NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CẤU TRÚC VÀ MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC CLUSTER KIM LOẠI PALADI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

Lê Khắc Phương Chi[1], Vi Hữu Việt[1], Kiều Ngọc Huynh[2]

[1]Trường Đại học Tây Bắc, [2]Trường PTTH Phiêng Khoài Yên Châu - Sơn La

Tóm tắt: *Cấu trúc và tính chất của một số clusters Pd_n (n=2÷12) được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) BP86 với bộ hàm cơ sở LANL2DZ. Từ đó, chúng tôi đã xác định các cấu trúc bền nhất với độ bội spin khác nhau và một số tính chất như năng lượng liên kết, mức chênh lệch năng lượng LUMO-HOMO, năng lượng ion hóa thứ nhất. Một số kết quả nghiêm cứu đã được so sánh với số liệu thực nghiệm cho thấy sự phù hợp tốt.*

Từ khóa: *Cluster Paladi, phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), mức chênh lệch năng lượng LUMO- HOMO.*

1. Đặt vấn đề

Những năm gần đây, công nghệ nano ra đời không những tạo nên bước nhảy đột phá trong ngành hóa học vật liệu, điện tử, tin học, y sinh học mà còn được ứng dụng rộng rãi trong đời sống. Trong số các vật liệu có kích thước nano, các cluster chiếm một vị trí rất quan trọng vì chúng là các khối xây dựng nên khoa học nano… Nhờ có hiệu ứng bề mặt lớn, có nhiều số phối trí, có khả năng hấp thụ các phân tử khí nhỏ cũng như tính quang học, các cluster kim loại đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu về khả năng ứng dụng trong vật liệu bán dẫn, thiết bị điện tử, y học và vật liệu xúc tác mới [1, 7, 8, 12].

Paladi là kim loại chuyển tiếp hiếm, có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như y học, hoá học, vật lí... Paladi được sử dụng trong nhiều đồ điện tử như tivi, máy tính, điện thoại, tụ điện nhiều lớp,... và đặc biệt là chất xúc tác hữu ích của nhiều quy trình công nghiệp. Bên cạnh đó hiệu ứng bề mặt và khả năng hấp phụ tốt các phân tử nhỏ mở ra ứng dụng lớn trong vật liệu xúc tác nhằm giảm ô nhiễm môi trường [3, 5].

2. Phương pháp nghiên cứu

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 [11]. Cấu trúc hình học của các cluster Pd_n (n=2÷12) và một số đại lượng đặc trưng như: tần số dao động, năng lượng ion hóa thứ nhất, năng lượng liên kết, năng lượng liên kết trung bình, mức chênh lệch năng lượng LUMO-HOMO được tính theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức BP86/ LANL2DZ. Một số kết quả tính toán của chúng tôi được so sánh với kết quả thực nghiệm.

3. Kết quả nghiên cứu

Cấu trúc của các cluster Pd_n

Chúng tôi sử dụng các phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) như: B3LYP, B3PW91, BP86… để khảo sát các giá trị về độ dài liên kết và năng lượng liên kết trung bình của cluster Pd_2 với độ bội spin là 3, các kết quả tính toán được so sánh với số liệu thực nghiệm (*bảng 1*). Từ đó cho thấy phương pháp BP86 phù hợp tốt nhất với thực nghiệm nên được lựa chọn để xác định cấu trúc bền và một số tính chất đặc trưng của các cluster Pd_n.

Bảng 1. Giá trị độ dài liên kết d_{Pd-Pd} (Å) và năng lượng liên kết trung bình E_{LKTB} (eV) của cluster Pd_2 ở trạng thái spin là 3.

Pd_2	B3LYP	B3PW91	BP86	Thực nghiệm
d (A^0)	2,527	2,504	2,503	2,48
E_{LKTB} (eV)	0,474	0,452	0,681	0,57

Cấu trúc các đồng phân bền của các cluster Pd_n được biểu diễn trong hình 1 theo chiều giảm dần năng lượng tương đối.

Đối với cluster Pd_3, chúng tôi nghiên cứu 2 dạng là dạng đường thẳng và dạng tam giác. Ở dạng tam giác cân C_{2v} cho cực tiểu năng lượng thực sự.

Cấu trúc bền nhất đối với Pd_4 là dạng cấu trúc tứ diện với nhóm điểm đối xứng là D_{2d} và độ bội spin là 3.

Đối với Pd_5, chúng tôi nghiên cứu 2 dạng cấu trúc là lưỡng tháp tam giác và chóp vuông. Tuy nhiên dạng bền hơn là dạng lưỡng tháp tam giác D_{3h} có năng lượng thấp hơn dạng C_{4v} là 0,005 eV.

Cluster Pd_6 cho 2 dạng cấu trúc, đó là dạng lưỡng chóp tứ giác O_h có độ bội spin là 1 (dạng 6-a), dạng C_{2v} với độ bội spin là 5 (dạng 6-b). Kết quả cho thấy dạng O_h có đối xứng cao nhất là cấu trúc bền nhất đối với cluster Pd_6.

Cluster Pd_8 cho 2 dạng đồng phân khác nhau, đó là các dạng D_{2d} (dạng 8-a), dạng C_{2v} (dạng 8-b). Dạng bền nhất đối với cluster Pd_8 là dạng D_{2d} có độ bội spin là 5.

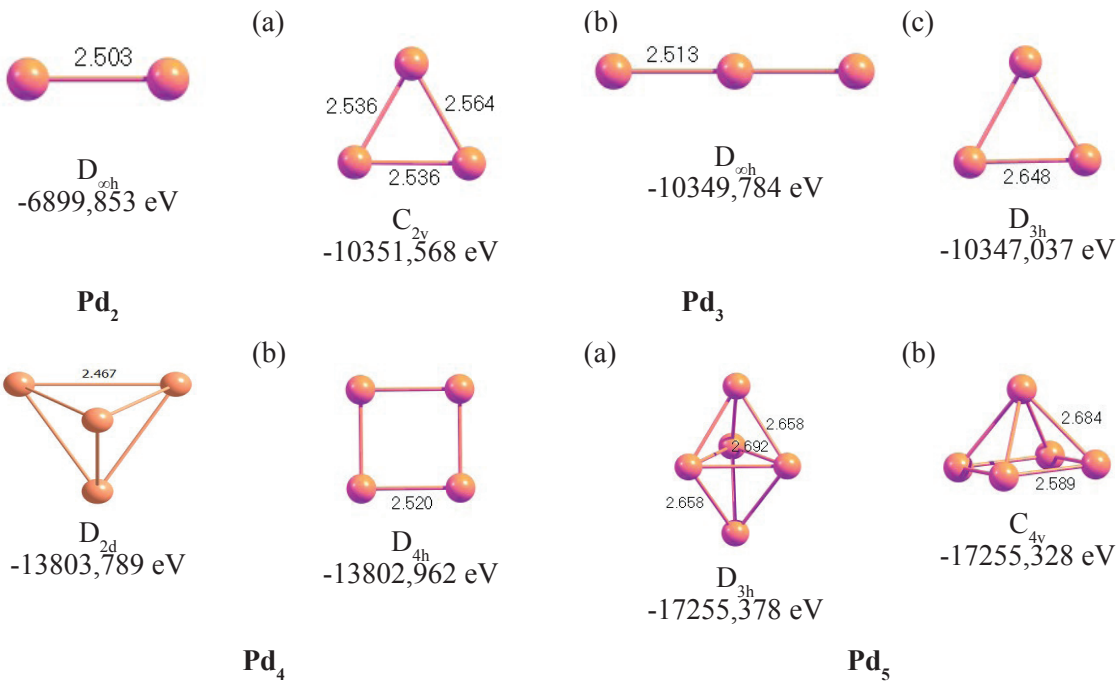
Đối với cluster Pd_9, có 2 dạng cấu trúc đó là dạng cấu trúc có đối xứng C_{2v} với độ bội spin là 7 (dạng 9-a) và dạng cấu trúc D_{3h}. Dạng bền đối với cluster Pd_9 là dạng C_{2v} với độ bội spin là 7.

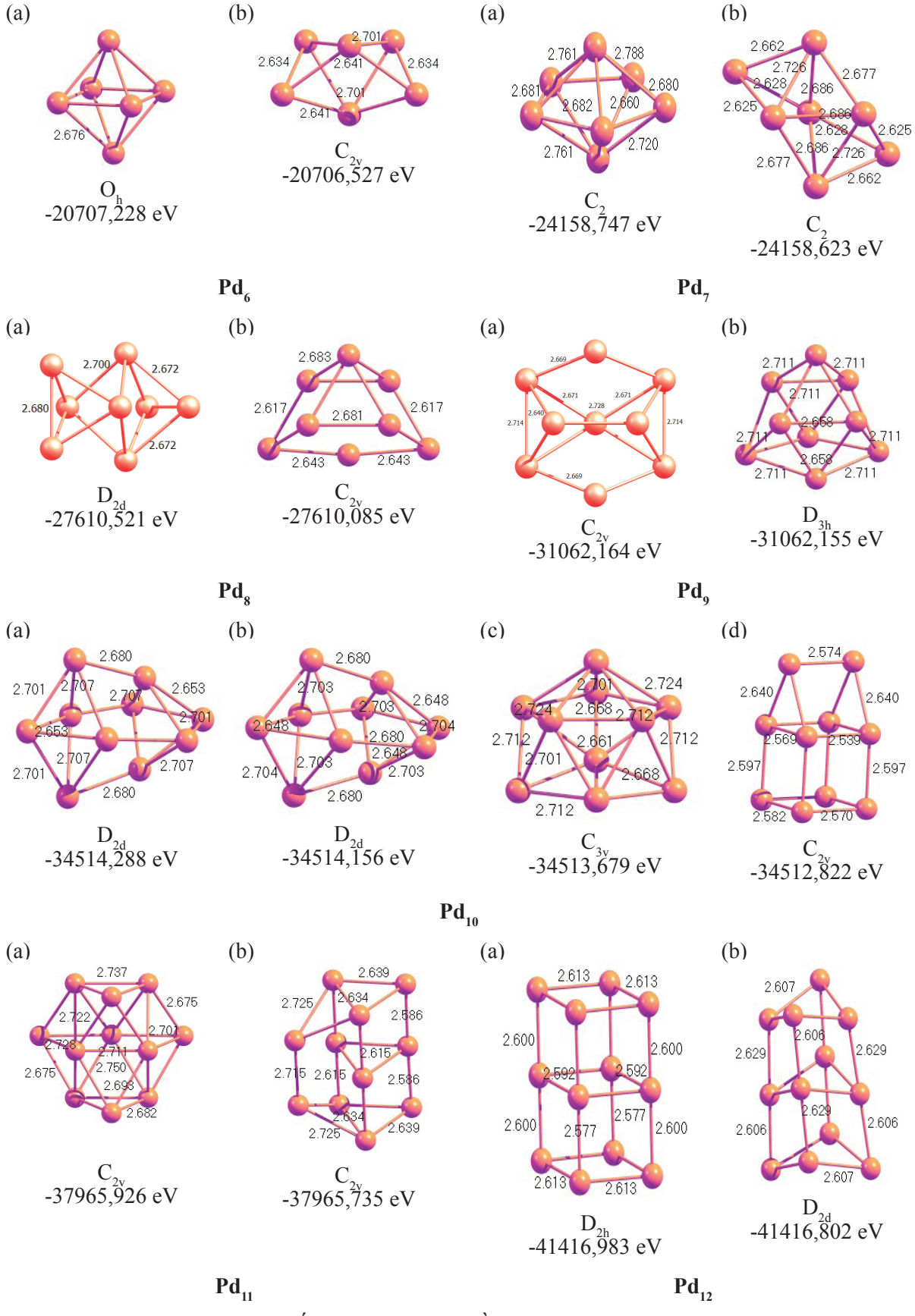
Đối với cluster Pd_{10}, thu được 4 dạng cấu trúc trong đó dạng D_{2d} có độ bội spin là 5 có năng lượng thấp nhất do đó chúng tôi chọn dạng này là cấu trúc bền nhất cho Pd_{10}.

Cluster Pd_{11} cho rất nhiều cấu trúc khác nhau, như dạng cấu trúc bền ứng với năng lượng thấp nhất đối với cluster Pd_{11} là dạng C_{2v} có đội bội spin 5.

Cluster Pd_{12} cho 2 cấu trúc là D_{2h}, D_{2d} có tất cả các tần số đều dương. Trong đó dạng D_{2h} (dạng 12-a) với độ bội là 7 có năng lượng thấp nhất, do đó cấu trúc bền đối với cluster Pd_{12} là cấu trúc có đối xứng D_{2h}.

Trong các đồng phân thu được, cấu trúc có năng lượng thấp nhất và có tính đối xứng cao được xác định là dạng bền của các cluster Pd_n (các cấu trúc a trong hình). Các dạng bền của các Pd_n tương ứng đều có cấu trúc khá đối xứng.





Hình 1. Cấu trúc các dạng đồng phân của cluster Pd_n

Một số đại lượng đặc trưng của các cluster Pd_n

Năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1), năng lượng liên kết Pd-Pd (E_{Pd-Pd}), năng lượng liên kết trung

bình được tính như sau: $I_1 = E(Pd_n^+) - E(Pd_n)$

$E_{Pd-Pd}(Pd_n) = E(Pd) + E(Pd_{n-1}) - E(Pd_n)$

$E_{LKTB} = (n \times E_{Pd} - E_{Pdn})/n$

Các kết quả này được trình bày trong Bảng 2. Từ các giá trị năng lượng thu được có thể thấy rằng giá trị năng lượng liên kết Pd-Pd tăng dần theo số nguyên tử cluster khi n=2÷4, từ Pd_4 đến Pd_{11} thì các cluster có số nguyên tử Pd chẵn có giá trị năng lượng liên kết lớn hơn các cluster có số nguyên tử lẻ kề nó, từ Pd_{11} trở đến Pd_{12} thì giá trị này bắt đầu giảm dần.

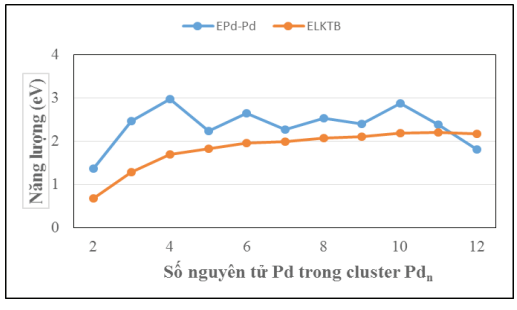
Giá trị năng lượng liên kết trung bình lại tăng đều nhưng tỉ lệ tăng lại giảm khi số nguyên tử Pd trong cluster tăng dần.

Nhìn vào đồ thị *(Hình 3)* ta thấy năng lượng ion hóa thứ nhất của các cluster Pd_n có chứa từ 2-6 nguyên tử có năng lượng ion hóa thứ nhất cao hơn các cluster khác.

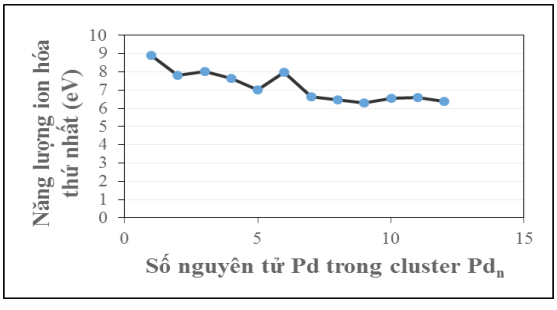
Các kết quả về mức chênh lệch năng lượng của LUMO – HOMO *(Bảng 2)* biến đổi không đều, giá trị cao nhất là cluster Pd_3 2,325 eV

Bảng 2. Một số giá trị đặc trưng của cluster Pd_n (n=1÷12)

Pd_n	Trạng thái spin	í (cm^{-1})	Momen lưỡng cực (D)	Nhóm điểm đối xứng	E_{Pd-Pd} (eV)	E_{LKTB} (eV)	I_{Pdn} (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	I_{Pdn} thực ngiệm
Pd					0,000	0,000	8,923	0,510	8,34
Pd_2	Triplet	208,80	0,000	$D_{\infty h}$	1,363	0,681	7,793	2,142	7,70
Pd_3	Triplet	137,26	0,138	C_{2v}	2,470	1,277	8,026	2,325	
Pd_4	Triplet	102,31	0,000	D_{2d}	2,976	1,702	7,456	1,722	
Pd_5	Triplet	52,79	0,000	D_{3h}	2,229	1,821	7,013	0,825	
Pd_6	Singlet	105,06	0,000	O_h	2,649	1,959	7,785	0,010	
Pd_7	Triplet	7,59	0,000	C_2	2,274	1,987	6,640	0,621	
Pd_8	Quintet	63,87	0,000	D_{2d}	2,528	2,070	6,444	0,613	
Pd_9	Septet	47,30	0,170	C_{2v}	2,398	2,106	6,285	0,712	
Pd_{10}	Quintet	33,90	0,000	D_{2d}	2,879	2,183	6,568	0,542	
Pd_{11}	Quintet	33,34	0,397	C_{2v}	2,392	2,202	6,604	0,069	
Pd_{12}	Septet	7,95	0,000	D_{2h}	1,812	2,170	6,380	0,491	



Hình 2. Đồ thị biến đổi năng lượng liên kết Pd-Pd (E_{Pd-Pd}) và năng lượng liên kết trung bình (E_{LKTB}) của các cluster Pd_n



Hình 3. Đồ thị biến đổi năng lượng ion hóa thứ nhất của các cluster Pd_n

4. Kết luận

Đã tối ưu hóa cấu trúc các đồng phân của các cluster Pd_n với các trạng thái spin khác nhau và tìm ra dạng bền là các cấu trúc có năng lượng thấp nhất tương ứng có độ bền

cao nhất. Từ các cấu trúc bền tính một số đại lượng đặc trưng của các cluster Pd_n như giá trị năng lượng liên kết Pd-Pd trong mỗi cluster, giá trị năng lượng liên kết trung bình, giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất của các cluster, đã so sánh với thực nghiệm cho kết quả tương đồng cao. Tính mức chênh lệch năng lượng HOMO và LUMO. Kết quả thu được cho thấy các cluster kim loại Pd_n là những vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Haekkinen, R.N. Barnett and U.Landman (1999), J. Phys, Chem, A, 103, 9573.
2. Amatayakul, W (2001), "Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars", Journal of Cleaner Production 9 (5): 395.
3. D. M. P. Mingos and D. J Wales, Introduction to cluster chemistry, Prentice Hall, 1990, ISBN 0-13-479049-9.
4. Heck, R (2001), "Automobile exhaust catalysts", Applied Catalysis A: General, 221, 443.
5. Heck, R (2001), "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions", Chemical Engineering Journal, 82, 149.
6. I. Sinfelt, J. H, (1977), Act, Chem, Res, 10, 15.
7. J. A. Alonso (2000), Chem, Rev, 100, 637.
8. J, A, Alonso and N, H, March (1989), Electrons in Metals and Alloys; Academic: London, 1989.
9. K, A, Gingerich and D, L, Cocke (1972), J, Chem, Soc, Chem, Commun, 1, 536
10. M. R. Zakin, D. M. Cox and A. Kaldor (1988), J, Chem, Phys, 89, 1201.
11 M. R. Zakin, D. M. Cox and A. Kaldor (1988), J, Chem, Phys, 89, 1201.
12 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, …, J. A. Pople; Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, (2003).
13 Paola Nava, Marek Sierkaa and Reinhart Ahlrichs, (2003), "Density functional study of palladium clusters", Phys. Chem. Chem. Phys, 5, 3372-3381.
14 W.D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen (1984), Phys, Rev, Lett, 52, 2141.

THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PALADIUM CLUSTERS BY CHEMICAL CALCULATION METHOD

Le Khac Phuong Chi[1], Vi Huu Viet[1], Kieu Ngoc Huynh[2]
[1]Tay Bac University
[2]Phieng khoai Yen Chau- Son La high school

Abtract: *The structure and properties of some Pd_n clusters (n=2÷12) were investigated using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation at BP86 level and the LANL2DZ basis set. We then identified the most stable geometries of the investigated clusters with different spin multiplicities and their properties such as binding energies, LUMO-HOMO gaps, first ionization potentials. A number of research results were compared to experimental data, showing good relevance.*

Keywords: *Paladium cluster, density functional theory (DFT), LUMO-HOMO gap.*

Ngày nhận bài:12/9/2019. Ngày nhận đăng: 14/02/2020
Liên lạc: Lê Khắc Phương Chi; Email: lekhacphuongchidhtb@gmail.com