

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_nM^{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: 9.44.01.23

Xác nhận của Học viện

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

Khoa học và Công nghệ

(Ký, ghi rõ họ tên)

(Ký, ghi rõ họ tên)



Nguyễn Thị Trung

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 10 tháng 6 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 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.

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 bàn 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 Hiển 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.

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 10 tháng 6 năm 2024

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)



Ngô Thị Lan

MỤC LỤC

| | |
|--|------|
| LỜI CAM ĐOAN | I |
| LỜI CẢM ƠN | II |
| MỤC LỤC..... | IV |
| DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU | VI |
| DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU | VIII |
| MỞ ĐẦU..... | 1 |
| CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NANO CLUSTER HỢP KIM | 6 |
| 1.1. Tổng quan nano cluster..... | 6 |
| 1.1.1. Khái niệm nano cluster..... | 6 |
| 1.1.2. Lý thuyết vỏ điện tử | 7 |
| 1.1.3. Lý thuyết vỏ hình học..... | 12 |
| 1.1.4. Tiềm năng ứng dụng của nano cluster | 14 |
| 1.2. Nano cluster hợp kim..... | 16 |
| 1.2.1. Tính ổn định, bền vững | 16 |
| 1.2.2. Tính chất từ..... | 19 |
| 1.2.3. Tính xúc tác | 22 |
| 1.3. Tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim | 28 |
| 1.3.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới..... | 29 |
| 1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước | 33 |
| 1.3.3. Một số vấn đề nghiên cứu | 36 |
| 1.4. Kết luận Chương 1 | 38 |
| CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU | 39 |
| 2.1. Phương pháp nghiên cứu | 39 |
| 2.1.1. Các phương pháp tính toán lượng tử..... | 39 |
| 2.1.2. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) | 40 |
| 2.2. Bộ hàm cơ sở | 44 |
| 2.3. Phần mềm tính toán | 46 |
| 2.4. Phương pháp tính toán | 48 |
| 2.4.1. Xây dựng quy trình tính toán | 48 |
| 2.4.2. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp tính toán với số liệu thực nghiệm | 50 |

| | |
|--|-----|
| 2.5. Kết luận Chương 2..... | 63 |
| CHƯƠNG 3. TƯƠNG TÁC ĐIỆN TỬ S-D TRONG CÁC HỆ NANO CLUSTER HỢP KIM..... | 64 |
| 3.1. Tương tác điện tử <i>s-d</i> trong các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) ... | 64 |
| 3.1.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} | 64 |
| 3.1.2. Lai hóa orbital trên nano cluster Au_9M^{2+} | 66 |
| 3.1.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster Au_9M^{2+} | 72 |
| 3.2. Tương tác điện tử <i>s-d</i> trong các hệ nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2-12$) | 77 |
| 3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr | 77 |
| 3.2.2. Lai hóa orbital trên nano cluster Ag_nCr | 79 |
| 3.2.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster Ag_nCr | 84 |
| 3.3. Kết luận Chương 3..... | 90 |
| CHƯƠNG 4. ẢNH HƯỞNG CỦA TƯƠNG TÁC S-D ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CỦA NANO CLUSTER HỢP KIM | 91 |
| 4.1. Nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) | 91 |
| 4.1.1. Cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+} | 91 |
| 4.1.2. Độ bền vững của nano cluster Au_9M^{2+} | 97 |
| 4.1.3. Tương tác của nano cluster Au_9M^{2+} với H_2 | 100 |
| 4.2. Nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2-12$) | 115 |
| 4.2.1. Cấu trúc hình học của nano cluster Ag_nCr | 115 |
| 4.2.2. Độ bền vững của nano cluster Ag_nCr | 116 |
| 4.2.3. Tương tác của nano cluster Ag_nCr với H_2 | 120 |
| 4.3. Kết luận Chương 4..... | 135 |
| KẾT LUẬN CHUNG..... | 136 |
| KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO | 137 |
| DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN..... | 138 |
| DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN .. | 138 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 139 |

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_{ads} | Năng lượng hấp phụ |
| E_g | Năng lượng vùng cấm |
| E_{XC} | Năng lượng tương quan trao đổi |
| \hat{H} | Toán tử Hamilton |
| n | Số nguyên tử |
| T | Nhiệt độ |
| $\Delta_2 E$ | Chênh lệch năng lượng bậc hai |
| Ψ | Hàm sóng |
| ω_0 | Tần số dao động |
| μ_B | Magnetron Bohr |
| \hat{T} | Động năng |
| \hat{V} | Thế năng tương tác |
| ρ | 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 |
| I | 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. | 51 |
| <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. | 56 |
| <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. | 59 |
| <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. | 61 |
| <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+} ($M = Sc-Ni$). | 67 |
| <i>Bảng 3.2.</i> Cấu trúc điện tử của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$). | 79 |
| <i>Bảng 4.1.</i> Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster $Au_{102}+$ 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. | 98 |
| <i>Bảng 4.2.</i> Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của các nano cluster $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Ni$). | 105 |
| <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 $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Ni$). | 107 |
| <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 | 114 |
| <i>Bảng 4.5.</i> Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$). | 119 |
| <i>Bảng 4.6.</i> Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) và giá trị chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$). | 124 |
| <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 ($n = 2-12$). | 126 |
| <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 | 134 |

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 | 6 |
| <i>Hình 1.2.</i> Phổ khối của nano cluster Na_N ($N = 4-92$)..... | 8 |
| <i>Hình 1.3.</i> Mô hình Jellium. | 8 |
| <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. | 9 |
| <i>Hình 1.5.</i> Sơ đồ điền đầy các mức năng lượng của nano cluster Na_{40} theo mô hình cấu trúc vỏ điện tử..... | 10 |
| <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. ... | 11 |
| <i>Hình 1.7.</i> Phổ khối của nano cluster Ti_N^+ (trái). Cấu trúc hình học bên của các nano cluster kim loại chuyển tiếp được tiên đoán bằng lý thuyết vỏ nguyên tử (phải): lưỡng thập ngũ giác ($N = 7$), nhị thập diện ($N = 13$), BCC ($N = 15$) và hai nhị thập diện chồng khít ($N = 19$). | 13 |
| <i>Hình 1.8.</i> Ảnh hưởng của cấu trúc điện tử tới cấu trúc hình học bên, sự bền vững và các tính chất của nano cluster. | 15 |
| <i>Hình 1.9.</i> Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) và chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Au_{n+1} và PdMg_n ($n = 2-20$)..... | 18 |
| <i>Hình 1.10.</i> Năng lượng phân ly (trái) và phổ quang phân ly (phải) của nano cluster Co_mO_n^+ | 19 |
| <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..... | 20 |
| <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. ... | 21 |
| <i>Hình 1.13.</i> Nano cluster Au_n phụ thuộc theo kích thước trong..... | 23 |
| <i>Hình 1.14.</i> Hoạt tính xúc tác của các nano cluster Ag_{44} và $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$ | 24 |
| <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. | 26 |
| <i>Hình 1.16.</i> Một số siêu nguyên tử điển hình. | 30 |

| | |
|--|----|
| <i>Hình 1.17.</i> Các mức năng lượng của một electron và mật độ phân bố điện tích trong nano cluster Na_8V | 31 |
| <i>Hình 1.18.</i> 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 $3d$ | 35 |
| <i>Hình 1.19.</i> Giản đồ quỹ đạo phân tử với hình ảnh của các orbital phân tử và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster Au_{19}Cr | 36 |
| <i>Hình 1.20.</i> Cấu trúc hình học và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster Au_{10}^{2+} | 37 |
| <i>Hình 2.1.</i> Tham số đầu vào (a) và thông số đầu ra (a) cho phép tính toán mô phỏng. | 47 |
| <i>Hình 2.2.</i> Giản lược quy trình tối ưu hóa năng lượng, tương tác với hydrogen của các nano cluster hợp kim. | 48 |
| <i>Hình 2.3.</i> Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster Au_2 , AuM ($M = \text{Sc-Ni}$) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. | 55 |
| <i>Hình 2.4.</i> Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster AuH và MH ($M = \text{Sc-Ni}$) tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. | 58 |
| <i>Hình 2.5.</i> Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster Ag_2 , Cr_2 và tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau. | 62 |
| <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 Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$). | 65 |
| <i>Hình 3.2.</i> Giản đồ phân mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster Au_9M^{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 | 70 |
| <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 Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$). | 74 |
| <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 Cr (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$). | 78 |
| <i>Hình 3.5.</i> Giản đồ phân bố mức năng lượng orbital phân tử của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) với hình ảnh của các orbital phân tử và orbital $3d$ định xứ. .. | 81 |

- 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 Ag_nCr ($n = 2-7$). ...85
- 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 ($n = 8-12$). .88
- 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, tía, tím, xanh dương, xanh đậm và màu vàng tương ứng với các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Au.92
- Hình 4.2.* Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+} 95
- 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+} ($M = Sc-Ni$).95
- Hình 4.4.* Năng lượng phân ly (DE , eV) của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) theo các kênh phân ly (4.4) \rightarrow (4.9).100
- Hình 4.5.* 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, tía, tím, xanh dương và màu xanh đậm biểu diễn các nguyên tố Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni.101
- Hình 4.6.* Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của các nano cluster Au_9M^{2+} , $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Ni$).104
- 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 $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Sc-Cr$).108
- 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 $Au_9M^{2+}-H_2$ và $Au_9M^{2+}-2H$ ($M = Mn-Ni$).109
- 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+}112
- Hình 4.10.* Sự phát triển cấu trúc hình học bền của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).115
- Hình 4.11.* Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) của các nano cluster Ag_nCr và Ag_{n+1} ($n = 2-12$).117
- Hình 4.12.* Chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$).118

| | |
|---|-----|
| <i>Hình 4.13.</i> Năng lượng phân ly của các nano cluster Ag_nCr ($n = 1-12$)..... | 119 |
| <i>Hình 4.14.</i> Cấu trúc hình học bên 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..... | 121 |
| <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 ($n = 2-12$). | 123 |
| <i>Hình 4.16.</i> Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$). | 125 |
| <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 ($n = 2-5$)..... | 128 |
| <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 ($n = 6-9$)..... | 129 |
| <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 ($n = 10-12$)..... | 130 |
| <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 ($n = 2-4, 6-7$). | 132 |

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 H₂ (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 Schrödinger 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 sử dụng phương pháp tính toán lý thuyết phiếm mật độ để 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 $Si_nMn_{2n}^+$ sử dụng phiếm hàm B3P86 với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d), nano cluster coban oxit $Co_nO_m^+$ sử dụng phiếm hàm B3LYP kết hợp với bộ hàm cơ sở 6-31+G(d) và nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp N_nCr ($M = Au, Ag$ và Cu và $n = 2-20$); $Au_{19}M$ ($M = Sc-Ni$) sử dụng phiếm hàm BP86

kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp áp dụng cho nguyên tử kim loại quý và cc-pVTZ áp dụng cho nguyên tử kim loại chuyển tiếp M. 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 N_nCr ($\text{N} = \text{Au}, \text{Ag}$ và Cu và $n = 2-20$), Au_{19}M ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) 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+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) 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+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) 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.

2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

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

- Nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ và Ni).
- Nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2-12$).

Phạm vi nghiên cứu:

Nghiên cứu ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến sự hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học, độ bền vững và động lực học phản ứng với hydrogen

trên các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ và Ni) và 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 138 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.

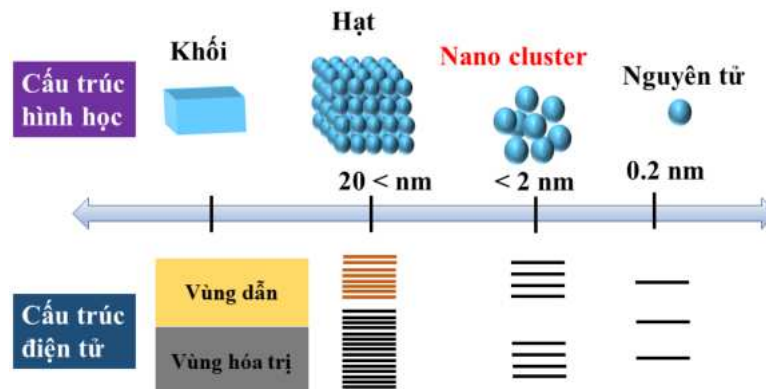
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NANO CLUSTER HỢP KIM

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.



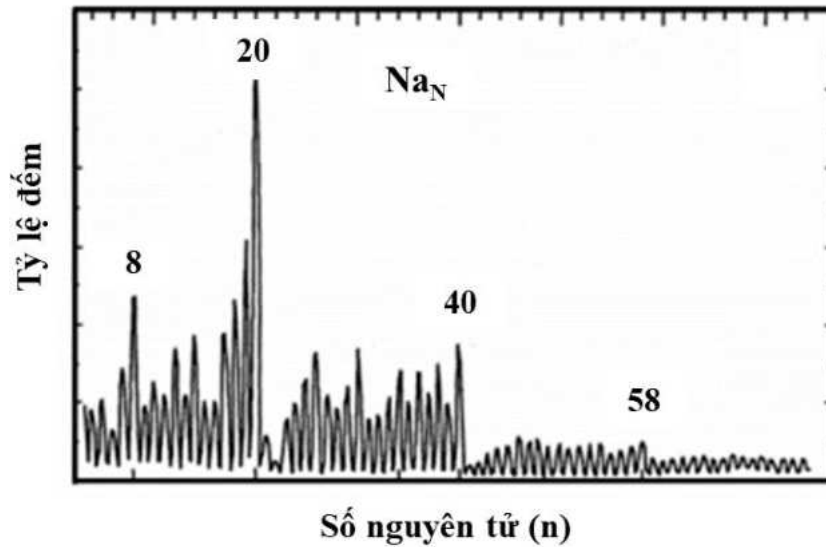
Hình 1.1. Cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các vật liệu phụ thuộc theo kích thước.

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

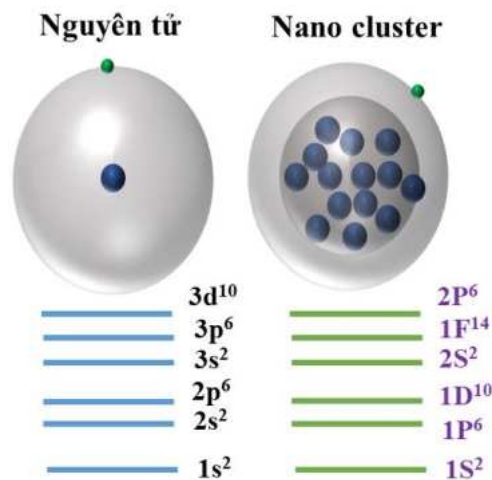
1.1.2.1. Mô hình cấu trúc lớp vỏ điện tử đơn giản Jellium

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 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 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).



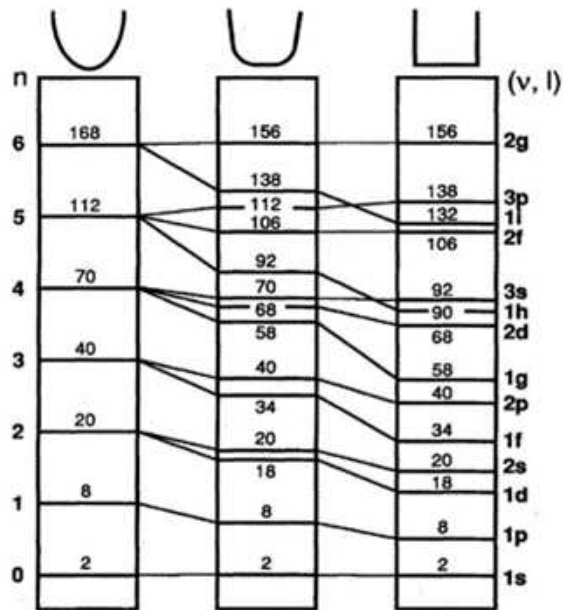
Hình 1.2. Phổ khối của nano cluster Na_N ($N = 4-92$) [13]

Điều này được giải thích bằng sự hình thành và biến đổi lớp vỏ điện tử của nano cluster Na_N theo số lượng các nguyên tử dựa trên mô hình Jellium với giả thuyết các điện tích hạt nhân trong nano cluster 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 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 của hệ đơn hạt chuyển động trong thế dao động đẳng hướng ba chiều có dạng [15]:

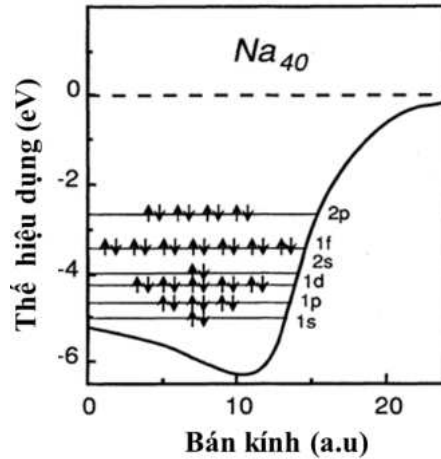
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 r^2}{2} - U\hbar\omega_0 \left[l^2 - \frac{n(n+3)}{2} \right] \quad (1.1)$$

Trong đó p và r là toán tử động lượng và tọa độ electron chưa ghép cặp, ω_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:

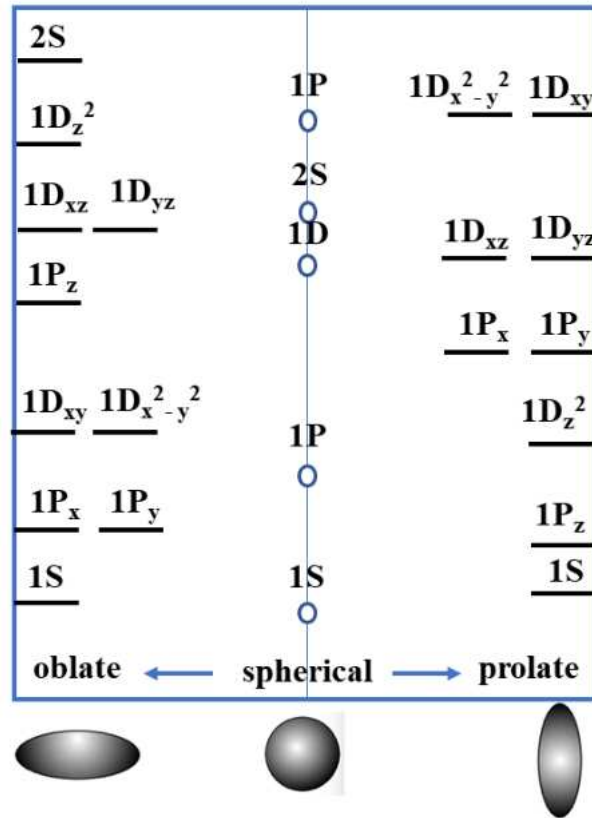
$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 1i^{26} 3p^6 \dots \quad (1.3)$$

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 (Hình 1.5). 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 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.

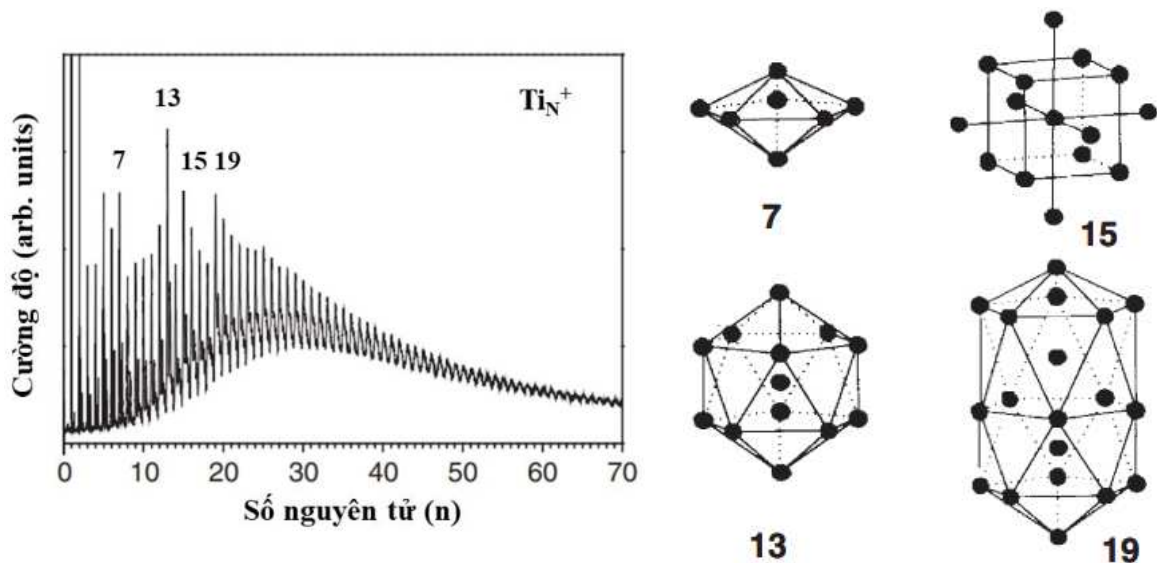
Cấu trúc hình học có sự giảm tính đối xứng dẫn đến sự mất đi tính suy biến ($2l+1$) của mỗi lớp vỏ nl Jellium, các quỹ đạo $2l+1$ tách thành cặp số lượng tử chính l cộng với một trạng thái. Tùy theo phương biến dạng mà xuất hiện các loại biến dạng khác nhau. Hình 1.6 cho thấy có hai loại biến dạng elip 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 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 ($N = 19$) [24].

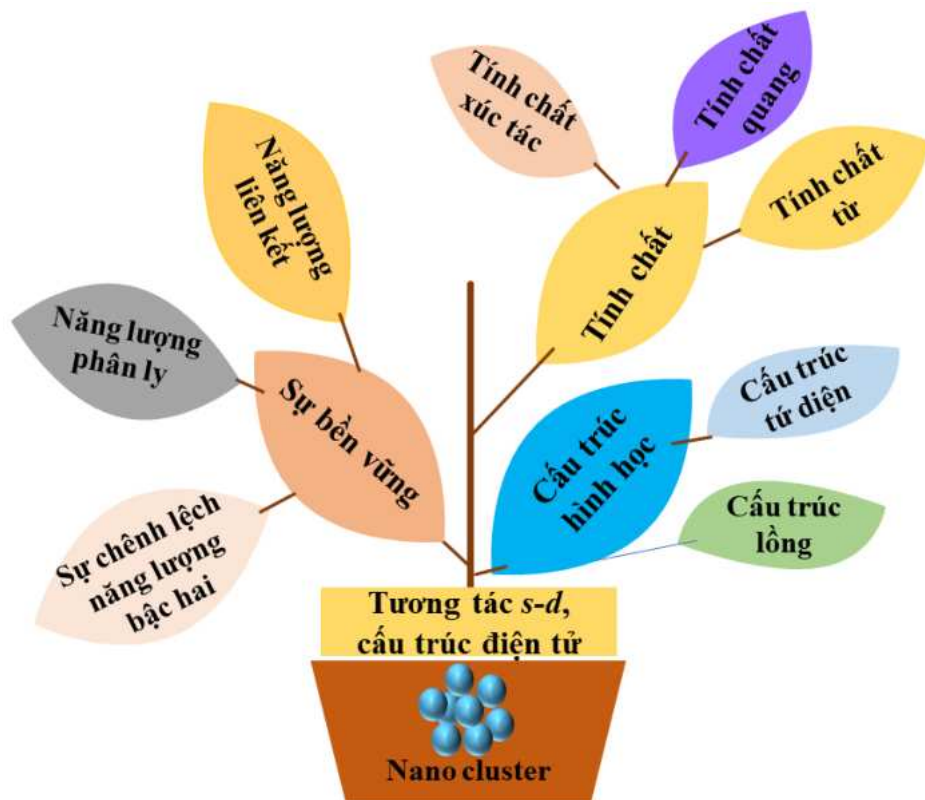
Phổ khối thời gian bay (Time-of-flight: TOF) của nano cluster kim loại chuyển tiếp Ti_N^+ theo kích thước cho thấy những đỉnh phổ tăng bất thường tại các kích thước 7, 13, 15 và 19 nguyên tử tương ứng với các dạng cấu trúc hình học đối xứng khác nhau (Hình 1.7). Các đỉnh phổ tăng bất thường này được 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] (Hình 1.8).

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 Cu_{12}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 Au_{19}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 (Δ_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.

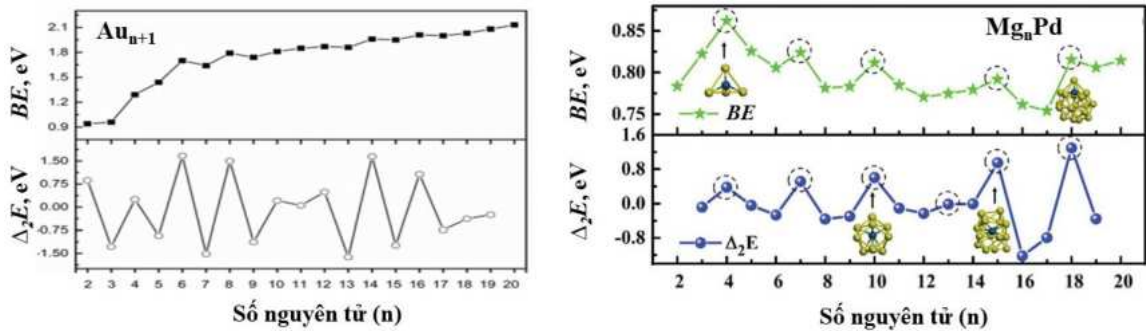
Ngoài ra, độ bền tương đối giữa các nano cluster phụ thuộc vào kích thước được kiểm tra thông qua xác định giá trị chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E , eV). Chênh lệch năng lượng bậc hai của các nano cluster đơn nguyên tử và nano cluster hợp kim được xác định như sau [37]:

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

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

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 Δ_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 Δ_2E của nano cluster Au_n cho thấy giá trị Δ_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 Δ_2E xuất hiện ở kích thước $n = 6, 8$ và 14 nguyên tử tương ứng với giá trị Δ_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 Δ_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 Δ_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 Δ_2E của các nano cluster.

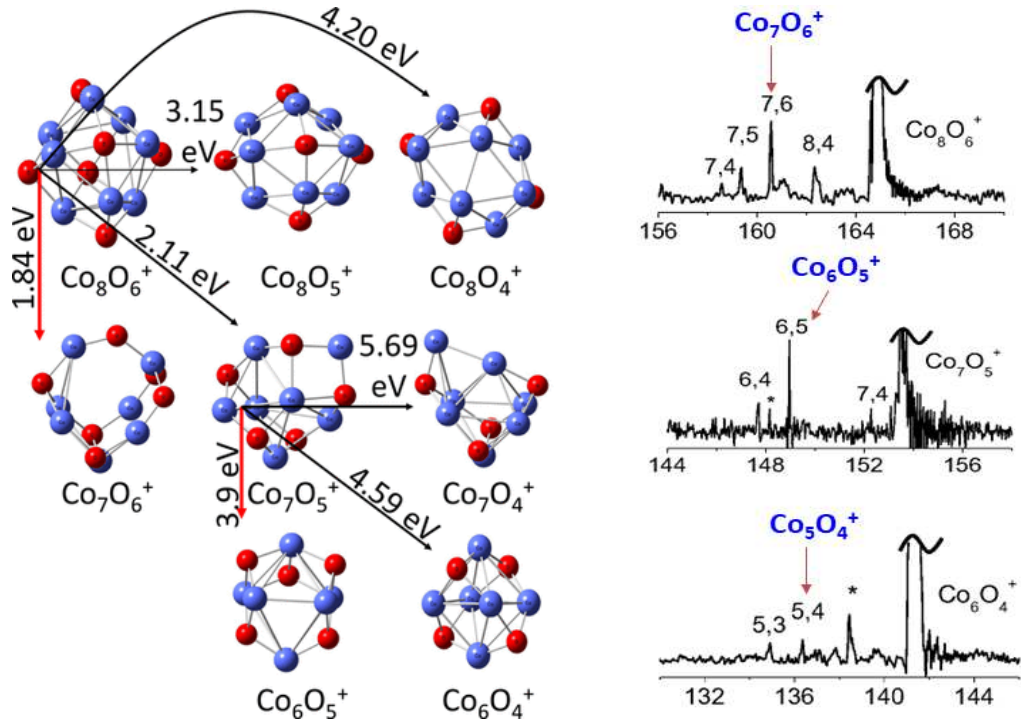


Hình 1.9. Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) và chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Au_{n+1} [38] và $PdMg_n$ ($n = 2-20$) [39].

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].



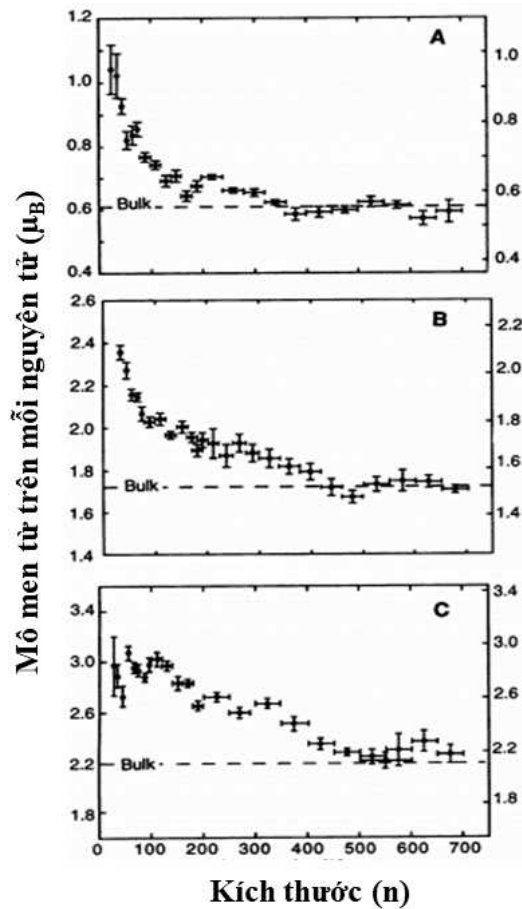
Hình 1.10. Năng lượng phân ly (trái) và phổ quang phân ly (phải) của nano cluster Co_mO_n^+ [40].

Kết quả tính toán DE của các nano cluster Co_8O_6^+ , Co_7O_5^+ và Co_5O_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 Co_7O_6^+ , Co_6O_5^+ và Co_5O_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].

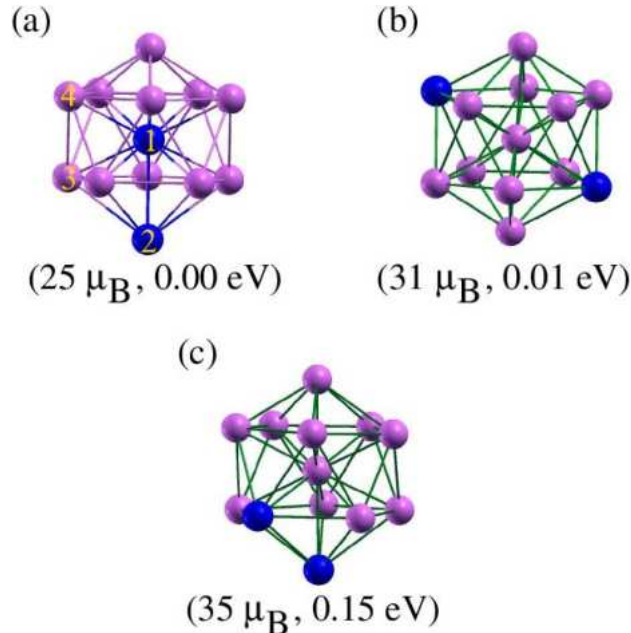


Hình 1.11. Mô men từ của các nano cluster phụ thuộc vào kích thước. Ở kích thước nhỏ, mô men từ trên mỗi nguyên tử tương đương với $1 \mu_B$, $2 \mu_B$ và $3 \mu_B$: (A) Ni, (B) Co, (C) Fe [42].

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 bên của 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 Fe_nM ($n = 1-12$, $\text{M} = \text{Mn}$ và Ni) thay đổi phụ thuộc cấu trúc hình học, vị trí của nguyên tử M pha tạp, dẫn đến tổng mô men từ của nano cluster Fe_nM thay đổi đáng kể so với nano cluster 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 Mn thay thế cho nguyên tử 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 Mn pha tạp và lớn hơn

so với các nano cluster có cấu trúc thập nhị diện Co_{13} tinh khiết. Cấu trúc hình học bên của nano cluster này có mô men từ spin tương ứng là $25 \mu_B$, trong khi đồng phân có năng lượng tương đối $0,01 \text{ eV}$ tương ứng với mô men từ là $31 \mu_B$. Đồng phân kém bền hơn với năng lượng tương đối $0,15 \text{ eV}$ lại có mô men từ lớn nhất tương ứng $35 \mu_B$ [48].

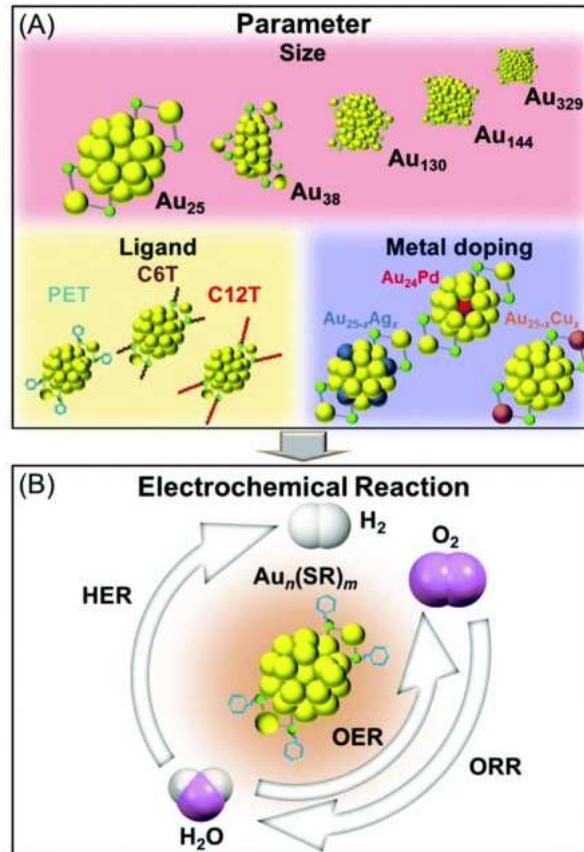
Như vậy, các nano cluster hợp kim có chứa kim loại chuyển tiếp $3d$, $4d$ và $5d$ được kỳ vọng có thể tạo ra các siêu nguyên tử từ bền vững tương tự như khí trơ nhưng lại có tính chất từ như nano cluster của các nguyên tố Fe, Co và Ni. Tuy nhiên, sự bền vững của nano cluster được quyết định từ cấu trúc 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].

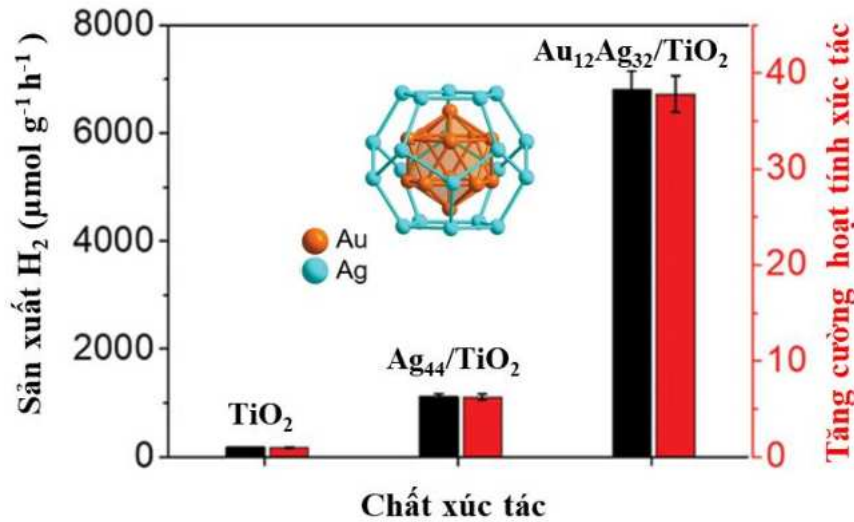
Tương tự như các nano cluster mang từ tính, khả năng xúc tác của các nano cluster còn phụ thuộc vào cấu trúc điện tử và cấu trúc hình học của chúng.



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

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 mặt 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 TiO_2 để tăng cường khả năng phân tách các chất mang điện quang do lõi 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.

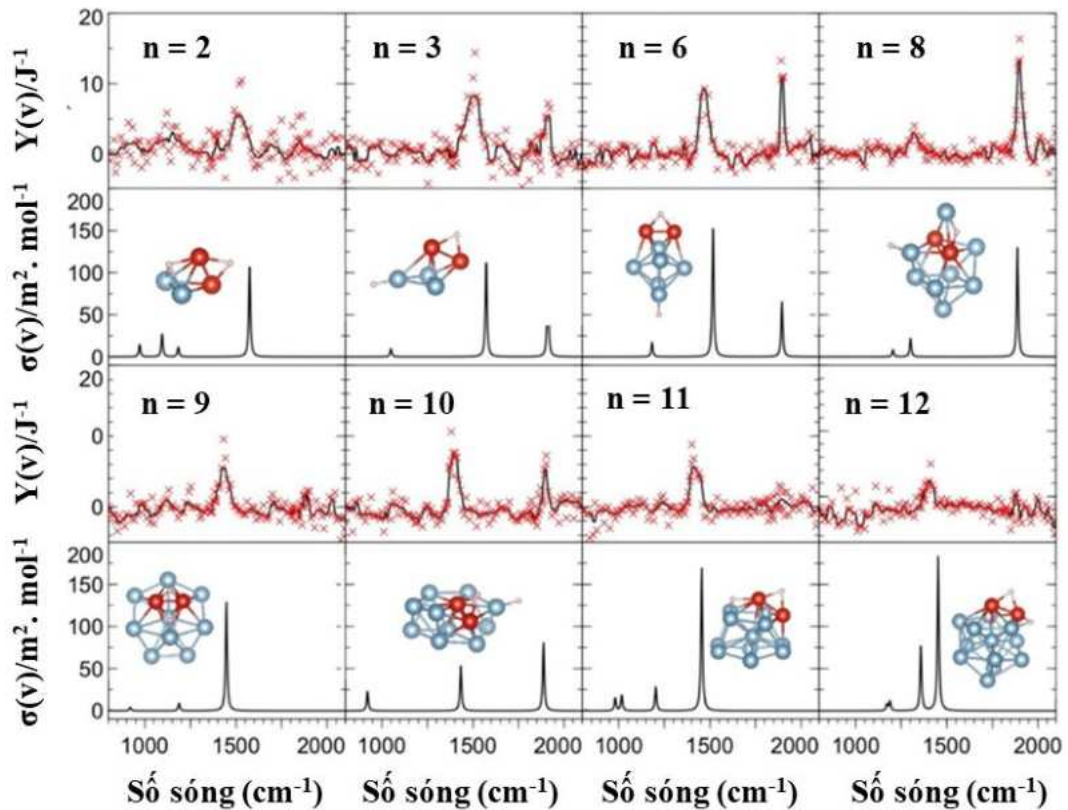


Hình 1.14. Hoạt tính xúc tác của các nano cluster Ag_{44} và $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$ [50].

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 [53, 54].

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 [55]. 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 [56]. 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 [57]. 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 [57].

Bên cạnh các nano cluster hợp kim Al_nM , 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 ($\sim 7,6 \text{ wt } \%$) và gấp 2 lần tích trữ thể tích so với hydrogen lỏng [58]. Tuy nhiên, quá trình động học của phản ứng hấp phụ và phân ly H_2 của 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 [59, 60]. 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 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 [61]. Tuy nhiên, các nghiên cứu của S. Liang và đồng nghiệp [62] 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 $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ và Ni . Sự hấp phụ và phân ly hydrogen trên nano cluster Mg_{55} tinh khiết và nano cluster pha tạp Ti, Nb được X.

Ma và cộng sự nghiên cứu một cách hệ thống sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ [63]. Nghiên cứu đã chỉ ra việc đưa các nguyên tử Ti và Nb vào nano cluster Mg_{55} đã làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử của nano cluster 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 H_2 trên các nano cluster $Mg_{54}M$ giảm đáng kể so với nano cluster 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 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 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 (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 H_2 [64]. 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 [65]. 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 chắn hấp phụ hydrogen mạnh hơn hệ có số nguyên tử lẻ [66, 67]. Sự hấp phụ phân tử H_2 trên nano cluster Au_nPt ($n = 1-12$) được Fang và Kuang nghiên cứu, kết quả cho thấy nguyên tử pha tạp Pt có tác động rõ rệt tới cấu trúc điện tử của nano cluster Au_n và làm thay đổi đặc tính hấp phụ hydrogen của hệ nguyên tử này [68]. 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 [69, 70]. 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) Ag_nH ($n = 1-7$) cho thấy vị trí hấp phụ ưu tiên thay đổi theo kích thước và trạng thái mang điện của hệ nano cluster [71, 72]. Đáng chú ý, Perera và nhóm nghiên cứu 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 [73].

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 tương 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

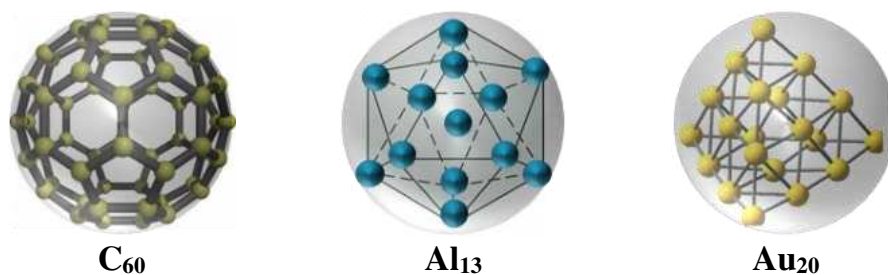
Nghiên cứu nano cluster một mặt để mở rộng những hiểu biết mới về vật liệu ở cấu trúc cỡ một vài nano mét, một mặt dựa trên những hiểu biết thu được để tìm ra và chủ động thiết kế những vật liệu cơ sở mới với các tính chất hóa lý vượt trội có thể thay thế các nguyên tố truyền thống trong bảng hệ thống 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

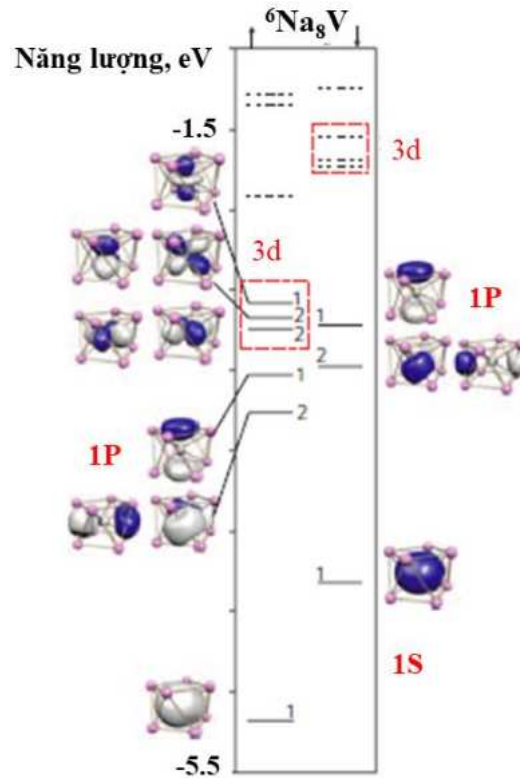
Trên thế giới, các nano cluster gồm vài nguyên tử đầu tiên được tạo ra trong pha khí bởi Robbins và cộng sự vào năm 1967 [10]. Tuy nhiên, phải mất gần 20 năm sau đó sự hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster biến đổi theo kích thước mới được Knight và cộng sự quan sát đối với nguyên tử kim loại kiềm 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 [74]. 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 [75]. 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 [76]. 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 (Hình 1.16). 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 [74-76].

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 [77] 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 Na_8V [78].

Quy luật về sự tồn tại từ tính trong các siêu nguyên tử bền vững sau đó được Reveles và các cộng sự [78] 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 (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 Na_8V 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 [79] 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 [80, 81]. 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 [82]. Kết quả hình thành cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do của nano

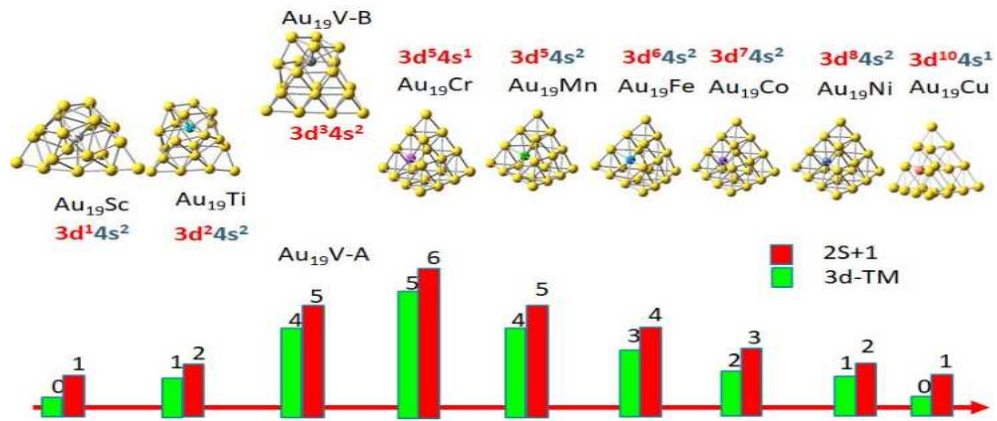
cluster $Au_{24}M$ được giải thích dựa trên sự tương tác giữa các điện tử hóa trị $4s$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp với 24 điện tử hóa trị $6s$ của các nguyên tử Au. Các điện tử hóa trị còn lại trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp không tham gia đóng góp vào lớp vỏ điện tử chung của nano cluster 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 [83]. Trong một báo cáo khác, bằng phương pháp tính toán lý thuyết, Cao và đồng nghiệp [84] 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 [85].

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 [86, 87]. 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 [88]. 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 [89]. 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 [90]. 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 [91, 92]. 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 [93]. 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 [94].

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, 95, 96]. 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 [97]. 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 [98]. 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.

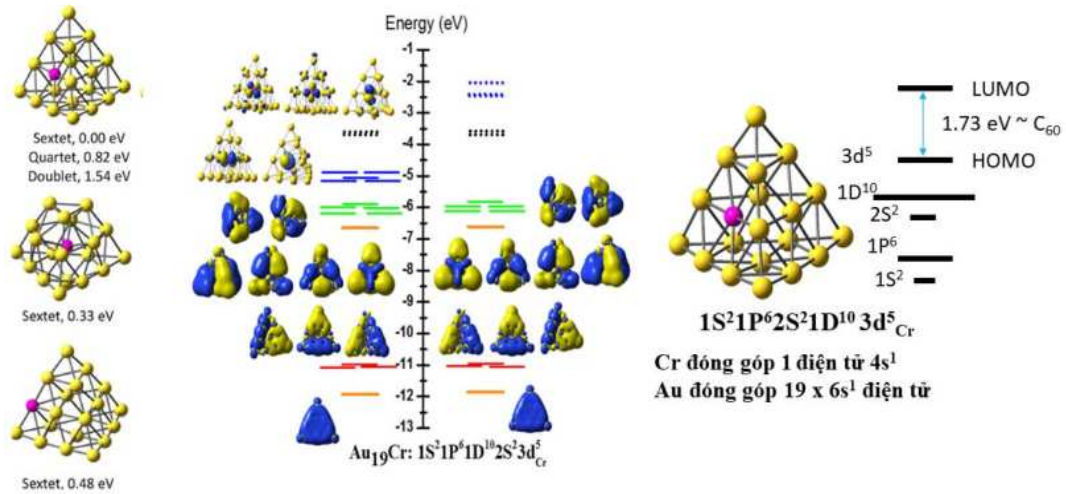


Hình 1.18. Sự biến đổi cấu trúc hình học và độ bội spin của nano cluster Au₂₀ khi pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp 3d [9].

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_nMn₂⁺ [99], 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 Au₁₉M (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_nMn₂⁺, CrM_n (M = Au, Ag, Cu; n = 2-20) và Au₁₉M (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 Au₂₀ 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 Au₁₉Cr với cấu trúc tứ diện đối xứng cao kết hợp với cấu trúc 20 điện tử điền đầy tương ứng với cấu hình 1S²1P⁶2S²1D¹⁰, điều đó cho thấy nano cluster này rất bền vững. Ngoài ra, nano cluster Au₁₉Cr 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 Au₁₉Cr 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.



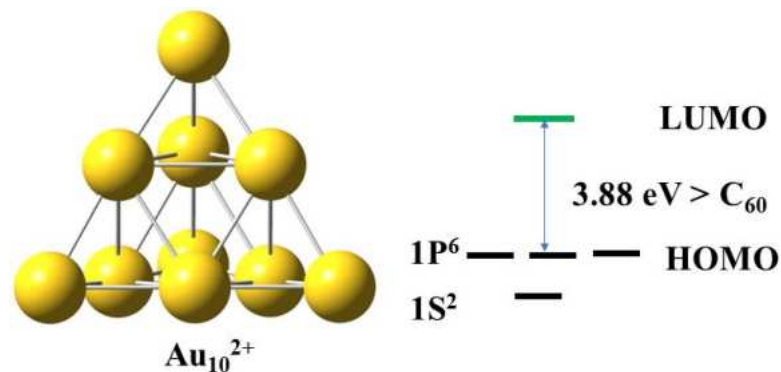
Hình 1.19. Giải đồ quỹ đạo phân tử với hình ảnh của các orbital phân tử và giá trị vùng cấm HOMO-LUMO của nano cluster Au₁₉Cr [9].

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 hay cation Ag pha tạp kim loại chuyển tiếp *3d* đã được nghiên cứu khá kỹ lưỡng [100-104]. Ngoài ra, một số nghiên cứu đã chỉ ra khi kích thước nano cluster tăng cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr tăng tuân theo thể năng dạng cầu và điền đầy 18 điện tử tại kích thước $n = 12$ với $1S^2 1P^6 1D^{10}$. Cấu trúc hình học có dạng thập nhị diện đối xứng cao với nguyên tử pha tạp Cr nằm ở tâm của cấu trúc tứ diện [105]. Tuy nhiên, 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 Ag_nCr vẫn còn nhiều điểm chưa được làm rõ một cách hệ thống.

Một cấu trúc nano cluster khác, nano cluster Au₁₀²⁺ cũng đang là đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Nano cluster Au₁₀²⁺ 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 Au₂₀. Những nghiên cứu của P. M. Petrar và Alvaro Muñoz-Castro [100, 106] đã chỉ ra rằng, cấu trúc tứ diện nhỏ

nhất 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 Au_{10}^{2+} tương đối lớn (3,88 eV). Giá trị này cao hơn cả giá trị vùng cấm của nano cluster Au_{20} (1,77 eV) và fulllucence C_{60} (1,8 eV). Cũng tương tự như Au_{20} , nano cluster 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 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 Au_{10}^{2+} . Mặc dù cấu hình điện tử điền đầy của Au_{10}^{2+} góp phần giúp nano cluster này trở nên bền vững nhưng cũng là điểm hạn chế khiến cho Au_{10}^{2+} không có các tính chất điện tử mong muốn. Ngoài ra, hệ nano cluster $\text{Au}_{19}\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sc-Zn}$) đã được nghiên cứu làm rõ và cho thấy rằng các nano cluster có các tính chất thú vị. Nano cluster hợp kim $\text{Au}_{19}\text{M}^{2+}$ đã có sự đồng tồn tại các điện tử tự do và điện tử định xứ trên orbital $3d$ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M , định hướng ứng dụng trong vật liệu xúc tác [9, 46, 98]. 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 Au_9M^{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 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 Ag_nCr ($n = 2-12$) và theo cấu hình điện tử của kim loại chuyển tiếp trong các nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) 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 Au_{10}^{2+} [100, 106].

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. Phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Các phương pháp tính toán lượng tử

Phương trình Schrödinger 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 Schrödinger thiết lập vào năm 1926 có dạng:

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

Phương trình Schrödinger 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 Ψ 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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 [107]. 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 [108].

2.1.2. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT)

2.1.2.1. 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 Schrödinger để thu được năng lượng và hàm sóng của phân tử. Biểu thức của mật độ electron được định nghĩa như sau:

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

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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 $\rho_0(\vec{r})$ 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 $E[\rho_0(\vec{r})]$ là một phiếm hàm đơn trị của mật độ electron.

2.1.2.2. Hai định lý Hohenberg-Kohn

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

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

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

Định lí 2: đối với một mật độ thử có giá trị dương bất kì $\rho_t(r)$ 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 lý thuyết phiếm hàm mật độ luôn có giá trị cao hơn hoặc bằng năng lượng electron ở trạng thái cơ bản của hệ.

2.1.2.3. 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 $\hat{T}[\rho_0(\vec{r})]$, thế năng tương tác giữa các hạt nhân với các electron $\widehat{V}_{ne}[\rho_0(\vec{r})]$ và thế năng tương tác giữa các electron $\widehat{V}_{ee}[\rho_0(\vec{r})]$:

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

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 $\hat{T}[\rho_0(\vec{r})]$ 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 Ψ_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).

2.1.2.4. 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} .

ϵ_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 ϵ_x, ϵ_c :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

2.1.2.5. 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:

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

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

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

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 [109] 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) [110].

- 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 [111].

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 [109].

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 [109].

Phương pháp B3LYP

Phương pháp B3LYP bao gồm phiếm hàm hỗn hợp B3, trong đó phiếm hàm tương quan GGA là phiếm hàm LYP [112], 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.

2.2. Bộ hàm cơ sở

Độ chính xác của việc giải phương trình Schrödinger 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 ζ 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.

- 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.

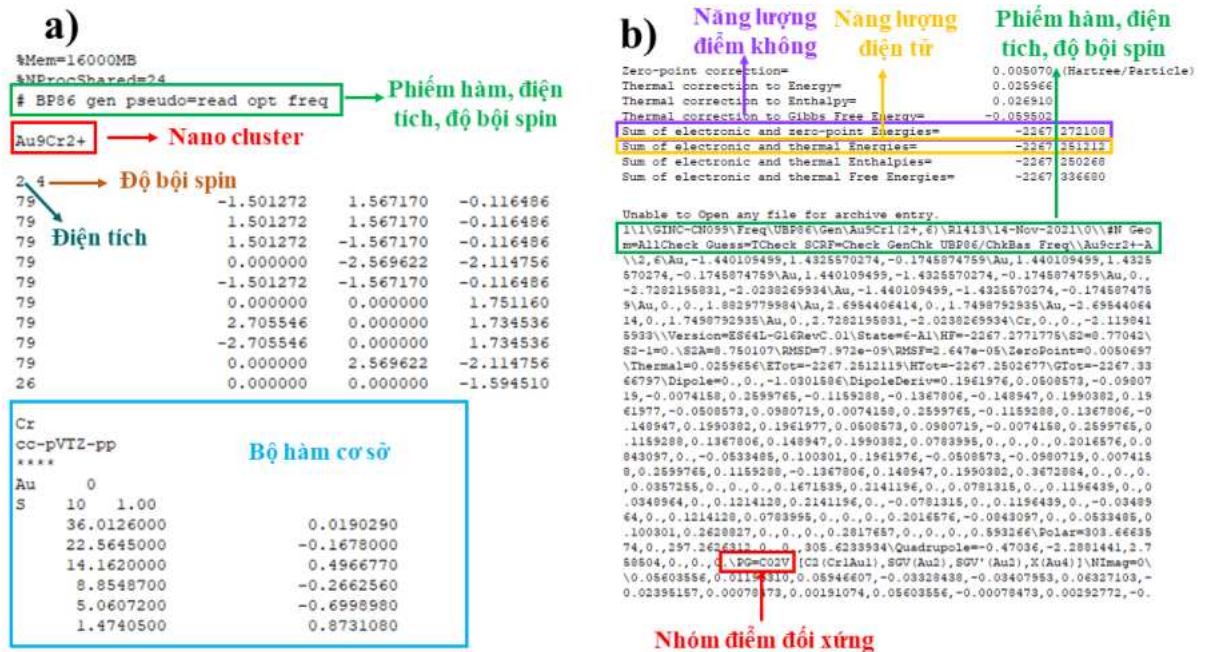
- Bộ hàm cơ sở tương thích với sự tương quan của electron

Dunning và cộng sự [113] 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.

2.3. 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 [114, 115]. 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 Schrödinger với các thông số đầu vào như phiếm hàm, bộ hàm cơ sở, trạng thái điện tích, độ bội spin. 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 (Hình 2.1). 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 [116-118].



Hình 2.1. Tham số đầu vào (a) và thông số đầu ra (a) cho phép tính toán mô phỏng.

Ngoài ra, trong suốt quá trình tính toán chúng tôi sử dụng phần mềm hỗ trợ Gaussian [119], phần mềm này có giao diện đồ họa tương thích với phần mềm Gaussian. Phần mềm hỗ trợ Gaussian 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.

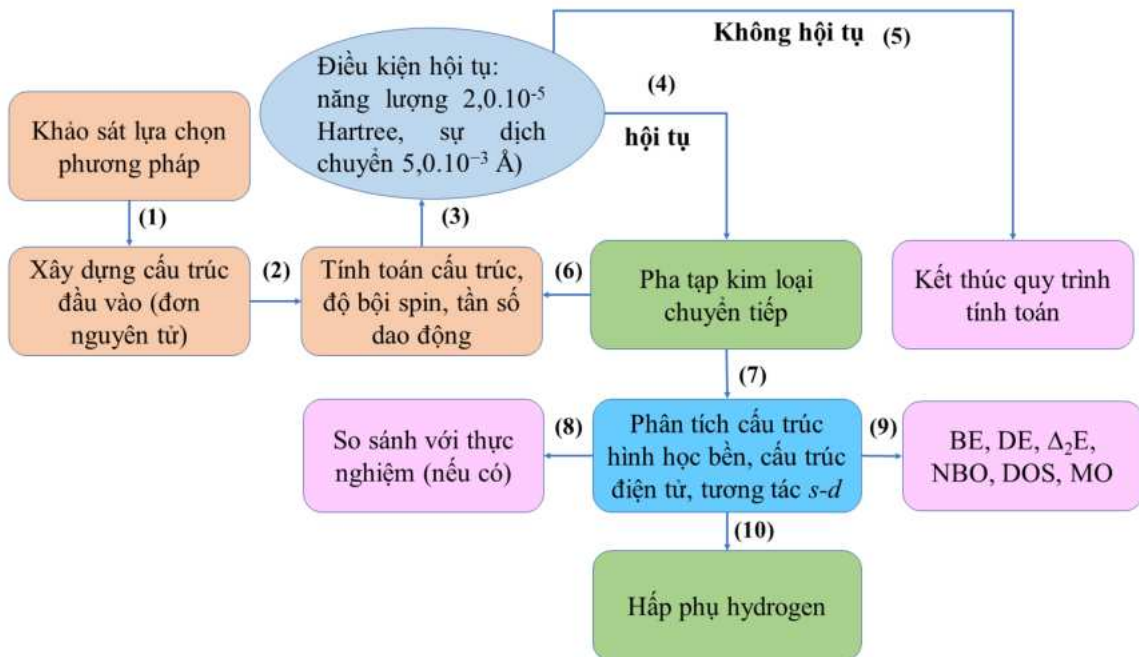
Bên cạnh đó, một số phần mềm như origin, excel cũng được sử dụng trong quá trình phân tích, xử lý số liệu.

2.4. Phương pháp tính toán

2.4.1. 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 2.2.

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 [120] được sử dụng để khảo sát tính chất vật lý của các nano cluster ở kích thước nhỏ chứa hai nguyên tử Au₂, Ag₂, Cr₂, AgCr, AuM, AuH và MH (M là kim loại chuyển tiếp 3d M = 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).



Hình 2.2. Giản lược quy trình tối ưu hóa năng lượng, tương tác với hydrogen của các nano cluster hợp kim.

Sau đó, phần mềm GaussView được sử dụng để xây dựng tất cả các cấu trúc hình học khả dĩ của các nano cluster nên. 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, 98, 121].

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 (số phức). Một điểm lưu ý, khi tiến hành giải phương trình Schrödinger cho kết quả trị riêng âm biểu diễn các mức năng lượng rời rạc. Tuy nhiên, mỗi một trị riêng âm tương ứng cho giá trị hàm riêng dương. Kết quả thu được tương ứng với tần số dao động ảo. Tần số ảo phản ánh sự mất ổn định của hệ, chẳng hạn như các chế độ dao

động không ổn định hoặc các trạng thái rung lắc không bền, hay các trạng thái chuyển tiếp. 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).

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

2.4.2.1. Khảo sát xác định phiếm hàm và bộ hàm 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 2.18 ÷ 2.21:

$$DE(AuM)(eV) = [E(Au) + E(M)] - E(AuM) \quad (2.18)$$

$$DE(Au_2)(eV) = 2E(Au) - E(Au_2) \quad (2.19)$$

$$DE(AuH)(eV) = [E(Au) + E(H)] - E(AuH) \quad (2.20)$$

$$DE(HM)(eV) = [E(H) + E(M)] - E(HM) \quad (2.21)$$

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.

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.

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 phép hàm và bộ hàm khác nhau.

| Nano cluster | Phép 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 | $2,29 \pm 0,008$ [122, 123] |
| | | 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 | $2,87 \pm 0,1$ [122, 123] |
| | | 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 | $2,52 \pm 0,09$ [122, 123] |
| | | 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 | |

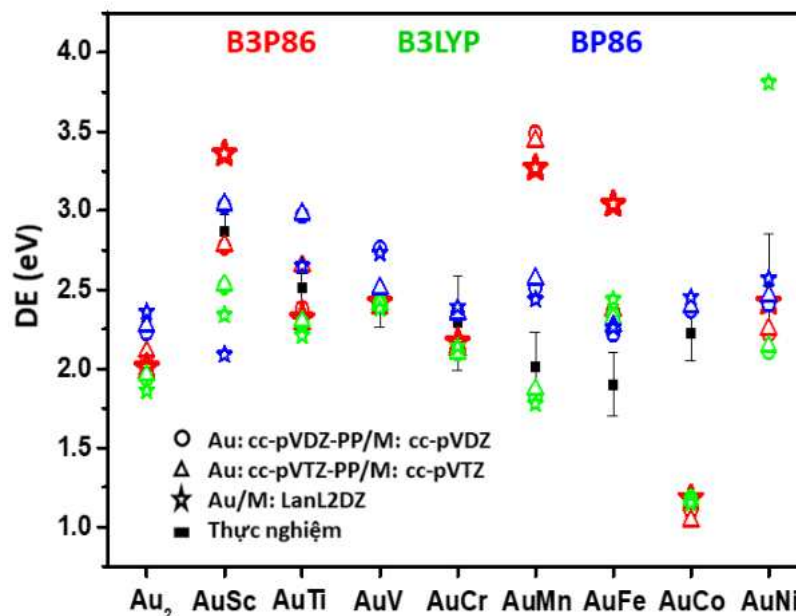
| | | | | | | |
|------|-------|-------------------------------|---|------|------|---------------------------|
| | | Au: cc-pVTZ-PP Ti: cc-pVTZ | 4 | 2,52 | 2,30 | |
| | | LanL2DZ | 4 | 2,56 | 2,21 | |
| | BP86 | Au: cc-pVDZ-PP Ti: cc-pVDZ | 4 | 2,48 | 2,97 | |
| | | Au: cc-pVTZ-PP Ti: cc-pVTZ | 4 | 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 [122, 123] |
| | | 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 [122, 123] |
| | | 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 [122, 123] |
| | | 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 [122-124] |
| | | 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 [122-124] |
| | | 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 [122-124] |
| | | 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 | |

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 Au₂, 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 2.3 cho thấy, kết quả tính toán thu được giá trị về độ dài liên kết và năng lượng phân ly của nano cluster Au₂ 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 [123]. 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 $2,87 \pm 0,18$ eV và $2,52 \pm 0,09$ [122]. 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 $2,29 \pm 0,30$ eV và độ dài liên kết Au-Cr là $2,47$ Å [123]. 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 $2,01 \pm 0,22$ eV; $1,90 \pm 0,22$ eV; $2,22 \pm 0,17$ eV và $2,55 \pm 0,30$ eV [123, 124]. 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, 98, 121] 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 2.3. Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster Au₂, 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 MH ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ 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.

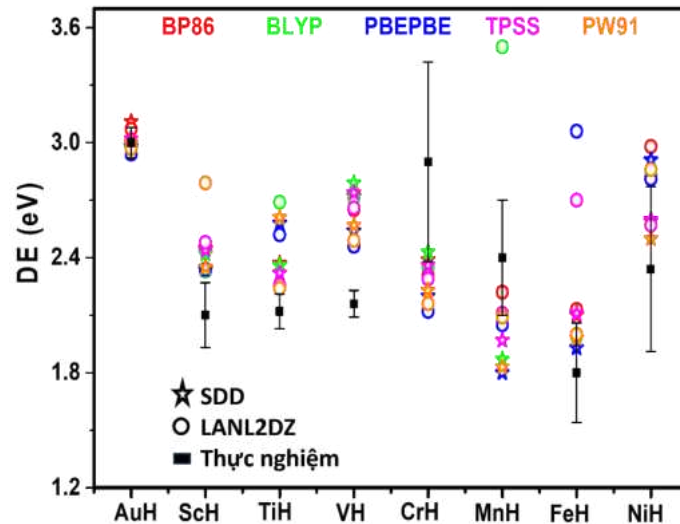
Để lựa chọn được phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp tính toán cho nguyên tử H, chúng tôi tiến hành so sánh một cách hệ thống tất cả các sai lệch so với các giá trị thực nghiệm trước đó.

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 [123] | | 2,1± 0,17 [123] | | 2,12± 0,09 [123] | | 2,16± 0,07 [123] | |

| Phiếm hàm | Bộ hàm cơ sở | CrH | | MnH | | FeH | | CoH | |
|--------------------|--------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|------------------------|--------|
| | | 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 |
| Thực nghiệm | | 2,9± 0,52 [123] | | 2,4± 0,30 [123] | | 1,8±0, 26 [123] | | 2,34 ±0,43 [123] | |

Kết quả tính toán về độ dài liên kết và năng lượng phân ly của nano cluster AuH nằm trong khoảng $1,55 \div 1,56$ Å và $2,94 \div 3,11$ eV. Phân tích kết quả Hình 2.4 cho thấy tại mức phiếm hàm BP86/SDD cho kết quả về năng lượng phân ly của nano cluster AuH là 3,11 eV, giá trị này so với kết quả thực nghiệm là $3,03 \pm 0,08$ eV của Y. R. Lou và cộng sự năm 2007 [123]. 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 $2,33 \div 2,79$ eV; $2,24 \div 2,69$ eV; $2,12 \div 2,43$ eV; $1,83 \div 3,50$ eV; $1,98 \div 3,06$ eV và $2,50 \div 2,98$ eV. Các kết quả này so với kết quả thực nghiệm về năng lượng phân ly tương ứng Sc-H: $2,12 \pm 0,17$ eV; Ti-H: $2,12 \pm 0,09$ eV; Cr-H: $2,90 \pm 0,52$ eV; Mn-H: $2,43 \pm 0,30$ eV; Fe-H: $1,87 \pm 0,26$ eV và Co-H: $2,34 \pm 0,43$ eV [123]. 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 [125] cho thấy kết quả thu được sử dụng phiếm hàm BP86 là phù hợp với thực nghiệm.



Hình 2.4. Năng lượng phân ly (DE , eV) của các nano cluster AuH và MH ($M = \text{Sc-Ni}$) 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-H₂ và AuM-2H sử dụng phương pháp BP86 và LC-BP86. Các kí hiệu a^b, 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 ($M = \text{Sc-Ni}$).

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-H₂ 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-H₂ và AuM-2H.

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-H₂ 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 ₂ | AuM-2H | AuM-H ₂ | AuM-2H |
| Au ₂ | | | | |
| | 0,21 ³ ; 1,86 | 0,00 ³ ; 1,64 | 2,41 ³ ; 1,86 | 0,00 ¹ ; 1,64 |
| AuSc | | | | |
| | 4,30 ⁵ ; 2,07 | 0,00 ¹ ; 1,82 | 4,54 ⁵ ; 2,00 | 0,00 ¹ ; 1,80 |
| AuTi | | | | |
| | 0,60 ⁴ ; 2,00 | 0,00 ² ; 1,74 | 0,44 ⁴ ; 1,92 | 0,00 ² ; 1,72 |
| AuV | | | | |
| | 0,99 ³ ; 1,91 | 0,00 ³ ; 1,67 | 0,61 ⁵ ; 1,89 | 0,00 ⁵ ; 1,69 |
| AuCr | | | | |
| | 0,00 ⁶ ; 1,95 | 0,08 ⁶ ; 1,62 | 0,65 ⁶ ; 1,91 | 0,00 ⁶ ; 1,69 |
| AuMn | | | | |
| | 0,01 ⁵ ; 1,65 | 0,00 ⁷ ; 1,60 | 0,07 ⁵ ; 1,60 | 0,00 ⁷ ; 1,64 |
| AuFe | | | | |
| | 0,00 ⁴ ; 1,65 | 0,27 ⁴ ; 1,60 | 0,00 ⁴ ; 1,64 | 0,02 ⁴ ; 1,63 |
| AuCo | | | | |
| | 0,00 ³ ; 1,52 | 1,79 ³ ; 1,61 | 0,00 ³ ; 1,51 | 0,70 ³ ; 1,58 |
| AuNi | | | | |
| | 0,00 ² ; 1,62 | 1,67 ⁴ ; 1,55 | 0,37 ² ; 1,61 | 0,00 ² ; 1,56 |

So sánh khoảng cách giữa nano cluster AuM và nguyên tử H cho thấy, đối với các nano cluster AuM-H₂ có khoảng cách giữa H và nano cluster Au₂, 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 Au₂ (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-H₂ 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.

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 Au₉M²⁺@H₂. 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.

2.4.2.2. 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 2.5.

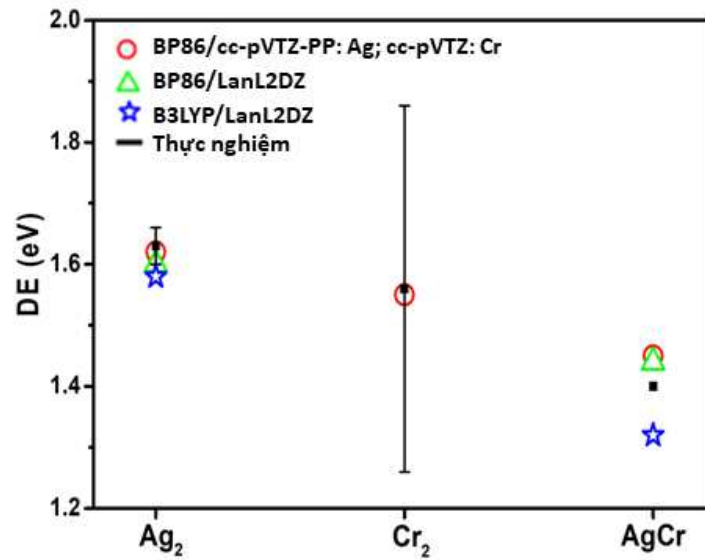
Từ kết quả trình bày trong Bảng 2.4 và Hình 2.5 có thể thấy rằng, so sánh kết quả tính toán giữa các mức lý thuyết khác nhau cho thấy có một số khác biệt tương đối ở giá trị độ dài liên kết và năng lượng phân ly. Tuy nhiên, với tất cả các mức lý thuyết thì độ bội spin của các cấu trúc bền AgCr đều ổn định với giá trị bằng 6.

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 [126] | 1,62 | 1,63 ± 0,03 [126] |
| | BP86/LanL2DZ | 1 | 2,48 | | 1,60 | |
| | B3LYP/LanL2DZ | 1 | 2,45 | | 1,58 | |
| Cr_2 | BP86/cc-pVTZ | 7 | 1,68 | 1,68 [127] | 1,55 | 1,56 ± 0,3 [127, 128] |
| $AgCr$ | BP86/cc-pVTZ-PP: Ag; cc-pVTZ: Cr | 6 | 2,55 | 2,56 [129] | 1,45 | 1,40 [129] |
| | BP86/LanL2DZ | 6 | 2,59 | | 1,44 | |
| | B3LYP/LanL2DZ | 6 | 2,63 | | 1,32 | |

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 Ag_2 lần lượt nằm trong khoảng $2,45 \div 2,56$ Å và $1,58 \div 1,62$ eV, trong khi giá trị tính toán thực nghiệm về độ dài liên kết là 2,53 Å và năng lượng phân ly 1,40 eV [126]. Tính toán thu được về độ dài liên kết Cr-Cr tương ứng 1,68 Å, kết quả này hoàn toàn trùng khớp với kết quả tính toán của E. P. Kundig và đồng nghiệp [127]. Với nano cluster $AgCr$ tính toán thu được độ dài liên kết giữa Ag-Cr là $2,55 \div 2,63$ Å và năng lượng phân ly $1,32 \div 1,45$ eV, kết quả này so với các kết quả của Li và đồng nghiệp tương ứng với 2,56 Å và 1,40 eV [129].

Như vậy, trong thực hiện tính toán với các nano cluster Ag_2 , Cr_2 và $AgCr$ với các phiếm hàm khảo sát đều cho kết quả tốt. Nghiên cứu trước đây về nano cluster Ag_nCr [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.



Hình 2.5. Năng lượng phân ly (DE, eV) của các nano cluster Ag₂, Cr₂ và tính toán với các phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau.

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 Ag_nCr (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.

2.5. 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

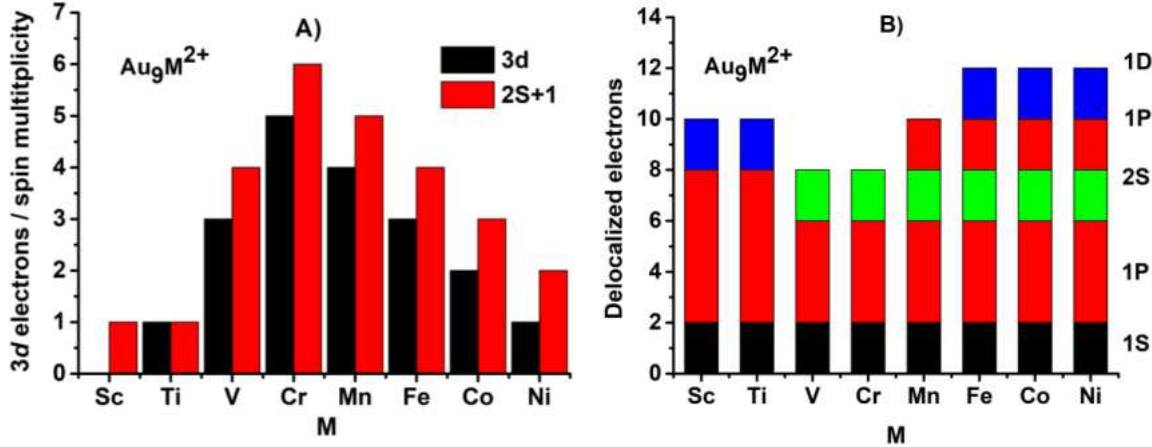
3.1. Tương tác điện tử *s-d* trong các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)

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 ảo. 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 [130], 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 Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) chúng tôi tiến hành xác định làm rõ cấu trúc điện tử của từng nano cluster Au_9M^{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 M và cấu hình lớp vỏ điện tử tự do của các nano cluster Au_9M^{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 M (A); cấu trúc lớp vỏ điện tử tự do (B) của nano cluster Au_9M^{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 M . Kết quả phân tích Hình 3.1.A cho thấy 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 $\text{M} = \text{Sc-Ni}$. 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 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 Au_9M^{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 Au_9M^{2+} cho thấy đối với các nguyên tố pha tạp nhẹ (Sc và 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 Au_{20} [76]. Cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{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 Au_{19}M ($\text{M} = \text{Sc-Cu}$) [46]. Điều này được giải thích thông qua cấu trúc hình học của các nano cluster Au_{19}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 Au_9V^{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 Au_9M^{2+}

Quá trình pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ vào nano cluster 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 M ($sd\text{-M}$ và $s\text{-Au}$) hình thành lên cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{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 M vào nano cluster Au_{10}^{2+} sẽ dẫn đến sự tác động hình thành cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} . Khi các điện tử hóa trị của nguyên tử kim loại chuyển tiếp 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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 $3d$ |
| Au_9V^{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.

Au₉Sc²⁺: Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của nano cluster Au₉Sc²⁺ 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 Au₉²⁺, hình thành lớp vỏ điện tử mở tương ứng 1S²1P⁶1D^{2↑}. 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 Ag₆Sc²⁺, Ag₁₆Sc²⁺ và Ag₁₀Fe, 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 [131, 132]. Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Sc²⁺ có thể viết dưới dạng: 1S²1P⁶1D^{2↑}.

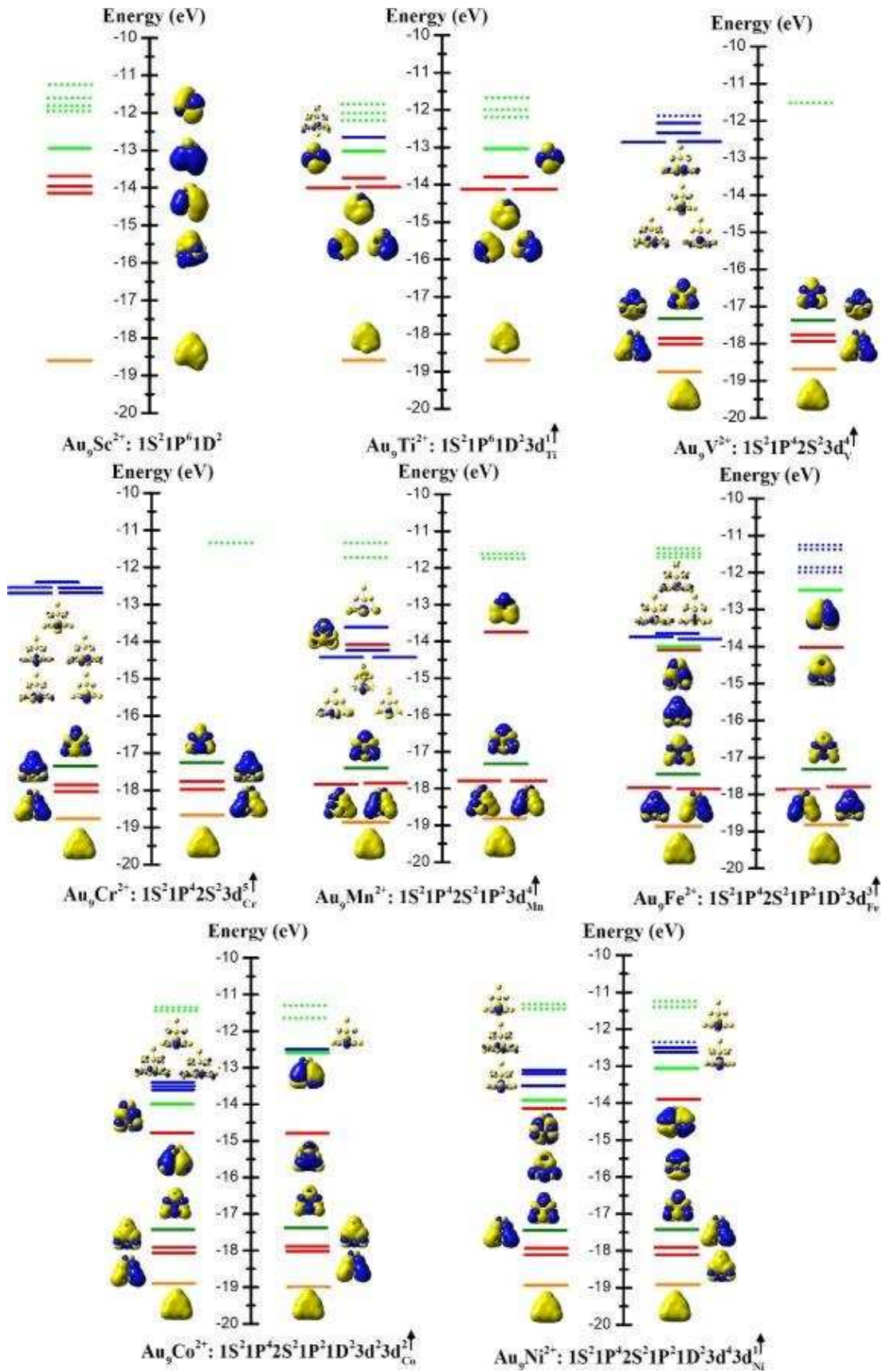
Au₉Ti²⁺: Trạng thái cơ bản của nano cluster Au₉Ti²⁺ bền với độ bội spin 2 (doublet). Kết quả tính toán cho thấy nano cluster Au₉Ti²⁺ có tổng cộng 11 điện tử hóa trị, 10 điện tử trong số đó chuyển động tự do và hình thành lớp vỏ điện tử của nano cluster này tương ứng với cấu hình lớp vỏ điện tử mở 1S²1P⁶1D². Khác với nano cluster Au₉Sc²⁺, 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 Au₉Ti²⁺, 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 1S²1P⁶1D²3d_{Ti}^{1↑}.

Au₉V²⁺: Sự xác định cấu hình điện tử dựa trên độ bội spin của nano cluster Au₉V²⁺ tương tự như với các nano cluster Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺. Cấu hình điện tử của nano cluster Au₉V²⁺ 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*³4*s*². 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 Au₉V²⁺. 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 Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺, có sự xuất hiện orbital 2S trước khi hình thành orbital 1D trong cấu trúc lớp vỏ điện tử của các nano cluster Au₉V²⁺. 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 [100]. Như vậy, cấu hình điện tử của nano cluster này được xác định dưới dạng 1S²1P⁴2S²3d_V^{4↑}.

Au₉Cr²⁺: Trạng thái cơ bản của nano cluster Au₉Cr²⁺ 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 1S²1P⁴2S². 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 Au₉Cr²⁺ được xác định 1S²1P⁴2S²3*d*_{Cr}^{5↑}.

Au₉Mn²⁺: Khi số lượng các điện tử hóa trị trong nano cluster tăng, sự phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Mn²⁺ 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 1S²1P⁴2S²1P². 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 Au₉M²⁺ được viết dưới dạng 1S²1P⁴2S²1P²3*d*_{Mn}^{4↑}.

Au₉Fe²⁺: 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 1S²1P⁴2S²1P²1D². 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 Au₉Fe²⁺ tương ứng có dạng 1S²1P⁴2S²1P²1D²3*d*_{Fe}^{3↑}.



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

Au₉Co²⁺: 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 Au₉Co²⁺ 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 Au₉Co²⁺ 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 1S²1P⁴2S²1P²1D². 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 Au₉Co²⁺ tương ứng 1S²1P⁴2S²1P²1D²3*d*²3*d*_{Co}^{2↑}.

Au₉Ni²⁺: Quá trình xác định cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Ni²⁺ tương tự như nano cluster Au₉Co²⁺. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Ni²⁺ 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 Au₉Ni²⁺ có cấu trúc điện tử tương ứng 1S²1P⁴2S²1P²1D²3*d*⁴3*d*_{Ni}^{1↑}.

Như vậy, sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster Au₉M²⁺ 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 Au₉M²⁺ 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 Au₉M²⁺ (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 1S²1P⁶1D². Trái lại, các nano cluster Au₉M²⁺ (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 $Au_{19}M^{2+}$ tuân theo quy tắc lớp vỏ đóng kín với 20 điện tử tương ứng $1S^21P^62S^21D^{10}$ [46]. Sự suy biến năng lượng của các orbital 2S trong cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = V-Ni$) 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 $Au_{19}M$. 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 Au_9M^{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 Au_9M^{2+} . Như vậy, có thể nói các nano cluster Au_9M^{2+} có cấu trúc điện tử ổn định và tiềm năng xúc tác mạnh.

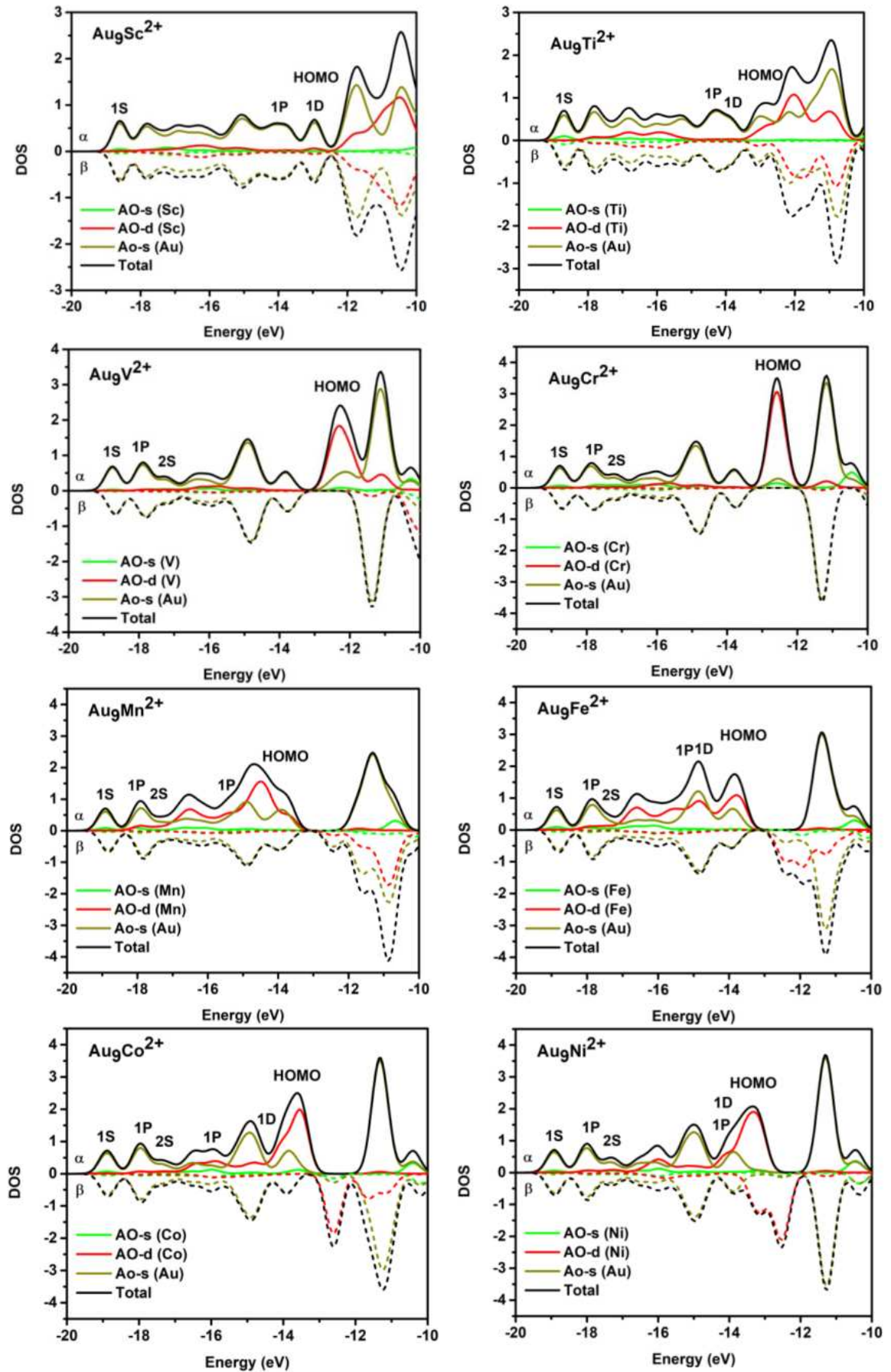
3.1.3. Mật độ trạng thái điện tử trên nano cluster Au_9M^{2+}

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 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 Au_{10}^{2+} có cấu trúc hình học tứ diện đối xứng cao tương tự như Au_{20} , tương ứng với cấu trúc điện tử điền đầy với 8 điện tử hóa trị ($1S^21P^6$). Khác với cấu trúc điện tử của nano cluster Au_{10}^{2+} , cấu trúc điện tử của các nano cluster pha tạp Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9M^{2+} . Các đường nét liền và nét đứt lần lượt biểu diễn cho các mật độ trạng thái điện tử ứng với spin-up (α) và spin-down (β). 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 Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$).

$\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$: 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 $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{2\uparrow}3\text{d}_{\text{Ti}}^{1\uparrow}$. 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+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$).

Au₉V²⁺: Quy luật phát triển cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉V²⁺ có sự khác biệt rất lớn so với nano cluster Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺, các phân lớp hình thành có sự dịch chuyển năng lượng về phía vùng năng lượng cao. Cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉V²⁺ có dạng 1S²1P⁴2S²3d^{V4↑}. 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 Au₁₀²⁺ [46, 76, 133]. 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.

Au₉Cr²⁺: Tương tự như nano cluster Au₉V²⁺, cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Cr²⁺ có dạng 1S²1P⁴2S²3d_{Cr}^{5↑}. 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.

Au₉Mn²⁺: Cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉M²⁺ có dạng 1S²1P⁴2S²1P²3d_{Mn}^{4↑}. 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.

Au₉Fe²⁺: Cấu hình điện tử của nano cluster Au₉Fe²⁺ 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.

Au₉Co²⁺: Cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Co²⁺ 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 Au₉Co²⁺ 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 Au₉M²⁺ (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.

Au₉Ni²⁺: Cấu trúc điện tử của nano cluster Au₉Ni²⁺ 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 Au₉Co²⁺, 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 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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 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.

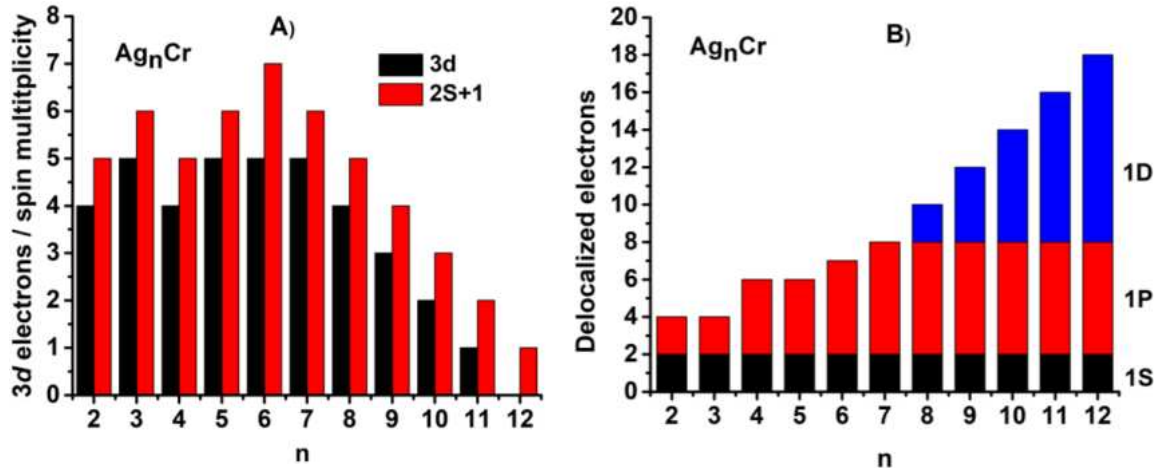
3.2. Tương tác điện tử s - d trong các hệ nano cluster hợp kim Ag_nCr ($n = 2$ -12)

3.2.1. Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr

Trong mục này, chúng tôi hành xác định cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr ($n = 2$ -12) dựa trên việc xác định trạng thái spin bền của các nano cluster này. Trạng thái spin bền của các nano cluster Ag_nCr 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 Ag_nCr ($n = 2$ -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 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. 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 [134]. 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

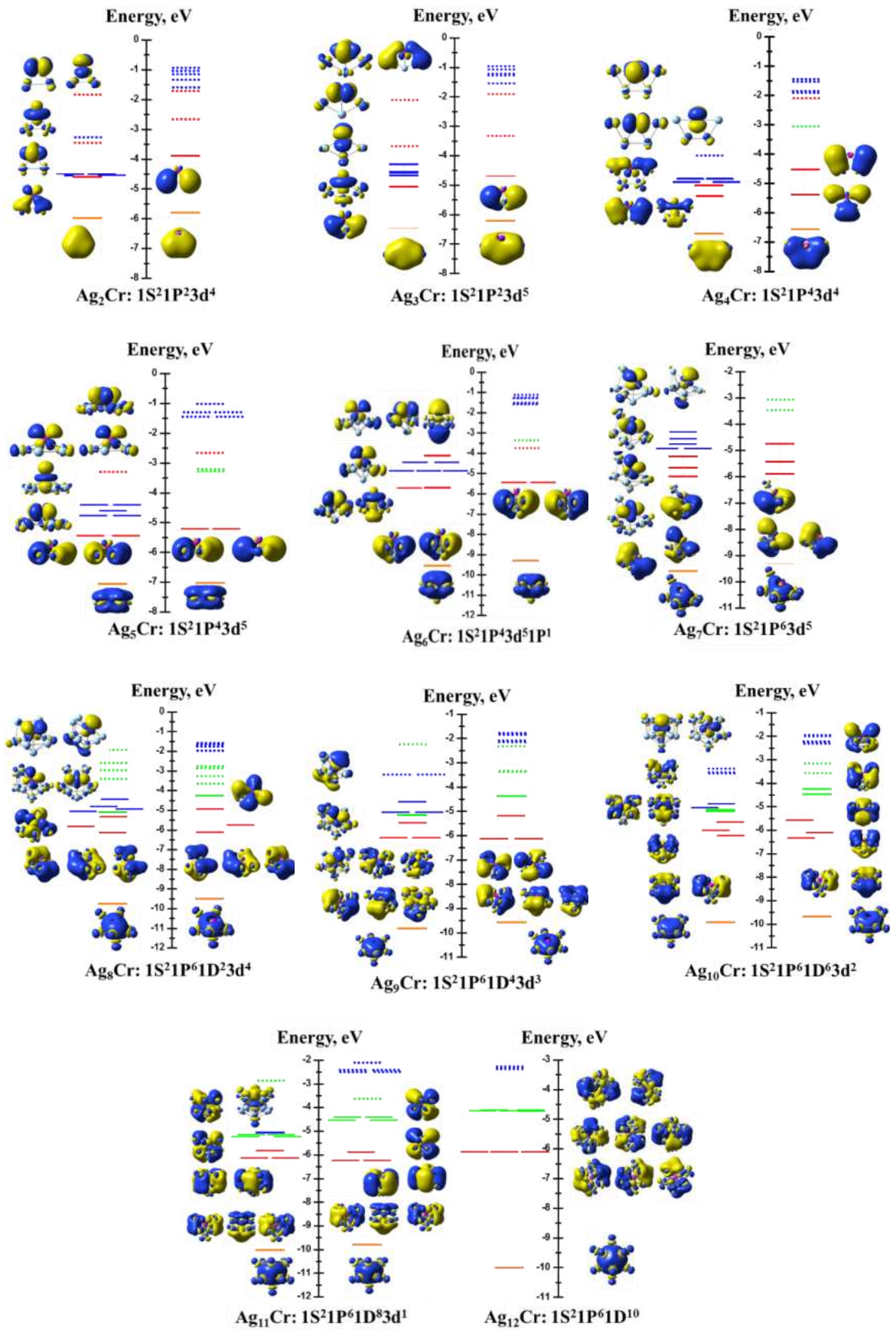
từ pha tạp Cr đến cấu trúc hình học, độ bền, đặc điểm liên kết và tính chất của các nano cluster này. Kết quả được trình bày trên Bảng 3.2 và Hình 3.5.

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.

Ag₂Cr: Theo kết quả tính toán, đồng phân bền vững nhất của nano cluster Ag₂Cr 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 1S²1P². 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 Ag₂Cr có thể viết thành 1S²1P²3d^{4↑}.

Ag₃Cr: Sự xác định cấu trúc điện tử dựa trên trạng thái spin và sự phân tích trạng thái lai hóa orbital của nano cluster Ag₃Cr tương tự như nano cluster Ag₂Cr. Nano cluster Ag₃Cr 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 Ag₃Cr tương ứng 1S²1P². 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 Ag₃Cr có thể biểu diễn dưới dạng 1S²1P²3d^{5↑}.

Ag₄Cr: Khi kích thước nano cluster tăng, nghĩa là với số lượng các điện tử hóa trị tăng. Cấu hình điện tử của nano cluster Ag₄Cr 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 1S²1P⁴. So với nano cluster Ag₂Cr và Ag₃Cr, 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 Ag₄Cr có thể viết dưới dạng 1S²1P⁴3d^{4↑}.



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

Ag₅Cr: Trạng thái spin bền của nano cluster Ag₅Cr 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 1S²1P⁴. 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 Ag₅Cr. Tương tự như nano cluster có kích thước nhỏ hơn Ag_nCr (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 Ag₅Cr được viết dưới dạng 1S²1P⁴3d^{5↑}.

Ag₆Cr: 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_nCr ở kích thước nhỏ (n ≤ 5). Như vậy, cấu trúc điện tử của nano cluster Ag₆Cr được xác định dưới dạng 1S²1P⁴3d^{5↑}1P^{1↑}.

Ag₇Cr: Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag₇Cr 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 3d⁵4s¹ 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 Ag₇Cr được biểu diễn dưới dạng 1S²1P⁶3d^{5↑}.

Ag₈Cr: Khi tăng thêm một nguyên tử Ag, nghĩa là tổng số điện tử hóa trị s của nano cluster cũng tăng. Nano cluster Ag₈Cr bền với trạng thái spin bằng 5 (quintet). Điều đó có nghĩa 8 điện tử hóa trị 5s¹ của nano cluster Ag₈, 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 Ag₈Cr. Cấu trúc điện tử tự do của nano cluster này đã bắt đầu có sự hình thành orbital 1D² tương ứng với 1S²1P⁶1D². 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 $1S^21P^61D^23d^4\uparrow$.

Ag₉Cr: 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 $1S^21P^61D^43d^3\uparrow$.

Ag₁₀Cr: 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 $1S^21P^61D^83d^1\uparrow$.

Ag₁₁Cr: 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 $1S^21P^61D^83d^1\uparrow$.

Ag₁₂Cr: 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

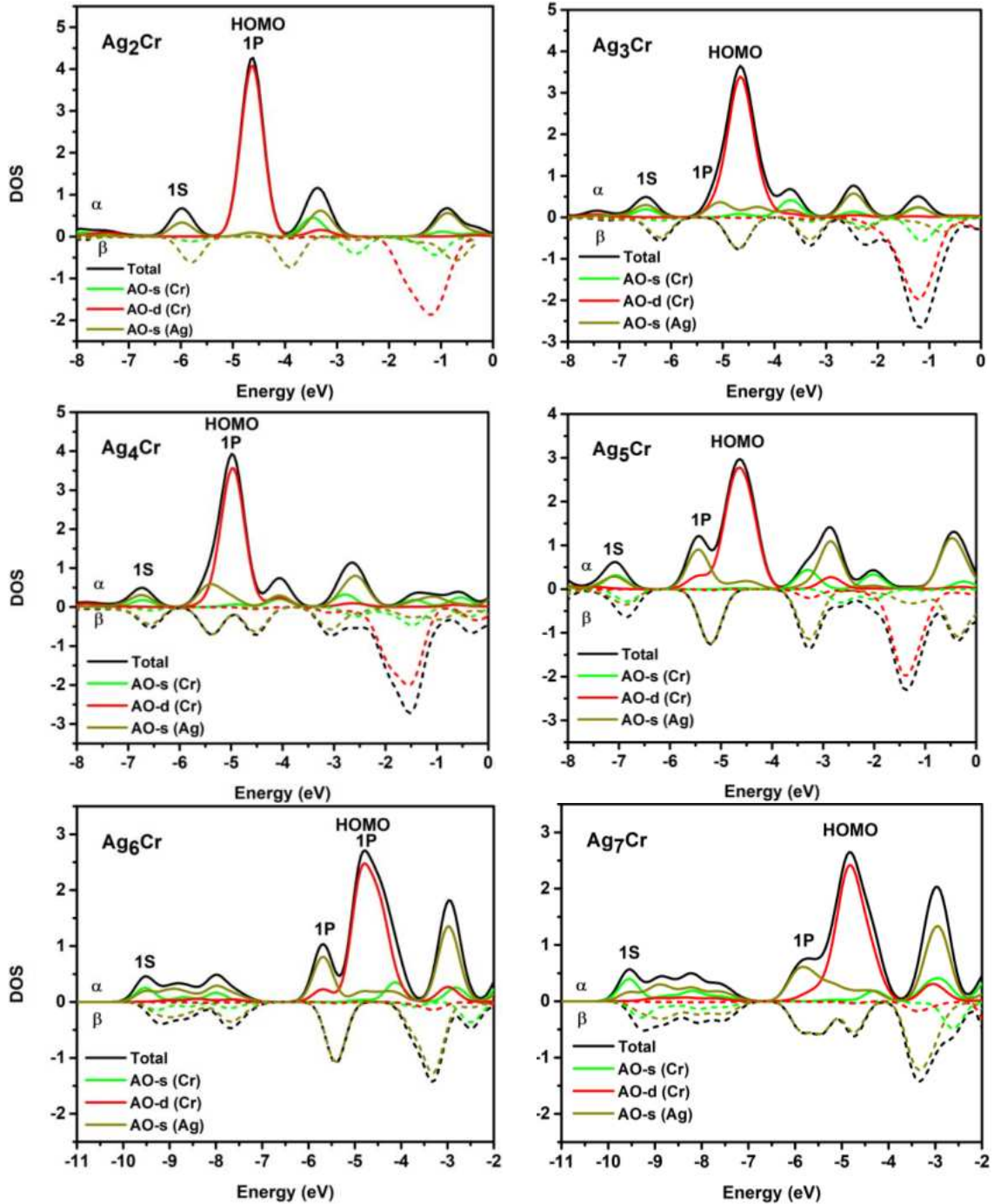
Để hiểu rõ cấu trúc điện tử và có cái nhìn trực quan hơn về sự phân bố trạng thái điện tử cùng với các mức năng lượng, trạng thái liên kết trong từng nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$), chúng tôi phân tích mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) tương ứng 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 (α) và spin-down (β). 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 Ag_3Cr ở các vùng năng lượng trên. Giảm 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 Ag_nCr ($n = 2-7$).

Ag_4Cr : Nano cluster Ag_4Cr có cấu trúc điện tử $1\text{S}^21\text{P}^43\text{d}^{41}$, 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.

Ag₅Cr: 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.

Ag₆Cr: 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 $n = 6$ [105]. 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.

Ag₇Cr: 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 eV), ngoài ra mật độ trạng thái ở HOMO còn có sự đóng góp một phần nhỏ từ các orbital $s\text{-Ag}$ và $s\text{-Cr}$.

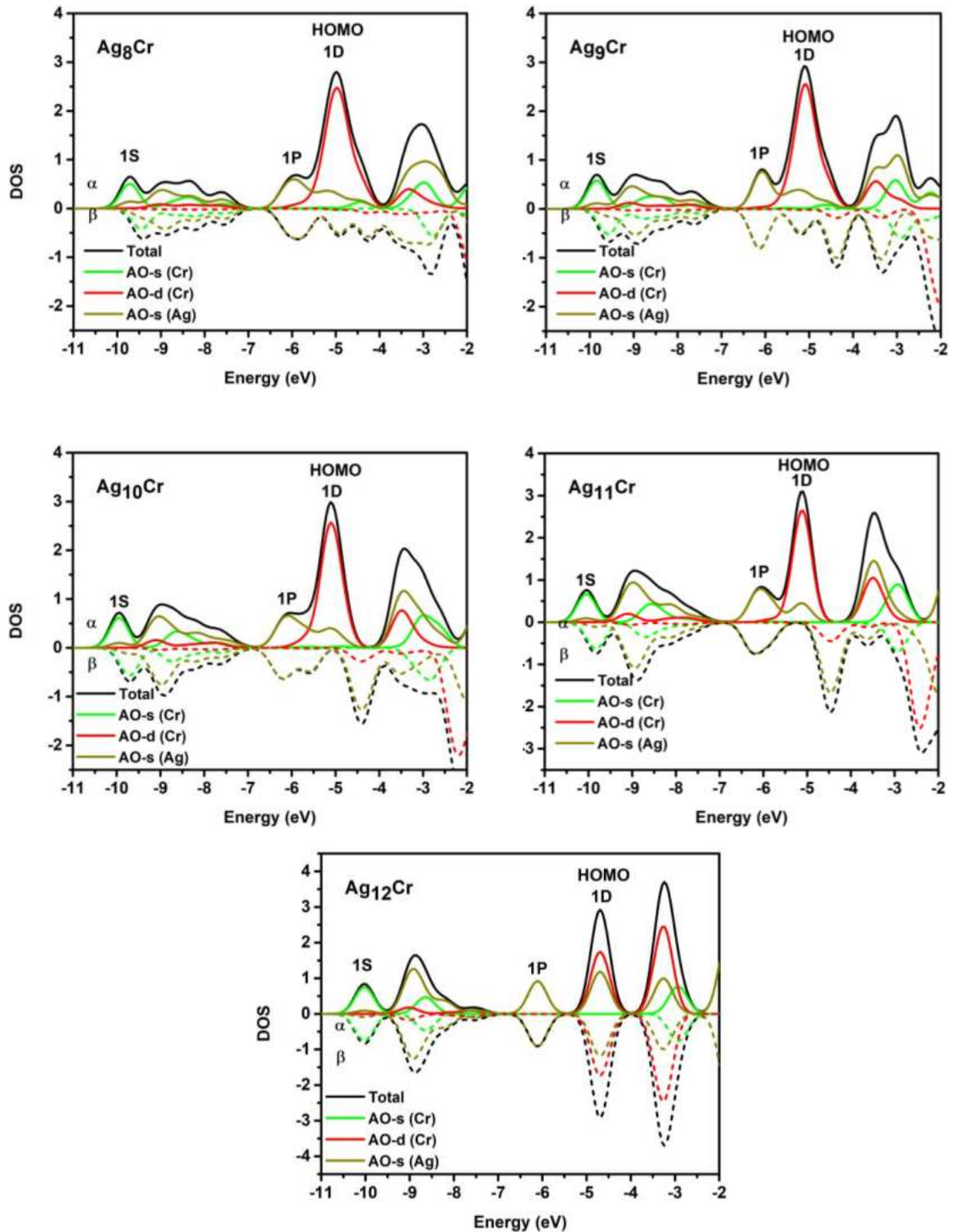
Ag₈Cr: Tại kích thước $n = 8$, cấu trúc điện tử có được xác định tương ứng với $1S^21P^61D^23d^{4\uparrow}$. Cấu trúc điện tử bắt đầu điền đầy orbital đầu tiên của phân lớp 1D, có mức năng lượng sát với mức năng lượng của HOMO $-5,5 \text{ eV}$, phần lớn được đóng góp bởi các orbital $d\text{-Cr}$. Phân 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 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 Ag₈Cr.

Ag₉Cr: Nano cluster Ag₉Cr 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 Ag₉Cr 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 $s\text{-Cr}$.

Ag₁₀Cr: Nano cluster Ag₁₀Cr 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 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 $d\text{-Cr}$.

Ag₁₁Cr: Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag₁₁Cr có dạng $1S^21P^61D^83d^{1\uparrow}$. Tương tự như nano cluster Ag_nCr ($n = 9$ và 10), các orbital 1S (-10 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 ($n = 8-12$).

Ag₁₂Cr: 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

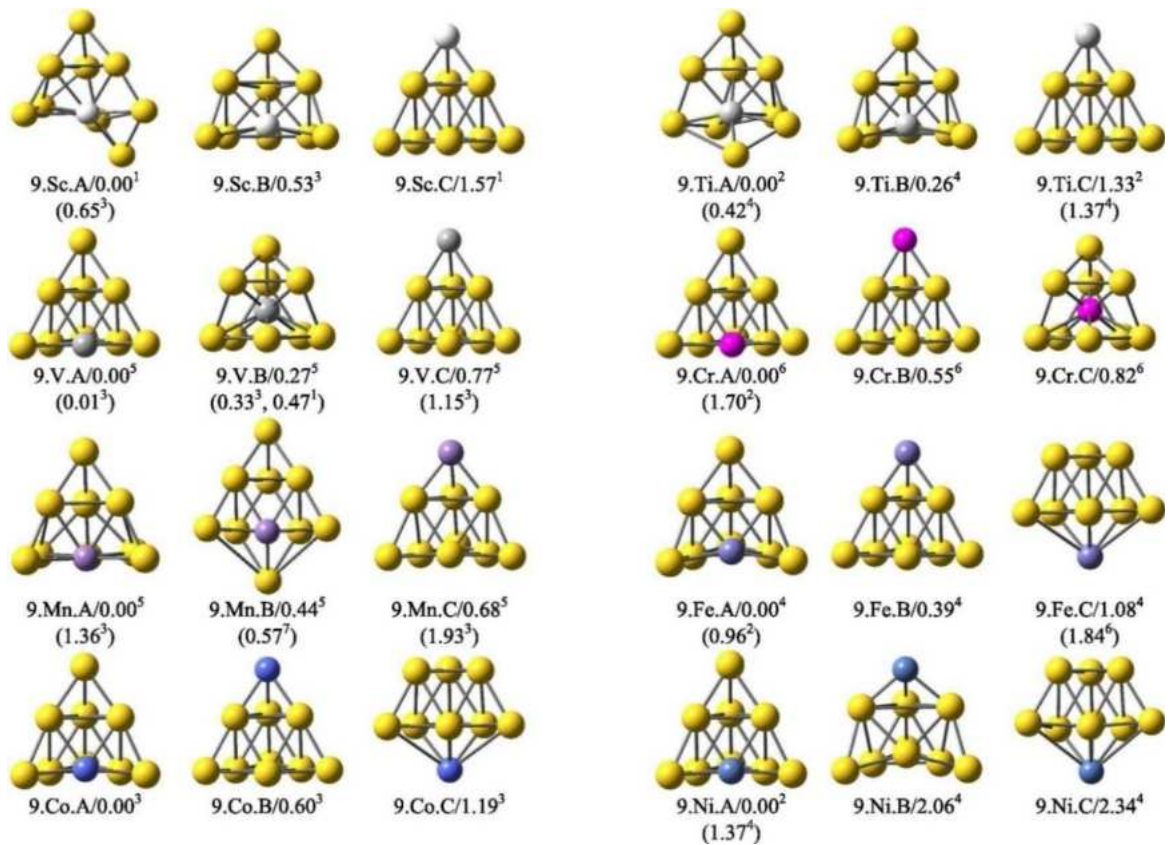
4.1. Nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)

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 [106].

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^m 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+} ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$). 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.

$\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$: Đối với nano cluster $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$ 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.

$\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$: 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.

Au₉V²⁺: 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.

Au₉Cr²⁺: Đối với nano cluster Au₉Cr²⁺, 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).

Au₉Mn²⁺: Ba đồng phân của Au₉Mn²⁺ 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.

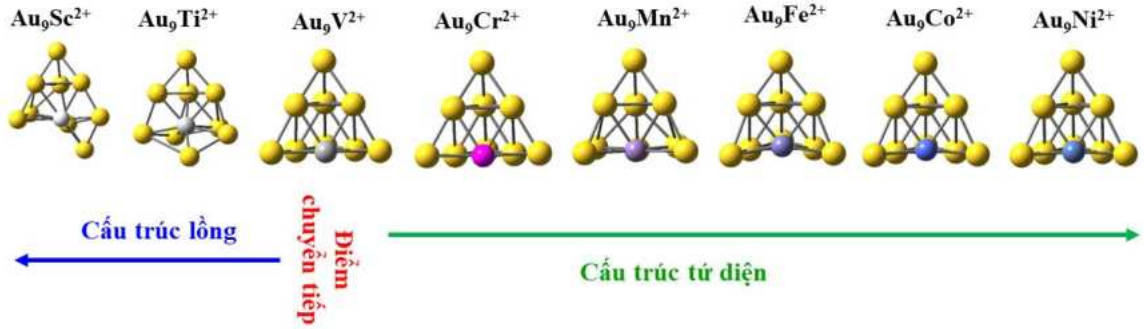
Au₉Fe²⁺: Đối với nano cluster Au₉Fe²⁺, đồng phân bền nhất 9.Fe.A tương ứng với độ bội spin bằng 4 (quartet) với nguyên tử Fe được thay thế bởi một nguyên tử Au ở cạnh của cấu trúc tứ diện. Đáng chú ý, sự thay thế này đã bóp méo đáng kể cấu trúc tứ diện. Cùng với dạng hình học và trạng thái spin, đồng 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.

Au₉Co²⁺: 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.

Au₉Ni²⁺: 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 Au₉M²⁺ 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 Au₉M²⁺ 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 Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺ 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 1S²1P⁶1D² [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 Au₉M²⁺ có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện của nano cluster Au₁₀²⁺, khi đó nguyên tử pha tạp được thay thế ở cạnh của cấu trúc này. Kết quả phân tích cấu trúc hình học của các nano cluster Au₉M²⁺ (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 1S²1P⁶2S²1D¹⁰, tương tự như cấu trúc tứ diện Au₂₀ [76]. 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 Au₉Mn²⁺ bị bóp méo nhiều nhất.

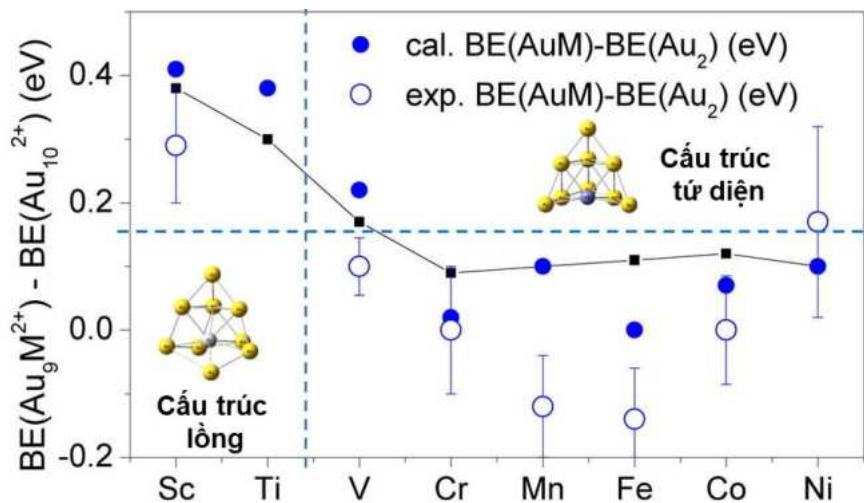


Hình 4.2. Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$).

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 Au₂. Các chấm hình vuông màu đen biểu diễn sự chênh lệch *BE* của các nano cluster Au₉M²⁺ và Au₁₀²⁺. 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 Au₂ (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 Au₁₀²⁺, dẫn đến cấu trúc hình học của cluster Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺ 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 Au₁₉Sc và Au₁₉Ti 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 Au₉Sc⁺ 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 [135]. 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 Au₂. 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, Au₉V²⁺ 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 Au₂ 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) [122] so với *BE* của Au₂ (2,30 eV). Qua các phân tích trên có thể thấy quy luật phát triển cấu trúc hình học của các nano cluster Au₉M²⁺ không chỉ phụ thuộc vào giá trị *BE* của các nano cluster AuM so với *BE* của Au₂ 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 Au₉M²⁺ (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 [136], 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:



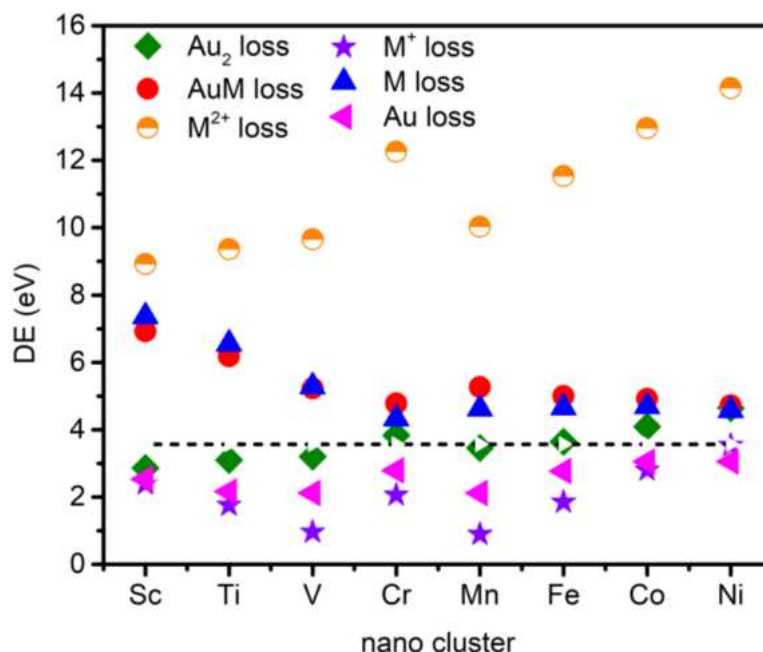
Trong đó, M là nguyên tử kim loại chuyển tiếp $3d$ ($M = Sc-Ni$). DE của các nano cluster Au_9M^{2+} theo các kênh phân ly được tính toán sử dụng phiếm hàm BP86 tương ứng với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-PP và cc-pVTZ áp dụng lần lượt cho các nguyên tử Au và M . Giá trị năng lượng electron được hiệu chỉnh với 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 Au_{10}^{2+} phân ly ra một nguyên tử Au và nano cluster Au_9^{2+} là 3,57 eV (đường nét đứt màu đen trên Hình 4.4). Kết quả tính DE của nano cluster Au_9M^{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 Au_{10}^{2+} phân ly một nguyên tử Au để tạo thành 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 Au_9M^{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 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 Au_9M^{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 $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$, Au_9V^{2+} và $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$ thành Au_8M^{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 Au_9M^{2+} tương tự với nano cluster Au_{19}M [46]. Điều này chứng minh nano cluster Au_9M^{2+} có thể được coi như là họ của nano cluster Au_{19}M .



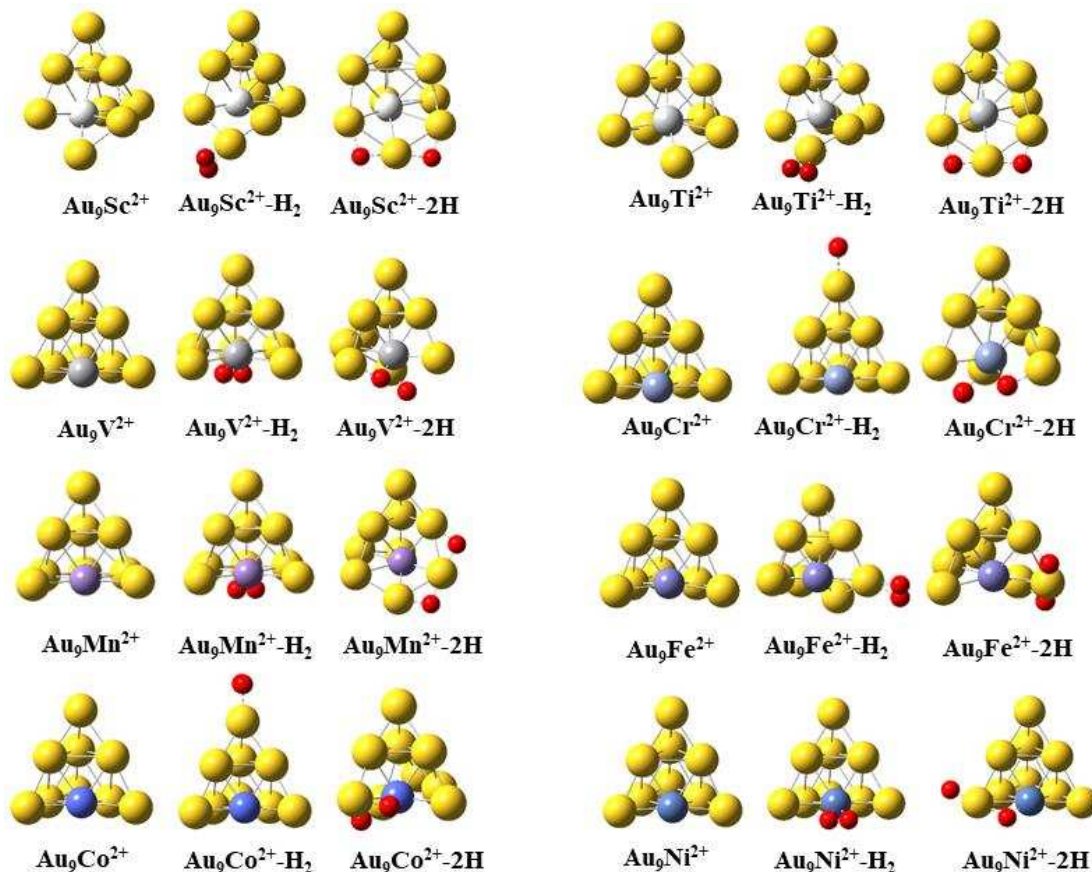
Hình 4.4. Năng lượng phân ly (DE , eV) của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$) theo các kênh phân ly (4.4) \rightarrow (4.9).

4.1.3. Tương tác của nano cluster Au_9M^{2+} với H_2

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

Cấu trúc hình học bền của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$) hấp phụ 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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 Au_9^{2+} . Trái lại, các nano cluster Au_9M^{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 Au_9M^{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 H_2 trên 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. 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 [137]. 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 [138-140]. 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 [141]; 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 [142, 143].

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 [138]. 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 [139, 144].

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 [141, 144]. 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 [138]. Theo Pauling, độ âm điện của nguyên tử kim loại chuyển tiếp M (χ_M) tăng dần từ Sc ($\chi_{Sc} = 1,36$) đến Ni ($\chi_{Ni} = 1,91$), trong khi χ_{Au} và χ_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 $Au_9M^{2+}@H_2$

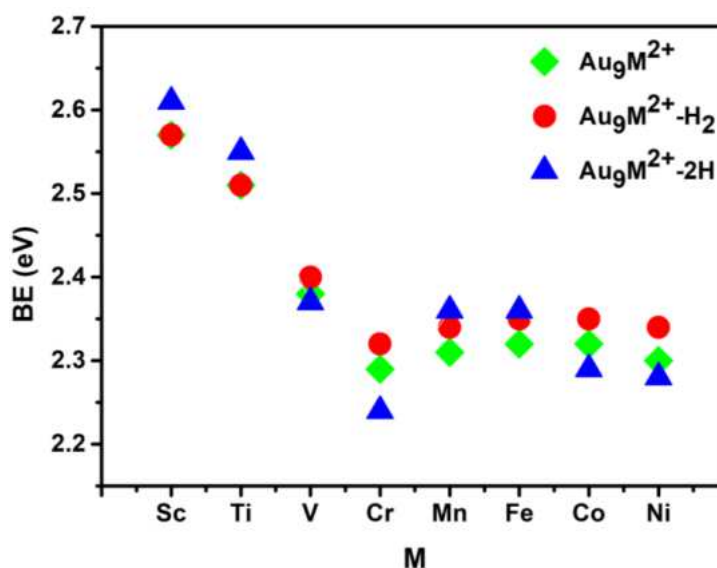
Độ bền ở trạng thái tĩnh của quá trình hấp phụ hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} được kiểm tra bằng năng lượng liên kết trung bình của chúng (BE , eV). Năng lượng liên kết trung bình là một yếu tố quan trọng đánh giá độ bền tương đối của các nano cluster nói chung, nó phản ánh năng lượng liên 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 4.10 và 4.11.

$$BE(Au_9M^{2+}H_2) = \frac{1}{12} [7E(Au) + 2E(Au^+) + E(M) + 2E(H) - E(Au_9M^{2+}H_2)] \quad (4.10)$$

$$BE(Au_9M^{2+} - 2H) = \frac{1}{12} [7E(Au) + 2E(Au^+) + E(M) + 2E(H) - E(Au_9M^{2+} - 2H)] \quad (4.11)$$

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 Au_9M^{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 Au_9M^{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 $3d$ Au_9M^{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 AuM và Au_2 , trong đó BE của AuSc (2,87 eV) lớn hơn đáng kể so với giá trị BE của AuV (2,51), AuCr (2,28 eV), AuMn (2,01 eV), AuFe (1,90 eV), AuCo (2,22 eV), AuNi (2,55 eV) và Au_2 (2,30 eV).

Quy luật biến đổi cấu trúc hình học của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = \text{Sc-Ni}$) đã được giải thích dựa trên năng lượng liên kết giữa các phân tử Au-M và được phân tích và trình bày chi tiết trước đó và trong công bố trước đây của chúng tôi [130]. Liên kết tương đối mạnh giữa Au và Sc/Ti so với Au và $M = \text{V-Ni}$, do đó sự thay thế một nguyên tử Au bằng nguyên tử Sc/Ti làm thay đổi cấu trúc tứ diện hoàn hảo Au_{10}^{2+} . Ngoài ra, độ mạnh liên kết Au-Sc và Au-Ti lớn hơn so với liên kết 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 Au₂, kết quả cấu trúc hình học của các nano cluster này có xu hướng giữ nguyên cấu trúc tứ diện Au₁₀²⁺.

Bảng 4.2. Năng lượng liên kết trung bình (*BE*, eV) của các nano cluster Au₉M²⁺-H₂ và Au₉M²⁺-2H (M = Sc-Ni).

| M | <i>BE/eV</i> | |
|----|---|-------------------------------------|
| | Au ₉ M ²⁺ -H ₂ | Au ₉ M ²⁺ -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 Au₉M²⁺ khi chưa hấp phụ hydrogen, các nano cluster Au₉M²⁺-H₂ (M = V-Ni) có giá trị *BE* tăng khoảng 0,2 eV ÷ 0,3 eV. Trái lại, nano cluster Au₉Sc²⁺-H₂ và Au₉Ti²⁺-H₂ có giá trị *BE* không đổi so với *BE* của Au₉Sc²⁺ và Au₉Ti²⁺. Điều này cho thấy, đối với tất cả các nano cluster Au₉M²⁺, 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 Au₉M²⁺-2H, giá trị *BE* tăng với nano cluster Au₉Sc²⁺-2H và Au₉Ti²⁺-2H lần lượt là 2,61 eV và 2,55 eV, trong khi giá trị này giảm nano cluster Au₉V²⁺-2H (2,37 eV) và Au₉Cr²⁺-2H (2,24 eV). Sau đó, *BE* của các nano cluster Au₉Mn²⁺-2H và Au₉Fe²⁺-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 Au₉M²⁺-2H (M = Sc, Ti, Mn, Fe) là cao hơn so với chính chúng trong trường hợp hấp phụ phân tử Au₉M²⁺-H₂, cho thấy sự hấp phụ phân ly H₂ 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 Au₉M²⁺ 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 4.12 và 4.13.

$$E_{ads}(Au_9M^{2+} - H_2) = E(Au_9M^{2+}) + E(H_2) - E(Au_9M^{2+} - H_2) \quad (4.12)$$

$$E_{ads}(Au_9M^{2+} - 2H) = E(Au_9M^{2+}) + E(H_2) - E(Au_9M^{2+} - 2H) \quad (4.13)$$

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

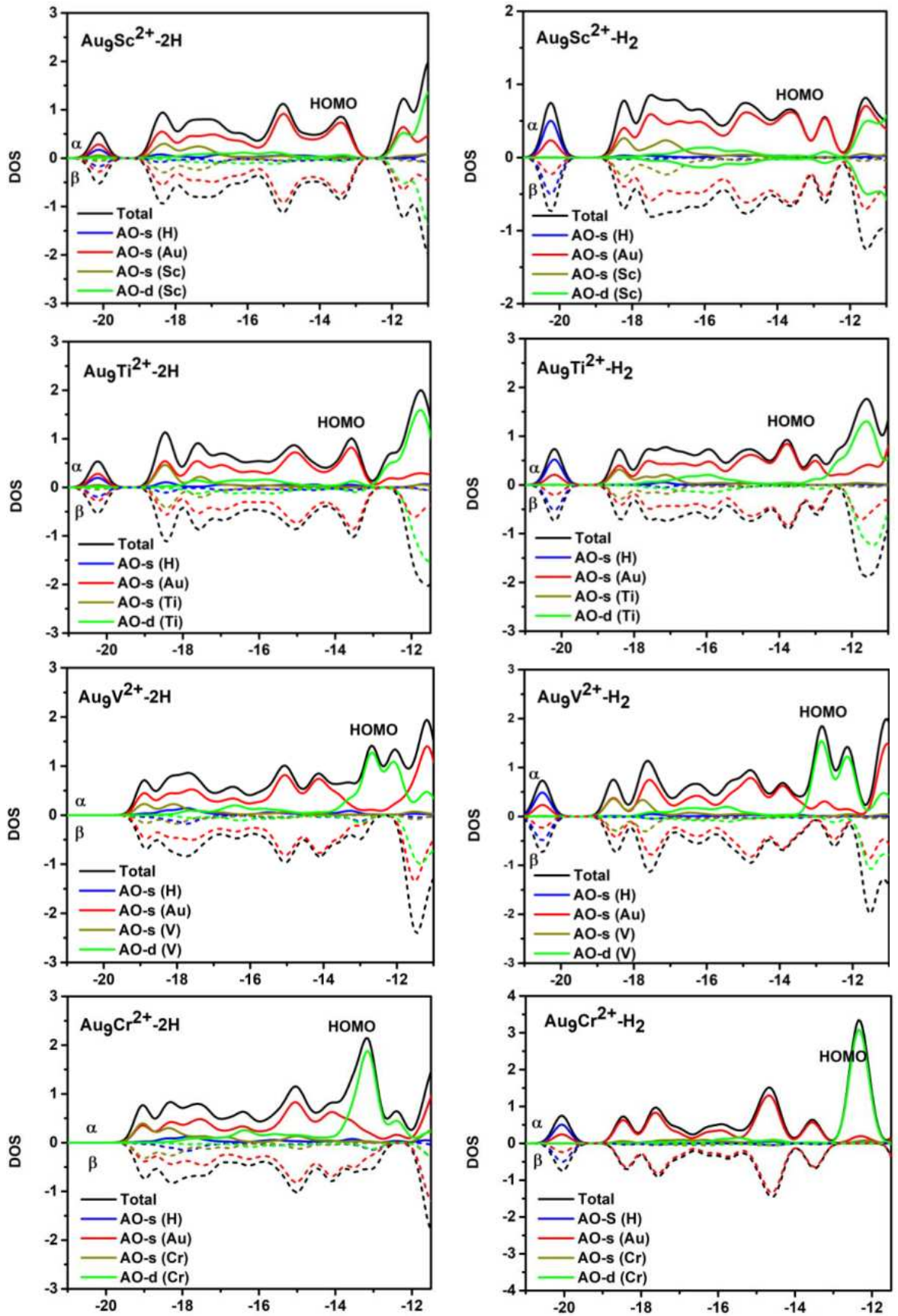
hấp phụ phân ly $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}\text{-2H}$, $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}\text{-2H}$, $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}\text{-2H}$ và $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}\text{-2H}$ cao hơn so với các giá trị E_{ads} cho quá trình hấp phụ phân tử H_2 . Điều này cho thấy sự hấp phụ phân ly H_2 trên các nano cluster này là toả nhiệt và được ưu tiên về mặt nhiệt động học. Nói cách khác, các nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ và Ni) hấp phụ phân tử được ưu tiên hơn. Ngược lại, H_2 tiếp cận trên bề mặt của các nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn}$ và 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 $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$ ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$).

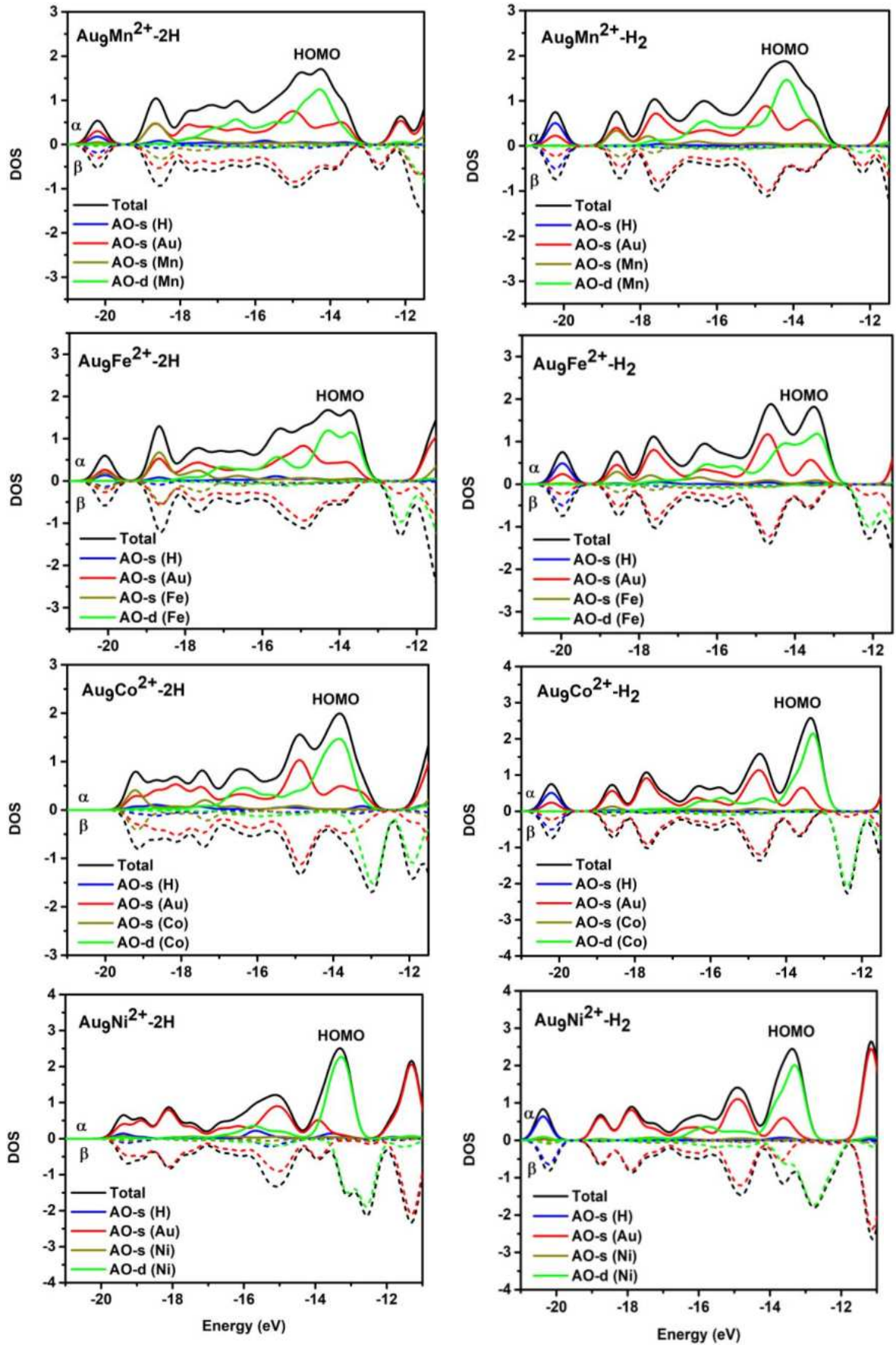
| M | E_{ads}/eV | | $d_{\text{H-H}}/\text{Å}$ | |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{H}_2$ | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$ | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$ | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$ |
| 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 Au_9M^{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 (α) và spin-down (β).



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 $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$ và $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-}2\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mn-Ni}$).

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 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 $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn}$ và Fe) các trạng thái HOMO được đóng góp đáng kể bởi các quỹ đạo $s\text{-Au}$, 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 Au_9V^{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 $3d\text{-M}$, 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.

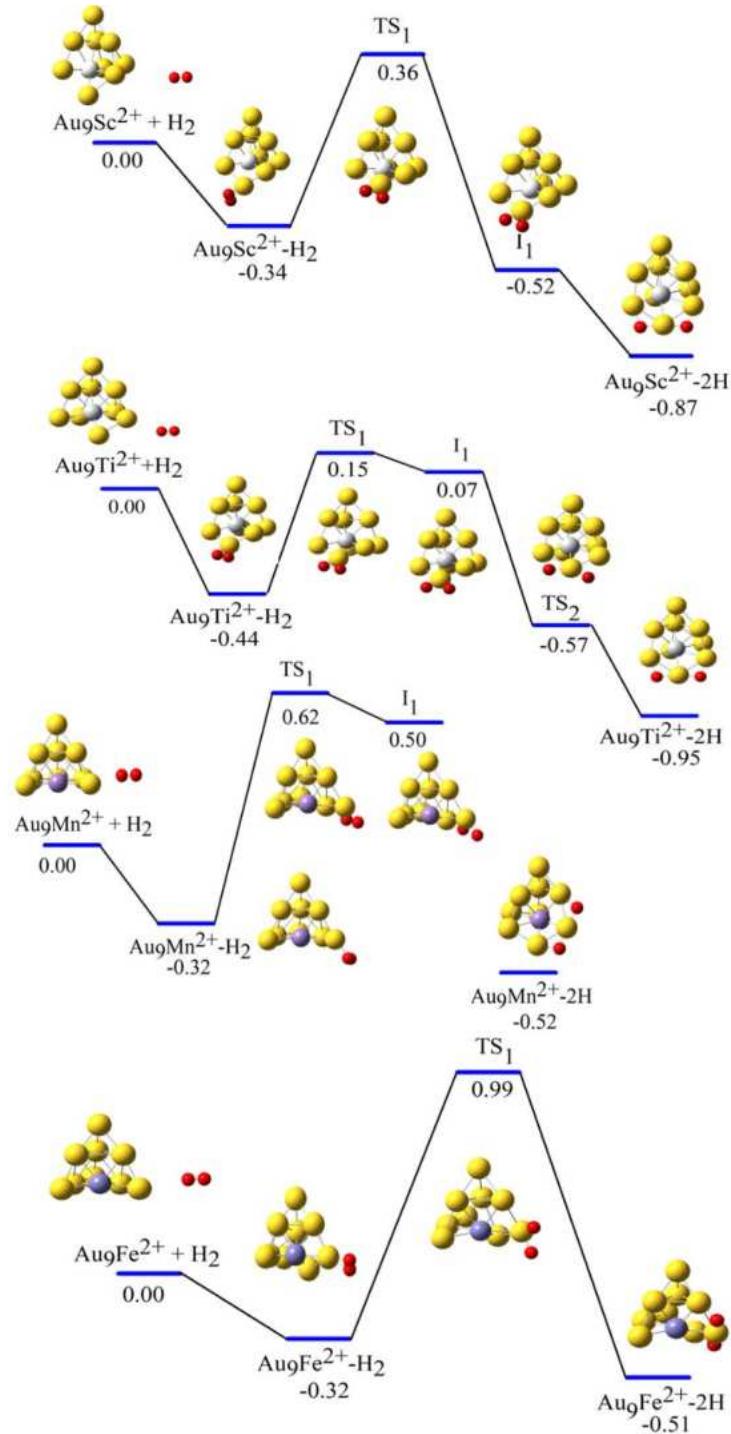
Để hiểu được sâu hơn về cơ chế hấp phụ phân ly của các nano cluster Au_9M^{2+} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn}$ và Fe), chúng tôi xác định con đường tương tác của hydrogen với các nano cluster. Đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydrogen trên nano cluster Au_9M^{2+} được xác định như sau: Ban đầu, dựa vào các thông số đầu vào và kết quả tối ưu cấu trúc hình học, chúng tôi xác định được chất tham gia phản ứng và sản phẩm cuối cùng (là đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ nhất trong quá trình tối ưu cấu trúc hình học) của nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{@H}_2$. Sau đó dựa vào chất tham gia và sản phẩm cuối cùng, chúng tôi tiến hành dự đoán tất cả các con đường có thể xảy ra phản ứng. Từ đó xác định điểm chuyển tiếp (điểm yên ngựa bậc 1). Ở công việc này, chúng tôi thực hiện tính tần số dao động của cấu trúc chuyển tiếp trên để đảm bảo có một tần số ảo (tần số này chính là dao động kéo dãn của 2 nguyên tử H) và tính toán năng lượng điểm không, năng lượng điện tử cho cấu trúc chuyển tiếp. Kết quả về điểm chuyển tiếp được kiểm tra thông qua tính toán tọa độ nội tại (IRC) để kiểm tra chính xác trạng thái chuyển tiếp của phản ứng, đồng thời chúng tôi cũng

kiểm tra xu hướng phản ứng của quá trình tương tác - cấu trúc đi xuống từ điểm yên ngựa (để xác định được trạng thái trung gian). Từ các giá trị về năng lượng điểm không, năng lượng điện tử của các chất tham gia phản ứng và trạng thái chuyển tiếp, chúng tôi tính toán được hàng rào năng lượng phản ứng của quá trình kích hoạt phân ly hydrogen trên nano cluster Au_9M^{2+} . 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 .

Hình 4.9 cho thấy tương tác của H_2 với nano cluster Au_9Sc^{2+} có thể được mô tả như sau: đầu tiên 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 Au_9Sc^{2+} . Tuy nhiên, để kích hoạt phân tử hydrogen hấp phụ, cần có trạng thái chuyển tiếp (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 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 (I_1 , -0,52 eV) ở mức năng lượng thấp hơn 0,88 eV. Sau đó, trạng thái cuối cùng H_2 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_2 (-0,34 eV).

Cơ chế tương tự được phân tích với các nano cluster Au_9Ti^{2+} và Au_9Mn^{2+} . 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_2 trên các nano cluster Au_9Ti^{2+} và Au_9Mn^{2+} . Đáng chú ý, con đường phản ứng không hoàn chỉnh quan sát được đối với nano cluster Au_9Mn^{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 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 H_2 được hấp phụ trên phân tử Au_9Ti^{2+} cần phải vượt qua rào năng lượng 0,59 eV đối với TS_1 (+0,15 eV) đối với trạng thái hấp phụ H_2 (-0,44 eV). Sau đó, nano cluster có bề mặt năng lượng giảm nhẹ thông qua trạng thái trung gian I_1 và trạng thái chuyển tiếp thứ hai TS_2 với các rào cản năng lượng là 0,08 eV đối với I_1 (+0,07 eV) và 0,64 eV đối với TS_2 (-0,57 eV) trước khi H_2 được phân ly hoàn toàn để tạo thành sản phẩm cuối cùng $Au_9Sc^{2+}-2H$ (-0,95 eV). Đối với nano cluster Au_9Mn^{2+} , một rào cản năng lượng là -0,32 eV được tìm thấy đối với các chất phản ứng hấp phụ phân tử H_2 . Tuy nhiên việc kích hoạt H_2 bị hấp phụ lên trạng thái chuyển tiếp (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 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.



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 $\text{Au}_9\text{Sc}^{2+}$, $\text{Au}_9\text{Ti}^{2+}$, $\text{Au}_9\text{Mn}^{2+}$ và $\text{Au}_9\text{Fe}^{2+}$.

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, $-0,52$ 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 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 cluster Au_9Ti^{2+} quá trình kích hoạt phân ly H_2 cần một rào cản năng lượng nhỏ nhất 0.15 eV, do đó nano cluster Au_9Ti^{2+} được coi là siêu nguyên tử tiềm tăng trong quá trình tích trữ hydrogen.

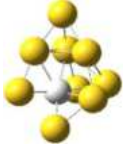
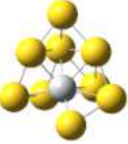
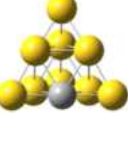
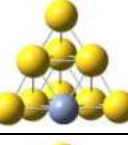
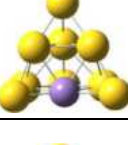

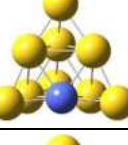
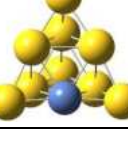
Dựa trên các phân tích đánh giá về sự tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) đã thấy được cơ chế ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến cấu trúc hình học bên của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và sự hấp phụ hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.4.

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 bên các nano cluster này. Cấu trúc hình học bên 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 bên 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 bên 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+} ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ và Ni), E_{ads} của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$ lớn hơn E_{ads} của các nano cluster $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$, điều này được giải thích là do chỉ có 1 điện tử hóa trị $4s\text{-M}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$) tham gia đóng góp vào sự hình thành cấu trúc điện tử. Ngoài ra, đối với nano cluster $\text{Au}_9\text{Co}^{2+}$ và $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$ các điện tử định xứ trên orbital $3d\text{-M}$ đã ghép cặp.

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

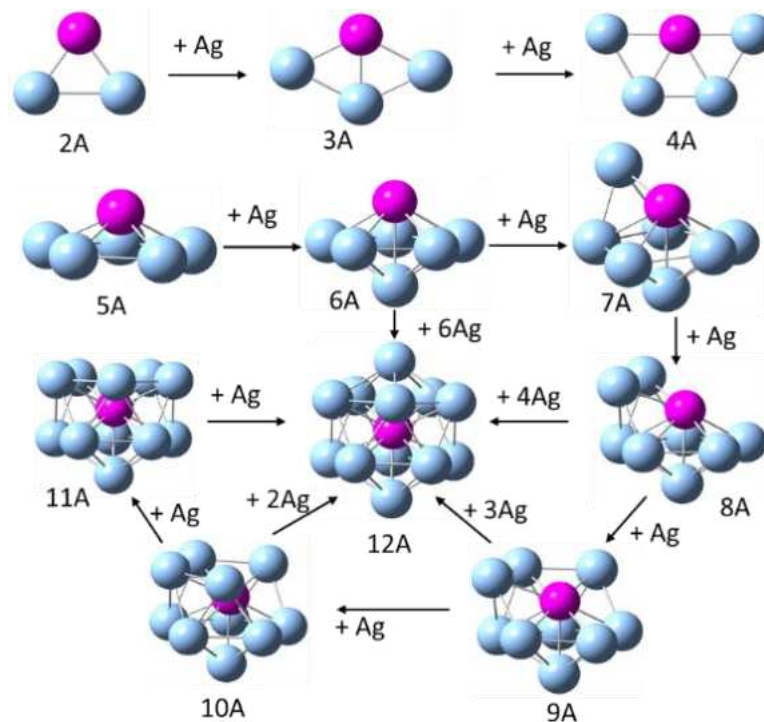
| M | Điện tử hóa trị M | Cấu trúc điện tử Au_9M^{2+} | Thành phần cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} | Cấu trúc hình học của nano cluster Au_9M^{2+} | E_{ads}, eV | | Rào cản kích hoạt, eV |
|----|-------------------|---|---|--|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | | | | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-H}_2$ | $\text{Au}_9\text{M}^{2+}\text{-2H}$ | |
| Sc | $3d^14s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^2$ | Sc: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$. |  | 0,34 | 0,87 | 0,70 |
| Ti | $3d^24s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^23d_{\text{Ti}}^{1\uparrow}$ | Ti: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 1 điện tử $3d$. |  | 0,44 | 0,95 | 0,59 |
| V | $3d^34s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^23d_{\text{V}}^{4\uparrow}$ | V: đóng góp 1 điện tử $4s$, 1 điện tử $4s$ bị kích thích sang $3d$. |  | 0,41 | 0,04 | - |
| Cr | $3d^54s^1$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^23d_{\text{Cr}}^{5\uparrow}$ | Cr: đóng góp 1 điện tử $4s$. |  | 0,32 | -0,67 | - |
| Mn | $3d^54s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^23d_{\text{Mn}}^{4\uparrow}$ | Mn: đóng góp 2 điện tử $4s$, 1 điện tử $3d$. |  | 0,32 | 0,52 | 0,94 |
| Fe | $3d^64s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^21\text{D}^23d_{\text{Fe}}^{3\uparrow}$ | Fe: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$. |  | 0,32 | 0,51 | 1,31 |
| Co | $3d^74s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^21\text{D}^23d^23d_{\text{Co}}^{2\uparrow}$ | Co: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$. |  | 0,34 | -0,33 | - |
| Ni | $3d^84s^2$ | $1\text{S}^21\text{P}^42\text{S}^21\text{P}^21\text{D}^23d^43d_{\text{Ni}}^{1\uparrow}$ | Ni: đóng góp 2 điện tử $4s$ và 3 điện tử $3d$. |  | 0,38 | -0,33 | - |

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 [130] và Chemical physics Letters, “*Exploring hydrogen adsorption on nanocluster systems: Insights from DFT calculations of Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$)*”, **2023**, 831, 1140838 [145].

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 bền của các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được biểu diễn trên Hình 4.10.



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

Quy luật phát triển cấu trúc hình học của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) 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 bền của nano cluster pha tạp có kích thước lớn hơn $Ag_{n+1}Cr$ 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 Ag_nCr . Trong khi cấu trúc hình học của nano cluster Ag_nCr 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 Ag_nCr [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 Ag_n . Bức tranh này cũng quan sát được đối với các nano cluster Ag_nV^+ , 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 Ag_nCr 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 $n = 12$. Thú vị hơn, nano cluster $Ag_{12}Cr$ có cấu trúc thập nhị diện, trong đó nguyên tử Cr bị nhốt chặt ở vị trí tâm của lồng Ag_{12} , tạo nhiều liên kết nhất với các nguyên tử Ag.

4.2.2. Độ bền vững của nano cluster Ag_nCr

Độ bền tương đối của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được xác định thông qua kết quả phân tích BE , Δ_2E và DE .

4.2.2.1. Năng lượng liên kết của nano cluster Ag_nCr

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nguyên tử Cr pha tạp tới độ bền của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$), chúng tôi phân tích và so sánh BE của nano cluster Ag_nCr và Ag_{n+1} . BE của nano cluster được xác định theo biểu thức 4.14 và 4.15:

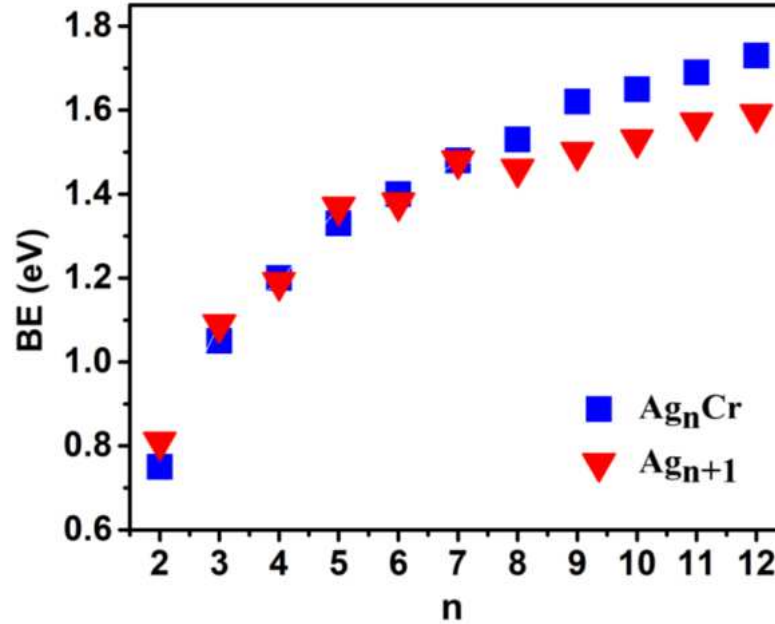
$$BE(Ag_nCr) = \frac{1}{n+1}[(E(Cr) + nE(Ag)) - E(Ag_nCr)] \quad (4.14)$$

$$BE(Ag_{n+1}) = \frac{1}{n+1}[(n+1)E(Ag)) - E(Ag_{n+1})] \quad (4.15)$$

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

Phân tích kết quả năng lượng liên kết trung bình được biểu diễn trong Hình 4.11 cho thấy BE của nano cluster Ag_{n+1} và Ag_nCr là một hàm đồng biến bậc nhất phụ thuộc theo kích thước. Năng lượng liên kết của nano cluster Ag_nCr có thể chia thành hai vùng rõ rệt. Đối với các nano cluster Ag_nCr ở kích thước nhỏ ($n \leq 7$), BE có giá

trị nhỏ hơn so với BE của các nano cluster Ag_{n+1} . Ngược lại, ở kích thước lớn hơn $n = 8-12$, giá trị BE của các nano cluster Ag_nCr cao hơn đáng kể so hơn với nano cluster Ag_{n+1} , đặc biệt tại kích thước $n = 12$. 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 $n = 12$.



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

4.2.2.2. Sự chênh lệch năng lượng bậc hai

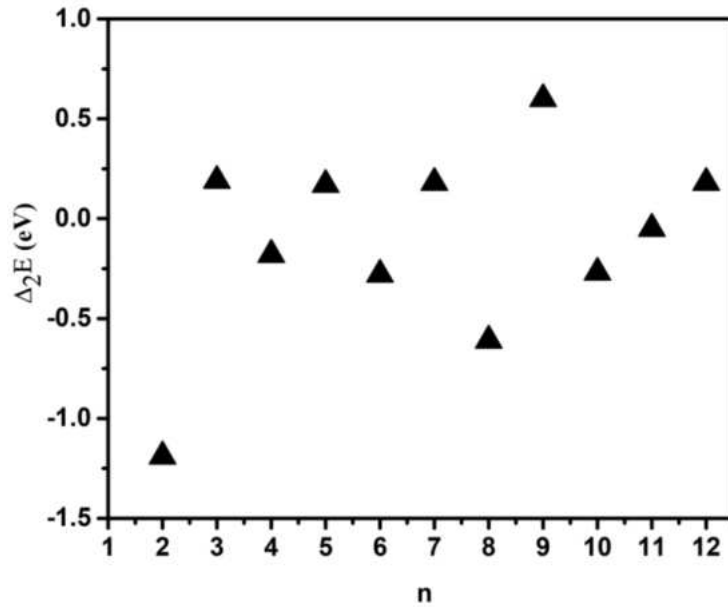
Độ bền vững tương đối của các nano cluster đối với các kích thước lân cận được xác định bằng việc phân tích sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV). Δ_2E của nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được xác định theo biểu thức 4.16:

$$\Delta_2E(Ag_nCr) = E(Ag_{n+1}Cr) + E(Ag_{n-1}Cr) - 2E(Ag_nCr) \quad (4.16)$$

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 .

Kết quả tính giá trị Δ_2E của các nano cluster Ag_nCr được trình bày trên Hình 4.12. Các giá trị Δ_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 Δ_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.



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

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 4.17 và 4.18 sau:

$$DE(\text{Ag}) = E(\text{Ag}_{n-1}\text{Cr}) + E(\text{Ag}) - E(\text{M}_n\text{Ag}) \quad (4.17)$$

$$DE(\text{Cr}) = E(\text{Ag}_n) + E(\text{Cr}) - E(\text{Ag}_n\text{Cr}) \quad (4.18)$$

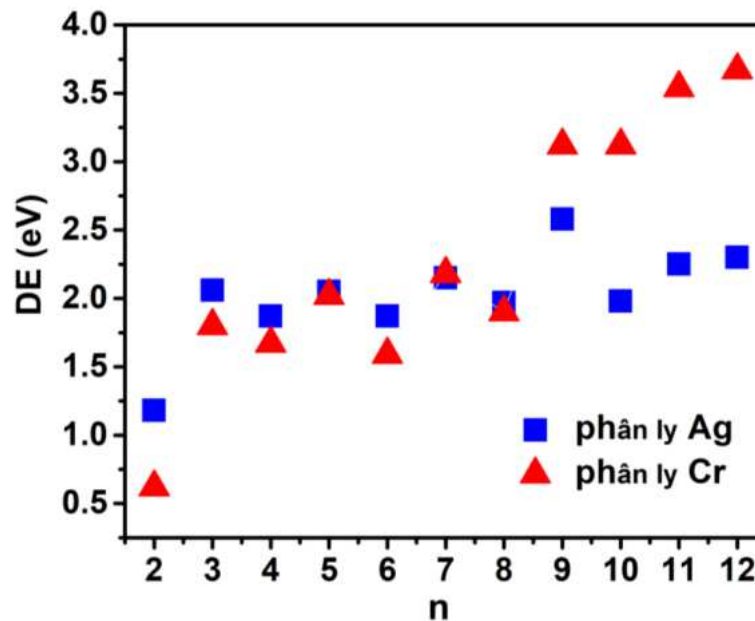
Kết quả được trình bày trong Bảng 4.5 và Hình 4.13.

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 thước 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 .

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 |

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 Δ_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 ($n = 1-12$).

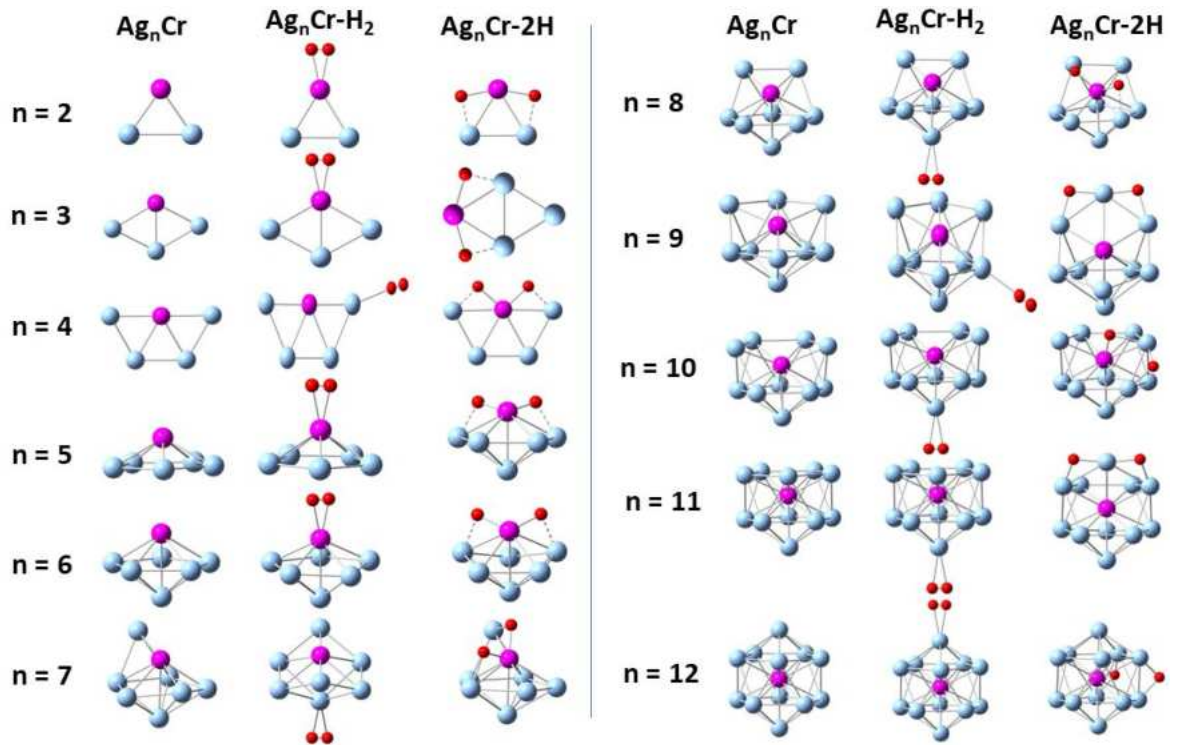
Như vậy, kết quả tính toán BE , Δ_2E và DE cho thấy nano cluster Ag_9Cr có độ bền vững nhất trong số các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$) được nghiên cứu, rất phù hợp để chế tạo và tổng hợp bằng kỹ thuật thực nghiệm.

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 Ag_nCr-H_2 và hấp phụ hai đơn nguyên tử hydrogen (hấp phụ phân ly) Ag_nCr-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 bền của các nano cluster hợp kim Ag_nCr 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.

Có thể thấy rằng các nano cluster Ag_nCr 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 Ag_6Cr 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 Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-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 Ag_nCr .



Hình 4.14. Cấu trúc hình học bền của các nano cluster hợp kim Ag_nCr , $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$ 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.

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 [138, 139, 141, 144], 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 [144]. 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 [138, 139, 141]. Bức tranh này cũng được quan sát trên các nano cluster Au_9V^{2+} và $\text{Au}_9\text{Ni}^{2+}$, 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 [138, 141, 144]. Trái lại, cấu trúc Ag_nCr hầu như được giữ nguyên khi hấp phụ phân tử 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 tử 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 (χ) 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 χ thấp nhất (Cr) và nguyên tử χ 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 [138, 139, 144], 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.

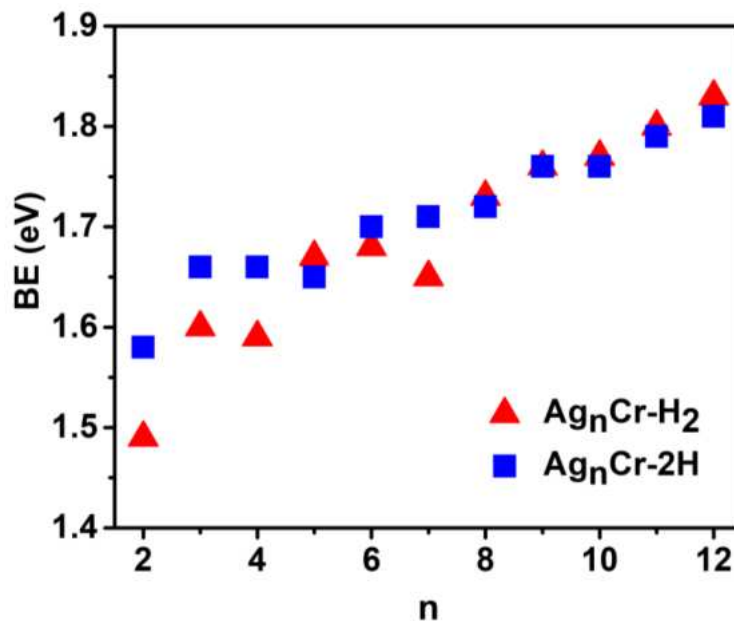
Năng lượng liên kết trung bình

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 4.19 và 4.20.

$$BE(Ag_nCr - H_2) = \frac{1}{n+3} [nE_{Ag} + E_{Cr} + 2E_H - E(Ag_nCr - H_2)] \quad (4.19)$$

$$BE(Ag_nCr - 2H) = \frac{1}{n+3} [nE_{Ag} + E_{Cr} + 2E_H - E(Ag_nCr - 2H)] \quad (4.20)$$

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



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

Hình 4.15 biểu diễn giá trị BE của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$) 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 Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H đều dao động trong khoảng $1,50 \div 1,83$ eV. Trái lại, giá trị BE đối với nano cluster Ag_nCr 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 Ag_nCr ($n = 7-12$) 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 Ag_nCr-H_2 cao hơn các giá trị tương ứng của các nano cluster Ag_nCr-2H , 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 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 .

Bảng 4.6. Năng lượng liên kết trung bình (BE , eV) và giá trị chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , eV) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$).

| n | BE/eV | | Δ_2E/eV | |
|----|---------------------|---------|---------------------|---------|
| | AgCr-H ₂ | AgCr-2H | AgCr-H ₂ | 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

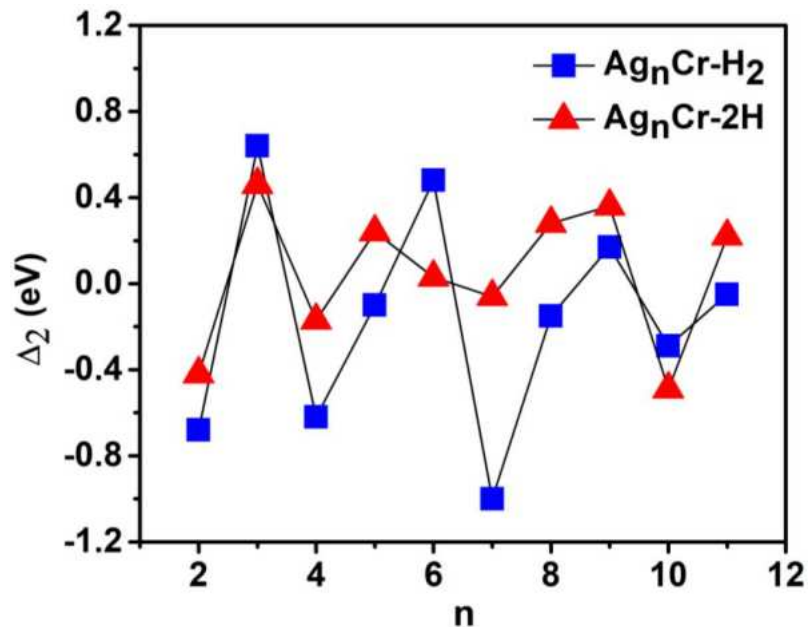
Độ bền vững tương đối của các nano cluster Ag_nCr-H_2 và Ag_nCr-2H ($n = 2-12$) giữa các kích thước lân cận được chúng tôi phân tích thông qua đánh giá về giá

trị chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ_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 Δ_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 Δ_2E được trình bày trong Bảng 4.5.



Hình 4.16. Sự chênh lệch năng lượng liên kết bậc hai (Δ_2E , 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 Ag_3Cr và Ag_9Cr , 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 Ag_nCr trong quá trình liên kết với 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 H_2 trên các nano cluster Ag_nCr ($n = 2-12$), 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 4.21 và 4.22.

$$E_{ads}(Ag_nCr - H_2) = E(Ag_nCr) + E(H_2) - E(Ag_nCr - H_2) \quad (4.21)$$

$$E_{ads}(Ag_nCr - 2H) = E(Ag_nCr) + E(H_2) - E(Ag_nCr - 2H) \quad (4.22)$$

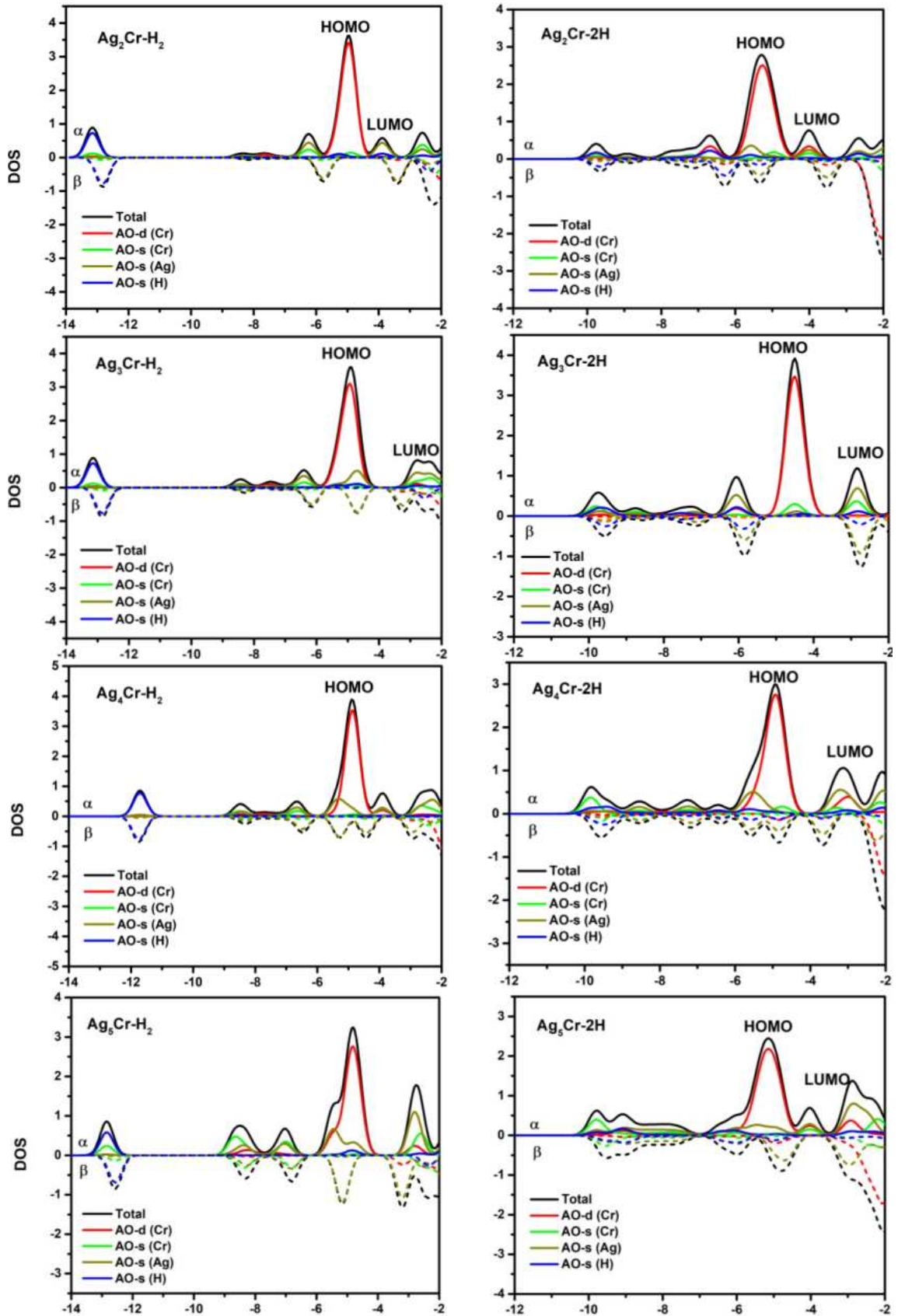
Trong đó E là tổng năng lượng của các nano cluster hợp kim và của phân tử H_2 . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.7.

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 ($n = 2-12$).

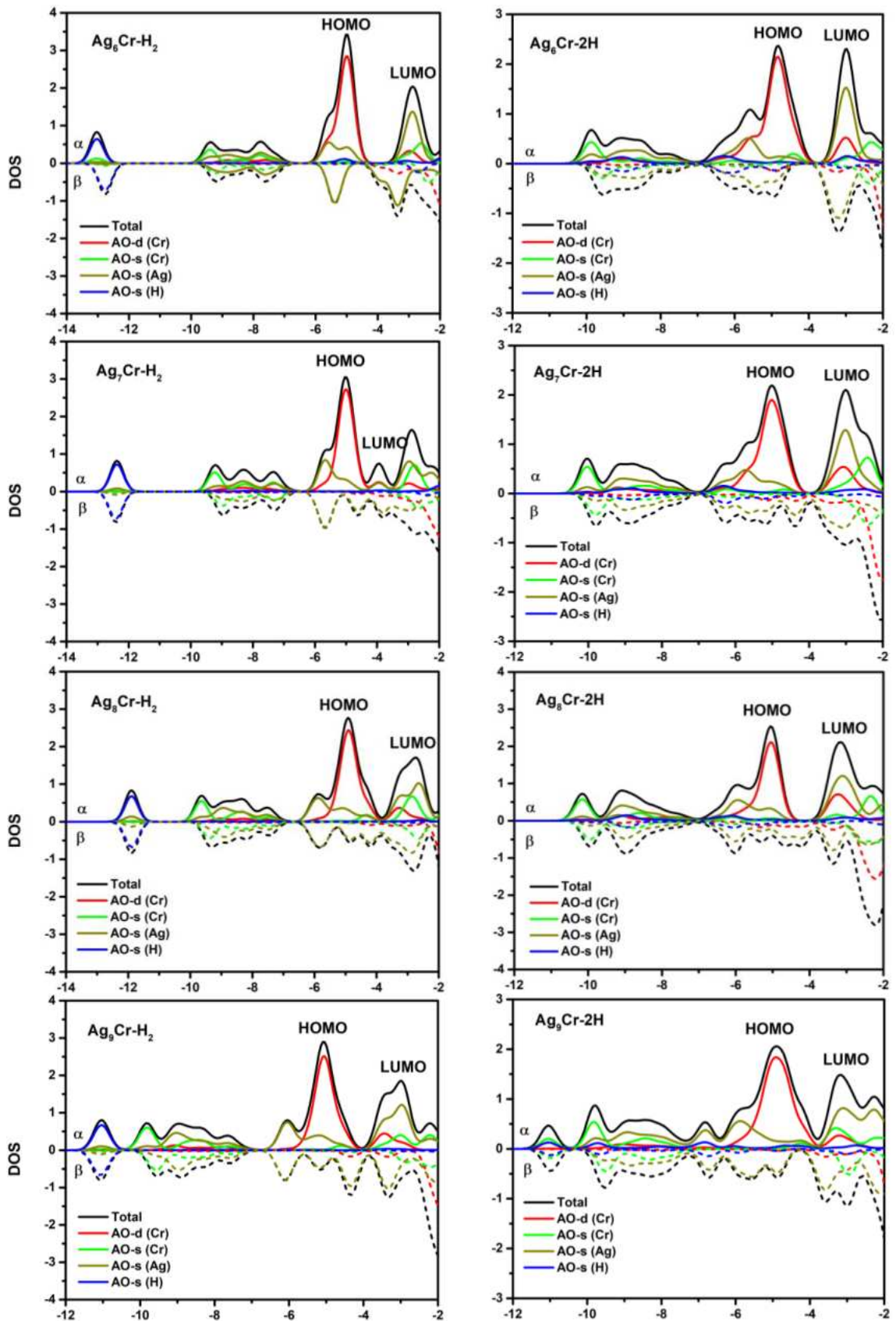
| n | E_{ads}/eV | | $d(H-H)/\text{Å}$ | |
|----|--------------|-------------|-------------------|-------------|
| | Ag_nCr-H_2 | Ag_nCr-2H | Ag_nCr-H_2 | Ag_nCr-2H |
| 2 | 0,58 | 0,80 | 0,80 | 3,57 |
| 3 | 0,77 | 1,13 | 0,79 | 3,63 |
| 4 | 0,48 | 0,96 | 0,76 | 2,67 |
| 5 | 0,77 | 0,63 | 0,79 | 2,68 |
| 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 |

Độ dài liên kết H-H (d_{H-H}) của các nano cluster Ag_nCr-H_2 tại $n = 2, 3, 5, 6$ được tìm thấy nằm trong khoảng $0.79 \div 0.82 \text{ \AA}$, so với phân tử H_2 riêng lẻ (0.75 \AA) [123]. 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 . 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 ($H_2 + Ag_nCr$) và sản phẩm (Ag_nCr-H_2 hoặc Ag_nCr-2H). Kết quả tính toán E_{ads} trên Bảng 4.4 cho thấy, ngoại trừ $Ag_{12}Cr-2H$, 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 $0,05 \div 0,77 \text{ eV}$ đối với các nano cluster Ag_nCr-H_2 và giá trị này biến đổi từ $-0,04 \div 1,13 \text{ eV}$ đối với các nano cluster Ag_nCr-2H . 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.

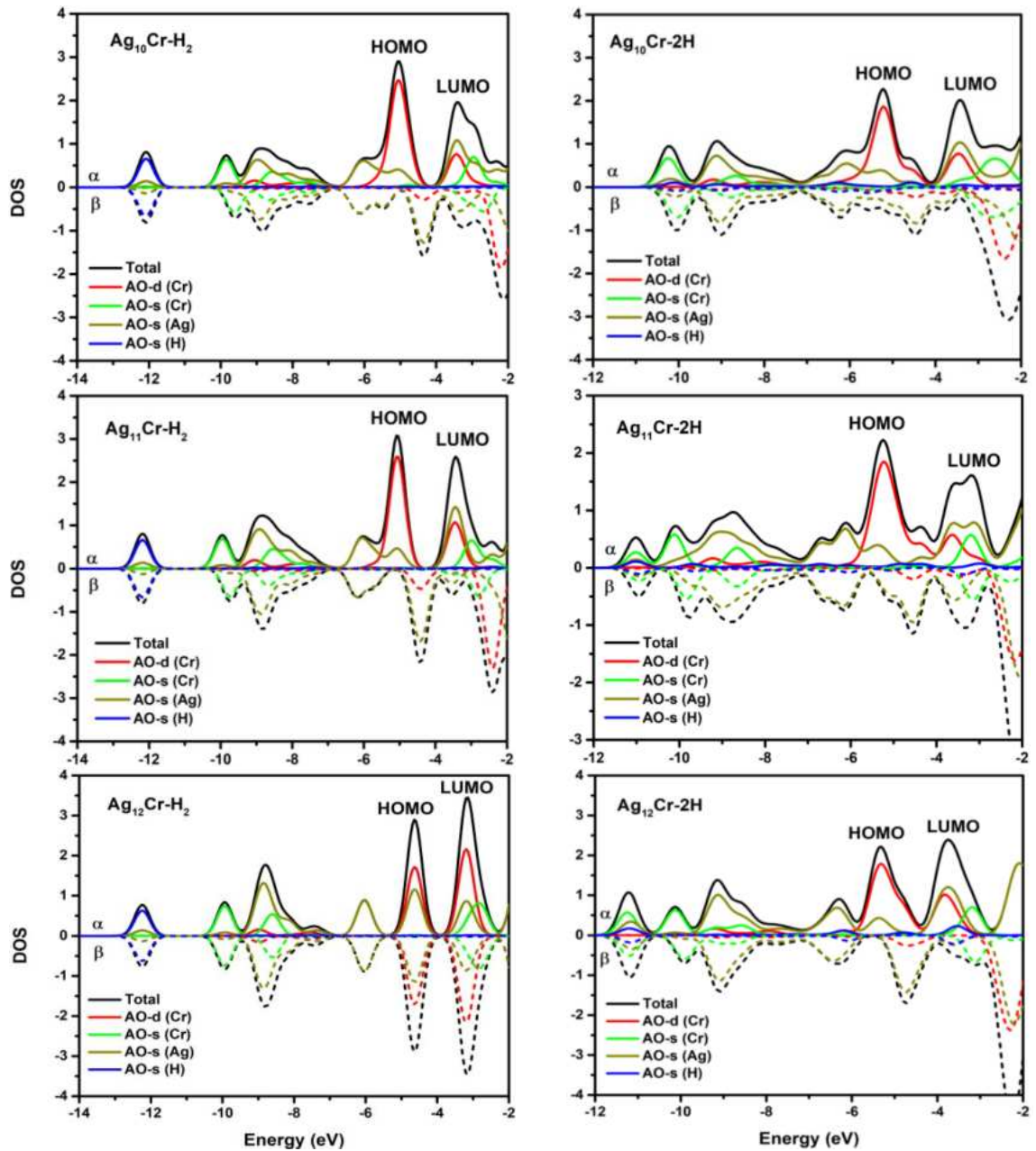
Để nghiên cứu bản chất liên kết của phân tử hydrogen bị hấp phụ trên nano cluster Ag_nCr , chúng tôi tiến hành tính toán mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của hai trường hợp hấp phụ phân tử Ag_nCr-H_2 và hấp phụ phân ly Ag_nCr-2H . Kết quả được biểu 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 (α) và spin-down (β). 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.



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 $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$ ($n = 6-9$).



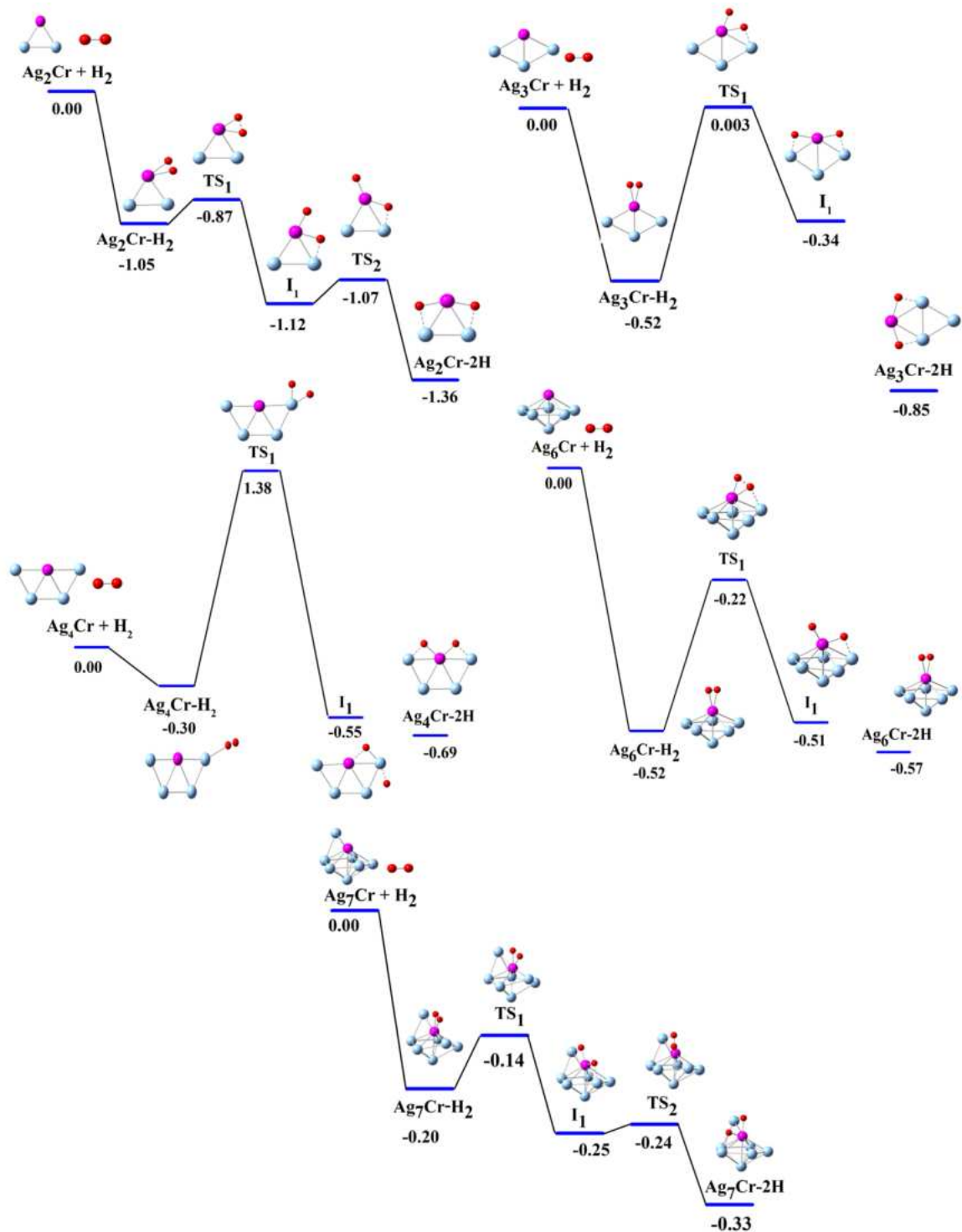
Hình 4.19. Biểu đồ phân bố mật độ trạng thái điện tử toàn phần (DOS) và mật độ trạng thái điện tử một phần (pDOS) của nano cluster $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$ và $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$ ($n = 10-12$).

Cơ chế ngược lại được quan sát với các trạng thái điện tử liên kết với hydrogen trong trường hợp $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$. Các nano cluster này đã có sự tương tác mạnh mẽ giữa các điện tử thuộc orbital $s\text{-H}$ với các điện tử hóa trị của nano cluster. Hình 4.17 - Hình 4.19 cho thấy, các trạng thái điện tử s 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 $\text{Ag}_n\text{Cr-H}_2$ và $\text{Ag}_n\text{Cr-2H}$, các trạng thái điện tử ở vùng năng lượng HOMO chủ yếu được đóng góp bởi các điện tử orbital $3d\text{-Cr}$.

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. Đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydrogen trên nano cluster Ag_nCr ($n = 2-4, 6$ và 7) được chúng tôi xây dựng tương tự như đối với nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc, Ti, Fe$ và Mn). Dựa vào kết quả tối ưu cấu trúc hình học. Chúng tôi xác định được chất tham gia và sản phẩm cuối cùng (là đồng phân có năng lượng tương đối thấp nhất). Sau đó dựa vào chất tham gia và sản phẩm cuối cùng, chúng tôi tiến hành dự đoán tất cả các con đường có thể xảy ra phản ứng. Từ đó xác định điểm chuyển tiếp (điểm yên ngựa bậc 1). Ở công việc này, chúng tôi thực hiện tính tần số dao động của cấu trúc chuyển tiếp trên để đảm bảo có một tần số ảo (tần số này chính là dao động kéo dãn của 2 nguyên tử H) và tính toán năng lượng điểm không, năng lượng điện tử cho cấu trúc chuyển tiếp. Kết quả về điểm chuyển tiếp được kiểm tra thông qua tính toán tọa độ nội tại (IRC) để kiểm tra chính xác trạng thái chuyển tiếp của phản ứng, đồng thời chúng tôi cũng kiểm tra xu hướng phản ứng của quá trình tương tác - cấu trúc đi xuống từ điểm yên ngựa (để xác định được trạng thái trung gian). Từ các giá trị về năng lượng điểm không, năng lượng điện tử của các chất tham gia phản ứng và trạng thái chuyển tiếp, chúng tôi tính toán được hàng rào năng lượng phản ứng của quá trình kích hoạt phân ly hydrogen trên nano cluster Ag_nCr . Năng lượng tương đối (eV) được đưa ra đối với các chất phản ứng ban đầu ($Ag_nCr + H_2$). Hàng rào 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 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.



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 tương tự có thể thấy đối với các nano cluster Ag_nCr ở kích thước $n = 3, 6-7$. Sự phân ly của các phân tử H_2 bị hấp phụ trên nano cluster Ag_3Cr cần phải vượt qua hàng rào năng lượng nhỏ 0,52 eV đối với TS_1 (+0,003 eV) và đối với trạng thái trung gian (-0,34 eV). Đối với trường hợp hấp phụ H_2 trên Ag_6Cr , có một rào cản

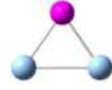
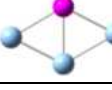
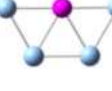
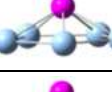
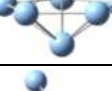

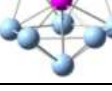
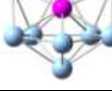

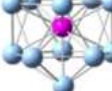

năng lượng với 0,30 eV đối với TS₁ (-0,22 eV) và trạng thái trung gian tương ứng với -0,51 eV. Xu hướng tương tự xảy ra đối với quá trình hấp phụ H₂ trên nano cluster Ag₇Cr, rào cản 0,06 eV đối với TS₁ (-0,14 eV) tương ứng với trạng thái trung gian I₁ (-0,20 eV) và 0,01 eV đối với TS₂ (-0,24 eV). Ngoài ra, như đã thảo luận ở trên về Ag₃Cr-2H, Ag₆Cr-2H và Ag₇Cr-2H 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 H₂. Do đó, các kết quả cho thấy các nano cluster Ag₃Cr, Ag₆Cr và Ag₇Cr ưu tiên sự hấp phụ hai đơn nguyên tử H hơn là việc hấp phụ phân tử H₂. Ag₄Cr là một trường hợp khác, mặc dù sản phẩm cuối cùng với quá trình phân ly H₂ trên Ag₄Cr thấp hơn đáng kể về năng lượng tự do (-0,69 eV), quá trình phân ly của H₂ được hấp phụ phân tử trên Ag₄Cr chịu một rào cản năng lượng 1,38 eV (TS₁) như thể hiện trong Hình 4.20. Do đó, có thể thấy rằng Ag₄Cr ưa thích sự hấp phụ phân tử H₂ 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 Ag_nCr (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 H₂. 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 Ag_nCr 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 Ag_nCr (n = 2-12). Cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr được hình thành theo quy tắc cấu trúc hình cầu với 18 điện tử điền đầy tại kích thước n = 12 tương ứng với 1S²1P⁶1D¹⁰ tương ứng với cấu trúc hình học có dạng thập nhị diện hoàn hảo đối xứng cao.

Kết quả phân tích ảnh hưởng tương tác *s-d* đến khả năng tương tác của nano cluster Ag_nCr (n = 2-12) với H₂ 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 H₂ điều này được giải thích thông qua nguyên tử Cr đóng góp 4s¹/3d¹4s¹ 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 rào cản để xảy ra quá trình kích hoạt phân ly hydrogen càng cao trên các nano cluster Ag_nCr (n = 5, 8-12).

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 | $1S^21P^43d^5\uparrow1P^1\uparrow$ | 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 | - |

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 [143].

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 cc-pVTZ-pp: Au và Ag; cc-pVTZ: M = Sc-Ni) và SDD: H 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 hydrogên trên các nano cluster Au_9M^{2+} (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni) và Ag_nCr (n = 2 -12) thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.

3. Đã đánh giá, so sánh và tìm ra 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.

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 4-6th, 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 NO₂ 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_n-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_n 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 Ge₁₆M: 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_{n-1}Sc and Cu_{n-2}Sc₂ (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_n 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_nFe (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 Au₂₀ 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_nV⁺ 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] T. T. Phung, N. T. Huyen, N.T. Giang, N.M. Thu, N.T. Son, N.H. Tung, N.T.Lan, S.T. Ngo, N.T. Mai, N.T. Tung, *Unraveling Hydrogen Adsorption on Transition Metal-Doped [Mo₃S₁₃]²⁻ Clusters: Insights from Density Functional Theory Calculations*, ACS omega, 2024, 9, 18, 20467-20476.
- [54] C. Guo, C. Wang, *The hydrogen storage capacities of 4d transition metals in various boron systems*, Journal of Energy Storage, 2023, 57, 106216.
- [55] 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.

- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] M. Konarova, A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.Q. Lu, *Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of MgH₂*, Nano Energy, 2013, 2, 1, 98-104.
- [62] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-TM (TM=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems*, Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292, 1, 247-252.
- [63] X. Ma, S. Liu, S. Huang, *Hydrogen adsorption and dissociation on the TM-doped (TM= Ti, Nb) Mg₅₅ nanoclusters: A DFT study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42, 39, 24797-24810.
- [64] Q. Lai, *Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art*, Chem. Sus. Chem, 2015, 8, 2789.
- [65] 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.

- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] J. O. M. A. Lins, M. A. C. Nascimento, *A Density Functional Study of Some Silver Cluster Hydrides*, Chem. Phys. Lett., 2004, 391, 9.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] J. Li, X. Li, H.J. Zhai, L.S. Wang, *Au_{20} : A tetrahedral cluster*, Science, 2003, 299, 864.

- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] E. Janssens, *Electronic and geometric structure of transition metal doped silver and gold clusters*, Phd thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 2004.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.

- [87] 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.
- [88] D. Grandjean, , E. Coutiño-Gonzalez, N.T. Cuong, E. Fron, W. Baekelant, S. Aghakhani, P. Schlexer, F. D'Acapito, D. Banerjee, M.B.J. Roeffaers, 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.
- [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] 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.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95] 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.

- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] N. M. Tam, N. T. Cuong, H. T. Pham, N. T. Tung, *Au₁₉M (M = Cr, Mn, and Fe) as magnetic copies of the golden pyramid*, Scientific Reports, 2017, 7, 1, 16086.
- [99] 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.
- [100] A. Muñoz-Castro, *Au₁₀²⁺ and Au₆X₄²⁺ clusters: Superatomic molecules bearing an SP³-hybrid Au₆ core*, Int. J. Quantum Chem., 2017, 117, 25331.
- [101] F. Gam, R. Arratia-Pérez, S. Kahlal, J. Y. Saillard, A. Muñoz-Castro, *[M₁₆Ni₂₄(CO)₄₀]₄⁻: Coinage Metal Tetrahedral Superatoms as Useful Building Blocks Related to Pyramidal Au₂₀ cluster (M = Cu, Ag, Au). Electronic and Bonding Properties from Relativistic DFT Calculations*, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 4723.
- [102] Y. Chen, Z. Tang, C. He, Y. Sheng, *Density functional theory study of structural, Magnetic and Spectral Properties of the Cr_mFe_n (m + n = 6) and Cr_mFe_nCu (m + n = 5) Clusters*, Mater. Express, 2019, 9, 570.
- [103] 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
- [104] V. M. Medel, A. C. Reber, V. Chauhan, P. Sen, *Nature of valence transition and spin moment in Ag_nV⁺ clusters*, Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 23, 8229-8236.
- [105] R. Xiong, D. Die, L. Xiao, Y.-G. Xu, X.-Y. Shen, *Probing the structural, electronic, and magnetic properties of Ag_nV (n= 1–12) clusters*, Nanoscale Research Letters, 2017, 12, 1-12.

- [106] P. M. Petrar, M.B. Sárosi, R.B. King, *Au₁₀²⁺: A tetrahedral cluster exhibiting spherical aromaticity*, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3, 3335.
- [107] R.G. Parr, *Density functional theory*, Annual Review of Physical Chemistry, 1983, 34, 1, 631-656.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] A. D. Becke, *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*, Phys. Rev. A, 1998, 38, 3098.
- [111] J. P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas*, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822.
- [112] 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.
- [113] T. H. Dunning, P. J. Hay, H. F. I. Schaefer, Modern Theoretical Chemistry. 1976, 1.
- [114] M. Caricato, M.J. Frisch, J. Hiscocks, M.J. Frisch, *Gaussian 09: IOps Reference*. Gaussian, 2009.
- [115] M.J. Frisch, *Gaussian 09, revision B. 01*. gaussian. Inc., Wallingford., 2009.
- [116] F. Muniz-Miranda, *Computational approaches to the electronic properties of noble metal nanoclusters protected by organic ligands*, Nanomaterials, 2021, 11, 9, 2409.
- [117] T. Uto, T. Yui, *DFT optimization of isolated molecular chain sheet models constituting native cellulose crystal structures*, ACS omega, 2018, 3, 7, 8050-8058.
- [118] V. Khanna, R. Singh, P. Claes, M.T. Nguyen, A. Fielicke, E. Janssens, *Evolution of Vibrational Spectra in the Manganese–Silicon Clusters Mn₂Si_n*,

- $n = 10, 12, \text{ and } 13, \text{ and Cationic } [Mn_2Si_{13}]^+$, The Journal of Physical Chemistry A, 2022, 126, 10, 1617-1626.
- [119] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 6.0. 16*, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
- [120] J. P. Lowe, K. Peterson, *Quantum chemistry*. Elsevier, 2011.
- [121] 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.
- [122] M.D. Morse, *Clusters of transition-metal atoms*, Chem. Rev., 1986, 86, 1049.
- [123] Y.R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC press, 2007.
- [124] 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.
- [125] I. Swart, F.M.F. Groot, B.M. Weckhuysen, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, *H₂ adsorption on 3d transition metal clusters: A combined infrared spectroscopy and density functional study*, J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 1139.
- [126] 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.
- [127] E. Kündig, M. Moskovits, G. Ozin, *Matrix synthesis and characterisation of dichromium*, Nature, 1975, 254, 5500, 503-504.
- [128] A. Kant, B. Strauss, *Dissociation energy of Cr₂*, The Journal of Chemical Physics, 1966, 45, 8, 3161-3162.
- [129] 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.
- [130] 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 Au₉M²⁺ nanoclusters (M = Sc-Ni): The magnetic superatomic behavior of Au₉Cr²⁺*, Chemical Physics Letters, 2022, 793, 139451.
- [131] R. Dong, X. Chen, H. Zhao, X. Wang, H. Shu, Z. Ding, L. Wei, *Structural, electronic and magnetic properties of Ag_nFe clusters (n ≤ 15): Local magnetic*

- moment interacting with delocalized electrons*, J. Phys. B: At., 2011, Mol. Opt. Phys., 44, 035102.
- [132] 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.
- [133] A. Muñoz-Castro, R. B. King, *Au₂₀, Tetrahedral Field in a Spherical Concentric Bonding Shell Model*, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 5848.
- [134] 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.
- [135] 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 ≤ 9)*, Physical Review B, 2005, 71, 15, 155412.
- [136] 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 Au₅ Clusters*, J. Phys. Chem. A, 2014, 118, 4005.
- [137] 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.
- [138] M. Jia, J. Vanbuel, P. Ferrari, E.M Fernandez, s. Gewinner, W. Schollkopf, M.T. Nguyen, A. Fielicke, E. Janssens, *Size Dependent H₂ Adsorption on Al_nRh⁺ (n = 1-12) Clusters*, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 18247.
- [139] 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.
- [140] R. Trivedi and D. Bandyopadhyay, "Study of Adsorption and Dissociation Pathway of H₂ Molecule on Mg_nRh (n = 1–10) Clusters: A First Principle Investigation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 20113, 2016.
- [141] R. Trivedi, D. Bandyopadhyay, *Hydrogen Storage in Small Size Mg_nCo Clusters: A Density Functional Study*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40, 2727.
- [142] 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.
- [143] 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.
- [144] 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
- [145] 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.

Số: 340/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 15 tháng 4 năm 2024

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 303/QĐ-VHL ngày 01/3/2023 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 08/2017/TT-BGDĐT ngày 04/4/2017 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế tuyển sinh và đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1948/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy định đào tạo trình độ tiến sĩ tại Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 1815/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh đợt 1 năm 2017;

Căn cứ Quyết định số 1501/QĐ-HVKHCN ngày 26/12/2023 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 2 cho NCS;

Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan với đề tài:

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

Ngành: Vật liệu điện tử Mã số: 9 44 01 23

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng Quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, và quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức – Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /.

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, ĐT, VA.17.

GIÁM ĐỐC

GS.TS. Vũ Đình Lâm

**DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN**



(Kèm theo Quyết định số 340/QĐ-HVKHCN ngày 15/4/2024
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Chủ luận án của nghiên cứu sinh: Ngô Thị Lan

Tên đề tài: 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

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Người hướng dẫn:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng - Trường Đại học khoa học, Đại học Thái Nguyên,
2. PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

| STT | Họ và tên, học hàm, học vị | Chuyên ngành | Cơ quan công tác | Trách nhiệm trong Hội đồng |
|-----|----------------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|
| 1. | GS.TS. Vũ Đình Lâm | Vật lý chất rắn | Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN | Chủ tịch |
| 2. | PGS.TS. Trịnh Xuân Hoàng | Vật lý lý thuyết | Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KHCNVN | Phản biện 1 |
| 3. | PGS.TS. Đỗ Danh Bích | Vật lý chất rắn | Trường ĐH Sư phạm Hà Nội, Bộ Giáo dục và Đào tạo | Phản biện 2 |
| 4. | PGS.TS. Nguyễn Mạnh Thắng | Quang học | Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Tổng tham mưu quân đội VN | Phản biện 3 |
| 5. | TS. Bùi Sơn Tùng | Vật lý | Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN | Ủy viên - Thư ký |
| 6. | PGS.TS. Mai Hồng Hạnh | Quang học | Trường ĐH Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội | Ủy viên |
| 7. | PGS.TS. Vũ Xuân Hòa | Vật liệu đồng đặc và quang giao thoa | Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên | Ủy viên |

Hội đồng gồm 07 thành viên./ *gđ*



CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: **Vũ Đình Lâm**

Học hàm, học vị: **GS.TS**

Cơ quan công tác: **Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm KHCNVN**

Họ và tên nghiên cứu sinh: **Ngô Thị Lan**

Tên đề tài 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_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ.**

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Khả năng điều chỉnh các đặc tính của nano cluster bằng cách thay đổi kích thước, hình dạng và thành phần mở hướng nghiên cứu đầy hứa hẹn với mục đích tạo ra các vật liệu có tính chất mới lạ và có thể tổng hợp các vật liệu mới. Do đó, ngày càng có nhiều nghiên cứu tìm kiếm các nano cluster 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 bằng các phương pháp hóa cho các ứng dụng thực tiễn. Trong xu thế hiện nay, mô hình hóa và mô phỏng dựa trên sự ra đời của máy tính hiệu năng cao thì các vấn đề trên đã và đang được giải quyết bằng thực nghiệm máy tính ở khắp các phòng thí nghiệm trên thế giới. Kỹ thuật mô phỏng được phát triển dựa trên việc 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. Trong vật lý tính toán và khoa học vật liệu, phương pháp tiếp cận này là bước nghiên cứu quan trọng, 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. Ngoài ra, đây cũng là một trong những bài toán lớn của lĩnh vực-thiết kế bằng máy tính những vật liệu mong muốn trước khi đưa chúng vào tổng hợp trong thực tiễn. Đặc biệt, hướng nghiên cứu về khả năng hấp phụ, lưu trữ hydrogen

đang là hướng nghiên cứu hấp dẫn hướng tới việc phát triển và mở rộng việc sử dụng nguồn năng lượng xanh bền vững.

Do đó, đề tài “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” có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo sự hiểu biết của người nhận xét những số liệu và kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước. Luận án trích dẫn tài liệu tham khảo trung thực, rõ ràng, cập nhật và đầy đủ với tổng số 142 tài liệu.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phù hợp với nội dung và với ngành đào tạo Vật liệu điện tử, mã số 9440123.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án sử dụng phương pháp tính toán lượng tử dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 và công cụ hỗ trợ Gaussview, cụ thể:

- NCS sử dụng phiếm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp sử dụng cho các nguyên tố kim loại quý Au, Ag và cc-pVTZ sử dụng cho nguyên tử kim loại chuyển tiếp để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và tính chất các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).

- Nghiên cứu khả năng tương tác hydrogen (nguyên tử và phân tử) với các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$), NCS sử dụng cùng mức phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ: M, cc-pVTZ-pp: Au/Ag và SDD: H.

Như vậy, phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án là phù hợp, có độ tin cậy cao và có tính hiện đại.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống. Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) để nghiên cứu cấu trúc hình học bền và tính chất của các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$). Luận án đã thu được một số kết quả, làm rõ một số vấn đề khoa học và thực tiễn sau:

- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr .
- Đã xác định được tương tác $s-d$ của các nano cluster Au_n , Ag_n 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.
- Đã nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ 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. Các kết quả này làm cơ sở để phát triển ứng dụng các hệ nano cluster trong các ứng dụng xúc tác và lưu trữ hydrogen.
- Đã chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly H_2 tạo thành hydrides ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng.

Những kết quả thu được của luận án góp phần xây dựng quy luật tìm kiếm những siêu nguyên tử có các tính chất mới lạ làm nền tảng cho thiết kết và tổng hợp các vật liệu nano tiên tiến trong tương lai. Các kết quả chính của luận án được công bố trên 03 công trình thuộc danh mục quốc tế SCIE và 05 công trình công bố thuộc các tạp chí chuyên ngành uy tín trong nước. Điều này đã phản ánh ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả luận án.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Luận án được trình bày trong 4 chương, trong đó : Chương đầu giới thiệu tổng quan về nano cluster hợp kim, chương tiếp theo giới thiệu về cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án và hai chương cuối trình bày về một số kết quả chính của luận án.

Ưu điểm

Các kết quả của luận án phù hợp với cách đặt vấn đề nghiên cứu của luận án. Các kết luận phản ánh đầy đủ, chi tiết và thuyết phục các nội dung và mục tiêu của luận án.

- Luận án được trình bày rõ ràng, mạch lạc, cấu trúc hợp lý, ít lỗi chính tả, tài liệu trích dẫn cập nhật phong phú, phương pháp tính toán phù hợp với độ tin cậy cao.

- Kết quả nghiên cứu phong phú, có tính thời sự cao với 03 công trình công bố đăng trên các tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE và 05 các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín trong nước.

Nhược điểm

Tuy nhiên, luận án còn tồn tại một số vấn đề cần chỉnh sửa :

- Luận án vẫn còn một số lỗi nhỏ chính tả, nghiên cứu sinh cần rà soát và chỉnh sửa.
- Nên viết hóa các từ chuyên ngành và các đại lượng trong các Hình.
- Phần tài liệu tham khảo nên cập nhật và bổ sung các nghiên cứu mới nhất trên thế giới theo hướng nghiên cứu của đề tài (năm 2023 và 2024).

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Các kết quả chính của luận án đã được công bố trong 08 công trình nghiên cứu trên các tạp chí chuyên ngành uy tín trong và ngoài nước. Trong đó, 03 công trình được đăng trên tạp chí quốc tế gồm: Chemical Physics Letters (02), ACS Omega (01). Các tạp chí trong nước gồm: Communications in Physics (01), Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự (03) và Kỷ yếu hội nghị Quốc IWAMSN 2021 (01). Những tạp chí trên là những tạp chí có uy tín cho thấy các kết quả nghiên cứu công bố có giá trị về khoa học. Như vậy, số lượng và chất lượng các bài báo hoàn toàn đáp ứng yêu cầu và mức độ của luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu điện tử.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.

- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho NCS trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 02 tháng 05 năm 2024

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)



GS.TS. Vũ Đình Lâm

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Trịnh Xuân Hoàng

Học hàm, học vị: PGS.TS.

Cơ quan công tác: Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KHCNVN

Họ và tên nghiên cứu sinh: Ngô Thị Lan

Tên đề tài: “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”

Ngành đào tạo: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 440123

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Nghiên cứu về nano cluster là một hướng nghiên cứu đang phát triển mạnh hiện nay. Nano cluster có thể coi là các siêu nguyên tử, có nhiều đặc tính hóa lý vượt trội, có khả năng ứng dụng rất lớn trong nhiều lĩnh vực công nghệ như xúc tác, cảm biến, điện tử, quang học v.v. Sự đa dạng của kích thước, thành phần nano cluster dẫn đến sự đa dạng về tính chất hiện chưa được khám phá, cần được nghiên cứu.

Hướng nghiên cứu này đã được triển khai tại một số cơ sở nghiên cứu trong nước. Trong đó, tại Viện Khoa học Vật liệu, nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng đã triển khai rất thành công, đang là một trong những nhóm nghiên cứu hàng đầu tại Việt Nam nghiên cứu về nano cluster sử dụng các phương pháp tính toán lượng tử.

Đề tài luận án tiến sĩ của NCS Ngô Thị Lan có tính tiếp nối các nghiên cứu trước đây của nhóm, là nghiên cứu về các nano cluster nhị nguyên có thành phần kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. Đây là đề tài nghiên cứu có tính thời sự. Các nano cluster chứa kim loại chuyển tiếp được biết có các đặc tính hóa học và từ tính vượt trội chưa được hiểu rõ, là đối tượng nghiên cứu rất được quan tâm hiện nay.

Vấn đề được luận án đặt ra là nghiên cứu tương tác vật lý giữa các điện tử lớp s của kim loại quý và các điện tử lớp d của kim loại chuyển tiếp, vai trò và ảnh hưởng của chúng lên cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học, tính ổn định, khả năng hấp phụ và phân ly hydro. Đây là vấn đề nghiên cứu có ý nghĩa về vật lý, có mức độ chuyên môn sâu.

Đề tài nghiên cứu của luận án có tính hệ thống khi xét đến thành phần và kích thước của các nano cluster được nghiên cứu (2 kim loại quý, 8 kim loại chuyển tiếp, số nguyên tử 2-12), từ đó giúp tìm ra các quy luật có thể áp dụng trong việc thiết kế chế tạo nano cluster với các tính chất mong muốn.

Đề tài luận án do vậy rất có ý nghĩa khoa học.

Về ý nghĩa thực tiễn, đề tài luận án giúp đào tạo nhân lực khoa học và nâng cao năng lực nghiên cứu cho nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa học Vật liệu và Trường Đại học Thái Nguyên là nơi công tác của NCS.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo hiểu biết của người nhận xét, đề tài của luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trước đây.

Luận án có 142 tài liệu tham khảo. Việc trích dẫn tài liệu tham khảo nhìn chung được thực hiện trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu. Nội dung nghiên cứu của luận án phù hợp với chuyên ngành đăng ký là Vật liệu điện tử và mã số chuyên ngành 9440123.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án là phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT với phần mềm tính toán Gaussian 09, cùng các lý thuyết về vỏ điện tử, cấu trúc hình học của nano cluster. Đây là các phương pháp phù hợp cho nghiên cứu của luận án. DFT là phương pháp tính toán lượng tử hiện đại, đáng tin cậy, được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu. Mặc dù vậy, phương pháp DFT có rất nhiều biến thể với khả năng áp dụng khác nhau. Luận án đã có sự chọn lọc kỹ lưỡng, khoa học đối với dạng phiếm hàm và bộ hàm sóng cơ sở cho các loại nguyên tố thành phần của nano cluster, đảm bảo độ tin cậy cao nhất.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã thu được các kết quả mới đó là:

- Đã xác định vai trò của tương tác giữa các điện tử lớp s và điện tử lớp d trong các nano kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) trong việc hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và độ bền của các nano cluster.

- Đã làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác điện tử $s-d$ lên khả năng hấp phụ và phân ly hydro trên các nano cluster Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.

- Đã chỉ ra Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr là những nano cluster bền vững có khả năng hấp phụ và phân ly hydro tạo thành các hydride ở nhiệt độ phòng.

Đây là các đóng góp có giá trị trong lĩnh vực nghiên cứu nano cluster, giúp hiểu rõ hơn về cơ chế vật lý của sự hình thành và tính chất của các nano cluster, giúp làm rõ các quy luật có thể giúp ích cho thiết kế chế tạo nano cluster với các tính chất mong muốn. Các kết quả của luận án về tính chất hấp phụ hydro của nano cluster có ý nghĩa trong việc phát triển ứng dụng lưu trữ hydro.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

- Ưu điểm:

- + Nội dung khoa học của luận án có chất lượng tốt.

- + Kết cấu của luận án hợp lý.

- + Luận án được trình bày sáng sủa, rõ ràng.

- Một số điểm cần hoàn thiện, sửa chữa:

- + Còn một số lỗi đánh máy (ví dụ Guassiview, Guassian).
- + Phần mở đầu, mục đối tượng và phạm vi nghiên cứu: Về đối tượng nghiên cứu cần liệt kê đầy đủ các nguyên tố kim loại chuyển tiếp trong dãy M=Sc-Ni. Về phạm vi nghiên cứu: nghiên cứu những tính chất gì?
- + Chương 2: Mục 2.1 (đối tượng nghiên cứu) nên bỏ vì đã có trong phần mở đầu. Một số phương trình viết chưa chính xác (ví dụ: p.t. 2.3 viết chưa đúng, vế trái của p.t. 2.7 phải là V_{ne}).
- + Chương 3, 4: Làm rõ khái niệm tần số âm (hay tần số ảo?) khi tính toán tần số dao động của các nano cluster. Làm rõ đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro (hình 4.9, 4.20) được xác định như thế nào?
- + Phần Kết luận: Phần tóm tắt các kết quả của luận án nên viết rõ nghĩa hơn.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Nội dung nghiên cứu của luận án đã được công bố trên 5 bài báo khoa học bao gồm 03 bài trên tạp chí quốc tế SCIE (2 bài Chemical Physics Letters và 1 bài ACS Omega) và 02 bài trên tạp chí quốc gia (Communications in Physics và Journal of Military Science and Technology). NCS là tác giả chính của 4 bài báo (3 bài quốc tế và 1 bài quốc gia).

Ngoài ra, NCS có 3 công trình công bố khác liên quan đến luận án trên tạp chí quốc gia và hội nghị quốc tế.

Các tạp chí NCS có công bố là các tạp chí chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước. Các công trình công bố của luận án có chất lượng tốt và có nội dung phù hợp với nội dung của luận án.

Số lượng và chất lượng công bố của luận án hoàn thành ở mức cao đối với một luận án tiến sĩ.

8. Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 03 tháng 5 năm 2024

Người viết nhận xét
(Ký và ghi rõ họ và tên)



Trịnh Xuân Hoàng

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Đỗ Danh Bích

Học hàm, học vị: PGS. TS

Cơ quan công tác: Khoa Vật lí, trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Ngô Thị Lan

Tên đề tài 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_9M_{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*”.

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Trong những năm gần đây, các cụm nguyên tử nhân tạo có cấu trúc dưới nano mét được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm bởi các tính chất độc đáo khác biệt so với vật liệu khối. Ví dụ như cụm nguyên tử của các kim loại (Ga) có tính chất siêu dẫn, cụm nguyên tử của kim loại quý (Au) thể có hoạt tính xúc tác cao trong khi Au khối lại trở về mặt hóa học,... Với các tính chất độc đáo này, các cụm nguyên tử bền vững có thể làm cơ sở để phát triển các vật liệu nano tiên tiến mới.

Trong các nghiên cứu gần đây, Các cụm nguyên tử hợp kim của kim loại quý (Ag, Au) pha tạp kim loại chuyển tiếp có thể làm thay đổi độ bền của cụm nguyên tử, tăng cường các tính chất từ, tính chất quang hoặc biến đổi hoạt tính xúc tác theo mong muốn. Trong cụm nguyên tử của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp có sự tồn tại đồng thời của điện tử tự do (trong kim loại quý) và điện tử định xứ (trong kim loại chuyển tiếp). Tùy thuộc vào sự đóng góp của các điện tử tự do, điện tử định xứ vào lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử sẽ dẫn đến những tắt từ, tính chất xúc tác khác thường của các cụm nguyên tử loại này.

Mặc dù các cụm nguyên tử đơn giản đã được nghiên cứu nhiều, nhưng những cụm nguyên tử dạng hợp kim còn rất nhiều câu hỏi cần phải giải quyết. Đối với cụm nguyên tử hợp kim của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp. Bài toán tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ còn nhiều câu hỏi cần nghiên cứu. Việc hiểu rõ cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử này sẽ giúp cho việc điều chỉnh các tính chất của cụm nguyên tử hợp kim cho các ứng dụng khác nhau.

Luận án tập trung vào việc nghiên cứu tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ cụm nguyên tử hợp kim Au_9M_{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. Từ đó làm rõ được cấu trúc hình học bền, xây dựng cấu trúc điện tử, tác động của tương tác s-d tới động học phản ứng với H_2 của các cụm nguyên tử hợp kim là một hướng nghiên cứu có nhiều ý nghĩa khoa học. Những cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp có cấu trúc bền vững và tính chất đặc biệt là cơ sở quan trọng để chế tạo các vật liệu nano tiên tiến cho các ứng dụng khác nhau thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước; Tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

- Nội dung của luận án không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước. Các kết quả đều được chấp nhận đăng trên các tạp chí uy tín, có phản biện độc lập.

- Luận án 142 tài liệu tham khảo. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng và cập nhật.
- Việc trích dẫn tài liệu tham khảo và các công trình công bố và tài liệu tham khảo là trung thực.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

- Tên đề tài phù hợp với mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án.
- Nội dung của luận án phù hợp với chuyên ngành Vật liệu điện tử, mã số: 9440123

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án được thực hiện bằng tính toán, mô phỏng:

- Phương pháp tính toán: để tính toán sử dụng phương pháp DFT và ab-initio để tính toán, mô phỏng cấu trúc, tính chất của các cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp.
- Sử dụng phần mềm Gausion 09 và Gaussview để tính toán và trực quan hóa các kết quả tính toán thu được.
- Đây là các phương pháp, phần mềm phổ biến với độ chính xác cao và được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực tính toán khoa học vật liệu. Do đó, các kết quả của luận án có độ tin cậy cao, thể hiện qua các kết quả được nhận đăng trên các tạp chí chuyên ngành có uy tín trong nước và quốc tế.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã đạt được một số kết quả mới và có giá trị khoa học cao, cụ thể:

- Bằng phương pháp DFT, đã làm rõ tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong các cụm nguyên tử hợp kim bao gồm kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp, Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) dẫn tới sự hình thành cấu trúc hình học bền, quy luật biến cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và tính chất của chúng.
- Đã góp phần hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng phản ứng với H_2 của các cụm nguyên tử hợp kim; làm rõ quá trình động học phản ứng với H_2 của các cụm nguyên tử hợp kim Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm

- + Luận án thực hiện một khối lượng tính toán lớn với nhiều kết quả có giá trị khoa học cao.
- + Luận án có hình thức, bố cục hợp lý, logic.
- + Các chương của luận án trình bày rõ ràng các kết quả, phân tích, so sánh và đưa ra những kết luận đầy đủ từng vấn đề nghiên cứu.

- Một số điểm cần điều chỉnh và trao đổi:

+ Hình thức:

- Rà soát tra lại các lỗi chính tả, lỗi đánh máy, các công thức. Ví dụ, trang 8, cần sử dụng ký hiệu toán tử trong công thức 1.1. Cần phải giải thích tất cả các đại lượng có mặt trong các công thức (ví dụ, công thức 1.1, 2.2,...); thống nhất cách viết vector tự thường, bôi đậm (thay cho vector) trong các công thức.
- Xử lý cách trình bày các hình, tránh để các khoảng trắng thừa lớn ở các trang.
- Tên riêng Schrödinger cần được viết đúng chính tả.

+ Nội dung:

- Trong phần mở đầu nên có nội dung về phương pháp tính toán đã được các nhóm thực hiện làm cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp phiếm hàm mật độ cho nghiên cứu này.

- Trang 8, phương trình (1.1): đây là hạt chuyển động trong thể dao động đẳng hướng 3 chiều.
- NCS cần làm rõ cơ sở của việc chọn số nguyên tử bạc được lựa chọn là 2-12 trong cụm nguyên tử Ag_nCr và tại sao lại chọn số nguyên tử bạc là 9 trong cụm nguyên tử Au_9M^{2+} ? Tại sao không đề cập tới các thông số tính toán của cụm nguyên tử này (trong khi bảng 5.1 trình bày chi tiết với A_nCr)?

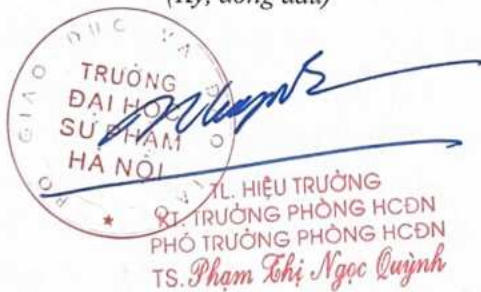
7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỹ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

- Nghiên cứu sinh đã công bố 03 bài báo có liên quan tới trực tiếp tới luận án trên các tạp chí thuộc danh mục ISI chất lượng cao Chemical Physics Letters, ACS Omega) và 03 bài báo trên các tạp chí (communicaiton in Physics, Journal of Militatry science and technology) và hội nghị uy tín trong nước.
- Các bài báo là các công trình khoa học có chất lượng cao và phản ánh nội dung của luận án. Các tạp chí đăng tải là đều là những tạp chí có chất lượng, uy tín trong chuyên ngành trong nước và quốc tế. NCS là đầu của các bài báo cho thấy năng lực nghiên cứu khoa học tốt của NCS qua quá trình thực hiện luận án. Số lượng và chất lượng các bài báo vượt yêu cầu đối với luận án tiến sĩ theo quy định.

8. Kết luận:

- Kết quả của luận án có chất lượng khoa học. Các kết quả đã được công bố trên những tạp chí chuyên ngành quốc tế có uy tính và chất lượng cao trong lĩnh vực khoa học vật liệu. Luận án đã đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Tôi đồng ý cho NCS Ngô Thị Lan được bảo vệ luận án tại hội đồng cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Xác nhận của cơ quan công tác
(Ký, đóng dấu)



Hà Nội, ngày 3 tháng 5 năm 2024

Người nhận xét
(ký và ghi rõ họ tên)

Đỗ Danh Bích



CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Nguyễn Mạnh Thắng

Học hàm, học vị: Phó giáo sư, Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Họ và tên nghiên cứu sinh: Ngô Thị Lan

Chuyên ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9.44.01.23

Tên đề tài 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_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Nano cluster 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. 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. 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. Do đó, đề tài "*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*" mang tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Đề tài không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố; luận án trung thực, thể hiện rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phù hợp với nội dung nghiên cứu, chuyên ngành và mã ngành.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Phương pháp sử dụng nghiên cứu là phương pháp phiếm hàm mật độ. Đây là phương pháp hiện đại, có độ tin cậy cao, các kết quả mô phỏng và tính toán phù hợp với các kết quả thực nghiệm đã được khẳng định.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án có 02 đóng góp mới đó là:

- Xác định được cấu trúc hình học bền, cấu trúc điện tử tương ứng và động học phản ứng với H_2 của các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).
- 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 ($n = 1-12$).

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 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,...

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Nội dung, kết cấu và hình thức được trình bày chặt chẽ.

Nhược điểm: Một số hình vẽ font chữ còn khá to như Hình 1.14; 4.15; 4.12,...

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Nội dung của luận đã được công bố trên 03 bài báo được đăng trên các tạp chí khoa học thuộc danh mục SCIE; 04 bài báo trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước và 01 kỷ yếu Hội nghị chuyên ngành uy tín.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý đề luận án đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 08 tháng 5 năm 2024

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)



PGS.TS Nguyễn Mạnh Thắng

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: **Bùi Sơn Tùng**

Học hàm, học vị: TS.

Cơ quan công tác: **Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm KHCNVN**

Họ và tên nghiên cứu sinh: **Ngô Thị Lan**

Tên đề tài 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.**

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Các nano cluster có kích thước từ vài đến vài chục nguyên tử được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nhờ vào khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực vật liệu nano. Ở kích thước nano cluster, do hiệu ứng kích thước lượng tử, ở kích thước này các tính chất của nano cluster biến đổi hoàn toàn khác với chính chúng ở kích thước dạng khối. Chỉ cần thêm hoặc bớt một nguyên tử trong nano cluster đã làm cho cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của các nano cluster biến đổi bất thường khó có thể tiên đoán. Chính những tính chất thú vị này đã thu hút các nhà khoa học nghiên cứu nhằm thiết kế các “siêu nguyên tử nhân tạo” bền vững có các tính chất vượt trội, tiềm năng ứng dụng rộng rãi so với các nguyên tố truyền thống.

Gần đây, với sự phát triển của các mô hình hóa, mô phỏng dựa trên sự ra đời của máy tính hiệu năng cao, cho phép các nhà khoa học giải quyết các vấn đề trên bằng kỹ thuật tính toán mô phỏng. Kỹ thuật này dựa trên việc giải gần đúng phương trình Schrodinger và phương pháp năng lượng Hamiltonian. Trong đó, các nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ cho kết quả phù hợp với các kết quả thực nghiệm, có độ tin cậy cao, giá thành rẻ, mở đường cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai. Ngoài ra, hướng nghiên cứu động lực học hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim định hướng cho việc phát triển năng lượng xanh, sạch, bền vững đang là vấn đề có tính thời sự, hấp dẫn và có tính ứng dụng cao.

Do đó, có thể khẳng định, 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 cần thiết, mang tính thời sự, tính khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

- Theo sự hiểu biết của cá nhân tôi, đề tài nghiên cứu của luận án là mới, không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước mà tôi biết.
- Luận án trích dẫn 142 tài liệu, chủ yếu là tài liệu tiếng anh và có độ tin cậy cao. Các tài liệu trích dẫn chủ yếu được đăng trên các tạp chí khoa học chuyên ngành quốc tế uy tín, trích dẫn trung thực, rõ ràng và cập nhật đến năm 2023.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài hoàn toàn phù hợp với nội dung của luận án và phù hợp với ngành đào tạo Vật liệu điện tử, mã số 9440123 mà nghiên cứu sinh đã đăng ký.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án được NCS thực hiện bằng phương pháp tính toán lượng tử dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 kết hợp với phần mềm hỗ trợ Gaussview. Phương pháp và phần mềm tính toán được sử dụng để nghiên cứu trong luận án có độ tin cậy cao, có tính hiện đại và thường được sử dụng trong nghiên cứu các hệ nano cluster.

Các nghiên cứu lý thuyết và mô phỏng trong luận án được tiến hành một cách hệ thống và khoa học. Bên cạnh đó, luận án đã sử dụng và khảo sát với các phương pháp mô phỏng kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau, từ đó lựa chọn phương pháp mô phỏng tối ưu nhất cho từng hệ nghiên cứu. Các kết quả được phân tích, xử lý và biện luận logic, hợp lý. Vì vậy, có thể khẳng định các kết quả thu được từ phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án là hợp lý và chính xác.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống. Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Trong luận án này, NCS đã sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) để nghiên cứu cấu trúc hình học bền và tính chất của các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) và đã thu được một số kết quả chính sau:

- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).
- Đã xác định được tương tác $s-d$ của các nano cluster Au_n , Ag_n 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.

- Đã nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ 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.

- Đã khảo sát sự tương tác giữa các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr với hydrogen và chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly H_2 tạo thành hydrides ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng.

Luận án đóng góp vào việc hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng động lực học phản ứng với hydrogen của các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr . Kết quả nghiên cứu trong luận án cũng là nền tảng quan trọng để tiến tới chế tạo và đánh giá thực nghiệm các hệ nano cluster hợp kim định hướng ứng dụng trong hấp phụ và tích trữ hydro.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Luận án được trình bày trong 149 trang bao gồm: phần mở đầu, kết luận, tài liệu tham khảo và 4 chương thảo luận, trong đó, ở chương 1, NCS giới thiệu tổng quan về sự hình thành và phát triển của các nano cluster hợp kim, ở chương 2, NCS trình bày về cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án và ở hai chương cuối, NCS trình bày về ảnh hưởng của tương tác điện tử s-d đến sự hình thành cấu trúc điện tử, hình học và các tính chất điện tử của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).

** Ưu điểm :*

- Luận án được trình bày chặt chẽ, bố cục rõ ràng, mạch lạc, cấu trúc hợp lý, ít lỗi chính tả, tài liệu trích dẫn trung thực, cập nhật phong phú. Các tài liệu cập nhật mới (đến năm 2022 và 2023), điều này phản ánh được các kết quả nghiên cứu mới nhất trong hướng nghiên cứu của luận án. Ngoài ra, luận án sử dụng phương pháp tính toán phù hợp với độ tin cậy cao.

- Các kết nghiên cứu chính của luận án phong phú và có tính thời sự cao thể hiện với 03 công trình công bố đăng trên các tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE và 05 các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín trong nước. Nội dung khoa học của các công trình công bố hoàn thành phù hợp về nội dung với luận án và có chất lượng rất tốt, đều chứa đựng một phần nội dung và kết quả nghiên cứu của luận án.

** Nhược điểm :*

Bên cạnh đó, luận án còn tồn tại một số vấn đề cần chỉnh sửa :

- Kết luận của luận án còn tương đối chung chung, nên bổ sung một số dữ liệu, con số cụ thể liên quan đến kết quả chính của luận án.

- Luận án còn một số lỗi soạn thảo văn bản nghiên cứu sinh cần rà soát và chỉnh sửa.

- Thống nhất viết hóa các từ chuyên ngành và các đại lượng trong một số Hình vẽ như: Hình 3.1, Hình 3.4, ...

- Tên hình 1.5, 1.8, 1.14, 1.16, chưa được đề cập trong nội dung luận án.
- Trang 122, đoạn cuối : Bảng 4.5 cần sửa thành Bảng 4.6.
- Từ trang 101-124, số thứ tự của công thức chưa chính xác, cần đánh số lại.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Các kết quả chính của luận án bao gồm 03 công trình được đăng trên tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE: Chemical Physics Letters (02 bài) với IF(2022) = 2.8, ACS Omega (01 bài) với IF(2022) = 4.1; 04 công trình trên tạp chí quốc gia có uy tín: Communications in Physics (01 bài), Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự (03 bài) và 01 công trình đăng trên Kỷ yếu hội nghị Quốc tế IWAMSN 2021.

Những công trình trên đều thuộc những tạp chí và hội nghị chuyên ngành có uy tín, cho thấy các kết quả nghiên cứu công bố có giá trị về khoa học. Các bài báo công bố trên đều chứa đựng một phần nội dung và kết quả nghiên cứu của luận án, do đó hoàn toàn đáp ứng yêu cầu và mức độ của luận án tiến sĩ mà nghiên cứu sinh đã đăng ký.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.

- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho NCS trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 02 tháng 05 năm 2024

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)



TS. Bùi Sơn Tùng

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Mai Hồng Hạnh

Học hàm, học vị: PGS. TS

Cơ quan công tác: Khoa Vật lý, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Ngô Thị Lan

Tên đề tài 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_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Trong những năm gần đây, 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. 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. Do đó việc 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. Do đó đề tài 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_9M^{2+} ($M = Sc -Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*” với mục đích 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 là rất cần thiết và có ý nghĩa khoa học cao. Những hiểu biết thu được từ đề tài luận án này sẽ góp phần hoàn thiện bức tranh về các loại nanocluster và định hướng ứng dụng của chúng trong quang học, xúc tác quang...

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo tìm hiểu của tôi, đề tài nghiên cứu là không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước.

Các tài liệu tham khảo được trích dẫn rõ ràng, đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành là phù hợp.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

NCS sử dụng phương pháp phiên hàm mật độ đây là phương pháp hiện đại và hợp lý trong việc nghiên cứu tương tác vật lý giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống, ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

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

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

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Ưu điểm: Nhìn chung luận án có cấu trúc chặt chẽ, logic. Luận án được trình bày rõ ràng, ít lỗi chính tả. Tuy nhiên một số hình vẽ cần được việt hóa.

Nhược điểm:

- Phần giới thiệu về phần mềm mô phỏng Gaussian 09 và Gaussian view nên giới thiệu về các thông số đầu vào của phần mềm và các thông số đầu ra như thế nào?
- Luận án đã đưa ra được những so sánh với phổ thực nghiệm để từ đó đánh giá được độ chính xác của phương pháp mô phỏng. Tuy nhiên thông tin về phổ thực nghiệm cũng nên được cung cấp trong khuôn khổ luận án.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Nội dung luận án đã được công bố trong 03 bài báo đăng trên tạp chí ISI (Q1 và Q2: ACS Omega, và Chemical Physics Letter); 02 bài báo đăng trên tạp chí uy tín trong nước (Communication in Physics, và Journal of Military Science and Technology).

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.

Về cơ bản luận án đáp ứng yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu điện tử

- Bản tóm tắt luận án có phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án không.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ được hay không.
- Tôi đồng ý để đưa luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 03 tháng 05 năm 2024
Người viết nhận xét



Mai Hồng Hạnh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: **Vũ Xuân Hoà**

Học hàm, học vị: **PGS.TS.**

Cơ quan công tác: **Trường Đại học Khoa học- Đại học Thái Nguyên**

Họ và tên nghiên cứu sinh: **Ngô Thị Lan**

Tên đề tài 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.**

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài.

Như chúng ta đều biết rằng, 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. Các nano cluster có kích thước từ vài đến vài chục nguyên tử được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nhờ vào khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực vật liệu nano. Ở kích thước nano cluster, do hiệu ứng giam giữ lượng tử mà các tính chất của nano cluster biến đổi hoàn toàn khác với chính chúng ở kích thước khối. Do đó, bằng cách thay đổi số nguyên tử trong nano cluster thì sẽ dẫn đến sự thay đổi về cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử của nó một cách bất thường và khó tiên đoán. Chính những tính chất thú vị này đã thu hút các nhà khoa học nghiên cứu nhằm thiết kế các “siêu nguyên tử nhân tạo” bền vững có các tính chất vượt trội, tiềm năng ứng dụng rộng rãi so với các nguyên tố truyền thống. Thêm vào 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 (vd: vật liệu Au, Ag,...). 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.

Trong thời gian gần đây, với sự phát triển rất mạnh mẽ của các mô hình, mô phỏng dựa trên sự ra đời của máy tính hiệu năng cao đã cho phép các nhà khoa học giải quyết các vấn đề trên bằng kỹ thuật tính toán mô phỏng. Cách tiếp cận và kỹ thuật dựa trên việc giải gần đúng phương trình Schrodinger và phương pháp năng lượng Hamiltonian. Trong đó, các nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ cho kết quả phù hợp với các kết quả thực nghiệm, có độ tin cậy cao, giá thành rẻ, mở đường cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai. Hơn nữa, hướng nghiên cứu động lực học hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim đang có tính thời sự và hấp dẫn cao.

Luận án với đề tài: “*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*” có tính thời sự, tính khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

- Theo sự hiểu biết tốt nhất của người đọc nhận xét, đề tài của luận án là mới, không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước.
- Tài liệu tham khảo rất đa dạng và phong phú với 142 tài liệu được trích dẫn. Các tài liệu trích dẫn chủ yếu được đăng trên các tạp chí khoa học chuyên ngành quốc tế uy tín, trích dẫn trung thực, rõ ràng và cập nhật đến năm 2023.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài hoàn toàn phù hợp với nội dung của luận án và phù hợp với ngành đào tạo Vật liệu điện tử, mã số 9440123 mà nghiên cứu sinh đã đăng ký.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Nội dung của luận án được thực hiện bằng 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.

Các nghiên cứu lý thuyết và mô phỏng trong luận án được tiến hành một cách hệ thống và khoa học.

Luận án đã sử dụng và khảo sát với các phương pháp mô phỏng kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau, từ đó so sánh với các giá trị thực nghiệm làm cơ sở để lựa chọn phương pháp mô phỏng tối ưu nhất cho từng hệ nghiên cứu.

Các kết quả được phân tích, xử lý và biện luận logic, hợp lý. Vì vậy, có thể khẳng định phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án là hợp lý và có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống. Ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Báo cáo của luận án cho thấy, NCS đã hoàn thành được mục tiêu đặt ra. NCS đã sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) để nghiên cứu cấu trúc hình học bền và tính chất của các hệ nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$) và thu được nhiều kết quả quan trọng, cụ thể:

- Đã xác định được tương tác $s-d$ của các nano cluster Au_n , Ag_n 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.
- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).
- Đã nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ 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.
- Đã khảo sát sự tương tác giữa các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr với hydrogen và chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly H_2 tạo thành hydrides ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng.
- Luận án đóng góp vào việc hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng động lực học phản ứng với hydrogen của các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr .

Ngoài các các kết quả về mặt học thuật ở trên, NCS và cộng sự còn công bố 08 công trình khoa học liên quan trực tiếp đến nội dung luận án ở trong nước và quốc tế, đặc biệt trong đó có 03 công trình thuộc danh mục quốc tế SCIE và 05 công trình công bố thuộc các tạp chí chuyên ngành uy tín trong nước. Nội dung của các bài báo này đã phản ánh ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả luận án.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

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

Mở đầu: NCS giới thiệu tóm tắt về tính cấp thiết và tính thời sự của đề tài.

Chương 1: Tổng quan về nano cluster hợp kim.

Chương 2: Phương pháp nghiên cứu. NCS trình bày về cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án.

Chương 3: Tương tác điện từ 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 và các tính chất điện từ của nano cluster Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n = 2-12$).

Ưu điểm

- Báo cáo của luận án được trình bày chặt chẽ và logic về mặt khoa học, bố cục rõ ràng, mạch lạc, cấu trúc hợp lý, ít lỗi chính tả, tài liệu trích dẫn trung thực, cập nhật phong phú. Tài liệu tham khảo rất cập nhật mới (đến năm 2023), điều này phản ánh được các kết quả nghiên cứu mới nhất trong hướng nghiên cứu của luận án. Tại mỗi chương, NCS đều trình bày rất logic rõ ràng các vấn đề cụ thể và có kết luận tương ứng. Điều này rất thuận lợi cho độc giả tham khảo sau này. Ngoài ra, luận án sử dụng phương pháp tính toán phù hợp với độ tin cậy cao.
- Các kết quả nghiên cứu chính của luận án phong phú và có tính thời sự cao thể hiện với các sản phẩm khoa học là 03 công trình công bố trên các tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE và 05 các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín trong nước. Nội dung khoa học của các công trình công bố hoàn thành phù hợp về nội dung của luận án và có chất lượng rất tốt, đều chứa đựng một phần nội dung và kết quả nghiên cứu của luận án.

Nhược điểm

Báo cáo của luận án còn tồn tại một số ít vấn đề cần chỉnh sửa như:

- Một số lỗi trong soạn thảo văn bản nghiên cứu sinh cần rà soát và chỉnh sửa.

- Cần viết hóa các từ chuyên ngành và các đại lượng trong một số hình như: Hình 3.1, hình 3.3, hình 3.4, hình 3.7,...

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Kết quả của luận án đã được công bố 03 công trình được đăng trên tạp chí quốc tế gồm: Chemical Physics Letters (02) với $IF(2022) = 2.8$, ACS Omega (01) với $IF(2022) = 4.1$. Các tạp chí trong nước gồm 05 công trình: Communications in Physics (01), Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự (03) và Kỷ yếu hội nghị Quốc IWAMSN 2021 (01). Những tạp chí trên là những tạp chí có uy tín cho thấy các kết quả nghiên cứu công bố có giá trị về khoa học cao.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.

- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho NCS trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 03 tháng 05 năm 2024

Người viết nhận xét



PGS.TS. Vũ Xuân Hoà

Hà Nội, ngày 31 tháng 5 năm 2024

NGHỊ QUYẾT
CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên nghiên cứu sinh: **Ngô Thị Lan**

Về đề tài: “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”

Ngành: Vật liệu điện tử.

Mã số: 9 44 01 23.

Người hướng dẫn:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng - Trường Đại học khoa học, Đại học Thái Nguyên
2. PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

Số thành viên Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện có mặt: 07/07

Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện của NCS. Ngô Thị Lan đã họp từ 9 giờ 00 phút đến 11 giờ 45 phút ngày 31/5/2024 tại Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt – Cầu Giấy – Hà Nội.

Sau khi nghe nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan trình bày nội dung luận án trong thời gian 30 phút, Hội đồng đã nghe các phản biện phát biểu nhận xét luận án; nghe thư ký Hội đồng đọc bản tổng hợp các ý kiến nhận xét luận án của các thành viên khác trong Hội đồng và nhận xét tóm tắt luận án của các nhà khoa học gửi đến. Hội đồng đã tiến hành thảo luận chung tại Hội trường, sau đó Hội đồng đã họp riêng và nhất trí quyết nghị như sau:

1. Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng: số phiếu tán thành là 07/07, trong đó số phiếu xuất sắc là 07/07.
2. Những kết luận, những điểm mới, đóng góp mới của luận án
 - Luận án đã xác định được tương tác điện tử $s-d$ 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.
 - Đã làm rõ được ảnh hưởng gián tiếp của tương tác điện tử $s-d$ đến khả năng hấp phụ và phân ly hydro 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.
 - Đã đánh giá, so sánh và tìm ra 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.
3. Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án



- Phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án là phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phần mềm tính toán Gaussian 09, cùng với lý thuyết lớp vỏ điện tử và lý thuyết lớp vỏ hình học của nano cluster. Phương pháp DFT là phương pháp tính toán lượng tử hiện đại, có độ tin cậy cao và được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu.
 - Luận án đã khảo sát so sánh giữa các mức độ phiếm hàm và bộ hàm cơ sở với các nghiên cứu trước đó và các giá trị thực nghiệm về độ dài liên kết, năng lượng phân ly của các nano cluster ở kích thước nhỏ (với 2 nguyên tử) để lựa chọn được phiếm hàm và bộ hàm cơ sở phù hợp cho từng loại nguyên tố thành phần cho nano cluster. Do đó, phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án có độ tin cậy cao.
4. Những ưu điểm của luận án (ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án)
- Luận án đã làm rõ tương tác giữa các 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 ($n=2-12$) để 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 cũng như động học phản ứng với hydro.
 - Kết quả nghiên cứu của luận án là cơ sở giúp tổng hợp các nano cluster trong thực tiễn, định hướng ứng dụng trong hấp phụ, lưu trữ hydro, từ đó đóng góp vào việc phát triển các nguồn năng lượng xanh và bền vững.
5. Những thiếu sót cần bổ sung, sửa chữa (nếu có):
- Phần mở đầu cần cụ thể hơn về đối tượng nghiên cứu và phạm vi nghiên cứu
 - Phần mở đầu nên bổ sung các phương pháp tính toán đã được các nhóm thực hiện làm cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp phiếm hàm mật độ cho nghiên cứu này.
 - Phần kết luận nên viết rõ và cụ thể hơn các kết quả chính của luận án.
 - Làm rõ hơn một số khái niệm và kết quả trong luận án như: tần số âm (hay tần số ảo) khi tính toán tần số dao động của các nano cluster, đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro.
 - Làm rõ hơn cơ sở của việc lựa chọn số nguyên tử bạc và vàng trong nghiên cứu.
 - rà soát chỉnh sửa một số lỗi trình bày còn tồn tại trong luận án.
6. Kết luận:
- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án Tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.
 - Bản tóm tắt của luận án trung thực nội dung của luận án.
 - Nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan xứng đáng nhận học vị Tiến sĩ Vật liệu điện tử.

Á CỐ
VIỆN
HỌC
NGHỆ

Căn cứ kết quả bỏ phiếu, Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện nhất trí đề nghị công nhận học vị Tiến sĩ Vật liệu điện tử cho nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan.

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG



TS. Bùi Sơn Tùng

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS.TS. Vũ Đình Lâm

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

**KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Thị Trung



Hà Nội, ngày 31 tháng 5 năm 2024

BIÊN BẢN HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Nghiên cứu sinh: **Ngô Thị Lan**

Đề tài: “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”

Ngành: Vật liệu điện tử,

Mã số: 9 44 01 23

Người hướng dẫn:

1. PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng - Trường Đại học khoa học, Đại học Thái Nguyên
 2. PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN
- Quyết định thành lập Hội đồng số: 340/QĐ-HVKHCN ngày 15/4/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ

Thời gian họp: 9 giờ 00, Thứ Sáu, ngày 31/5/2024.

Địa điểm: Hội trường 1705, nhà A28, Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

NỘI DUNG

1. **Đại diện cơ sở đào tạo khai mạc buổi bảo vệ:**
Đại diện cơ sở đào tạo đọc Quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án cấp Học viện. Đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển buổi họp.
2. **Chủ tịch Hội đồng tuyên bố các điều kiện bảo vệ:**
 - + Tuyên bố số thành viên Hội đồng có mặt: 7/7 (có danh sách kèm theo).
 - + Số khách mời tham dự buổi bảo vệ: 25 người.
 - + Thư ký hội đồng đọc lý lịch khoa học và kết quả học tập của nghiên cứu sinh.
3. **Nghiên cứu sinh trình bày luận án:**
Nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan trình bày nội dung luận án.
4. **Câu hỏi của thành viên Hội đồng và câu trả lời của nghiên cứu sinh:** (ghi rõ họ tên, học vị, chức danh khoa học của người hỏi)
*** Phản biện 1: PGS. TS. Trịnh Xuân Hoàng** đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).
Nhận xét:
a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:



Nano cluster là các siêu nguyên tử có nhiều đặc tính hóa lý vượt trội, có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, cảm biến, điện tử, quang học, ... Đây là một hướng nghiên cứu đang phát triển hiện nay và đã được triển khai tại một số cơ sở nghiên cứu trong nước.

Đề tài luận án tiến sĩ của Nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan có tính tiếp nối các nghiên cứu trước đây về các nano cluster nhị nguyên có thành phần kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp phiến hàm mật độ. Đây là đề tài nghiên cứu có tính thời sự. Các nano cluster kim loại chứa kim loại chuyển tiếp có các đặc tính vượt trội chưa được hiểu rõ, là đối tượng nghiên cứu rất được quan tâm hiện nay.

Vấn đề được luận án đặt ra là nghiên cứu tương tác vật lý giữa các điện tử lớp s của kim loại quý và điện tử lớp d của kim loại chuyển tiếp, vai trò và ảnh hưởng của chúng lên cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học, tính ổn định, khả năng hấp phụ và phân ly hydrogen. Các vấn đề nghiên cứu có ý nghĩa vật lý và chuyên môn sâu.

Đề tài nghiên cứu của luận án có tính hệ thống khi xét đến thành phần và kích thước của các nano cluster, gồm 2 kim loại quý, 8 kim loại chuyển tiếp, số nguyên tử 2-12, từ đó giúp tìm ra các quy luật có thể áp dụng trong việc thiết kế chế tạo nano cluster với các tính chất mong muốn.

Do vậy, đề tài luận án rất có ý nghĩa khoa học. Về ý nghĩa thực tiễn, đề tài luận án giúp đào tạo nhân lực khoa học và nâng cao năng lực nghiên cứu cho nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa học vật liệu và Trường Đại học Thái Nguyên.

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Theo hiểu biết của người nhận xét, đề tài của luận án không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trước đây.

Luận án có 142 tài liệu tham khảo, được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu. Nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành đăng ký là Vật liệu điện tử và mã số chuyên ngành 9440123.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu được sử dụng là phương pháp lý thuyết phiến hàm mật độ DFT với phần mềm tính toán Gaussian 09, cùng các lý thuyết về vỏ điện tử, cấu trúc hình học của nano cluster. Đây là các phương pháp phù hợp cho nghiên cứu của luận án.

DFT là phương pháp tính toán lượng tử hiện đại, đáng tin cậy, được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu và có rất nhiều biến thể với khả năng áp dụng khác nhau. Luận án đã có sự chọn lọc kỹ lưỡng, khoa học đối với dạng phiếm hàm và bộ hàm sóng cơ sở cho các loại nguyên tố thành phần của nano cluster, đảm bảo độ tin cậy cao nhất.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã thu được các kết quả mới:

- Đã xác định vai trò của tương tác giữa các điện tử lớp s và điện tử lớp d trong các nano kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) trong việc hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và độ bền của các nano cluster.

- Đã làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác điện tử $s-d$ lên khả năng hấp phụ và phân ly hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.

- Đã chỉ ra Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr là những nano cluster bền vững có khả năng hấp phụ và phân ly hydrogen tạo thành các hydride ở nhiệt độ phòng.

Đây là các đóng góp có giá trị trong lĩnh vực nghiên cứu nano cluster, giúp hiểu rõ hơn cơ chế vật lý của sự hình thành và tính chất của các nano cluster, giúp làm rõ các quy luật có thể giúp ích cho thiết kế chế tạo nano cluster với các tính chất mong muốn. Các kết quả của luận án về tính chất hấp phụ hydrogen của nano cluster có ý nghĩa trong việc phát triển ứng dụng lưu trữ hydrogen.

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

+ Nội dung khoa học của luận án có chất lượng tốt.

+ Kết cấu của luận án hợp lý

+ Luận án được trình bày sáng sủa, rõ ràng.

- Một số điểm cần hoàn thiện, sửa chữa:

+ Còn một số lỗi đánh máy (ví dụ Guassiview, Guasian).

+ Phần mở đầu, đối tượng nghiên cứu cần liệt kê đầy đủ các nguyên tố kim loại chuyển tiếp trong dãy $M=Sc-Ni$. Phạm vi nghiên cứu cần làm rõ nghiên cứu những tính chất gì?

+ Chương 2, mục 2.1 (đối tượng nghiên cứu) nên xem xét bỏ vì đã có trong phần mở đầu. Một số phương trình viết chưa chính xác (ví dụ: phương trình 2.3, 2.7).

+ Chương 3, 4 cần làm rõ khái niệm tần số âm hay tần số ảo khi tính toán tần số dao động của các nano cluster? Làm rõ cách xác định đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro ở hình 4.9 và 4.20.

+ Phần Kết luận: Phần tóm tắt các kết quả của luận án nên viết rõ nghĩa hơn.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Nội dung nghiên cứu của luận án đã được công bố trên 03 bài trên tạp chí quốc tế SCIE (02 bài Chemical Physics Letters và 01 bài ACS Omega) và 02 bài trên tạp chí quốc gia (Communications in Physics và Journal of Military Science and Technology). Trong đó, nghiên cứu sinh là tác giả chính của 04 bài báo (03 bài tạp chí quốc tế và 01 bài tạp chí quốc gia).

Ngoài ra, nghiên cứu sinh có 03 công trình công bố khác liên quan đến luận án trên tạp chí quốc gia và hội nghị quốc tế.

Các tạp chí đã công bố đều là các tạp chí chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước. Các công trình công bố của luận án có chất lượng tốt và phù hợp với nội dung của luận án.

Số lượng và chất lượng công bố của luận án ở mức cao đối với một luận án Tiến sĩ.

h) Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Trong phần mở đầu, đối tượng nghiên cứu cần liệt kê đầy đủ các nguyên tố kim loại chuyển tiếp trong dãy M=Sc-Ni. Phạm vi nghiên cứu bao gồm nghiên cứu những tính chất gì?
- Trong chương 3, 4, khái niệm tần số âm khi tính toán tần số dao động của các nano cluster là gì? Là tần số âm hay là tần số ảo?
- Đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro được xác định như thế nào?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

Nghiên cứu sinh sẽ bổ sung đối tượng và phạm vi nghiên cứu trong phần mở đầu của luận án cụ thể:

- Đối tượng nghiên cứu: nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni).
- Phạm vi nghiên cứu của luận án: Nghiên cứu ảnh hưởng của tương tác điện từ s-d đến sự hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học, độ bền vững và động lực học phản ứng với hydrogen trên các nano cluster Au_9M^{2+} (M = Sc-Ni) và Ag_nCr (n = 2-12).
- Khi giải phương trình Schrödinger cho kết quả trị riêng âm biểu diễn các mức năng lượng rời rạc. Tuy nhiên, mỗi một trị riêng âm này lại cho giá trị hàm riêng

dương. Kết quả thu được tương ứng với tần số dao động ảo. Tần số ảo phản ánh sự mất ổn định của hệ, chẳng hạn như các chế độ dao động không ổn định hoặc các trạng thái rung lắc không bền, hay các trạng thái chuyển tiếp.

Nghiên cứu sinh tiếp thu ý kiến chỉnh sửa và thống nhất sử dụng khái niệm tần số ảo trong chương 3 và chương 4 của luận án.

- Dựa vào các thông số đầu vào và kết quả tối ưu cấu trúc hình học, nghiên cứu sinh xác định được chất tham gia phản ứng và sản phẩm cuối cùng (là đồng phân có năng lượng tương đối nhỏ nhất trong quá trình tối ưu cấu trúc hình học). Sau đó dựa vào chất tham gia và sản phẩm cuối cùng, nghiên cứu sinh tiến hành dự đoán tất cả các con đường có thể xảy ra phản ứng. Từ đó xác định điểm chuyển tiếp (điểm yên ngựa bậc 1). Ở công việc này, nghiên cứu sinh thực hiện tính tần số dao động của cấu trúc chuyển tiếp trên để đảm bảo có một tần số ảo (tần số này chính là dao động kéo dãn của 2 nguyên tử H) và tính toán năng lượng điểm không, năng lượng điện tử cho cấu trúc chuyển tiếp.

Kết quả về điểm chuyển tiếp được kiểm tra thông qua tính toán tọa độ nội tại (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate) để kiểm tra chính xác trạng thái chuyển tiếp của phản ứng, khi đó kiểm tra xu hướng phản ứng của quá trình tương tác - cấu trúc đi xuống từ điểm yên ngựa (để xác định được trạng thái trung gian).

Từ các giá trị về năng lượng điểm không, năng lượng điện tử của các chất tham gia phản ứng và trạng thái chuyển tiếp, nghiên cứu sinh tính toán được hàng rào năng lượng phản ứng.

*** Phân biện 2: PGS. TS. Đỗ Danh Bích** đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Các cụm nguyên tử nhân tạo có cấu trúc dưới nano mét được quan tâm đặc biệt bởi các tính chất độc đáo so với vật liệu khối. Ví dụ như cụm nguyên tử của các kim loại Ga có tính chất siêu dẫn, cụm nguyên tử của kim loại Au có hoạt tính xúc tác cao trong khi Au khối loại trơ về mặt hóa học, ... Vì thế, các cụm nguyên tử bền vững có thể làm cơ sở để phát triển các vật liệu nano tiên tiến mới.

Gần đây, các cụm nguyên tử hợp kim của kim loại quý (Ag, Au) pha tạp kim loại chuyển tiếp có thể làm thay đổi độ bền của cụm nguyên tử, tăng cường các tính chất từ, quang hoặc xúc tác theo mong muốn. Trong các cụm nguyên tử này có sự tồn tại đồng thời của điện tử tự do và điện tử định xứ và tùy thuộc vào đóng góp của các điện tử này vào lớp vỏ điện tử của cụm nguyên tử, các cụm nguyên tử sẽ có các tính chất khác thường.

Mặc dù các cụm nguyên tử đơn giản đã được nghiên cứu nhiều, nhưng các cụm nguyên tử hợp kim còn rất nhiều vấn đề cần giải quyết. Trong đó, bài toán tương

tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong cụm nguyên tử hợp kim của kim loại quý và kim loại chuyển tiếp còn nhiều câu hỏi cần nghiên cứu. Việc hiểu rõ cấu trúc điện tử sẽ giúp điều chỉnh các tính chất của cụm nguyên tử hợp kim phục vụ cho các ứng dụng khác nhau.

Luận án tập trung vào việc nghiên cứu tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ cụm nguyên tử hợp kim Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. Từ đó làm rõ được cấu trúc hình học bền, xây dựng cấu trúc điện tử, cũng như tác động của tương tác $s-d$ tới động học phản ứng với hydrogen. Các kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và là cơ sở quan trọng để định hướng chế tạo các vật liệu nano tiên tiến cho các ứng dụng thực tiễn khác nhau.

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Nội dung của luận án không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước. Các kết quả được đăng trên các tạp chí uy tín, có phản biện độc lập.

Luận án có 142 tài liệu tham khảo. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng và cập nhật.

Việc trích dẫn tài liệu tham khảo là trung thực.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài phù hợp với mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án.

Nội dung của luận án phù hợp với chuyên ngành Vật liệu điện tử, mã số 9440123.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Luận án được thực hiện bằng tính toán, mô phỏng:

Sử dụng phương pháp tính toán DFT và ab-initio để tính toán, mô phỏng cấu trúc, tính chất của cụm nguyên tử chứa kim loại chuyển tiếp.

Sử dụng phần mềm Gaussian 09 và Gaussview để tính toán và trực quan hóa các kết quả tính toán thu được.

Đây là các phương pháp, phần mềm phổ biến với độ chính xác cao và được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực tính toán khoa học vật liệu. Do đó, các kết quả của luận án có độ tin cậy cao, thể hiện qua các công bố được đăng trên các tạp chí chuyên ngành uy tín trong nước và quốc tế.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã đạt được một số kết quả mới có giá trị khoa học cao, cụ thể:

- Bằng phương pháp DFT, đã làm rõ tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong các cụm nguyên tử hợp kim bao gồm kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp, Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) dẫn tới sự hình thành cấu trúc hình học bền, quy luật biến đổi cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và tính chất của chúng.

- Đã góp phần hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng phản ứng với hydrogen của các cụm nguyên tử hợp kim; làm rõ quá trình động học phản ứng với hydrogen của các cụm nguyên tử hợp kim Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

+ Luận án thực hiện một khối lượng tính toán lớn với nhiều kết quả có giá trị khoa học cao.

+ Hình thức và bố cục của luận án hợp lý và logic.

+ Trình bày rõ ràng các kết quả, phân tích, so sánh và đưa ra những kết luận đầy đủ từng vấn đề nghiên cứu.

- Một số điểm cần điều chỉnh:

+ Hình thức:

- Rà soát lại các lỗi chính tả, đánh máy, các công thức.
- Căn chỉnh lại cách trình bày các hình vẽ.
- Cần viết đúng tên riêng.

+ Nội dung:

- Phần mở đầu nên có nội dung về phương pháp tính toán đã được các nhóm thực hiện, từ đó làm cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp phiếm hàm mật độ trong nghiên cứu này.
- Trang 8, phương trình (1.1): đây là hạt chuyển động trong thế dao động đẳng hướng 3 chiều.
- Cần làm rõ cơ sở của việc chọn số nguyên tử bạc được lựa chọn là 2-12 trong cụm nguyên tử Ag_nCr và số nguyên tử vàng là 9 trong cụm nguyên tử Au_9M^{2+} .

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Nghiên cứu sinh đã công bố trên 03 bài báo có liên quan trực tiếp tới luận án trên tạp chí quốc tế thuộc danh mục ISI chất lượng cao (Chemical Physics Letters, ACS Omega); 03 bài trên tạp chí quốc gia (Communications in Physics, Journal of Military Science and Technology) và hội nghị uy tín.

Các bài báo là công trình khoa học có chất lượng, phản ánh nội dung của luận án. Các tạp chí đăng tải là tạp chí chuyên ngành uy tín trong nước và quốc tế. Nghiên cứu sinh là tác giả đầu của hầu hết các công trình cho thấy năng lực nghiên cứu khoa học của nghiên cứu sinh trong quá trình thực hiện luận án. Số lượng và chất lượng vượt yêu cầu đối với luận án tiến sĩ theo quy định.

h) Kết luận chung:

- Kết quả của luận án có chất lượng khoa học, được công bố trên những tạp chí chuyên ngành quốc tế và quốc gia có uy tín. Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho Nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan được bảo vệ luận án tại Hội đồng cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Tại sao chọn Au, Ag để nghiên cứu?
- Cơ sở của việc chọn số nguyên tử bạc được lựa chọn là 2-12 trong cụm nguyên tử Ag_nCr ? Tại sao lại chọn số nguyên tử vàng là 9 trong cụm nguyên tử Au_9M^{2+} ?
- Cách xác định điện tử hóa trị của cụm nguyên tử?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Ở câu hỏi này, nghiên cứu sinh xin làm rõ một số ý chính:

- Lý do chọn hệ Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) mang điện tích còn Ag_nCr ($n = 2-12$) ở dạng trung hòa:

Lý do lựa chọn Au_9M^{2+} ở dạng cation là do xuất phát từ cấu trúc tứ diện Au_{10}^{2+} có cấu trúc hình học đối xứng cao, độ rộng vùng cấm (3,88 eV), tương tự như Au_{20} . Thêm vào đó, hệ nano cluster $Au_{19}M^{2+}$ đã được nghiên cứu làm rõ và cho thấy rằng các nano cluster có các tính chất thú vị. Vì thế, nghiên cứu sinh đã lựa chọn đối tượng nghiên cứu là Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$).

Ag_nCr ở dạng trung hòa vì sự hình thành cấu trúc điện tử của các nano cluster này tuân theo quy luật hình cầu, khi kích thước của nano cluster tăng và điền đầy tại kích thước $n = 12$ tương ứng với cấu trúc thập nhị diện hoàn hảo. Đối với các hệ nano cluster Ag_nCr mang điện tích thì đã có rất nhiều nhóm nghiên cứu đã thực hiện rồi. Do đó, nghiên cứu sinh lựa chọn hệ nghiên cứu như trong luận án để đảm bảo tính mới và vẫn có tính ứng dụng cao.

- Nhóm nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) khác nhau chủ yếu về nguyên tố, trong khi nhóm nano cluster Ag_nCr ($n=2-12$) khác nhau về số lượng nguyên tử – kích thước.

Khi thực hiện nghiên cứu trên hai nhóm đối tượng, nhóm thứ 1 Au_9M^{2+} ($M = Sc-Ni$) là nano cluster mà giữ nguyên cấu trúc điện tử của nano cluster nền và

thay đổi số lượng điện tử pha tạp vào; và nhóm nghiên cứu thứ 2 Ag_nCr ($n = 2-12$) là giữ nguyên số nguyên tử pha tạp và thay đổi số điện tử hóa trị s của nano cluster nền với mục đích làm rõ tương tác điện tử $s-d$ trong các hệ nano cluster trên ở hai cách tiếp cận trái ngược nhau trên cùng một đối tượng nano cluster kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp. Để từ đó, làm rõ và thấy được quy luật vận động, phát triển của các nano cluster hợp kim của kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp.

- Lý do nghiên cứu sinh chọn nano cluster Ag_nCr kích thước n tăng đến 12 nguyên tử là bởi:

Khi kích thước nano cluster tăng cấu trúc điện tử của nano cluster Ag_nCr tăng tuân theo thể năng dạng cầu và điền đầy 18 điện tử tại kích thước $n = 12$ với $1S^2 1P^6 1D^{10}$. Cấu trúc hình học có dạng thập nhị diện đối xứng cao với nguyên tử pha tạp Cr nằm ở tâm của cấu trúc tứ diện. Mục đích nghiên cứu của luận án là nghiên cứu ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ tới khả năng hấp phụ hydrogen. Mà tâm hấp phụ là nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr. Khi kích thước càng tăng dần thì nguyên tử Cr lại càng bị bao bọc bởi các nguyên tử Ag nên khả năng hydrogen tiếp cận vào nguyên tử Cr lại càng nhỏ. Do đó, nghiên cứu sinh chỉ nghiên cứu trong phạm vi kích thước $n = 2-12$ nguyên tử.

- Cách xác định điện tử hóa trị của cụm nguyên tử được thực hiện như sau:

Ví dụ, đối với nano cluster Au_9Cr^{2+} . Mỗi một nguyên tử vàng đóng góp 01 điện tử hóa trị s như vậy nano cluster Au_9^{2+} sẽ đóng góp 7 điện tử hóa trị. Nguyên tử Cr có cấu trúc điện tử $3d^5 4s^1$, số điện tử hóa trị là 6. Như vậy, nano cluster Au_9Cr^{2+} có tổng số $7 + 6 = 13$ điện tử hóa trị. Muốn xác định được cấu trúc điện tử của nano cluster thì cần tiến hành xây dựng giản đồ phân bố orbital phân tử (MO), giúp quan sát được hình dạng của các orbital phân tử. Từ đó, xác định được cấu trúc điện tử của nano cluster Au_9Cr^{2+} có dạng $1S^2 1P^4 2S^2 3d_{Cr}^{51}$.

* **Phản biện 3: PGS. TS. Nguyễn Mạnh Thắng** đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Nano cluster đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu do tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như spintronic, xúc tác, tích trữ năng lượng, quang học. Khả năng điều chỉnh các tính chất của nano cluster bằng kích thước và thành phần mở ra cơ hội 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 các nano cluster có tính chất mới, bền vững và tổng hợp dễ dàng cho các ứng dụng thực tiễn. 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 giúp đi sâu nghiên cứu nhiều vấn

đề vật lý thú vị. Do đó, đề tài “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” mang tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Đề tài không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố; luận án trung thực, thể hiện rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài phù hợp với nội dung nghiên cứu, chuyên ngành và mã ngành.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Phương pháp sử dụng nghiên cứu là phương pháp phiếm hàm mật độ. Đây là phương pháp hiện đại, có độ tin cậy, các kết quả mô phỏng và tính toán phù hợp với các kết quả thực nghiệm đã được khẳng định.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án có các đóng góp mới đó là:

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

- 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 hydro của các nano cluster hợp kim Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

Các kết quả nghiên cứu bước đầu làm rõ cơ chế hấp phụ hydrogen trên bề mặt các hệ nano cluster hợp kim này, là tiền đề để giúp các thí nghiệm chế tạo vật liệu tích trữ hydrogen một cách hiệu quả, tiết kiệm chi phí hơn. Ngoài ra, tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ cũng hướng đến định hướng ứng dụng trong các lĩnh vực khác liên quan đến vật liệu tiên tiến.

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

Nội dung, kết cấu và hình thức được trình bày chặt chẽ.

- Nhược điểm:

Một số hình vẽ cần chỉnh sửa lại cỡ chữ cho hợp lý.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Nghiên cứu sinh đã công bố được 03 bài báo đăng trên tạp chí khoa học thuộc danh mục SCIE; 04 bài báo trên các tạp chí khoa học chuyên ngành trong nước và 01 kỷ yếu hội nghị chuyên ngành uy tín có liên quan đến nội dung của luận án.

h) Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý đề luận án đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Tại sao lại chọn phương pháp DFT?
- Trong thực tế, nano cluster có thể được chế tạo như thế nào? Hiện tại, điều kiện thực nghiệm ở Việt Nam có khả thi trong việc chế tạo?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Nghiên cứu sinh lựa chọn phương pháp DFT do một số ưu điểm sau:
 - + Phương pháp DFT có thể làm giảm đáng kể khối lượng tính toán.
 - + Có tính kinh tế cao khi cân bằng giữa độ chính xác DFT và chi phí tính toán so với các phương pháp khác:
 - Phương pháp DFT cho phép tính toán với hàng nghìn electron.
 - Phương pháp DFT cũng là phương pháp tốt nhất để tính toán cấu trúc điện tử của vật chất.
 - Là phép tính tổng năng lượng và các lực trong điều kiện tổng quát (dự đoán cấu trúc, động lực học và động học).
 - + Khả năng ứng dụng rộng rãi: Nguyên tử, phân tử, chất rắn, hạt nhân, chất lỏng cổ điển,
- Khả năng chế tạo của các nano cluster là vô cùng khó khăn. Thực tế tại Việt Nam chưa có đủ cơ sở vật chất để có thể thực hiện chế tạo nano cluster. Hiện nay, số lượng phòng thí nghiệm chế tạo nano cluster trên thế giới rất ít, chỉ có một số phòng thí nghiệm đáp ứng chế tạo được. Trong thực tế nano cluster có thể được chế tạo dựa trên kỹ thuật quang phân ly kết hợp với khối phổ kế. Ví dụ như tại phòng thí nghiệm của Khoa Vật lý và Thiên văn học, Trường Đại học KU Leuven, là đối tác của nhóm nghiên cứu, đã chế tạo được thành công các nano cluster coban oxide.

* Ủy viên: PGS. TS. Mai Hồng Hạnh đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét)

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Nano cluster là đối tượng được quan tâm nghiên cứu hiện nay nhờ các đặc tính hóa lý đặc biệt có thể điều chỉnh được ở thang nguyên tử. Luận án có ý nghĩa khoa học làm rõ tương tác điện tử giữa các điện tử tự do – điện tử định xứ trong các hệ

nano cluster Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$). Những hiểu biết thu được từ đề tài luận án sẽ góp phần hoàn thiện bức tranh về các loại nano cluster và định hướng ứng dụng trong quang học, xúc tác quang, ...

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Theo tìm hiểu của cá nhân, đề tài nghiên cứu là không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành là phù hợp.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Nghiên cứu sinh sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ là phương pháp hiện đại và hợp lý trong việc nghiên cứu tương tác vật lý giữa điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster hợp kim.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

- Luận án đã xác định được cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và động học phản ứng với hydrogen của các nano cluster hợp kim Au_nM^{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 điện tử, cấu trúc hình học và phản ứng với hydrogen của các nano cluster hợp kim này.

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

Nhìn chung luận án có cấu trúc chặt chẽ, logic; được trình bày rõ ràng, ít lỗi chính tả.

- Nhược điểm:

+ Một số hình vẽ cần được Việt hóa.

+ Phần giới thiệu về phần mềm mô phỏng Gaussian 09 và Gaussianview nên giới thiệu về các thông số đầu vào và thông số đầu ra.

+ Luận án đã đưa ra những so sánh với thực nghiệm để đánh giá độ chính xác của mô phỏng. Tuy nhiên, thông tin về phổ thực nghiệm nên được cung cấp.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Nội dung của luận án được công bố trong 03 bài báo đăng trên tạp chí ISI (Q1 và Q2 là ACS Omega và Chemical Physics Letters); 02 bài báo đăng trên các tạp chí uy tín trong nước (Communications in Physics và Journal of Military Science and Technology).

h) Kết luận chung:

- Về cơ bản, luận án đáp ứng yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành với nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý đề đưa luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Phần giới thiệu về phần mềm mô phỏng Gaussian 09 và Gauss View, thông số đầu vào và đầu ra như thế nào?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Nghiên cứu sinh xin ghi nhận góp ý và sẽ bổ sung các thông số đầu vào, và đầu ra trong luận án cụ thể:

+ Thông số đầu vào: tọa độ cấu trúc hình học của cấu trúc đầu vào, điện tích, spin, phiếm hàm, bộ hàm cơ sở.

+ Thông số đầu ra: năng lượng dao động điểm không (Zero-point energies - ZPE), năng lượng điện tử (electronic energies), nhóm điểm đối xứng (point group - PG)

* Ủy viên: PGS. TS. Vũ Xuân Hòa đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét)

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Các nano cluster có kích thước từ vài đến vài chục nguyên tử và tính chất của chúng biến đổi hoàn toàn khác so với vật liệu khối khi thay đổi số nguyên tử trong các nano cluster. Ngày càng có nhiều nghiên cứu tìm kiếm những nano cluster có tính chất mới, bền vững không chỉ ở cấu trúc hình học mà còn cả cấu trúc điện tử. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, các nano cluster hợp kim của kim loại quý pha tạp kim loại chuyển tiếp có khả năng tăng cường đặc tính hóa lý như tính chất từ, quang hoặc hoạt tính xúc tác. Gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của máy tính hiệu năng cao cùng với các kỹ thuật tính toán mô phỏng, trong đó có phương pháp phiếm hàm mật độ nổi lên là phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu các nano cluster với độ tin cậy cao, giá thành rẻ, định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai. Trong đó, hướng nghiên cứu động lực học hấp phụ hydrogen trên các nano cluster hợp kim hiện đang là một hướng nghiên cứu mới và hấp dẫn cao.

Vì thế, luận án với tên đề tài: “*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*” có tính thời sự, tính khoa học và thực tiễn cao.

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Theo hiểu biết của người nhận xét, đề tài của luận án là mới, không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước.

Tài liệu tham khảo đa dạng phong phú, chủ yếu trên các tạp chí khoa học chuyên ngành quốc tế uy tín; được trích dẫn trung thực, rõ ràng và cập nhật.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài hoàn toàn phù hợp với nội dung của luận án và phù hợp với chuyên ngành đào tạo Vật liệu điện tử, mã số 9440123 mà nghiên cứu sinh đã đăng ký.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Nội dung luận án được thực hiện bằng phương pháp tính toán lượng tử phiếm hàm mật độ được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 kết hợp với phần mềm hỗ trợ GaussView.

Nghiên cứu lý thuyết và mô phỏng được tiến hành hệ thống và khoa học.

Luận án đã sử dụng phương pháp mô phỏng kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau, từ đó so sánh với thực nghiệm để lựa chọn phương pháp mô phỏng tối ưu nhất cho từng hệ.

Các kết quả được phân tích, xử lý và biện luận logic. Vì vậy, có thể khẳng định, phương pháp nghiên cứu đã sử dụng là hợp lý và có độ tin cậy cao

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

Luận án đã hoàn thành mục tiêu đặt ra và thu được nhiều kết quả mới, quan trọng, cụ thể:

- Đã xác định được tương tác $s-d$ của các nano cluster hợp kim Au_n , Ag_n pha tạp kim loại chuyển tiếp $3d$ và vai trò của tương tác trong hình thành cấu trúc hình học, độ bền của các nano cluster.

- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

- Đã nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ đến khả năng hấp phụ và phân ly hydro trên các nano cluster thông qua cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử, số phối trí và độ âm điện.

- Đã khảo sát sự tương tác giữa các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr với hydrogen và chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly hydrogen tạo thành hydride ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng.

- Đóng góp vào việc hoàn thiện cơ sở khoa học cho kỹ thuật tính toán mô phỏng động lực học phản ứng với hydrogen của các nano cluster Au_9M^{2+} và Ag_nCr .

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

+ Luận án trình bày chặt chẽ và logic về mặt khoa học, bố cục rõ ràng, cấu trúc hợp lý.

+ Các kết quả nghiên cứu phong phú và có chất lượng tốt.

- Nhược điểm:

+ Một số lỗi soạn thảo cần rà soát và chỉnh sửa.

+ Cần việt hóa các từ chuyên ngành và đại lượng trong một số hình vẽ.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Kết quả của luận án được công bố trong 03 công trình trên tạp chí quốc tế gồm: 02 bài Chemical Physics Letters với IF 2022 là 2.8 và 01 bài ACS Omega với IF 2022 là 4.1; 05 công trình trong nước gồm: 01 bài Communications in Physics, 03 bài Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự và 01 Kỷ yếu hội nghị IWAMSN2021. Các kết quả công bố có giá trị khoa học cao và được đăng trên các tạp chí và hội nghị có uy tín.

h) Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.

- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.

- Đồng ý cho nghiên cứu sinh trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Các kết quả tối ưu về cấu trúc hình học, độ bền vững và khả năng hấp phụ hydrogen của các nano cluster là không giống nhau. Nghiên cứu sinh có thể giải thích hoặc bình luận gì về sự khác nhau giữa các kết quả này?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Khi nghiên cứu hấp phụ hydro, vị trí hấp phụ của các nguyên tử H và phân tử H_2 được ưu tiên hấp phụ đầu tiên vào vị trí có sự chênh lệch về độ âm điện là lớn nhất giữa các nguyên tố. Và vị trí ưu tiên thứ 2 là số phối trí của các nguyên tử trong nano cluster. Khi số phối trí càng thấp thì vị trí đó càng được ưu tiên cho H được hấp phụ vào. Ngoài ra, vị trí hấp phụ H còn phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của nano cluster, thành phần cấu trúc điện tử được đóng góp ở vùng HOMO. Chính những điều này dẫn đến các kết quả tối ưu về mặt cấu trúc hình học, độ bền vững và khả năng hấp phụ hydrogen của các nano cluster là không giống nhau.

* Ủy viên: TS. Bùi Sơn Tùng đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét)

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Luận án hướng đến việc nghiên cứu làm rõ tương tác giữa các điện tử tự do và điện tử định xứ trong các hệ nano cluster kim loại quý kết hợp với kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp phiếm hàm mật độ định hướng ứng dụng trong hấp phụ hydro. Đây là hướng nghiên cứu cấp thiết, mang tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Theo hiểu biết cá nhân, đề tài của luận án là mới, không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước.

Tài liệu tham khảo phong phú, chủ yếu là tài liệu tiếng anh có độ tin cậy cao trên các tạp chí quốc tế uy tín; trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài hoàn toàn phù hợp với nội dung của luận án và phù hợp với chuyên ngành đào tạo mà nghiên cứu sinh đã đăng ký, là chuyên ngành Vật liệu điện tử có mã số 9440123.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Luận án được nghiên cứu bằng phương pháp tính toán lượng tử phiếm hàm mật độ DFT sử dụng phần mềm Gaussian 09 và Gaussianview. Đây là phương pháp hiện đại, tin cậy thường được sử dụng để nghiên cứu các nano cluster.

Nghiên cứu lý thuyết và mô phỏng được thực hiện một cách hệ thống, khoa học và được tối ưu cho từng hệ nghiên cứu. Các kết quả được phân tích, xử lý và biện luận logic. Vì vậy, có thể khẳng định, phương pháp nghiên cứu đã sử dụng trong luận án là hợp lý và chính xác.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

- Đã xác định được tương tác $s-d$ của các nano cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp $3d$ và vai trò của tương tác đối với cấu trúc hình học, độ bền của các nano cluster.

- Làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ lên sự hấp phụ và phân ly hydro của các nano cluster.

- Đã khảo sát tương tác giữa các nano cluster với hydro và chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly hydro tạo thành hydride tại nhiệt độ phòng.

Kết quả nghiên cứu không chỉ hoàn thiện kỹ thuật tính toán mô phỏng mà còn là tiền đề để tiến tới chế tạo và đánh giá thực nghiệm các hệ nano cluster hợp kim định hướng ứng dụng trong hấp phụ và tích trữ hydro.

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án

- Ưu điểm:

- + Luận án có bố cục rõ ràng, mạch lạc, được trình bày chặt chẽ và logic.
- + Các kết quả nghiên cứu phong phú, có chất lượng và hàm lượng khoa học cao.

- Nhược điểm:

- + Kết luận còn tương đối chung chung, nên bổ sung dữ liệu và cụ thể hơn.
- + Cần Việt hóa các từ chuyên ngành và đại lượng trong một số hình vẽ.
- + Một số hình vẽ chưa được đề cập hoặc chú thích trong đoạn văn thảo luận.
- + Một số lỗi trình bày còn tồn tại như số thứ tự của Bảng, công thức chưa chính xác.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Các kết quả chính và có liên quan đến luận án được đăng tải trên 03 công trình trên tạp chí quốc tế SCIE (02 bài Chemical Physics Letters và 01 bài ACS Omega); 04 công trình trên tạp chí Quốc gia uy tín (01 bài Communications in Physics và 03 bài Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự) và 01 công trình trên Kỷ yếu hội nghị IWAMSN2021.

Các kết quả công bố trên các tạp chí uy tín, có giá trị khoa học cao và đều chứa đựng hoặc có liên quan đến nội dung của luận án.

h) Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho nghiên cứu sinh trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Hấp phụ 2 đơn nguyên tử hydro và 1 phân tử hydro có phục vụ cho các mục đích khác nhau nào không?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Kết quả phân tích về mật độ trạng thái cho thấy hấp phụ phân tử hydrogen, khi đó phân tử hydrogen không hình thành liên kết với nano cluster. Do đó, hấp phụ này là không bền.

Trái lại, hấp phụ 2 đơn nguyên tử H thì các điện tử hóa trị s -H đã tham gia lai hóa với các điện tử hóa trị của nano cluster. Do đó, đã có sự hình thành liên kết hóa học giữa H và nano cluster, có nghĩa là liên kết này là bền vững và cho thấy tiềm năng trong quá trình hấp phụ và lưu trữ hydrogen.

* **Chủ tịch Hội đồng:** GS.TS. Vũ Đình Lâm đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét)

Nhận xét:

a) Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Hướng nghiên cứu về các nano cluster, đặc biệt liên quan đến khả năng hấp phụ và lưu trữ hydro là hướng nghiên cứu hấp dẫn hướng tới việc phát triển và mở rộng việc sử dụng các nguồn năng lượng mới, xanh và bền vững.

Do đó, đề tài “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” là cấp thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao

b) Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Những kết quả nghiên cứu của luận án có tính mới, không trùng lặp với các công trình, luận văn đã được công bố trong và ngoài nước. Luận án trích dẫn tài liệu tham khảo trung thực, rõ ràng và cập nhật với tổng số 142 tài liệu.

c) Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài phù hợp với nội dung và nội dung phù hợp với chuyên ngành đào tạo Vật liệu điện tử, mã số 9440123.

d) Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu

Luận án sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT được nhúng trong phần mềm Gaussian 09 và công cụ hỗ trợ Gaussview.

Nghiên cứu sinh đã sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVTZ-pp sử dụng cho các nguyên tố kim loại quý Au, Ag và cc-pVTZ sử dụng cho các nguyên tử kim loại chuyển tiếp để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và tính chất các nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$).

Nghiên cứu khả năng tương tác hydro (nguyên tử và phân tử) với các nano cluster Au_9M^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$), sử dụng cùng mức phiếm hàm BP86 và bộ hàm cơ sở cc-pVTZ: M, cc-pVTZ-pp: Au/Ag và SDD: H.

Như vậy, phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án là phù hợp, có độ tin cậy cao và hiện đại.

e) Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

- Đã xác định được quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử, cũng như tương tác *s-d* của các nano cluster Au_nM^{2+} ($M=Sc-Ni$) và Ag_nCr ($n=2-12$) và vai trò của tương tác trong hình thành cấu trúc hình học và độ bền của các nano cluster.

- Làm rõ ảnh hưởng gián tiếp của tương tác giữa điện tử tự do và điện tử định xứ lên sự hấp phụ và phân ly hydro của các nano cluster, định hướng ứng dụng trong xúc tác và lưu trữ hydro.

- Đã chứng minh các nano cluster Au_9Ti^{2+} , Ag_3Cr và Ag_6Cr bền vững, có khả năng hấp phụ và phân ly hydro tạo thành hydride ngay tại nhiệt độ phòng.

Kết quả nghiên cứu của luận án có độ tin cậy cao, ý nghĩa khoa học, có giá trị, góp phần xây dựng quy luật làm nền tảng cho thiết kế và tổng hợp các vật liệu nano tiên tiến.

f) Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

- Ưu điểm:

- + Kết quả luận án phù hợp với cách đặt vấn đề và mục tiêu nghiên cứu
- + Luận án được trình bày rõ ràng, hợp lý với tài liệu trích dẫn phong phú.
- + Các kết quả nghiên cứu phong phú, có tính mới và được công bố trên tạp chí quốc tế và quốc gia uy tín.

- Nhược điểm:

- + Tài liệu tham khảo nên cập nhật và bổ sung thêm các nghiên cứu mới nhất trong năm 2023 và 2024 theo hướng nghiên cứu của đề tài.
- + Cần rà soát các lỗi soạn thảo, lỗi trình bày.
- + Một số hình vẽ nên được Việt hóa.

g) Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố

Các kết quả chính và có liên quan đến luận án được đăng tải trên 08 công trình quốc tế và quốc gia, cụ thể:

Bài báo quốc tế gồm 02 bài trên tạp chí Chemical Physics Letters và 01 bài trên tạp chí ACS Omega; bài báo trong nước gồm 01 bài trên tạp chí Communications in Physics và 03 bài trên tạp chí Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự; và 01 công trình trên Kỷ yếu hội nghị IWAMSN2021.

Số lượng và chất lượng các công bố đáp ứng yêu cầu và mức độ của luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu điện tử.

h) Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu điện tử.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho nghiên cứu sinh trình bày luận án ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Câu hỏi:

- Giải thích cụ thể hơn tính mới và khác biệt trong luận án của nghiên cứu sinh?

Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- Trong luận án trước đây, (cụ thể là luận án gần đây nhất của TS. Nguyễn Thị Mai), các nội dung nghiên cứu chủ yếu đi phân tích theo cách tiếp cận truyền thống cấu trúc hình học – độ bền vững – cấu trúc điện tử. Kết quả của luận án đây chỉ dừng lại ở việc đưa ra cấu trúc hình học bền, cấu trúc điện tử và định hướng ứng dụng trong vật liệu xúc tác và chưa làm rõ được cụ thể hoạt tính xúc tác và khả năng tương tác với hydrogen.

Luận án của nghiên cứu sinh tiếp cận vấn đề theo hướng ngược lại cụ thể: nghiên cứu sinh tiến hành phân tích làm rõ ảnh hưởng của tương tác $s-d$ đến sự hình thành cấu trúc điện tử, cấu trúc hình học và độ bền vững. Từ đó quan sát được ảnh hưởng của tương tác điện tử $s-d$ đến động lực học phản ứng với hydrogen nhằm tìm kiếm ra những siêu nguyên tử tiềm năng trong quá trình tích trữ hydrogen.

*** Đại diện tập thể hướng dẫn, PGS. TS. Nguyễn Thanh Tùng** phát biểu ý kiến:

Tập thể hướng dẫn xin cảm ơn các thầy cô trong Hội đồng về những ý kiến đóng góp cho luận án, nghiên cứu sinh sẽ chỉnh sửa và hoàn thiện luận án theo góp ý của Hội đồng.

Đối với nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan, tập thể hướng dẫn đánh giá cao tư chất, nỗ lực và sự đam mê trong nghiên cứu khoa học của nghiên cứu sinh; đánh giá hướng nghiên cứu trong luận án của nghiên cứu sinh là hướng nghiên cứu triển vọng có tiềm năng phát triển các vật liệu năng lượng mới ứng dụng trong tích trữ hydrogen.

Cuối cùng, tập thể hướng dẫn cũng xin ghi nhận và gửi lời cảm ơn sâu sắc đến Học viện Khoa học và Công nghệ, lãnh đạo Học viện, các phòng ban chức năng, gia đình, đồng nghiệp và bạn bè của nghiên cứu sinh đã luôn đồng hành và hỗ trợ nghiên cứu sinh trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận án.

5. Họp hội đồng riêng

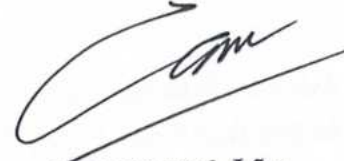
- Thông qua nghị quyết của Hội đồng (có văn bản kèm theo).
 - Ghi phiếu nhận xét luận án.
 - Kết quả kiểm phiếu 7/7 thành viên tán thành và đề nghị Học viện ra quyết định công nhận học vị Tiến sĩ Vật liệu điện tử cho nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan.
6. **Công bố kết quả và bế mạc**
- Chủ tịch Hội đồng đọc nghị quyết của hội đồng đánh giá luận án.
 - Hội đồng kết thúc lúc 11 giờ 45 phút ngày 31/5/2024.

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG



TS. Bùi Sơn Tùng

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS. TS. Vũ Đình Lâm

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC




Nguyễn Thị Trung

(Mẫu 6-HV-Bản giải trình chỉnh sửa, bổ sung cấp HV)

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Ngày 31 tháng 05 năm 2024, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Ngô Thị Lan theo Quyết định số 340/QĐ-HVKHCN ngày 15 tháng 4 năm 2024 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: 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.

Ngành: Vật liệu điện tử, Mã số: 9 44 01 23.

Người hướng dẫn khoa học:

- PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng - Trường Đại học khoa học, Đại học Thái Nguyên.
- PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN.

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

| STT | Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung | Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung |
|---|---|--|
| Phản biện 1: PGS. TS. Trịnh Xuân Hoàng | | |
| 1. | Còn một số lỗi đánh máy (ví dụ: Gaussiview, Guasian) | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu và chỉnh sửa thành GaussView và Gaussian (trang 4, 47-49). |
| 2. | Phần mở đầu cần cụ thể hơn về đối tượng nghiên cứu và phạm vi nghiên cứu. | Nghiên cứu sinh tiếp thu nghiêm túc ý kiến của hội đồng và bổ sung vào luận án, cụ thể như sau: - Đã chỉ rõ đối tượng nghiên cứu là các nano cluster hợp kim Au_9M^{2+} ($M = Sc, Ti,$ |



| | | |
|--|---|--|
| | | V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni) trong phần mở đầu (trang 3). - Đã bổ sung phạm vi nghiên cứu của luận án (trang 3, 4). |
| 3. | Chương 2, mục 2.1 (đối tượng nghiên cứu) nên xem xét bỏ vì đã có trong phần mở đầu. Một số phương trình viết chưa chính xác (ví dụ: phương trình 2.3, 2.7) | Nghiên cứu sinh nghiêm túc tiếp thu góp ý của hội đồng và chỉnh sửa, cụ thể như sau: - Đã lược bỏ mục 2.1 (đối tượng nghiên cứu) trong Chương 2 (trang 39). - Đã rà soát và chỉnh sửa lỗi chính tả trong các phương trình 2.3, 2.7 (trang 40, 41). |
| 4. | Chương 3, 4, cần làm rõ hơn một số khái niệm tần số âm (hay tần số ảo) khi tính toán tần số dao động của các nano cluster? Làm rõ cách xác định đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro ở hình 4.9 và 4.20. | Nghiên cứu sinh nghiêm túc tiếp thu góp ý của hội đồng và chỉnh sửa như sau: - Thống nhất sửa dụng thuật ngữ “tần số ảo” trong Chương 2 và Chương 4. - Đã bổ sung phần giải thích về tần số ảo khi tính toán tần số dao động của nano cluster (trang 49). - Đã bổ sung chi tiết cách xây dựng đường phản ứng trong quá trình hấp phụ và phân ly hydro (trang 110, 131). |
| Phản biện 2: PGS.TS. Đỗ Danh Bích | | |
| 5. | Cần viết đúng tên riêng | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và chỉnh sửa (trang 39-41, 44, 46 và 49). |
| 6. | Phần mở đầu nên có nội dung về phương pháp tính toán đã được các nhóm thực hiện làm cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp phiếm hàm mật độ cho nghiên cứu này. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và bổ sung nội dung về phương pháp tính toán đã được sử dụng trong các nghiên cứu trước đây làm cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp trong luận án này (trang 2, 3). |
| 7. | Trang 8, phương trình (1.1): đây là hạt chuyển động trong thế dao động đẳng hướng 3 chiều. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và chỉnh sửa tên phương trình 1.1 trong luận án (trang 9). |
| 8. | Cần làm rõ cơ sở của việc chọn số | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu và làm rõ tại |

| | | |
|---|---|--|
| | nguyên tử bạc được lựa chọn là 2-12 trong cụm nguyên tử Ag_nCr và số nguyên tử vàng là 9 trong cụm nguyên tử Au_9M^{2+} . | <p>“mục 1.3.3. Một số vấn đề nghiên cứu” (trang 36, 37), cụ thể như sau:</p> <p>-Nghiên cứu sinh đã làm rõ cơ sở của việc lựa chọn đối tượng là các nano cluster Ag, Au. Nghiên cứu sinh cũng giải thích đối tượng nghiên cứu có sự khác nhau về điện tích (các nano cluster Ag ở dạng trung hòa trong khi nano cluster Au lại ở dạng cation) và ý nghĩa của sự khác nhau này trong việc hình thành cấu trúc điện tử điển đầy.</p> <p>- Ngoài ra, nghiên cứu sinh cũng làm rõ lý do tại sao lựa chọn nghiên cứu các nano cluster phụ thuộc theo kích thước Ag_nCr ($n = 2-12$), và các nano cluster phụ thuộc vào thành phần Au_9M^{2+} ($M = Sc - Ni$).</p> |
| Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Thắng | | |
| 9. | Một số hình vẽ cần chỉnh lại cỡ chữ cho hợp lý. | Nghiên cứu sinh đã rà soát và chỉnh sửa phong chữ của các Hình cụ thể: Hình 1.8 trang 15, Hình 1.11 trang 20, Hình 1.14 trang 24, Hình 1.16 trang 30. |
| Ủy viên: PGS.TS. Mai Hồng Hạnh | | |
| 10. | Cần viết hóa các từ chuyên ngành và đại lượng trong một số hình vẽ. | Nghiên cứu sinh đã bổ sung đại lượng Δ_2E trong Hình 4.12 (trang 118) và rà soát viết hóa các từ chuyên ngành và đại lượng trong Hình 1.8 (trang 15). |
| 11. | Phần giới thiệu về phần mềm mô phỏng Gaussian 09 và GaussianView nên giới thiệu về các thông số đầu vào và thông số đầu ra. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và bổ sung các tham số cấu trúc đầu vào và đầu ra trên Hình 2.1 (trang 47). |
| 12. | Luận án đã đưa ra những so sánh với thực nghiệm để đánh giá độ chính xác của mô phỏng. Tuy nhiên, thông tin về phổ thực nghiệm nên được | Trong luận án này, nghiên cứu sinh tiến hành so sánh các thông số về năng lượng phân ly (DE, eV) và độ dài liên kết (BL, Å) giữa kết quả tính toán bằng các tính toán |

| | | |
|--|--|---|
| | cung cấp. | <p>dưới phiếm hàm và bộ hàm cơ sở khác nhau với các giá trị thực nghiệm của các nano cluster ở kích thước nhỏ với hai nguyên tử. Các thông tin này nghiên cứu sinh trích xuất từ tài liệu tham khảo [1]. Các giá trị thực nghiệm rất phong phú tuy nhiên, thông tin về phổ thực nghiệm đối với các nano cluster cho đến nay vẫn còn hạn chế. Do đó, trong giới hạn của luận án, nghiên cứu sinh không có đủ thông tin để trình bày các dữ liệu về phổ thực nghiệm khi so sánh năng lượng phân ly và độ dài liên kết. Một số dữ liệu khác như phổ dao động hồng ngoại, phổ năng lượng ion hóa có dữ liệu thực nghiệm nhưng lại không phải đối tượng so sánh, nghiên cứu của luận án.</p> <p>[1]. Y.R. Luo, <i>Comprehensive handbook of chemical bond energies</i>. CRC press, 2007.</p> |
| Ủy viên: PGS.TS. Vũ Xuân Hòa | | |
| 13. | Một số lỗi soạn thảo cần rà soát và chỉnh sửa. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và đã rà soát chỉnh sửa cẩn thận các lỗi soạn thảo, trình bày trong luận án. |
| Ủy viên, thư ký: TS. Bùi Sơn Tùng | | |
| 14. | Phần kết luận còn tương đối chung chung, nên bổ sung dữ liệu và cụ thể hơn. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu góp ý và nghiêm túc chỉnh sửa, viết rõ và cụ thể các kết quả chính của luận án (trang 136) |
| 15. | Một số hình vẽ chưa được đề cập hoặc chú thích trong đoạn văn thảo luận. | Nghiên cứu sinh đã bổ sung chú thích Hình 1.5 trong phần thảo luận (trang 10). |
| 16. | Một số lỗi trình bày còn tồn tại như số thứ tự của Bảng, công thức chưa chính xác. | Nghiên cứu sinh đã rà soát và chỉnh sửa một số lỗi trình bày về số thứ tự của bảng, công thức (trang 50, 106, 117 – 119, 123, 125). |

| Chủ tịch Hội đồng: GS.TS. Vũ Đình Lâm | | |
|---------------------------------------|--|---|
| 17. | Cần rà soát các lỗi soạn thảo, lỗi trình bày. | Nghiên cứu sinh đã tiếp thu, rà soát và chỉnh sửa cẩn thận trong luận án. |
| 18. | Tài liệu tham khảo nên cập nhật và bổ sung thêm các nghiên cứu mới nhất trong năm 2023 và 2024 theo hướng nghiên cứu của đề tài. | Nghiên cứu sinh đã cập nhật tài liệu tham khảo số [53, 54] là các nghiên cứu mới nhất trong năm 2023 và 2024 theo hướng nghiên cứu của đề tài (trang 25). |

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quý thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 06 tháng 06 năm 2024

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

NGHIÊN CỨU SINH

PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng

PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

NCS. Ngô Thị Lan

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

KI. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC

Nguyễn Thị Trung

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GS. TS. Vũ Đình Lâm

