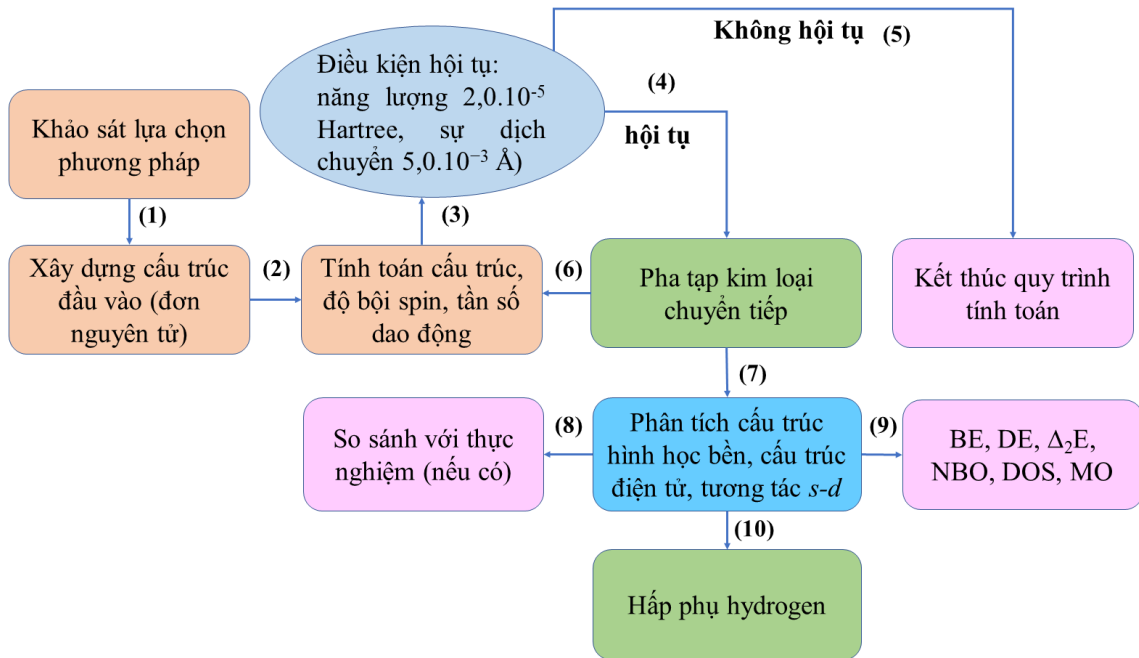
dựa trên việc đi giải gần đúng phương trình Schrodinger. Thông qua đó, cho phép xác định phân bố điện tích, cấu trúc hình học phân tử ở trạng thái cơ bản, trạng thái kích thích, năng lượng electron và năng lượng dao động điểm không. Ngoài ra, phần mềm cũng cho phép tính toán nhiệt động lực học như quá trình hấp phụ, nhiệt của quá trình phản ứng, năng lượng kích thích, ... Các bộ hàm cơ sở phong phú, có độ chính xác cao, cho phép người tính dễ dàng chọn phương án tính phù hợp với đối tượng mình nghiên cứu. Cho đến nay, đã có rất nhiều công trình khoa học được tính toán dựa trên phần mềm tính toán này và được cộng đồng khoa học đánh giá cao [112-114].

Ngoài ra, trong suốt quá trình tính toán chúng tôi sử dụng phần mềm hỗ trợ Gaussview [115], phần mềm này có giao diện đồ họa tương thích với phần mềm Gaussian. Phần mềm hỗ trợ Gaussview cho phép mô tả trực quan hình dạng cấu trúc phân tử, điện tích trên các nguyên tử và sự dao động phân tử. Do đó, giúp quan sát một cách trực quan dễ dàng. Từ đó tạo thuận lợi cho việc xây dựng các cấu trúc ban đầu để tạo cấu trúc đầu vào cho phần mềm tính toán Gaussian 09. Với Gaussview, chúng ta có thể xây dựng hoặc nhập các cấu trúc phân tử mà chúng ta quan tâm, thiết lập, khởi chạy, giám sát và điều khiển các phép tính trong Gaussian đồng thời xem kết quả dự đoán bằng đồ thị. Ngoài ra, Gaussview cũng được dùng để hiển thị các kết quả tính toán dưới dạng đồ họa (như các cấu trúc phân tử ban đầu, cấu trúc phân tử đã được tối ưu, kiểu dao động, mật độ electron...). Phần mềm này cho phép người dùng dễ dàng xây dựng cấu trúc nano cluster bằng cách sử dụng một loạt các nguyên tố, nhóm, vòng có sẵn. Dễ dàng lưu các cấu trúc riêng vào trong thư viện của người dùng; có thể kiểm tra và sửa đổi bất kỳ thông số nào của cấu trúc. Các thay đổi có thể được cô lập để tạo thành các nguyên tử, nhóm hay các mảng cấu trúc như mong muốn. Bên cạnh đó, một số phần mềm như origin, excel cũng được sử dụng trong quá trình phân tích, xử lý số liệu.

## **2.5. Phương pháp tính toán**

### **2.5.1. Xây dựng quy trình tính toán**

Nghiên cứu cấu trúc hình học bền, các tính chất như độ bền, đặc điểm về cấu trúc điện tử và khả năng hấp phụ hydrogen của các nano cluster hợp kim được thực hiện quy trình tính toán theo sơ đồ Hình 2.1.



Hình 2.1. Giản lược quy trình tối ưu hóa năng lượng, tương tác với hydrogen của các nano cluster hợp kim.

Ban đầu chúng tôi hành tiến hành mô phỏng lựa chọn phương pháp với độ chính xác cao, thời gian tính toán nhanh. Cụ thể, phương pháp tính toán lượng tử [116] được sử dụng để khảo sát tính chất vật lý của các nano cluster ở kích thước nhỏ chứa hai nguyên tử  $\text{Au}_2$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{AgCr}$ ,  $\text{AuM}$ ,  $\text{AuH}$  và  $\text{MH}$  ( $M$  là kim loại chuyển tiếp  $3d$   $M = \text{Sc-Ni}$ ) như trạng thái bền vững, cấu trúc hình học, độ bội spin, độ dài liên kết và năng lượng phân ly. Kết quả tính toán thu được sẽ tiến hành so sánh với các giá trị thực nghiệm. Từ đó, chúng tôi lựa chọn được phương pháp nghiên cứu phù hợp cụ thể là phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).

Sau đó, phần mềm Gaussview được sử dụng để xây dựng tất cả các cấu trúc hình học khả dĩ của các nano cluster nền. Các phiếm hàm phù hợp được lựa chọn với từng đối tượng nghiên cứu được sử dụng để tối ưu cấu trúc hình học bền của các nano cluster này. Đặc biệt, với mỗi dạng cấu trúc hình học được xác định với độ bội spin kết hợp với năng lượng thấp nhất và đảm bảo tất cả các tần số đều dương tại trạng thái spin có năng lượng là thấp nhất.

Sau khi xác định được cấu trúc hình học bền của các nano cluster vàng, bạc tinh khiết, chúng tôi tiến hành pha tạp các kim loại chuyển tiếp vào tất cả các vị trí khả dĩ của nano cluster nền. Các cấu trúc này được sử dụng làm cấu trúc đầu vào để tính toán, tối ưu năng lượng ở mức độ lý thuyết thấp. Trong bước này, chúng tôi thu

được rất nhiều đồng phân nhưng chỉ các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sẽ được sử dụng làm kết quả cho các phép tính toán tiếp theo ở mức lý thuyết cao hơn. Kết quả thu được cấu trúc hình học bền, độ bội spin, các đồng phân và các giá trị về năng lượng điện tử, năng lượng dao động điểm không (năng lượng dao động mà các phân tử có được ngay cả khi ở nhiệt độ không tuyệt đối) của các nano cluster hợp kim. 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 và được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu tính toán tương tự trên thế giới [28, 46, 96, 117].

Sau khi xác định được cấu trúc hình học bền của các nano cluster hợp kim của kim loại quý chứa kim loại chuyển tiếp chúng tôi tiến hành phân tích các tính chất liên quan và so sánh với các giá trị thực nghiệm nếu có.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim, chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussview để tiến hành gắn hai đơn nguyên tử hoặc một phân tử hydrogen tại tất cả các vị trí khả dĩ khác nhau vào các nano cluster hợp kim bền đã thu được ở trên. Các cấu trúc này được sử dụng làm cấu trúc đầu vào cho các tính toán tiếp theo. Sau đó, chúng tôi tiến hành tiếp tục lặp lại các bước tính toán ở trên. Trong quá trình tối ưu hóa cấu trúc và năng lượng cho các nano cluster hợp kim hấp phụ hydrogen tất cả các hợp chất đều được kiểm tra tần số dao động. Trong đó, chất tham gia phản ứng (RA), sản phẩm (PR) và hợp chất trung gian (IS) phải đảm bảo đều có tần số thực, riêng trạng thái chuyển tiếp (TS) chỉ có duy nhất một tần số ảo. Ngoài ra, trạng thái chuyển tiếp không chỉ được kiểm tra bằng tần số dao động, năng lượng, cấu trúc hình học mà còn được kiểm tra bằng kết quả tính tọa độ phản ứng nội tại (IRC).

## **2.5.2. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp tính toán với số liệu thực nghiệm**

### **2.5.2.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ cơ sở phù hợp với hệ nano cluster $Au_9M^{2+}$ và $Au_9M^{2+}@H_2$ ( $M = Sc-Ni$ ).**

Để nghiên cứu các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  và  $Au_9M^{2+}@H_2$  ( $M = Sc-Ni$ ) chúng tôi tiến hành khảo sát xác định phiếm hàm và bộ cơ sở phù hợp cho các tính toán. Cấu trúc hình học bền của các nano cluster ở kích thước nhỏ chứa hai nguyên tử  $Au_2$ ,  $AuM$ ,  $AuH$  và  $HM$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) được xác định theo các bước như sau: trước hết chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussian 09 kết hợp với phần

mềm hỗ trợ Gaussview để xây dựng cấu trúc đầu vào. Các cấu trúc này sẽ được tính toán sử dụng các phiếm hàm tương ứng kết hợp các bộ hàm cơ sở khác nhau. Sau đó, các đồng phân với năng lượng tương đối thấp nhất được sử dụng để phân tích tính toán tiếp theo. Các kết quả thu được so với các kết quả thực nghiệm về độ bội spin, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster tương ứng với từng phiếm hàm tương ứng bộ hàm cơ sở được trình bày trong Bảng 2.1, Bảng 2.2. Trong đó, năng lượng phân ly của các nano cluster  $Au_2$ ,  $AuM$ ,  $AuH$  và  $HM$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) và được tính theo các công thức 2.13 ÷ 2.16:

$$DE(AuM)(eV) = [E(Au) + E(M)] - E(AuM) \quad (2.13)$$

$$DE(Au_2)(eV) = 2E(Au) - E(Au_2) \quad (2.14)$$

$$DE(AuH)(eV) = [E(Au) + E(H)] - E(AuH) \quad (2.15)$$

$$DE(HM)(eV) = [E(H) + E(M)] - E(HM) \quad (2.16)$$

Trong đó:  $E(Au)$ ,  $E(M)$ ,  $E(H)$  và  $E(AuM)$  lần lượt là tổng năng lượng của các nguyên tử Au, M, H và các nano cluster  $AuM$  ( $M = Sc - Ni$ ) ở trạng thái cơ bản.

*Bảng 2.1.* Độ bội spin, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster  $Au_2$  và  $AuM$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm khác nhau.

Nano cluster	Phiếm hàm	Bộ hàm cơ sở	Độ bội	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	
					Tính toán	Thực nghiệm
$Au_2$	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP	1	2,52	2,08	$2,29 \pm 0,008$ [118, 119]
		Au: cc-pVTZ-PP	1	2,51	2,11	
		LanL2DZ	1	2,54	2,01	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP	1	2,54	1,94	
		Au: cc-pVTZ-PP	1	2,55	1,96	
		LanL2DZ	1	2,57	1,86	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP	1	2,53	2,23	
		Au: cc-pVTZ-PP	1	2,52	2,27	
		LanL2Dz	1	2,86	2,36	
$AuSc$	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Sc: cc-pVDZ	3	2,54	2,77	$2,87 \pm 0,1$ [118, 119]
		Au: cc-pVTZ-PP Sc: cc-pVTZ	3	2,53	2,78	
		LanL2DZ	3	2,56	3,36	

	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Sc: cc-pVDZ	3	2,57	2,52			
		Au: cc-pVDZ-PP Sc: cc-pVTZ	3	2,56	2,53			
		LanL2DZ	3	2,59	2,34			
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Sc: cc-pVDZ	3	2,52	3,03			
		Au: cc-pVTZ-PP Sc: cc-pVTZ	3	2,51	3,04			
		LanL2Dz	3	2,54	2,09			
AuTi	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Ti: cc-pVDZ	4	2,50	2,38	2,52 ± 0,09 [118, 119]		
		Au: cc-pVTZ-PP Ti: cc-pVTZ	4	2,49	2,65			
		LanL2DZ	4	2,53	2,32			
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Ti: cc-pVDZ	4	2,53	2,29			
		Au: cc-pVTZ-PP Ti: cc-pVTZ	4	2,52	2,30			
		LanL2DZ	4	2,56	2,21			
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Ti: cc-pVDZ	4	2,48	2,97			
		Au: cc-pVTZ-PP Ti: cc-pVTZ	4	2,47	2,98			
		LanL2Dz	4	2,51	2,65			
	AuV	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP V: cc-pVDZ	5	2,49		2,45	2,38 ± 0,12 [118, 119]
			Au: cc-pVTZ-PP V: cc-pVTZ	5	2,48		2,46	
			LanL2DZ	5	2,52		2,42	
B3LYP		Au: cc-pVDZ-PP V: cc-pVDZ	5	2,52	2,42			
		Au: cc-pVTZ-PP V: cc-pVTZ	5	2,50	2,41			
		LanL2DZ	5	2,54	2,38			
BP86		Au: cc-pVDZ-PP V: cc-pVDZ	5	2,48	2,76			
		Au: cc-pVTZ-PP V: cc-pVTZ	5	2,48	2,51			

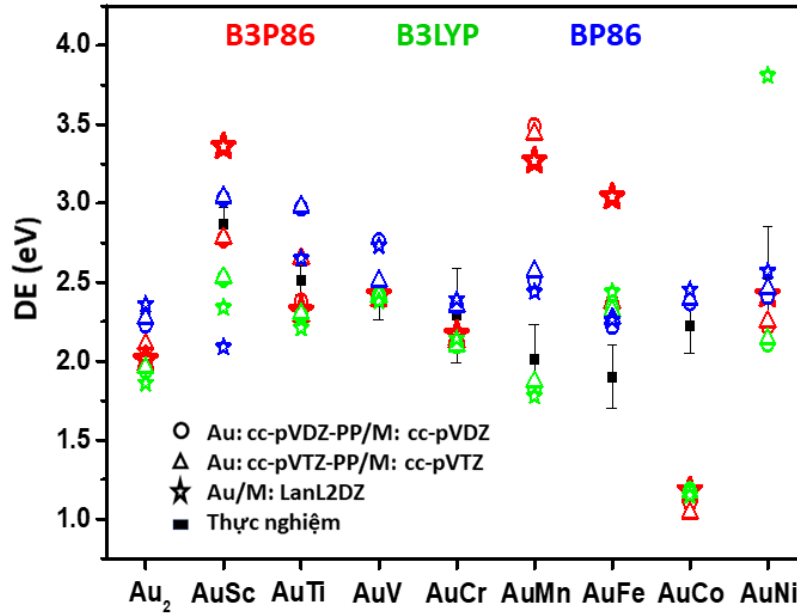


		LanL2Dz	5	2,49	2,73	
AuCr	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Cr: cc-pVDZ	6	2,50	2,12	2,29 ± 0,30 [118, 119]
		Au: cc-pVTZ-PP Cr: cc-pVTZ	6	2,49	2,12	
		LanL2DZ	6	2,53	2,17	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Cr: cc-pVDZ	6	2,53	2,10	
		Au: cc-pVTZ-PP Cr: cc-pVTZ	6	2,51	2,10	
		LanL2DZ	6	2,55	2,14	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Cr: cc-pVDZ	6	2,48	2,35	
		Au: cc-pVTZ-PP Cr: cc-pVTZ	6	2,46	2,35	
		LanL2Dz	6	2,51	2,39	
AuMn	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Mn: cc-pVDZ	7	2,46	3,49	2,01 ± 0,22 [118, 119]
		Au: cc-pVTZ-PP Mn: cc-pVTZ	7	2,45	3,44	
		LanL2DZ	7	2,47	3,27	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Mn: cc-pVDZ	7	2,49	1,83	
		Au: cc-pVTZ-PP Mn: cc-pVTZ	7	2,48	1,87	
		LanL2DZ	7	2,49	1,78	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Mn: cc-pVDZ	7	2,44	2,51	
		Au: cc-pVTZ-PP Mn: cc-pVTZ	7	2,42	2,57	
		LanL2Dz	7	2,45	2,44	
AuFe	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Fe: cc-pVDZ	4	2,44	2,37	1,90 ± 0,20 [118-120]
		Au: cc-pVTZ-PP Fe: cc-pVTZ	4	2,42	2,37	
		LanL2DZ	4	2,45	3,04	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Fe: cc-pVDZ	4	2,46	2,34	

		Au: cc-pVTZ-PP Fe: cc-pVTZ	4	2,45	2,32	
		LanL2DZ	4	2,48	2,44	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Fe: cc-pVDZ	4	2,41	2,22	
		Au: cc-pVTZ-PP Fe: cc-pVTZ	4	2,30	2,27	
		LanL2Dz	4	2,44	2,26	
AuCo	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Co: cc-pVDZ	5	2,44	1,10	2,22 ± 0,17 [118-120]
		Au: cc-pVTZ-PP Co: cc-pVTZ	5	2,43	1,04	
		LanL2DZ	3	2,41	1,18	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Co: cc-pVDZ	3	2,44	1,18	
		Au: cc-pVTZ-PP Co: cc-pVTZ	3	2,43	1,17	
		LanL2DZ	3	2,44	1,15	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Co: cc-pVDZ	3	2,39	2,37	
		Au: cc-pVTZ-PP Co: cc-pVTZ	3	2,38	2,39	
		LanL2Dz	3	2,41	2,45	
AuNi	B3P86	Au: cc-pVDZ-PP Ni: cc-pVDZ	2	2,39	2,22	2,55 ± 0,30 [118-120]
		Au: cc-pVTZ-PP Ni: cc-pVTZ	2	2,37	2,25	
		LanL2DZ	2	2,39	2,42	
	B3LYP	Au: cc-pVDZ-PP Ni: cc-pVDZ	2	2,41	2,11	
		Au: cc-pVTZ-PP Ni: cc-pVTZ	2	2,40	2,14	
		LanL2DZ	2	2,42	3,81	
	BP86	Au: cc-pVDZ-PP Ni: cc-pVDZ	2	2,37	2,41	
		Au: cc-pVTZ-PP Ni: cc-pVTZ	2	2,35	2,46	
		LanL2Dz	2	2,39	2,57	

Từ các kết quả trình bày trong Bảng 2.1, có thể nhận thấy rằng, có một số khác biệt tương đối ở một số tham số về độ dài liên kết và năng lượng phân ly khi so sánh giữa các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở tương ứng khác nhau. Tuy nhiên, đối với tất cả phiếm hàm thì độ bội spin của các cấu trúc bền là không thay đổi. Điều này cho thấy sự ổn định của phương pháp. Để có bức tranh tổng quan về các sai lệch giữa kết quả tính toán ở các phiếm hàm khác nhau, chúng tôi so sánh các kết quả thu được với các giá trị thực nghiệm và các tính toán khác. Nhìn chung, giá trị sai lệch về độ dài liên kết là nhỏ, trong khi sự khác biệt về giá trị năng lượng phân ly là lớn hơn. Đối với hầu hết các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở áp dụng cho các nano cluster Au<sub>2</sub>, AuSc, AuTi, AuV, AuCr, AuMn, AuFe và AuNi có giá trị độ bội spin không thay đổi, ngoại trừ trường hợp nano cluster AuCo có giá trị về độ bội spin không đồng nhất giữa các mức phiếm hàm. Điều này cho thấy độ tin cậy của phương pháp ở các mức phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. Phân tích kết quả trong Bảng 2.1 và Hình 2.2 cho thấy, kết quả tính toán thu được giá trị về độ dài liên kết và năng lượng phân ly của nano cluster Au<sub>2</sub> nằm trong khoảng 2,52 – 2,86 Å và 1,86 – 2,36 eV, trong khi các giá trị thực nghiệm lần lượt tương ứng là 2,47 Å và 2,29 ± 0,008 eV [119]. Kết quả tính toán của các liên kết Au-Sc và Au-Ti có năng lượng phân ly tương ứng 2,09 – 3,36 eV và 2,21 – 2,98 eV. Các giá trị này so với kết quả thực nghiệm của Michael D. Morse vào năm 1986 về năng lượng phân ly của các liên kết này 2,87 ± 0,18 eV và 2,52 ± 0,09 [118]. Kết quả tính toán năng lượng phân ly và độ dài liên kết của nano cluster AuCr nằm trong khoảng tương ứng 2,03 – 2,27 eV và 2,48 – 2,58 Å trong khi giá trị thực nghiệm về năng lượng phân ly là 2,29 ± 0,30 eV và độ dài liên kết Au-Cr là 2,47 Å [119]. Các giá trị tính toán về năng lượng phân ly đối với các nano cluster AuMn, AuFe, AuCo, AuNi nằm lần lượt trong các khoảng 1,78 – 3,49 eV; 2,22 – 2,44 eV; 1,15 – 2,45 eV và 1,11 – 3,81 eV so với kết quả thực nghiệm tương ứng 2,01 ± 0,22 eV; 1,90 ± 0,22 eV; 2,22 ± 0,17 eV và 2,55 ± 0,30 eV [119, 120]. Như vậy, thực hiện tính toán đối với các nano cluster AuM (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Cu) ở các mức phiếm hàm và bộ hàm cơ sở đều cho kết quả tốt. Tuy nhiên, hiệu suất làm việc tốt nhất ở mức phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ và cc-pVTZ-PP áp dụng lần lượt cho kim loại chuyển tiếp M và Au. Hơn nữa, nghiên cứu trước đây về nano cluster của kim loại quý (Au, Ag, Cu) pha tạp kim loại chuyển tiếp 3d (M = Sc-Cu) [28, 46, 96, 117] cũng cho kết quả tốt sử dụng phương pháp phiếm

hàm mật độ dưới mức lý thuyết BP86 tương ứng với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ cho kim loại chuyển tiếp 3d và cc-pVTZ-PP cho Au là rất phù hợp với kết quả thực nghiệm.



Hình 2.2. Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster  $Au_2$ ,  $AuM$  ( $M = Sc-Ni$ ) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Qua đó, trong luận án này, phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-PP sử dụng cho Au và cc-pVTZ sử dụng cho kim loại chuyển tiếp nhóm 3d ( $M = Sc-Ni$ ) được sử dụng để nghiên cứu các đặc tính của nano cluster vàng pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3d. Cấu trúc hình học bền, độ bền vững như năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân ly, cấu trúc điện tử, tương tác điện tử  $s-d$  và tính chất của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  sẽ được tiến hành thảo luận và làm rõ.

Để nghiên cứu khả năng hấp phụ hydrogen trên các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) chúng tôi hành khảo sát cấu trúc hình học bền, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster  $AuH$  và  $HM$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) ở các mức phiếm hàm tương ứng với bộ hàm cơ sở khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 2.2.

Phân tích kết quả tính toán ở Bảng 2.2 cho thấy đối với mỗi nano cluster nhất định, có một sự khác biệt tương đối ở giá trị độ dài liên kết và năng lượng phân ly khi so sánh giữa các mức phiếm hàm khác nhau, tuy nhiên sự sai lệch này là không lớn.

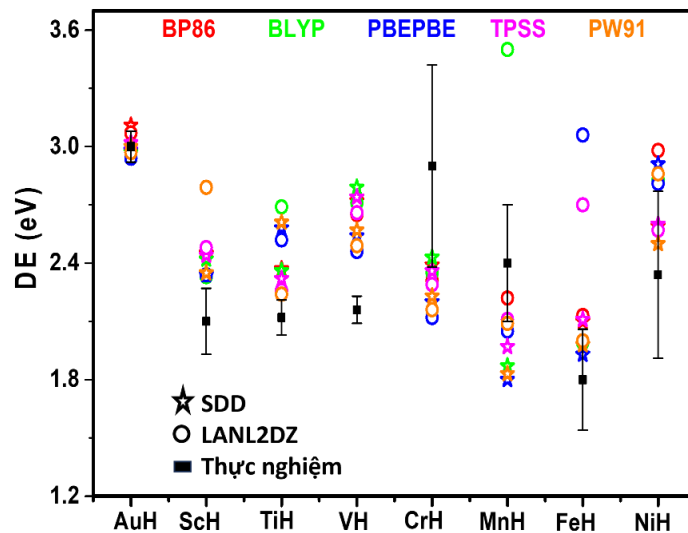
Để lựa chọn được phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp tính toán cho nguyên tử H, chúng tôi tiến hành so sánh một cách hệ thống tất cả các sai lệch so với các giá trị thực nghiệm trước đó.

Bảng 2.2. Độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster AuH và MH (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm khác nhau.

Phiếm hàm	Bộ hàm cơ sở	AuH		ScH		TiH		VH	
		$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)
BP86	SDD	3,11	1,55	2,45	1,75	2,37	1,73	2,72	1,68
	LanL2DZ	3,07	1,56	2,45	1,81	2,69	1,74	2,65	1,67
BLYP	SDD	2,97	1,56	2,42	1,75	2,36	1,75	2,79	1,69
	LanL2DZ	2,94	1,56	2,33	1,82	2,69	1,75	2,71	1,68
PBEPBE	SDD	2,98	1,55	2,34	1,75	2,58	1,75	2,54	1,68
	LanL2Dz	2,94	1,56	2,34	1,81	2,52	1,74	2,46	1,67
TPSS	SDD	3,02	1,55	2,44	1,75	2,32	1,75	2,74	1,69
	LanL2Dz	3,00	1,55	2,48	1,82	2,26	1,76	2,66	1,64
PW91	SDD	3,00	1,55	2,35	1,75	2,61	1,73	2,57	1,68
	LanL2Dz	2,97	1,55	2,79	1,81	2,24	1,71	2,49	1,67
Thực nghiệm		3,0± 0,08 [119]		2,1± 0,17 [119]		2,12± 0,09 [119]		2,16± 0,07 [119]	
		CrH		MnH		FeH		CoH	
Phiếm hàm	Bộ hàm cơ sở	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)	$DE$ (eV)	$BL$ (Å)
BP86	SDD	2,39	1,65	1,97	1,59	2,10	1,54	2,59	1,52
	LanL2DZ	2,31	1,66	2,22	1,59	2,13	1,55	2,98	1,53
BLYP	SDD	2,43	1,66	1,87	1,59	1,93	1,55	2,91	1,53
	LanL2DZ	2,35	1,67	3,50	1,75	1,99	1,56	2,83	1,54
PBEPBE	SDD	2,20	1,66	1,80	1,60	1,93	1,54	2,91	1,52
	LanL2Dz	2,12	1,67	2,05	1,60	3,06	1,55	2,81	1,52
TPSS	SDD	2,36	1,66	1,97	1,74	2,11	1,55	2,60	1,53
	LanL2Dz	2,29	1,67	2,11	1,61	2,70	1,56	2,57	1,54
PW91	SDD	2,23	1,65	1,83	1,58	1,98	1,52	2,50	1,52
	LanL2Dz	2,16	1,66	2,09	1,59	2,0	1,53	2,86	1,53

<b>Thực nghiệm</b>		2,9±		2,4±		1,8±0,		2,34
		0,52		0,30		26		±0,43
		[119]		[119]		[119]		[119]

Kết quả tính toán về độ dài liên kết và năng lượng phân ly của nano cluster AuH nằm trong khoảng  $1,55 \div 1,56 \text{ \AA}$  và  $2,94 \div 3,11 \text{ eV}$ . Phân tích kết quả Hình 2.3 cho thấy tại mức phiếm hàm BP86/SDD cho kết quả về năng lượng phân ly của nano cluster AuH là  $3,11 \text{ eV}$ , giá trị này so với kết quả thực nghiệm là  $3,03 \pm 0,08 \text{ eV}$  của Y. R. Lou và cộng sự năm 2007 [119]. Kết quả tính toán cho thấy các liên kết Sc-H, Ti-H, Cr-H, Mn-H, Fe-H và Co-H có năng lượng phân ly lần lượt trong khoảng  $2,33 \div 2,79 \text{ eV}$ ;  $2,24 \div 2,69 \text{ eV}$ ;  $2,12 \div 2,43 \text{ eV}$ ;  $1,83 \div 3,50 \text{ eV}$ ;  $1,98 \div 3,06 \text{ eV}$  và  $2,50 \div 2,98 \text{ eV}$ . Các kết quả này so với kết quả thực nghiệm về năng lượng phân ly tương ứng Sc-H:  $2,12 \pm 0,17 \text{ eV}$ ; Ti-H:  $2,12 \pm 0,09 \text{ eV}$ ; Cr-H:  $2,90 \pm 0,52 \text{ eV}$ ; Mn-H:  $2,43 \pm 0,30 \text{ eV}$ ; Fe-H:  $1,87 \pm 0,26 \text{ eV}$  và Co-H:  $2,34 \pm 0,43 \text{ eV}$  [119]. Như vậy, thực hiện tính toán năng lượng phân ly của các nano cluster AuH và MH (M = Sc-Ti) ở các mức phiếm hàm tương ứng với bộ hàm cơ sở khác nhau đều cho kết quả tốt. Phân tích các kết quả nhìn chung cho thấy việc sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp bộ hàm cơ sở SDD cho kết quả tính toán về độ dài liên kết không có sai lệch nhiều so với thực nghiệm. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây về khả năng hấp phụ hydrogen trên nano cluster của kim loại chuyển tiếp  $3d$  [121] cho thấy kết quả thu được sử dụng phiếm hàm BP86 là phù hợp với thực nghiệm.



Hình 2.3. Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster AuH và MH (M = Sc-Ni) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Độ bền của các nano cluster trong quá trình hấp phụ hydrogen bị ảnh hưởng bởi tương tác giữa phân tử hydrogen và các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ , cấu trúc hình học

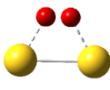
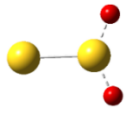
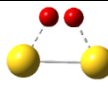
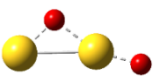

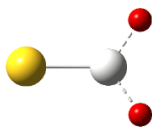

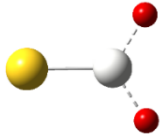
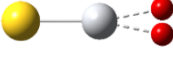
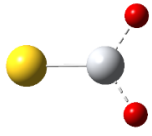

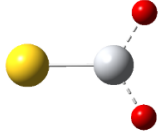
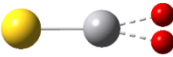
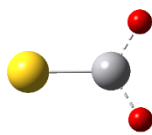
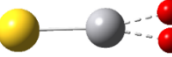
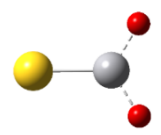
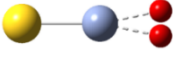
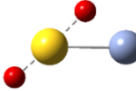
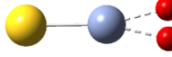
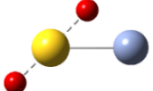
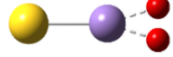
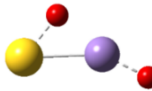
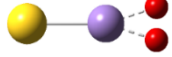
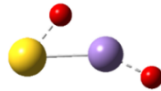
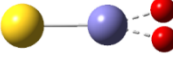
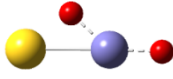
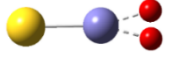
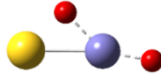
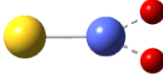
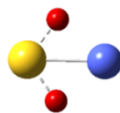
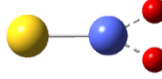
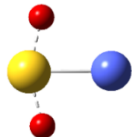
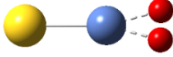
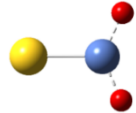
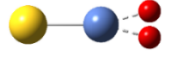
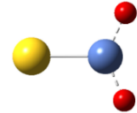
có thể có độ dài liên kết khá lớn. Do đó, cần bổ sung hàm mô tả tương tác xa chính xác hơn phù hợp cho các tính toán tương tác phân tử-phân tử. Trong nội dung này, chúng tôi sử dụng bộ hàm hiệu chỉnh tầm xa LC-BP86 để khảo sát các thông số về cấu trúc hình học, độ dài liên kết, độ bội spin của các nano cluster AuM hấp phụ hydrogen ở kích thước nhỏ chứa hai nguyên tử để so sánh và đánh giá độ chính xác so với phương pháp BP86. Kết quả được trình bày trong Bảng 2.3.

Bảng 2.3 biểu diễn cấu trúc hình học bền, độ bội spin và khoảng cách giữa nguyên tử H với nano cluster AuM của các nano cluster AuM-H<sub>2</sub> và AuM-2H sử dụng phương pháp BP86 và LC-BP86. Các kí hiệu a<sup>b</sup>, c tương ứng với a là năng lượng tương đối của các đồng phân so với đồng phân bền nhất, b tương ứng độ bội spin và c là độ dài liên kết giữa H và nano cluster AuM (M = Sc-Ni).

So sánh kết quả tính toán của hai phương pháp sử dụng phiếm hàm BP86 và LC-BP86 trong Bảng 2.3 cho thấy tất cả các đồng phân bền của nano cluster AuM-H<sub>2</sub> và AuM-2H đều có dạng cấu trúc hình học và độ bội spin giống nhau. Điều này cho thấy sự ổn định của hai phương pháp. Để nghiên cứu sự sai khác giữa hai phương pháp một cách hệ thống. Chúng tôi tiến hành so sánh về khoảng cách giữa các nano cluster với nguyên tử H trong cả hai trường hợp AuM-H<sub>2</sub> và AuM-2H.

So sánh khoảng cách giữa nano cluster AuM và nguyên tử H cho thấy, đối với các nano cluster AuM-H<sub>2</sub> có khoảng cách giữa H và nano cluster Au<sub>2</sub>, AuSc, AuTi, AuV, AuCr, AuMn, AuFe, AuCo và AuNi sử dụng phiếm hàm BP86 lần lượt có giá trị 1,86 Å; 2,07 Å; 2,00 Å; 1,91 Å; 1,95 Å; 1,65 Å; 1,65 Å; 1,52 Å; 1,62 Å trong khi các giá trị tương ứng sử dụng phiếm hàm LC-BP86 tương ứng 1,86 Å; 2,00 Å; 1,92 Å; 1,89 Å; 1,91 Å; 1,60 Å; 1,64 Å; 1,51 Å và 1,61 Å. Tương tự đối với nano cluster AuM-2H khoảng cách giữa phân tử AuM với H ở hai mức phiếm hàm BP86 và LC-BP86 lần lượt có giá trị Au<sub>2</sub> (1,64 Å/1,64 Å), AuSc (1,82 Å/1,80 Å), AuTi (1,74 Å/1,72 Å), AuV (1,67 Å/1,69 Å), AuCr (1,62 Å/1,69 Å), AuMn (1,60 Å/1,64 Å), AuFe (1,60 Å/1,63 Å), AuCo (1,61 Å /1,58 Å) và AuNi (1,55 Å/1,56 Å). Nhận thấy, đối với cả hai trường hợp hấp phụ AuM-H<sub>2</sub> và AuM-2H thì độ dài liên kết giữa các H với các nano cluster có sự chênh lệch không đáng kể khi so sánh giữa hai phương pháp. Do đó, việc sử dụng phương pháp BP86 có độ chính xác tương đương với phương pháp có bổ sung bộ hàm mô tả tương tác xa LC-BP86.

Bảng 2.3. Cấu trúc hình học bền, độ bội spin và khoảng cách giữa nguyên tử H với nano cluster ( $d_{H-AuM}$ , Å) AuM-H<sub>2</sub> và AuM-2H (M = Sc-Ni) được tính toán sử dụng phương pháp BP86 và phương pháp có hiệu chỉnh tương tác xa LC-BP86.

Nano cluster	BP86		LC-BP86	
	AuM-H <sub>2</sub>	AuM-2H	AuM-H <sub>2</sub>	AuM-2H
Au <sub>2</sub>				
	0,21 <sup>3</sup> ; 1,86	0,00 <sup>3</sup> ; 1,64	2,41 <sup>3</sup> ; 1,86	0,00 <sup>1</sup> ; 1,64
AuSc				
	4,30 <sup>5</sup> ; 2,07	0,00 <sup>1</sup> ; 1,82	4,54 <sup>5</sup> ; 2,00	0,00 <sup>1</sup> ; 1,80
AuTi				
	0,60 <sup>4</sup> ; 2,00	0,00 <sup>2</sup> ; 1,74	0,44 <sup>4</sup> ; 1,92	0,00 <sup>2</sup> ; 1,72
AuV				
	0,99 <sup>3</sup> ; 1,91	0,00 <sup>3</sup> ; 1,67	0,61 <sup>5</sup> ; 1,89	0,00 <sup>5</sup> ; 1,69
AuCr				
	0,00 <sup>6</sup> ; 1,95	0,08 <sup>6</sup> ; 1,62	0,65 <sup>6</sup> ; 1,91	0,00 <sup>6</sup> ; 1,69
AuMn				
	0,01 <sup>5</sup> ; 1,65	0,00 <sup>7</sup> ; 1,60	0,07 <sup>5</sup> ; 1,60	0,00 <sup>7</sup> ; 1,64
AuFe				
	0,00 <sup>4</sup> ; 1,65	0,27 <sup>4</sup> ; 1,60	0,00 <sup>4</sup> ; 1,64	0,02 <sup>4</sup> ; 1,63
AuCo				
	0,00 <sup>3</sup> ; 1,52	1,79 <sup>3</sup> ; 1,61	0,00 <sup>3</sup> ; 1,51	0,70 <sup>3</sup> ; 1,58
AuNi				
	0,00 <sup>2</sup> ; 1,62	1,67 <sup>4</sup> ; 1,55	0,37 <sup>2</sup> ; 1,61	0,00 <sup>2</sup> ; 1,56



Do đó, luận án này sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-PP, cc-pVTZ và SDD sử dụng lần lượt cho Au, M và H để nghiên cứu khả năng hấp phụ hydrogen trên nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}@H_2$ . Cấu trúc hình học bền, độ bền, cấu trúc điện tử và quá trình động học phản ứng hấp phụ hydrogen trên các nano cluster này được thảo luận ở các mục sau.

#### 2.5.2.2. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp với hệ nano cluster $Ag_nCr$ ( $n = 2-12$ ).

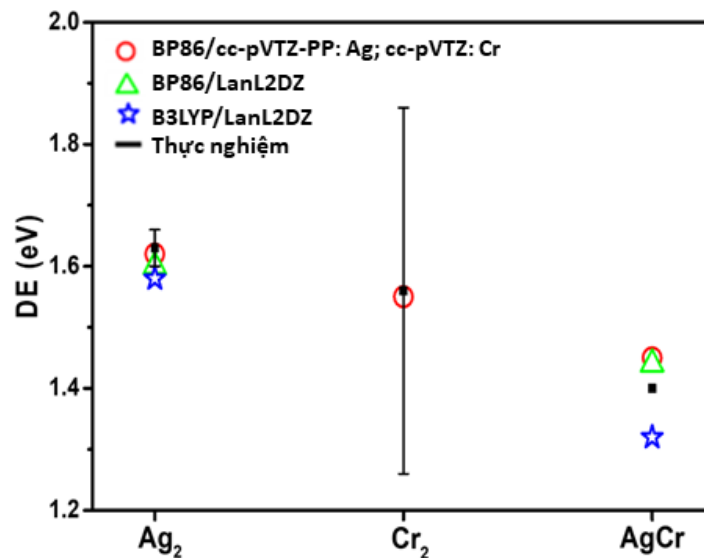
Để xác định được phiếm hàm, bộ hàm phù hợp và đánh giá độ tin cậy của phương pháp, chúng tôi thực hiện các tính toán nghiên cứu một số tính chất vật lý của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ). Chúng tôi tiến hành tính toán trạng thái spin bền, độ dài liên kết, năng lượng phân ly của các nano cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp ở kích thước nhỏ (hai nguyên tử) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. Các kết quả tính toán được tiến hành so sánh với các giá trị thực nghiệm, được chúng tôi trình bày trong Bảng 2.4 và Hình 2.4.

*Bảng 2.4.* Độ bội spin, độ dài liên kết ( $BL$ , Å) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster  $Ag_2$ ,  $Cr_2$  và  $AgCr$  tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Nano cluster	Phiếm hàm/ bộ hàm cơ sở	Độ bội spin	$BL$ (Å)		$DE$ (eV)	
			Tính toán	Thực nghiệm	Tính toán	Thực nghiệm
$Ag_2$	BP86/cc-pVTZ-PP: Ag	1	2,56	2,53 [122]	1,62	$1,63 \pm 0,03$ [122]
	BP86/LanL2DZ	1	2,48		1,60	
	B3LYP/LanL2DZ	1	2,45		1,58	
$Cr_2$	BP86/cc-pVTZ	7	1,68	1,68 [123]	1,55	$1,56 \pm 0,3$ [123, 124]
$AgCr$	BP86/cc-pVTZ-PP: Ag; cc-pVTZ: Cr	6	2,55	2,56 [125]	1,45	1,40 [125]
	BP86/LanL2DZ	6	2,59		1,44	
	B3LYP/LanL2DZ	6	2,63		1,32	

Từ kết quả trình bày trong Bảng 2.4 và Hình 2.4 có thể thấy rằng, so sánh kết quả tính toán giữa các mức lý thuyết khác nhau cho thấy có một số khác biệt tương đối ở giá trị độ dài liên kết và năng lượng phân ly. Tuy nhiên, với tất cả các mức lý

thuyết thì độ bội spin của các cấu trúc bền AgCr đều ổn định với giá trị bằng 6. Để so sánh có hệ thống tất cả các sai lệch giữa có tính toán lý thuyết khác, chúng tôi tiến hành so sánh các kết quả thu được với các giá trị thực nghiệm. Cụ thể, kết quả tính toán cho thấy giá trị độ dài liên kết và năng lượng phân ly của nano cluster  $\text{Ag}_2$  lần lượt nằm trong khoảng  $2,45 \div 2,56 \text{ \AA}$  và  $1,58 \div 1,62 \text{ eV}$ , trong khi giá trị tính toán thực nghiệm về độ dài liên kết là  $2,53 \text{ \AA}$  và năng lượng phân ly  $1,40 \text{ eV}$  [122]. Tính toán thu được về độ dài liên kết Cr-Cr tương ứng  $1,68 \text{ \AA}$ , kết quả này hoàn toàn trùng khớp với kết quả tính toán của E. P. Kundig và đồng nghiệp [123]. Với nano cluster AgCr tính toán thu được độ dài liên kết giữa Ag-Cr là  $2,55 \div 2,63 \text{ \AA}$  và năng lượng phân ly  $1,32 \div 1,45 \text{ eV}$ , kết quả này so với các kết quả của Li và đồng nghiệp tương ứng với  $2,56 \text{ \AA}$  và  $1,40 \text{ eV}$  [125].



Hình 2.4. Năng lượng phân ly (DE, eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Cr}_2$  và tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

Như vậy, trong thực hiện tính toán với các nano cluster  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Cr}_2$  và AgCr với các phiếm hàm khảo sát đều cho kết quả tốt. Nghiên cứu trước đây về nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  [28] chỉ ra rằng kết quả thu được bằng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới mức lý thuyết BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp và cc-pVTZ sử dụng lần lượt cho các nguyên tử Ag và Cr là phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Do đó, luận án này lựa chọn phiếm hàm BP86 và các bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp và cc-pVTZ sử dụng lần lượt cho các nguyên tử Ag và Cr để nghiên cứu các đặc tính của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ). Các nano cluster sẽ được tối ưu cấu trúc hình học, làm rõ độ bền, năng lượng phân ly và thảo luận các đặc điểm về cấu trúc điện tử.

## 2.6. Kết luận Chương 2

Trong Chương 2, chúng tôi đã nghiên cứu lựa chọn phương pháp phiếm hàm mật độ được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 để nghiên cứu cấu trúc hình học bền, độ bội spin, độ bền vững và tính chất của các nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ). Các quá trình động học phản ứng hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim này cũng được khảo sát lựa chọn phương pháp phù hợp.

Kết quả phân tích, đánh giá và tính toán độ bội spin, độ dài liên kết và năng lượng phân ly của các nano cluster  $AgCr$ ,  $AuM$  ( $M = Sc-Ni$ ) và các liên kết giữa kim loại chuyển tiếp  $3d$  với hydrogen HM sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới các mức phiếm hàm kết hợp với bộ hàm cơ sở khác nhau, chúng tôi đã lựa chọn được phương pháp cho mỗi đối tượng nghiên cứu, cụ thể:

- Các tính toán đối với nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ sử dụng cho nguyên tố kim loại chuyển tiếp M ( $M = Sc-Ni$ ) và cc-pVTZ-PP sử dụng cho Au, Ag.

- Cơ chế phản ứng với hydrogen của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được khảo sát và so sánh giữa phiếm hàm BP86 và phiếm hàm có bổ sung hàm mô tả hiệu chỉnh tương tác xa LC-BP86. So sánh kết quả tính toán giữa hai phiếm hàm cho thấy sự chênh lệch giữa độ dài liên kết của H với các nano cluster là không đáng kể, chứng minh kết quả tính toán của phiếm hàm BP86 có độ chính xác tương đương với kết quả tính toán của phiếm hàm LC-BP86. Do đó, trong mục này, luận án lựa chọn sử dụng phương pháp DFT dưới phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ: M; cc-pVTZ-PP: Ag, Au; SDD: H trong suốt quá trình tính toán.

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

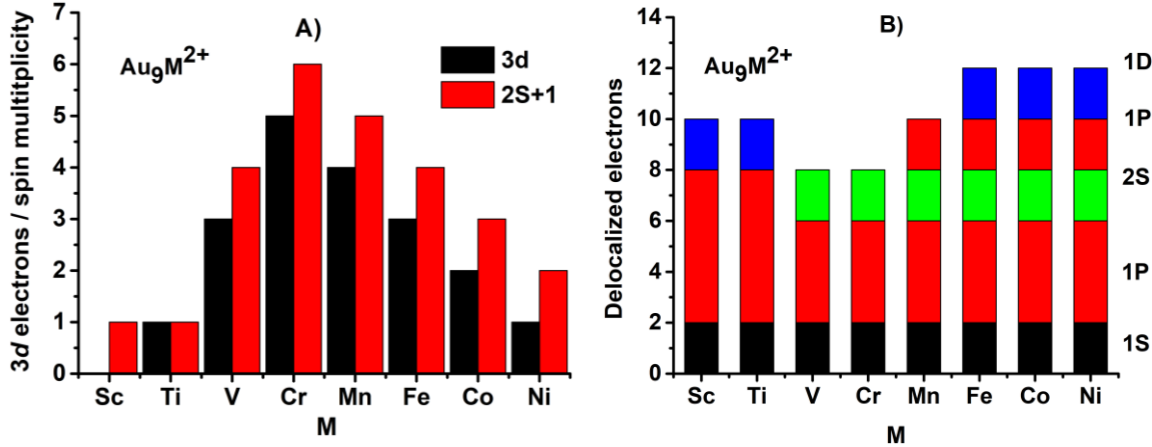
### 3.1. Tương tác điện tử *s-d* trong các hệ nano cluster hợp kim $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ )

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

Phân tích cấu trúc điện tử là bước quan trọng trong nghiên cứu các hệ nano cluster. Hiểu rõ được cấu trúc điện tử của từng nano cluster cho phép xác định số điện tử hóa trị chuyển động tự do và số điện tử định xứ. Từ đó, có thể thấy được sự ảnh hưởng của cấu trúc điện tử tới sự biến đổi cấu trúc hình học, độ bền vững, khả năng xúc tác của các nano cluster này. Trong khuôn khổ luận án, trạng thái spin bền của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) được xác định thông qua phép tính toán tối ưu sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ được nhúng trong phần mềm Gaussian 09. Để xác định trạng thái spin bền của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) nghiên cứu sinh sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp và cc-pVTZ áp dụng lần lượt cho các nguyên tử Au và nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $M = Sc-Ni$  đã được lựa chọn ở Chương 2. Trạng thái spin bền được xác định thông qua các phép tối ưu cấu trúc hình học, kèm theo các phép tính tần số dao động, đảm bảo tất cả các trạng thái spin kết hợp với cấu trúc hình học thu được không có tần số âm. Trạng thái spin tương ứng với năng lượng tương đối thấp nhất được xác định là trạng thái spin bền. Từ đó, có thể xác định được rất nhiều trạng thái spin tương ứng với các cấu trúc hình học khác nhau, tuy nhiên chỉ các trạng thái spin bền tương ứng với cấu trúc hình học có năng lượng tương đối thấp nhất được chúng tôi lựa chọn cho các phân tích tiếp theo.

Sự phát triển cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  được giải thích dựa trên mô hình lớp vỏ hiện tượng học [126], trong đó các điện tử hóa trị phân lớp ngoài cùng của kim loại chuyển tiếp  $M$  tham gia đóng góp toàn phần/một phần với các điện tử hóa trị  $6s^1$  của các nguyên tử Au hình thành đồng thời lớp vỏ điện tử chuyển động tự do dùng chung cho cả nano cluster và các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Nếu như các điện tử tự do chuyển động lấp đầy các mức năng lượng tương tự như trong nguyên tử, chúng sẽ trở nên vô cùng bền vững. Các điện tử còn lại chưa ghép cặp, định xứ trên chính orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $M$  quyết định đến tính chất của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  như tính chất từ, tính chất xúc tác... Để nghiên cứu quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các

nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) chúng tôi tiến hành xác định làm rõ cấu trúc điện tử của từng nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  pha tạp. Trạng thái spin bền, các điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$  và cấu hình lớp vỏ điện tử tự do của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  được biểu diễn trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Trạng thái spin bền (2S+1) và điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$  (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ).

Các cột màu đỏ và màu đen trong Hình 3.1.A biểu diễn lần lượt cho trạng thái spin bền và số lượng điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$ . Kết quả phân tích Hình 3.1.A cho thấy trạng thái spin bền của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  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  $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ . Trạng thái spin bền của các nano cluster tăng đều đặn từ trạng thái spin thấp nhất bằng 1 (singlet) đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  tới trạng thái spin cao nhất bằng 6 (sextet) đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$  (tương ứng với 5 điện tử hóa trị chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của nguyên tử  $\text{Cr}$ ). Đối với các nano cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp  $3d$  nằm ở cuối dãy  $3d$  ( $\text{M} = \text{Mn-Ni}$ ), giá spin bền của các nano cluster giảm đều đặn từ trạng thái spin bằng 5 (quintet) đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  đến trạng thái spin bằng 2 (doublet) đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$ .

Hình 3.1.B biểu diễn cấu trúc điện tử tự do của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ , các cột màu đen, đỏ, xanh lá cây và xanh da trời tương ứng với các phân lớp 1S, 1P, 2S và 1D. Phân tích sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  cho thấy đối với các nguyên tố pha tạp nhẹ ( $\text{Sc}$  và  $\text{Ti}$ ), cấu trúc điện tử được hình thành theo mô quy tắc lớp vỏ đóng kín dựa theo mô hình cấu trúc lớp vỏ điện tử đơn giản Jellium,

tương ứng với  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ :  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^2$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ :  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^2$ . Cấu hình lớp vỏ điện tử của các nano cluster pha tạp nặng hơn ( $\text{M} = \text{V-Ni}$ ) được hình thành tuân theo quy tắc lớp vỏ điền đầy với 20 điện tử tương ứng  $1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}$ , tương tự như nano cluster  $\text{Au}_{20}$  [74]. Cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{V-Ni}$ ) cho thấy phân lớp 2S được hình thành trước khi hình thành phân lớp 1D. Bức tranh tương tự cũng quan sát thấy ở cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Cu}$ ) [46]. Điều này được giải thích thông qua cấu trúc hình học của các nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}$  có dạng tứ diện đối xứng cao, sự hình thành cấu trúc điện tử được tuân theo quy tắc trường tứ diện, khi đó phân lớp 2S bị suy biến về năng lượng so với phân lớp 1D [46]. Cấu hình lớp vỏ điện tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{V}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$  đều có dạng  $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^2$ . Khi số lượng các điện tử hóa trị của nano cluster tăng lên  $\text{M} = \text{Mn-Ni}$ , sau khi lấp đầy phân lớp 2S, cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster này tiếp tục điền đầy các orbital cuối cùng của phân lớp 1P trước khi hình thành phân lớp 1D (Hình 3.1.B). Trong khi cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  tương ứng  $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^2$  thì các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$  đều có dạng  $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^21\text{D}^2$ .

### 3.1.2. Lai hóa orbital trên nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

Quá trình pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M} = \text{Sc-Ni}$  vào nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  dẫn đến sự tương tác giữa các điện tử hóa trị của các nguyên tử vàng và điện tử hóa trị của các nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$  ( $sd\text{-M}$  và  $s\text{-Au}$ ) hình thành lên cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Nguyên tử Au có cấu hình điện tử lớp vỏ ngoài cùng là  $[\text{Xe}] 5d^{10}6s^1$  tương ứng với mỗi một nguyên tử Au có tối đa 1 điện tử hóa trị. Ngược lại, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) với cấu hình điện tử đa dạng khác nhau (Bảng 3.1), số lượng điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử kim loại chuyển tiếp khác nhau là khác nhau. Do đó, pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$  vào nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  sẽ dẫn đến sự tác động hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Khi các điện tử hóa trị của nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $\text{M}$  tham gia đóng góp một phần/toàn phần với các điện tử hóa trị  $6s^1$  của Au vào lớp vỏ điện tử chuyển động tự do, hình thành lên cấu trúc lớp vỏ điện tử. Các điện tử hóa trị của nguyên tử kim loại chuyển tiếp còn lại không tham gia vào sự hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do chúng sẽ định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Hiểu rõ sự hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster có thể cho chúng ta các thông tin về ảnh hưởng của nguyên tử pha tạp tới cấu trúc hình học, độ bền, đặc điểm liên

kết và tính chất của các nano cluster pha tạp này. Để làm rõ các vấn đề trên chúng tôi tiến hành phân tích làm rõ sự hình thành cấu trúc điện tử của từng nano cluster pha tạp  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  cụ thể: xác định số lượng các điện tử hóa trị thuộc orbital  $sd$ -M tham gia tương tác với các điện tử hóa trị thuộc orbital  $s$ -Au vào sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Ngoài ra, chúng tôi cũng tiến hành xác định số lượng các điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M (Bảng 3.1). Từ đó, xây dựng giản đồ phân mức năng lượng quỹ đạo phân tử cho các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Kết quả được trình bày trên Hình 3.2.

*Bảng 3.1.* Cấu trúc điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M và cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ).

Nano cluster	Điện tử hóa trị M	Cấu trúc điện tử	Thành phần cấu trúc điện tử
$\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$	$3d^14s^2$	$1S^21P^61D^2$	Sc: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$
$\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$	$3d^24s^2$	$1S^21P^61D^23d_{\text{Ti}}^{1\uparrow}$	Ti: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$
$\text{Au}_9\text{V}^{2+}$	$3d^34s^2$	$1S^21P^42S^23d_{\text{V}}^{4\uparrow}$	V: đóng góp 1 điện tử $4s$ , 1 điện tử $4s$ bị kích thích sang $3d$
$\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$	$3d^54s^1$	$1S^21P^42S^23d_{\text{Cr}}^{5\uparrow}$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
$\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$	$3d^54s^2$	$1S^21P^42S^21P^23d_{\text{Mn}}^{4\uparrow}$	Mn: đóng góp 2 điện tử $4s$ , 1 điện tử $3d$
$\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$	$3d^64s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d_{\text{Fe}}^{3\uparrow}$	Fe: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$
$\text{Au}_9\text{Co}^{2+}$	$3d^74s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^23d_{\text{Co}}^{2\uparrow}$	Co: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$
$\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$	$3d^84s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^43d_{\text{Ni}}^{1\uparrow}$	Ni: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$

Các vạch cam, đỏ, xanh đậm và xanh lá trong Hình 3.2 đại diện các orbital tương ứng với các phân lớp  $1S$ ,  $1P$ ,  $2S$  và  $1P$ . Các đường màu da trời hiển thị cho các orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Các đường được tô nét đứt biểu diễn các trạng thái LUMO.

**Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup>**: Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> có độ bội spin là 1 (singlet). Nano cluster này có tổng cộng 10 điện tử hóa trị, trong đó nguyên tử Sc tham gia đóng góp hoàn toàn ba điện tử hóa trị (1 điện tử hóa trị 3*d* và 2 điện tử hóa trị 4*s*) với 7 điện tử hóa trị 6*s* của nano cluster vật chủ Au<sub>9</sub><sup>2+</sup>, hình thành lớp vỏ điện tử mở tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2↑</sup>. Cấu hình này có phân lớp 1S và 1P đã điền đầy trong khi phân lớp 1D chỉ được lấp đầy một phần. Bức tranh tương tự cũng quan sát được ở các nano cluster Ag<sub>6</sub>Sc<sup>2+</sup>, Ag<sub>16</sub>Sc<sup>2+</sup> và Ag<sub>10</sub>Fe, khi đó tất cả các điện tử hóa trị 3*d* và 4*s* của nguyên tử Sc di chuyển tự do và điền đầy cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster này [127, 128]. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> có thể viết dưới dạng: 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2↑</sup>.

**Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>**: Trạng thái cơ bản của nano cluster Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> bền với độ bội spin 2 (doublet). Kết quả tính toán cho thấy nano cluster Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> có tổng cộng 11 điện tử hóa trị, 10 điện tử trong số đó chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster này tương ứng với cấu hình lớp vỏ điện tử mở 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2</sup>. Khác với nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup>, chỉ có 3 trong 4 điện tử hóa trị của Ti (2 điện tử hóa trị 4*s* và 1 điện tử 3*d*) tham gia đóng góp để hình thành lên cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>, một điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp định xứ trên orbital 3*d* của nguyên tử Ti. Cấu hình điện tử của nano cluster có thể biểu diễn tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2</sup>3d<sub>Ti</sub><sup>1↑</sup>.

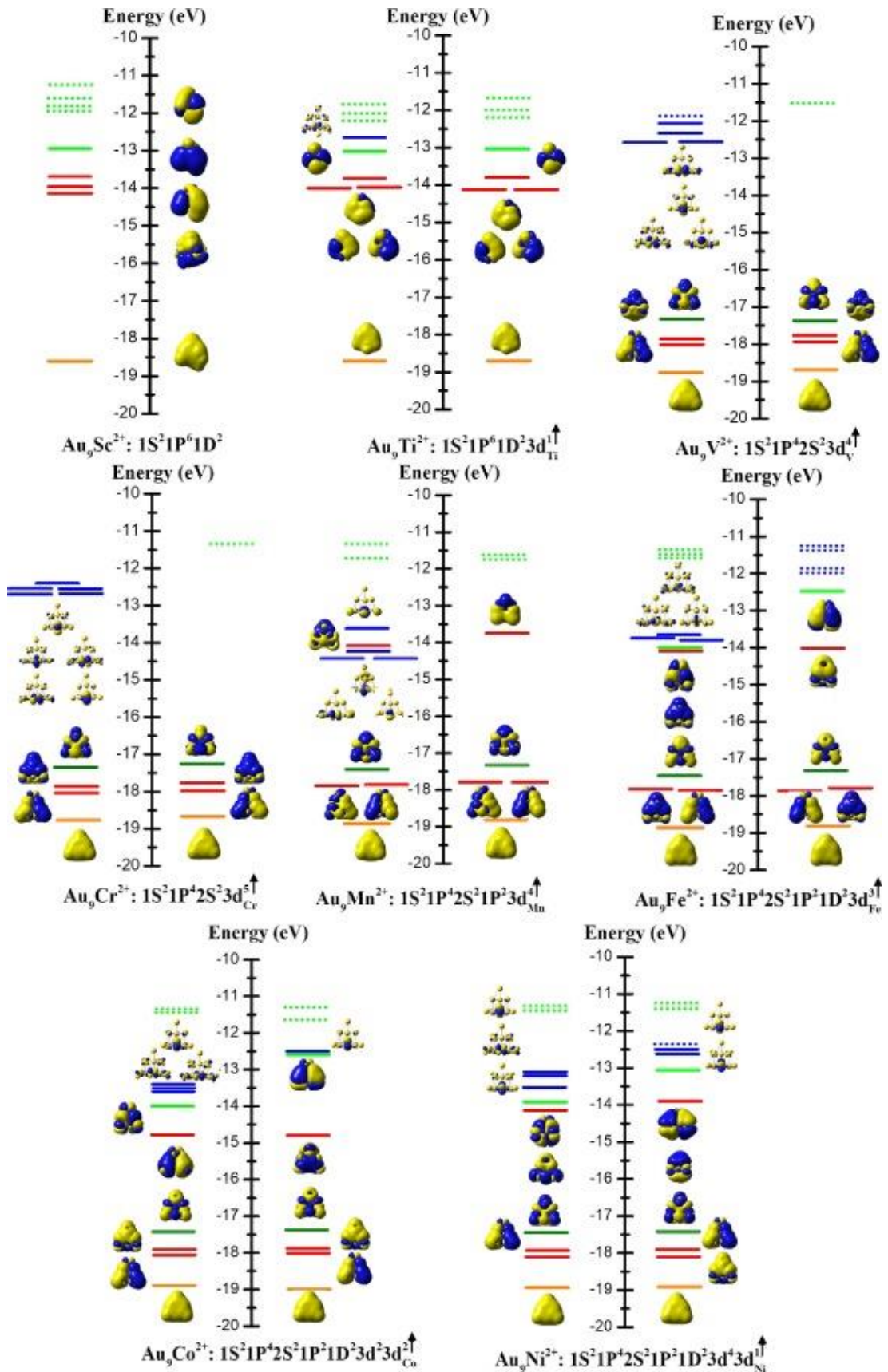
**Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>**: Sự xác định cấu hình điện tử dựa trên độ bội spin của nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup> tương tự như với các nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>. Cấu hình điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup> gồm 12 điện tử hóa trị tương ứng với trạng thái spin bằng bền 5 (quintet). Nguyên tử V có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng tương ứng 3*d*<sup>3</sup>4*s*<sup>2</sup>. Kết quả tính toán cho thấy, chỉ có 1 điện tử hóa trị 4*s* của V tham gia với 7 điện tử hóa trị 6*s* của các nguyên tử Au tạo lên đám mây điện tử chuyển động tự do của nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>. Đáng chú ý, một điện tử hóa trị còn lại trên orbital 4*s* bị kích thích sang orbital 3*d* để hình thành 4 điện tử hóa trị 3*d* chưa ghép cặp định xứ, phân bố đều trên orbital 3*d* của nguyên tử V (Hình 3.2). Khác các nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>, có sự xuất hiện orbital 2S trước khi hình thành orbital 1D trong cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>. Điều này có thể giải thích bởi trường tứ diện, orbital 2S bị suy biến về năng lượng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đó của A. M. Castro và cộng sự [98]. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster này được xác định dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>3d<sub>V</sub><sup>4↑</sup>.



**Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>**: Trạng thái cơ bản của nano cluster Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup> có độ bội spin là 6 (sextet) được đặc trưng bởi 13 điện tử hóa trị, trong đó 8 điện tử chuyển động tự do hình thành lớp vỏ điện tử tự do dùng chung của cả nano cluster tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>. Từ giản đồ quỹ đạo phân tử trong Hình 3.2 cho thấy 5 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều trên các orbital 3*d* của nguyên tử Cr. Điều này chỉ ra nguyên tử Cr chỉ đóng góp 1 điện tử hóa trị 4*s* tham gia hình thành cấu trúc điện tử của cả nano cluster, 5 điện tử còn lại 3*d* chưa ghép cặp định xứ trên chính orbital 3*d* của chúng. Do đó, cấu hình điện tử của cả nano cluster Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup> được xác định 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>3*d*<sub>Cr</sub><sup>5↑</sup>.

**Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>**: Khi số lượng các điện tử hóa trị trong nano cluster tăng, sự phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup> được hình thành bằng cách tiếp tục điền đầy các orbital cuối cùng của phân lớp 1P. Nano cluster này đặc trưng bởi 14 điện tử hóa trị, bền ở độ bội spin bằng 5 (quintet). Khi đó, chỉ có 2 điện tử hóa trị 4*s* và 1 điện tử hóa trị 3*d* của Mn di chuyển tự do với 7 điện tử hóa trị 6*s* của các nguyên tử Au tạo nên cấu trúc điện tử lớp vỏ tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>. Giản đồ phân bố MO trong Hình 3.2 cho thấy 4 điện tử 3*d* còn lại chưa ghép cặp phân bố đều trên nguyên tử Mn. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> được viết dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>3*d*<sub>Mn</sub><sup>4↑</sup>.

**Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>**: Nano cluster này có tổng cộng 15 điện tử hóa trị được đặc trưng bởi 3 điện tử hóa trị chưa ghép cặp ứng với độ bội spin bằng 4 (quartet). Cấu trúc điện tử của nano cluster này được hình thành bằng việc tiếp tục hình thành phân lớp 1D sau khi đã điền đầy các orbital thuộc phân lớp 1P. Cấu hình lớp vỏ điện tử chuyển động tự do của nano cluster này có dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>1D<sup>2</sup>. Trong đó, nguyên tử Fe tham gia đóng góp 5 điện tử hóa trị (2 điện tử 4*s* và 3 điện tử 3*d*) với 7 điện tử hóa trị của các nguyên tử Au. Trái lại, 3 điện tử hóa trị 3*d* còn lại không kết cặp phân bố đều trên chính orbital 3*d* của nguyên tử Fe. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup> tương ứng có dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>1D<sup>2</sup>3*d*<sub>Fe</sub><sup>3↑</sup>.



Hình 3.2. Biểu đồ phân mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) với hình ảnh các orbital phân tử và orbital 3d định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp M.

**Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup>**: Số lượng điện tử hóa trị của nano cluster tăng dần khi pha tạp các nguyên tố kim loại chuyển tiếp nặng hơn nằm cuối dãy 3*d*. Nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup> được đặc trưng bởi 16 điện tử hóa trị tương ứng với độ bội spin bèn bằng 3 (triplet). Cấu trúc vỏ điện tử nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup> được hình thành là do sự đóng góp bởi 5 điện tử hóa trị của Co (2 điện tử 4*s* và 3 điện tử 3*d*) và 7 điện tử hóa trị các nguyên tử Au, hình thành cấu trúc điện tử tự do dùng chung tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>1D<sup>2</sup>. Bốn điện tử hóa trị còn lại định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3*d*, tuy nhiên chỉ 2 điện tử định xứ chưa ghép cặp, 2 điện tử còn lại định xứ đã được ghép cặp. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup> tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>1D<sup>2</sup>3*d*<sup>2</sup>3*d*<sub>Co</sub><sup>2↑</sup>.

**Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup>**: Quá trình xác định cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup> tương tự như nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup>. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup> được đặc trưng bởi 17 điện tử hóa trị tương ứng với độ bội spin bằng 2 (doublet). Trong đó, chỉ có 5 điện tử hóa trị của nguyên tử Ni tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster này. Giản đồ phân mức năng lượng orbital phân tử trong Hình 3.2 cho thấy trong số 5 điện tử còn lại định xứ trên orbital *d* của Ni thì có 4 điện tử 3*d* đã ghép cặp, chỉ còn lại 1 điện tử 3*d* chưa ghép cặp. Như vậy, nano cluster Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup> có cấu trúc điện tử tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>1D<sup>2</sup>3*d*<sup>4</sup>3*d*<sub>Ni</sub><sup>1↑</sup>.

Như vậy, sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> là kết quả của quá trình tương tác giữa các điện tử hóa trị *sd*-M và *s*-Au. Sự tương tác giữa các điện tử hóa trị 6*s* của các nguyên tử nền Au và toàn bộ/một phần các điện tử hóa trị 3*d*, 4*s* của nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp M trong các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> sẽ tạo thành đồng thời hai loại trạng thái điện tử: các điện tử hóa trị dùng chung tạo thành đám mây điện tử 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 điện tử tự do sẽ định xứ, phân bố đều trên chính orbital 3*d* của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M. Kết quả phân tích quy luật phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> (M = Sc-Ni) cho thấy hai cơ chế phát triển đối lập nhau. Đối với các nguyên tử pha tạp nhẹ nằm đầu dãy 3*d* (Sc và Ti), sự hình thành cấu trúc điện tử tự do tuân theo quy luật hình cầu tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2</sup>. Trái lại, các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> (M = V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni) sự hình thành cấu trúc điện tử tuân theo quy tắc lớp vỏ 20 điện tử tương ứng với cấu trúc tứ diện. Kết quả này hoàn toàn trùng khớp với kết quả nghiên cứu trước đây về sự hình thành cấu trúc điện tử

của nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}^{2+}$  tuân theo quy tắc lớp vỏ đóng kín với 20 điện tử tương ứng  $1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}$  [46]. Sự suy biến năng lượng của các orbital 2S trong cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{V-Ni}$ ) có thể dự đoán cấu trúc hình học của các nano cluster có cấu trúc tứ diện đối xứng cao tương tự như nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}$ . Như vậy, đã có sự tồn tại song song cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do và các điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp M của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . 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. Chính các điện tử định xứ này quyết định đến tính chất từ, khả năng xúc tác của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Như vậy, có thể nói các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  có cấu trúc điện tử ổn định và tiềm năng xúc tác mạnh.

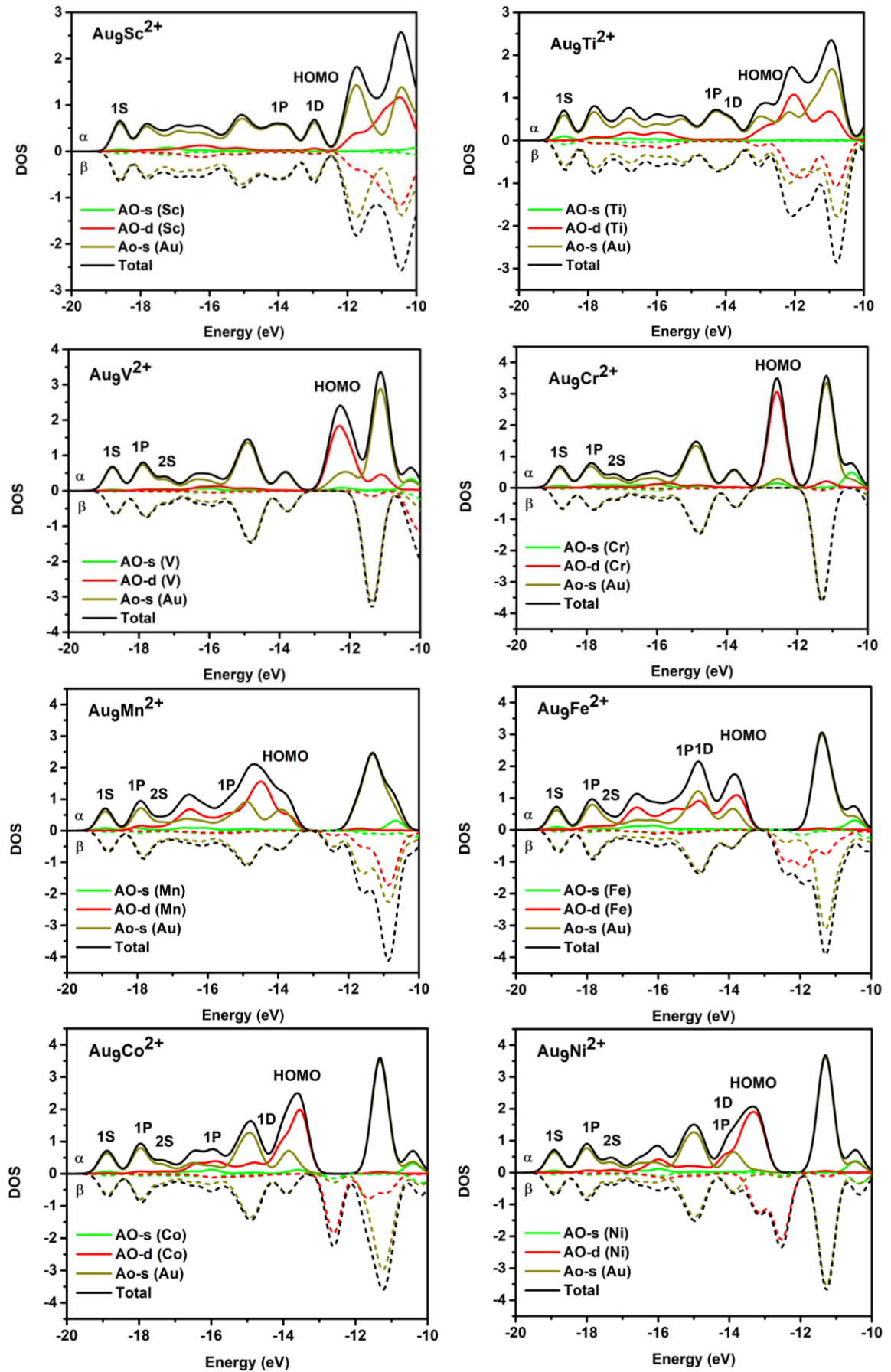
### 3.1.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

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  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ), chúng tôi tiến hành phân tích phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) trên các nano cluster này. Kết quả được biểu diễn trên Hình 3.3. Nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  có cấu trúc hình học tứ diện đối xứng cao tương tự như  $\text{Au}_{20}$ , tương ứng với cấu trúc điện tử điền đầy với 8 điện tử hóa trị ( $1\text{S}^21\text{P}^6$ ). Khác với cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$ , cấu trúc điện tử của các nano cluster pha tạp  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  đã có sự tồn tại song song cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do dùng chung và các điện tử định xứ trên orbital 3d của kim loại chuyển tiếp M. Hình 3.3 cho thấy đối với tất cả các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ , các orbital s-Au đóng vai trò chủ yếu để hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster, một phần nhỏ được đóng góp bởi các orbital sd-M. Các điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp vào các điện tử chuyển động tự do dùng chung của cả nano cluster, chúng có xu hướng không kết cặp, được phân bố ở các mức năng lượng HOMO. Cấu hình điện tử của tất cả các nano cluster pha tạp  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  có sự hình thành phân lớp 1S nằm mức năng lượng -18.5 eV, chủ yếu được đóng góp bởi các orbital s-Au và một phần nhỏ bởi các orbital s-M. Trái lại các phân lớp 1P, 1D và 2S được phân định ở các vùng năng lượng khác nhau và được cấu thành từ sự đóng góp của các orbital sd-M, s-Au khác nhau phụ thuộc vào nguyên tử M pha tạp. Để có cái nhìn sâu sắc hơn về sự đóng góp của các điện tử hóa trị sd-M và s-Au tới sự hình thành cấu trúc điện tử, liên kết của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  tương ứng với các mức năng lượng, chúng tôi tiến hành

phân tích mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của từng nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Các đường nét liền và nét đứt lần lượt biểu diễn cho các mật độ trạng thái điện tử ứng với spin-up ( $\alpha$ ) và spin-down ( $\beta$ ). Các đường màu xanh lá, màu đỏ và màu xanh rêu lần lượt biểu diễn mật độ trạng thái điện tử một phần của các orbital  $s$ -M,  $d$ -M và  $s$ -Au. Đường màu đen biểu diễn mật độ trạng thái điện tử toàn phần của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ).

**$\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ :** Cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  có dạng  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{2\uparrow}$ . Trong đó, orbital hóa trị  $s$  của phân lớp 1S được hình thành ở vùng năng lượng thấp nhất -18,5 eV được đóng góp chủ yếu bởi các orbital  $s$ -Au và một phần nhỏ từ orbital  $sd$ -Sc, cho thấy ở vùng năng lượng này đã có sự hình thành liên kết Au-Sc. Cấu trúc điện tử của nano cluster tiếp tục điền đầy bởi 3 orbital hóa trị  $p$ , điền đầy phân lớp 1P tương ứng với mức năng lượng -14 eV, giá trị năng lượng này cao hơn so với năng lượng của phân lớp 1S. Các orbital phân lớp 1P chủ yếu được đóng góp bởi các orbital  $s$ -Au. Phân lớp 1D định vị ở mức năng lượng cao (-13 eV), hình thành chủ yếu là sự đóng góp của các orbital  $s$ -Au và một phần nhỏ từ các orbital  $d$ -Sc, gợi ý có hình thành liên kết Au - Sc. Giá trị năng lượng của phân lớp 1D trùng với mức năng lượng của HOMO. Phân tích này hoàn toàn trùng khớp với phân tích về sự tương tác giữa các điện tử  $sd$ -Sc và  $s$ -Au ở trên, tất cả các điện tử hóa trị của Sc đều định vị và tham gia vào sự hình thành cấu trúc điện tử nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ .

**$\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ :** Cấu trúc điện tử của  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  có dạng  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^23\text{d}_{\text{Ti}}^{1\uparrow}$ . Phân lớp 1D nằm gần mức năng lượng HOMO (khoảng -13 eV). Một nhóm các quỹ đạo đặc trưng phân lớp 1P định vị xung quanh mức năng lượng -14,0 eV. Cả hai phân lớp 1P và 1D được hình thành nhờ sự đóng góp từ các orbital  $s$ -Au. Ngược lại, phân lớp 1S được hình thành là do sự đóng góp bởi các orbital  $s$ -Au và  $s$ -Ti, cho thấy có sự hình thành liên kết Au-Ti ở vùng năng lượng này. Phân lớp 1S có mức năng lượng thấp nhất định vị ở mức năng lượng -18,5 eV. Kết quả phân tích trong Hình 3.3 cũng cho thấy, vùng HOMO có sự đóng góp của các orbital  $s$ -Au và orbital  $d$ -Ti, điều này hoàn toàn phù hợp với những phân tích về cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  tồn tại một điện tử chưa ghép cặp định xứ trên orbital  $3d$  của Ti.



Hình 3.3. Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ).

**Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>**: Quy luật phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup> có sự khác biệt rất lớn so với nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>, các phân lớp hình thành có sự dịch chuyển năng lượng về phía vùng năng lượng cao. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup> có dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>3d<sup>V</sup>4<sup>↑</sup>. Phân lớp 1P được lấp đầy và định vị ở năng lượng khoảng -18,0 eV. Phân lớp này hình thành do sự đóng góp chủ yếu bởi các orbital *s*-Au và một phần rất nhỏ *d*-Ti. Tại vùng năng lượng -18,5 eV đã có sự tương tác giữa các orbital *s*-Au và một phần nhỏ từ các orbital *s*-V để hình thành phân lớp 1S. Phân lớp 2S định vị ở -17 eV, cho thấy phân lớp 2S đã có sự suy biến về năng lượng so với phân lớp 1D. Điều này chỉ ra có sự thay đổi cấu trúc hình học từ dạng lồng sang cấu trúc tứ diện khi pha tạp V vào các nano cluster Au<sub>10</sub><sup>2+</sup> [46, 74, 129]. Hình 3.3 cho thấy HOMO (-12 eV) có sự đóng góp chủ yếu bởi các orbital *d*-V và một phần nhỏ bởi *s*-Au. Kết quả này hoàn toàn trùng khớp với các phân tích ở trên về các điện tử hóa trị còn lại của V không tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster sẽ định xứ và phân bố đều trên orbital 3*d*-V.

**Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>**: Tương tự như nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>, cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup> có dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>3d<sub>Cr</sub><sup>5</sup>↑. Phân lớp 1S và 1P lần lượt định vị ở vùng năng lượng -18,7 eV và -18,0 eV, chủ yếu được đóng góp bởi các orbital *s*-Au và một phần nhỏ là đóng góp của các orbital *s*-Cr, kết quả hình thành liên kết yếu giữa Au-Cr ở vùng năng lượng này. Tương ứng với mức năng lượng -17,0 eV có sự hình thành phân lớp 2S, tại đó có sự hình thành liên kết Au-Cr mạnh hơn so với mức năng lượng tương ứng phân lớp 1S và 1P. Độ mạnh liên kết Au-Cr được tăng cường là do tỉ lệ đóng góp của các orbital *s*-Cr và các orbital *s*-Au đã tăng lên. HOMO (-12,5 eV) chủ yếu là sự đóng góp từ các orbital *d*-Cr.

**Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>**: Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> có dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>2S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>3d<sub>Mn</sub><sup>4</sup>↑. Orbital cuối cùng của phân lớp 1P tiếp tục được điền đầy và định vị ở vùng năng lượng cao (-14,5 eV) trong khi hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P hình thành ở vùng năng lượng thấp -18,0 eV. Phân lớp 2S bị suy biến về mặt năng lượng và định vị ở vùng năng lượng thấp hơn (khoảng -17,5 eV). Các orbital phân lớp 1P và 2S có tỉ lệ đóng góp của các orbital *d*-Mn và *s*-Au khá lớn, chứng tỏ có sự hình thành liên kết Au-Mn tương đối mạnh ở vùng năng lượng này. Trái lại, phân lớp 1S (-18,5 eV) được hình thành là do sự đóng góp của các orbital *s*-Au và một phần

rất nhỏ từ các orbital  $s$ -Mn, gợi ý có sự hình thành liên kết yếu giữa Au và Mn. Vùng HOMO (-13,5 eV) là sự đóng góp của các orbital  $s$ -Au và  $d$ -Mn.

**Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>:** Cấu hình điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup> có dạng  $1S^2 1P^4 2S^2 1P^2 1D^2 3d_{Fe}^{3\uparrow}$ . Phân lớp 1S định vị ở mức năng lượng -18,5 eV, chủ yếu được đóng góp bởi orbital  $s$ -Au và một phần rất nhỏ được đóng góp bởi orbital  $s$ -Fe. Điều này cho thấy có sự hình thành liên kết Au-Fe yếu ở vùng năng lượng này. Hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P và phân lớp 2S định vị ở vùng năng lượng tương ứng khoảng -18,0 eV và -17,5 eV, được hình thành từ sự đóng góp một phần nhỏ của các orbital  $d$ -Fe,  $s$ -Fe với orbital  $s$ -Au, chứng tỏ độ mạnh liên kết giữa Au-Fe đã được tăng cường. Orbital cuối cùng của phân lớp 1P được định vị gần với vùng năng lượng của các orbital phân lớp 1D (khoảng -15,0 eV), được hình thành do tương tác của các orbital  $s$ -Au và  $d$ -Fe. Đáng chú ý, so với vùng năng lượng của hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P (khoảng -18,0 eV), orbital cuối cùng của phân lớp 1P định vị tại vùng năng lượng -15,0 eV có tỉ phần đóng góp của các orbital  $d$ -Fe đã tăng đáng kể, gợi ý liên kết giữa Au-Fe đã được tăng cường. Vùng năng lượng HOMO (khoảng -14,0 eV) được đóng góp bởi các orbital  $d$ -M, ngoài ra còn có sự đóng góp bởi các orbital  $s$ -Au.

**Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup>:** Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup> có dạng  $1S^2 1P^4 2S^2 1P^2 1D^2 3d^2 3d_{Co}^{2\uparrow}$ . Phân lớp 1S nằm ở mức năng lượng tương ứng -18,5 eV và được đóng góp chủ yếu bởi các orbital  $s$ -Au. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup> được hình thành bằng tiếp tục điền đầy hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P tương ứng với mức năng lượng -18,0 eV, được đóng góp bởi các orbital  $s$ -Au. Sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster cũng tương tự như các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> (M = V-Fe), phân lớp 2S (-17,5 eV) bị suy biến về năng lượng và được hình thành trước khi hình thành phân lớp 1D (-14,5 eV). Phân lớp 2S được hình thành chủ yếu là do sự tương tác giữa các orbital  $s$ -Au và  $d$ -Co, cho thấy tại các vùng năng lượng này đã hình thành liên kết Co-Au. Orbital cuối cùng của phân lớp 1P định vị ở -15,5 eV, hình thành do sự đóng góp của các orbital  $sd$ -Co và  $s$ -Au. Trạng thái HOMO của nano cluster này được đóng góp chủ yếu bởi các orbitals  $d$ -Co.

**Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup>:** Cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup> có dạng  $1S^2 1P^4 2S^2 1P^2 1D^2 3d^4 3d_{Ni}^{1\uparrow}$ . Tương tự như cấu trúc điện tử của nano cluster Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup>, phân lớp 1S định vị ở -18,5 eV và hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P được hình



thành ở mức năng lượng tương ứng (-18,5 eV), chủ yếu bởi các orbital  $s$ -Au. Trái lại với phân lớp 2S, orbital cuối cùng của phân lớp 1P và phân lớp 1D được hình thành từ sự tương tác giữa các orbital  $d$ -Ni và  $s$ -Au, cho thấy liên kết Ni-Au được hình thành. Trong đó, phân lớp 2S phân bố ở mức năng lượng -17,5 eV, phân lớp 1D và orbital cuối cùng của phân lớp 1P nằm sát mức năng lượng nhau -14,5 eV. Vùng HOMO (-13,5 eV) được đóng góp chủ yếu bởi các orbital  $d$ -Ni.

Như vậy, thay thế một nguyên tử kim loại chuyển tiếp M vào các nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  đã dẫn đến sự lai hóa giữa các orbital  $sd$ -M và  $s$ -Au hình thành cấu trúc điện tử với sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do và các điện tử định xứ phân định ở các mức năng lượng khác nhau. 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. Đáng chú ý, vùng năng lượng HOMO của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  (M = Sc, Ti, Fe và Mn) cho thấy có sự đóng góp không chỉ từ các orbital  $d$ -M mà còn là sự đóng góp của các orbital  $s$ -Au. Bức tranh ngược lại quan sát được với các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  (M = V, Cr, Co và Ni), HOMO chỉ được đóng góp bởi các orbital  $d$ -M. Có thể thấy, vùng năng lượng HOMO của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  chứa các điện tử chưa ghép cặp, gợi ý các nano cluster này có tiềm năng cho các quá trình xúc tác.

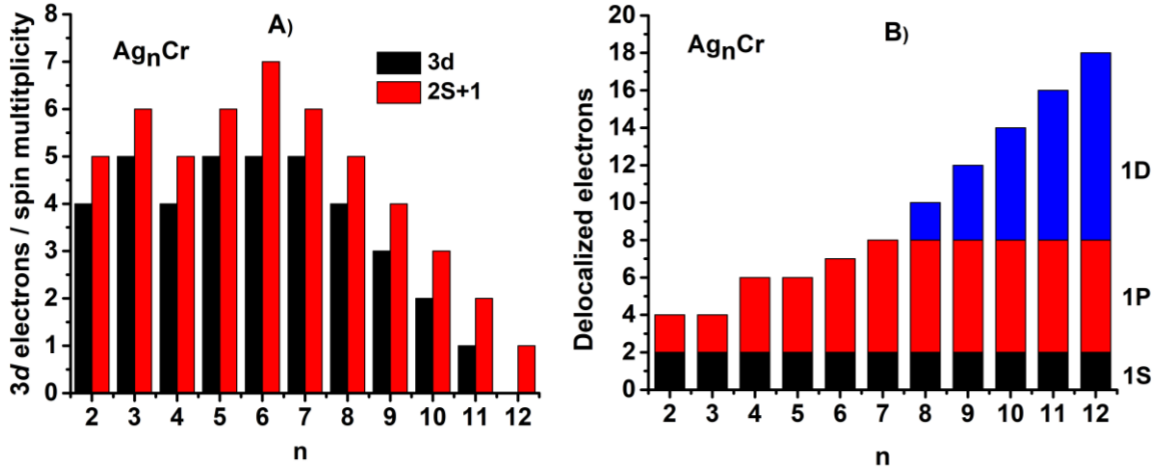
### **3.2. Tương tác điện tử $s$ - $d$ trong các hệ nano cluster hợp kim $\text{Ag}_n\text{Cr}$ ( $n = 2$ -12)**

#### **3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$**

Trong mục này, chúng tôi hành xác định cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2$ -12) dựa trên việc xác định trạng thái spin bền của các nano cluster này. Trạng thái spin bền của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  được xác định bằng phương pháp DFT. Phiếm hàm được sử dụng phiếm hàm BP86/cc-pVTZ-PP: Ag và cc-pVTZ: Cr. Tính toán của chúng tôi xác định được rất nhiều trạng thái spin khác nhau ứng với mỗi cấu trúc hình học, tuy nhiên chỉ những trạng thái spin bền kết hợp với phép tối ưu cấu trúc hình học có năng lượng tương đối nhỏ nhất sẽ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Kết quả tối ưu trạng spin bền và cấu trúc vỏ điện tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2$ -12) được biểu diễn trong Hình 3.4.

Các cột màu đỏ và màu đen trong Hình 3.4.A lần lượt tương ứng với trạng thái spin bền ( $2S+1$ ) và số lượng điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của nguyên tử Cr. Phân tích kết quả trong Hình 3.4.A cho thấy, trạng thái spin của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  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. Đáng chú ý, 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 3.4. Trạng thái spin bền ( $2S+1$ ) và điện tử hóa trị còn lại chưa ghép cặp trên orbital  $3d$  của nguyên tử Cr (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

Các cột màu đen, đỏ và màu xanh lam trong Hình 3.4.B lần lượt tương ứng với các phân lớp 1S, 1P và 1D. Phân tích cấu trúc điện tử có ý nghĩa quan trọng, được sử dụng để nghiên cứu đặc điểm liên kết cũng như sự tiến hóa cấu trúc và độ ổn định của các nano cluster. Cấu trúc điện tử ổn định khi có 8, 18 và 20 điện tử phân chia vào các mức năng lượng tương ứng với mô hình vỏ điện tử điền đầy [130]. Pha tạp nguyên tử kim loại chuyển Cr vào các nano cluster  $Ag_n$  đã hình thành hai trạng thái điện tử: các điện tử hóa trị di chuyển tự do tạo lên lớp vỏ dùng chung của cả nano cluster và các điện tử hóa trị không tham gia đóng góp vào lớp vỏ dùng chung, chúng định xứ trên orbital  $3d$  của chính nguyên tử Cr. Cấu hình điện tử của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được trình bày cụ thể trong Hình 3.4.B. Quy luật phát triển cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster  $Ag_nCr$  được hình thành theo quy tắc 8, 18 điện tử và đạt cấu hình điện tử điền đầy tại kích thước  $n = 7$  và  $n = 12$  tương ứng lần lượt với  $1S^21P^6$  và  $1S^21P^61D^{10}$ . Kết quả này hoàn toàn trùng khớp với công bố trước đây của N.T.Mai và đồng nghiệp [28].

### 3.2.2. Lai hóa orbital trên nano cluster $Ag_nCr$

Nguyên tử Cr có cấu trúc điện tử lớp vỏ ngoài cùng  $3d^54s^1$  được đặc trưng bởi 6 điện tử hóa trị tự do, trong khi mỗi nguyên tử Ag có tối đa 1 điện tử hóa trị tương ứng với cấu trúc điện tử lớp vỏ ngoài cùng  $[Kr] 4d^{10}5s^1$ . Quá trình pha tạp Cr vào nano cluster  $Ag_n$  dẫn đến sự lai hóa orbital  $sd-M$  và  $s-Ag$ , hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_nCr$ . Khi kích thước của nano cluster tăng dẫn đến số lượng các điện tử hóa trị  $s$  của nano cluster nên cũng tăng. Tùy thuộc vào kích thước nano cluster mà các điện tử hóa trị của Cr tham gia đóng góp một phần/toàn phần với các điện tử hóa trị của Ag để hình thành lớp vỏ điện tử chuyển động tự do của nano cluster. Trái lại, các điện tử hóa trị của Cr còn lại không tham gia vào sự hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử dùng chung chúng sẽ định xứ trên orbital  $3d$  của chính nó.

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 $4s$

Để hiểu rõ các trạng thái lai hóa orbital  $sd-M$  và  $s-Ag$  trong các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) cũng như có cái nhìn sâu sắc về sự phân bố các điện tử trong từng nano cluster, chúng tôi phân tích làm rõ cấu trúc điện tử của các nano cluster này. Cụ thể, chúng tôi xác định số lượng điện tử hóa trị thuộc orbital  $sd-Cr$  tham gia tương tác với các điện tử hóa trị  $s-Ag$  vào sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster  $Ag_nCr$  và số lượng các điện tử còn lại chưa ghép cặp định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử pha tạp Cr. Từ đó giúp chúng tôi có các thông tin về ảnh hưởng của nguyên

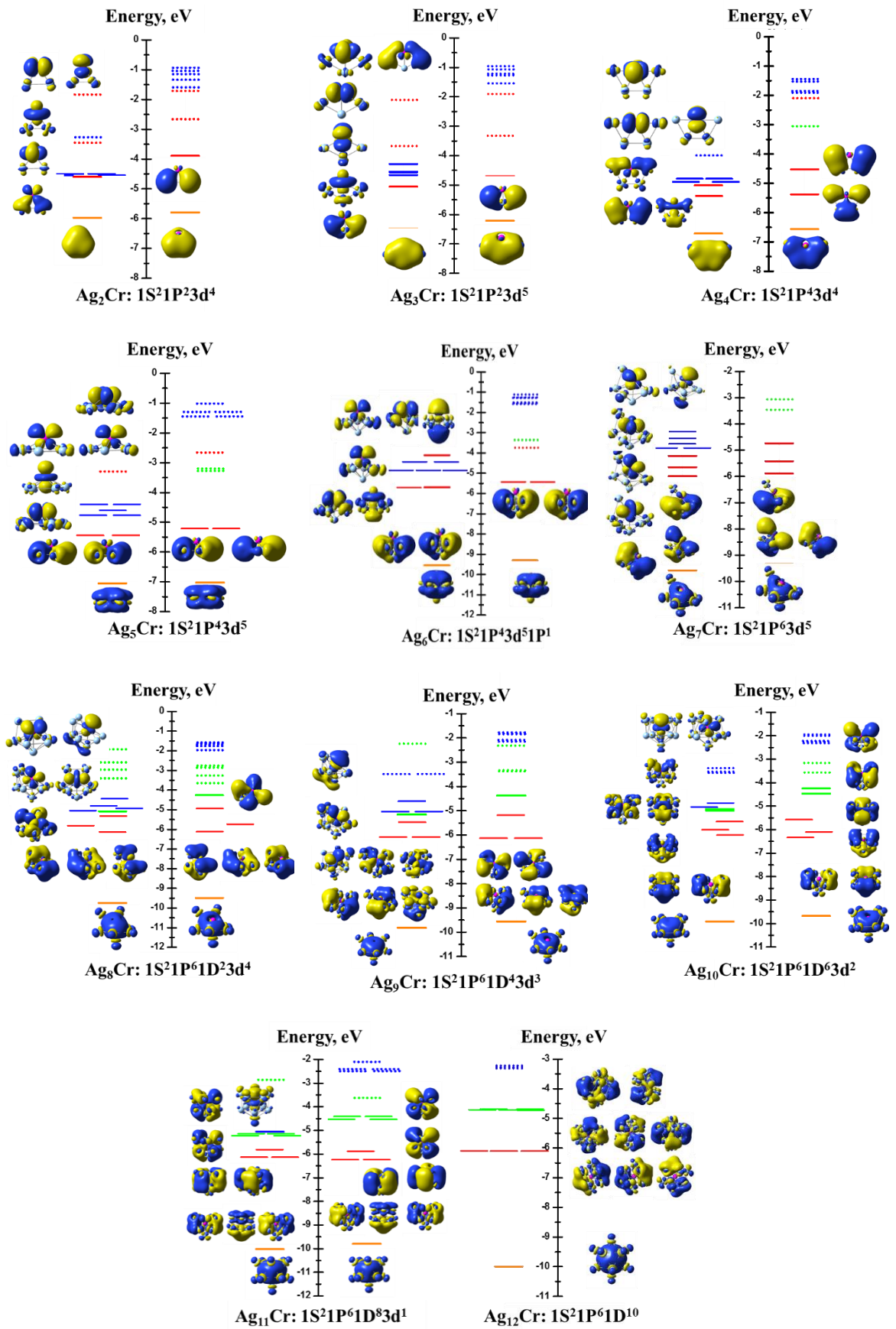
từ pha tạp Cr đến cấu trúc hình học, độ bền, đặc điểm liên kết và tính chất của các nano cluster này. Kết quả được trình bày trên Bảng 3.2 và Hình 3.5.

Các vạch màu cam, đỏ, xanh lá và cam đậm trong Hình 3.5 biểu thị các orbital tương ứng với các phân lớp 1S, 1P, 1D và 2S. Các đường màu xanh lam đại diện cho các orbital 3d của nguyên tử M. Các đường nét đứt biểu thị trạng thái LUMO.

**Ag<sub>2</sub>Cr:** Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của nano cluster Ag<sub>2</sub>Cr có độ bội spin bằng 5 (quintet) được đặc trưng bởi 8 điện tử chưa ghép cặp. Trong đó, chỉ có 4 điện tử hóa trị tham gia vào các orbital dùng chung (Ag đóng góp 2 điện tử 5s, Cr đóng góp 1 điện tử 3d và 1 điện tử 4s) để hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster, tương ứng với 1S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>. Giảm độ phân bố mức năng lượng orbital phân tử trong Hình 3.5 cho thấy bốn điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử Cr có tính cục bộ, không kết cặp, không tham gia đóng góp vào lớp vỏ điện tử dùng chung của cả nano cluster mà chúng phân bố đều trên orbital 3d của nguyên tử Cr. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster Ag<sub>2</sub>Cr có thể viết thành 1S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>3d<sup>4↑</sup>.

**Ag<sub>3</sub>Cr:** Sự xác định cấu trúc điện tử dựa trên trạng thái spin và sự phân tích trạng thái lai hóa orbital của nano cluster Ag<sub>3</sub>Cr tương tự như nano cluster Ag<sub>2</sub>Cr. Nano cluster Ag<sub>3</sub>Cr bền ở trạng thái spin bằng 6 (sextet), nano cluster này được đặc trưng bởi 9 điện tử hóa trị. Trong đó, chỉ 1 điện tử hóa trị 4s-Cr tham gia đóng góp với 3 điện tử hóa trị 5s của Ag hình thành lên cấu trúc điện tử tự do của nano cluster Ag<sub>3</sub>Cr tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>. Trái lại, 5 điện tử hóa trị còn lại của nguyên tử Cr chưa ghép cặp được phân bố đều trên các orbital 3d của chính nó. Cấu hình điện tử của nano cluster Ag<sub>3</sub>Cr có thể biểu diễn dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>2</sup>3d<sup>5↑</sup>.

**Ag<sub>4</sub>Cr:** Khi kích thước nano cluster tăng, nghĩa là với số lượng các điện tử hóa trị tăng. Cấu hình điện tử của nano cluster Ag<sub>4</sub>Cr gồm 10 điện tử hóa trị, trong đó chỉ có 6 điện tử hóa trị tự do tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster này, tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>. So với nano cluster Ag<sub>2</sub>Cr và Ag<sub>3</sub>Cr, orbital tiếp theo của phân lớp 1P được điền đầy thêm 2 điện tử. Cấu trúc điện tử của nano cluster này được hình thành là do sự đóng góp các điện tử hóa trị của nguyên tử Cr (Cr đóng góp 1 điện tử 3d và 1 điện tử 4s) và 4 điện tử 5s của các nguyên tử Ag. Trong khi đó, 4 điện tử hóa trị còn của nguyên tử Cr chưa kết cặp được phân bố đều trên các orbital 3d nguyên tử pha tạp Cr. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster Ag<sub>4</sub>Cr có thể viết dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>3d<sup>4↑</sup>.



Hình 3.5. Biểu đồ phân bố mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital  $3d$  định xứ.

**Ag<sub>5</sub>Cr:** Trạng thái spin bền của nano cluster Ag<sub>5</sub>Cr tương ứng là 5 (quintet), nano cluster này được đặc trưng bởi 11 điện tử hóa trị. Cấu trúc điện tử tự do của nano cluster này được trưng bởi 6 điện tử hóa trị tương ứng với lớp vỏ điện tử có cấu hình 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>. Trong đó, nguyên tử Cr chỉ tham gia đóng góp 1 điện tử 4s với 5 điện tử 5s của các nguyên tử Ag vào sự hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử dùng chung của cả nano cluster Ag<sub>5</sub>Cr. Tương tự như nano cluster có kích thước nhỏ hơn Ag<sub>n</sub>Cr (n = 2-4), 5 điện tử hóa trị chưa ghép cặp được định vị và phân bố đều trên orbital 3d nguyên tử pha tạp Cr. Cấu hình điện tử của cả nano cluster Ag<sub>5</sub>Cr được viết dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>3d<sup>5↑</sup>.

**Ag<sub>6</sub>Cr:** Đồng phân bền của nano cluster này bền ở trạng thái spin bằng 7 (septet), được đặc trưng bởi 12 điện tử hóa trị. Biểu đồ MO trong Hình 3.5 cho thấy, 5 điện tử chưa ghép cặp phân bố đều trên orbital 3d của nguyên tử Cr. Điều này cho thấy, nguyên tử Cr chỉ tham gia đóng góp 1 điện tử 4s với 6 điện tử 5s của các nguyên tử Ag để hình thành cấu trúc điện tử lớp vỏ dùng chung với 7 điện tử hóa trị. Biểu đồ phân bố orbital phân tử cũng chứng minh năng lượng của orbital cuối cùng trong phân lớp 1P bị giảm đáng kể và chỉ được lấp đầy một phần, cho thấy đã có sự chuyển đổi cấu trúc hình học trong các nano cluster này so với các nano cluster Ag<sub>n</sub>Cr ở kích thước nhỏ (n ≤ 5). Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster Ag<sub>6</sub>Cr được xác định dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>4</sup>3d<sup>5↑</sup>1P<sup>1↑</sup>.

**Ag<sub>7</sub>Cr:** Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag<sub>7</sub>Cr được hình thành bằng việc tiếp tục điền đầy orbital cuối cùng của phân lớp 1P. Chỉ 1 điện tử 4s trong số các điện tử hóa trị 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> của nguyên tử Cr tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster này, số điện tử còn lại chưa ghép cặp định xứ và phân bố đều trên chính orbital 3d của chính nó. Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag<sub>7</sub>Cr được biểu diễn dưới dạng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>3d<sup>5↑</sup>.

**Ag<sub>8</sub>Cr:** Khi tăng thêm một nguyên tử Ag, nghĩa là tổng số điện tử hóa trị s của nano cluster cũng tăng. Nano cluster Ag<sub>8</sub>Cr bền với trạng thái spin bằng 5 (quintet). Điều đó có nghĩa 8 điện tử hóa trị 5s<sup>1</sup> của nano cluster Ag<sub>8</sub>, 1 điện tử hóa trị 3d và 1 điện tử hóa trị 4s của nguyên tử Cr tham gia đóng góp vào lớp vỏ điện tử tự do chung của nano cluster Ag<sub>8</sub>Cr. Cấu trúc điện tử tự do của nano cluster này đã bắt đầu có sự hình thành orbital 1D<sup>2</sup> tương ứng với 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2</sup>. Biểu đồ phân mức orbital phân tử trong Hình 3.5 cho thấy bốn điện tử hóa trị còn lại của nguyên tử Cr không tham gia

đóng góp vào sự hình thành cấu trúc vỏ điện tử của nano cluster chúng có xu hướng không ghép cặp và phân bố đều trên orbital  $3d$  của chính nó. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_8Cr$  có thể viết dưới dạng  $1S^21P^61D^23d^4\uparrow$ .

**Ag<sub>9</sub>Cr:** Trạng thái spin bền của nano cluster  $Ag_9Cr$  tương ứng bằng 4 (quartet), đặc trưng bởi 3 điện tử chưa ghép cặp. Nano cluster này có tổng cộng 15 điện tử hóa trị, trong đó 12 điện tử hóa trị di chuyển tự do hình thành đám mây điện tử dùng chung của nano cluster tương ứng  $1S^21P^61D^4$  (nguyên tử Cr tham gia đóng góp 2 điện tử  $3d$  và 1 điện tử  $4s$ ; mỗi nguyên tử Ag đóng góp 1 điện tử  $5s$ ). Các điện tử hóa trị còn lại của nguyên tử Cr chưa ghép cặp (3 điện tử hóa trị  $3d$ ) trong nano cluster  $Ag_9Cr$  định vị trên các orbital  $3d$  của nguyên tử Cr. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_9Cr$  có thể viết dưới dạng  $1S^21P^61D^43d^3\uparrow$ .

**Ag<sub>10</sub>Cr:** Nano cluster này được đặc trưng bởi 16 điện tử, trong đó 14 điện tử tự do tham gia hình thành lớp vỏ điện tử tự do và 2 điện tử cục bộ chưa ghép cặp nằm trên orbital  $3d$  của nguyên tử Cr. Trong số 14 điện tử tự do có sự đóng góp của 4 điện tử hóa trị của Cr (3 điện tử  $3d$  và 1 điện tử  $4s$ ) với 10 điện tử hóa trị  $5s$  của các nguyên tử Ag. Hai điện tử còn lại của nguyên tử Cr có tính cục bộ cao, chưa ghép cặp và định xứ trên orbital  $3d$  của chính nó. Cấu hình điện tử của nano cluster này được xác định dưới dạng  $1S^21P^61D^83d^1\uparrow$ .

**Ag<sub>11</sub>Cr:** Quy luật phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster này được hình thành bằng việc tiếp tục lấp đầy các orbital phân lớp  $1D$  hình thành  $1D^8$ . Cấu trúc điện tử tự do của nano cluster này có dạng  $1S^21P^61D^8$ , trong đó nguyên tử Cr đóng góp 4 điện tử  $3d$  và 1 điện tử  $4s$ . Hình 3.5 cho thấy nano cluster này chỉ có 1 điện tử  $3d$  của nguyên tử Cr chưa tham gia ghép cặp và định xứ trên orbital  $3d$  của chính nó. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster này được viết dưới dạng  $1S^21P^61D^83d^1\uparrow$ .

**Ag<sub>12</sub>Cr:** Trạng thái spin của nano cluster  $Ag_{12}Cr$  bền bằng 1 (singlet). Nano cluster này được đặc trưng bởi 18 điện tử hóa trị, có nghĩa các nguyên tử Ag và Cr đã tham gia đóng góp toàn bộ số điện tử hóa trị của mình vào các orbital dùng chung để hình thành lớp vỏ điện tử đóng kín của nano cluster, tương ứng  $1S^21P^61D^{10}$ . Đồ phân bố mức năng lượng orbital phân tử trong Hình 3.5 cho thấy không quan sát thấy điện tử định xứ trên orbital  $3d$  của Cr. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster  $Ag_{12}Cr$  với các điện tử đã ghép cặp hoàn toàn được biểu diễn dưới dạng  $1S^21P^61D^{10}$ .

Như vậy, quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster  $Ag_nCr$  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 sự tồn tại song song 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.

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

Để hiểu rõ cấu trúc điện tử và 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 phân tích mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) tương ứng với mức năng lượng của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ). Kết quả được biểu diễn trên Hình 3.6 và Hình 3.7.

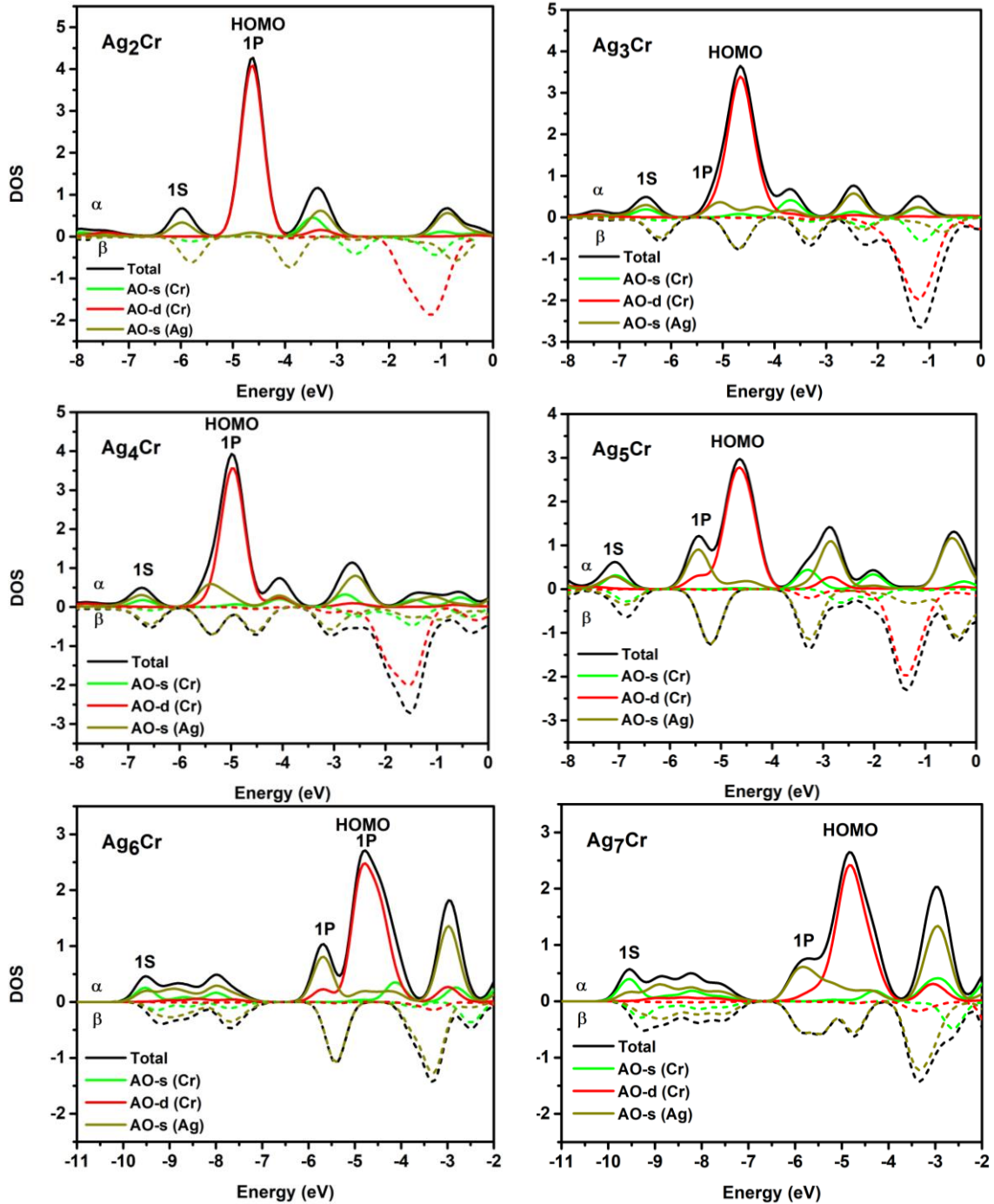
Các đường nét liền và nét đứt tương ứng với các trạng thái có spin-up ( $\alpha$ ) và spin-down ( $\beta$ ). Các đường màu xanh lá, màu đỏ và màu xanh rêu lần lượt biểu diễn mật độ trạng thái điện tử một phần của các orbital  $s$ -M,  $d$ -M và  $s$ -Au. Đường màu đen biểu diễn mật độ trạng thái điện tử toàn phần của nano cluster  $Ag_nCr$ .

**$Ag_2Cr$ :** Nano cluster  $Ag_2Cr$  có cấu trúc điện tử dạng  $1S^21P^23d^4\uparrow$ . Orbital phân tử thấp nhất tương ứng với  $1S$  định vị ở mức năng lượng  $-6,0$  eV, được hình thành bởi sự tương tác giữa các orbital  $s$ -Au và  $s$ -Cr. Điều này cho thấy, đã có sự hình thành liên kết Au-Cr ở vùng năng lượng này. Hình 3.6 cũng chỉ ra, orbital đầu tiên của phân lớp  $1P$  có mức năng lượng gần với mức năng lượng HOMO ( $-4,5$  eV), được hình thành từ sự tương tác giữa các orbital  $d$ -Cr và một phần rất nhỏ là các orbitals  $s$ -Cr và  $s$ -Ag.

**$Ag_3Cr$ :** Phân bố mật độ trạng thái điện tử của nano cluster  $Ag_3Cr$  tương tự như nano cluster  $Ag_2Cr$ . Cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_3Cr$  được xác định dưới dạng  $1S^21P^23d^5\uparrow$ . Mật độ phân bố trạng thái điện tử một phần và toàn phần của nano cluster  $Ag_3Cr$  trong Hình 3.6 cho thấy các orbital  $s$ -Cr đã tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_3Cr$ . Phân lớp  $1S$  (khoảng  $-6,5$  eV) được hình thành là do sự đóng góp bởi các orbital  $s$ -Cr và  $s$ -Ag, trong khi orbital đầu tiên



của phân lớp 1P (-5,0 eV) được đóng góp của các  $s$ -Au và  $d$ -Cr. Điều này chứng minh có sự hình thành liên kết Ag-Cr trong các nano cluster  $\text{Ag}_3\text{Cr}$  ở các vùng năng lượng trên. Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái trong Hình 3.6 cũng chỉ ra HOMO (-4,5 eV) chủ yếu được đóng góp bởi các orbital  $sd$ -Cr và một phần nhỏ các orbital  $s$ -Ag.



Hình 3.6. Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-7$ ).

**$\text{Ag}_4\text{Cr}$ :** Nano cluster  $\text{Ag}_4\text{Cr}$  có cấu trúc điện tử  $1\text{S}^21\text{P}^43\text{d}^{4\uparrow}$ , orbital phân tử thấp nhất tương ứng với một orbital hóa trị  $s$  của 1S định vị ở mức năng lượng khoảng -6,7 eV, được hình thành là do sự tương tác giữa các orbital  $s$ -Cr và  $s$ -Ag. Phân lớp

1P được điền đầy 2 orbital đầu tiên tạo thành  $1P^4$ , đó là kết quả của sự đồng đóng góp từ các orbital  $s$ -Ag và  $d$ -Cr. Phân tích trên cho thấy, tương ứng với sự hình thành phân lớp 1S và 1P là sự hình thành liên kết giữa nguyên tử kim loại pha tạp Cr và các nguyên tử vật chủ Ag. HOMO định vị ở năng lượng cao hơn tương ứng  $-5,0$  eV, hình thành chủ yếu do sự đóng góp của các orbital  $d$ -Cr và một phần nhỏ từ các orbital  $s$ -Ag và các orbital  $s$ -Cr.

**Ag<sub>5</sub>Cr:** Cấu trúc điện tử của nano cluster này có dạng  $1S^2 1P^4 3d^{5\uparrow}$ . Phân lớp 1S định vị ở  $-7,0$  eV được hình thành là do sự đóng góp bởi sự tương tác giữa các orbital  $s$ -Cr và các orbital  $s$ -Ag. Kết quả này chỉ ra đã có sự hình thành liên kết giữa Ag-Cr. Hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P ( $-5,5$  eV) được điền đầy là do sự đóng góp chủ yếu bởi các orbital  $s$ -Ag và các orbital  $d$ -Cr. Phân bố mật độ trạng thái điện tử một phần và toàn phần trong Hình 3.6 cho thấy, HOMO ( $-4,5$  eV) được đóng góp chủ yếu bởi các orbital  $d$ -Cr và một phần rất nhỏ từ các orbital  $s$ -Ag. Điều này hoàn toàn phù hợp với những phân tích về giản đồ phân mức năng lượng orbital phân tử ở trên, các điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử Cr không ghép cặp và phân bố đều trên orbital  $3d$  của chính nó.

**Ag<sub>6</sub>Cr:** So với các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-5$ ), mật độ trạng thái điện tử của nano cluster  $Ag_6Cr$  thu được ở vùng năng lượng thấp hơn  $-11$  eV ÷  $-2$  eV. Cấu trúc điện tử có dịch chuyển về năng lượng của orbital cuối cùng của phân lớp 1P, tuy nhiên orbital này chỉ được lấp đầy một phần. Năng lượng của orbital cuối cùng của phân lớp 1P nằm gần với mức HOMO (khoảng  $-4,5$  eV), được đóng hình thành từ sự tương tác giữa các orbital  $sd$ -Cr và orbital  $s$ -Ag. Điều này có thể dự đoán tại kích thước  $n = 6$  đã có sự chuyển đổi về cấu trúc hình học. Bức tranh tương tự cũng quan sát đối với các nano cluster  $Ag_nV$ , sự chuyển đổi cấu trúc hình học từ 2 chiều sang 3 chiều xảy ra tại  $n = 6$  [131]. Phân lớp 1S ( $-9,5$  eV) hình thành là do tương tác của các orbital  $s$ -Au và orbital  $s$ -Cr, trong khi hai orbital đầu tiên của phân lớp 1P được hình thành là do sự đóng góp chủ yếu của các orbital  $s$ -Au và một phần nhỏ từ các orbital  $d$ -Cr. Bức tranh trên cho thấy tại các vùng năng lượng này đã có sự hình thành liên kết Ag-Cr.

**Ag<sub>7</sub>Cr:** So với  $Ag_6Cr$ , cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_7Cr$  tiếp tục được điền đầy phân lớp 1P và có dạng  $1S^2 1P^6 3d^{5\uparrow}$ . Orbital có năng lượng thấp nhất  $-9,5$  eV tương ứng với phân lớp 1S, được đóng góp bởi các orbital  $s$ -Cr và  $s$ -Ag. Ở vùng năng

lượng cao hơn  $-6 \text{ eV} \div -5 \text{ eV}$  tương ứng với phân lớp 1P là sự đóng góp của các orbital  $s\text{-Ag}$  một phần nhỏ là các  $d\text{-Cr}$ . Hình 3.6 cho thấy mật độ trạng thái của các orbital  $d\text{-Cr}$  chủ yếu được phân bố ở vùng HOMO ( $-5 \text{ eV}$ ), ngoài ra mật độ trạng thái ở HOMO còn có sự đóng góp một phần nhỏ từ các orbital  $s\text{-Ag}$  và  $s\text{-Cr}$ .

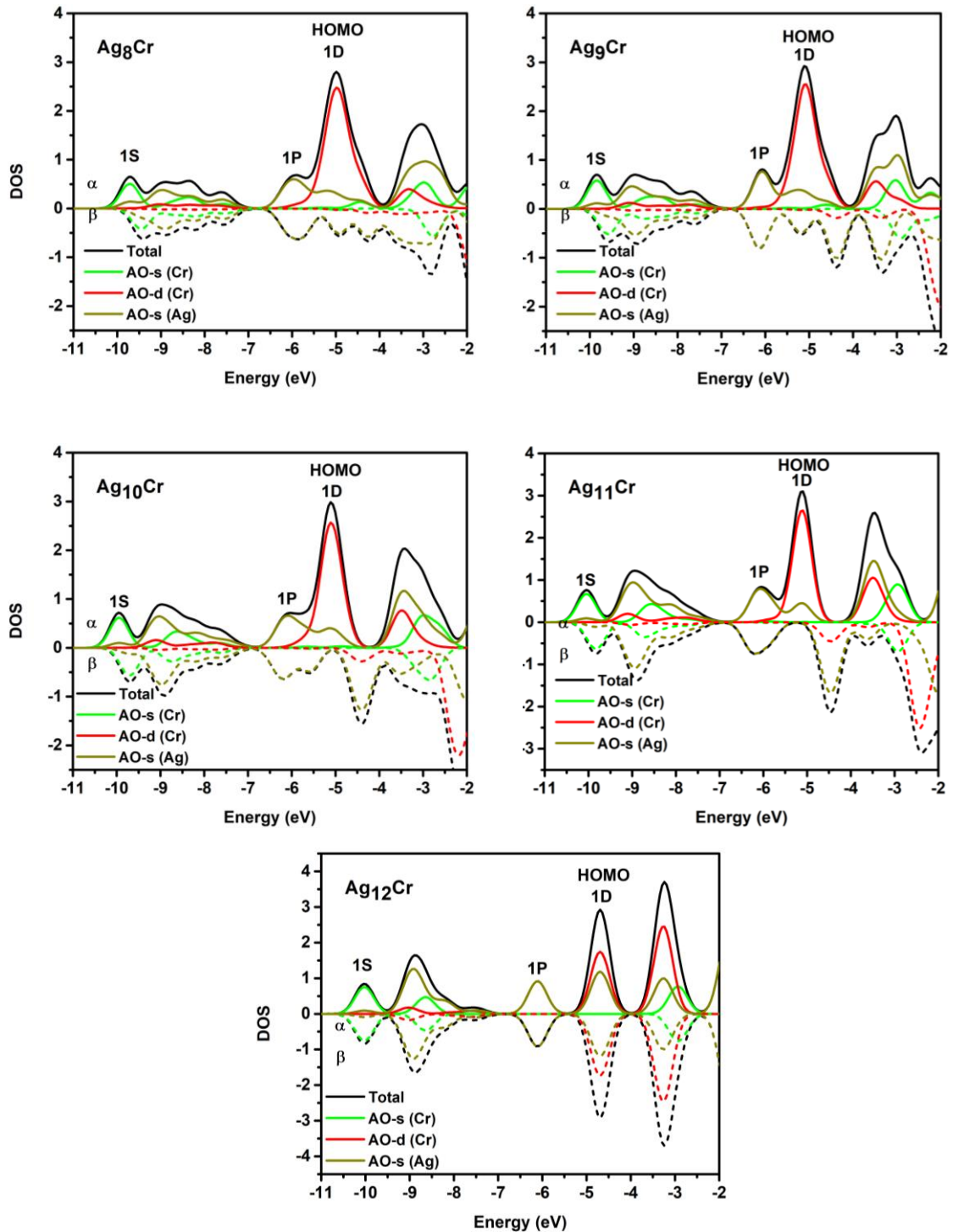
**Ag<sub>8</sub>Cr:** Tại kích thước  $n = 8$ , cấu trúc điện tử có được xác định tương ứng với  $1S^21P^61D^23d^{4\uparrow}$ . Cấu trúc điện tử bắt đầu điền đầy orbital đầu tiên của phân lớp 1D, có mức năng lượng sát với mức năng lượng của HOMO  $-5,5 \text{ eV}$ , phần lớn được đóng góp bởi các orbital  $d\text{-Cr}$ . Phân lớp 1P đã được lấp đầy hoàn toàn và được định vị ở mức năng lượng  $-6,0 \text{ eV}$ . Phân lớp 1P được hình thành từ sự đóng góp của các orbital  $s\text{-Ag}$  và  $d\text{-Cr}$ . Phân lớp 1S định vị ở mức năng lượng thấp nhất  $-10 \text{ eV}$  là kết quả sự tương tác giữa các orbital  $s\text{-Cr}$  và một phần nhỏ từ các orbital  $s\text{-Ag}$ . Sự xuất hiện orbital 1D cho thấy, đã sự hình thành liên kết kim loại trong các nano cluster Ag<sub>8</sub>Cr.

**Ag<sub>9</sub>Cr:** Nano cluster Ag<sub>9</sub>Cr có cấu trúc điện tử tương ứng  $1S^21P^61D^43d^{3\uparrow}$ . Phân lớp 1S có năng lượng thấp nhất được hình thành chủ yếu từ các orbital  $s\text{-Cr}$  và một phần nhỏ từ các orbital  $s\text{-Ag}$ , cho thấy có sự hình thành liên kết Ag-Cr. Phân lớp 1P ( $-6,0 \text{ eV}$ ) được hình thành là do sự đóng góp của các orbital  $s\text{-Ag}$ . Phân lớp 1D tiếp tục được điền đầy các orbital  $1D^4$ , tại đây có sự xen phủ giữa các orbital  $s\text{-Ag}$  và  $d\text{-Cr}$ , làm tăng tính ổn định của liên kết giữa Cr và Ag. Điều này cho thấy nano cluster Ag<sub>9</sub>Cr được tăng cường độ ổn định. Trạng thái HOMO có năng lượng gần với mức năng lượng của orbital 1D, chủ yếu là sự đóng góp của các orbital  $d\text{-Cr}$  và một phần nhỏ là các orbital  $s\text{-Ag}$  và  $s\text{-Cr}$ .

**Ag<sub>10</sub>Cr:** Nano cluster Ag<sub>10</sub>Cr có cấu trúc điện tử tương ứng  $1S^21P^61D^83d^{1\uparrow}$ . Phân lớp 1D tiếp tục được điền đầy các orbital tiếp theo tạo thành  $1D^6$  định vị ở mức năng lượng  $-5,0 \text{ eV}$ , đó là kết quả của sự tương tác của các orbital  $s\text{-Ag}$  và  $d\text{-Cr}$ . Tỷ phần đóng góp của các orbital  $s\text{-Cr}$  so với  $s\text{-Ag}$  đã tăng dần khi hình thành phân lớp 1S ( $-10 \text{ eV}$ ), cho thấy liên kết Ag-Cr được tăng cường. Trái lại, phân lớp 1P đã được lấp đầy hoàn toàn ( $-6,0 \text{ eV}$ ), hình thành từ sự đóng góp của các orbital  $s\text{-Ag}$  và một phần nhỏ từ các orbital  $d\text{-Cr}$ .

**Ag<sub>11</sub>Cr:** Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag<sub>11</sub>Cr có dạng  $1S^21P^61D^83d^{1\uparrow}$ . Tương tự như nano cluster Ag<sub>n</sub>Cr ( $n = 9$  và  $10$ ), các orbital 1S ( $-10 \text{ eV}$ ) và 1P ( $-6,0 \text{ eV}$ ) lần lượt được đóng góp từ các orbital  $s\text{-Cr}$  và  $s\text{-Ag}$ , kết quả liên kết Ag-Cr được

hình thành. Trạng thái HOMO và orbital  $1D^8$  nằm ở vùng năng lượng xấp xỉ bằng nhau ( $-5,5$  eV), tại đó là sự tương tác của các orbital  $s$ -Ag và  $d$ -Cr.



Hình 3.7. Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền  $Ag_nCr$  ( $n = 8-12$ ).

**Ag<sub>12</sub>Cr:** Nano cluster  $Ag_{12}Cr$  có cấu trúc điện tử đóng kín dạng  $1S^21P^61D^{10}$ . Phân lớp 1S ( $-10$  eV) được hình thành chủ yếu từ sự đóng góp của các orbital  $s$ -Cr và một phần nhỏ từ  $s$ -Ag. Trái lại, phân lớp 1P ( $-6,0$  eV) được lấp đầy hoàn toàn, là kết

quả của sự đóng góp từ các orbital  $s$ -Ag. Đáng chú ý, trạng thái HOMO của nano cluster này có năng lượng trùng với các phân lớp 1D, chủ yếu được đóng góp từ các orbital  $s$ -Ag và  $d$ -Cr.

Như vậy, đối với các nano cluster kích thước nhỏ  $n \leq 5$ , mật trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử 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, quyết định đến tính chất khả năng xúc tác của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

### 3.3. Kết luận Chương 3

Trong Chương 3, chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới mức phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-PP và cc-pVTZ được sử dụng lần lượt cho các nguyên tử kim loại quý (Au, Ag) và nguyên tử kim loại chuyển tiếp M để xác định 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  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ).

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  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

Kết quả 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

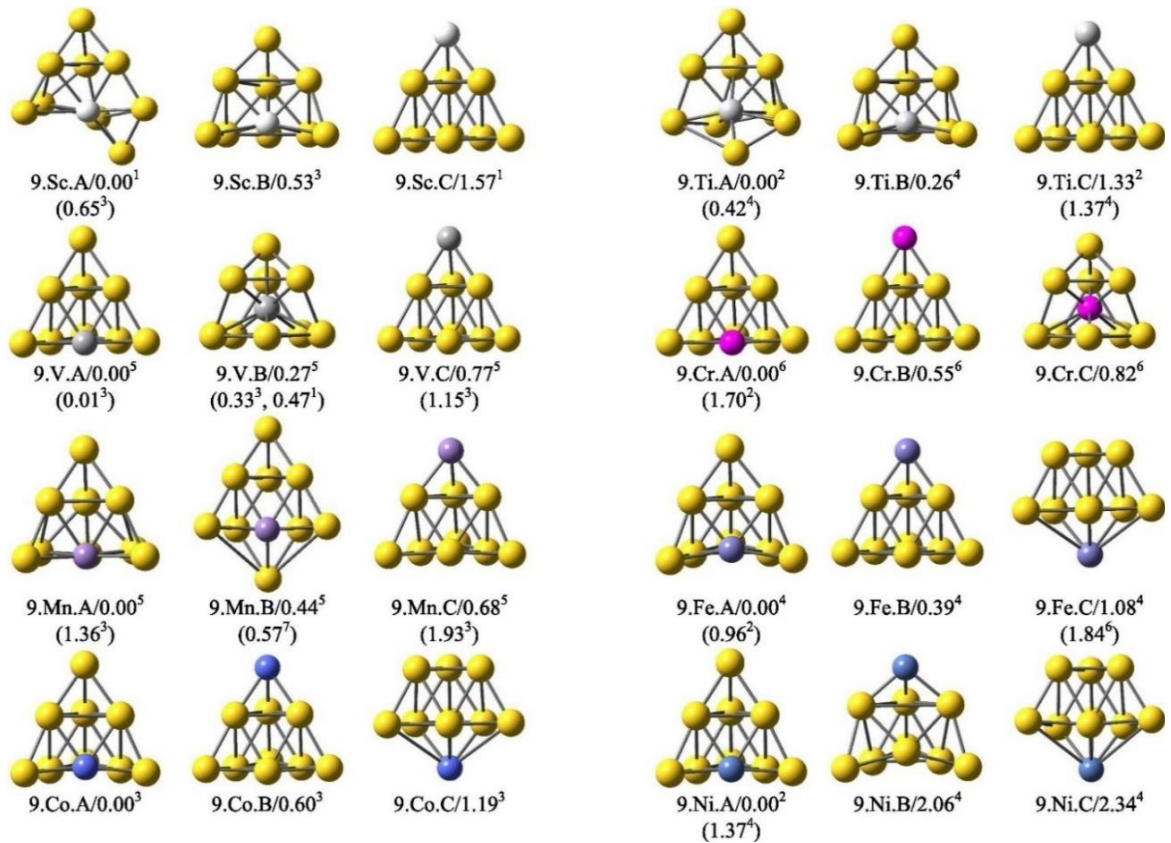
### 4.1. Nano cluster hợp kim $Au_9M^{2+}$ ( $M = Sc-Ni$ )

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

Cấu trúc hình học bền của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) được xây dựng dựa trên quy trình tính toán đã được trình bày trong Chương 2. Cụ thể, ban đầu chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới mức phiếm hàm BP86/cc-pVTZ-pp để tối ưu cấu trúc hình học bền của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ . Chúng tôi thu được rất nhiều cấu trúc hình học tương ứng trạng thái spin có năng lượng thấp nhất đảm bảo không có giá trị tần số ảo. Từ các đồng phân thu được, chúng tôi xác định được cấu trúc bền của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ . Kết quả tối ưu cấu trúc hình học cho thấy nano cluster  $Au_{10}^{2+}$  bền có dạng cấu trúc tứ diện thuộc nhóm điểm đối xứng cao  $T_d$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công bố bởi P. M. Petrar và đồng nghiệp năm 2012 [102].

Sau khi thu được cấu trúc hình học bền của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ , chúng tôi tiến hành thay thế nguyên tử kim loại chuyển tiếp ( $M = Sc-Ni$ ) vào tất cả các vị trí khả dĩ của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ . Các cấu trúc này sẽ được sử dụng làm cấu trúc đầu vào cho các tính toán tiếp theo. Phiếm hàm BP86 được lựa chọn sử dụng cùng với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP và bộ hàm cc-pVDZ áp dụng lần lượt cho nguyên tử Au và nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $3d$  ( $M = Sc-Ni$ ) để tối ưu cấu trúc hình học kèm theo các phép tính tần số dao động của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ . Sau đó, các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sẽ được tiếp tục tối ưu với cùng phiếm hàm kết hợp với bộ hàm cơ sở lớn hơn cụ thể: cc-pVTZ:  $M = Sc-Ni$  và cc-pVTZ-PP: Au. Từ đó thu được các giá trị năng lượng electron, năng lượng dao động điểm không, độ bội spin, cấu trúc hình học bền và các đồng phân bền lân cận. Qua đó, chúng tôi thu được rất nhiều đồng phân, tuy nhiên trong khuôn khổ luận án, chúng tôi chỉ tập trung vào nhóm đồng phân có năng lượng tương đối thấp nhất. Kết quả thu được trình bày trong Hình 4.1.

Các kí hiệu a.M.b/n<sup>m</sup> tương ứng với a là số nguyên tử Au,  $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và Ni, b = A, B, C là thứ tự các đồng phân bền của nano cluster  $Au_9M^{2+}$ , n là giá trị năng lượng tương đối của đồng phân so với đồng phân bền nhất (eV), m tương ứng với độ bội spin.



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

**$Au_9Sc^{2+}$ :** Đối với nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  đồng phân bền nhất được xác định là cấu trúc 9.Sc.A. Cấu trúc hình học có cấu trúc dạng lồng, trong đó nguyên tử pha tạp Sc có xu hướng tạo nhiều liên kết với các nguyên tử Au, tương ứng độ bội spin bằng 1 (singlet). Tồn tại một cấu trúc hình học giống với đồng phân bền 9.Sc.A nhưng kém bền hơn với trạng thái spin bền bằng 3 (triplets). Đồng phân kế tiếp 9.Sc.B có năng lượng tương đối cao hơn so với năng lượng của cấu trúc hình học bền 9.Sc.B là 0,53 eV tương ứng với độ bội spin bằng 3. Trong đó, nguyên tử Sc được thay thế cho một nguyên tử Au ở vị trí cạnh của cấu trúc tứ diện. Đồng phân 9.Sc.C (1,57 eV) kém bền nhất với nguyên tử Sc thay thế cho một nguyên tử Au ở đỉnh của kim tự tháp.

**$Au_9Ti^{2+}$ :** Chúng tôi xác định được ba dạng hình học có cực tiểu năng lượng. Đồng phân 9.Ti.A có cấu trúc dạng lồng tương tự như đồng phân 9.Sc.A được lựa chọn là cấu trúc bền nhất với hai điện tử chưa ghép cặp. Trong đó, nguyên tố pha tạp Ti có xu hướng chiếm giữ vào vị trí để tạo phối vị cao nhất với các nguyên tử Au. Hai đồng phân kế tiếp 9.Ti.B và 9.Ti.C có năng lượng tương đối lớn hơn so với đồng



phân bền nhất lần lượt là 0,26 eV và 1,33 eV, trong đó nguyên tử tạp Ti lần lượt được thay thế vào cạnh và đỉnh của cấu trúc tứ diện.

**Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>**: Nano cluster 9.V.A tìm được với cấu trúc hình học bền tương ứng với độ bội spin bằng 5 (quintet). Với độ bội spin bằng 3 tương ứng năng lượng tương đối lớn hơn so với cấu trúc hình học bền nhất chỉ 0,01 eV. Trong đó, nguyên tử pha tạp V được thay thế ở cạnh của cấu trúc tứ diện. Với trạng thái spin bằng 5, cấu trúc hình học giữ nguyên dạng tứ diện, ngược lại đối với cấu trúc hình học bền ở trạng thái spin bằng 3 có xu hướng bị bóp méo, phá vỡ cấu trúc tứ diện. Hai đồng phân kế tiếp 9.V.B và 9.V.C đều bền ở trạng thái spin bằng 5 có với năng lượng tương đối cao hơn so với đồng phân bền nhất 9.V.A lần lượt là 0,27 eV và 0,77 eV.

**Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>**: Đối với nano cluster Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>, đồng phân hình học bền vững nhất 9.Cr.A có dạng hình học tương tự như cấu trúc tứ diện, nguyên tử Cr được thay thế cho nguyên tử Au tại cạnh của kim tự tháp. Hai đồng phân kém bền hơn 9.Cr.B và 9.Cr.C có năng lượng tương đối cao hơn so với đồng phân bền nhất 9.Cr.A lần lượt là 0.55 eV và 0.82 eV. Hai đồng phân này, chúng tôi tìm được cấu trúc hình học với nguyên tử tạp Cr nằm lần lượt ở đỉnh và tâm của cấu trúc tứ diện. Cả ba đồng phân tìm được đều ổn định nhất ở trạng thái spin bằng 6 (sextets) với 5 điện tử chưa ghép cặp. Ngoài ra, kết quả tính toán còn tìm được một đồng phân với cùng cấu trúc hình học giống như đồng phân bền nhất 9.Cr.A nhưng có độ ổn định kém hơn (1,70 eV) và bền ở trạng thái spin bằng 2 (doublets).

**Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>**: Ba đồng phân của Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup> tìm được đều bền ở cùng trạng thái spin là 5 (quintets). Trong đó, đồng phân 9.Mn.A được coi là đồng phân bền nhất, nguyên tử Mn được thay thế cho nguyên tử Au vào cạnh của cấu trúc tứ diện và đã làm méo đáng kể cấu trúc tứ diện. Đồng phân kế tiếp 9.Mn.B kém bền và có năng lượng tương đối cao hơn đồng phân bền nhất 9.Mn.A là 0,44 eV. Đồng phân có độ ổn định kém hơn cả 9.Mn.C với năng lượng tương đối lớn hơn so với đồng phân bền 9.Mn.A là 0,68 eV.

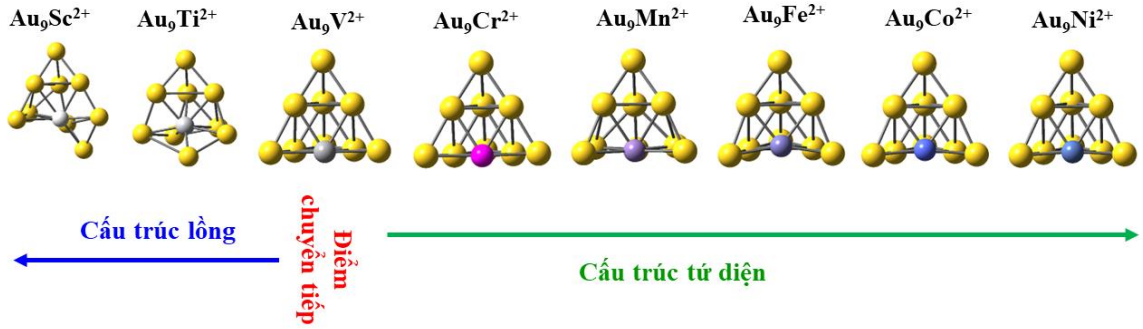
**Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>**: Đối với nano cluster Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>, đồng phân bền nhất 9.Fe.A tương ứng với độ bội spin bằng 4 (quartet) với nguyên tử Fe được thay thế bởi một nguyên tử Au ở cạnh của cấu trúc tứ diện. Đáng chú ý, sự thay thế này đã bóp méo đáng kể cấu trúc tứ diện. Cùng với dạng hình học và trạng thái spin, đồng phân 9.Fe.B kém bền hơn với năng lượng tương ứng là 0,39 eV, trong đó nguyên tử Fe thay thế ở đỉnh của

cấu trúc tứ diện. Đồng phân 9.Fe.C kém ổn định và cấu trúc hình học tứ diện bị phá vỡ, năng lượng tương đối cao hơn đồng phân bền 9.Fe.A là 1,08 eV.

**Au<sub>9</sub>Co<sup>2+</sup>**: Đồng phân bền nhất (9.Co.A) có trạng thái spin 3, trong đó một nguyên tử Co thay thế một nguyên tử Au ở cạnh. Hai đồng phân kém bền tiếp theo 9.Co.B và 9.Co.C có dạng cấu trúc hình học tương ứng giống như cấu trúc hình học của 9.Fe.B và 9.Fe.C, tuy nhiên năng lượng tương đối cao hơn đồng phân 9.Co.A lần lượt là 0,60 eV và 1,19 eV.

**Au<sub>9</sub>Ni<sup>2+</sup>**: Đồng phân ổn định nhất 9.Ni.A tương ứng với độ bội spin bằng 2. Nguyên tử Co ở vị trí cạnh của cấu trúc tứ diện. Hai đồng phân kế tiếp đều có trạng thái spin bằng 4 và kém bền hơn so với đồng phân 9.Ni.A với năng lượng tương đối cao hơn so với đồng phân bền nhất 9.Ni.A lần lượt là 2,06 eV và 2,34 eV.

Từ các kết quả tối ưu hình học thu được, có thể thấy rằng cùng cách xây dựng cấu trúc đầu vào và cùng phương pháp tính nhưng cấu trúc hình học tối ưu được đối với các nano cluster pha tạp là khác nhau. Hình 4.2 cho thấy quy luật phát triển cấu trúc hình học của nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> có dạng như sau: đối với các nguyên tử pha tạp thuộc đầu dãy kim loại chuyển tiếp 3d như Sc và Ti, cấu trúc hình học của các nano cluster pha tạp Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> có xu hướng tạo lồng. Trong đó, nguyên tử pha tạp Sc và Ti có xu hướng chiếm vị trí có phối vị cao, tạo nhiều liên kết với các nguyên tử Au. Kết quả tối ưu cấu trúc hình học bền của nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> có cấu trúc dạng lồng hoàn toàn phù hợp với những phân tích về ảnh hưởng tương tác điện tử *sd*-Sc/Ti với *s*-Au đến sự hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do với các mức năng lượng tương ứng với cấu hình 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>1D<sup>2</sup> [13]. Ngược lại, đối với các nguyên tử pha tạp nặng hơn M = V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni, cấu trúc hình học bền nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện của nano cluster Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>, khi đó nguyên tử pha tạp được thay thế ở cạnh của cấu trúc này. Kết quả phân tích cấu trúc hình học của các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> (M = Cr-Ni) phù hợp với những phân tích về sự hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do của các nano cluster này, được tuân theo quy tắc lớp vỏ điền đầy với 20 điện tử tương ứng 1S<sup>2</sup>1P<sup>6</sup>2S<sup>2</sup>1D<sup>10</sup>, tương tự như cấu trúc tứ diện Au<sub>20</sub> [74]. Pha tạp V được coi là vị trí chuyển đổi từ cấu trúc dạng lồng sang cấu trúc tứ diện (Hình 4.2). Cấu trúc hình học Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup> bị bóp méo nhiều nhất.

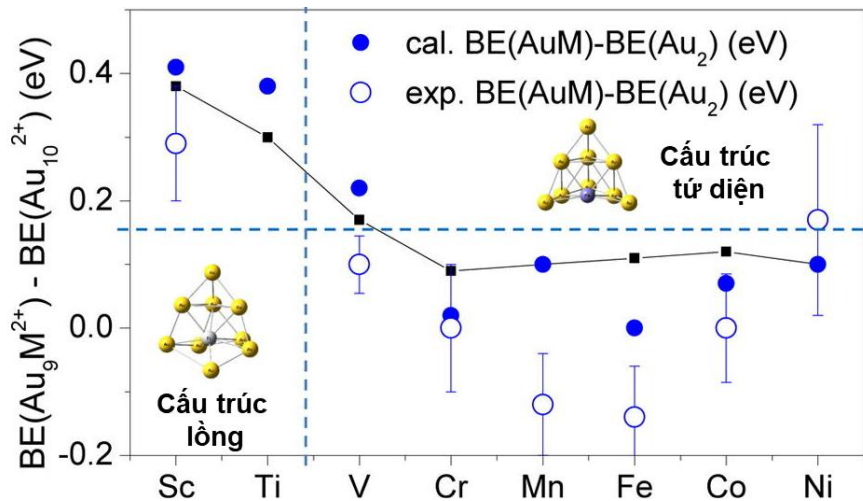


Hình 4.2. Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ).

Vị trí của nguyên tử kim loại chuyển tiếp được thay thế cho một nguyên tử Au được giải thích dựa trên năng lượng liên kết trung bình của nano cluster  $AuM$  và nano cluster  $Au_2$ . Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của một nano cluster nói chung được định nghĩa là sự chênh lệch giữa tổng năng lượng của tất cả các nguyên tử tự do cấu thành nano cluster và tổng năng lượng của nano cluster.

$$BE = \frac{BE}{n+1} = \frac{nE_{Au} + E_M - E_{AuM}}{n+1} \quad (4.1)$$

Trong đó:  $BE$  là năng lượng liên kết trung bình (eV),  $E_{Au}$ ,  $E_M$  và  $E_{AuM}$  lần lượt là tổng năng lượng của các nguyên tử Au, M và nano cluster  $AuM$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) ở trạng thái cơ bản.



Hình 4.3. Sự chênh lệch năng lượng liên kết trung bình giữa các nano cluster  $AuM$  và  $Au_2$ ;  $Au_9M^{2+}$  và  $Au_{10}^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ).

Các chấm tròn màu xanh và màu trắng trong Hình 4.3 lần lượt là các giá trị thực nghiệm và kết quả tính toán biểu diễn sự chênh lệch  $BE$  của các nano cluster

AuM (M = Sc-Ni) so với nano cluster Au<sub>2</sub>. Các chấm hình vuông màu đen biểu diễn sự chênh lệch *BE* của các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> và Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>. Kết quả tính toán cho thấy, nhìn chung năng lượng liên kết giữa Au và Si/Ti lớn hơn so với năng lượng liên kết giữa Au và các nguyên tử khác trong dãy kim loại chuyển tiếp 3*d*. Năng lượng liên kết AuSc (2,87 eV) và AuTi (2,98 eV) lớn hơn năng lượng liên kết giữa Au<sub>2</sub> (2,30 eV), do đó thay thế một nguyên tử Au bằng một nguyên tử Sc/Ti làm biến dạng đáng kể cấu trúc tứ diện hoàn hảo của nano cluster Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>, dẫn đến cấu trúc hình học của cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> có xu hướng tạo lồng. Khi đó, nguyên tử Sc/Ti có xu hướng thay thế vào vị trí tạo nhiều liên kết với các nguyên tử Au. Bức tranh tương tự cũng được quan sát đối với nano cluster Au<sub>19</sub>Sc và Au<sub>19</sub>Ti với nguyên tử Sc/Ti thay thế một Au vào vị trí tạo nhiều liên kết với các nguyên tử vật chủ [46]. Cấu trúc hình học bên của Au<sub>9</sub>Sc<sup>+</sup> cũng được biết đến với cấu trúc dạng lồng, trong đó nguyên tử pha tạp được bao bọc xung quanh bởi các nguyên tử Au [132]. Đối với các nano cluster AuM (M = V-Ni) cho thấy xu hướng ngược lại, ở đó độ lớn về năng lượng liên kết của các nano cluster này có sự chênh lệch không đáng kể so với giá trị năng lượng liên kết của nano cluster Au<sub>2</sub>. Khi đó cấu trúc hình học có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện với nguyên tử pha tạp được thay thế tại cạnh. Riêng đối với pha tạp V, Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup> được coi là điểm chuyển tiếp để xảy ra sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng lồng sang cấu trúc tứ diện. Như vậy, pha tạp các nguyên tử kim loại chuyển tiếp từ đầu dãy 3*d* (Sc) đến cuối dãy 3*d* (Ni) cho thấy, cấu trúc hình học có sự biến đổi theo hai dạng: dạng lồng ứng với các nguyên tử pha tạp nhẹ nằm ở đầu dãy 3*d* (Sc và Ti) và dạng tứ diện ứng với các nguyên tử pha tạp nặng hơn (Cr-Ni), pha tạp V được coi là điểm chuyển tiếp. Điều đáng chú ý, khi độ bền liên kết của AuM bằng hoặc thấp hơn giá trị của Au<sub>2</sub> thì chất pha tạp không làm ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc của cả nano cluster, do đó nó có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện. Giá trị *BE* của các nano cluster AuV (2,51 eV), AuCr (2,28 eV), AuMn (2,01 eV), AuFe (1,90 eV), AuCo (2,22 eV) và AuNi (2,55 eV) [118] so với *BE* của Au<sub>2</sub> (2,30 eV). Qua các phân tích trên có thể thấy quy luật phát triển cấu trúc hình học của các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> không chỉ phụ thuộc vào giá trị *BE* của các nano cluster AuM so với *BE* của Au<sub>2</sub> mà còn phụ thuộc rất lớn vào sự tương tác *sd*-M và *s*-Au dẫn đến sự hình thành cấu trúc lớp vỏ dùng chung tuân theo các mô hình khác trong các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> (M = Sc-Ni).

#### 4.1.2. Độ bền vững của nano cluster $Au_9M^{2+}$

Hiểu được độ bền của các nano cluster cho phép xác định hoặc tạo ra các nano cluster với những tính chất vượt trội làm tiền đề để xây dựng các vật liệu nano tiên tiến. Độ bền tương đối của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  được xác định thông qua tính toán năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV). Tuy nhiên, do số lượng và loại liên kết của mỗi nguyên tử là khác nhau nên  $BE$  của nano cluster chỉ phản ánh độ bền ở trạng thái tĩnh của các nano cluster. Để đánh giá về độ bền nhiệt động lực học của các nano cluster chúng tôi xác định năng lượng phân ly ( $DE$ , eV).

##### 4.1.2.1. Năng lượng liên kết trung bình của các nano cluster $Au_9M^{2+}$

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nguyên tử pha tạp  $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$  đến độ bền vững của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ , chúng tôi phân tích sự chênh lệch  $BE$  trên mỗi nguyên tử của các nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) và nano cluster vàng tinh khiết  $Au_{10}^{2+}$ .  $BE$  của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$  và  $Au_9M^{2+}$  được xác định theo biểu thức 4.2 và 4.3:

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

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

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. Cụ thể, giá trị  $BE$  của nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  và  $Au_9Ti^{2+}$  lớn hơn so với  $BE$  của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$  lần lượt là 0,39 eV và 0,30 eV. Đối với các nguyên tử pha tạp nặng hơn  $M = V-Ni$ , giá trị chênh lệch này đều nhỏ hơn 0,2 eV. Điều này chứng minh sự thay thế một nguyên tử Au bằng một nguyên tử kim loại chuyển tiếp M vào nano cluster  $Au_{10}^{2+}$  làm tăng độ bền của các nano cluster hợp kim  $Au_9M^{2+}$ , đặc biệt đối với các nano cluster pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp nhẹ nằm ở đầu dãy 3d ( $M = Sc$  và  $Ti$ ). Sự tăng cường độ bền của các nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  và  $Au_9Ti^{2+}$  có thể được giải thích dựa trên sự chênh lệch năng lượng liên kết giữa các nano cluster Au-M và  $Au_2$ . Hình 4.3 cho thấy so sánh giá trị  $BE$  giữa nano cluster Au-Sc và Au-Ti lớn hơn đáng kể so với  $BE$  của Au-Au. Trái lại, sự khác biệt này là không lớn đối với các nguyên tử pha tạp nặng ( $M = V-Ni$ ). Cơ chế tương tự cũng được quan sát với nano cluster  $Au_5M$  [133], trong đó  $BE$  của nano cluster  $Au_5Sc$  và  $Au_5Ti$  lớn hơn đáng kể

so với  $BE$  của nano cluster  $Au_6$ . Mặt khác, sự khác biệt về năng lượng liên kết giữa  $Au_2$  và  $AuM$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$  và  $Ni$ ) nhỏ hơn.

#### 4.1.2.2. Năng lượng phân ly của nano cluster $Au_9M^{2+}$

Dựa trên giá trị năng lượng electron thu được của các cấu trúc hình học bền nhất có kể đến năng lượng dao động điểm không, chúng tôi xác định giá trị năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster nghiên cứu để tạo thành các nano cluster nhỏ hơn.  $DE$  được định nghĩa là năng lượng cần thiết của một quá trình thu nhiệt để phá vỡ một liên kết và hình thành hai mảnh, phân mảnh là nguyên tử, phân tử hoặc là nano cluster con.  $DE$  của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  được xác định theo sáu kênh phân ly khả dĩ đã chọn dựa trên các phương trình 4.4  $\rightarrow$  4.9:



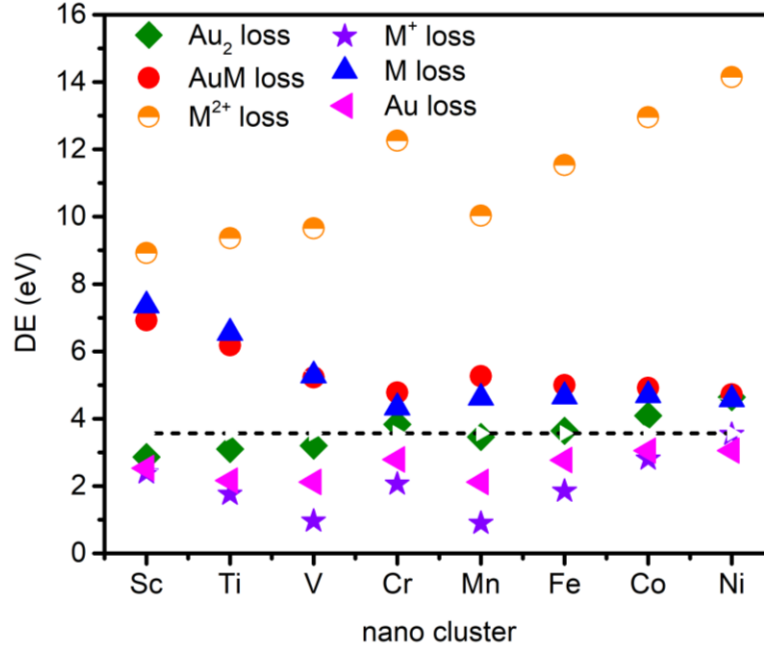
Trong đó,  $M$  là nguyên tử kim loại chuyển tiếp  $3d$  ( $M = Sc-Ni$ ).  $DE$  của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  theo các kênh phân ly được tính toán sử dụng phiếm hàm BP86 tương ứng với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-PP và cc-pVTZ áp dụng lần lượt cho các nguyên tử  $Au$  và  $M$ . Giá trị năng lượng electron được hiệu chỉnh với năng lượng dao động điểm không. Kết quả được trình bày trong Bảng 4.1.

*Bảng 4.1.* Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster  $Au_{10}^{2+}$  và  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ) theo các kênh phân ly 4.4; 4.5; 4.6; 4.7; 4.8 và 4.9.

Nano cluster	Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV)					
	$Au_2$ (4.4)	$AuM$ (4.5)	$M$ (4.6)	$Au$ (4.7)	$M^+$ (4.8)	$M^{2+}$ (4.9)
$Au_{10}^{2+}$	-	-	-	3,57	-	-
$Au_9Sc^{2+}$	2,86	6,97	7,36	2,53	2.39	8.92
$Au_9Ti^{2+}$	3,10	6,18	6,55	2,20	1.75	9.36
$Au_9V^{2+}$	3,20	5,23	5,28	2,12	0.96	9.66
$Au_9Cr^{2+}$	3,83	4,78	4,33	2,79	2.06	12.26
$Au_9Mn^{2+}$	3,46	5,26	4,62	2,17	0.89	10.03
$Au_9Fe^{2+}$	3,64	5,00	4,66	2,77	1.85	11.54
$Au_9Co^{2+}$	4,09	4,91	4,69	3,07	2.80	12.96
$Au_9Ni^{2+}$	4,64	4,72	4,57	3,05	3.53	14.15

Năng lượng tối thiểu để nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  phân ly ra một nguyên tử Au và nano cluster  $\text{Au}_9^{2+}$  là 3,57 eV (đường nét đứt màu đen trên Hình 4.4). Kết quả tính  $DE$  của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  theo sáu kênh phân ly khả dĩ tương ứng với các phương trình (4.4)  $\rightarrow$  (4.9) cho thấy:  $DE$  được chia làm hai miền rõ rệt về hai phía so với  $DE$  của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  phân ly một nguyên tử Au để tạo thành  $\text{Au}_9^{2+}$  dựa theo phương trình  $\text{Au}_{10}^{2+} \rightarrow \text{Au}_9^{2+} + \text{Au}$ . Trong đó,  $DE$  của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_8\text{M}^{2+} + \text{Au}$ ,  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_7\text{M}^{2+} + \text{Au}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_9^+ + \text{M}^+$  được ưu tiên hơn về mặt năng lượng so với hai kênh phân ly còn lại  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_8^{2+} + \text{AuM}$ ,  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_9^+ + \text{M}$ . Đáng chú ý, kênh phân ly  $\text{Au}_9\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Au}_9 + \text{M}^{2+}$  kém được ưu tiên nhất về mặt năng lượng. Đối với miền phân ly có năng lượng phân ly cao hơn,  $DE$  của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  để phân ly ra một nguyên tử M và nano cluster AuM là tương đối giống nhau. Đặc biệt đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ , liên kết giữa Sc/Ti và nano cluster  $\text{Au}_9^{2+}$  là tương đối lớn. Năng lượng tối thiểu để phân ly ra nguyên tử Sc và Ti tương ứng là 7,36 eV và 6,55 eV. Đối với hướng phân ly ra nano cluster AuSc và AuTi năng lượng tối thiểu cần thiết (6,97 eV và 6,18 eV) được ưu tiên hơn so với hướng phân ly một nguyên tử Sc hoặc Ti tương ứng. Điều này, hoàn toàn phù hợp với các phân tích ở trên về cấu trúc hình học dạng lồng của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  với nguyên tử Sc và Ti chiếm giữ ở vị trí có số phối trí cao, tạo nhiều liên kết với các nguyên tử Au, do đó việc tách các nguyên tử Sc/Ti trở nên khó khăn hơn. Khi đó, liên kết trung bình của AuSc và AuTi là lớn. Đối với các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  (M = V-Ni), năng lượng cần thiết để phân ly nguyên tử M là nhỏ hơn so với kênh phân ly nano cluster AuM và cả hai giá trị này đều nhỏ hơn các giá trị phân ly tương ứng của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ . Điều này hoàn toàn phù hợp với các phân tích trước đó về năng lượng liên kết của các nano cluster AuM (M = V-Ni) là nhỏ hơn so với AuSc và AuTi (Hình 4.3). Tuy nhiên, độ bền của các nano cluster cũng được xác định bởi miền có năng lượng phân ly thấp hơn. Các nano cluster pha tạp Ti, V, Mn được xác định kém bền hơn so với các nano cluster khác, năng lượng tối thiểu cần thiết để phân ly các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{V}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  thành  $\text{Au}_8\text{M}^{2+}$  và Au tương ứng là 2,20 eV; 2,12 eV và 2,17 eV. Ngược lại, các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$  có độ bền cao hơn vì năng lượng cần thiết để kích hoạt phản ứng phân ly theo kênh phân ly này lần lượt là 2,79 eV; 2,77 eV; 3,07 eV và 3,05 eV. Đáng chú ý, giá trị  $DE$  theo cả sáu kênh phân ly của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$  đều lớn, do đó

nano cluster  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$  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. Nhìn chung, xu hướng phân ly của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  tương tự với nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}$  [46]. Điều này chứng minh nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  có thể được coi như là họ của nano cluster  $\text{Au}_{19}\text{M}$ .



Hình 4.4. Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) theo các kênh phân ly (4.4)  $\rightarrow$  (4.9).

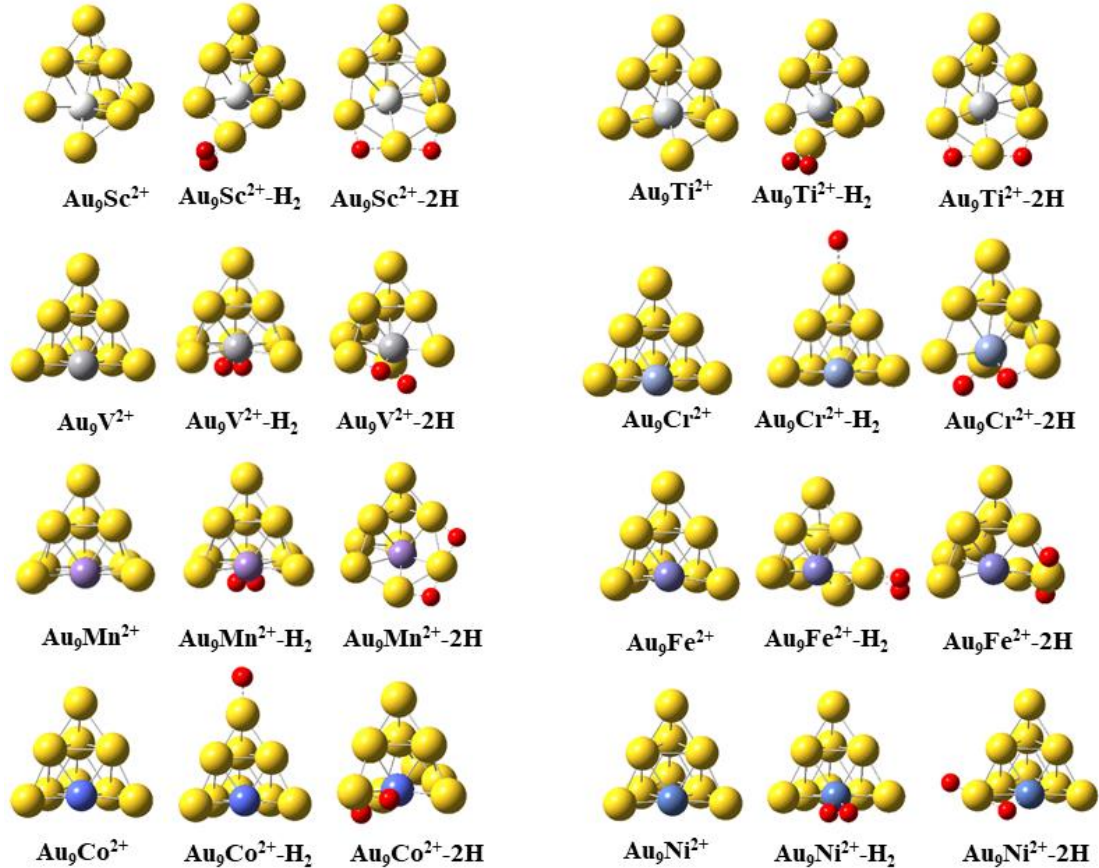
### 4.1.3. Tương tác của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ với $\text{H}_2$

#### 4.1.3.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}@H_2$

Cấu trúc hình học bền của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) hấp phụ  $\text{H}_2$  được xây dựng dựa trên quy trình tính toán được trình bày ở Chương 2. Chúng tôi tiến hành gắn phân tử/hai nguyên tử hydrogen vào tất cả các vị trí khả dĩ của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  bền đã xác định trước đó. Tiếp theo, chúng tôi tiến hành tối ưu cấu trúc hình học cùng với spin khác nhau sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ dưới chức năng BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-pp, cc-pVDZ và SDD sử dụng lần lượt cho các nguyên tử Au, M và H. Các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sẽ được tiếp tục tối ưu sử dụng cùng mức phiếm hàm kết hợp với bộ hàm cơ sở lớn hơn cụ thể: cc-pVTZ-PP sử dụng Au, cc-pVTZ sử dụng cho kim loại chuyển tiếp M và SDD áp dụng cho H. Cần lưu ý, tất cả các tính toán đều được kiểm tra tần số dao động để đảm bảo không có tần số âm. Từ đó thu được các giá trị năng lượng electron, năng lượng dao động điểm không, độ bội spin, cấu trúc hình học bền và các đồng phân lân cận. Kết quả thu được hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$



và hấp phụ hai đơn nguyên tử H (hấp phụ phân ly)  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Với mỗi dạng hấp phụ, chúng tôi thu được rất nhiều đồng phân, tuy nhiên chỉ những đồng phân có năng lượng thấp nhất sẽ được nghiên cứu tập trung phân tích. Kết quả thu được trình bày trong Hình 4.5.



Hình 4.5. Cấu trúc hình học bên của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Màu vàng, màu đỏ đại diện cho các nguyên tử Au và H. Các màu trắng, xám, chì, màu đỏ tươi, tím, tím, xanh dương và màu xanh đậm biểu diễn các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni.

Hình 4.5 cho thấy cấu trúc hình học của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  có dạng cấu trúc tứ diện bị bóp méo, trong đó nguyên tử Sc và Ti được bao bọc một phần bởi khung  $\text{Au}_9^{2+}$ . Trái lại, các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  với  $\text{M} = \text{V-Ni}$ , cấu trúc hình học của các nano cluster hợp kim này có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện. Trong đó, một nguyên tử Au được thay thế bởi một nguyên tử kim loại chuyển tiếp M tại vị trí tâm cạnh. Đáng chú ý, sự hấp phụ phân tử hydrogen không có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Điều này được giải thích do sự hấp phụ trên các vị trí cầu nối Au-M và Au-Au hoặc các nguyên tử Au đỉnh không bền về mặt năng lượng. Hình 4.5 cho thấy, vị trí hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$  trên các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

có thể được phân thành hai nhóm. Nhóm thứ nhất: với các nano cluster  $Au_9V^{2+}$  và  $Au_9Ni^{2+}$ , phân tử hydrogen có xu hướng hấp phụ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp bề mặt V và Ni. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đó, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp là một trong những vị trí được ưa thích đối với sự hấp phụ phân tử hydrogen. Chẳng hạn như, nghiên cứu của L. Gou và cộng sự về khả năng hấp phụ hydrogen trên nano cluster  $Al_nCr$  ( $n = 1-13$ ) cho thấy, phân tử hydrogen ưa thích hấp phụ trên bề mặt nguyên tử pha tạp Cr [134]. Gần đây, sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim  $Al_nRh$  ( $n = 1-10$ ),  $Al_nRh_2$  ( $n = 1-9$ ) và  $Mg_nRh$  ( $n = 1-10$ ) cũng cho thấy hydrogen được ưu tiên hấp phụ trên bề mặt nguyên tử kim loại chuyển tiếp Rh [135-137]. Bức tranh tương tự cũng được quan sát đối với nano cluster hợp kim  $Mg_nCo$  ( $n = 1-10$ ), khi đó nguyên tử pha tạp Co bề mặt trở thành vị trí hoạt động mạnh nhất cho sự hấp phụ  $H_2$  [138]; 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  $M = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe$  và  $Co$ . Các quan sát tương tự cũng được báo cáo đối với nano cluster  $AgCu, AgCo$  và  $AgCr$  đã chứng minh ảnh hưởng của kích thước và thành phần nano cluster hợp kim đối với sự tương tác với  $H_2$  [139, 140].

Vị trí hấp phụ hydrogen có thể được giải thích thông qua số phối trí của nguyên tử (N). Nghiên cứu trước đây đã chỉ ra ảnh hưởng của số phối trí nguyên tử tới vị trí hấp phụ ưa thích của hydrogen. Nghiên cứu khối phổ thời gian bay và quang phổ phân ly đa photon hồng ngoại của các nano cluster  $Al_nRh^+$  đã chỉ ra rằng ở kích thước nhỏ, nguyên tử hydrogen ưa thích liên kết với nguyên tử Al, khi đó nguyên tử pha tạp Rh được bao bọc bởi số phối trí bão hòa [135]. Tính toán năng lượng hấp phụ của các hạt Au đã chỉ ra mối quan hệ nghịch đảo giữa số phối trí của nguyên tử bề mặt và năng lượng hấp phụ của nó, nghĩa là nguyên tử có số phối trí thấp hơn sẽ thuận lợi hơn cho vị trí hấp phụ. Điều này có thể giải thích với các nano cluster  $Au_9Cr^{2+}-H_2$ ,  $Au_9Mn^{2+}-H_2$ ,  $Au_9Fe^{2+}-H_2$  và  $Au_9Co^{2+}-H_2$  hydrogen ưa thích hấp phụ vào vị trí Au ở đỉnh ( $N_{Au} = 3$ ) thay vì hấp phụ trên bề mặt nguyên tử pha tạp M ( $N_M = 6$ ). Bức tranh này cũng được quan sát trên các nano cluster  $Al_nCr$  và  $Al_nRh_2^+$ , vị trí hấp phụ hydrogen bị ảnh hưởng chủ yếu bởi số phối trí thấp của nguyên tử pha tạp [136, 141].

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, sau quá trình hấp phụ phân tử, phân tử hydrogen được hấp phụ có thể phân ly và dẫn đến sự biến đổi cấu trúc của nano cluster [138, 141]. Tuy nhiên, các tính toán của chúng tôi cho thấy, ngoại trừ nano

cluster  $Au_9Mn^{2+}-2H$  cấu trúc hình học bền của các nano cluster nghiên cứu hầu hết được bảo toàn. Hình 4.5 chỉ ra nano cluster  $Au_9Mn^{2+}$  sau khi phân ly  $H_2$ , nguyên tử Mn được bọc bởi lồng  $Au_9^{2+}$  tương tự như  $Au_9Sc^{2+}-2H$  và  $Au_9Ti^{2+}-2H$ . So với hấp phụ phân tử  $H_2$ , cấu trúc hình học của nano cluster  $Au_9V^{2+}-2H$  và  $Au_9Cr^{2+}-2H$  có biến dạng nhỏ, khi đó nguyên tử pha tạp bị kéo nhẹ ra khỏi mặt tam giác của cấu trúc tứ diện. Có thể thấy, có hai vị trí hấp phụ phân tử  $H_2$ : 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 ( $M = Sc, Ti$  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 ( $M = V, Cr, Co$  và  $Ni$ ). Đáng chú ý, đối với nano cluster  $Au_9Fe^{2+}-2H$ , 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.

Vị trí hấp phụ của nguyên tử hydrogen trên các nano cluster không những bị ảnh hưởng bởi số phối trí mà còn ảnh hưởng bởi sự khác biệt về độ âm điện giữa các nguyên tử M, H và Au [135]. Theo Pauling, độ âm điện của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M ( $\chi_M$ ) tăng dần từ Sc ( $\chi_{Sc} = 1,36$ ) đến Ni ( $\chi_{Ni} = 1,91$ ), trong khi  $\chi_{Au}$  và  $\chi_H$  lần lượt có giá trị bằng 2,54 và 2,2. Vì liên kết chủ yếu là lực hút tĩnh điện được tạo ra bởi sự dịch chuyển electron giữa các nguyên tử có sự khác biệt về độ âm điện lớn, nên sự hình thành liên kết giữa bề mặt M và H nhìn chung là thuận lợi.

#### 4.1.3.2. Độ bền vững của nano cluster $Au_9M^{2+}@H_2$

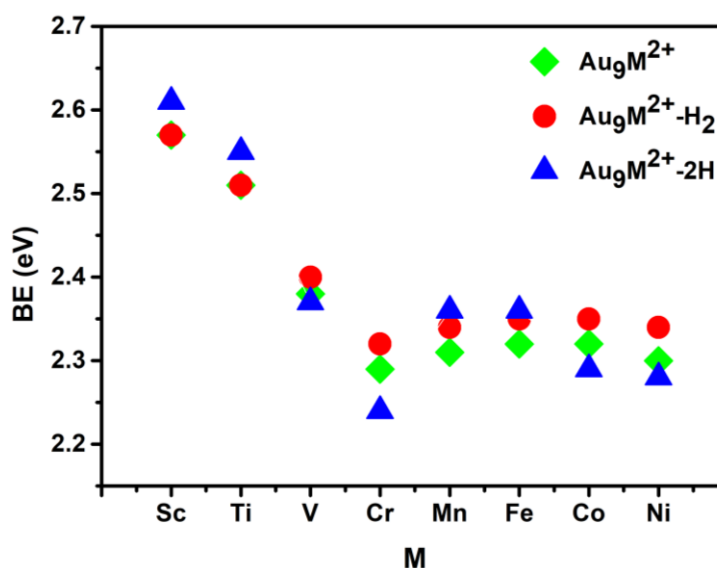
Độ bền ở trạng thái tĩnh của quá trình hấp phụ hydrogen trên các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  được kiểm tra bằng năng lượng liên kết trung bình của chúng ( $BE$ , eV). Năng lượng liên kết trung bình là một yếu tố quan trọng đánh giá độ bền tương đối của các nano cluster nói chung, nó phản ánh năng lượng liên kết hoặc năng lượng để phá vỡ trong phản ứng hóa học. Trong luận án này, chúng tôi tập trung đánh giá năng lượng liên kết của hai loại hấp phụ: hấp phụ phân tử hydrogen  $Au_9M^{2+}-H_2$  và hấp phụ phân ly  $Au_9M^{2+}-2H$  ( $M = Sc-Ni$ ). Giá trị  $BE$  của hai loại hấp phụ trên được tính toán dựa trên phương trình 4.8 và 4.9.

$$BE(Au_9M^{2+}H_2) = \frac{1}{12} [7E(Au) + 2E(Au^+) + E(M) + 2E(H) - E(Au_9M^{2+}H_2)] \quad (4.8)$$

$$BE(Au_9M^{2+} - 2H) = \frac{1}{12} [7E(Au) + 2E(Au^+) + E(M) + 2E(H) - E(Au_9M^{2+} - 2H)] \quad (4.9)$$

Trong đó,  $E$  là tổng năng lượng của các nano cluster và các nguyên tử. Tất cả các giá trị năng lượng đều được tính toán được từ lý thuyết DFT. Kết quả  $BE$  của các

nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ , nano cluster hấp phụ phân tử hydrogen  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$  và hấp phụ hai nguyên tử hydrogen  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  được biểu diễn trên Hình 4.6. Các giá trị tương ứng được liệt kê trong Bảng 4.2.



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

Hình 4.6 cho thấy các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  trước khi hấp phụ hydrogen có độ ổn định tương đối cao hơn so với các nano cluster pha tạp kim loại nặng hơn nằm ở cuối dãy  $3d$   $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{V-Ni}$ ). Cụ thể,  $BE$  của  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  có giá trị lần lượt là 2,57 eV và 2,51 eV, trong khi với các nano cluster pha tạp khác có giá trị nằm trong khoảng từ 2,30 eV ÷ 2,40 eV. Sự tăng cường độ bền vững của hai nano cluster này là do sự khác biệt về năng lượng liên kết giữa các phân tử  $\text{AuM}$  và  $\text{Au}_2$ , trong đó  $BE$  của  $\text{AuSc}$  (2,87 eV) lớn hơn đáng kể so với giá trị  $BE$  của  $\text{AuV}$  (2,51),  $\text{AuCr}$  (2,28 eV),  $\text{AuMn}$  (2,01 eV),  $\text{AuFe}$  (1,90 eV),  $\text{AuCo}$  (2,22 eV),  $\text{AuNi}$  (2,55 eV) và  $\text{Au}_2$  (2,30 eV).

Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) đã được giải thích dựa trên năng lượng liên kết giữa các phân tử  $\text{Au-M}$  và được phân tích và trình bày chi tiết trước đó và trong công bố trước đây của chúng tôi [126]. Liên kết tương đối mạnh giữa  $\text{Au}$  và  $\text{Sc/Ti}$  so với  $\text{Au}$  và  $M = \text{V-Ni}$ , do đó sự thay thế một nguyên tử  $\text{Au}$  bằng nguyên tử  $\text{Sc/Ti}$  làm thay đổi cấu trúc tứ diện hoàn hảo  $\text{Au}_{10}^{2+}$ . Ngoài ra, độ mạnh liên kết  $\text{Au-Sc}$  và  $\text{Au-Ti}$  lớn hơn so với liên kết  $\text{Au-Au}$  cũng làm cho các nguyên tử pha tạp có xu hướng thay thế vào vị trí có số phối vị cao, hình thành cấu trúc dạng lồng của  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ . Xu hướng biến đổi ngược lại được

quan sát thấy ở các phân tử AuM (M = V-Ni), tại đó giá trị liên kết giữa các phân tử này xấp xỉ bằng với phân tử Au<sub>2</sub>, kết quả cấu trúc hình học của các nano cluster này có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>.

*Bảng 4.2.* Năng lượng liên kết trung bình (*BE*, eV) của các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> và Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-2H (M = Sc-Ni).

M	<i>BE/eV</i>	
	Au <sub>9</sub> M <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub>	Au <sub>9</sub> M <sup>2+</sup> -2H
Sc	2,57	2,61
Ti	2,51	2,55
V	2,40	2,37
Cr	2,32	2,24
Mn	2,34	2,36
Fe	2,34	2,36
Co	2,35	2,29
Ni	2,34	2,28

Giá trị *BE* của các nano cluster là một trong những thông số để đánh giá bản chất của quá trình hấp phụ hydrogen được ưu tiên về mặt năng lượng. So với các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> khi chưa hấp phụ hydrogen, các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> (M = V-Ni) có giá trị *BE* tăng khoảng 0,2 eV ÷ 0,3 eV. Trái lại, nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> có giá trị *BE* không đổi so với *BE* của Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>. Điều này cho thấy, đối với tất cả các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>, sự hấp phụ một phân tử hydrogen được ưu tiên về mặt năng lượng. Ngược lại, độ bền của các nano cluster trong trường hợp hấp phụ phân ly hydrogen bị thay đổi đáng kể. Cụ thể, đối với các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-2H, giá trị *BE* tăng với nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup>-2H và Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>-2H lần lượt là 2,61 eV và 2,55 eV, trong khi giá trị này giảm nano cluster Au<sub>9</sub>V<sup>2+</sup>-2H (2,37 eV) và Au<sub>9</sub>Cr<sup>2+</sup>-2H (2,24 eV). Sau đó, *BE* của các nano cluster Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>-2H và Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>-2H tăng trở trước khi giảm dần đối với M = Cr và Ni. Đáng chú ý, phân tích kết quả trong Hình 4.6 thu được giá trị *BE* của các nano cluster hấp phụ phân ly Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-2H (M = Sc, Ti, Mn, Fe) là cao hơn so với chính chúng trong trường hợp hấp phụ phân tử Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>, cho thấy sự hấp phụ phân ly H<sub>2</sub> sau khi hấp phụ phân tử diễn ra thuận lợi hơn ở các nano cluster pha tạp này. Bức tranh ngược lại được quan sát đối với các nano cluster Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup> với M = V, Cr, Co và Ni, tại các nano cluster này sự hấp phụ phân ly không có khả năng xảy ra.

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

Quá trình tích tụ của các phân tử nhỏ trên bề mặt được gọi là sự hấp phụ. Tùy vào bản chất của tương tác giữa chất hấp phụ và bề mặt mà hấp phụ có thể được phân loại thành hai dạng là hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học. Hấp phụ vật lý được đặc trưng bởi lực Van der Waals, trong khi hấp phụ hóa học lại được đặc trưng bởi liên kết hóa học. Quá trình hấp phụ bị ảnh hưởng và chi phối bởi nhiều thông số khác nhau như: nano cluster vật chủ, loại hấp phụ và quan trọng là hàng rào năng lượng giữa chất hấp phụ và bề mặt. Quá trình hấp phụ hydrogen trên các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  có thể được hiểu chi tiết thông qua các phân tích kiểm tra về đặc điểm liên kết của phân tử hoặc hai đơn nguyên tử hydrogen trong một phép cân bằng hóa học cụ thể. Để có được những hiểu biết cơ bản của quá trình hấp phụ  $H_2$  trên các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ , chúng tôi tiến hành tính toán năng lượng hấp phụ, độ dài liên kết H-H cho cả hai quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen. Các tính toán được xác định thông qua biểu thức 4.10 và 4.11.

$$E_{ads}(Au_9M^{2+} - H_2) = E(Au_9M^{2+}) + E(H_2) - E(Au_9M^{2+} - H_2) \quad (4.10)$$

$$E_{ads}(Au_9M^{2+} - 2H) = E(Au_9M^{2+}) + E(H_2) - E(Au_9M^{2+} - 2H) \quad (4.11)$$

Trong đó:  $E(Au_9M^{2+})$ ,  $E(H_2)$ ,  $E(Au_9M^{2+}-H_2)$  và  $E(Au_9M^{2+}-2H)$  với  $M = Sc-Ni$  là năng lượng có được trong quá trình tối ưu hóa cấu trúc hình học bền của các nano cluster tương ứng  $Au_9M^{2+}$ ,  $H_2$ ,  $Au_9M^{2+}-H_2$  và  $Au_9M^{2+}-2H$ . Kết quả tính toán được biểu diễn trên Bảng 4.3.

Kết quả tính toán độ dài liên kết H-H ( $d_{H-H}$ , Å) của các nano cluster  $Au_9M^{2+}-H_2$  có độ lớn nằm trong khoảng  $0,79 \text{ \AA} \div 0,82 \text{ \AA}$ , giá trị này bị kéo dài đáng kể so với độ dài liên kết của phân tử  $H_2$  ( $0,75 \text{ \AA}$ ). Điều này cho thấy  $H_2$  đã được kích hoạt khi hấp phụ. Trái lại, đối với các nano cluster  $Au_9M^{2+}-2H$ , khoảng cách giữa hai nguyên tử hydrogen nằm trong khoảng  $3,22 \text{ \AA} \div 3,60 \text{ \AA}$ , chứng minh 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 cho thấy sự hình thành  $Au_9M^{2+}-H_2$  được ưa thích hơn vì tất cả giá trị năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ , eV) đối với phân tử hydrogen là dương và nằm trong khoảng  $0,32 \text{ eV} \div 0,44 \text{ eV}$ . Ngược lại, các nano cluster  $Au_9Cr^{2+}-2H$ ,  $Au_9Co^{2+}-2H$  và  $Au_9Ni^{2+}-2H$  có các giá trị  $E_{ads}$  âm, điều này chỉ ra sự hấp phụ phân ly  $H_2$  trên các nano cluster này là thu nhiệt và khó xảy ra. Xu hướng trên có thể được giải thích dựa trên năng lượng liên kết trung bình của các nano cluster này giảm so với các nano cluster  $Au_9Cr^{2+}$ ,  $Au_9Co^{2+}$  và  $Au_9Ni^{2+}$  trần. Đáng chú ý, giá trị  $E_{ads}$  của các quá trình

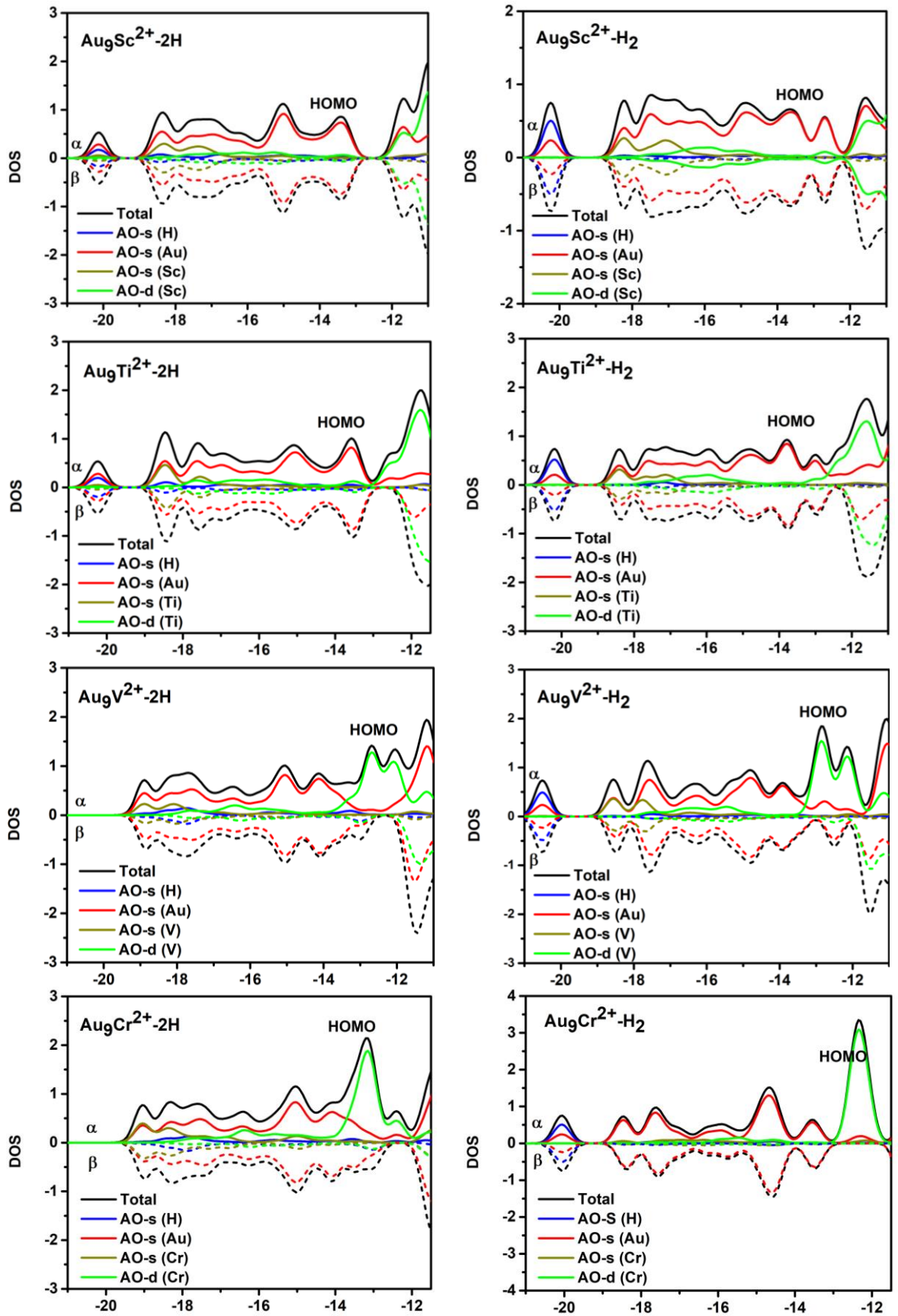
hấp phụ phân ly  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}\text{-2H}$ ,  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}\text{-2H}$ ,  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}\text{-2H}$  và  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}\text{-2H}$  cao hơn so với các giá trị  $E_{ads}$  cho quá trình hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$ . Điều này cho thấy sự hấp phụ phân ly  $\text{H}_2$  trên các nano cluster này là toả nhiệt và được ưu tiên về mặt nhiệt động học. Nói cách khác, các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$  và  $\text{Ni}$ ) hấp phụ phân tử được ưu tiên hơn. Ngược lại,  $\text{H}_2$  tiếp cận trên bề mặt của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn}$  và  $\text{Fe}$ ), ban đầu nó trải qua quá trình hấp phụ phân tử và cuối cùng phân ly để tạo thành liên kết bền với các nano cluster. Ngoài ra, quá trình hấp phụ phân ly không chỉ bị ảnh hưởng bởi năng lượng hấp phụ mà còn chịu ảnh hưởng bởi hàng rào kích hoạt.

*Bảng 4.3.* Năng hấp phụ ( $E_{ads}$ , eV) và độ dài liên kết H-H ( $d_{\text{H-H}}$ , Å) của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ).

M	$E_{ads}/\text{eV}$		$d_{\text{H-H}}/\text{Å}$	
	$\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{H}_2$	$\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$	$\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$	$\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$
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

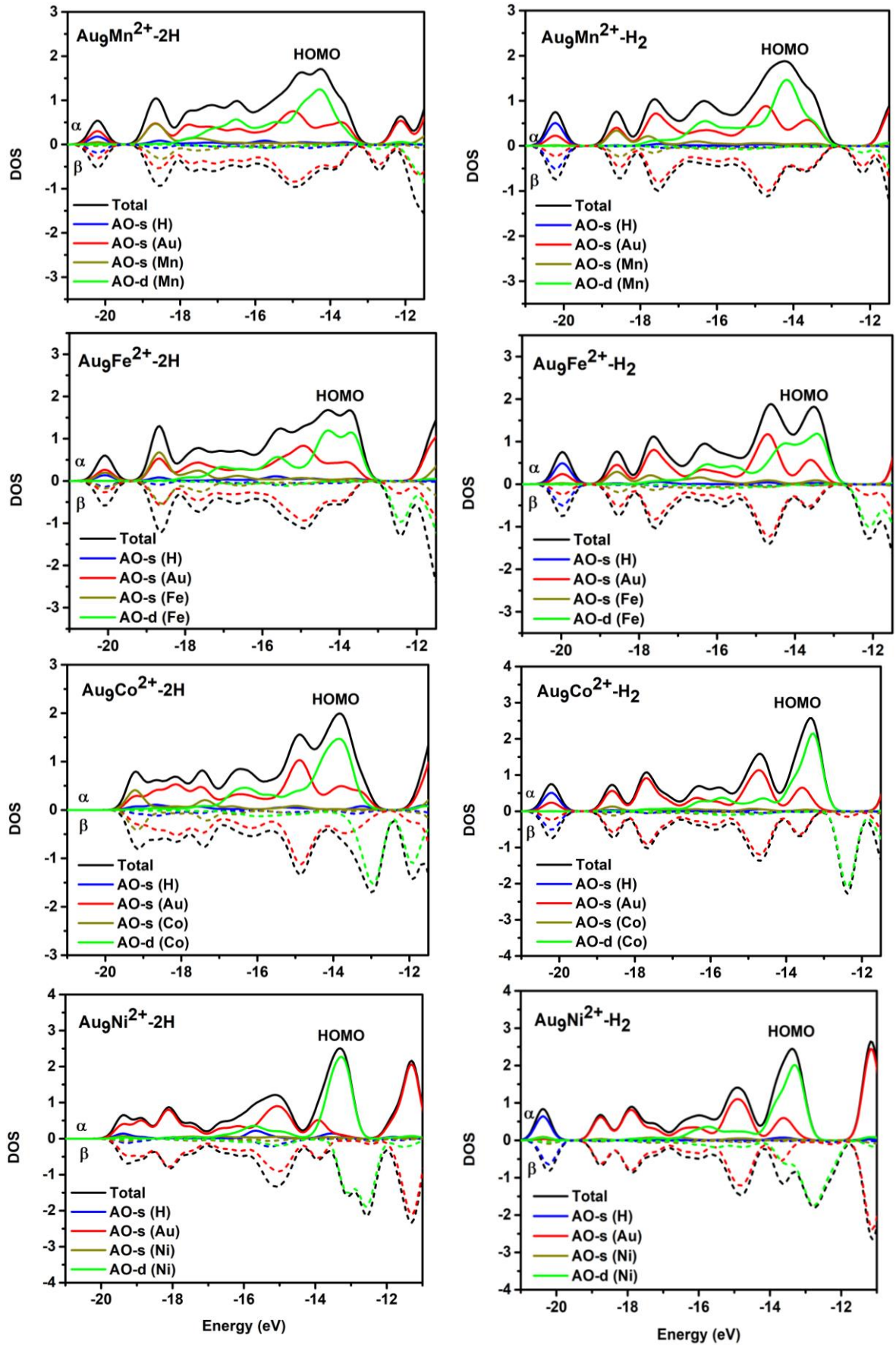
Để nghiên cứu bản chất liên kết hydrogen được hấp phụ trên nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ , chúng tôi phân tích mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) và mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) đối với cả hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử hydrogen  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$  và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Kết quả được lần lượt biểu diễn trên các Hình 4.7 và Hình 4.8.

Hình 4.7 và Hình 4.8 biểu diễn mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ). Trong đó, các đường nét liền và đường nét đứt lần lượt biểu diễn các trạng thái spin-up ( $\alpha$ ) và spin-down ( $\beta$ ).



Hình 4.7. Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  ( $M = \text{Sc-Cr}$ ).





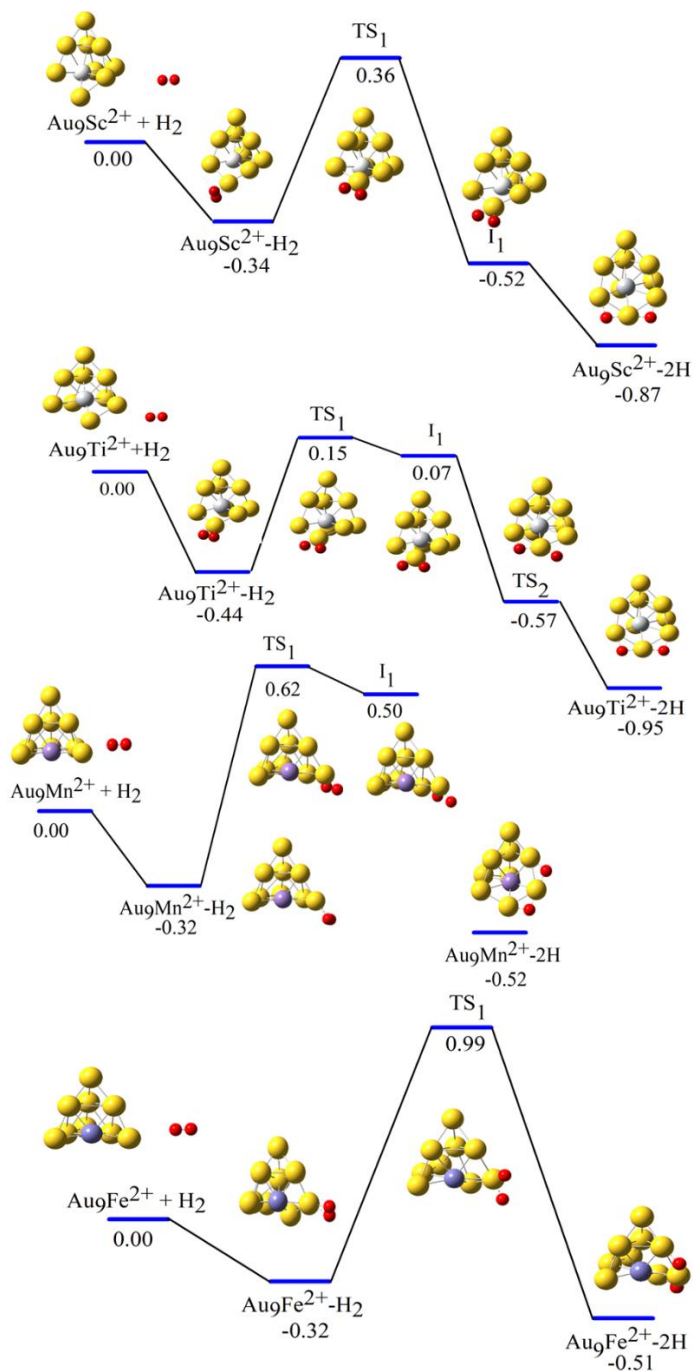
Hình 4.8. Phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử từng phần (pDOS) của các nano cluster bền Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub> và Au<sub>9</sub>M<sup>2+</sup>-2H (M = Mn-Ni).

Phân tích kết quả trong Hình 4.7 và 4.8 cho thấy: với các nano cluster hấp phụ vật lý (hấp phụ phân tử) như  $\text{Au}_9\text{V}^{2+}\text{-H}_2$ ,  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}\text{-H}_2$ ,  $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}\text{-H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2$ , các trạng thái điện tử liên kết với hydrogen hấp phụ (đường màu da trời) chủ yếu nằm ở vùng năng lượng thấp (-20,5 eV). Các trạng thái này được phân tách riêng biệt ra khỏi vùng năng lượng của nano cluster (> -19 eV), do đó ở các nano cluster này có sự đóng góp của liên kết hóa học vào bản chất liên kết giữa các phân tử hydrogen là tương đối nhỏ. Ngược lại, các trạng thái điện tử liên kết với hydrogen trong các nano cluster ưa thích liên kết hóa học như  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}\text{-2H}$ ,  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}\text{-2H}$ ,  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}\text{-2H}$  và  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}\text{-2H}$  thể hiện sự tương tác mạnh mẽ giữa các trạng thái. Cụ thể, các trạng thái điện tử hydrogen nằm ở vùng năng lượng thấp (-20,5 eV) khuếch tán mạnh sang phía vùng năng lượng cao (> -19 eV), làm giảm đặc tính  $\text{H}_2$  nằm ở vùng năng lượng thấp. Hơn nữa, liên kết thường có sự chuyển đổi điện tử, do đó đặc tính của các điện tử bên ngoài có thể ảnh hưởng đến vị trí hấp phụ. Hình 4.7 và Hình 4.8 chỉ ra, đối với các nano cluster hấp phụ phân ly  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  (M = Sc, Ti, Mn và Fe) các trạng thái HOMO được đóng góp đáng kể bởi các quỹ đạo *s*-Au, điều này cho thấy hydrogen có khả năng liên kết với các nguyên tử Au ở các nano cluster này. Mặt khác, các trạng thái HOMO của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$  chủ yếu được đặc trưng bởi quỹ đạo *3d*-M, một lần nữa khẳng định sự hấp phụ hydrogen nếu bỏ qua ảnh hưởng của số phối trí, sẽ ưu tiên về vị trí M trên bề mặt của nano cluster.

Để hiểu được sâu hơn về cơ chế hấp phụ phân ly của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  (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  $\text{H}_2$  trên các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$  với M = Sc, Ti, Mn và Fe.

Hình 4.9 cho thấy tương tác của  $\text{H}_2$  với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$  có thể được mô tả như sau: đầu tiên  $\text{H}_2$  được ưu tiên về mặt năng lượng (-0,34 eV đối với các chất phản ứng) để liên kết với một nguyên tử Au ở một cạnh của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ . Tuy nhiên, để kích hoạt phân tử hydrogen hấp phụ, cần có trạng thái chuyển tiếp ( $\text{TS}_1$ ) liên quan đến quá trình phân ly với hàng rào kích hoạt là 0,70 eV (+0,36 eV) so với trạng thái hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$  (-0,34 eV). Trước khi đạt đến trạng thái cuối cùng, nano cluster này dễ dàng đi qua một trạng thái trung gian ( $\text{I}_1$ , -0,52 eV) ở mức

năng lượng thấp hơn 0,88 eV. Sau đó, trạng thái cuối cùng H<sub>2</sub> phân ly hoàn toàn nằm ở -0,87 eV và -0,43 eV đối với các chất phản ứng và trạng thái hấp phụ H<sub>2</sub> (-0,34 eV).



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 H<sub>2</sub> trên các nano cluster Au<sub>9</sub>Sc<sup>2+</sup>, Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup>, Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Fe<sup>2+</sup>.

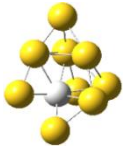
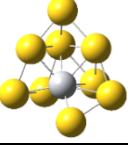
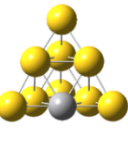
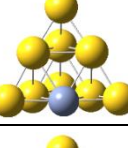
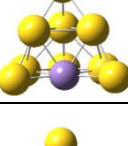
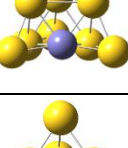
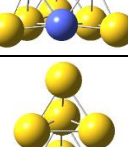
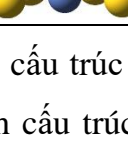
Cơ chế tương tự được phân tích với các nano cluster Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>. Hình 4.9 cho thấy các mức năng lượng được kích hoạt dự đoán cho các trạng thái chuyển tiếp (TS) và chất trung gian (I) liên quan đến sự hấp phụ phân ly H<sub>2</sub> trên các nano cluster Au<sub>9</sub>Ti<sup>2+</sup> và Au<sub>9</sub>Mn<sup>2+</sup>. Đáng chú ý, con đường phản ứng không hoàn chỉnh quan

sát được đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  được hấp phụ có thể bỏ qua rào cản năng lượng khác, có thể cao hơn trước khi đạt đến trạng thái cuối cùng phân ly  $\text{H}_2$ . Tuy nhiên, các mức năng lượng được trình bày ở đây vẫn rất hữu ích cho việc hiểu biết về bẫy động học có thể có của hydrogen liên quan đến trạng thái chuyển tiếp, trạng thái trung gian và phân ly. Cụ thể, việc kích hoạt  $\text{H}_2$  được hấp phụ trên phân tử  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  cần phải vượt qua rào năng lượng 0,59 eV đối với  $\text{TS}_1$  (+0,15 eV) đối với trạng thái hấp phụ  $\text{H}_2$  (-0,44 eV). Sau đó, nano cluster có bề mặt năng lượng giảm nhẹ thông qua trạng thái trung gian  $\text{I}_1$  và trạng thái chuyển tiếp thứ hai  $\text{TS}_2$  với các rào cản năng lượng là 0,08 eV đối với  $\text{I}_1$  (+0,07 eV) và 0,64 eV đối với  $\text{TS}_2$  (-0,57 eV) trước khi  $\text{H}_2$  được phân ly hoàn toàn để tạo thành sản phẩm cuối cùng  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}-2\text{H}$  (-0,95 eV). Đối với nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$ , một rào cản năng lượng là -0,32 eV được tìm thấy đối với các chất phản ứng hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$ . Tuy nhiên việc kích hoạt  $\text{H}_2$  bị hấp phụ lên trạng thái chuyển tiếp ( $\text{TS}_1$ , 0,62 eV) cho thấy cần vượt qua rào cản năng lượng là 0,94 eV. So sánh rào cản năng lượng của các nano cluster pha tạp Sc và Ti lần lượt là 0,70 eV và 0,59 eV, giá trị rào cản năng lượng của nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  là lớn hơn cả (0,94 eV). Trạng thái trung gian  $\text{I}_1$  với rào cản năng lượng là 0,12 eV (+0,50 eV). Năng lượng kích hoạt được dự đoán trong trường hợp hấp phụ phân ly hydrogen trên nano cluster  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$  là lớn nhất 1,31 eV.

Mặc dù các sản phẩm cuối cùng của quá trình phân ly  $\text{H}_2$  trên các nano cluster  $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$  có năng lượng tương đối thấp lần lượt là -0,87 eV, -0,52 eV và -0,51 eV so với các kênh tương ứng của chúng nhưng 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  $\text{H}_2$  được hấp phụ phân tử trên các nano cluster. Điều này có thể kết luận sự hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$  là thuận lợi đối với các nano cluster, nhưng quá trình hấp phụ phân ly  $\text{H}_2$  của chúng khó có thể xảy ra nếu không có các kích thích bên ngoài, đặc biệt là nano cluster  $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$ . Trái lại, nano cluster  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  quá trình kích hoạt phân ly  $\text{H}_2$  cần một rào cản năng lượng nhỏ nhất 0,15 eV, do đó nano cluster  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$  được coi là siêu nguyên tử tiềm tăng trong quá trình tích trữ hydrogen.

Dựa trên các phân tích đánh giá về sự tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) đã thấy được cơ chế ảnh hưởng của tương tác điện tử  $s-d$  đến cấu trúc hình học bên của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) và sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ . Kết quả 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	$3d^54s^2$	$1S^21P^42S^21P^23d_{Mn}^{4\uparrow}$	Mn: đóng góp 2 điện tử $4s$ , 1 điện tử $3d$ .		0,32	0,52	0,94
Fe	$3d^64s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d_{Fe}^{3\uparrow}$	Fe: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0,32	0,51	1,31
Co	$3d^74s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^23d_{Co}^{2\uparrow}$	Co: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0,34	-0,33	-
Ni	$3d^84s^2$	$1S^21P^42S^21P^21D^23d^43d_{Ni}^{1\uparrow}$	Ni: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0,38	-0,33	-

Phân tích kết quả trong Bảng 4.4 cho thấy, cấu trúc điện tử của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành cấu trúc hình học bền các nano cluster này. Cấu trúc hình học bền của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  tồn tại cấu trúc dạng lồng và cấu trúc tứ diện đối xứng tương ứng với hai quy luật hình thành cấu trúc điện

tử. Cụ thể, cấu trúc điện tử của các nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  và  $Au_9Ti^{2+}$  được điền đầy theo quy tắc hình cầu tương ứng  $1S^21P^61D^2$ , kết quả cấu trúc hình học bền có cấu trúc dạng lồng. Ngược lại, đối với các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = V-Ni$ ) cấu trúc điện tử có sự hình thành theo quy tắc trường tứ diện với 20 điện tử, do đó cấu trúc hình học bền có xu thế giữ nguyên cấu trúc tứ diện của nano cluster  $Au_{10}^{2+}$ .

Kết quả nghiên cứu sự tương tác của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  với hydrogen cho thấy sự tương tác điện tử  $s-d$  đóng vai trò quyết định đến quá trình hấp phụ được ưu tiên là hấp phụ phân tử hydrogen  $Au_9M^{2+}-H_2$  hay hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen  $Au_9M^{2+}-2H$ .  $E_{ads}$  của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc, Ti, Mn$  và  $Fe$ ) trong trường hợp hấp phụ hai nguyên tử H lớn hơn so với trường hợp hấp phụ phân tử  $H_2$ . Như vậy, quá trình hấp phụ phân ly  $H_2$  trên các nano cluster này là tỏa nhiệt và được ưu tiên về mặt nhiệt động học. Điều này có thể được giải thích thông qua tương tác điện tử  $s-d$  trong các hệ nano cluster này, cụ thể các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có sự đóng góp ít nhất 2 điện tử hóa trị  $4s$ , 1 điện tử hóa trị  $3d$  và tất cả các điện tử định xứ trên orbital  $3d$  của nguyên tử kim loại chuyển tiếp là chưa ghép cặp. Cơ chế ngược lại quan sát được ở các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = V, Cr, Co$  và  $Ni$ ),  $E_{ads}$  của các nano cluster  $Au_9M^{2+}-H_2$  lớn hơn  $E_{ads}$  của các nano cluster  $Au_9M^{2+}-2H$ , điều này được giải thích là do chỉ có 1 điện tử hóa trị  $4s-M$  ( $M = V, Cr$ ) tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử. Ngoài ra, đối với nano cluster  $Au_9Co^{2+}$  và  $Au_9Ni^{2+}$  các điện tử định xứ trên orbital  $3d-M$  đã ghép cặp.

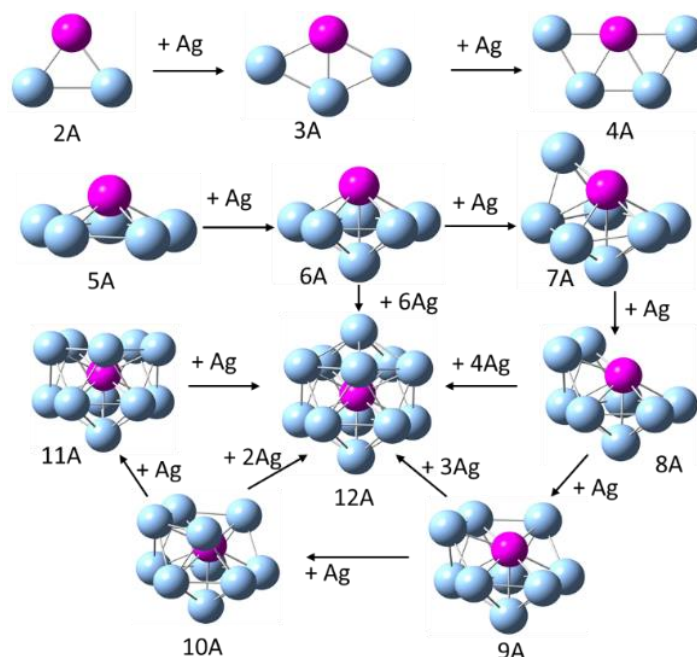
Các quả phân tích ở trên lần lượt đã được công bố trên tạp chí Chemical Physics Letters, “*DFT investigation of  $Au_9M^{2+}$  nanoclusters ( $M = Sc-Ni$ ): The magnetic superatomic behavior of  $Au_9Cr^{2+}$* ”, **2022**, 793, 139451 [126] và Chemical physics Letters, “*Exploring hydrogen adsorption on nanocluster systems: Insights from DFT calculations of  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ )*”, **2023**, 831, 1140838 [142].

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

### **4.2.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $Ag_nCr$**

Trong luận án này, tất cả các cấu trúc hình học bền của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được tối ưu lại kèm theo các phép tính tần số dao động và so sánh với các kết quả nghiên cứu trước đây [28]. Phiếm hàm 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. Sự phát triển cấu trúc hình học bên của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) được biểu diễn trên Hình 4.10.



Hình 4.10. Sự phát triển cấu trúc hình học bên của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ).

Quy luật phát triển cấu trúc hình học của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) tuân theo một quy luật rõ ràng. Đối với các nano cluster kích thước nhỏ  $n = 2-4$ , sự phát triển cấu trúc hình học của nano cluster này tuân theo quy luật cấu trúc hình thang, trong khi ở kích thước lớn hơn  $n = 5-12$  chúng tuân theo quy luật khối thập nhị diện. Hình 4.10 cho thấy cấu trúc hình học bên của nano cluster pha tạp có kích thước lớn hơn  $\text{Ag}_{n+1}\text{Cr}$  được hình thành bằng việc gắn thêm một nguyên tử Ag vào cấu trúc hình học bên của nano cluster có kích thước nhỏ hơn  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ . Trong khi cấu trúc hình học của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ưa thích dạng hình học phẳng ở kích thước nhỏ  $n = 2-5$  thì các nano cluster ở kích thước lớn hơn ( $n = 6-12$ ) lại có xu hướng phát triển cấu trúc hình học bên ở dạng ba chiều. Quá trình chuyển đổi cấu trúc hình học bên từ hai chiều sang ba chiều xảy ra tại kích thước  $n = 6$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về quy luật biến đổi cấu trúc hình học của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  [28]. 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  $\text{Ag}_n$ . Bức tranh này cũng quan sát được đối với các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{V}^+$ , nguyên tử V cũng được thay thế vào vị trí để tạo nhiều liên kết với Ag [47].

Cấu trúc hình học của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  có xu hướng hình thành và phát triển theo một kim tự tháp ngũ giác tại  $n = 6$ . Đáng chú ý, ở kích thước lớn hơn  $n = 7-12$ ,

các nano cluster này có xu hướng xây dựng lên cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác thứ hai, tạo thành một khối thập nhị diện đối xứng hoàn hảo tại  $n = 12$ . Thử ví hơn, nano cluster  $\text{Ag}_{12}\text{Cr}$  có cấu trúc thập nhị diện, trong đó nguyên tử Cr bị nhốt chặt ở vị trí tâm của lồng  $\text{Ag}_{12}$ , tạo nhiều liên kết nhất với các nguyên tử Ag.

#### 4.2.2. Độ bền vững của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$

Độ bền tương đối của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) được xác định thông qua kết quả phân tích  $BE$ ,  $\Delta_2E$  và  $DE$ .

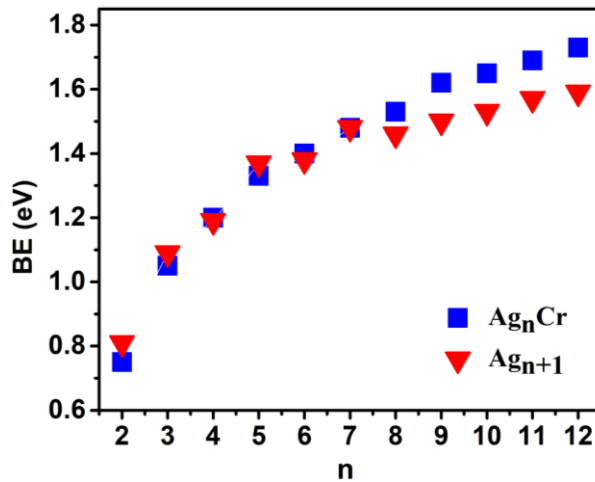
##### 4.2.2.1. Năng lượng liên kết của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nguyên tử Cr pha tạp tới độ bền của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ), chúng tôi phân tích và so sánh  $BE$  của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_{n+1}$ .  $BE$  của nano cluster được xác định theo biểu thức 4.12 và 4.13:

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

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

Trong đó,  $E(\text{Cr})$ ,  $E(\text{Ag})$ ,  $E(\text{Ag}_n\text{Cr})$  và  $E(\text{Ag}_{n+1})$  là tổng năng lượng electron của nguyên tử và nano cluster Cr, Ag,  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_{n+1}$ .



Hình 4.11. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_{n+1}$  ( $n = 2-12$ ).

Phân tích kết quả năng lượng liên kết trung bình được biểu diễn trong Hình 4.11 cho thấy  $BE$  của nano cluster  $\text{Ag}_{n+1}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  là một hàm đồng biến bậc nhất phụ thuộc theo kích thước. Năng lượng liên kết của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  có thể chia thành hai vùng rõ rệt. Đối với các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ở kích thước nhỏ ( $n \leq 7$ ),  $BE$  có giá trị nhỏ hơn so với  $BE$  của các nano cluster  $\text{Ag}_{n+1}$ . Ngược lại, ở kích thước lớn hơn  $n = 8-12$ , giá trị  $BE$  của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  cao hơn đáng kể so với nano cluster



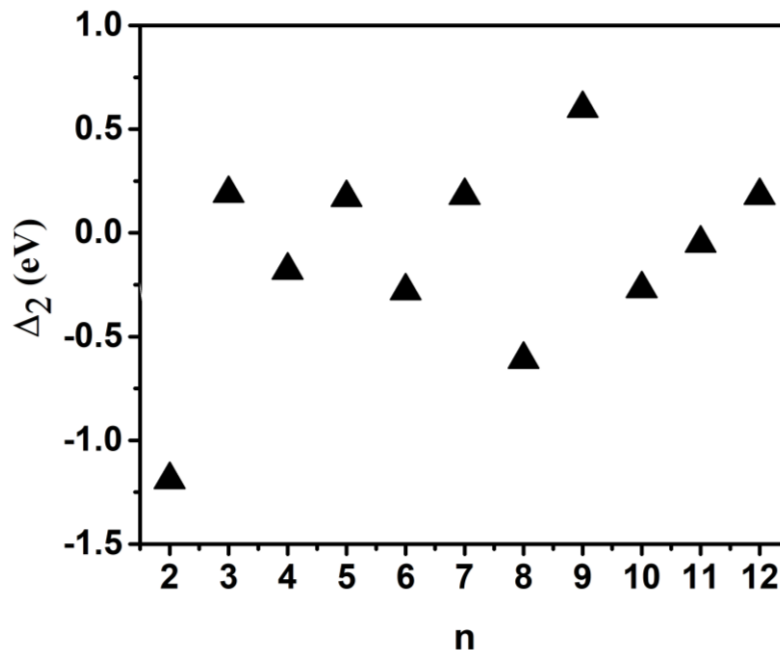
$Ag_{n+1}$ , đặc biệt tại kích thước  $n = 12$ . Như vậy, sự thay thế một nguyên tử Cr bằng một nguyên tử Ag đã dẫn đến sự biến đổi đáng kể cấu trúc hình học của nano cluster  $Ag_{n+1}$ . Điều này hoàn toàn trùng khớp với kết quả phân tích quá trình phát triển cấu trúc hình học của nano cluster  $Ag_nCr$  (Hình 4.10), sự hình thành cấu trúc thập nhị diện đối xứng hoàn hảo xảy ra tại kích thước  $n = 12$ .

#### 4.2.2.2. Sự chênh lệch năng lượng bậc hai

Độ bền vững tương đối của các nano cluster đối với các kích thước lân cận được xác định bằng việc phân tích sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV).  $\Delta_2E$  của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được xác định theo biểu thức 4.14:

$$\Delta_2E(Ag_nCr) = E(Ag_{n+1}Cr) + E(Ag_{n-1}Cr) - 2E(Ag_nCr) \quad (4.14)$$

Trong đó:  $E(Ag_nCr)$ ,  $E(Ag_{n+1}Cr)$ ,  $E(Ag_{n-1}Cr)$  và  $E(Ag_nCr)$  lần lượt là tổng năng lượng electron các nano cluster  $Ag_nCr$ ,  $Ag_{n+1}Cr$ ,  $Ag_{n-1}Cr$  và  $Ag_nCr$ .



Hình 4.12. Chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

Kết quả tính giá trị  $\Delta_2E$  của các nano cluster  $Ag_nCr$  được trình bày trên Hình 4.12. Các giá trị  $\Delta_2E$  thu được cho thấy cực đại chênh lệch năng lượng bậc hai được tìm thấy tại  $n = 9$  với  $\Delta_2E = 0,6$  eV, giá trị này cao hơn cả giá trị chênh lệch năng lượng bậc hai tại  $n = 12$  ( $\Delta_2E = 0,25$  eV), chứng minh nano cluster  $Ag_9Cr$  bền vững hơn so với các nano cluster ở kích thước lân cận khác. Trái lại, nano cluster  $Ag_2Cr$  có giá trị  $\Delta_2E$  nhỏ nhất, gợi ý nano cluster này kém bền nhất so với các nano

cluster ở kích thước lân cận khác. Ngoài ra, sự chênh lệch năng lượng bậc hai của các nano cluster ở các kích thước khác gần như không đổi.

#### 4.2.2.3. Năng lượng phân ly của nano cluster $Ag_nCr$

Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster  $Ag_nCr$  theo các kênh khác nhau là một trong những yếu tố để xác định độ bền nhiệt động lực học của các nano cluster. Trong mục này, chúng tôi tiến hành tính toán  $DE$  của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) theo hai kênh phân ly khả dĩ: (1) phân ly một nguyên tử Ag và (2) phân ly một nguyên tử Cr. Giá trị  $DE$  theo hai kênh phân ly khả dĩ nêu trên được xác định theo các phương trình 4.15 và 4.16 sau:

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

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

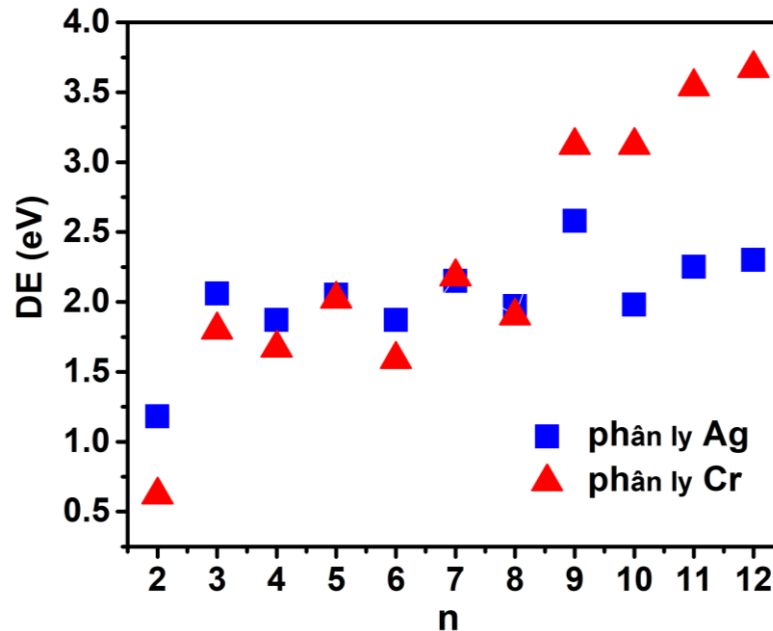
Kết quả được trình bày trong Bảng 4.5 và Hình 4.13.

Bảng 4.5. Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

Nano cluster	$DE$ (eV)	
	Phân ly Ag (1)	Phân ly Cr (2)
$Ag_2Cr$	1,18	0,62
$Ag_3Cr$	2,06	1,80
$Ag_4Cr$	1,87	1,67
$Ag_5Cr$	2,05	2,02
$Ag_6Cr$	1,87	1,59
$Ag_7Cr$	2,15	2,18
$Ag_8Cr$	1,97	1,90
$Ag_9Cr$	2,58	3,12
$Ag_{10}Cr$	1,98	3,12
$Ag_{11}Cr$	2,25	3,54
$Ag_{12}Cr$	2,30	3,67

Phân tích kết quả tính toán  $DE$  của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) trong Bảng 4.5 và Hình 4.13 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. Trong đó, nano cluster  $Ag_2Cr$  và  $Ag_6Cr$  kém bền nhất, chỉ cần cung cấp một năng lượng tối thiểu 0.62 eV và 1.59 eV để có thể phân ly một nguyên tử Cr thành nano cluster  $Ag_2$  và  $Ag_6$ . Trái lại, 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  $DE$  này thậm chí còn cao hơn cả  $DE$  của nano cluster thập nhị diện  $Ag_{12}Cr$  (2.30 eV). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích  $\Delta_2E$  được tính toán trước đó. Điều này một lần nữa khẳng định nano cluster  $Ag_9Cr$  là bền vững nhất trong các nano cluster  $Ag_nCr$  trong khoảng giới hạn kích thước được nghiên cứu.



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

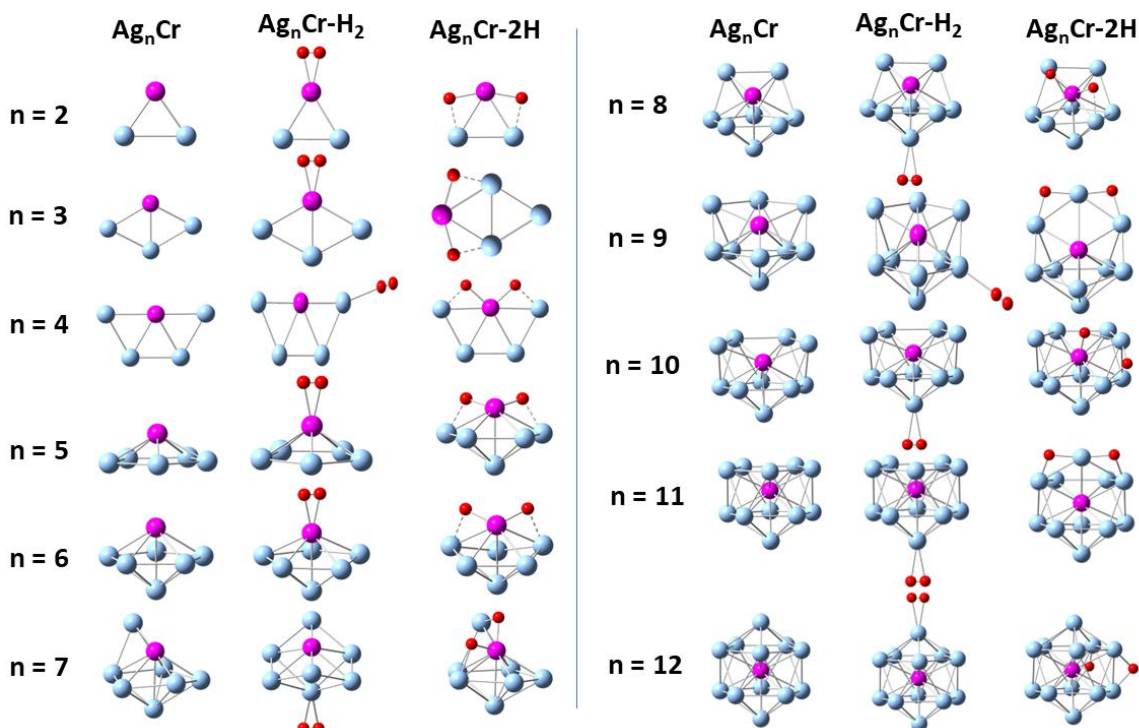
Như vậy, kết quả tính toán  $BE$ ,  $\Delta_2E$  và  $DE$  cho thấy nano cluster  $Ag_9Cr$  có độ bền vững nhất trong số các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được nghiên cứu, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng kỹ thuật thực nghiệm.

### 4.2.3. Tương tác của nano cluster $Ag_nCr$ với $H_2$

#### 4.2.3.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $Ag_nCr@H_2$

Cấu trúc hình học bền của các nano cluster hợp kim  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) hấp phụ  $H_2$  được xây dựng dựa trên quy trình tính toán đã được trình bày trong Chương 2. Cụ thể, ban đầu một số lượng lớn các đồng phân hình học và spin khác nhau của nano cluster hợp kim  $Ag_nCr$  hấp phụ  $H_2$  được tính toán tối ưu hóa hình học kèm theo các phép tính năng lượng sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-pp, cc-pVDZ và SDD sử dụng lần lượt cho Ag, Cr và H. Sau đó, các đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ hơn 2,0 eV sẽ được tiếp tục tối ưu sử dụng cùng mức phiếm hàm kết hợp với bộ hàm cơ sở lớn hơn cụ thể: cc-pVTZ-PP sử dụng Ag, cc-pVTZ áp dụng cho Cr và SDD áp dụng cho H. Từ đó thu được các giá trị năng lượng electron, năng lượng dao động điểm không, độ bội spin, cấu trúc hình học bền và các đồng

phân lân cận. Kết quả thu được hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử hydrogen  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen (hấp phụ phân ly)  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ). Với mỗi dạng hấp phụ, tính toán của chúng tôi thu được rất nhiều đồng phân, tuy nhiên trong khuôn khổ luận án, chỉ các đồng phân có năng lượng thấp nhất được tập trung nghiên cứu. Cấu trúc hình học bên của các nano cluster hợp kim  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  phụ thuộc theo kích thước  $n = 2-12$  cũng được tính toán lại và kiểm chứng [28]. Kết quả thu được trình bày trong Hình 4.14.



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

Có thể thấy rằng các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ở kích thước nhỏ ( $n \leq 4$ ) ưa thích cấu trúc dạng phẳng. Sự chuyển đổi cấu trúc từ 2D sang 3D xảy ra tại kích thước  $n = 6$ , khi đó  $\text{Ag}_6\text{Cr}$  có cấu trúc hình chóp ngũ giác với đỉnh là nguyên tử Cr. Quá trình tăng trưởng của các nano cluster kích thước lớn hơn có xu hướng xây dựng hình chóp ngũ giác thứ hai và tạo thành cấu trúc thập nhị diện đối xứng hoàn hảo tại kích thước  $n = 12$  với nguyên tử Cr chiếm giữ ở vị trí tâm của cấu trúc thập nhị diện. Kết quả tối ưu hóa cấu trúc hình học của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ) cho thấy sự hấp phụ phân tử hoặc hấp phụ phân ly hydrogen hầu như không làm thay đổi cấu trúc hình học của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ . Tính toán của chúng tôi cho thấy có

hai vị trí hấp phụ hydrogen ổn định nhất: hấp phụ trên bề mặt nguyên tử Cr tại các kích thước  $n = 1-3, 5, 6$ ; hấp phụ tại vị trí bề mặt nguyên tử Ag tại các kích thước khác. Sự hấp phụ trên các vị trí cầu nối Cr-Ag và Ag-Ag là thấy kém ổn định hơn. Kết quả này được so sánh với các kết quả trước đó về khả năng hấp phụ  $H_2$  trên các nano cluster có chứa kim loại chuyển tiếp [135, 136, 138, 141], hầu hết các nghiên cứu trước đây cho thấy vị trí hấp phụ  $H_2$  hiệu quả nhất thường trên bề mặt nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Ví dụ, nghiên cứu của L. Guo và đồng nghiệp về khả năng hấp phụ hydrogen trên nano cluster  $Al_nCr$  ( $n = 1-13$ ) cho thấy hiệu suất hấp phụ  $H_2$  cao nhất xảy ra tại vị trí nguyên tử Cr [141]. Các nghiên cứu tiếp theo của M. Jia và R. Trivedi về khả năng hấp phụ  $H_2$  trên các nano cluster  $Al_nRh^+$  ( $n = 1-12$ ),  $Al_nRh_2$  ( $n = 1-9$ ) và  $Mg_nCo$  ( $n = 1-10$ ) cũng cho thấy bức tranh tương tự, vị trí hấp phụ  $H_2$  tốt nhất là nguyên tử Co và Rh [135, 136, 138]. Bức tranh này cũng được quan sát trên các nano cluster  $Au_9V^{2+}$  và  $Au_9Ni^{2+}$ , phân tử hydrogen được ưu tiên hấp phụ trên kim loại chuyển tiếp V và Ni. 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-M hoặc tại chính vị trí nguyên tử kim loại chuyển tiếp. Sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster  $Ag_nCr$  với  $n = 7-12$  phù hợp với lập luận này. Trong đó, tại kích thước  $n = 4$ , sự hấp phụ phân tử  $H_2$  trên nano cluster  $Ag_4Cr$  tại một nguyên tử Ag ở đỉnh thay vì nguyên tử Cr trên bề mặt. Một số nghiên cứu trước đây cho thấy, các nano cluster bắt đầu hấp phụ phân tử  $H_2$  thì sự phân ly sau đó của  $H_2$  có thể làm chuyển đổi cấu trúc hình học ban đầu của chúng [135, 138, 141]. Trái lại, cấu trúc  $Ag_nCr$  hầu như được giữ nguyên khi hấp phụ phân ly  $H_2$ , ngoại trừ  $Ag_9Cr-2H$  và  $Ag_{11}Cr-2H$  cấu trúc bị biến dạng nhẹ. Hình 4.14 cho thấy cấu trúc hình học của các nano cluster  $Ag_9Cr$  và  $Ag_{11}Cr$ , sau khi phân ly một nguyên tử Ag bị kéo ra khỏi hệ  $Ag_3$  và  $Ag_5$  tương ứng. Tùy thuộc vào vị trí của nguyên tử Cr mà quá trình hấp phụ phân ly của  $H_2$  có thể được khái quát thành hai vùng cụ thể: các đơn nguyên tử hydrogen ưa thích liên kết tại các vị trí cầu nối Cr-Ag cho bề mặt nguyên tử Cr ( $n = 2-8, 10$ ) và ở vị trí cầu nối Ag-Ag cho nguyên tử Cr được bao bọc ( $n = 9, 11$  và  $12$ ). Đối với nano cluster  $AgCr-2H$ , một nguyên tử H liên kết với vị trí cầu nối Cr-Ag trong khi nguyên tử H còn lại có xu hướng hình thành liên kết trực tiếp với nguyên tử Cr.

Đáng chú ý, tại các kích thước  $n = 2, 3$  và  $5-6$  phân tử hydrogen ưa thích tạo liên kết với nguyên tử Cr bề mặt hơn là nguyên tử Ag. Thú vị hơn nữa, các đơn nguyên tử H ưa thích vị trí cầu nối hơn là vị trí nguyên tử Cr bề mặt ( $n = 2-8$ ) và một nguyên tử Ag. Xu hướng liên kết của hydrogen với nguyên tử Cr bề mặt được giải thích dựa trên các giá trị độ âm điện ( $\chi$ ) của chúng. Theo Pauling,  $\chi_{Cr} = 1,6$  và  $\chi_{Ag} = 1,9$  trong khi của  $\chi_H = 2,1$ . Do liên kết giữa các nguyên tử đòi hỏi sự chuyển dịch điện tử, liên kết giữa nguyên tử  $\chi$  thấp nhất (Cr) và nguyên tử  $\chi$  cao nhất (H) do đó là thuận lợi nhất. Trong khi vị trí hấp phụ hydrogen rõ ràng bị chi phối bởi độ âm điện khác nhau. Ngoài ra, số phối trí (N) của nguyên tử cũng đóng một vai trò quan trọng, nghĩa là các nguyên tử có số phối trí càng thấp, thì sự hấp phụ trên nó càng thuận lợi. Dựa trên lập luận này, có thể hiểu rõ hơn với nano cluster  $Ag_4Cr-H_2$ , trong đó phân tử hydrogen bị hấp phụ vào một nguyên tử Ag đỉnh ( $N_{Ag} = 2$ ) dễ dàng hơn so với vị trí nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr ( $N_{Cr} = 4$ ). Tương tự như vậy, hệ nguyên tử  $Ag_9Cr-2H$ , trong đó các nguyên tử H ưa thích liên kết với vị trí cầu nối giữa hai nguyên tử Ag đỉnh hơn các vị trí cầu nối Cr-Ag. Bức tranh tương tự cũng được quan sát trong các nghiên cứu trước đây về khả năng hấp phụ hydrogen của các nano cluster hợp kim  $Al_nRh^+$ ,  $Al_nRh_2^+$  và  $Al_nCr$  [135, 136, 141], trong đó số phối trí của nguyên tử pha tạp (Rh và Cr) là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến việc xác định các vị trí hấp phụ thuận lợi.

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

Như đã thảo luận ở các phần trên, độ bền của một nano cluster được coi là thông số quan trọng và quyết định đến sự tồn tại của một nano cluster. Ngoài ra nghiên cứu độ bền thường được coi là thông số quan trọng để có cái nhìn sâu sắc hơn về độ bền phụ thuộc vào kích thước, từ đó xác định được cơ chế phản ứng của hợp chất bị hấp phụ. Để đánh giá độ bền tương đối của các nano cluster hợp kim, chúng tôi tiến hành phân tích năng lượng liên kết trung bình và sự chênh lệch năng lượng bậc hai.

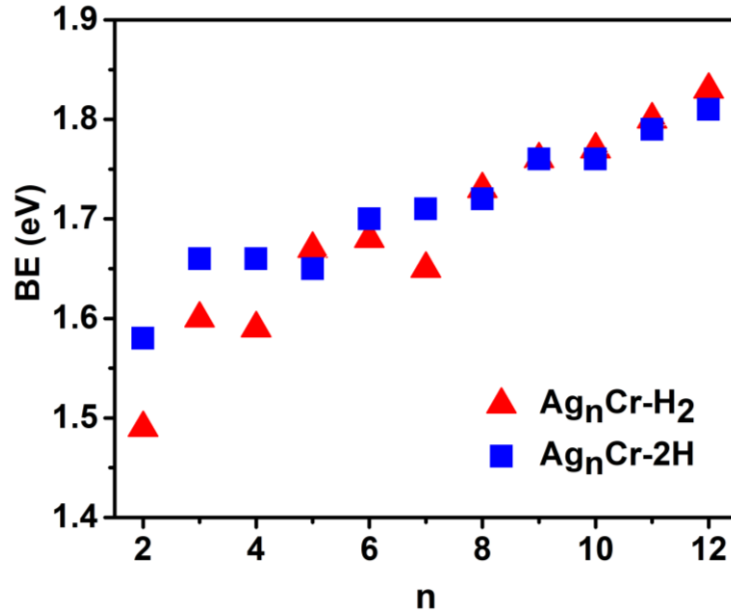
##### *Năng lượng liên kết trung bình*

Năng lượng liên kết trung bình trên mỗi nguyên tử ( $BE$ , eV) được sử dụng như một thước đo đáng tin cậy để xác định độ bền tương đối của nano cluster nói chung.  $BE$  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 qua biểu thức 4.17 và 4.18.

$$BE(\text{Ag}_n\text{Cr} - \text{H}_2) = \frac{1}{n+3} [nE_{\text{Ag}} + E_{\text{Cr}} + 2E_{\text{H}} - E(\text{Ag}_n\text{Cr} - \text{H}_2)] \quad (4.17)$$

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

Trong đó,  $E(\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2)$ ,  $E(\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H})$ ,  $E_{\text{Ag}}$ ,  $E_{\text{Cr}}$  và  $E_{\text{H}}$  lần lượt là tổng năng lượng của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$ ,  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$  ( $n = 2-12$ ) và của các nguyên tử Ag, Cr và H.



Hình 4.15. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$  ( $n = 2-12$ ).

Hình 4.15 biểu diễn giá trị  $BE$  của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$  ( $n = 2-12$ ) ở các kích thước khác nhau. Giá trị tương ứng của chúng được liệt kê trong Bảng 4.6. Có thể thấy rằng, đối với cả hai dạng hấp phụ giá trị  $BE$  của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$  đều dao động trong khoảng  $1,50 \div 1,83$  eV. Trái lại, giá trị  $BE$  đối với nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  thấp hơn đáng kể đối với kích thước  $n = 2-6$  ( $0,75 \div 1,40$  eV) và nhỏ hơn một chút đối với các kích thước lớn hơn  $n = 7-12$  ( $1,48 \div 1,73$  eV) [28]. Điều này cho thấy, khi giải phóng hydrogen, các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 7-12$ ) sẽ đảm bảo độ ổn định hơn tại các kích thước  $n = 2-6$ . Đáng chú ý, tại  $n = 2-5$  và  $8-12$ , giá trị  $BE$  của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  cao hơn các giá trị tương ứng của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$ , cho thấy sự hấp phụ phân tử là thuận lợi hơn ở các kích thước này. Ngoài ra, Hình 4.15 cho thấy cực đại  $BE$  xuất hiện tại các kích thước  $n = 3, 6$  và  $9$  đối với nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và  $n = 3$  và  $9$  đối với  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$ . Kết quả này

hoàn toàn phù hợp với sự ổn định tương đối cao của các nano cluster  $\text{Ag}_3\text{Cr}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ .

*Bảng 4.6.* Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) và giá trị chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ).

n	$BE/eV$		$\Delta_2E/eV$	
	$\text{AgCr-H}_2$	$\text{AgCr-2H}$	$\text{AgCr-H}_2$	$\text{AgCr-2H}$
2	1,49	1,58	-0,68	-0,42
3	1,60	1,66	0,64	0,46
4	1,59	1,66	-0,62	-0,17
5	1,67	1,65	-0,10	0,24
6	1,68	1,70	0,48	0,03
7	1,65	1,71	-1,00	-0,06
8	1,73	1,72	-0,15	0,28
9	1,76	1,76	0,17	0,36
10	1,77	1,76	-0,29	-0,49
11	1,80	1,79	-0,05	0,22
12	1,83	1,81	-	-

*Sự chênh lệch năng lượng bậc hai*

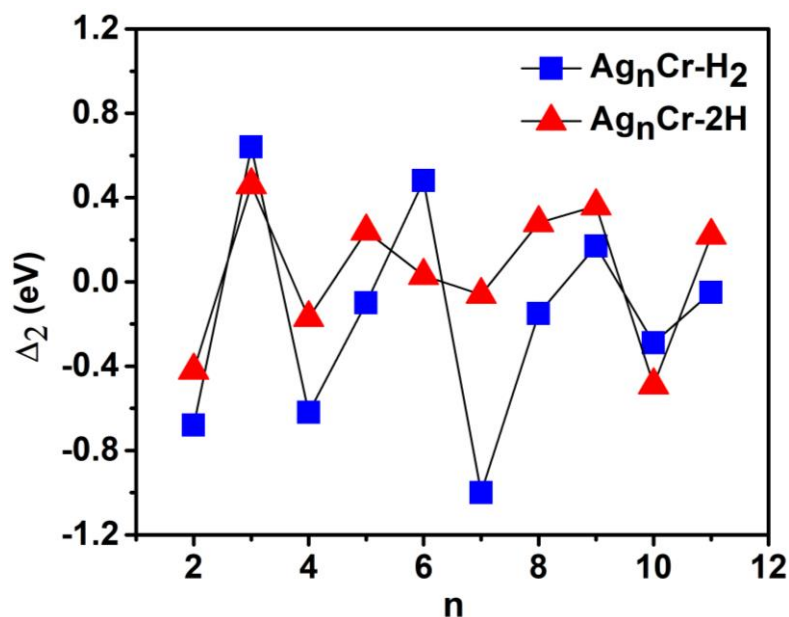
Độ bền vững tương đối của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ) giữa các kích thước lân cận được chúng tôi phân tích thông qua đánh giá về giá trị chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV). Sự khác biệt về năng lượng bậc hai được tính toán bằng sự khác biệt về năng lượng của một nano cluster so với kích thước lân cận. Giá trị chênh lệch này được chúng tôi xác định dựa trên biểu thức 4.19 và 4.20.

$$\Delta_2E[\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2] = E[\text{Ag}_{n-1}\text{Cr-H}_2] + E[\text{Ag}_{n+1}\text{Cr-H}_2] - 2E[\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2] \quad (4.19)$$

$$\Delta_2E[\text{Ag}_n\text{Cr-2H}] = E[\text{Ag}_{n-1}\text{Cr-2H}] + E[\text{Ag}_{n+1}\text{Cr-2H}] - 2E[\text{Ag}_n\text{Cr-2H}] \quad (4.20)$$

Trong đó,  $E$  là tổng năng lượng của các nano cluster. Hình 4.16 biểu diễn sự biến đổi giá trị  $\Delta_2E$  như một hàm phụ thuộc vào kích thước của nano cluster đối với cả hai loại hấp phụ: hấp phụ phân tử  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và hấp phụ phân ly  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ). Giá trị tính toán  $\Delta_2E$  được trình bày trong Bảng 4.5.





Hình 4.16. Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2 E$ , eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-12$ ).

Phân tích kết quả trong Hình 4.16 cho thấy, hai cực đại năng lượng được tìm được ở kích thước  $n = 3$  và  $9$  đối với cả hai nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$ , chứng minh độ ổn định cao của các nano cluster này so với các kích thước lân cận khác. Hiện tượng này có thể được giải thích do sự bền vững của các nano cluster  $\text{Ag}_3\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_9\text{Cr}$ , trong đó sự lai hóa orbital  $3d\text{-Cr}$  và  $5s\text{-Ag}$  làm tăng sự bền vững và tăng cường độ mạnh liên kết giữa Ag và Cr [28]. Hai đỉnh khác biệt được quan sát thấy đối với nano cluster  $\text{Ag}_5\text{Cr-2H}$  và  $\text{Ag}_6\text{Cr-H}_2$ , cho thấy rằng chúng tương đối bền vững hơn các cấu trúc khác ở cùng kích thước. Đáng chú ý, độ bền của nano cluster  $\text{Ag}_6\text{Cr-H}_2$  được tăng cường, kết quả này là phù hợp với đồ thị năng lượng liên kết trung bình đã được phân tích ở trên. Giá trị năng lượng liên kết trung bình có xu hướng tăng và quan sát ở kích thước  $n = 11$  đối với cả hai dạng cấu trúc hình học.

#### 4.2.3.3. Trạng thái động học của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$ trong quá trình liên kết với $\text{H}_2$

Dựa trên bản chất tích lũy, sự hấp phụ nói chung có thể được phân loại thành hai dạng hấp phụ: hấp phụ vật lý (hấp phụ phân tử) thường được đặc trưng bởi lực Vander Waals yếu và sự hấp phụ hóa học (hấp phụ phân ly) thường được đặc trưng bởi liên kết hóa học. Quá trình hấp phụ có thể được đánh giá dựa trên các thông số khác nhau chẳng hạn như: các tính chất của hệ nano cluster vật chủ, kiểu hấp phụ và rào cản năng lượng giữa phân tử hydrogen và bề mặt. Để nghiên cứu khả năng hấp phụ  $\text{H}_2$  trên các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ), năng lượng hấp phụ và độ dài liên kết

H-H cho cả quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ nguyên tử được tính toán dựa trên biểu thức 4.9 và 4.10.

$$E_{ads}(\text{Ag}_n\text{Cr} - \text{H}_2) = E(\text{Ag}_n\text{Cr}) + E(\text{H}_2) - E(\text{Ag}_n\text{Cr} - \text{H}_2) \quad (4.9)$$

$$E_{ads}(\text{Ag}_n\text{Cr} - 2\text{H}) = E(\text{Ag}_n\text{Cr}) + E(\text{H}_2) - E(\text{Ag}_n\text{Cr} - 2\text{H}) \quad (4.10)$$

Trong đó  $E$  là tổng năng lượng của các nano cluster hợp kim và của phân tử  $\text{H}_2$ . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.7.

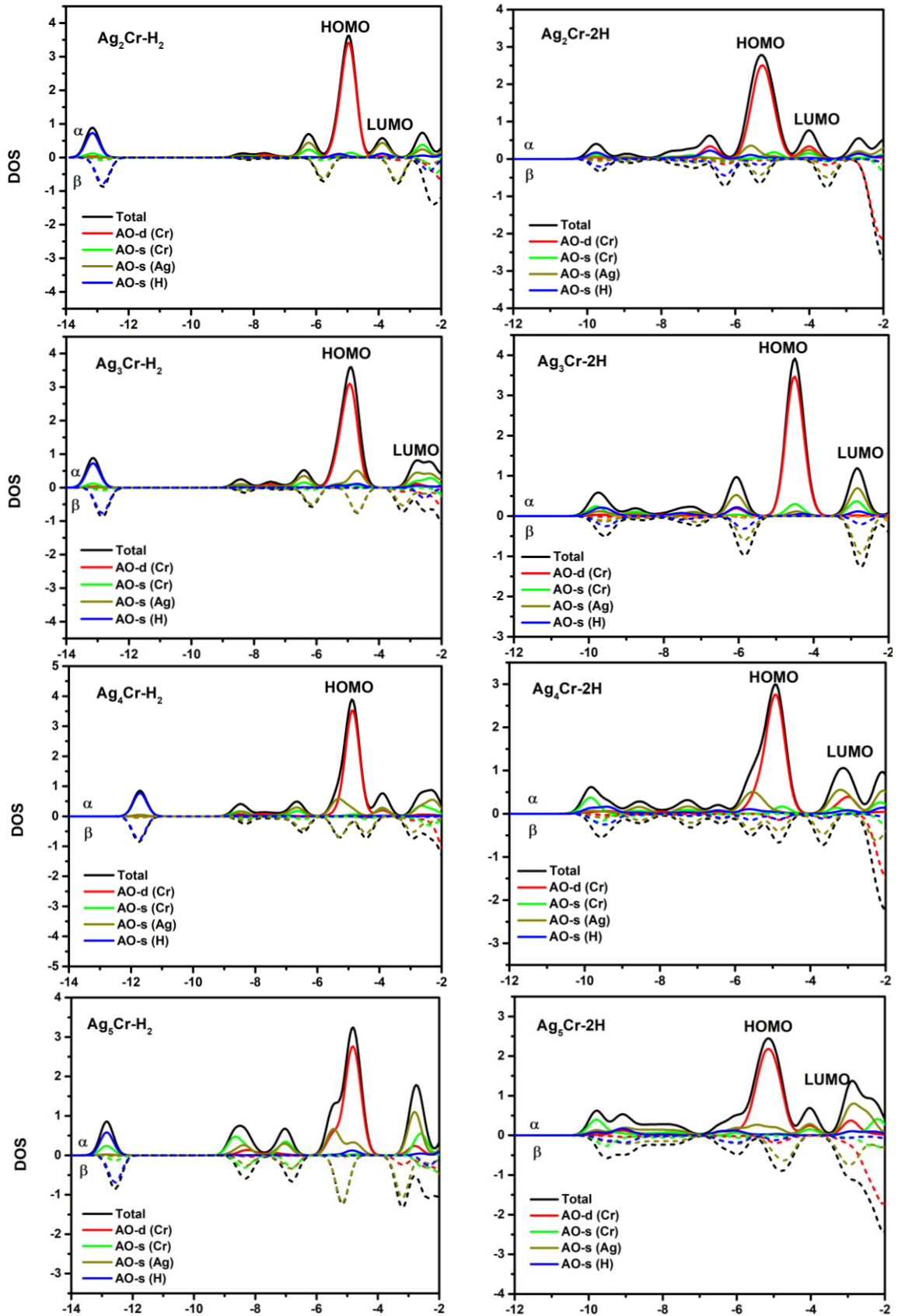
*Bảng 4.7.* Năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ , eV) và độ dài liên kết H-H ( $d_{\text{H-H}}$ , Å) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$  ( $n = 2-12$ ).

n	$E_{ads}/\text{eV}$		$d(\text{H-H})/\text{Å}$	
	$\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$	$\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$	$\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$	$\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$
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

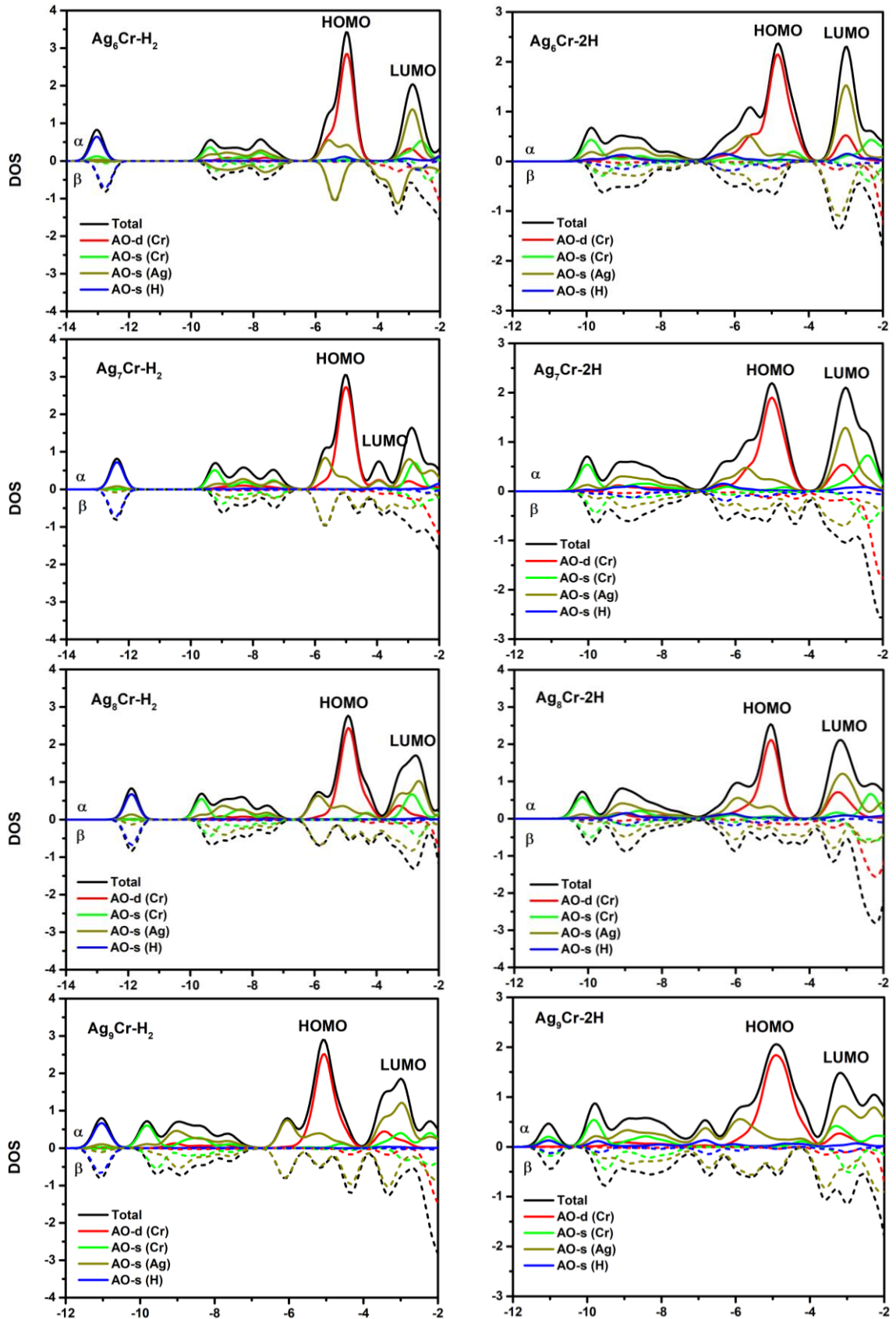
Độ dài liên kết H-H ( $d_{\text{H-H}}$ ) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  tại  $n = 2, 3, 5, 6$  được tìm thấy nằm trong khoảng  $0.79 \div 0.82$  Å, so với phân tử  $\text{H}_2$  riêng lẻ ( $0.75$  Å) [119]. Sự kéo dài độ dài liên kết H-H cho thấy phân tử  $\text{H}_2$  dường như được kích hoạt sau khi hấp phụ vào bề mặt của nano cluster hợp kim  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ . Dựa trên biểu thức tính toán theo phương trình 4.9 và 4.10, năng lượng hấp phụ được tính bằng sự khác biệt giữa tổng năng lượng của các chất phản ứng ( $\text{H}_2 + \text{Ag}_n\text{Cr}$ ) và sản phẩm ( $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  hoặc  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$ ). Kết quả tính toán  $E_{ads}$  trên Bảng 4.4 cho thấy, ngoại trừ  $\text{Ag}_{12}\text{Cr}-2\text{H}$ , tất cả các giá trị năng lượng  $E_{ads}$  được tính toán đều có giá trị dương. Ngoài ra, kết quả tính toán giá trị  $E_{ads}$  dao động trong khoảng  $0,05 \div 0,77$  eV đối với các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-\text{H}_2$  và giá trị này biến đổi từ  $-0,04 \div 1,13$  eV đối với các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}-2\text{H}$ . Tuy nhiên, xu hướng chung là giảm khi kích thước tăng. Rào cản hấp phụ thấp

hơn có thể là do xu hướng tăng của năng lượng liên kết trung bình khi  $n$  biến đổi từ 2 đến 12. Chúng tôi tiến hành so sánh năng lượng hấp phụ phân tử và hấp phụ nguyên tử với cùng chất phản ứng. Kết quả cho thấy, giá trị  $E_{ads}$  của các nano cluster  $Ag_nCr-2H$  cao hơn giá trị tương ứng của các nano cluster  $Ag_nCr-H_2$  tại  $n = 2-4, 6$  và  $7$ , nghĩa là sự phân ly phân tử  $H_2$  bị hấp phụ trên các nano cluster này là quá trình tỏa nhiệt và ưu tiên về mặt nhiệt động lực học. Nói cách khác, 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.

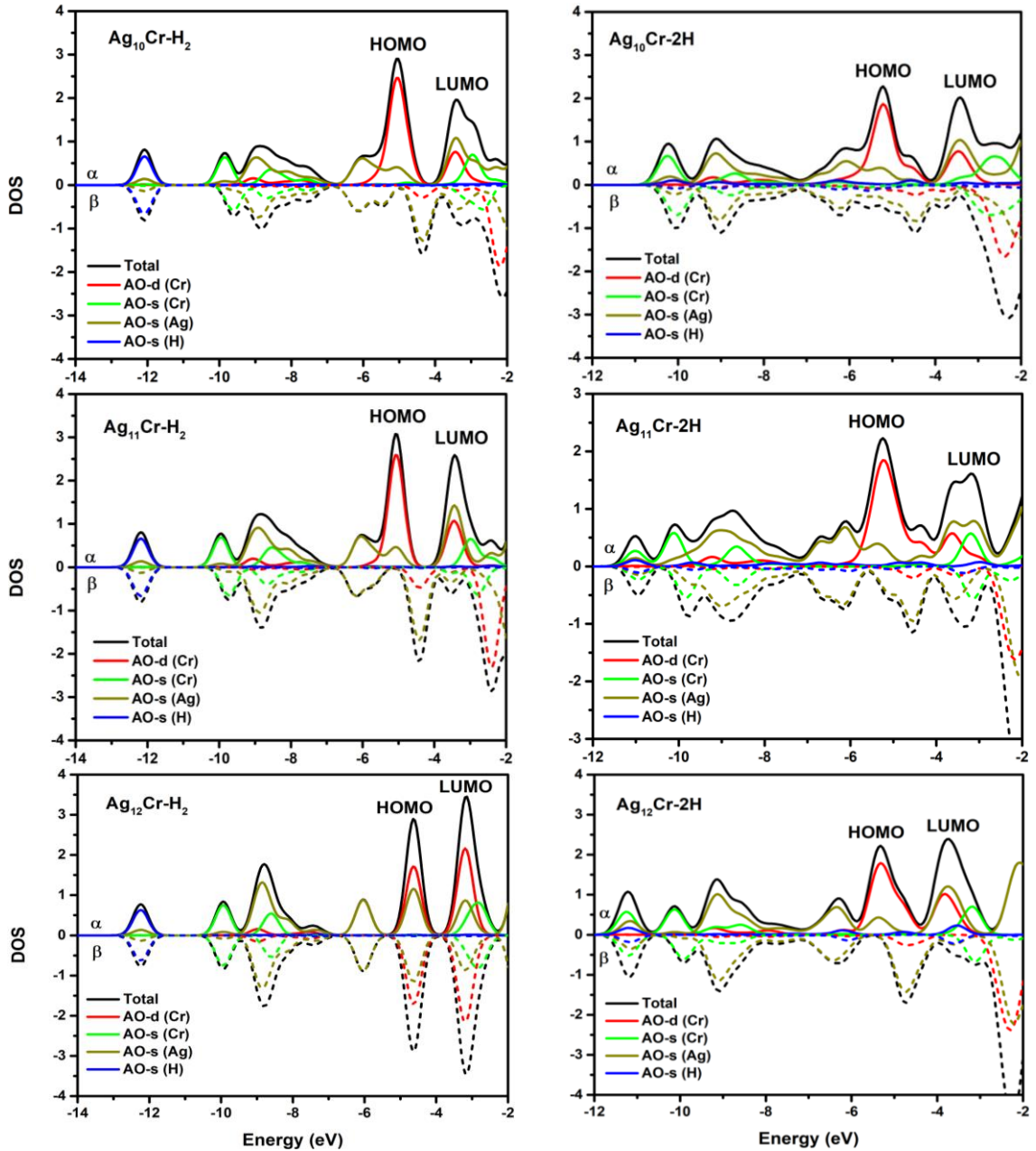
Để nghiên cứu bản chất liên kết của phân tử hydrogen bị hấp phụ trên nano cluster  $Ag_nCr$ , chúng tôi tiến hành tính toán mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của hai trường hợp hấp phụ phân tử  $Ag_nCr-H_2$  và hấp phụ phân ly  $Ag_nCr-2H$ . Kết quả được biểu diễn trong Hình 4.17, Hình 4.18 và Hình 4.19. Các đường nét liền và nét đứt lần lượt biểu diễn các trạng thái có spin-up ( $\alpha$ ) và spin-down ( $\beta$ ). Hình 4.17, Hình 4.18 và Hình 4.19 cho thấy, đối với các nano cluster  $Ag_nCr-H_2$  hầu hết các trạng thái điện tử liên kết với hydrogen bị hấp phụ nằm ở phía có năng lượng thấp ( $-13 \text{ eV} \div -12 \text{ eV}$ ) và tách biệt khỏi các trạng thái của cả nano cluster ( $> -8 \text{ eV}$ ). Điều này cho thấy không có sự tương tác giữa các điện tử của hydrogen và các trạng thái điện tử của nano cluster  $Ag_nCr$ . Nói cách khác, trong trường hợp hấp phụ phân tử  $Ag_nCr-H_2$ , sự đóng góp liên kết hóa học là tương đối nhỏ hoặc gần như bằng không vào bản chất liên kết của hydrogen ở các nano cluster này. Khi đó, liên kết giữa phân tử  $H_2$  với các nano cluster này có thể là tương tác tĩnh điện giữa điện tích phân cực của nguyên tử hydrogen và nguyên tử kim loại. Cơ chế ngược lại được quan sát với các trạng thái điện tử liên kết với hydrogen trong trường hợp  $Ag_nCr-2H$ . Các nano cluster này đã có sự tương tác mạnh mẽ giữa các điện tử thuộc orbital  $s-H$  với các điện tử hóa trị của nano cluster. Hình 4.17 - Hình 4.19 cho thấy, các trạng thái điện tử của hydrogen đã bị khuếch tán hoàn toàn đến vùng năng lượng cao hơn. Sự xuất hiện các điện tử của phân tử  $H_2$  nằm ở vùng năng lượng thấp không còn được quan sát. Đáng chú ý, cả hai trường hợp hấp phụ  $Ag_nCr-H_2$  và  $Ag_nCr-2H$ , các trạng thái điện tử ở vùng năng lượng HOMO chủ yếu được đóng góp bởi các điện tử orbital  $3d-Cr$ .



Hình 4.17. Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 2-5$ ).

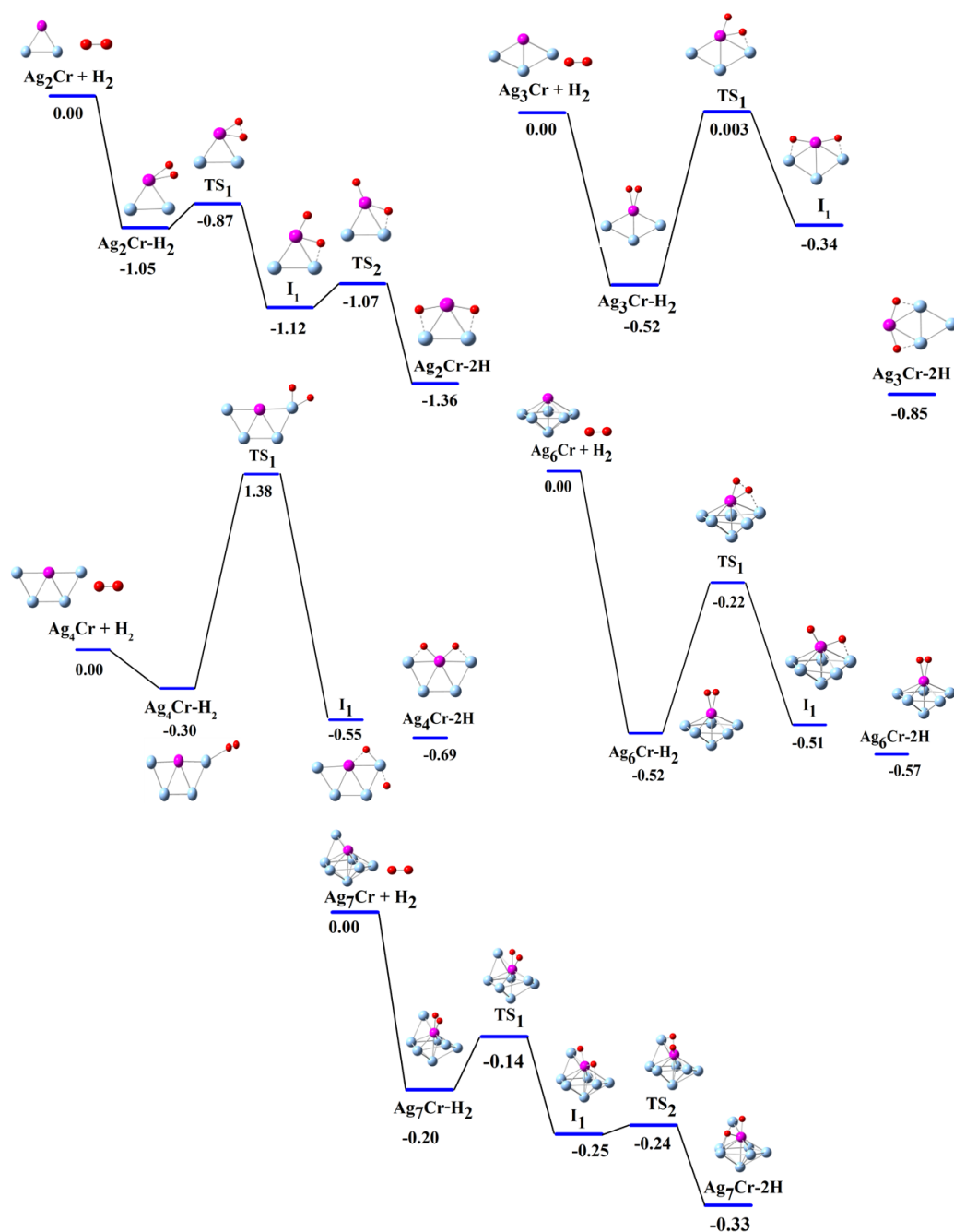


Hình 4.18. Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$  ( $n = 6-9$ ).



Hình 4.19. Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster  $Ag_nCr-H_2$  và  $Ag_nCr-2H$  ( $n = 10-12$ ).

Để hiểu rõ hơn về quá trình phân ly  $H_2$ , các con đường phản ứng có thể xảy ra kết nối giữa các chất phản ứng và sản phẩm cuối cùng cho sự hấp phụ đơn nguyên tử hydrogen và sự phân ly trên các nano cluster  $Ag_2Cr$ ,  $Ag_3Cr$ ,  $Ag_4Cr$ ,  $Ag_6Cr$  và  $Ag_7Cr$  được tính toán và trình bày trong Hình 4.20. Năng lượng tương đối (eV) được đưa ra đối với các chất phản ứng ban đầu ( $Ag_nCr + H_2$ ). Rào cản kích hoạt cho sự phân ly được xác định bằng tổng chênh lệch năng lượng giữa các chất phản ứng và trạng thái chuyển tiếp (TS).



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  $Ag_nCr$  ( $n = 2-4, 6-7$ ).

Hình 4.20 cho thấy cấu trúc hình học của các nano cluster  $Ag_nCr$  (với  $n = 2-4$  và  $6-7$ ) được giữ nguyên trong quá trình hấp phụ và phân ly  $H_2$ . Ngoại trừ  $Ag_4Cr$ , quá trình phân ly  $H_2$  diễn ra trên nguyên tử Cr khi hai nguyên tử H tạo thành cầu nối giữa nguyên tử Cr và nguyên tử Ag gần nhất. Đối với tương tác của  $H_2$  với nano cluster  $Ag_2Cr$ , có thể thấy tất cả các trạng thái chuyển tiếp liên quan đến quá trình phân ly đều có năng lượng thấp hơn đáng kể ( $TS_1 = 0,87$  eV và  $TS_2 = 1,07$  eV) so với các chất phản ứng. Quá trình phân ly cần một rào cản để vượt qua  $TS_1$  và  $TS_2$  là rất nhỏ

tương ứng với 0.18 eV và 0.05 eV liên quan đến việc kết nối với các trạng thái trung gian. Do đó, cấu hình của sản phẩm cuối cùng với hydrogen phân ly  $\text{Ag}_2\text{Cr}-2\text{H}$  được ưu tiên về mặt nhiệt động lực học.

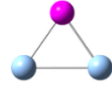
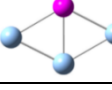

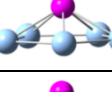




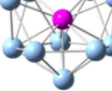
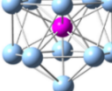

Cơ chế tương tự có thể thấy đối với các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ở kích thước  $n = 3, 6-7$ . Sự phân ly của các phân tử  $\text{H}_2$  bị hấp phụ trên nano cluster  $\text{Ag}_3\text{Cr}$  cần phải vượt qua hàng rào năng lượng nhỏ 0,52 eV đối với  $\text{TS}_1$  (+0,003 eV) và đối với trạng thái trung gian (-0,34 eV). Đối với trường hợp hấp phụ  $\text{H}_2$  trên  $\text{Ag}_6\text{Cr}$ , có một rào cản năng lượng với 0,30 eV đối với  $\text{TS}_1$  (-0,22 eV) và trạng thái trung gian tương ứng với -0,51 eV. Xu hướng tương tự xảy ra đối với quá trình hấp phụ  $\text{H}_2$  trên nano cluster  $\text{Ag}_7\text{Cr}$ , rào cản 0,06 eV đối với  $\text{TS}_1$  (-0,14 eV) tương ứng với trạng thái trung gian  $\text{I}_1$  (-0,20 eV) và 0,01 eV đối với  $\text{TS}_2$  (-0,24 eV). Ngoài ra, như đã thảo luận ở trên về  $\text{Ag}_3\text{Cr}-2\text{H}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Cr}-2\text{H}$  và  $\text{Ag}_7\text{Cr}-2\text{H}$  các đồng phân được tìm thấy thuận lợi hơn về mặt nhiệt động lực học so với các đồng phân của chúng khi hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$ . Do đó, các kết quả cho thấy các nano cluster  $\text{Ag}_3\text{Cr}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_7\text{Cr}$  ưu tiên sự hấp phụ hai đơn nguyên tử H hơn là việc hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$ .  $\text{Ag}_4\text{Cr}$  là một trường hợp khác, mặc dù sản phẩm cuối cùng với quá trình phân ly  $\text{H}_2$  trên  $\text{Ag}_4\text{Cr}$  thấp hơn đáng kể về năng lượng tự do (-0,69 eV), quá trình phân ly của  $\text{H}_2$  được hấp phụ phân tử trên  $\text{Ag}_4\text{Cr}$  chịu một rào cản năng lượng 1,38 eV ( $\text{TS}_1$ ) như thể hiện trong Hình 4.20. Do đó, có thể thấy rằng  $\text{Ag}_4\text{Cr}$  ưa thích sự hấp phụ phân tử  $\text{H}_2$  và quá trình phân ly hydrogen khó có thể xảy ra.

Các kết quả phân tích đánh giá về sự tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong hệ nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) đã cho thấy bức tranh tổng quan về ảnh hưởng của tương tác điện tử  $s-d$  đến cấu trúc hình học bền cũng như sự tương tác của các nano cluster này với  $\text{H}_2$ . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.8.

Phân tích kết quả trong Bảng 4.8 cho thấy, cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  phụ thuộc vào số lượng điện tử hóa trị khi kích thước của nano cluster tăng. Kết quả cũng cho thấy, sự hình thành cấu trúc hình học bền chịu chi phối bởi cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ). Cấu trúc điện tử của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  được hình thành theo quy tắc cấu trúc hình cầu với 18 điện tử điền đầy tại kích thước  $n = 12$  tương ứng với  $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$  tương ứng với cấu trúc hình học có dạng thập nhị diện hoàn hảo đối xứng cao.



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	-

Kết quả phân tích ảnh hưởng tương tác  $s-d$  đến khả năng tương tác của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) với  $H_2$  phụ thuộc vào số lượng điện tử hóa trị của Cr tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster. Cụ thể, đối với

các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-3, 6$  và  $7$ ), năng lượng hấp phụ trong quá trình hấp phụ hai nguyên tử H lớn hơn năng lượng hấp phụ phân tử  $H_2$  điều này được giải thích thông qua nguyên tử Cr đóng góp  $4s^1/3d^14s^1$  vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster dẫn đến các nano cluster này ưu tiên hấp phụ nguyên tử H. Khi số lượng các điện tử hóa trị của Cr tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster tăng dẫn đến các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 5, 8-12$ ) ưa thích hấp phụ phân tử  $H_2$ .

Các quả phân tích này đã được công bố trên tạp chí ACS Omega, “*Density Functional Study of Size-Dependent Hydrogen Adsorption on  $Ag_nCr$  ( $n = 1-12$ ) Clusters*”, **2022**, 7, 42, 37379 [140].

### 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 CHUNG

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  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ). 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 hydrogên trên các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  và  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.

3.  $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_6\text{Cr}$  là những nano cluster bền vững có khả năng hấp phụ và phân ly  $\text{H}_2$  tạo thành hydrides ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng.

## 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 CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

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.
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.
5. Nguyen Thi Mai, **Ngo Thi Lan**, 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.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] H. Haberland, *Clusters of atoms and molecules: theory, experiment, and clusters of atoms*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] W. W. Xu, X. C. Zeng, Y. Gao, *Application of Electronic Counting Rules for Ligand-Protected Gold Nanoclusters*, *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51, 11, 2739-2747.
- [3] B. W. J. Chen, M. Mavrikakis, *Effects of composition and morphology on the hydrogen storage properties of transition metal hydrides: Insights from PtPd nanoclusters*, *Nano Energy*, 2019, 63, 103858.
- [4] J. A. Rodriguez, *Activation of Gold on Metal Carbides: Novel Catalysts for C1 Chemistry*, *Front. Chem.*, 2020, 7, 875.
- [5] N. S. Khetrapal, L.-S. Wang, X. C. Zeng, *Determination of CO Adsorption Sites on Gold Clusters  $Au_n^-$  ( $n = 21-25$ ): A Size Region That Bridges the Pyramidal and Core-Shell Structures*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9, 18, 5430-5439.
- [6] M. Yamaguchi, F. Mafuné, *Adsorption and Desorption of NO and NO<sub>2</sub> Molecules on Gold Cluster Anions Observed by Thermal Desorption Spectrometry*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123, 25, 15575-15581.
- [7] F. Payne, W. Jiang, L. Bloomfield, *Magnetism and magnetic isomers in free chromium clusters*, *Physical review letters*, 2006, 97, 19, 193401.
- [8] F. Aguilera-Granja, J. Rodríguez-López, K. Michaelian, E. Berlanga-Ramírez, A. Vega, *Structure and magnetism of small rhodium clusters*, *Physical Review B*, 2002, 66, 22, 224410.
- [9] N. T. 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*, 2023, luận án tiến sĩ (trang 132, chương 5).
- [10] E.-J. Robbins, R. Leckenby, P. Willis, *The ionization potentials of clustered sodium atoms*, *Advances in Physics*, 1967, 16, 64, 739-744.
- [11] J. I. Brauman, *Clusters*, 1996, *American Association for the Advancement of Science*, 271, 889-889.

- [12] D. Cox, M. Zakin, A. Kaldor, *Metal clusters: Size dependent chemical and electronic properties*, Physics and Chemistry of Small Clusters, 1987, 741-754.
- [13] W. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Chou, M. L. Cohen, *Electronic shell structure and abundances of sodium clusters*, Physical review letters, 1984, 52, 24, 2141.
- [14] S.N. Khanna, P. Jena, *Atomic clusters: Building blocks for a class of solids*, Phys. Rev. B, 1995, 51, 13705.
- [15] N. T. Tung, *Stability of bimetallic clusters and development of a magnetic deflection setup*, 2014, PhD thesis, KU-Leven (pages 4-5, chapter 1).
- [16] M. Brack, *The physics of simple metal clusters: Self-consistent Jellium model and semiclassical approaches*, Rev. Mod. Phys., 1993, 65, 677.
- [17] Z. Xie, Q.M. Ma, Y. Liu, Y.C. Li, *First-principles study of the stability and Jahn–Teller distortion of nickel clusters*, Physics Letters A, 2005, 342, 5-6, 459-467.
- [18] K. Clemenger, *Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1985, 32, 1359.
- [19] P. V. Nhat, N. T. Si, J. Leszczynski, M. T. Nguyen, *Another look at structure of gold clusters  $Au_n$  from perspective of phenomenological shell model*, Chemical Physics, 2017, 493, 140-148.
- [20] W.A. de Heer, *The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models*, Rev. Mod. Phys., 1993, 65, 611.
- [21] W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, O. Echt, *Mass spectrometric evidence for icosahedral structure in large rare gas clusters: Ar, Kr, Xe*, The Journal of chemical physics, 1989, 91, 10, 5940-5952.
- [22] T.P. Martin, *Shells of Atoms*, Phys. Rep., 1996, 273, 199.
- [23] T. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, T. Lange, *Electronic shells and shells of atoms in metallic clusters*, Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, 1991, 19, 25-29.
- [24] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, 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.



- [25] P. G. Sathya, J. Hewage, and S. Hettiarachchi, *Silver-copper bimetallic nanoclusters as potential candidates for hydrogen storage*, American Chemical Society SciMeetings, 2022, 3, 1.
- [26] G. Ortega, E. German, M. J. Lopez, and J. A. Alonso, *Catalytic activity of Co–Ag nanoalloys to dissociate molecular hydrogen. New insights on the chemical environment*, International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47, 44, 19038-19050.
- [27] N. Zaman, G. Roberts, J. von der Heyde, and A. Kara, *Small bimetallic clusters Ag<sub>n</sub>-1M (M= Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt; n= 3, 9, 15): Density functional theory and genetic algorithm*, Surface Science, 2023, 733, 122290.
- [28] N.T. Mai, N.T. Lan, N.T. Cuong, N.M. Tam, S.T. Ngo, T.T. Phung, N.V. Dang, N.T. 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, 31, 20341-20350.
- [29] G. Rossi, R. Ferrando, *Structural properties of pure and binary nanoclusters investigated by computer simulations*, Theoretical and Computational Chemistry, 2007, 18, 35-58.
- [30] H. Üstünel and Ş. Erkoç, *Structural properties and stability of nanoclusters*, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2007, 4, 5, 928-956.
- [31] H. T. Nguyen, N. T. Cuong, N. T. Lan, N. T. Tung, M. T. Nguyen, and N. M. Tam, *First-row transition metal doped germanium clusters Ge<sub>16</sub>M: some remarkable superhalogens*, RSC advances, 2022, 12, 21, 13487-13499.
- [32] Z. Li, Z. Zhao, Z. Zhou, and Q. Wang, *Structures, stability and electronic properties of bimetallic Cu<sub>n-1</sub>Sc and Cu<sub>n-2</sub>Sc<sub>2</sub> (n= 2–7) clusters*, Materials Research Express, 2018, 5, 2, 026524.
- [33] S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, E. Janssens, R. E. Silverans, and P. Lievens, *Mass Spectrometric Stability Study of Binary MS<sub>n</sub> Clusters (S = Si, Ge, Sn, Pb, and M = Cr, Mn, Cu, Zn)*, Int. J. Mass Spectrom., 2006, 252, 145.
- [34] W. Ling, D. Dong, W. Shi-Jian, and Z. 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.

- [35] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor, *Correspondence between Electron Binding Energy and Chemisorption Reactivity of Iron Clusters*, Phys. Rev. Lett., 1985, 54, 1494.
- [36] N. Veldeman, E. Janssens, K. Hansen, J. De Haeck, R. E. Silverans, and P. Lievens, *Stability and Dissociation Pathways of Doped  $Au_nX^+$  Clusters ( $X = Y, Er, Nb$ )*, Faraday Discuss., 2008, 138, 147.
- [37] P. V. Nhat, N. T. Si, and M. T. Nguyen, *Structural evolution, stability, and spectra of small silver and gold clusters: A view from the electron shell model*, Atomic Clusters with Unusual Structure, Bonding and Reactivity, 2023, 99-121.
- [38] N. T. Si, N. K. Ngọc, P. V. Nhật, *Cấu trúc và tính chất điện tử của cluster vàng  $Au_N$  ( $N= 2-20$ )*, Tạp chí Khoa học Đại học cần Thơ, 2020, 56, CĐ Tự nhiên, 10-17.
- [39] B.-C. Zhu, P.-J. Deng, J. Guo, Z. Lu, J. Zhao, *A single palladium atom immerses in magnesium clusters:  $PdMg_n$  ( $n= 2-20$ ) clusters DFT study*, New Journal of Physics, 2021, 23, 10, 103002.
- [40] N.T. Mai, S.T. Ngo, P. Lievens, E. Janssens, N.T. Tung, *Photofragmentation Patterns of Cobalt Oxide Cations  $Co_nO_m^+$  ( $n = 5-9, m = 4-13$ ): From oxygen-deficient to oxygen-rich species*, The Journal of Physical Chemistry A, 2020,124, 37, 7333-7339.
- [41] Q. Ma, Y. Liu, Z. Xie, J. Wang, *Ab initio study of geometries and magnetic properties of small Co clusters*, Journal of Physics: Conference Series, 2006, 29, 1: IOP Publishing, 29, 163.
- [42] IM. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*, Science, 1994, 265, 5179, 1682-1684.
- [43] P. Bobadova-Parvanova, K. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, *Structure, bonding, and magnetism in manganese clusters*, The Journal of chemical physics, 2005, 122, 1, 014310.
- [44] B. Rao, S.R. Debiaggi, P. Jena, *Structure and magnetic properties of Fe-Ni clusters*, Physical Review B, 2001, 64, 2, 024418.
- [45] B.R. Wang, Q.M. Ma, Y. Liu, Y.C. Li, *Small  $Fe_nMn$  clusters: Magnetic order and magnetic moment*, Solid State Communications, 2009, 149, 5.

- [46] N.M. Tam, N.T. Mai, H.T. Pham, N.T. Cuong, 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.
- [47] V.M. Medel, A.C. Reber, V. Chauhan, P. Sen, A.M. Köster, P. Calaminici, S.N. Khanna, *Nature of valence transition and spin moment in Ag<sub>n</sub>V<sup>+</sup> clusters*, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 8229.
- [48] S. Ganguly, M. Kabir, S. Datta, B. Sanyal, A. Mookerjee, *Magnetism in small bimetallic Mn-Co clusters*, Physical Review B, 2008, 78, 1, 014402.
- [49] B. Kumar T. Kawawaki, N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S Hossain, L.V. Nair, Y. Negishi, *Gold nanoclusters as electrocatalysts: size, ligands, heteroatom doping, and charge dependences*, Nanoscale, 2020,12,18, 9969-9979.
- [50] M. S. Bootharaju, C.W. Lee, G. Deng, H. Kim, K. Lee, S.Lee, H. Chang, S. Lee, Y. E. Sung, J.S. Yoo, N. Zheng, T. Hyeon, *Atom-Precise heteroatom core-tailoring of nanoclusters for enhanced solar hydrogen generation*, Advanced Materials, 2023, 2207765.
- [51] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications*, Nature, 2001, 414, 353.
- [52] M. Hirscher, *Materials for Hydrogen-Based Energy Storage-Past, Recent Progress and Future Outlook*, J. Alloys Compd., 2020, 827, 153548.
- [53] M. F. Jarrold, 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.
- [54] J. Vanbuel, E.M. Fernández, P. Ferrari, S. Gewinner, E. Janssens, *Hydrogen Chemisorption on Singly Vanadium-Doped Aluminum Clusters*, Chem. - Eur. J., 2017, 23, 15638.
- [55] J. Vanbuel, E.M. Fernández, M. Jia, P. Ferrari, W. Schöllkopf, L.C. Balbás, M.T. Nguyen, A. Fielicke, E. Janssens, *Hydrogen chemisorption on doubly vanadium doped aluminum clusters*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2019, 233, 6, 799-812.

- [56] I. Jain, C. Lal, and A. Jain, *Hydrogen storage in Mg: a most promising material*, International journal of hydrogen energy, 2010, 35, 10, 5133-5144.
- [57] C. Zhou, Z. Z. Fang, J. Lu, and X. Zhang, *Thermodynamic and kinetic destabilization of magnesium hydride using Mg–In solid solution alloys*, Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 30, 10982-10985.
- [58] N.V. Mushnikov, A. E. Ermakov, M. A. Uimin, V. S. Gaviko, P. B. Terent'ev, A. V. Skripov, A. P. Tankeev, A. V. Soloninin, A. L. Buzlukov, *Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen*, The physics of metals and metallography, 2006, 102, 421-431.
- [59] M. Konarova, A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.Q. Lu, *Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub>*, Nano Energy, 2013, 2, 1, 98-104.
- [60] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>–TM (TM=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems*, Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292, 1, 247-252.
- [61] X. Ma, S. Liu, S. Huang, *Hydrogen adsorption and dissociation on the TM-doped (TM= Ti, Nb) Mg<sub>55</sub> nanoclusters: A DFT study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42, 39, 24797-24810.
- [62] Q. Lai, *Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art*, Chem. Sus. Chem, 2015, 8, 2789.
- [63] N. S. Phala, G. Klatt, E. Steen, *A DFT Study of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption onto Small Gold Clusters*, Chem. Phys. Lett., 2004, 395, 33.
- [64] S. Buckart, G. Ganteför, Y. D. Kim, and P. Jena, *Anomalous Behavior of Atomic Hydrogen Interacting with Gold Clusters*, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 14205.
- [65] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, B. Yoon, U. Landman, *Hydrogen-promoted oxygen activation by free gold cluster cations*, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 25, 8939-8951.

- [66] Z. Fang, X. Kuang, *Hydrogen molecule adsorption on  $Au_nPt$  ( $n= 1-12$ ) clusters in comparison with corresponding pure  $Au_{n+1}$  ( $n= 1-12$ ) clusters*, *physica status solidi*, 2014, 251, 2, 446-454.
- [67] K. Mondal, S. Agrawal, D. Manna, A. Banerjee, T. K. Ghanty, *Effect of Hydrogen Atom Doping on the Structure and Electronic Properties of 20-Atom Gold Cluster*, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 18588.
- [68] Y. Li, Y. F. Li, J. J. Tan, B. F. Jiang, Y. Z. OuYang, *Probing Structure, Electronic Property, and Hydrogen Adsorption for Alkali Auride Series*, *Eur. Phys. J. Plus*, 2017, 132, 159.
- [69] J. O. M. A. Lins, M. A. C. Nascimento, *A Density Functional Study of Some Silver Cluster Hydrides*, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 391, 9.
- [70] S. Zhao, Z. P. Liu, Z. H. Li, W. N. Wang, K. N. Fan, *Density Functional Study of Small Neutral and Charged Silver Cluster Hydrides*, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 11537.
- [71] S. M. Perera, S. R. Hettiarachchi, J. W. Hewage, *Molecular Adsorption of  $H_2$  on Small Neutral Silver-Copper Bimetallic Nanoparticles: A Search for Novel Hydrogen Storage Materials*, *ACS Omega*, 2022, 7, 2316.
- [72] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley,  *$C_{60}$ : Buckminsterfullerene*, *nature*, 1985, 318, 6042, 162-163.
- [73] A. Harms, R. Leuchtner, S. Sigsworth, and A. Castleman Jr, *Gas-phase reactivity of metal alloy clusters*, *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112, 14, 5673-5674.
- [74] J. Li, X. Li, H.J. Zhai, L.S. Wang,  *$Au_{20}$ : A tetrahedral cluster*, *Science*, 2003, 299, 864.
- [75] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Metal-doped magic clusters of Si, Ge, and Sn: The finding of a magnetic superatom*, *Applied physics letters*, 2003, 83, 13, 2677-2679.
- [76] J.U. Reveles, P.A. Clayborne, A.C. Reber, S.N. Khanna, K. Pradhan, P. Sen, M.R. Pederson, *Designer Magnetic Superatoms*, *Nat. Chem.*, 2009, 1, 310.
- [77] X. Li, B. Kiran, L.F. Cui, L.S. Wang, *Magnetic properties in transition-metal-doped gold clusters:  $M@Au_6$  ( $M= Ti, V, Cr$ )*, *Physical review letters*, 2005, 95, 25, 253401.

- [78] E. Janssens, *Electronic and geometric structure of transition metal doped silver and gold clusters*, Phd thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 2004.
- [79] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R. 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.
- [80] A. Yang, W. Fa, J. Dong, *Magnetic properties of transition-metal-doped tubular gold clusters:  $M@Au_{24}$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni$ )*, The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114, 12, 4031-4035.
- [81] W.H. Blades, A.C. Reber, S.N. Khanna, L. López-Sosa, P. Calaminici, A.M. Köster, *Evolution of the spin magnetic moments and atomic valence of vanadium in  $VCu_x^+$ ,  $VAg_x^+$ , and  $VAu_x^+$  clusters ( $x = 3-14$ )*, The Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121, 15, 2990-2999.
- [82] J. Cao, Q. Li, Z.X. Wang, L.J. Gao, F. Fu, B. Fan, Y. Wang, *Computational studies on the Mo-doped gold nanoclusters  $Au_nMo$  ( $n = 1-10$ ): Structures, stabilities and magnetic properties*, Journal of Cluster Science, 2016, 27, 993-1004.
- [83] J. Barabás, J. Vanbuel, P. Ferrari, E. Janssens, T. Höltzl, *Non-covalent Interactions and Charge Transfer between Propene and Neutral Yttrium-Doped and Pure Gold Clusters*, Chemistry A European Journal, 2019, 25, 69, 15795-15804.
- [84] H.M. Nguyen, T.N. Nguyen, L. Vereecken, *Mechanism and kinetics for the reaction of fulminic acid,  $HCNO$ , with an amino radical,  $NH_2$* , Combustion and flame, 2018, 190, 317-326.
- [85] L. Vereecken, H. Nguyen, *Theoretical study of the reaction of carbonyl oxide with nitrogen dioxide:  $CH_2OO+NO_2$* , International journal of chemical kinetics, 2017, 49, 10, 752-760.
- [86] D. Grandjean, E. Coutiño-Gonzalez, N.T. Cuong, E. Fron, W. Baekelant, S. Aghakhani, P. Schlexer, F. D'Acapito, D. Banerjee, M.B.J. Roeflaers, M.T. Nguyen, J. Hofkens, P. Lievens, *Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites*, Science, 2018, 361, 6403, 686-690.

- [87] V. T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J.T Lyon, A. Fielicke, M.T. Nguyen, P. Lievens, *high magnetic moments in manganese-doped silicon clusters*, Chemistry A European Journal, 2012, 18, 49, 15788-15793.
- [88] N.T.T. An, D.Q. Dao, P.C. Nam, B.T. Huy, H.N. Tran, *Surface enhanced Raman scattering of melamine on silver substrate: an experimental and DFT study*, 2016, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 169, 230-237, 2016.
- [89] V. T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J.T Lyon, A. Fielicke, M.T. Nguyen, P. Lievens, *high magnetic moments in manganese-doped silicon clusters*, Chemistry A European Journal, 2012, 18, 49, 15788-15793.
- [90] V.T. Tran, Q.T. Tran, *A Density Matrix Renormalization Group Investigation on the Electronic States of  $MnGe_n^{-0/+}$  ( $n = 1-3$ ) Clusters*, Int. J. Quantum Chem., 2021, 121, 26619.
- [91] N.M. Tam, L. Van Duong, H.T. Pham, M.T. Nguyen, M.P. Pham-Ho, *Effects of single and double nickel doping on boron clusters: Stabilization of tubular structures in  $B_nNi_m$ ,  $n = 2-22$ ,  $m = 1$  và  $2$* , Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21, 16, 8365-8375.
- [92] P. V. Nhat, N.T. Si, V.G. Kiselev, A. Fielicke, H.T. Pham, M.T. Nguyen, *Unexpected structures of the  $Au_{17}$  gold cluster: the stars are shining*, Chemical Communications, 2022, 58, 38, 5785-5788.
- [93] N. T. Tung, E. Janssens, S. Bhattacharyya, P. Lievens, *Photofragmentation of mass-selected vanadium doped cobalt cluster cations*, The European Physical Journal D, 2013, 67, 1-6.
- [94] N.T. Tung, N.M. Tam, M.T. Nguyen, P. Lievens, E. Janssens, *Influence of Cr doping on the stability and structure of small cobalt oxide clusters*, J. Chem. Phys., 2014, 141, 044311.
- [95] H.D. Gersem, 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.

- [96] N. M. Tam, N. T. Cuong, H. T. Pham, 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, 16086.
- [97] N. T. 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*" 2023, luận án tiến sĩ.
- [98] A. Muñoz-Castro, *Au<sub>10</sub><sup>2+</sup> and Au<sub>6</sub>X<sub>4</sub><sup>2+</sup> clusters: Superatomic molecules bearing an SP<sup>3</sup>-hybrid Au<sub>6</sub> core*, Int. J. Quantum Chem., 2017, 117, 25331.
- [99] F. Gam, R. Arratia-Pérez, S. Kahlal, J. Y. Saillard, A. Muñoz-Castro, *[M<sub>16</sub>Ni<sub>24</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup>: Coinage Metal Tetrahedral Superatoms as Useful Building Blocks Related to Pyramidal Au<sub>20</sub> cluster (M = Cu, Ag, Au). Electronic and Bonding Properties from Relativistic DFT Calculations*, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 4723.
- [100] Y. Chen, Z. Tang, C. He, Y. Sheng, *Density functional theory study of structural, Magnetic and Spectral Properties of the Cr<sub>m</sub>Fe<sub>n</sub> (m + n = 6) and Cr<sub>m</sub>Fe<sub>n</sub>Cu (m + n = 5) Clusters*, Mater. Express, 2019, 9, 570.
- [101] W. Song, Z. Fu, J. L. Wang, W. Zhang, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of NM-doped Ni Clusters (NM = Cu, Ag, Au)*, J. Mol. Struct., 2019, 1197, 147
- [102] P. M. Petrar, M.B. Sárosi, R.B. King, *Au<sub>10</sub><sup>2+</sup>: A tetrahedral cluster exhibiting spherical aromaticity*, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3, 3335.
- [103] R.G. Parr, *Density functional theory*, Annual Review of Physical Chemistry, 1983, 34, 1, 631-656.
- [104] S. Wei, F. Wang, M. Dan, S. Yu, Y. Zhou, *Vanadium (V) and Niobium (Nb) as the most promising co-catalysts for hydrogen sulfide splitting screened out from 3d and 4d transition metal single atoms*, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 35, 17480-17492.
- [105] M.D. Liptak, G.C. Shields, *Comparison of density functional theory predictions of gas-phase deprotonation data*, International journal of quantum chemistry, 2005, 105, 6, 580-587.
- [106] A. D. Becke, *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*, Phys. Rev. A, 1998, 38, 3098.



- [107] J. P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas*, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822.
- [108] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [109] T. H. Dunning, P. J. Hay, H. F. I. Schaefer, *Modern Theoretical Chemistry*. 1976, 1.
- [110] M. Caricato, M.J. Frisch, J. Hiscocks, M.J. Frisch, *Gaussian 09: IOps Reference*. Gaussian, 2009.
- [111] M.J. Frisch, *Gaussian 09, revision B. 01*. gaussian. Inc., Wallingford., 2009.
- [112] F. Muniz-Miranda, *Computational approaches to the electronic properties of noble metal nanoclusters protected by organic ligands*, Nanomaterials, 2021, 11, 9, 2409.
- [113] T. Uto, T. Yui, *DFT optimization of isolated molecular chain sheet models constituting native cellulose crystal structures*, ACS omega, 2018, 3, 7, 8050-8058.
- [114] V. Khanna, R. Singh, P. Claes, M.T. Nguyen, A. Fielicke, E. Janssens, *Evolution of Vibrational Spectra in the Manganese–Silicon Clusters  $Mn_2Si_n$ ,  $n = 10, 12, \text{ and } 13$ , and Cationic  $[Mn_2Si_{13}]^+$* , The Journal of Physical Chemistry A, 2022, 126, 10, 1617-1626.
- [115] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 6.0. 16*, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
- [116] J. P. Lowe, K. Peterson, *Quantum chemistry*. Elsevier, 2011.
- [117] H.T. Pham, N.T. Cuong, N.M. Tam, N.T. Tung, *A systematic investigation on  $CrCu_n$  clusters with  $n = 9-16$ : Noble gas and tunable magnetic property*, The Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120, 37, 7335-7343.
- [118] M.D. Morse, *Clusters of transition-metal atoms*, Chem. Rev., 1986, 86, 1049.
- [119] Y.R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC press, 2007.
- [120] A. Kant, *Mass-Spectrometric Studies of the Gaseous Systems Au-Ni, Au-Co, and Au-Fe, and Dissociation Energies of AuNi, AuCo, and AuFe*, The Journal of Chemical Physics, 1968, 49, 11, 5144-5146.

- [121] I. Swart, F.M.F. Groot, B.M. Weckhuysen, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, *H<sub>2</sub> adsorption on 3d transition metal clusters: A combined infrared spectroscopy and density functional study*, J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 1139.
- [122] B. Simard, P.A. Hackett, A.M. James, P.R.R. Langridge-Smith, *The Bond Length of Silver Dimer*, Chem. Phys. Lett., 1991, 186, 415.
- [123] E. Kündig, M. Moskovits, G. Ozin, *Matrix synthesis and characterisation of dichromium*, Nature, 1975, 254, 5500, 503-504.
- [124] A. Kant, B. Strauss, *Dissociation energy of Cr<sub>2</sub>*, The Journal of Chemical Physics, 1966, 45, 8, 3161-3162.
- [125] S. Li, Z. Shao, S. Han, X. Xue, F. Wang, Q. Sun, Y. Jia, Z.X. Guo, *Role of Ag-doping in small transition metal clusters from first-principles simulations*, The Journal of chemical physics, 2009, 131, 18.
- [126] N.T. Lan, N.T. Mai, D.D. La, N.M. Tam, S.T. Ngo, N.T. Cuong, N.V. Dang, T.T. Phung, 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.
- [127] R. Dong, X. Chen, H. Zhao, X. Wang, H. Shu, Z. Ding, L. Wei, *Structural, electronic and magnetic properties of Ag<sub>n</sub>Fe clusters (n ≤ 15): Local magnetic moment interacting with delocalized electrons*, J. Phys. B: At., 2011, Mol. Opt. Phys., 44, 035102.
- [128] E. Janssens, S. Neukermans, H.M.T. Nguyen, M.T. Nguyen, P. Lievens, *Quenching of the Magnetic Moment of a Transition Metal Dopant in Silver Clusters*, 2005, Phys. Rev. Lett., .94, 113401.
- [129] A. Muñoz-Castro, R. B. King, *Au<sub>20</sub>, Tetrahedral Field in a Spherical Concentric Bonding Shell Model*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 5848.
- [130] S. Neukermans, E. Janssens, R. Silverans, P. Lievens, *Magic numbers for shells of electrons and shells of atoms in binary clusters*, The Chemical Physics of Solid Surfaces, 2007, 12, 271-297.
- [131] R. Xiong, D. Die, L. Xiao, Y.G. Xu, X.Y. Shen, *Probing the structural, electronic, and magnetic properties of Ag<sub>n</sub>V (n= 1-12) clusters*, Nanoscale Research Letters, 2017, 12, 1-12.

- [132] M. Torres, E. Fernández, L. Balbás, *Theoretical study of structural, electronic, and magnetic properties of  $Au_nM^+$  clusters ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Au; n \leq 9$ )*, Physical Review B, 2005, 71, 15, 155412.
- [133] Z. Ben-Xia, D. Dong, W. Ling, Y. Ji-Xian, *Density Functional Study on the structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition-metal-doped  $Au_5$  Clusters*, J. Phys. Chem. A, 2014, 118, 4005.
- [134] L. Guo, *First-Principles Study of Molecular Hydrogen Adsorption and Dissociation on  $Al_nCr$  ( $n = 1-13$ ) Clusters*, J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 3458.
- [135] M. Jia *et al.*, "Size Dependent H<sub>2</sub> Adsorption on  $Al_nRh^+$  ( $n = 1-12$ ) Clusters," *J. Phys. Chem. C*, 122, 18247, 2018.
- [136] M. Jia, J. Vanbuel, P. Ferrari, W. Schöllkopf, A. Fielicke, M. Nguyen, E. Janssens, *Hydrogen Adsorption and Dissociation on  $Al_nRh$  ( $n = 1$  to 9) Clusters: Steric and Coordination Effects*, J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 7624.
- [137] R. Trivedi, D. Bandyopadhyay, *Hydrogen Storage in Small Size  $Mg_nCo$  Clusters: A Density Functional Study*, Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40, 2727.
- [138] N. Novako, Novaković, L. Matović, M. Manasijević, Iv. Radisavljević, B. P. Mamula, N. Ivanović, *Ab initio calculations of  $MgH_2$ ,  $MgH_2:Ti$  and  $MgH_2:Co$  compounds*, 2010, 35, 598-608.
- [139] G. Ortega, E. Germán, M. J. López, J. A. Alonso, *Catalytic activity of Co-Ag nanoalloys to dissociate molecular hydrogen. New insights on the chemical environment*, International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47, 44, 19038-19050.
- [140] N.T. Lan, N.T. Mai, N.T. Cuong, P.T.H. Van, D.D. La, N.M. Tam, S.T. Ngo, N.T. Tung, *Density Functional Study of Size-Dependent Hydrogen Adsorption on  $Ag_nCr$  ( $n = 1-12$ ) Clusters*, ACS Omega, 2022, 7, 42, 37379-37387.
- [141] L. Guo, *First-principles study of molecular hydrogen adsorption and dissociation on  $Al_nCr$  ( $n = 1-13$ ) clusters*, J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 3458
- [142] N. T. Lan, N. T. Mai, L.D. Duong, S.T. Ngo, N. M. Tam, N. V. Dang, N. T. Tung, *Exploring hydrogen adsorption on nanocluster systems: Insights from DFT calculations of  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ )*, Chemical Physics Letters, 2023, 831, 140838.

