

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC CLUSTER KIM LOẠI NHÔM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẬT ĐỘ

Lê Khắc Phương Chi¹, Vi Hữu Việt¹, Nguyễn Thị Nga²

¹Trường Đại học Tây Bắc, ² Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Cấu trúc và tính chất của một số clusters Al_n ($n=2-6$) được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) B3LYP với bộ hàm cơ sở Aug-cc-pvtz. 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, năng lượng liên kết trung bình, mức chênh lệch năng lượng LUMO-HOMO. Một số kết quả nghiên cứu đã được so sánh với số liệu thực nghiệm cho thấy sự phù hợp tốt.

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

ĐẶT VẤN ĐỀ

Hóa học lượng tử là một ngành khoa học ứng dụng cơ học lượng tử để giải quyết các vấn đề của hóa học. Đặc biệt nó cho phép nghiên cứu lí thuyết về cấu trúc phân tử và khả năng phản ứng, dự đoán các thông số của phản ứng thí nghiệm,... Áp dụng các phương pháp và phần mềm tính toán để chỉ ra các thông số cấu trúc, loại năng lượng, cơ chế phản ứng, thông số nhiệt động học, các phổ hồng ngoại, phổ khối....

Trong những năm gần đây, công nghệ nano đã tạo những bước đột phá trong lĩnh vực vật liệu, điện tử, công nghệ thông tin, y học.... Ngành Hóa học vật liệu nano trở thành mối quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên cả lý thuyết và thực nghiệm. Kim loại nhôm cũng là một vật liệu được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và phát triển theo công nghệ nano. Bằng cách sử dụng phương pháp phiếm hàm mật

độ chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc và tính chất của một số cluster kim loại Al_n ($n=2-6$).

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09^[2] và các phần mềm hỗ trợ khác như GaussView, ChemCraft, Excel.

Một số phương pháp DFT thường được sử dụng để xác định cấu trúc và tính chất của cluster kim loại như: B3LYP, B3PW91, PB86, BLYP. Tối ưu hóa cấu trúc đồng thời tính năng lượng điểm đơn, năng lượng điểm không và các thông số nhiệt động học của các phân tử theo phương pháp đã chọn ở trên với bộ hàm cơ sở tương ứng Lanl2dz, Aug-cc-pvdz, Aug-cc-pvtz, 6-311++G(d, p).

Kết quả tính toán cho cluster Al_2 được so sánh với số liệu thực nghiệm từ đó lựa chọn phương pháp phù hợp nhất để nghiên cứu cấu trúc, tính chất của các cluster Al_n . Từ các tính toán trên ta thu được các giá trị trong bảng sau:

Phương pháp	Bộ hàm	d(Å)	Sai số (%)	f(cm ⁻¹)	Sai số (%)
BLYP	Lanl2dz	2,884	6,775	220,63	22,80
	Aug-cc-pvdz	2,805	3,850	238,88	16,42
	Aug-cc-pvtz	2,790	3,295	241,37	15,55
	6-311++G(d, p)	2,799	3,628	236,39	17,29
BP86	Lanl2dz	2,867	6,146	231,93	18,85
	Aug-cc-pvdz	2,779	2,888	253,27	11,38
	Aug-cc-pvtz	2,766	2,407	254,87	10,82
	6-311++G(d, p)	2,773	2,666	250,64	12,30

B3PW91	Lanl2dz	2,839	5,109	245,74	14,02
	Aug-cc-pvdz	2,502	7,368	341,33	19,43
	Aug-cc-pvtz	2,487	7,923	344,35	20,49
	6-311++G(d, p)	2,758	2,110	257,95	9,74
B3LYP	Lanl2dz	2,855	5,702	234,82	17,84
	Aug-cc-pvdz	2,771	2,592	256,21	10,35
	Aug-cc-pvtz	2,744	1,592	265,07	7,25
	6-311++G(d, p)	2,762	2,258	254,14	11,08
Thực nghiệm ^[1]		2,701		285,8	

Từ kết quả của bảng 1, chúng ta có thể thấy rằng các giá trị về độ dài liên kết, tần số dao động của cluster Al_2 được tính bằng phương pháp và bộ hàm B3LYP/Aug-cc-pvtz cho kết quả phù hợp với các tính toán và thực nghiệm trước đây^[3]. Cụ thể độ dài liên kết Al-Al là 2,744 Å và tần số dao động là 265,07 cm^{-1} được tham chiếu với thực nghiệm với độ dài liên kết Al-Al là 2,701 Å và tần số dao động là 285,8 cm^{-1} cho sai số nhỏ nhất. Từ đó chúng tôi lựa chọn phương pháp và bộ hàm B3LYP/Aug-cc-pvtz cho các cluster Al_n .

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Cấu trúc của các cluster Al_n

Đối với cluster Al_3 , chúng tôi thu được hai cấu trúc. Trong đó, hình dạng tam giác đều D_{3h} (3a) có năng lượng điểm đơn thấp hơn hình dạng tam giác cân C_{2v} (3b) là 59,738 kcal/mol. Nên cấu trúc bền nhất là tam giác đều D_{3h} với trạng thái spin doublet.

Trong trường hợp của Al_4 , cấu trúc bền nhất là hình thoi C_{2v} (4a) với trạng thái spin


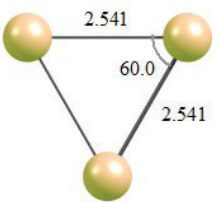
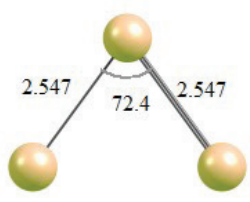
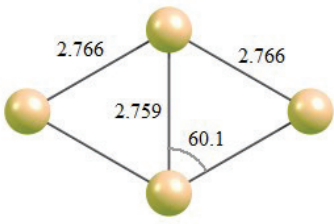
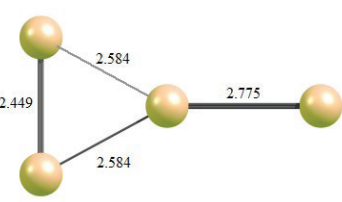
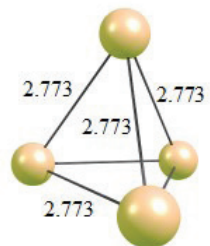
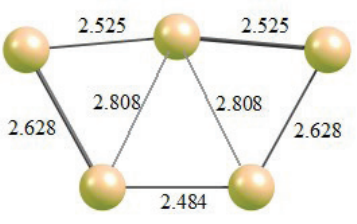
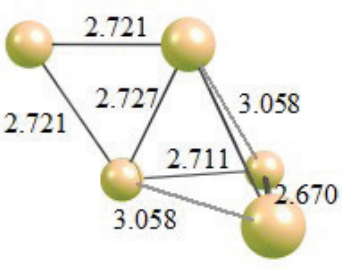
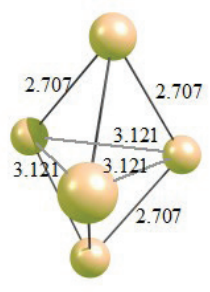
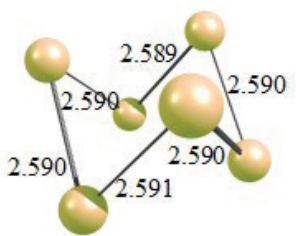
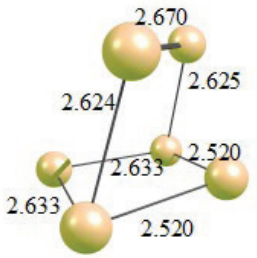
quintet. Cấu trúc C_{2v} (4b) có năng lượng cao hơn (4a) là 4,079 kcal/mol. Ngoài ra, một đồng phân tứ diện C_s (4c) có trạng thái spin quintet nhưng lại có năng lượng tương đối cao (7,216 kcal/mol).

Với cluster Al_5 , ta thu được ba cấu trúc. Trong đó, cấu trúc C_{2v} (5a) phẳng với trạng thái spin doublet là đồng phân bền nhất. Một cấu trúc C_{2v} (5a) khác cao hơn (5b) có trạng thái spin sextet 19,453 kcal/mol. Bên cạnh đó, năng lượng của lưỡng chóp D_{3h} với trạng thái spin sextet (5c) có năng lượng cao hơn 19,829 kcal/mol.

Với cluster Al_6 , ta thu được hai cấu trúc. Trong đó, cấu trúc C_2 (6a) ở trạng thái singlet là đồng phân bền nhất. Cấu trúc C_1 (6b) cao hơn (6a) có trạng thái singlet 1,130 kcal/mol.

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 Al_n (các cấu trúc a trong hình). Các dạng bền của các Al_n tương ứng đều có cấu trúc khá đối xứng.

Bảng 2. Các cấu trúc được tối ưu hóa của các cluster Al_n

Al_n	Cấu trúc tối ưu hóa của cluster Al_n		
Al_2	 <p style="text-align: center;">$D_{\infty h}$</p>		
Al_3	<p>(3a)</p>  <p style="text-align: center;">D_{3h}</p>	<p>(3b)</p>  <p style="text-align: center;">C_{2v}</p>	
Al_4	<p>(4a)</p>  <p style="text-align: center;">C_{2v}</p>	<p>(4b)</p>  <p style="text-align: center;">C_s</p>	<p>(4c)</p>  <p style="text-align: center;">T_d</p>
Al_5	<p>(5a)</p>  <p style="text-align: center;">C_{2v}</p>	<p>(5b)</p>  <p style="text-align: center;">C_2</p>	<p>(5c)</p>  <p style="text-align: center;">D_{3h}</p>
Al_6	<p>(6a)</p>  <p style="text-align: center;">C_2</p>		<p>(6b)</p>  <p style="text-align: center;">C_1</p>

Bảng 3. Độ bội spin, nhóm điểm đối xứng (PG), năng lượng điểm đơn (SPE), năng lượng dao động điểm không (ZPE), năng lượng tổng (E) và năng lượng tương đối (ΔE) của các cluster Al_n (2-6)

Al_n	Độ bội spin	PG	SPE (a.u)	ZPE (kcal/mol)	E (a.u)	ΔE (kcal/mol)	
Al_2	Triplet	$D_{\infty h}$	-484,8291	0,369	-484,8285	0,000	
Al_3	a	Doublet	D_{3h}	-727,2897	1,146	-727,2879	0,000
	b	Sextet	C_{2v}	-727,1943	1,035	-727,1927	59,738
Al_4	a	Quintet	C_{2v}	-969,7389	1,551	-969,7365	0,000
	b	Singlet	C_s	-969,7328	1,716	-969,7300	4,079
	c	Quintet	T_d	-969,7280	1,883	-969,7250	7,216
Al_5	a	Doublet	C_{2v}	-1212,2182	2,699	-1212,2139	0,000
	b	Sextet	C_2	-1212,1865	2,516	-1212,1829	19,453
	c	Sextet	D_{3h}	-1212,1863	2,299	-1212,1823	19,829
Al_6	a	Singlet	C_2	-1454,6960	3,550	-1454,6903	0,000
	b	Singlet	C_1	-1454,6942	3,596	-1454,6885	1,130

Như vậy, các cluster Al_n nhỏ ($n=2-6$) bền hơn ở dạng phẳng. Điều này phù hợp với thực nghiệm và các tính toán trước đây. Đối với các cluster chứa tối đa 5 nguyên tử, đặc điểm cấu trúc của các đồng phân có năng lượng thấp nhất là mặt phẳng (planar), phù hợp với các nghiên cứu thực nghiệm trước đây^[3]. Với cluster Al_6 đặc điểm cấu trúc phát triển theo cấu trúc không gian ba chiều (three – dimensional).

Một số đại lượng đặc trưng của các cluster Al_n

Bảng 4. Năng lượng liên kết Al-Al (eV) của các cluster Al_n ($n=2-6$).

Al_n	E_{Al-Al} (eV)	E_{Al-Al} (eV) (thực nghiệm)
Al_2	1,331	1,432
Al_3	1,889	1,870
Al_4	1,595	2,092
Al_5	2,380	2,289
Al_6	2,352	1,916

Khi tối ưu hoá cấu trúc các cluster Al_n của B.K. Rao, P. Jena đã sử dụng phương pháp BPW91^[4], ta thấy kết quả tính toán bằng phương

Năng lượng liên kết E_{Al-Al} .

Năng lượng liên kết Al – Al cho biết cụ thể hơn về độ bền và sự phụ thuộc độ bền của các cluster vào kích cỡ của chúng và được tính theo công thức:

$$E_{Al-Al(Al_n)} = E_{Al_{n-1}} + E_{Al} - E_{Al_n}$$

Giá trị năng lượng liên kết được chúng tôi tính toán và so sánh với thực nghiệm cho kết quả phù hợp cao một lần nữa khẳng định phương pháp và bộ hàm được lựa chọn là hoàn toàn phù hợp.

pháp B3LYP/Aug-cc-pvtz gần với giá trị thực nghiệm hơn.

Năng lượng liên kết trung bình E_{LKTb}

$$E_{LKTb} = (n \times E_{Al} - E_{Al_n}) / n$$

Năng lượng liên kết trung bình được tính theo công thức:

Bảng 5. Giá trị năng lượng liên kết trung bình (E_{LKTb})(eV).

Al_n	E_{LKTb} (eV)	E_{LKTb} (eV) (Thực nghiệm ^[4])
Al_2	0,660	0,707
Al_3	1,070	1,088
Al_4	1,201	1,340
Al_5	1,437	1,524
Al_6	1,589	1,587

So sánh với thực nghiệm ta thấy kết quả tính toán năng lượng liên kết trung bình của các clusters Al_n (n=2-6) có kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm.

Độ chênh lệch năng lượng LUMO – HOMO.

Kết quả tính toán các giá trị năng lượng E_{LUMO} , E_{HOMO} và $\Delta_{LUMO-HOMO}$ được trình bày trong bảng sau:

Bảng 6. Giá trị năng lượng LUMO (eV), HOMO (eV) và mức chênh lệch năng lượng LUMO – HOMO (eV) của các cluster Al_n

Al_n	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	$\Delta_{LUMO-HOMO}$ $\Delta_{LUMO-HOMO}$ (eV)
Al_2	-2,93	-4,21	1,28
Al_3	-3,18	-4,64	1,46
Al_4	-3,47	-4,67	1,20
Al_5	-3,33	-4,98	1,65
Al_6	-3,41	-5,08	1,68

Phân tích giá trị mức chênh lệch năng lượng LUMO – HOMO (eV) của các cluster Al_n biến đổi không đều, giá trị cao nhất của Al_6 ứng với 1,68 eV, giá trị thấp nhất là của cluster Al_2 ứng với 1,28 eV.

So sánh với mức năng lượng LUMO – HOMO của một số vật liệu bán dẫn được

sử dụng phổ biến hiện nay (bảng 7) có thể dự đoán rằng các cluster Al_n sẽ trở thành vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng hoặc làm chất nền cho các vật liệu bán dẫn III – IV (InGaAs và GaInNAs), được sử dụng trong đèn LED hồng ngoại....

Bảng 7. Giá trị chênh lệch năng lượng LUMO – HOMO của một số vật liệu bán dẫn phổ biến hiện nay^[1].

Một số vật liệu bán dẫn phổ biến	$\Delta_{LUMO-HOMO}$ $\Delta_{LUMO-HOMO}$ (eV)	Ứng dụng
Si	1,11	Làm các mạch tích hợp,..
GaAs	1,43	Làm nền cho các vật liệu bán dẫn III – IV (InGaAs và GaInNAs), được sử dụng trong đèn LED hồng ngoại...
SiC	2,30 – 3,00	Sử dụng trong đèn LED
InN	0,7	Sử dụng trong tế bào năng lượng mặt trời...
GaN	3,44	Sử dụng trong đèn LED xanh, lase xanh,...
BN	5,96 - 6,36	Sử dụng trong đèn LED UV

KẾT LUẬN

Đã tối ưu hóa cấu trúc các đồng phân của cluster Al_n với các trạng thái spin khác nhau và chỉ 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 Al_n như giá trị năng lượng liên kết Al-Al trong mỗi cluster, giá trị năng lượng liên kết trung bình, 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 Al_n là những vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phan Thị Thùy, *Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc, tính chất một số cluster kim loại bạc*, Luận văn thạc sĩ khoa học hóa học,

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, (2011).

[2] M. R. Zakin, D. M. Cox and A. Kaldor (1988), *J. Chem. Phys.*, 89, 1201.

[3] Feng-Chuan Chuang, C. Z. Wang, and K. H. Ho, *Ames Laboratory-U.S. Department of Energy and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA* (2006).

[4] B.K. Rao, P. Jena, *Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: a comprehensive analysis*, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1890–1904.

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 cá

THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURES AND SOME PROPERTIES OF ALUMINIUM CLUSTERS BY METHOD CHEMICAL CALCULATION

Le Khac Phuong Chi¹, Vi Huu Viet¹, Nguyen Thi Nga²

¹Tay Bac University

²Hanoi National University of Education

Summary: Structure and some properties of Al_n clusters ($n=2\div 6$) have been investigated using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation at B3LYP level and the Aug-cc-pvtz basis set. We have identified the most stable geometries of the investigated clusters with different spin multiplicities and their properties such as binding energies, LUMO-HOMO gaps.

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

Ngày nhận bài: 15/7/2020. Ngày nhận đăng: 16/9/2020

Liên lạc: Email: lekhacphuongchidhtb@gmail.com