



CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CLUSTER GERMANI PHA TẠP CROM Ở DẠNG CATION VÀ ANION $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$)

Nguyễn Đức Minh^{1,2}, Dương Tuấn Quang², Vũ Thị Ngân^{3*}

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình

² Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Huế, 32 Lê Lợi, Huế, Thừa Thiên Huế

³ Khoa Hóa học, Phòng Thí nghiệm hóa học tính toán và mô phỏng, Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

Tóm tắt: Cấu trúc hình học và tính chất electron của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$) được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Kết quả tính toán về cấu trúc cho thấy cluster Ge_nCr^- tạo cấu trúc lồng bền với $n = 10$, trong khi đó, cluster Ge_nCr^+ vẫn tồn tại cấu trúc hở. Quy luật hình thành của cluster là thay thế 1 nguyên tử Cr trong cluster Ge_{n+1} bằng 1 nguyên tử Cr đối với cluster cation và cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào cấu trúc bền nhất của cluster $\text{Ge}_{n-1}\text{Cr}^-$ đối với cluster anion. Các thông số năng lượng như năng lượng liên kết trung bình (E_b), năng lượng phân ly (E_f), năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO, năng lượng ion hóa (IP) và ái lực electron (EA) được thảo luận một cách chi tiết. Phân tích mật độ electron cho thấy nguyên tử Cr mang điện tích dương đối với toàn bộ cluster cation và cluster anion với $n \leq 8$ còn với $n \geq 9$ thì ngược lại.

Từ khóa: Cluster germani pha tạp, cluster cation Ge_nCr^+ , cluster anion Ge_nCr^- , cấu trúc cluster.

1 Giới thiệu

Khoa học cluster thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong những năm gần đây bởi những tính chất mới và những ứng dụng quan trọng của nó trong nhiều lĩnh vực như vật liệu, điện tử, xúc tác, y sinh ...[1] Trong số đó, cluster germani là vật liệu tiềm năng cho nhiều lĩnh vực nên được nghiên cứu rộng rãi cả lý thuyết và thực nghiệm nhằm làm rõ những vấn đề như cấu trúc, tính chất, từ tính và tìm kiếm những tính chất mới [2-5]. Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy cluster germani nguyên chất có hoạt tính hóa học cao nhưng khi pha tạp các kim loại thì tính chất của nó thay đổi và có thể ứng dụng để xây dựng nên vật liệu khối với những tính chất đặc biệt [6-11]. Vì vậy, nghiên cứu sự ảnh hưởng của kích thước, vị trí của nguyên tử pha tạp cũng như số lượng electron đến tính chất vật lý và hóa học của cluster có ý nghĩa rất lớn.

Bên cạnh đó, dưới ánh sáng của hóa học lượng tử đã tạo nên những chương trình tính toán cho phép khám phá thêm nhiều đặc điểm và tính chất mới của cluster. Một trong những phương pháp thường được sử dụng là phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) [6-11]. Đây là phương pháp tính toán cho kết quả có độ tin cậy cao với nhiều mức lý thuyết khác nhau. Hơn

* Liên hệ: nguyenducminh1070@gmail.com

Nhận bài: 18-8-2017; Hoàn thành phản biện: 21-9-2017; Ngày nhận đăng: 27-11-2017

nữa, khi mức lý thuyết càng cao thì kết quả càng chính xác nhưng thời gian tính lại kéo dài. Vì vậy, các cấu trúc sẽ được tối ưu hóa ở mức thấp rồi tăng dần ở mức cao nhằm kiểm soát thời gian cho phù hợp.

Crom là một kim loại chuyển tiếp 3d và thường được dùng để pha tạp vào các cluster khác nhau nhưng chưa được hệ thống một cách đầy đủ và chi tiết [8-11,18]. Kết quả của nhóm nghiên cứu Neha Kapila cho rằng từ tính của cluster Ge_nCr ($n = 6-10$) có giá trị cao ($6\mu_B$) và cấu trúc hở vẫn tồn tại khi $n = 10$ [8]. Điều này đặt ra nghi ngờ cho các nhà nghiên cứu vì các cluster pha tạp kim loại thường tạo cấu trúc lồng với $n = 10$ và khi đó chúng tồn tại ở trạng thái spin thấp [4-6, 10]. Tuy nhiên, khi nghiên cứu cluster germani pha tạp crom dạng trung hòa Ge_nCr ($n = 1-10$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ đã cho thấy cấu trúc lồng xuất hiện với $n = 10$ và độ bền cluster tăng khi pha tạp crom [9]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Kapil Dhaka khi nghiên cứu về cấu trúc và từ tính của cluster Ge_nCr ($n = 1-17$) cũng nhận thấy cluster $Ge_{10}Cr$ tạo cấu trúc lồng bền. Từ tính của cluster có giá trị cao ($2\mu_B$) tại $n = 6$ do sự phân bố không đồng đều của electron anpha và beta trên orbital của Cr và khi kích thước tăng ($n = 7-17$) thì từ tính không còn nữa ($0\mu_B$) [10]. Nhưng khi nghiên cứu cluster Ge_nCr với kích thước lớn hơn ($n = 15-29$) lại thấy các cấu trúc bền là cấu trúc lồng và từ tính của chúng khá lớn ($2,1-6\mu_B$) [11]. Như vậy, ở đây chưa có sự thống nhất về cấu trúc cũng như tính chất của cluster germani pha tạp crom dạng trung hòa đồng thời chưa tìm thấy được quy luật rõ ràng. Hơn nữa, chưa có sự so sánh và đánh giá một cách chi tiết việc thêm hoặc bớt electron có ảnh hưởng gì đến cấu trúc và tính chất của cluster germani pha tạp crom [9-11].

Từ đó cho thấy, việc tìm hiểu cấu trúc, tính chất của cluster có kích thước nhỏ dưới ảnh hưởng của điện tích và kích thước có ý nghĩa quan trọng đối với việc tìm hiểu quy luật hình thành cluster và xây dựng nên các vật liệu mới từ các đơn vị cấu trúc nhỏ. Vì vậy, chúng tôi muốn nghiên cứu "*Cấu trúc, tính chất của cluster germani pha tạp crom $Ge_nCr^{+/-(n = 6-10)}$ ở dạng anion và cation*" bằng phương pháp phiếm hàm mật độ nhằm làm rõ ảnh hưởng của điện tích đến cấu trúc và tính chất của cluster.

2 Phương pháp tính toán

Tất cả các cấu trúc của cluster $Ge_nCr^{+/-(n = 6-10)}$ được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Function Theory) ở mức B3P86/6-311+G(d). Phương pháp B3P86 là phương pháp phiếm hàm lai hóa với sự kết hợp của phiếm hàm tương quan gồm 3 tham số của Becker và phiếm hàm trao đổi Pwong (P86). Đây là phương pháp hiệu quả trong tính toán cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp [9,13,14]. Bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) là bộ hàm cơ sở ở mức cao kết hợp với hàm phân tán và hàm phân cực, cho phép tính toán toàn bộ electron của

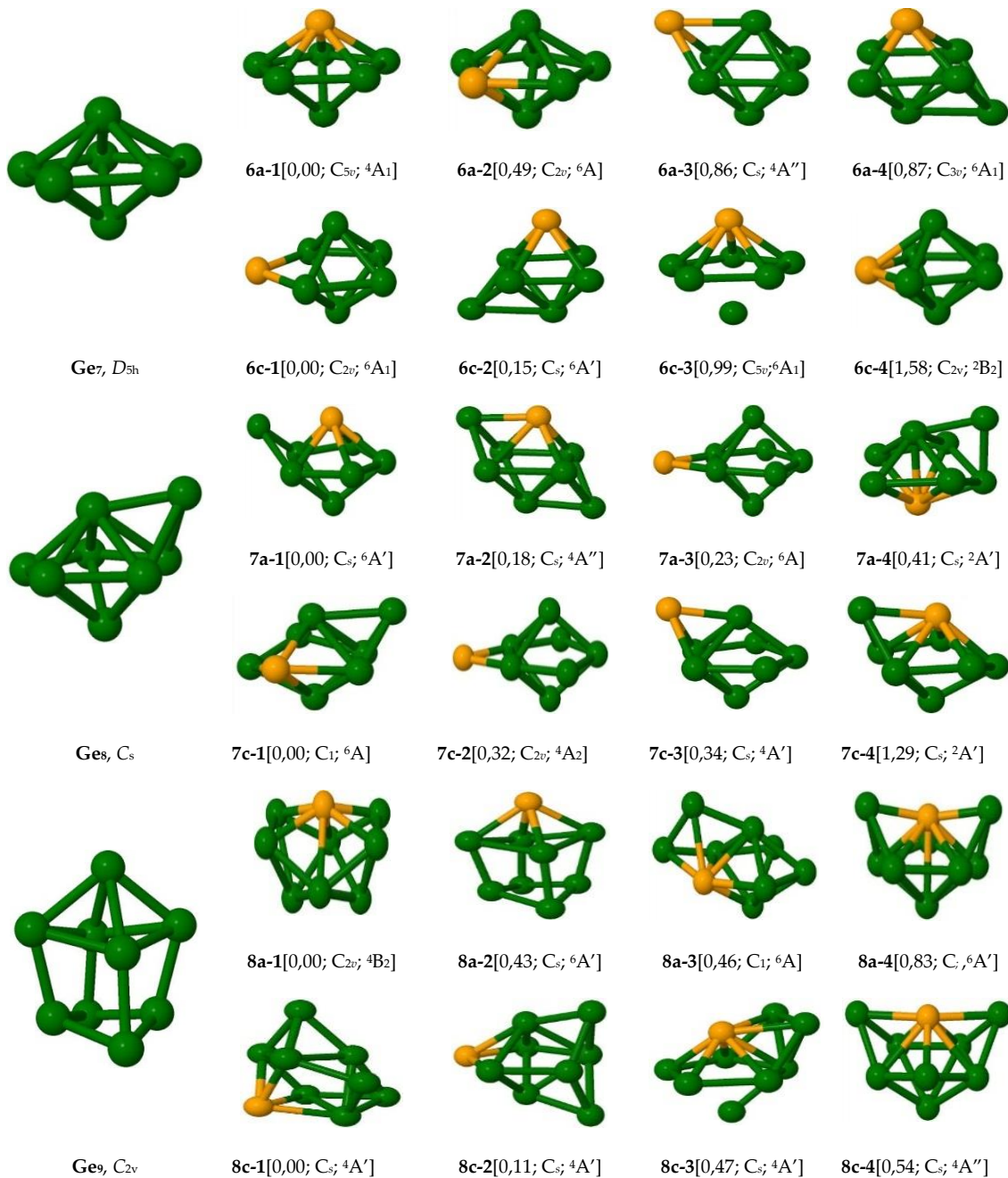
hệ. Tần số dao động ảo cũng được tính toán để chắc chắn rằng năng lượng của cluster là cực tiểu trên bề mặt thế năng. Phân tích mật độ electron bằng chương trình NBO 5.0[15] ở cùng mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Tất cả mọi tính toán được thực hiện trên chương trình Gaussian E03[16] tại phòng thí nghiệm Hóa học mô phỏng và tính toán, Đại học Quy Nhơn.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Cấu trúc của các đồng phân cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{7+}$ ($n = 6-10$)

Tiến hành tối ưu hóa cấu trúc của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{7+}$ ($n = 6-10$) với các dạng hình học khác nhau tương ứng với độ bội spin khác nhau, chúng tôi thu được các đồng phân bền có mức năng lượng từ thấp đến cao và thể hiện trong Hình 1. Chúng tôi quy ước quả cầu màu xanh lá cây là của nguyên tử Ge, quả cầu màu vàng là của nguyên tử Cr và kí hiệu trong [] lần lượt là năng lượng tương đối, nhóm điểm đối xứng và trạng thái electron. Các đồng phân được sắp xếp theo thứ tự năng lượng tương đối tăng dần và kí hiệu na-1, na-2, na-3 ... cho cluster anion và nc-1, nc-2, nc-3 ... cho cluster cation.

Cluster $\text{Ge}_6\text{Cr}^{7+}$: Cấu trúc có năng lượng thấp nhất của cả anion **6a-1** và cation **6c-1** đều có dạng lưỡng tháp ngũ giác nhưng khác nhau về vị trí của nguyên tử pha tạp Cr, nhóm điểm đối xứng, trạng thái electron và đều được hình thành bằng cách thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_7 bằng 1 nguyên tử Cr. Đồng phân anion **6a-1** có nguyên tử Cr ở đỉnh của lưỡng tháp ngũ giác với đối xứng cao C_{5v} , ở trạng thái quartet 4A_1 với độ dài liên kết nhỏ nhất của Ge-Ge là 2,52Å và độ dài nhỏ nhất của Ge-Cr là 2,66Å còn đồng phân cation **6c-1** thì nguyên tử Cr nằm ở trên ngũ giác, đối xứng C_{2v} , ở trạng thái sextet 6A_1 và có độ dài liên kết Ge-Ge nhỏ nhất bằng 2,5Å còn độ dài liên kết Ge-Cr nhỏ nhất là 2,7Å. Cấu trúc **6a-1** cũng là dạng cấu trúc bền nhất của cluster Ge_nM^- ($\text{M}=\text{Co}, \text{V}, \text{Zr}$)[4,6,12] còn cấu trúc **6c-1** là cấu trúc bền nhất của cluster dạng trung hòa Ge_6Cr [8]. Có cấu trúc tương tự như đồng phân cation **6c-1**, đồng phân anion **6a-2** có năng lượng tương đối cao hơn đồng phân **6a-1** là 0,49eV. Hai đồng phân **6a-3** và **6a-4** có cấu trúc tương tự nhau và có năng lượng tương đối so với **6a-1** lần lượt là 0,86 và 0,87eV. Đồng phân **6c-2** có cấu trúc tương tự **6a-4** và có năng lượng cao hơn **6c-1** là 0,15eV. Đồng phân **6c-3** có cấu trúc và nhóm điểm đối xứng giống với đồng phân bền nhất của dạng anion **6a-1** nhưng có năng lượng tương đối so với **6c-1** là 0,99eV. Đồng phân **6c-4** có cấu trúc tương tự **6c-1** nhưng ở trạng thái spin thấp (doublet) và có năng lượng cao hơn **6c-1** là 1,58eV.



Hình 1. Các đồng phân bền của cluster Ge_nCr^{-/+} (n=6-8)

Cluster $\text{Ge}_7\text{Cr}^{-/+}$: Đồng phân bền nhất của anion **7a-1** và cation **7c-1** có cấu trúc tương tự nhau và tương tự cấu trúc cluster dạng trung hòa Ge_7Cr [8]. Cả 2 cùng có dạng lưỡng tháp ngũ giác với 1 nguyên tử Ge nằm ở bề mặt lưỡng tháp. Đồng phân này được tạo thành bằng cách cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào cluster $\text{Ge}_6\text{Cr}^{-/+}$ bền nhất hoặc thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_7 bằng 1 nguyên tử Cr. Đồng phân **7a-1** bền ở trạng thái sextet 6A_1 , với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt là 2,46 và 2,67Å. Cấu trúc **7a-1** cũng là đồng phân bền nhất của cluster dạng anion germani pha tạp V, Ti, Co[3,4,11]. Xiangy Kong cũng cho rằng đây là cấu trúc của đồng phân có năng lượng thấp nhất của cluster Si_7Cr^- [18]. Đồng phân **7a-2** có dạng lưỡng tháp tứ giác với 2 nguyên tử Ge nằm ở 2 mặt và có năng lượng cao hơn so với đồng phân **7a-1** là 0,18eV. Đồng phân **7a-3**, **7a-4** đều có dạng lưỡng tháp ngũ giác với 1 nguyên tử Ge hoặc Cr gắn vào bề mặt của nó và có năng lượng cao hơn so với đồng phân **7a-1** lần lượt là 0,23 và 0,41eV. Đồng phân **7c-1** có đối xứng C_1 ở trạng thái sextet $6A$ với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt là 2,49 và 2,70Å. Đồng phân **7c-2**, **7c-3** và **7c-4** có cấu trúc tương tự như đồng phân **7c-1** chỉ khác nhau về vị trí của nguyên tử Cr và có năng lượng cao hơn đồng phân **7c-1** lần lượt là 0,32; 0,34 và 1,29 eV.

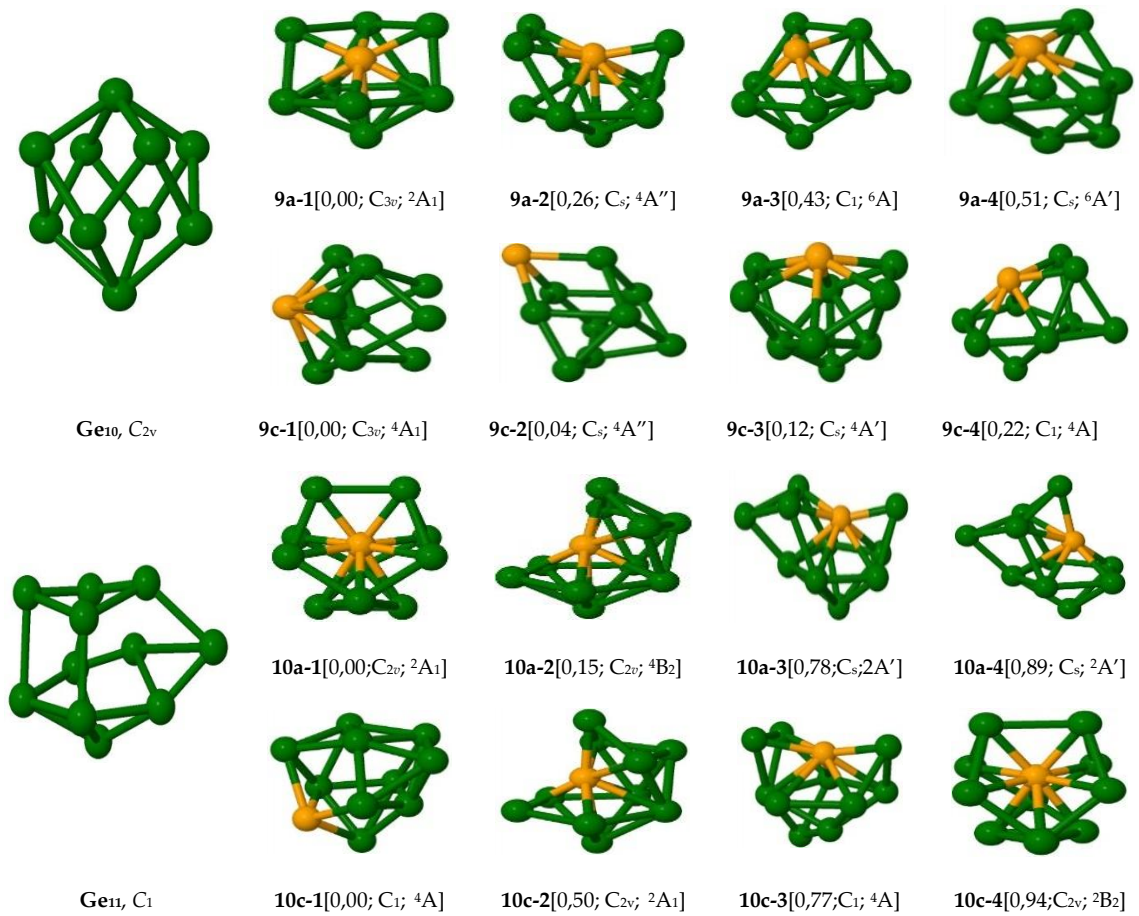
Cluster $\text{Ge}_8\text{Cr}^{-/+}$: Đồng phân bền nhất của anion **8a-1** có dạng lưỡng tháp ngũ giác với đỉnh là Cr và 2 nguyên tử Ge ở mặt lưỡng tháp, có đối xứng cao C_{3v} , ở trạng thái quartet 4B_2 với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt là 2,46 và 2,64Å. Đồng phân này được hình thành bằng cách cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào đồng phân bền của cluster Ge_7Cr^+ . Đây cũng là cấu trúc bền khi pha tạp kim loại V, Ti, Co vào cluster germani[4,5,12]. Trong khi đó, đồng phân **8a-2** có cấu trúc giống với cluster Ge_9 và có năng lượng tương đối so với đồng phân **8a-1** là 0,43eV. Cấu trúc **8a-2** là cấu trúc bền của cluster Si_8Cr^- [18] và Ge_8Cr [9]. Hai đồng phân **8a-3**, **8a-4** có dạng cấu trúc tương tự **8a-1** nhưng vị trí của 2 nguyên tử Ge gắn ở mặt bên của lưỡng tháp thì khác nhau và có năng lượng cao hơn đồng phân **8a-1** lần lượt là 0,46 và 0,83eV. Đối với dạng cation, đồng phân bền nhất **8c-1** có cấu trúc dạng lăng trụ hình thoi lệch ở trạng thái quartet $^4A'$ với độ dài liên kết Ge-Ge là 2,50Å và độ dài liên kết Ge-Cr là 2,63Å. Cấu trúc này cũng xem như được hình thành bằng cách thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_9 bằng 1 nguyên tử Cr. Các đồng phân **8c-2**, **8c-3** và **8c-4** kém bền hơn và có năng lượng tương đối so với **8c-1** lần lượt là 0,11; 0,47 và 0,54eV.

Cluster $\text{Ge}_9\text{Cr}^{-/+}$: Cấu trúc có năng lượng thấp nhất của cluster anion **9a-1** có dạng bán lồng và được tạo thành bằng cách thêm 1 nguyên tử Ge vào cluster bền nhất của Ge_8Cr^- . Cấu trúc bền nhất của Ge_9Cr^- khác với cấu trúc bền nhất của Si_9Cr^- [18] và Ge_9Cr [9] nhưng giống với cấu trúc bền nhất của Ge_9M^- (M=Co, V, Ti)[4,5,12]. Đồng phân **9a-1** bền với đối xứng cao C_{3v} , ở trạng thái doublet 2A_1 với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt bằng 2,65 và 2,38Å. Các đồng phân **9a-2**, **9a-3** và **9a-4** kém bền hơn và có năng lượng tương đối so với đồng phân **9a-1** lần lượt

là 0,26; 0,43 và 0,51 eV. Đồng phân có năng lượng thấp nhất của cation là **9c-1**; đồng phân này có dạng gồm 3 tam giác chồng lệch lên nhau và nguyên tử Cr nằm trên đỉnh của nó, có đối xứng cao C_{3v} , ở trạng thái quartet 4A_1 với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt là 2,5 và 2,78Å. Cấu trúc này được hình thành bằng cách thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_{10} bằng 1 nguyên tử Cr. Đồng phân **9c-2** cũng khá bền, chỉ chênh lệch so với đồng phân bền nhất 0,04eV. Các đồng phân **9c-3** và **9c-4** kém bền hơn và có năng lượng cao hơn so với **9c-1** lần lượt là 0,12 và 0,22eV.

Cluster $Ge_{10}Cr^{7+}$: Đối với dạng anion, đồng phân bền nhất **10a-1** là cấu trúc lồng và có đối xứng cao C_{2v} , ở trạng thái spin thấp doublet 2A_1 với độ dài liên kết Ge-Ge lần lượt là 2,59 và 2,43Å. Đồng phân **10a-1** thì được hình thành bằng cách cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào của đồng phân **9a-1**. Đồng phân **10a-2** có dạng 2 lưỡng tháp ngũ giác với đỉnh chung là nguyên tử Cr và có năng lượng lớn hơn đồng phân **10a-1** là 0,15eV. Các đồng phân **10a-3**, **10a-4** kém bền hơn và có năng lượng lớn hơn **10a-1** lần lượt là 0,78 và 0,89eV. Cấu trúc có năng lượng thấp nhất của cation **10c-1** tồn tại ở dạng hở ở trạng thái spin cao quartet 4A_1 với độ dài liên kết Ge-Ge và Ge-Cr lần lượt là 2,56 và 2,54Å; cấu trúc này có thể xem như được tạo thành bằng cách thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_{11} bằng 1 nguyên tử Cr. Đồng phân **10c-4** có cấu trúc giống với cấu trúc của đồng phân bền nhất dạng anion **10a-1** nhưng có năng lượng tương đối so với **10c-1** là 0,94eV. Đồng phân **10c-2** và **10c-3** có năng lượng cao hơn so với **10c-1** lần lượt là 0,50 và 0,77eV. Cấu trúc của đồng phân **10a-1** cũng là cấu trúc ở trạng thái cơ bản của cluster trung hòa $Ge_{10}Cr$ và cluster anion Ge_nM^- ($M=Ti, V, Co, Zr$)[4-6,12]. Từ đó cho thấy cấu trúc hình học của cluster dạng anion tương tự cluster dạng trung hòa nhưng khác với cluster dạng cation.

Tóm lại, sau khi xem xét và so sánh cấu trúc của cluster germani pha tạp crom dạng anion, cation, trung hòa và cluster germani nguyên chất chúng tôi thấy rằng cấu trúc bền của cluster có sự khác nhau nhỏ nhưng mỗi cluster lại có quy luật hình thành riêng. Trong đó, quy luật hình thành của cluster Ge_nCr^+ là thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_{n+1} bằng 1 nguyên tử Cr, trong khi đó đối với cluster anion Ge_nCr^- là cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào đồng phân bền nhất của cluster $Ge_{n+1}Cr^-$. Cluster dạng anion tạo cấu trúc lồng bền với $n = 10$ tương tự như cấu trúc dạng trung hòa còn cluster cation thì vẫn ưu tiên cấu trúc hở.



Hình 2. Các đồng phân bền của cluster Ge_nCr^{-/+} (n=9-10)

3.2 Độ bền của cluster

Để tìm mối quan hệ giữa cấu trúc và độ bền của cluster Ge_nCr^{-/+} (n = 6-10), chúng tôi xác định các thông số năng lượng như năng lượng liên kết trung bình (E_b), năng lượng phân ly (E_f), ái lực electron (EA) và năng lượng ion hóa (IP) qua các biểu thức như sau:

$$E_b(\text{Ge}_{n+1}\text{Cr}^-) = [E(\text{Cr}) + E(\text{Ge}^-) + (n-1)E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{Cr}^-)]/(n+1) \quad (1)$$

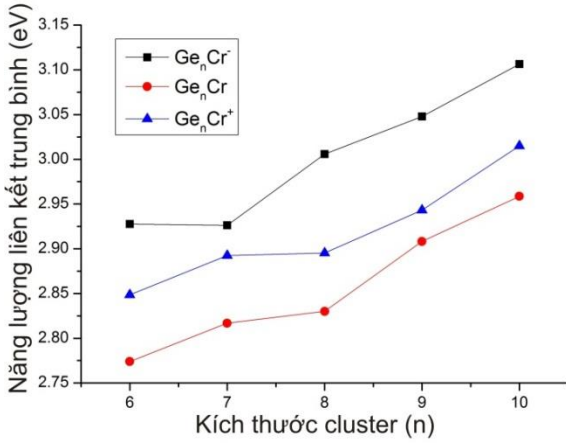
$$E_b(\text{Ge}_{n+1}\text{Cr}^+) = [E(\text{Cr}^+) + nE(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{Cr}^+)]/(n+1) \quad (2)$$

$$E_f(\text{Ge}_{n+1}\text{Cr}^-/+) = [E(\text{Ge}_{n-1}\text{Cr}^-/+) + E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{Cr}^-/+)] \quad (3)$$

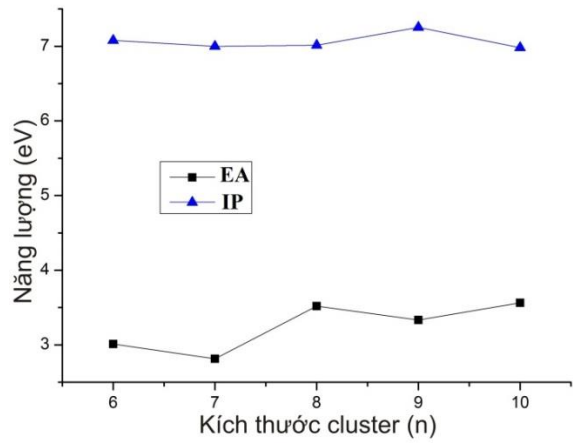
$$EA(\text{Ge}_n\text{Cr}) = E(\text{Ge}_n\text{Cr}) - E(\text{Ge}_n\text{Cr}^-) \quad (4)$$

$$IP(GenCr) = E(GenCr+) - E(GenCr) \tag{5}$$

Trong đó E là tổng năng lượng của hệ tương ứng ở trạng thái cơ bản. Kết quả được thể hiện trong Hình 3, Hình 4 và Bảng 1.



Hình 3. Năng lượng liên kết trung bình của cluster Ge_nCr^{-/0/+} (n = 6-10)



Hình 4. Ái lực electron và năng lượng ion hóa của cluster Ge_nCr (n = 6-10)

Từ Hình 3 cho thấy năng lượng liên kết trung bình của cluster dạng cation và anion tăng khi kích thước tăng. Trong đó, năng lượng liên kết trung bình của cluster Ge_nCr^{-/+} (n = 6-10) giảm dần theo thứ tự Ge_nCr⁻ > Ge_nCr⁺ > Ge_nCr. Điều này chỉ ra rằng, khi thêm hay bớt 1 electron trong cluster Ge_nCr đều làm cho độ bền của nó tăng lên. Như vậy, thông qua năng lượng liên kết trung bình có thể đánh giá rằng cluster anion bền hơn cluster trung hòa và cation còn cluster cation bền hơn cluster trung hòa. Giá trị năng lượng phân ly của cluster Ge_nCr^{-/+} được tính toán và thể hiện trong Bảng 1. Cluster anion đạt giá trị lớn nhất với n = 6, 8, 10 và nhỏ nhất với n = 7 trong khi đó cluster cation đạt giá trị cao nhất với n = 6, 10 và nhỏ nhất với n = 8. Điều này chỉ ra rằng, những cluster này có độ bền lớn hơn so với các cluster khác.

Bảng 1. Năng lượng phân ly (eV) của cluster Ge_nCr^{-/0/+}(n = 6-10)

Cluster	6	7	8	9	10
Ge _n Cr ⁻	3,64	2,92	3,64	3,42	3,69
Ge _n Cr	3,49	3,12	2,94	3,61	3,46
Ge _n Cr ⁺	3,65	3,20	2,92	3,37	3,73

Để hiểu rõ hơn khi thêm hay bớt electron có ảnh hưởng như thế nào đến độ bền hóa học của cluster, chúng tôi xem xét năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$) và thể hiện trong Hình 4. Giá trị năng lượng ion hóa của cluster Ge_nCr thay đổi rất nhỏ, từ 6,98-7,25eV chứng tỏ không có sự biến đổi lớn về cấu trúc của dạng cation và dạng trung hòa. Giá trị này xấp xỉ với năng lượng ion hóa của cluster germani Ge_{n+1} tương ứng mà thực nghiệm đo được, trong khoảng 6,55-7,76eV[3]. Ái lực electron của cluster Ge_nCr có giá trị từ 2,81-3,56 và chênh lệch rất nhỏ. Thực nghiệm cũng đã xác định được, ái lực electron của cluster Ge_{n+1} có giá trị 1,8-2,92 eV thấp hơn so với ái lực electron của cluster Ge_nCr [2]. Chúng tôi cũng so sánh với số liệu thực nghiệm khi tính ái lực electron của 1 số cluster như Ge_nV^- [4], Ge_nCo^- [12], Ge_nTi^- [5], Si_nCr^- [18]. Kết quả cho thấy, ái lực electron của cluster Ge_nCr đều lớn hơn so với cluster khác và chỉ chênh lệch nhau một lượng nhỏ.

3.3 Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO

Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO là sự chênh lệch năng lượng giữa obitan bị chiếm có năng lượng cao nhất (Highest occupied molecular orbital) và obitan trống có năng lượng thấp nhất (Lowest unoccupied molecular orbital). Nếu năng lượng vùng cấm cao thì cluster có hoạt tính hóa học thấp và độ bền cao.

Từ kết quả của Bảng 2 cho thấy, năng lượng vùng cấm của cluster anion đạt giá trị cực đại tại $n = 9$ và cực tiểu tại $n = 6$, còn cluster cluster cation đạt giá trị cực đại tại $n = 6$ và cực tiểu tại $n = 10$. Trong khi đó, giá trị HOMO-LUMO của cluster trung hòa đạt giá trị cực đại tại $n = 10$. Rõ ràng là khi cluster trung hòa bền thì cluster dạng anion và cation sẽ kém bền. Cụ thể là cluster Ge_{10}Cr bền thì các cluster $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^-$ và $\text{Ge}_{10}\text{Cr}^+$ sẽ kém bền hoặc khi cluster Ge_6Cr^+ bền và cluster Ge_6Cr^- kém bền thì giá trị HOMO-LUMO của dạng trung hòa nằm trung gian. Như vậy, độ bền của cluster trung hòa có mối liên hệ mật thiết với cluster anion, cation; độ bền tăng khi cluster cation và anion kém bền và ngược lại.

Bảng 2. Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO (eV) của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/0/+}$ ($n = 6-10$)

Cluster	6	7	8	9	10
Ge_nCr^-	1,50	1,55	1,79	2,07	1,71
Ge_nCr	1,98	1,47	1,71	1,46	2,61
Ge_nCr^+	2,71	2,12	1,61	1,76	1,18

3.4 Sự phân bố electron của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$)

Chúng tôi sử dụng chương trình NBO 5.0 để phân tích sự phân bố electron trên nguyên tử pha tạp Cr và khung Ge của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$). Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Điện tích và cấu hình electron của Cr trong cluster $Ge_nCr^{+/-(n = 6-10)}$

n	Điện tích trên nguyên tử Cr			Cấu hình electron của Cr		
	Ge_nCr^-	Ge_nCr^+	Ge_nCr	Ge_nCr^-	Ge_nCr^+	Ge_nCr
6	0,29	0,85	0,63	$4s^{0,56}3d^{5,05}4p^{0,05}$	$4s^{0,21}3d^{4,92}4p^{0,01}$	$4s^{0,30}3d^{5,04}4p^{0,02}$
7	0,26	0,75	0,68	$4s^{0,44}3d^{5,16}4p^{0,06}$	$4s^{0,24}3d^{4,99}4p^{0,02}$	$4s^{0,25}3d^{5,06}4p^{0,01}$
8	0,017	0,59	0,59	$4s^{0,45}3d^{5,30}4p^{0,05}$	$4s^{0,35}3d^{5,00}4p^{0,04}$	$4s^{0,22}3d^{5,15}4p^{0,02}$
9	-1,56	0,57	0,68	$4s^{0,47}3d^{6,80}4p^{0,08}$	$4s^{0,28}3d^{5,04}4p^{0,07}$	$4s^{0,29}3d^{5,01}4p^{0,01}$
10	-2,29	0,50	-2,41	$4s^{0,42}3d^{7,43}4p^{0,11}$	$4s^{0,38}3d^{5,04}4p^{0,04}$	$4s^{0,46}3d^{7,69}4p^{0,05}$

Đối với cluster anion, khi $n = 6,7,8$ thì trên nguyên tử pha tạp Cr mang điện tích dương chứng tỏ electron phân bố nhiều trên khung Ge. Nhưng với $n = 9,10$ thì ngược lại, trên nguyên tử Cr lại mang điện tích âm, mật độ electron phân bố nhiều trên nguyên tử Cr. Điều này là do khi tạo cấu trúc bán lồng hoặc cấu trúc lồng thì nguyên tử Cr cần nhiều electron để xen phủ với khung Ge tạo liên kết đồng thời các electron của nguyên tử Cr đều ghép đôi tương ứng trạng thái spin thấp của cluster (doublet). Hiện tượng này cũng xảy ra tương tự như cluster Ge_nCo^- , khi tạo cấu trúc lồng thì $n = 9,10$ thì electron chuyển từ khung Ge sang Co (-1,81 và -3,11e)[12]. Kết quả chuyển electron cũng xảy ra tương tự khi cluster tạo cấu trúc lồng[4-7]. Đối với cluster cation thì nguyên tử Cr luôn mang điện tích dương và electron chuyển từ nguyên tử pha tạp sang khung Ge. Khác với dạng cation và anion, cluster trung hòa chỉ có Cr mang điện tích âm trong cluster $Ge_{10}Cr$; điều này cũng phù hợp với quy luật tạo cấu trúc lồng thì nguyên tử pha tạp mới mang điện tích âm. Dựa vào cấu hình electron của nguyên tử Cr có thể thấy được electron chủ yếu tập trung trên obitan d của nguyên tử Cr, hay nói cách khác, cluster được hình thành nhờ sự xen phủ của obitan d của Cr và obitan s, p của nguyên tử Ge trong khung cluster.

Như vậy có thể thấy rằng, sự phân bố electron trên nguyên tử pha tạp Cr và khung Ge của cluster germani pha tạp Cr dạng anion, cation và trung hòa là khác nhau và các cluster có độ bền cao nhờ sự xen phủ của các obitan d trên nguyên tử Cr với các obitan s, p trên nguyên tử Ge.

4 Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu một cách có hệ thống cấu trúc và tính chất của cluster $Ge_nCr^{+/-(n = 6-10)}$ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) và rút ra được một số kết luận như sau:

Xác định được cấu trúc bền nhất cũng như các đồng phân của cluster $Ge_nCr^{+/-(n = 6-10)}$. Khi $n \leq 9$, các đồng phân của cluster dạng cation và anion đều tồn tại ở dạng hở. Với $n = 10$,

cluster dạng anion tạo cấu trúc lồng bền tương tự như dạng trung hòa còn cluster cation thì vẫn tồn tại cấu trúc dạng hở khi $n = 10$.

Quy luật hình thành của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$) theo hai hướng chính. Đó là thay thế 1 nguyên tử Ge trong cluster Ge_{n+1} bằng 1 nguyên tử Cr đối với dạng cation, còn với anion thì cộng thêm 1 nguyên tử Ge vào đồng phân bền nhất của cluster $\text{Ge}_{n-1}\text{Cr}^-$.

Độ bền của cluster $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$) tăng khi kích thước của cluster tăng. Thứ tự độ bền cluster germani pha tạp crom là anion > cation > trung hòa.

Nguyên tử pha tạp Cr mang điện tích dương trong tất cả các cluster cation. Còn đối với cluster anion thì nguyên tử Cr mang điện tích dương khi $n = 6, 7, 8$ và ngược lại khi $n = 9, 10$.

Tài liệu tham khảo

1. Das. N.K., Shoji. T., (2013), A first-principles study of structure, orbital interactions and atomic oxygen and OH adsorption on Mo-, Sc-and Y-doped nickel bimetallic clusters, *J. Alloys Compd*, 580, 37-54
2. Burton, Gordon R., et al (1996), Photoelectron spectroscopy and zero electron kinetic energy spectroscopy of germanium cluster anions, *J. Chem. Phys*, 104(8), 2757-2764.
3. Yoshida, Shinji, and Kiyokazu Fuke (1999), Photoionization studies of germanium and tin clusters in the energy region of 5.0–8.8 eV: Ionization potentials for Ge_n ($n= 2-57$) and Sn_n ($n= 2-41$), *J. Chem. Phys*, 111(9), 3880-3890.
4. Deng, Xiao-Jiao, et al (2015), Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of VGe_n^- ($n= 3-12$) clusters, *J. Phys. Chem. C*, 119(20), 11048-11055.
5. Deng, Xiao-jiao, et al (2016), Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations of TiGe_n^- ($n= 7-12$) Clusters, *Chin. J. Chem. Phys.*, 29(1), 123-128.
6. Jaiswal, S., and Vijay Kumar. (2016), Growth behavior and electronic structure of neutral and anion ZrGe_n ($n= 1-21$) clusters, *Comput. Theor. Chem*, 1075, 87-97.
7. Shi, Shun-Ping, et al. (2017), Density functional theory study of the geometrical and electronic structures of $\text{Ge}_n\text{V}^{(0,\pm 1)}$ ($n= 1-9$) clusters, *Int. J. Mod. Phys. B*, 31(5), 1750022.
8. Kapila, N. et al. (2012), First principle investigation into structural growth and magnetic properties in Ge_nCr clusters for $n=1-13$, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 2885- 2893.
9. N. D. Minh, N. T. Ly, V. T. Ngan (2015), Theoretical study on structures and stabilities of chromium-doped germanium clusters Ge_nCr ($n=1-10$), *Viet. J. Scie. Tech* , 53 (1A), 170 -179.
10. Dhaka, Kapil, and Debashis Bandyopadhyay (2015), Study of the electronic structure, stability and magnetic quenching of CrGe_n ($n = 1-17$) clusters: a density functional investigation, *RSC Advances*, 5(101), 83004-83012.

11. Mahtout, Sofiane, and Yacine Tariket (2016), Electronic and magnetic properties of CrGe_n ($15 \leq n \leq 29$) clusters: A DFT study, *J. Chem. Phys.*, 472, 270-277.
12. Deng, Xiao-Jiao, et al. (2014), Structural and magnetic properties of CoGe_n^- ($n=2-11$) Clusters: Photoelectron spectroscopy and density functional calculations, *Chem. Phys. Chem.*, 15(18), 3987-3993.
13. Ngan, Vu Thi, et al (2009), Experimental Detection and Theoretical Characterization of Germanium-Doped Lithium Clusters Li_nGe ($n= 1- 7$), *J. Phys. Chem. A*, 113(32), 9080-9091.
14. Tu, Phan Dang Cam, et al (2016), A theoretical study on chemical bonding and infrared spectra of Si_nM ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}; n= 1-10$) clusters, *Viet. J. Sci. Tech*, 54(4), 517.
15. E. D. Glendening, et al. (2004), *NBO 5.6*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
16. M. J. Frisch, et al. (2008), *Gaussian 03 (E.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
17. Cheshnovsky, O., et al (1987), Ultraviolet photoelectron spectroscopy of semiconductor clusters: Silicon and germanium, *Chem. Phys. Lett.*, 138(2-3), 119-124.
18. Kong, Xiangyu, Hong-Guang Xu, and Weijun Zheng (2012), Structures and magnetic properties of CrSi_n^- ($n= 3-12$) clusters: Photoelectron spectroscopy and density functional calculations, *J. Chem. Phys.*, 137(6), 064307.

STRUCTURES AND PROPERTIES OF ANIONIC AND CATIONIC CHROMIUM DOPED GERMANIUM CLUSTER $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n=6-10$)

Nguyễn Duc Minh^{1,2}, Dương Tuan Quang², Vũ Thị Ngan^{3*}

¹ Quảng Bình University, 312 Ly Thuong Kiet, Dong Hoi, Quang Binh

² University of Education, Hue University, 32 Le Loi, Hue, Thua Thien Hue

³ Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong, Quy Nhon, Binh Dinh

Abstract. Geometrical and electronic properties of $\text{Ge}_n\text{Cr}^{-/+}$ ($n = 6-10$) clusters have been investigated by using density function theory (DFT) at the B3P86/6-311+G(d) level. The results show that endohedral structure of the Ge_nCr^- clusters appear at $n = 10$, while the Ge_nCr^+ clusters are exohedral structure. The growth behavior of Ge_nCr^+ clusters can be derived by replacing one Ge atom on Ge_{n+1} cluster by one Cr atom and for Ge_nCr^- clusters by adding one Ge atom on the $\text{Ge}_{n-1}\text{Cr}^-$ clusters. The binding energy (E_b), fragment energy (E_f), band gap HOMO-LUMO, electron affinity (EA) and ionization potential (IP) are discussed in details. Natural population analysis show that the Cr atom carries positive charge for all cationic clusters and for anionic clusters with $n \leq 8$ while $n \geq 9$ are contrast.

Keywords: Doped germanium cluster, Ge_nCr^+ cationic cluster, Ge_nCr^- anionic cluster, structures of clusters