

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 XỬ TRONG CÁC HỆ NANO CLUSTER HỢP KIM**

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

**BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẬT ĐỘ**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ**

**Mã số: 9.44.01.23**

**Hà Nội – 2024**

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

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

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

Phản biện 1: PGS.TS. Trịnh Xuân Hoàng

Phản biện 2: PGS.TS. Đỗ Danh Bích

Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Thắng

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 31 tháng 5 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Khi các nguyên tử liên kết với nhau theo một trật tự gần mà không bị ảnh hưởng bởi tương tác bên ngoài, chúng sẽ tạo thành cấu trúc có kích thước một vài nano mét hoặc nhỏ hơn, được gọi là nano cluster (cụm nguyên tử). Trải qua gần 80 năm phát triển, nano cluster là đối tượng đã và đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu do tiềm năng ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực như spintronic, xúc tác, tích trữ năng lượng, quang học. Ở kích thước này, các nano cluster sẽ xuất hiện hiệu ứng bề mặt và hiện tượng giam giữ lượng tử, vì vậy tính chất hóa lý của các nano cluster về cơ bản là khác với tính chất hóa lý của chính chúng ở dạng khối. Ví dụ, Au (vàng) ở dạng khối được biết đến là trơ về mặt hóa học, tuy nhiên ở dạng nano cluster chúng lại là một chất hoạt động hóa học mạnh và có khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng oxi hóa CO, khử NO, hấp phụ và lưu trữ H<sub>2</sub> (hydrogen). Một số kim loại ở dạng khối là các chất phi từ hay phản sắt từ nhưng ở kích thước nano cluster chúng lại thể hiện tính sắt từ tương ứng như Rh (rhodium) và Cr (chromium). Khả năng điều chỉnh các tính chất của nano cluster bằng cách thay đổi kích thước, hình dạng và thành phần mở ra cơ hội chưa từng có cho khoa học công nghệ khám phá các hiện tượng mới và tổng hợp các vật liệu mới. Do đó, ngày càng có nhiều nghiên cứu tìm kiếm, thiết kế những nano cluster có tính chất mới và bền vững về mặt nhiệt động học không chỉ ở cấu trúc hình học mà còn ở cả cấu trúc điện tử, từ đó có thể tổng hợp được dễ dàng bằng các phương pháp hóa cho các ứng dụng thực tiễn. Với sự ra đời của máy tính hiệu năng cao, các vấn đề trên đã và đang được giải quyết hiệu quả bằng kỹ thuật mô phỏng dựa trên giải gần đúng phương trình Schrodinger và phương pháp năng lượng Hamiltonian. Trong đó, các nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ có kết quả phù hợp với các kết quả thực nghiệm, có độ tin cậy cao và có thể đào sâu nghiên cứu nhiều vấn đề vật lý thú vị. Đồng thời, đây cũng là bước nghiên cứu quan trọng, song song và mang tính chất gợi mở cho các nghiên cứu thực nghiệm, giúp xác định nhanh hơn, chính xác hơn cấu trúc nano cluster và tính chất hóa lý của chúng phù hợp với mục đích ứng dụng.

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

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

## 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

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

## 3. Bố cục của luận án

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

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

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

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

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

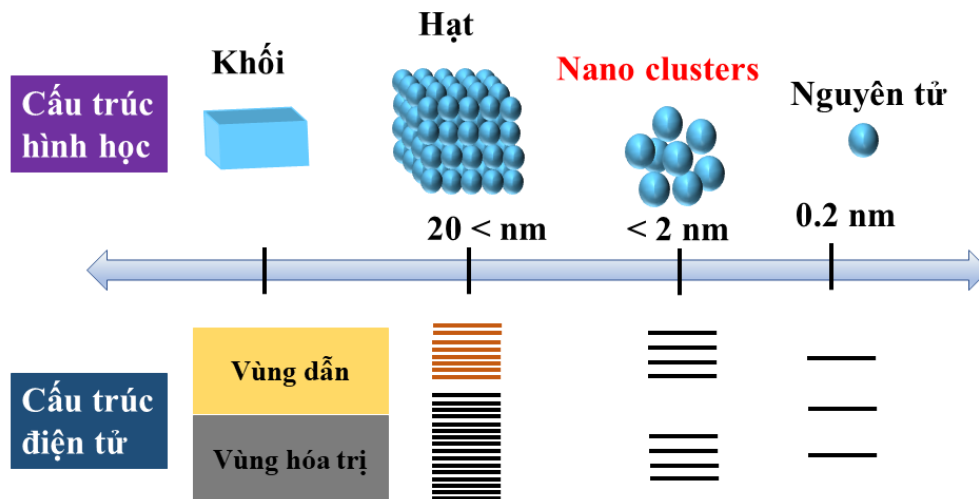
Các kết quả chính của luận án được công bố trên 03 bài báo được đăng trên các tạp chí khoa học thuộc danh mục SCIE và 05 bài báo trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước.

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

### 1.1. Tổng quan về nano cluster

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

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



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

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

hoặc dạng khối) thường có cấu trúc dải năng lượng liên tục hoặc năng lượng vùng cấm ( $BE$ , eV) nhỏ, tương ứng với cấu trúc xếp chặt theo quy luật tối thiểu hóa diện tích bề mặt và tối đa hóa số lượng liên kết. Trái lại, ở kích thước nano cluster sự thay đổi theo kích thước rất khác so với chính chúng ở kích thước lớn hơn và khó dự đoán. Do đó, các nano cluster là đối tượng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học không chỉ bởi mong muốn mở rộng những hiểu biết cơ bản về sự biến đổi tích chất hóa lý của vật chất từ cấp độ nguyên tử mà còn được kỳ vọng thiết kế các vật liệu có kích thước ngày càng nhỏ, thông minh hơn cho các ứng dụng khác nhau.

## CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

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

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

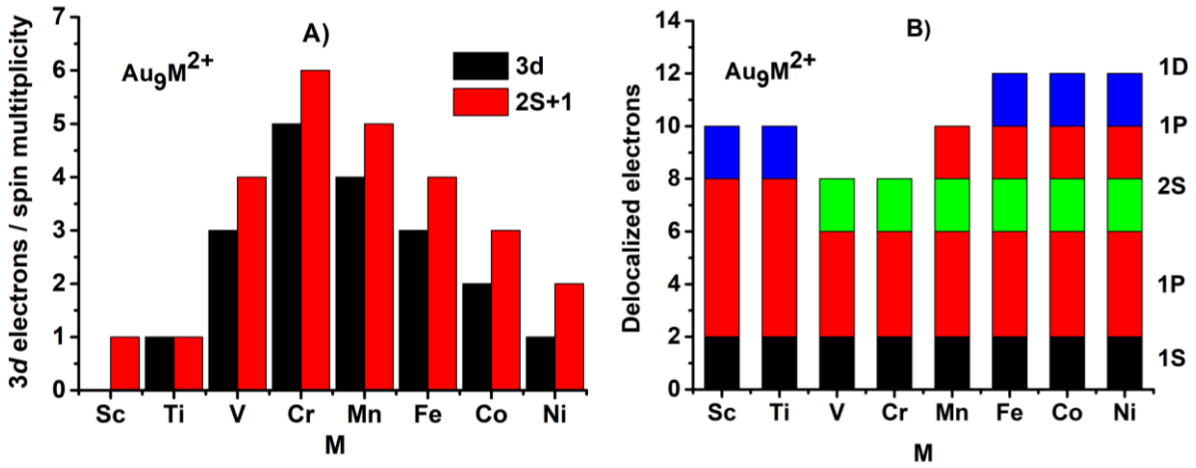
## CHƯƠNG 3. TƯƠNG TÁC ĐIỆN TỬ $s-d$ TRONG CÁC NANO CLUSTER HỢP KIM

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

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

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

Sự hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster  $Au_9M^{2+}$  tuân theo hai cơ chế rõ ràng: (i) đối với các nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  và  $Au_9Ti^{2+}$ , cấu trúc điện tử được hình thành theo mô hình quy tắc lớp vỏ đóng kín, dựa theo mô hình cấu trúc lớp vỏ điện tử đơn giản Jellium tương ứng với  $1S^21P^61D^2$ ; (ii) đối với các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = V-Ni$ ), cấu trúc điện tử được hình thành tuân theo quy tắc trường tứ điện với 20 điện tử. Khi đó, có sự hình thành phân lớp 1S trước khi hình thành phân lớp 1D trong cấu trúc điện tử của các nano cluster này.



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

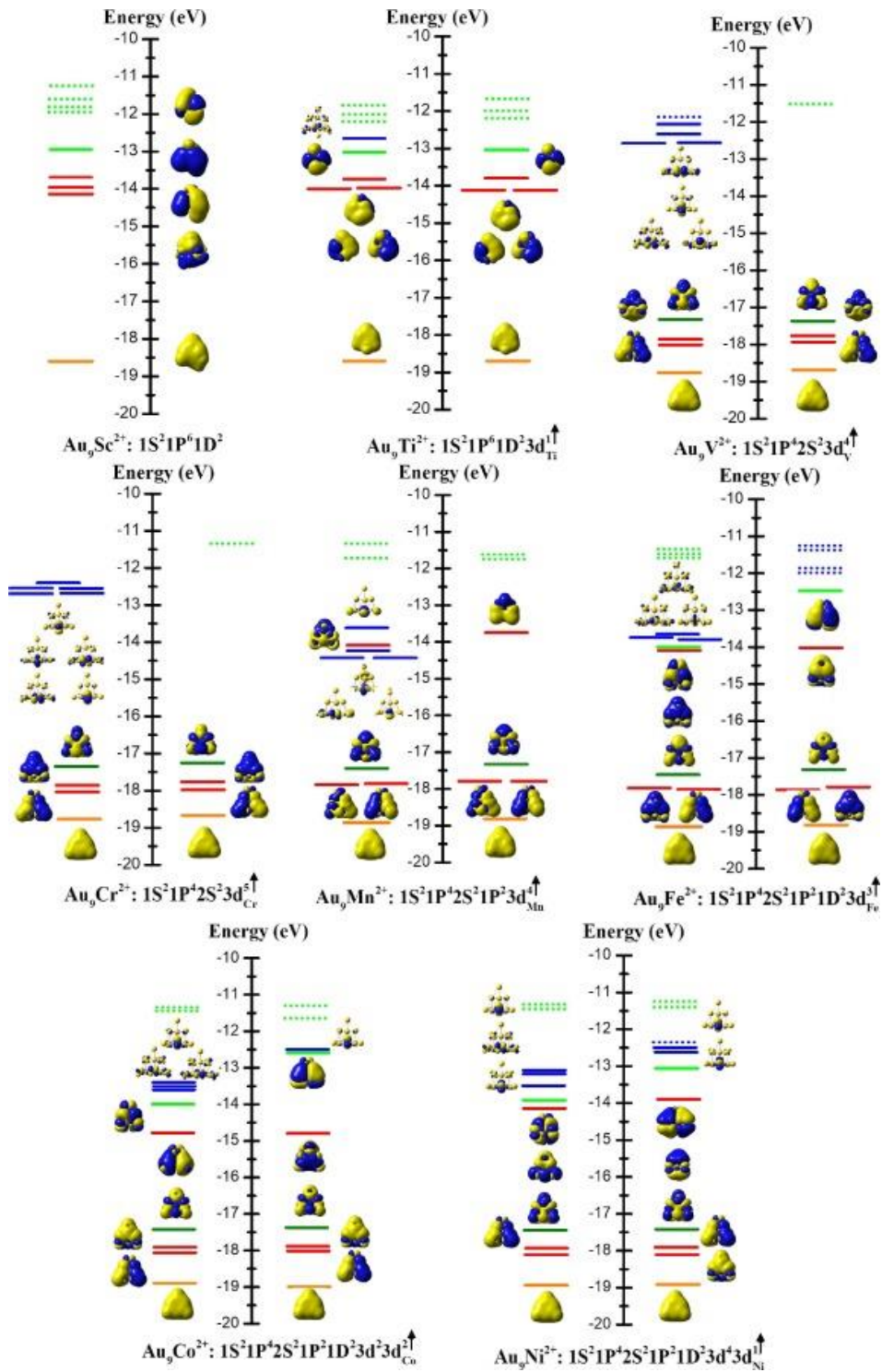
### 3.1.1. Lai hóa orbital trên nano cluster $Au_9M^{2+}$

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

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

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

Để làm rõ quá trình lai hóa và sự hình thành cấu trúc điện tử trên từng nano cluster  $Au_9M^{2+}$  chúng tôi tiến hành xác định số lượng các điện tử hóa trị  $sd-M$  tham gia lai hóa với các điện tử hóa trị  $s-Au$  vào sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ). Từ đó, xây dựng giản đồ phân mức năng lượng quỹ đạo phân tử của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ). Kết quả được trình bày trên Hình 3.2.



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

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



các điện tử định xứ chưa ghép cặp trên các orbital  $3d$  của kim loại chuyển tiếp  $M$  phụ thuộc vào từng nguyên tử pha tạp. Đối với nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$  toàn bộ 3 điện tử hóa trị của  $Sc$  (2 điện tử  $3d$  và 1 điện tử  $4s$ ) tham gia đóng góp với 7 điện tử hóa trị của nano cluster  $Au_9^{2+}$  để hình thành cấu trúc điện tử  $1S^21P^61D^2$ . Trái lại, chỉ có 1 điện tử hóa trị  $4s$  của nguyên tử  $Cr$  tham gia đóng góp vào đám mây điện tử chuyển động tự do chung của nano cluster  $Au_9Cr^{2+}$ , 5 điện tử hóa trị  $3d$  còn lại không tham gia vào sự hình thành cấu trúc điện tử dùng chung được định xứ trên chính orbital  $3d$  của  $Cr$ . Chính các điện tử định xứ này quyết định đến khả năng xúc tác của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ . Như vậy, các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  có cấu trúc điện tử ổn định và tiềm năng xúc tác mạnh.

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

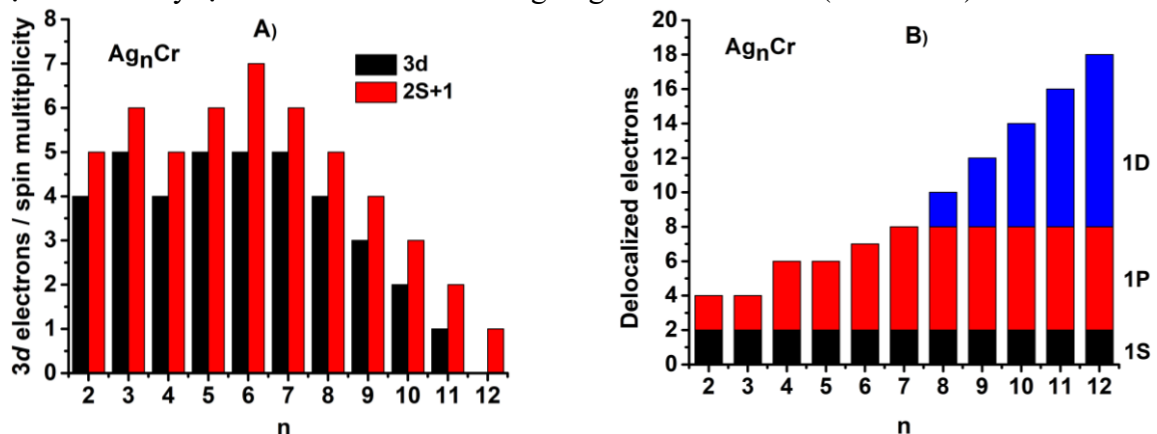
Để nghiên cứu cấu trúc điện tử tương ứng với các mức năng lượng cũng như sự hình thành liên kết trong các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ), chúng tôi phân tích và so sánh phân bố mật độ trạng thái toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái từng phần (pDOS) của các nano cluster này. Có thể thấy,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

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

### 3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster $Ag_nCr$

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

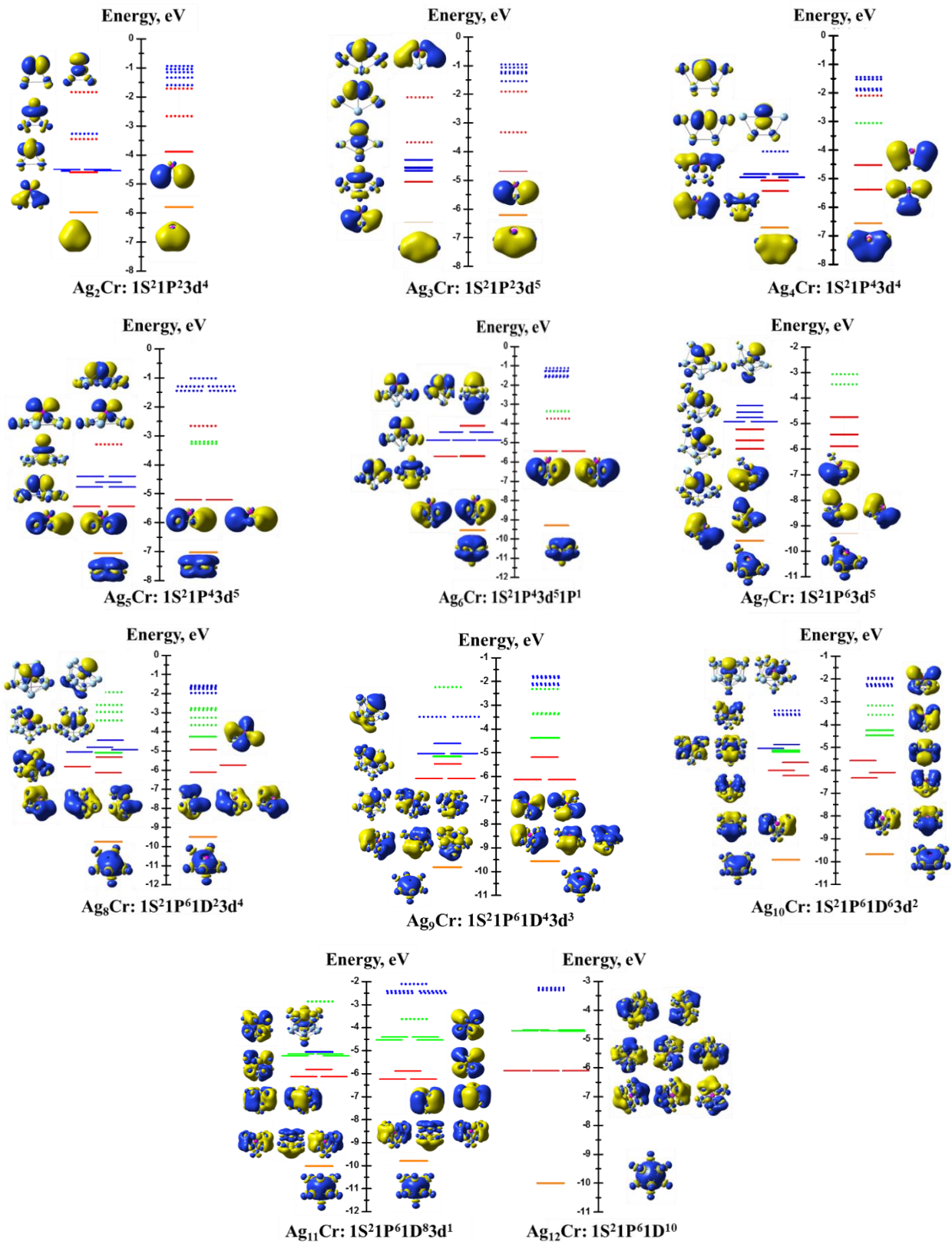
Cấu trúc điện tử của nano cluster  $Ag_nCr$  được hình thành theo quy tắc 18 điện tử và đạt cấu hình điện tử điền đầy tại kích thước  $n = 12$  tương ứng với  $1S^21P^61D^{10}$  (Hình 3.4B).



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

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

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



Hình 3.5. Giải 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.

Quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  trong Bảng 3.2 và Hình 3.5 cho thấy các điện tử hóa trị  $5s^1$  của nguyên tử Ag và  $4s^1$  của nguyên tử Cr có xu hướng di chuyển tự do, tham gia hình thành lớp vỏ điện tử của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$ . Tùy thuộc vào kích thước của nano cluster mà các điện tử hóa trị 3d-Cr tham gia đóng góp một phần hoặc toàn phần

vào lớp vỏ điện tử tự do của nano cluster. Các điện tử còn lại trên nguyên tử Cr có xu hướng không kết cặp và di chuyển cục bộ, định xứ trên orbital  $3d$  của chính nó. Với cấu trúc điện tử có sự đồng tồn tại cấu trúc điện tử tự do của nano cluster và điện tử định xứ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp cho thấy các nano cluster này có tiềm năng xúc tác.

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

Nano cluster	Cấu trúc điện tử của $Ag_nCr$	Thành phần cấu trúc điện tử
$Ag_2Cr$	$1S^21P^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_3Cr$	$1S^21P^23d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
$Ag_4Cr$	$1S^21P^43d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_5Cr$	$1S^21P^43d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
$Ag_6Cr$	$1S^21P^43d^5\uparrow1P^1\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
$Ag_7Cr$	$1S^21P^63d^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$
$Ag_8Cr$	$1S^21P^61D^23d^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_9Cr$	$1S^21P^61D^43d^3\uparrow$	Cr: đóng góp 2 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{10}Cr$	$1S^21P^61D^63d^2\uparrow$	Cr: đóng góp 3 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{11}Cr$	$1S^21P^61D^83d^1\uparrow$	Cr: đóng góp 4 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$
$Ag_{12}Cr$	$1S^21P^61D^{10}$	Cr: đóng góp 5 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$

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

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

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

### 3.3. Kết luận Chương 3

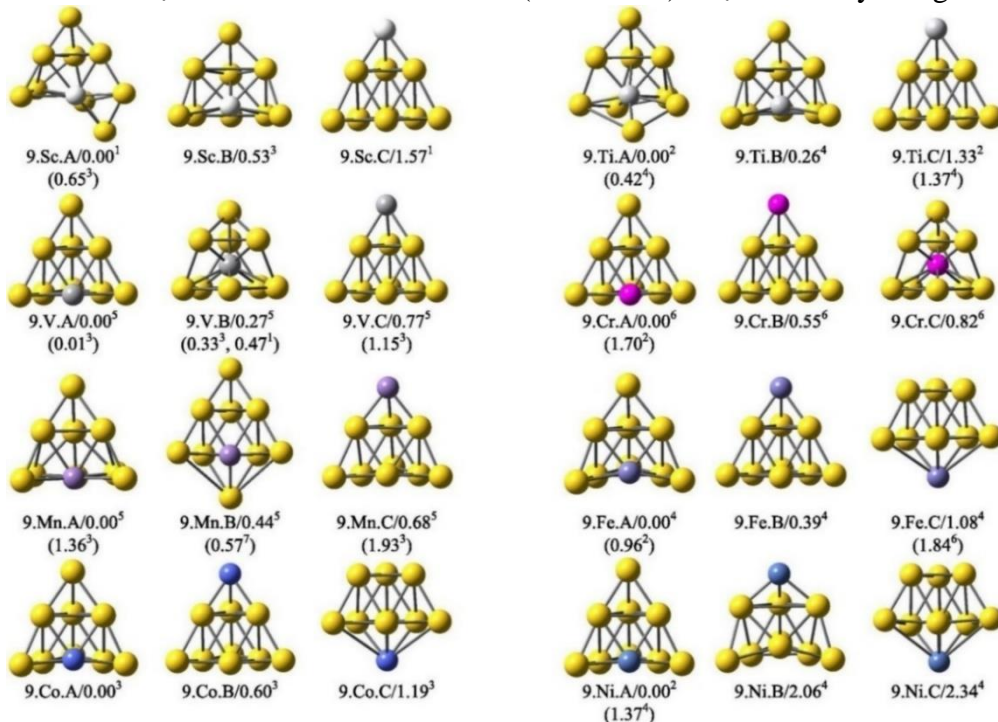
Kết quả phân tích tương tác vật lý giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong hai hệ nano cluster: i) giữ nguyên số lượng điện tử hóa trị  $s$  và điều chỉnh số lượng điện tử hóa trị bằng cách thay đổi nguyên tử pha tạp trong hệ nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc-Ni$ ); ii) thay đổi kích thước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

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

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

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

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



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, tím, xanh dương, xanh đậm và màu vàng tương ứng với các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Au.

Các kí hiệu  $a.M.b/n^m$  tương ứng với  $a$  là số nguyên tử vàng,  $M = \text{Sc-Ni}$ ,  $b = \text{A, B}$  và  $C$  là thứ tự các đồng phân bên của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ,  $n$  là giá trị năng lượng tương đối của đồng phân so với đồng phân bên nhất (eV),  $m$  tương ứng với độ bội spin.

Cấu trúc hình học bên của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc, Ti}$ ) có dạng lồng với nguyên tử pha tạp được thay thế cho một nguyên tử Au tại vị trí có số phối trí cao. Ngược lại, đối với các nguyên tử pha tạp nặng hơn  $M = \text{V-Ni}$ , cấu trúc hình học bên nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$ . Khi đó, nguyên tử pha tạp được thay thế ở cạnh của cấu trúc này.

#### 4.1.2. Độ bền vững của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

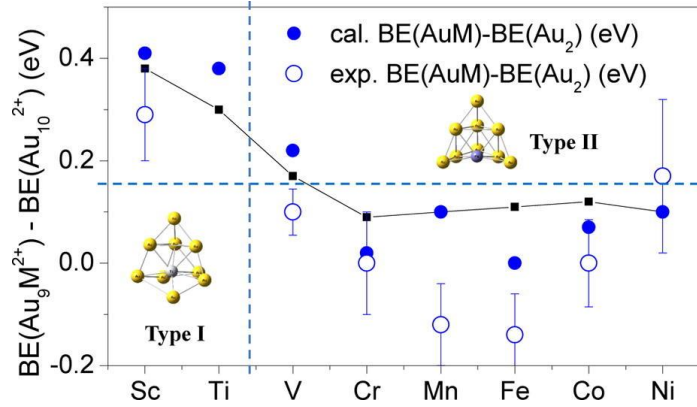
##### 4.1.2.1. Năng lượng liên kết trung bình của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

Năng lượng liên kết trung bình (BE) của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  xác định như sau :

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

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

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

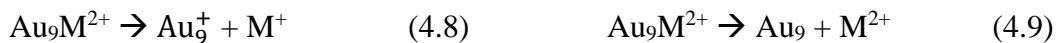
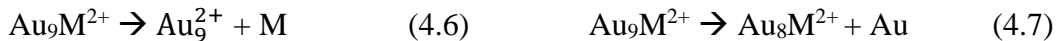


Hình 4.3. Sự chênh lệch năng lượng liên kết trung bình giữa các phân tử  $\text{AuM}$  và  $\text{Au}_2$ ;  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  và  $\text{Au}_{10}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ).

Trong đó:  $E(\text{Au})$ ,  $E(\text{Au}^+)$ ,  $E(\text{Au}_n^{2+})$ ,  $E(M)$  và  $E(\text{Au}_{n-1}\text{M}^{2+})$  lần lượt là tổng năng lượng của các nano cluster ở trạng thái cơ bản. Kết quả phân tích BE cho thấy, giá trị BE của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  nhìn chung lớn hơn so với BE của nano cluster  $\text{Au}_{10}^{2+}$ , cho thấy pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp làm tăng độ bền của các nano cluster.

##### 4.1.2.2. Năng lượng phân ly của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$

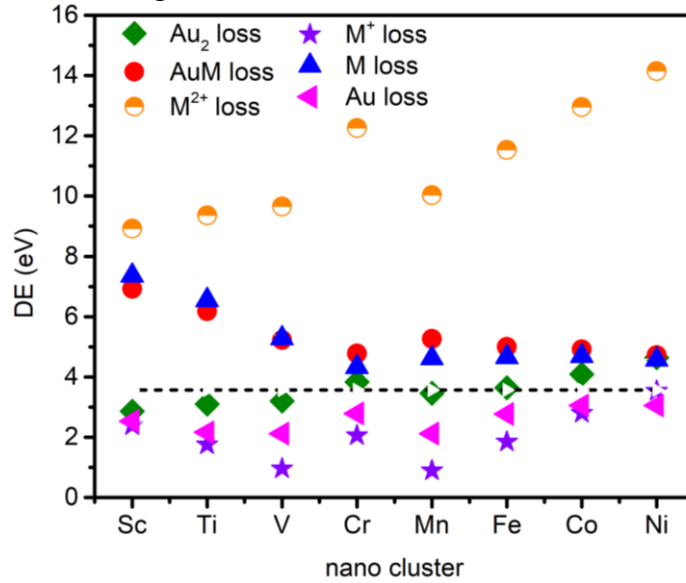
Năng lượng phân ly của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) được xác định như sau:



Trong đó,  $M = \text{Sc-Ni}$ . Kết quả được biểu diễn trong Hình 4.4.

Kết quả phân tích năng lượng phân ly cho thấy, hướng phân ly ra nguyên tử Au, nguyên tử  $\text{M}^+$  và phân tử  $\text{Au}_2$  được ưu tiên về mặt năng lượng. Ngược lại, hướng phân ly ra nguyên tử kim loại chuyển tiếp M,  $\text{M}^{2+}$  và phân tử  $\text{AuM}$  không được ưu tiên về mặt năng lượng. Đáng chú ý, giá trị năng lượng phân ly theo cả sáu hướng 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.

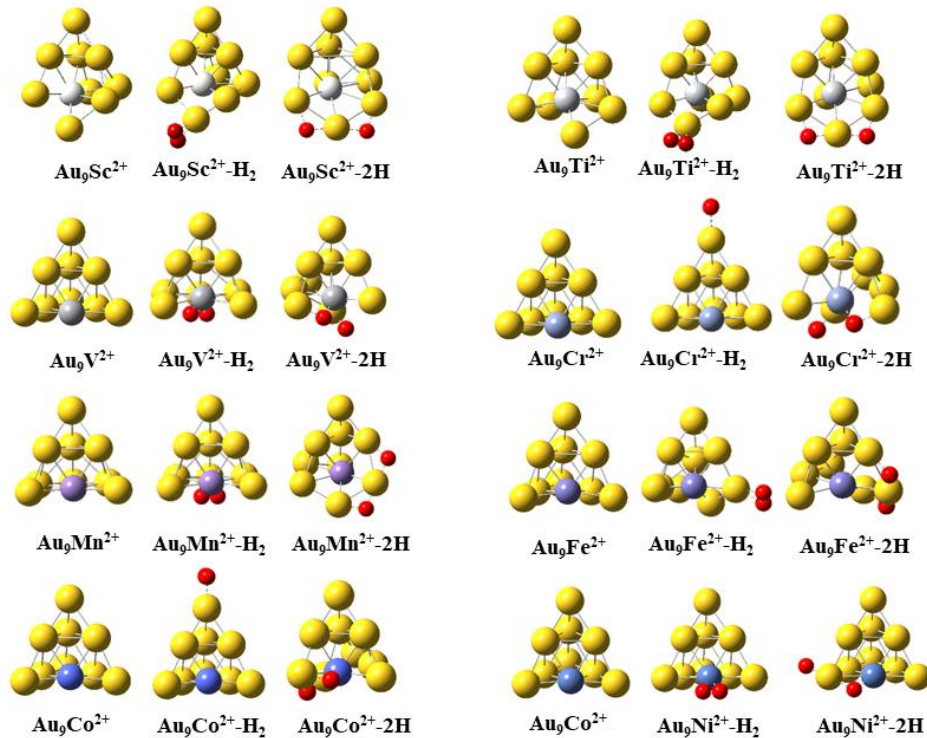


Hình 4.4. Năng lượng phân ly ( $DE$ , eV) của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) theo các kênh phân ly (4.4)  $\rightarrow$  (4.9).

#### 4.1.3. Sự hấp phụ $\text{H}_2$ trên các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ( $M = \text{Sc-Ni}$ )

##### 4.1.3.1. Cấu trúc hình học của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}@\text{H}_2$

Kết quả tối ưu cấu trúc hình học bền của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ) hấp phụ  $\text{H}_2$  được trình bày trong Hình 4.5. Chúng tôi thu được hai dạng hấp phụ: hấp phụ phân tử  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$  và hấp phụ nguyên tử  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ).



Hình 4.5. Cấu trúc hình học bền của các nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$ ,  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-\text{H}_2$  và  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}-2\text{H}$  ( $M = \text{Sc-Ni}$ ). 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.

Phân tích cấu trúc hình học bền của các nano cluster  $Au_9M^{2+}@H_2$  cho thấy vị trí hấp phụ phân tử  $H_2$  của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  có thể được phân thành hai nhóm. Nhóm thứ nhất: với các nano cluster  $Au_9V^{2+}$  và  $Au_9Ni^{2+}$ , phân tử hydrogen có xu hướng hấp phụ trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp bề mặt V và Ni. Nhóm thứ hai, phân tử hydrogen ưa thích hấp phụ với một nguyên tử Au ở đỉnh của cấu trúc tứ diện đối với các nguyên tử pha tạp  $M = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe$  và  $Co$ . Đối với trường hợp hấp phụ phân ly, nhìn chung chúng tôi thấy hai vị trí hấp phụ phân ly  $H_2$ : thứ nhất là các vị trí cầu nối giữa hai nguyên tử Au ở đỉnh, khi đó các nguyên tử pha tạp được bao bọc với các nguyên tử Au ( $M = Sc, Ti$  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.

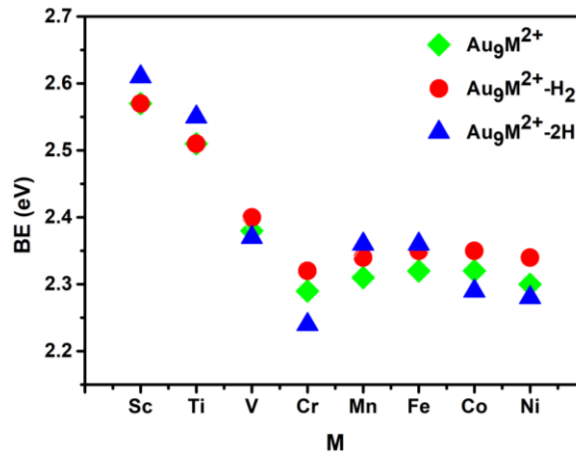
#### 4.1.3.2. Độ bền vững của nano cluster $Au_9M^{2+}@H_2$

Độ bền vững của các nano cluster  $Au_9M^{2+}@H_2$  được xác định thông qua tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) dựa trên phương trình 4.8 và 4.9.

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

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

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



Hình 4.6. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster  $Au_9M^{2+}$ ,  $Au_9M^{2+}-H_2$  và  $Au_9M^{2+}-2H$  ( $M = Sc-Ni$ ).

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

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

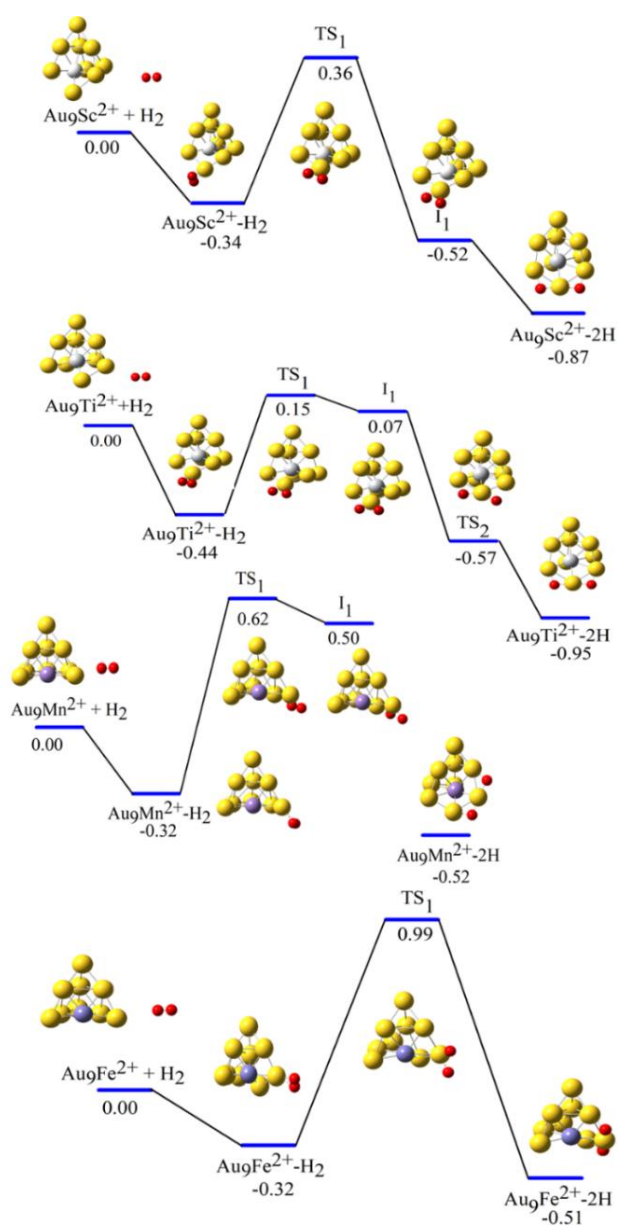
$$E_{ads}(Au_9M^{2+} - H_2) = E(Au_9M^{2+}) + E(H_2) - E(Au_9M^{2+} - H_2) \quad (4.10)$$

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

Kết quả tính toán được biểu diễn trên Bảng 4.3. Bảng 4.3 cho thấy, độ dài liên kết H-H ( $d_{H-H}$ ) trong các nano cluster  $Au_9M^{2+}-H_2$  ( $0.79 \text{ \AA} \div 0.82 \text{ \AA}$ ) đã bị kéo dài đáng kể so với độ dài liên kết của phân tử  $H_2$  ( $0.75 \text{ \AA}$ ), cho thấy  $H_2$  đã được kích hoạt khi hấp phụ. Trái lại, các nano cluster  $Au_9M^{2+}-2H$ , khoảng cách giữa hai nguyên tử hydrogen nằm trong khoảng  $3.22 \text{ \AA} \div 3.60 \text{ \AA}$ , cho thấy rằng sự phân ly hoàn toàn  $H_2$  trên bề mặt của nano cluster. So sánh năng lượng hấp phụ của quá trình hấp phụ phân tử và hấp phụ phân ly có thể thấy rằng, sự hình thành  $Au_9M^{2+}-H_2$  được ưa thích hơn. 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 cho thấy sự hấp phụ phân ly  $H_2$  trên các nano cluster này là thu nhiệt và khó xảy ra.

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

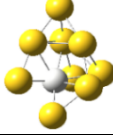
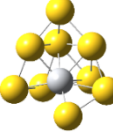
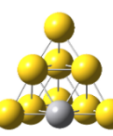
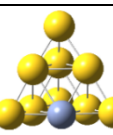
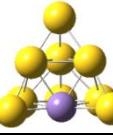
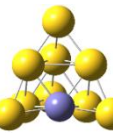
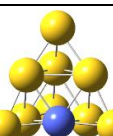
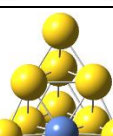
M	$E_{ads}/eV$		$d_{H-H}/\text{Å}$	
	$Au_9M^{2+}+H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$	$Au_9M^{2+}-H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$
Sc	0,34	0,87	0,79	3,50
Ti	0,44	0,95	0,79	3,50
V	0,41	0,04	0,82	3,22
Cr	0,32	-0,67	0,79	3,60
Mn	0,32	0,52	0,80	3,54
Fe	0,32	0,51	0,79	3,56
Co	0,34	-0,33	0,79	3,53
Ni	0,38	-0,33	0,81	3,41



Hình 4.9. Đường phản ứng được tính toán và năng lượng tự do tương đối (eV) với sự hấp phụ phân tử và hấp phụ phân ly  $H_2$  trên các nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$ ,  $Au_9Ti^{2+}$ ,  $Au_9Mn^{2+}$  và  $Au_9Fe^{2+}$ .



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

M	Điện tử hóa trị M	Cấu trúc điện tử $Au_9M^{2+}$	Thành phần cấu trúc điện tử của nano cluster $Au_9M^{2+}$	Cấu trúc hình học của nano cluster $Au_9M^{2+}$	$E_{ads}, eV$		Rào cản kích hoạt, eV
					$Au_9M^{2+}-H_2$	$Au_9M^{2+}-2H$	
Sc	$3d^14s^2$	$1S^21P^61D^2$	Sc: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$ .		0.34	0.87	0.70
Ti	$3d^24s^2$	$1S^21P^61D^23d_{Ti}^{1\uparrow}$	Ti: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$ .		0.44	0.95	0.59
V	$3d^34s^2$	$1S^21P^42S^23d_{V}^{4\uparrow}$	V: đóng góp 1 điện tử $4s$ , 1 điện tử $4s$ bị kích thích sang $3d$ .		0.41	0.04	-
Cr	$3d^54s^1$	$1S^21P^42S^23d_{Cr}^{5\uparrow}$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$ .		0.32	-0.67	-
Mn	$3d^54s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{3d_{Mn}^{4\uparrow}}$	Mn: đóng góp 2 điện tử $4s$ , 1 điện tử $3d$ .		0.32	0.52	0.94
Fe	$3d^64s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{1D^23d_{Fe}^{3\uparrow}}$	Fe: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0.32	0.51	1.31
Co	$3d^74s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{D^23d^23d_{Co}^{2\uparrow}}$	Co: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0.34	-0.33	-
Ni	$3d^84s^2$	$1S^21P^42S^21P^2_{D^23d^43d_{Ni}^{1\uparrow}}$	Ni: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$ .		0.38	-0.33	-

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

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

Kết quả phân tích trong Hình 4.9 cho thấy, mặc dù các sản phẩm cuối cùng của quá trình phân ly  $H_2$  trên các nano cluster  $Au_9Sc^{2+}$ ,  $Au_9Mn^{2+}$  và  $Au_9Fe^{2+}$  có năng lượng tương đối thấp lần lượt

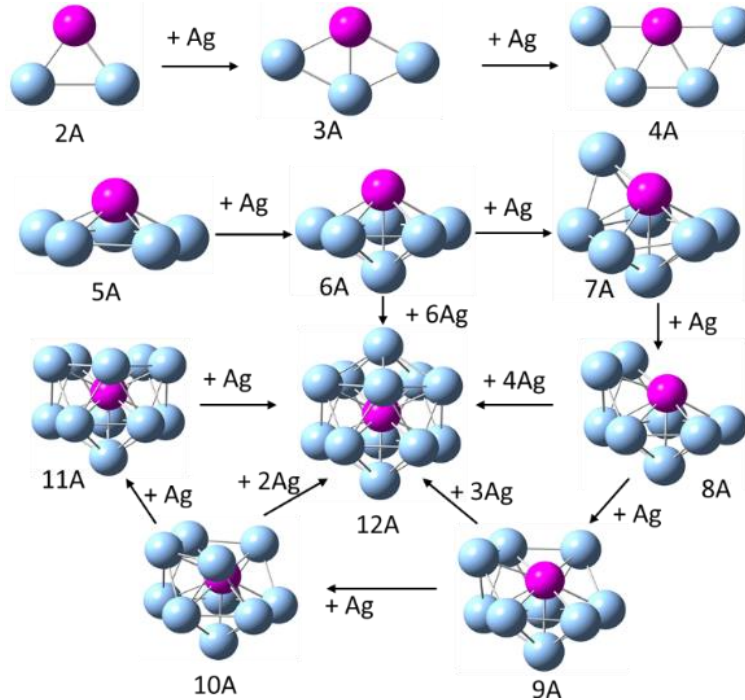
là  $-0.87$  eV,  $-0.95$  eV,  $-0.52$  eV và  $-0.51$  eV so với các kênh tương ứng của chúng, vẫn có các rào cản năng lượng kích hoạt lần lượt là  $0.36$  eV,  $0.62$  eV và  $0.99$  eV để xảy kích hoạt quá trình phân ly  $H_2$  được hấp phụ phân tử trên các nano cluster. Điều này có thể kết luận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

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

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

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

Cấu trúc hình học bên của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được tối ưu kèm theo các phép tính tần số dao động của các nano cluster  $Ag_nCr$  và so sánh với các kết quả nghiên cứu trước đó. 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. Kết quả phân tích sự phát triển cấu trúc hình học bên của các nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ) được trình bày trong Hình 4.10.



Hình 4.10. Sự phát triển cấu trúc hình học bên của nano cluster  $Ag_nCr$  ( $n = 2-12$ ).

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

### 4.2.2. Độ bền vững của nano cluster $Ag_nCr$

Độ bền tương đối của nano cluster  $Ag_nCr$  được xác định thông qua việc phân tích năng lượng liên kết ( $BE$ , eV), sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) và năng lượng phân ly ( $DE$ , eV).

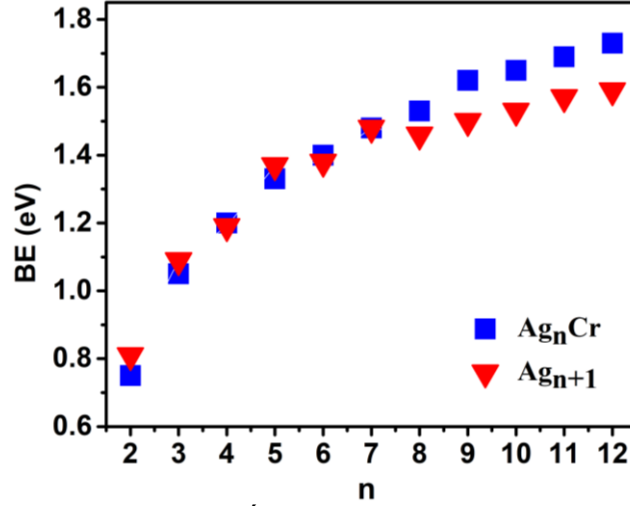
#### 4.2.2.1. Năng lượng liên kết của nano cluster $Ag_nCr$

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

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

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

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

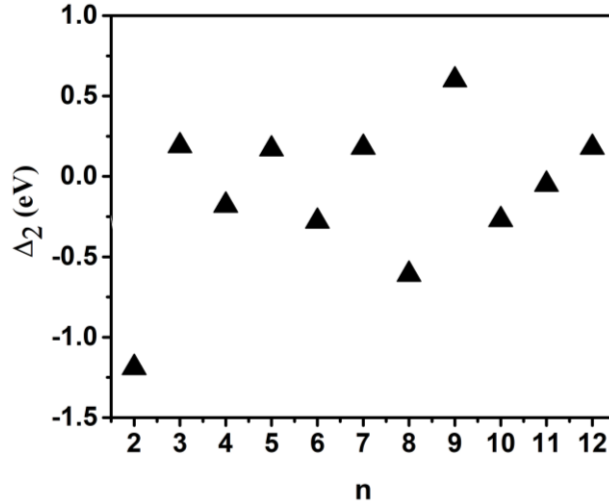


Hình 4.11. Năng lượng liên kết trung bình ( $BE$ , eV) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  và  $\text{Ag}_{n+1}$  ( $n = 2-12$ ).

Kết quả phân tích  $BE$  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 hơn với nano cluster  $\text{Ag}_{n+1}$ , đặc biệt tại kích thước  $n = 12$ .

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

$\Delta_2E$  của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  được biểu diễn trong Hình 4.12.



Hình 4.12. Chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta_2E$ ) của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ).

Kết quả tính chênh lệch năng lượng bậc hai cho thấy nano cluster  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  bền vững hơn so với các nano cluster ở kích thước lân cận khác. Nano cluster  $\text{Ag}_2\text{Cr}$  kém bền nhất.

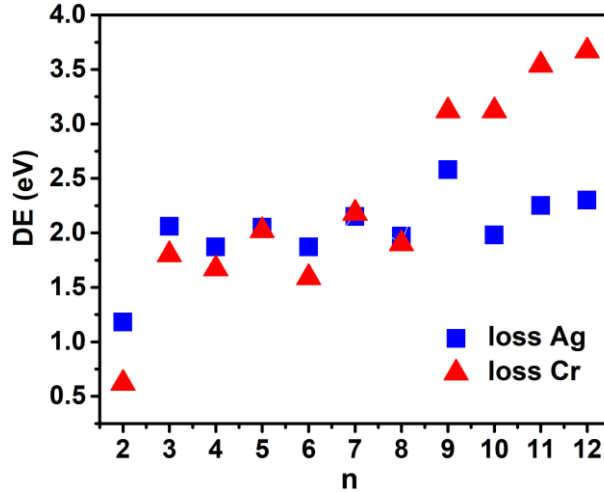
#### 4.2.2.3. Năng lượng phân ly của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$

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

$$DE(\text{Ag}) = E(\text{Ag}_{n-1}\text{Cr}) + E(\text{Ag}) - E(\text{M}_n\text{Ag}) \quad (4.15)$$

$$DE(\text{Cr}) = E(\text{Ag}_n) + E(\text{Cr}) - E(\text{Ag}_n\text{Cr}) \quad (4.16)$$

Phân tích kết quả tính toán năng lượng phân ly của nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) cho thấy, đối với các nano cluster ở kích nhỏ  $n \leq 8$ , kênh phân ly ra một nguyên tử Cr được ưu tiên hơn về mặt năng lượng. Trái lại, ở kích thước lớn hơn  $n = 9-12$ , kênh phân ly một nguyên tử Ag lại được ưu tiên hơn so với kênh phân ly một nguyên tử Cr. Nano cluster  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  là bền vững nhất, năng lượng tối thiểu để phân ly một nguyên tử Ag là 2.58 eV, giá trị năng lượng phân ly này thậm chí còn cao hơn cả năng lượng phân ly của nano cluster thập nhị diện  $\text{Ag}_{12}\text{Cr}$  (2.30 eV).

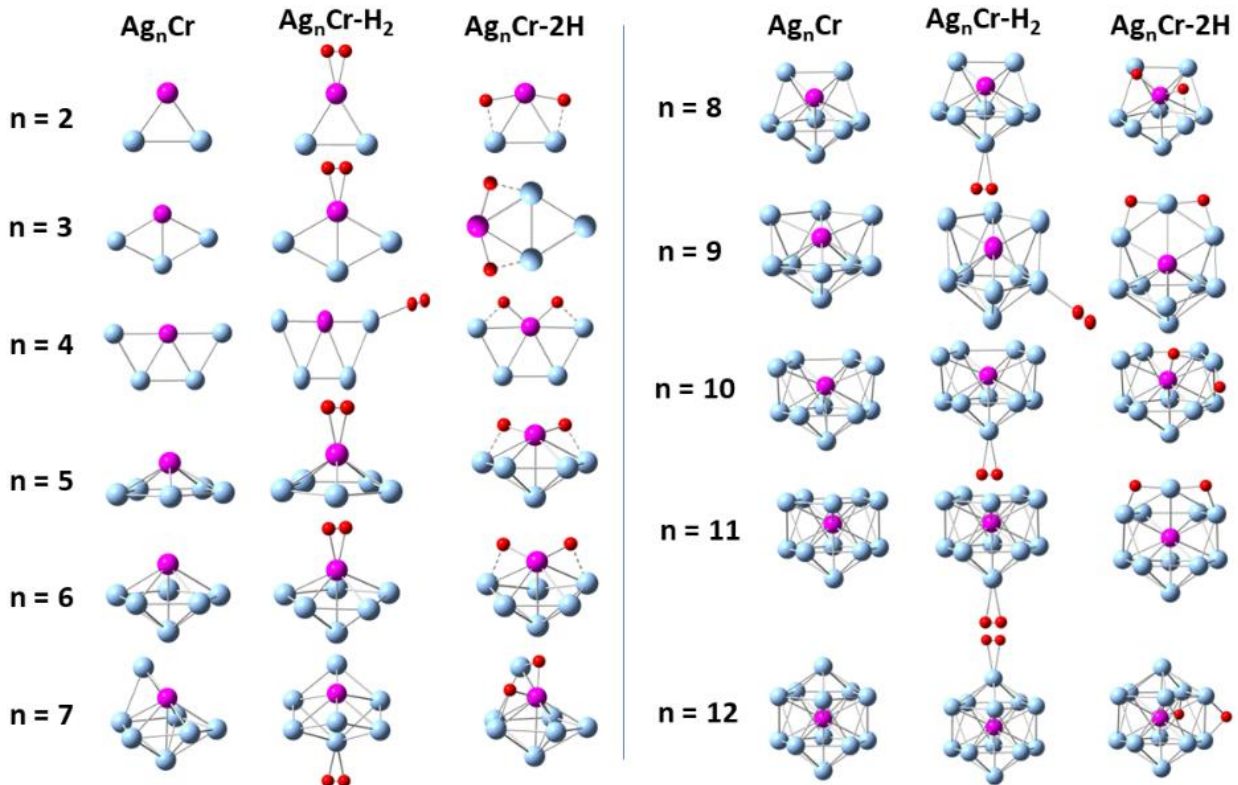


Hình 4.13. Năng lượng phân ly của các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 1-12$ ).

Như vậy, kết quả tính toán năng lượng liên kết, chênh lệch năng lượng bậc hai và năng lượng phân ly cho thấy nano cluster  $\text{Ag}_9\text{Cr}$  có độ bền vững nhất trong số các nano cluster  $\text{Ag}_n\text{Cr}$  ( $n = 2-12$ ) được nghiên cứu, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng kỹ thuật thực nghiệm.

### 4.2.3. Sự hấp phụ $\text{H}_2$ trên các nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$

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



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

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

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

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

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

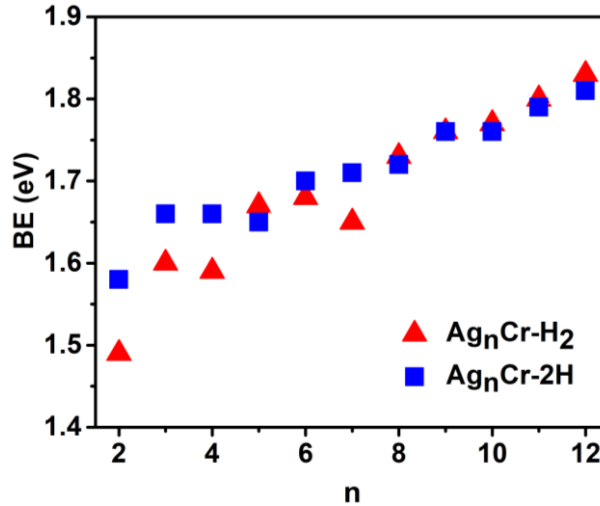
*Năng lượng liên kết trung bình*

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

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

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

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



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

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

*Sự chênh lệch năng lượng bậc hai*

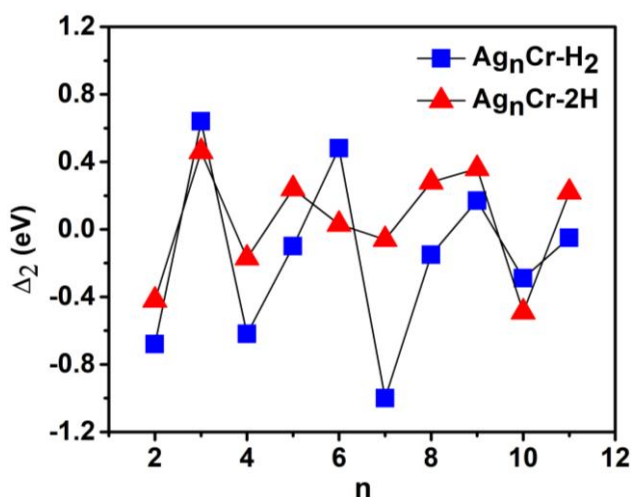
Sự khác biệt về năng lượng bậc hai được tính toán theo biểu thức 4.19 và 4.20.

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

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

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

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



Hình 4.16. Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai ( $\Delta_2E$ , eV) của các nano cluster  $Ag_nCr-H_2$  và  $Ag_nCr-2H$  ( $n = 2-12$ ).

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

Bảng 4.7. 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  $Ag_nCr-2H$  ( $n = 2-12$ ).

n	$E_{ads}/eV$		$d(H-H)/\text{Å}$	
	AgCrH <sub>2</sub>	AgCr-2H	AgCrH <sub>2</sub>	AgCr-2H
2	0,58	0,80	0,80	3,57
3	0,77	1,13	0,79	3,63
4	0,48	0,96	0,76	2,67
5	0,77	0,63	0,79	2,68
6	0,72	0,86	0,79	2,93
7	0,05	0,65	0,77	2,38
8	0,67	0,56	0,76	2,72
9	0,23	0,20	0,76	3,51
10	0,23	0,06	0,77	3,20
11	0,24	0,15	0,77	3,52
12	0,25	-0,04	0,77	3,97

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

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

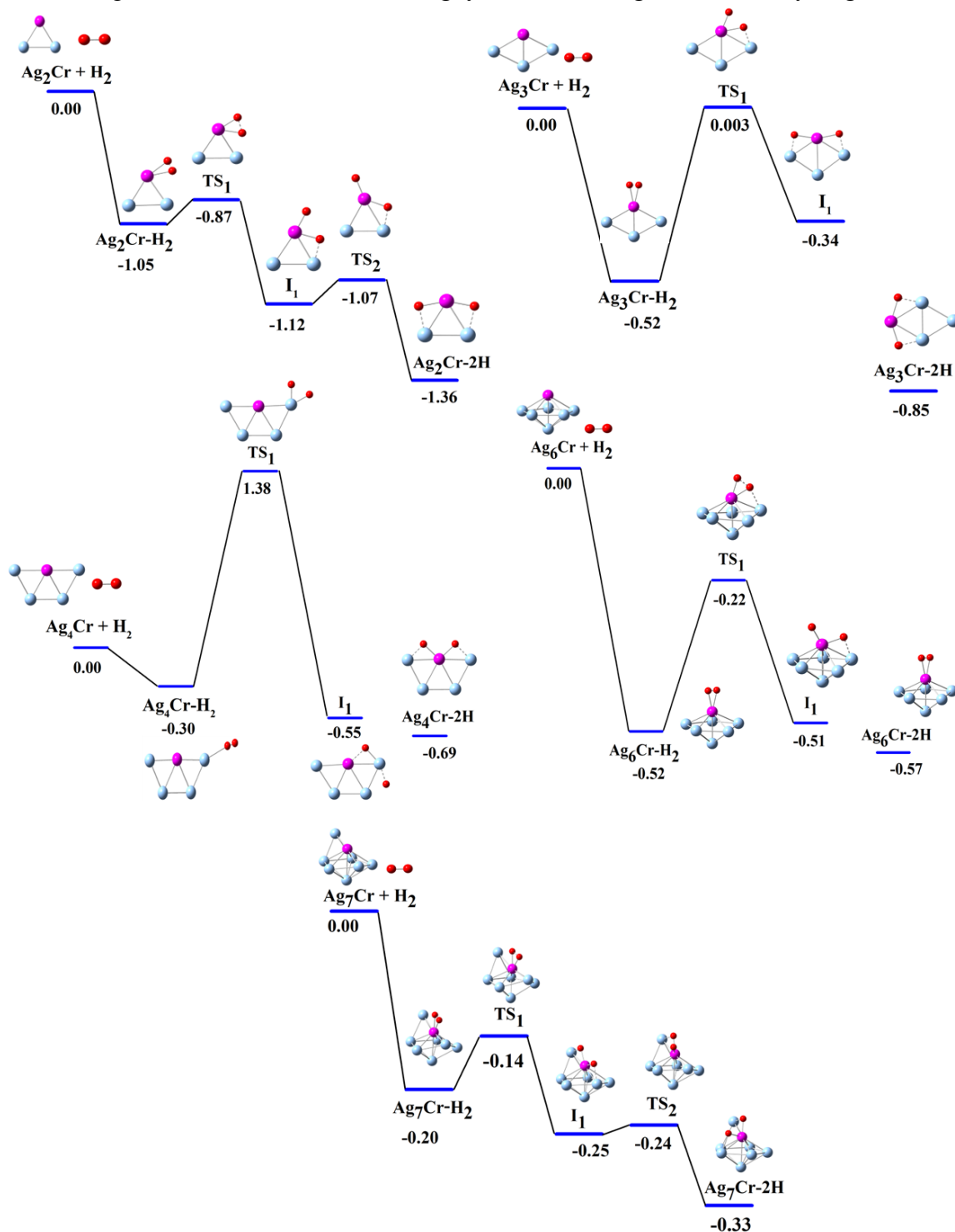
$$E_{ads}(Ag_nCr - 2H) = E(Ag_nCr) + E(H_2) - E(Ag_nCr - 2H) \quad (4.10)$$

Trong đó, E là tổng năng lượng của các nano cluster hợp kim và của phân tử  $H_2$ . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.7.

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

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

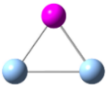

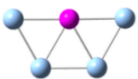


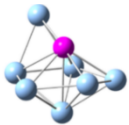
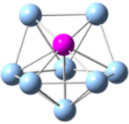
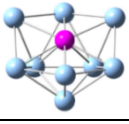
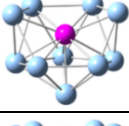
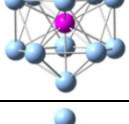
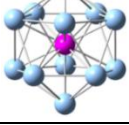
Quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster  $Ag_3Cr$  và  $Ag_6Cr$  chịu một rào cản năng lượng tương đối nhỏ (0.52 eV và 0.30 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen, do đó các nano cluster  $Ag_3Cr-2H$  và  $Ag_6Cr-2H$  được coi là các siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen.



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

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

Bảng 4.8. Ảnh hưởng của tương tác điện tử  $s-d$  đến cấu trúc hình học bền của nano cluster  $\text{Au}_9\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) và tương tác với  $\text{H}_2$ .

Kích thước	Cấu trúc điện tử của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$	Thành phần cấu trúc điện tử của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$	Cấu trúc hình học của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr}$	$E_{\text{ads}}, \text{eV}$		Rào cản kích hoạt, eV
				$\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$	$\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$	
2	$1\text{S}^21\text{P}^23\text{d}^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.58	0.80	0.18
3	$1\text{S}^21\text{P}^23\text{d}^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$ .		0.77	1.13	0.52
4	$1\text{S}^21\text{P}^43\text{d}^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.48	0.96	1.68
5	$1\text{S}^21\text{P}^43\text{d}^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$ .		0.77	0.63	-
6	$1\text{S}^21\text{P}^43\text{d}^5\uparrow1\text{P}^1\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$ .		0.72	0.86	0.30
7	$1\text{S}^21\text{P}^63\text{d}^5\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$ .		0.05	0.65	0.06
8	$1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^23\text{d}^4\uparrow$	Cr: đóng góp 1 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.67	0.56	-
9	$1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^43\text{d}^3\uparrow$	Cr: đóng góp 2 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.23	0.20	-
10	$1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^63\text{d}^2\uparrow$	Cr: đóng góp 3 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.23	0.06	-
11	$1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^83\text{d}^1\uparrow$	Cr: đóng góp 4 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.24	0.15	-
12	$1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$	Cr: đóng góp 5 điện tử $3d$ và 1 điện tử $4s$ .		0.25	-0.04	-



### 4.3. Kết luận Chương 4

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

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

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

Kết quả khảo sát sự tương tác giữa các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  với hydrogen cho thấy sự hấp phụ phân tử  $H_2$  là thuận lợi đối với các nano cluster  $Au_9M^{2+}$  ( $M = Sc, Mn$  và  $Fe$ ), nhưng quá trình phân ly  $H_2$  cần cung cấp một rào cản năng lượng tương đối cao (0,70 eV, 0,94 eV và 0, 1,31 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen. Trái lại, quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster  $Au_9Ti^{2+}$  chịu một rào cản năng lượng nhỏ (0,59 eV) để kích hoạt phân ly hydrogen, do đó nano cluster  $Au_9Ti^{2+}$  được coi là siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen. Đối với nano cluster  $Ag_nCr$ , tại các kích thước  $n = 2, 3, 4, 6$  và  $7$  sự hấp phụ hai nguyên tử H được ưu tiên hơn về mặt động học so với quá trình hấp phụ phân tử  $H_2$ . Đặc biệt, quá trình hấp phụ hydrogen trên nano cluster  $Ag_3Cr$  và  $Ag_6Cr$  chịu một rào cản năng lượng tương đối nhỏ (0,52 eV và 0,30 eV) để kích hoạt quá trình phân ly hydrogen, do đó các nano cluster  $Ag_3Cr-2H$  và  $Ag_6Cr-2H$  được coi là các siêu nguyên tử tiềm năng cho tích trữ hydrogen.

## KẾT LUẬN

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

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

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

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

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

## KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

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

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

## DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

### LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

#### *Danh mục các công trình công bố thuộc danh mục SCIE*

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

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

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

#### *Danh mục các công trình công bố trong nước và kỹ yếu hội nghị*

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

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

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

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